

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：92130324

※ 申請日期：92.10.30

※IPC 分類：C09K 11/06

壹、發明名稱：(中文/英文)

具聯三吡啶基質基團之電致發光金屬超分子

ELECTROLUMINESCENT METALLO-SUPRAMOLECULES WITH
TERPYRIDINE-BASED GROUPS

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

香港大學

THE UNIVERSITY OF HONG KONG

代表人：(中文/英文)

余寒生

HAILSON YU

住居所或營業所地址：(中文/英文)

中國大陸香港特別行政區薄扶林道艾略特館18樓

G18, ELIOT HALL, POKFULAM ROAD, HONG KONG SPECIAL
ADMINISTRATIVE REGION, P. R. OF CHINA

國籍：(中文/英文)

香港

HONG KONG

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項 第一款但書或 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1. 美國；2002年11月06日；10/290,120
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國；2002年11月06日；10/290,120
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於高螢光金屬超分子，其經由超分子部分的改變可顯示出強且不同的顏色放射並提供有效發光聚合物及電致發光元件之設計新的視野。

【先前技術】

以有機及聚合物發光元件(OLED及PLED)為主之產品係在1999及2002年第一次導入市場。受到許多優於LCD技術之優點如簡單結構、薄層厚度、量輕、寬視角、低操作電壓及製造大面積顯示器的可行性等所吸引，超過100家製造商致力於OLED及PLED的發展。

有機材料，包括小分子及聚合物皆曾用於製造此類元件。小分子的發展者包括Eastman Kodak公司、Idemitsu Kosan股份有限公司、Sony化學公司及環球顯示公司(UDC)。聚合物的發展者包括劍橋顯示技術(CDT)、Dow化學公司及Covion有機半導體GmbH。

有機聚合物提供明顯優於小分子之加工優勢，特別是對於大面積顯示器而言。利用旋轉塗佈或噴墨印刷方法，元件可容易地製得。但是，藍光PLED顯示一些技術問題。這些問題係包括設計缺點、純化聚合物的困難、顏色純度問題、低效率(最大效率~2.5燭光/安培)及元件壽命短(於20毫安培/平方厘米下為~200小時(一半亮度的壽命))。

在用作PLED之發光層的可能材料中，曾揭示聚(苯基乙烯)(PPV)(US 5,747,182)及PPV衍生物如聚(2-甲氧基-5-(2'-乙己氧

基-1,4-苯基乙烯)(MEH-PPV)(US 5,401,827; US 6,284,435)。其他適合材料包括聚(對苯)(PPP)及相關衍生物(Angew. Chem. Int. Ed., 37, 402, (1998); Adv. Mater., 11, 895, (1999))、聚噻吩及相關衍生物(巨分子, 28, 7525, (1995))、聚噻啉及相關衍生物(巨分子, 35, 382, (2002); 巨分子, 34, 7315, (2001))和聚芴(PFO)及相關衍生物(WO 01/62822 A1; US 6,169,163; 巨分子, 35, 6094, (2002))。一般, PPV基質材料證明高PL及EL效率和顏色調整性質。但是, 由於光氧化降解作用阻礙其EL元件之長期安定性。聚(對苯)係極不溶且不可熔。聚噻吩及相關衍生物已顯示可將電致發光由藍光調整至近紅外光, 但量子效率一般較低。聚芴具有液晶性質使元件性能易快速降低。

因此希望發展一種可提供有效發光聚合物之設計新視野並可用於電致發光元件中作為高性能發光或主體材料之強健聚合物系統。

近年來, 2,2':6',2"-聯三吡啶(terpy)在作為金屬離子之強螯合劑方面受到顯著關注。特別是與過渡金屬, 曾對這些金屬聯三吡啶聚合物之氧化還原行為及光物理性質極感興趣。

Rehahn等人提出經由三氯化釷(III)與聯三吡啶基質單體反應獲得棒狀釷(II)配位聚合物。聚合物量聚合物之特性黏度係約300毫升/克大小。Chan與同事曾合成主鏈包含雙(2,2':6',2"-聯三吡啶)釷(II)錯合物之聚(對-苯基乙烯)及聚醯亞胺和摻有懸接釷聯三吡啶錯合物之聚(苯基乙烯)並特性

化之(Appl. Phys. Lett., 71, 2919, (1997); Chem. Mater., 11, 1165, (1999); Adv. Mater., 11, 455, (1999))。製得經乙烯基取代之2,2':6',2''-聯三吡啶及雙官能基鈎(II)-聯三吡啶錯合物聚合物(Macromol. Rapid Commun., 23, 411, (2002))。

聯三吡啶基質樹狀聚合物之設計及合成已成為另一個吸引人的領域。曾提出具外來聯三吡啶單位之聚(醯胺基胺)樹狀聚合物及其鐵(II)錯合物(Macromol. Rapid Commun., 20, 98, (1999))。Abruña等人已製得包含配位基及 Fe^{2+} 或 Co^{2+} 離子之懸接聯三吡啶基的聚(醯胺基胺)及雙(聯三吡啶)(J. Phys. Chem. B, 105, 8746, (2001))。Constable等人曾揭示一些以金屬為中心之樹狀聚合物及金屬樹狀聚合物(Chem. Commun., 1073, (1997))。

此外，Khan等人提出主鏈中包含聯三吡啶基連接基之鉑(II)聚炔(J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1358, (2002))。這些聚合物材料的安定性呈現隨主幹中吡啶單位數目的增加而降低。Schubert等人曾製備經聯三吡啶基封端之光學活性聚(L-乳酸)(Macromol. Rapid Commun., 22, 1358, (2001))。在相轉移條件下，曾合成得到以鐵(II)為中心之聚(L-乳酸)。而且，Schubert與同事曾製得具聚(環氧乙烷)及聚(氧四亞甲基)之聯三吡啶部分並包含鋅及鈷金屬之共聚物。但是，只提出UV-vis、GPC及NMR研究。Würthner等人完成帶有雙(聯三吡啶)基之芘雙醯亞胺基質聚合物(Chem. Commun., 1878, (2002))。

在本發明中，以金屬誘導及自行組合系統為主之聚合物

可藉由鋅離子與聯三吡啶基質單體之簡單反應製得。金屬錯合物的八面體配位幾何結構使安定連接沿著聚合物鏈形成。這些具有明確結構之金屬超分子可提供高量子效率從紫色至藍色、綠色或黃色之強烈放射。

【發明內容】

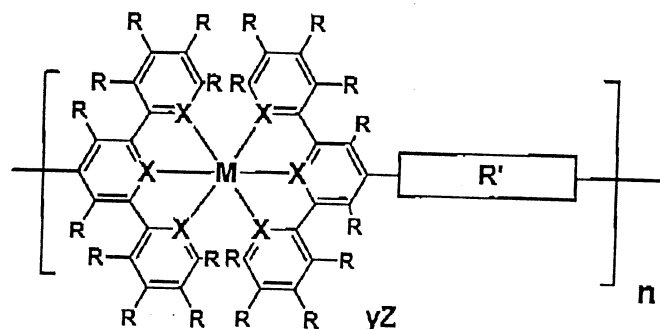
本發明主要目的係製備一種金屬超分子系統及其在，例如電致發光(EL)元件上的用途。

在一個具體實施例中，本發明係關於一種作為三牙配位基並藉與種類繁多之過渡金屬螯合形成安定錯合物之分子。

在一個具體實施例中，本發明係關於一種聚合物組合物、合成及用於，例如聚合物發光二極體(PLED)之方法，其中該聚合物組合物包含選自聯三吡啶基質部分之群的重複單位。

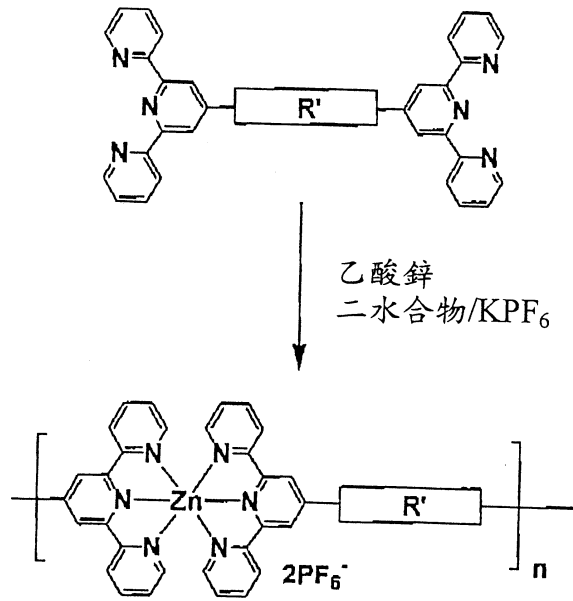
在一個具體實施例中，金屬超分子係包含聯三吡啶基質單體及過渡金屬。

根據本發明可製得一類新的金屬超分子。在此，此超分子之較佳具體實施例為：

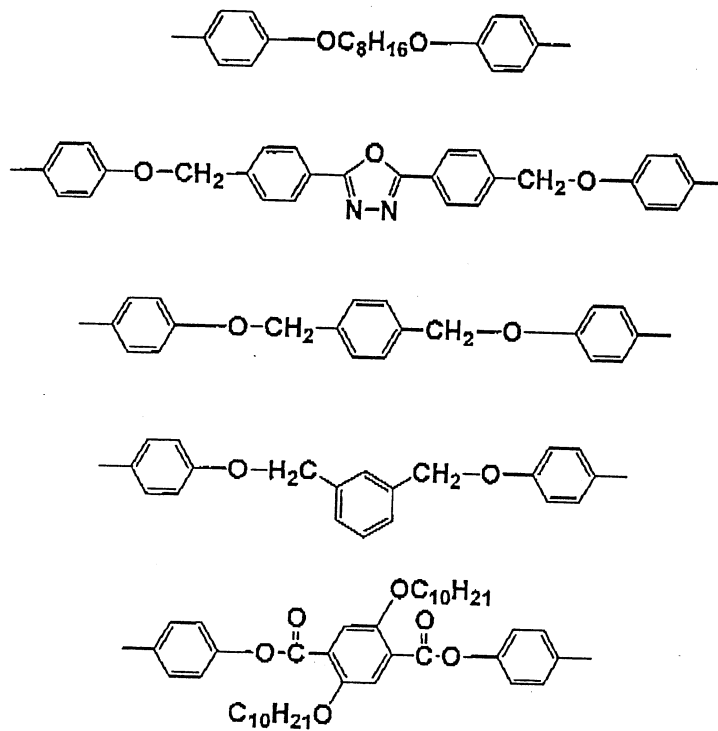


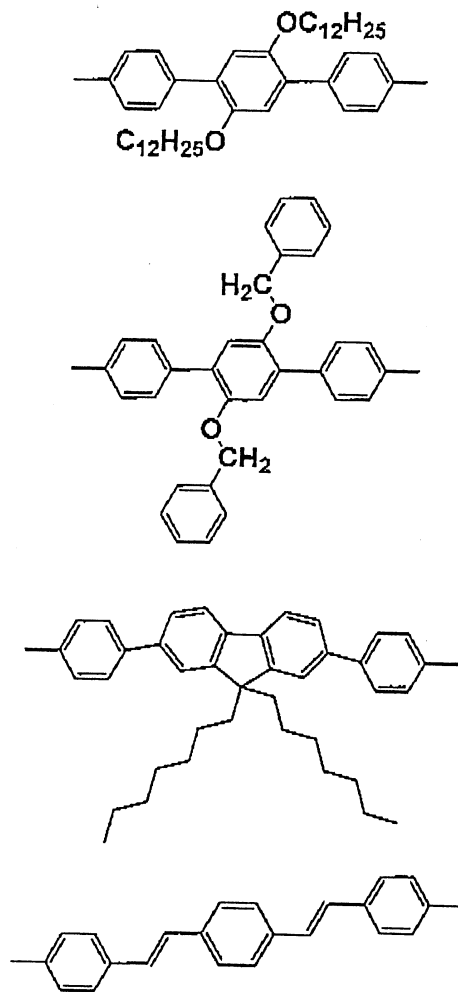
其中M代表IB族、IIB族、VIIA族、VIIIA族或鑷系金屬；R每次出現係獨立地選自包含氫、鹵素、烷基、經取代烷基、芳基、經取代芳基或經認可之給電子或親電子基組成之群；X每次出現係獨立地為氮或碳原子；R'係選自烷氧基、芳氧基、雜芳氧基、烷基、芳基、雜芳基、烷基酮、芳基酮、雜芳基酮、烷基酯、芳基酯、雜芳基酯、烷基醯胺、芳基醯胺、雜芳基醯胺、烷硫基、芳硫基、氟烷基、氟芳基、胺、醯亞胺、羧酸酯、磺醯基、伸烷氧基、聚伸烷氧基或其組合物；n是1至100,000之整數；Z是抗衡離子並選自乙酸鹽、乙醯丙酮酸鹽、環己烷丁酸鹽、乙基己酸鹽、鹵化物、六氟磷酸鹽、六氟乙醯丙酮酸鹽、硝酸鹽、過氯酸鹽、磷酸鹽、硫酸鹽、四氟硼酸鹽或氟甲烷磺酸鹽之群；y是0至4之整數。

更特別地，在一個本發明具體實施例中，超分子可容易地藉由鋅離子與聯三吡啶基質單體於N-甲基吡咯啉酮(NMP)中反應製得。



其中R'為





在另一個具體實施例中，超分子之各重複單位係位於幾何結構控制良好之線性陣列中。在一個具體實施例中，藉改變不同R'或超分子之R'上的取代基，可使放射範圍從紫色變化至藍色、綠色或黃色且視聚合物之組成而定。

本發明特定具體實施例係說明包含下列各層之聚合物發光二極體(PLED)：

- (a)透明電洞注入陽極層
- (b)透明電洞傳遞層
- (c)包含超分子之活性放射層及
- (d)電子注入陰極層

其中透明電洞注入陽極層係選自高工作函數金屬或金屬合金之群；透明電洞傳遞層係選自聚(苯胺)(PANI)或聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)/聚(苯乙烯磺酸酯)(PEDOT/PSS)之群；活性放射層係選自本發明所揭示金屬超分子之群；電子注入陰極層係選自低工作函數金屬之群。

【實施方式】

本發明一般係關於超分子之合成、光譜特徵化、光致螢光、電致發光及其在聚合物發光元件(PLED)方面之應用。本發明已設計兩系列超分子。在一系列中，間隔單位R'係以沿著超分子主鏈連接之撓曲氧亞甲基(-OCH₂-)為基質。在第二系列中，間隔基係以沿著超分子剛硬主幹之共軛伸苯基衍生物為基質。

提出一些實例以幫助了解本發明，但不欲，也不應以任何方式解釋為如下申請專利範圍中所提出般限制本發明。

所提實例說明模型化合物5a與5b、單體6a、6f及6i和聚合物7h之合成方法。根據文獻中所述改良程序合成模型化合物5a及5b (Polyhedron, 17, 373, (1998))。藉由乙酸鋅二水合物與聯三吡啶基質單體於N-甲基吡咯啉酮(NMP)中之簡單反應，可利用鋅金屬離子作為組合中心，形成聚合物7a-7i。

實例1

模型化合物5a之合成-乙酸鋅二水合物(1毫莫耳)與4'-苯基-2,2':6',2''-聯三吡啶(1毫莫耳)在10毫升N-甲基吡咯啉酮(NMP)中氮氣壓力及100°C下加熱3小時。過濾後，在濾液中加入過量六氟磷酸鉀(KPF₆)。以甲醇清洗沉澱物並以乙醇

與 CH_3CN 之混合物再結晶固體。產率：86%。FABMS:m/e 685； $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{Zn}$ 需要 m/e 684.1。 ^1H NMR (DMSO, δ , ppm): 9.38 (1H, s), 9.12 (4H, d, $J=8.0$ Hz), 8.41 (4H, d, $J=7.1$ Hz), 8.27 (4H, t, $J=7.5$ Hz), 7.94 (4H, d, $J=4.2$ Hz), 7.5 (6H, m), 7.48 (4H, t, $J=6.1$ Hz)。 ^{13}C NMR (DMSO, δ , ppm): 155.1, 149.4, 147.7, 141.2, 135.7, 131.1, 129.8, 129.4, 128.1, 127.6, 123.5, 121.1。

實例 2

模型化合物 5b 之合成 - 產率：80%。FABMS:m/e 885； $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{N}_6\text{O}_2\text{Zn}$ 需要 m/e 884.4。 ^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 9.33 (4H, s), 9.14 (4H, d, $J=8.0$ Hz), 8.44 (4H, d, $J=8.5$ Hz), 8.27 (4H, t, $J=7.6$ Hz), 7.93 (4H, d, $J=4.7$ Hz), 7.48 (4H, dd, $J=12.6$ Hz, $J=5.6$ Hz), 7.29 (4H, d, $J=8.7$ Hz), 4.17 (4H, t, $J=6.6$ Hz), 1.81 (8H, m), 1.48 (4H, m), 0.92 (6H, t, $J=6.8$ Hz)。 ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 161.9, 155.1, 149.8, 148.3, 141.7, 130.3, 128.1, 127.7, 123.9, 120.4, 115.8, 68.4, 31.5, 29.1, 25.7, 22.6, 14.4。

實例 3

單體 6a 之合成 - 在 KOH (2.5 毫莫耳) 溶於 DMSO 之懸浮液中，將 4'-(4-羥基苯基)-2,2':6',2''-聯三吡啶 (2.05 毫莫耳) 加入混合物中。在 90°C 下攪拌 1 小時之後，加入 1,8-二溴辛烷 (1.0 毫莫耳) 及 KI (催化量)。攪拌所得混合物 24 小時。將懸浮液冷卻至室溫並倒入 500 毫升水。過濾沉澱物。自乙醇與丙酮之混合物再結晶出所獲得固體。產率：72%。FABMS:m/e

761 ; $C_{50}H_{44}N_6O_2$ 需要 m/e 760.9 。 1H NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 8.71 (8H, m), 8.66 (6H, d, $J=8.0$ Hz), 7.86 (8H, m), 7.34 (4H, dt, $J=4.8$ Hz, $J=1.0$ Hz), 7.02 (4H, d, $J=8.8$ Hz), 4.04 (4H, t, $J=6.5$ Hz), 1.83 (4H, m), 1.50 (8H, m) 。 ^{13}C NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 156.4, 155.8, 149.8, 149.1, 136.8, 130.5, 128.5, 123.7, 121.3, 118.2, 118.1, 114.9, 68.1, 29.3, 29.2, 26.3 。

實例 4

單體 6b 之合成-產率 : 60% 。 FABMS: m/e 898 ; $C_{58}H_{40}N_8O_3$ 需要 m/e 897.0 。 1H NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 8.72 (8H, m), 8.66 (4H, d, $J=8.0$ Hz), 8.19 (4H, d, $J=8.3$ Hz), 7.89 (8H, m), 7.65 (4H, d, $J=8.2$ Hz), 7.34 (4H, m), 7.13 (4H, d, $J=1.9$ Hz), 5.24 (4H, s) 。 ^{13}C NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 166.1, 161.1, 158.1, 157.6, 151.4, 150.8, 142.5, 138.6, 135.9, 133.2, 130.4, 129.6, 129.0, 125.5, 125.3, 123.1, 120.1, 117.0, 100.6, 71.2 。

實例 5

單體 6c 之合成-產率 : 58% 。 FABMS: m/e 753 ; $C_{52}H_{36}N_6O_2$ 需要 m/e 752.9 。 1H NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 8.70 (8H, m), 8.65 (4H, d, $J=8.0$ Hz), 7.87 (8H, m), 7.59 (1H, s), 7.46 (3H, s), 7.33 (4H, m), 7.12 (4H, d, $J=8.0$ Hz), 5.18 (4H, s) 。 ^{13}C NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 156.4, 155.8, 149.1, 136.8, 131.1, 129.0, 128.6, 127.1, 126.5, 123.7, 121.3, 118.3, 115.3, 69.9 。

實例 6

單體 6d 之合成-產率 : 62% 。 FABMS: m/e 753 ; $C_{52}H_{36}N_6O_2$ 需要 m/e 752.9 。

實例 7

單體 6e 之合成 - 產率 : 52%。FABMS:m/e 1094 ; $C_{70}H_{72}N_6O_6$ 需要 m/e 1093.4。 1H NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 8.75 (4H, s), 8.73 (4H, d, J=4.7 Hz), 8.68 (4H, d, J=8.0 Hz), 8.00 (4H, d, J=8.6 Hz), 7.88 (4H, dt, J=7.6 Hz, J=1.7 Hz), 7.62 (2H, s), 7.38 (8H, m), 1.53 (14H, m), 1.22 (24H, m)。 ^{13}C NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 156.1, 152.4, 149.2, 136.9, 128.5, 123.8, 122.2, 121.4, 118.8, 70.1, 31.9, 29.6, 29.3, 26.0。

實例 8

單體 6f 之合成 -4'-(4-溴苯基)-2,2':6',2"-聯三吡啶 (2.05 毫莫耳)、2,5-二-十二氧基苯-1,4-二硼酸 (1 毫莫耳) 與 $[Pd(PPh_3)_4]$ (1 毫耳%) 在 25 毫升甲苯與 25 毫升水性 1M Na_2CO_3 之非均相系統中迴流加熱 24 小時。攪拌後，加入 100 毫升水並以 $CHCl_3$ (3×100 毫升) 萃取所得混合物。以 Na_2SO_4 乾燥有機層並在真空下除去之。由乙醇與氯仿 (9:1, 體積/體積) 之混合物中再結晶出固體。產率 : 80%。FABMS:m/e 1062 ; $C_{72}H_{80}N_6O_2$ 需要 m/e 1061.4。 1H NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 8.83 (4H, s), 8.73 (4H, m), 8.69 (4H, d, J=8.0 Hz), 8.01 (4H, d, J=8.3 Hz), 7.90 (4H, dt, J=7.7 Hz, J=1.1 Hz), 7.79 (4H, d, J=8.6 Hz), 7.36 (4H, m), 7.09 (2H, s), 1.72 (4H, m), 1.17 (40H, m), 0.83 (6H, m)。 ^{13}C NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 156.4, 156.0, 150.5, 150.0, 149.2, 139.3, 136.8, 130.1, 116.9, 123.8, 121.4, 118.8, 116.3, 69.9, 31.9, 29.7, 29.6, 29.4, 29.3, 26.1, 22.7, 14.1。

實例 9

單體 6g 之合成-產率：70%。FABMS:m/e 954； $C_{66}H_{44}N_6O_2$ 需要 m/e 953.1。 1H NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 8.83 (4H, s), 8.77 (4H, dd, $J=1.7$ Hz, $J=0.9$ Hz), 8.69 (4H, m), 8.00 (4H, d, $J=8.4$ Hz), 7.90 (4H, dt, $J=7.7$ Hz, $J=1.8$ Hz), 7.77 (4H, d, $J=8.4$ Hz), 7.35 (4H, m), 5.10 (4H, s)。 ^{13}C NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 156.4, 156.0, 150.3, 149.2, 136.8, 130.1, 128.5, 127.8, 127.2, 127.0, 123.8, 121.4, 118.8, 117.3, 71.8。

實例 10

單體 6h 之合成-產率：73%。FABMS:m/e 1006； $C_{71}H_{68}N_6$ 需要 m/e 1005.4。 1H NMR (DMSO, δ , ppm): 8.83 (4H, s), 8.76 (4H, m), 8.68 (4H, m), 8.05 (4H, m), 7.90 (4H, dt, $J=7.8$ Hz, $J=1.8$ Hz), 7.83 (6H, d, $J=8.2$ Hz), 7.70 (4H, m), 7.38 (4H, m), 2.11 (4H, m), 1.11 (18H, m), 0.80 (8H, m)。 ^{13}C NMR (DMSO, δ , ppm): 156.4, 156.1, 151.9, 149.8, 149.2, 142.4, 140.4, 139.4, 137.2, 136.9, 127.7, 126.1, 123.8, 121.5, 121.4, 120.2, 118.7, 55.4, 40.4, 31.8, 30.0, 29.2, 23.9, 22.6, 14.0。

實例 11

單體 6i 之合成-在氮氣壓力下將二乙烯基苯(1毫莫耳)、4'-(4-溴苯基)-2,2':6',2''-聯三吡啶(2毫莫耳)、乙酸鈾(II)(5毫莫耳%)及三-鄰-甲苯基膦(0.4當量)加入50毫升燒瓶中。經由針筒加入無水DMF並攪拌溶液直到所有固體溶解。加入三-正丁基胺(1毫升)，在100°C下攪拌溶液5天。將溶液倒入甲醇中。固體由乙醇與氯仿(8:2；體積/體積)之混合物再結

晶出來。產率：77%。FABMS:m/e 745； $C_{52}H_{36}N_6$ 需要 m/e 744.9。

實例 12

單體 7h 之合成 - 在 105°C 下將溶於 5 毫升 NMP 之乙酸鋅二水合物 (0.1 毫莫耳) 逐滴加入單體 6h (0.1 毫莫耳) 溶於 50 毫升 N-甲基吡咯啉酮 (NMP) 之溶液中。在 N_2 下攪拌 24 小時後，將過量六氟磷酸鉀 (KPF_6) 加入熱溶液中。將所得溶液倒入甲醇中並使固體沈澱。利用 DMAC 及甲醇重複沈澱進行純化。所得聚合物在 80°C 下真空中乾燥 24 小時並集得黃色固體。產率：80%。

化合物	$\eta_{\text{inh}}^{\text{a}}$ (分升/克)	產率 ^b (%)	$T_d[^{\circ}\text{C}]$ ，於 N_2 中 ^c	$T_d[^{\circ}\text{C}]$ ，於空氣中 ^c
5a	/	86	385	365
5b	/	80	360	331
7a	0.70	78	374	360
7b	0.68	69	354	348
7c	0.77	67	357	336
7d	0.54	74	358	349
7e	0.48	65	336	308
7f	1.10	75	424	403
7g	0.62	70	368	340
7h	1.21	80	433	410
7i	0.75	69	394	378

^a在NMP中 $30\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 下利用Ubbelohde黏度計量得之特性黏度

^b純化後之產率

^c利用TGA以 $20^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 之加熱速率所測得之分解溫度

表1. 聚合物7a至7i及模型化合物5a與5b之物理性質

超分子之物理性質係概述於表1中。在NMP中 $30\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 下利用Ubbelohde黏度計所測得超分子之特性黏度範圍係從0.48-1.21分升/克。利用TGA及DSC測量超分子之熱力行為。示差熱分析圖係描繪於圖6中。在氮氣壓力下，超分子的起始分解溫度(T_d)係從 336°C (聚合物7e)至 433°C (聚合物7h)，其保留95%質量。在空氣中，分解溫度稍微降低，加熱至 800°C 後，剩下15-25%殘留物。DSC掃描高至 300°C 無見到明顯相轉移。這證據顯露超分子之玻璃轉變溫度極高。

聚合物 (測量媒介)	$\lambda_{\max \text{ abs}}$ /毫微米 ($a_{\max}/10^3 \times \text{分米}^3/\text{克} \cdot \text{厘米}$ 米)	$\lambda_{\max, \text{ PL}}$ (毫微米)	放射顏色	Φ_{PL}
5a (DMAC) ^a	287 (25.3) ^f 326 (9.8) ^f 342 (6.0) ^f	385	紫色	0.08
5b (DMAC) ^a	288 (44.6) ^f 327 (26.4) ^f 344 (20.0) ^f	447	藍色	0.62
7a (DMAC) ^b	287 (71.2) 328 (39.2) 342 (20.2)	450	藍色	0.45
7a (旋轉塗佈膜) ^c	/	450	藍色	/
7a (澆鑄膜) ^d	/	448	藍色	0.20
7b (DMAC) ^b	290 (71.2) 320 (39.2) 343 (20.2)	439	藍色	0.25
7b (旋轉塗佈膜) ^c	/	440	藍色	/
7b (澆鑄膜) ^d	/	436(sh) ^e , 489	藍綠色	0.29
7c (DMAC) ^b	287 (63.6) 328 (38.2) 345 (28.3)	457	藍色	0.50
7c (旋轉塗佈膜) ^c	/	465	藍色	/
7c (澆鑄膜) ^d	/	465	藍色	0.42
7d (DMAC) ^b	288 (50.6) 326 (28.6) 344 (21.5)	441	藍色	0.44
7d (旋轉塗佈膜) ^c	/	430	藍色	/
7d (澆鑄膜) ^d	/	431	藍色	0.24
7e (DMAC) ^b	287 (49.3) 328 (29.7) 342 (25.1)	422	紫色	0.25
7e (旋轉塗佈膜) ^c	/	488	綠色	/
7e (澆鑄膜) ^d	/	491	綠色	0.15

7f (DMAC) ^b	289 (74.7) 328 (46.5) 346 (41.5) 373 (24.8)	457	藍色	0.77
7f (旋轉塗佈膜) ^c	/	546	綠色	/
7f (澆鑄膜) ^d	/	543	綠色	0.48
7g (DMAC) ^b	288 (115.8) 346 (55.6) 372 (37.6)	456	藍色	0.34
7g (旋轉塗佈膜) ^c	/	530	綠色	/
7g (澆鑄膜) ^d	/	517	綠色	0.18
7h (DMAC) ^b	287 (62.6) 328 (27.9) 342 (23.5)	434,518(sh) ^e	白色	0.32
7h (旋轉塗佈膜) ^c	/	535	綠色	/
7h (澆鑄膜) ^d	/	535	綠色	0.55
7i (DMAC) ^b	286 (36.3) 327 (27.7) 391 (54.5) 413 (47.3)	440,461, 556(sh) ^e	黃綠色	0.49
7i (旋轉塗佈膜) ^c	/	567	黃色	/
7i (澆鑄膜) ^d	/	563	黃色	0.42

^a於DMAC (N,N-二甲基乙基醯胺)中 1×10^{-5} 莫耳/立方分米之濃度

^b於DMAC (N,N-二甲基乙基醯胺)中 1×10^{-5} 克/立方分米之濃度

^c膜厚為~38-70毫微米

^d膜厚為~0.5-2微米

^e波峰出現波肩

^f消光係數(ϵ_{\max})係表示為 $10^3 \times$ 立方分米/莫耳·厘米單位

表2. 聚合物7a至7i於DMAC中及其薄膜和模型化合物5a與5b
於DMAC中之光物理性質

聚合物7a至7i之吸收及光致螢光性質係列於表2中。所估計超分子之能帶差係表示於表3中。所有超分子及模型化合物在286-290及320-346毫微米之 λ_{\max} 呈現類似吸收特性。經由超分子結構之改變可獲得橫跨紫色、藍色、綠色及黃色之強光致螢光(PL)放射。超分子於DMAC溶液中之PL量子產率(Φ)係從7b及7e之25%至7h之77%。超分子澆鑄膜之PL量子效率係從7e之15%至7h之51%。

實例 13

圖7顯示聚合物7a之代表性UV-vis吸收光譜。在DMAC溶液中，分別在 λ_{\max} 287毫微米(a_{\max} =73900立方分米/克·厘米)及算得 λ_{\max} 328至342毫微米(a_{\max} =36500至28800立方分米/克·厘米)見到強吸收帶及峰肩。光學能帶差(吸收邊緣)是3.19 eV。也說明聚合物7a溶液及其薄膜之PL光譜。於DMAC及澆鑄膜中 λ_{\max} 450及448毫微米處見到藍色PL放射。

實例 14

聚合物7c溶液及其薄膜之PL放射光譜係表示於圖8中。在DMAC中，於 λ_{\max} 457毫微米處見到無特性放射能帶之強藍色放射。此聚合物之旋轉塗佈及澆鑄膜的放射最大值相對於其溶液分別偏移376厘米⁻¹。

實例 15

聚合物7a、7f、7g及7i之旋轉塗佈膜的PL光譜係表示於圖9中。藉摻入不同連接基於主鏈中或經由側基取代基，可調整超分子之PL放射顏色。這些聚合物之放射顏色是藍色(聚合物7a)、綠色(聚合物7f)、綠色(聚合物7g)及黃色(聚合物

7i), 其PL放射波峰分別位於 λ_{\max} 450、546、530及567毫微米處。

實例 16

聚合物7h於DMAC中及其旋轉塗佈和澆鑄膜之正規化PL光譜係表示於圖10中。由溶於DMAC之聚合物7h可見到放射最大值位於434毫微米，峰肩約在518毫微米處之白光放射。相反地，7h之旋轉塗佈和澆鑄膜的無結構黃光放射光譜分別證明具有 4350厘米^{-1} 之大釋能效應。

化合物	LUMO (eV) ^a	HOMO (eV) ^b	吸收光譜之能帶差(eV) ^c
5a	-3.18	-6.64	3.46
5b	-3.38	-6.64	3.26
7a	-3.29	-6.48	3.19
7b	-3.37	-6.63	3.26
7c	-3.43	-6.63	3.20
7d	-3.37	-6.63	3.26
7e	/	/	/
7f	-3.61	-6.56	2.95
7g	-3.67	-6.59	2.92
7h	-3.63	-6.55	2.92
7i	-3.94	-6.58	2.64

^a LUMO能階係由DMF溶液中相對於雙茂鐵/雙茂鐵離子對所量得之還原電壓算得。雙茂鐵之絕對能階為-4.8 eV。

^b HOMO能階係由LUMO能階與能帶差間之能量差估計得到。

^c 能帶差係由於DMAC中之吸收光譜外推至最低能量波峰尾所估計得到。

表3. 超分子及模型化合物之HOMO-LUMO能階及能帶差

實例17

這些超分子之相對HOMO及LUMO能階可藉其還原電位及光學能帶差估計得到。電子性質係概述於表3中。圖11概要地說明超分子之HOMO-LUMO能階及能帶差。具有氧亞甲基沿著主幹連接之超分子的HOMO-LUMO能階間之能量差極類似，其係從7a之3.19 eV至7d之3.26 eV。這些聚合物在DMAC溶液中及其薄膜分別顯現強藍光放射。聚合物7f、7g及7h呈現LUMO能階為-3.61至-3.67 eV及HOMO能階為-6.56至-6.59 eV之類似電子能階，並以薄膜呈現強綠色PL放射。聚合物7h具有2.64 eV之最窄能帶差。聚合物薄膜可獲得明亮黃色放射。

根據本發明電致發光元件係概要說明於圖12中。製備具有ITO/PEDOT/PSS/聚合物7a/Ca(30埃)/Al(120埃)構型之藍光PLED以作為本發明實例。元件A的組合如下：

實例18

將元件A製備於薄層電阻為 $20\Omega/\square$ 已依序在清潔劑溶液、去離子水、乙醇及丙酮中清洗過之氧化銦錫(ITO)玻璃上。溼式清洗程序係表示如下：

- 以無塵布及丙酮清洗ITO玻璃以除去所黏玻璃粒子

- 在含玻璃清潔劑之去離子水中50°C下以超音波清洗10分鐘
- 以去離子水徹底沖洗之
- 於乙醇中50°C下以超音波清洗5分鐘
- 以去離子水徹底沖洗之
- 於丙酮中40°C下以超音波清洗5分鐘

溼式清洗程序後，ITO玻璃在130°C下乾燥24小時並以UV臭氧清潔劑處理10分鐘以除去微量有機物質。藉由標準旋轉塗佈方式將聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)/聚(苯乙烯磺酸酯)(PEDOT/PSS)及聚合物7a沈積在ITO上。PEDOT/PSS的層厚為30-100毫微米。聚合物7a的層厚為30-70毫微米。鈣(30毫微米)及鋁(120毫微米)電極之沈積係在高真空條件(6×10^{-6} 托)下進行。典型生長速率為2埃/秒。元件的EL性能係在空氣壓力下無包膠地測得。

實例 19

於圖13中，聚合物7a於10伏特之直流電壓下之EL光譜顯現450毫微米處具有一放射波峰。此發現係與其旋轉塗佈及澆鑄膜的對應PL放射類似。元件A之電流密度-電壓-亮度特性曲線也表示於圖14中。藍光EL強度隨直流電壓的增加而提高。啟動電壓係近6伏特。此元件之最大效率為0.8燭光/埃。在13伏特之驅動電壓下所獲得之最大亮度為1698燭光/平方米。元件A之EL顏色是藍色(CIE座標： $x=0.15, y=0.21$)。

實例 20

此實例說明具有ITO/PEDOT/PSS/聚合物7h/Ca(30埃)/Al(120埃)構型之黃光PLED的製備。元件B的組合方式係與元

件A類似。

含有聚合物7h之元件B的性能係表示於圖14中。元件B之電流密度-電壓-亮度特性曲線係呈現於圖15中。該元件在572毫微米處呈現一強EL放射波峰。元件B之起始電壓係近6伏特。13伏特下之效率及最大亮度分別為1.1燭光/埃及2382燭光/平方米。元件B之EL顏色是黃色(CIE座標： $x=0.46$ ， $y=0.50$)。

【圖式簡單說明】

- 圖1 聯三吡啶基質單體6a-6e之結構
- 圖2 聯三吡啶基質單體6f-6i之結構
- 圖3 聯三吡啶基質單體7a-7d之結構
- 圖4 聯三吡啶基質單體7e-7i之結構
- 圖5 模型化合物5a與5b之結構
- 圖6 模型化合物5a與聚合物7a及7h之TGA示差熱分析圖
- 圖7 聚合物7a之UV-vis及PL光譜
- 圖8 聚合物7c於DMAC中及其旋轉塗佈和澆鑄膜之放射光譜
- 圖9 聚合物7a、7f、7g及7i之旋轉塗佈膜的放射光譜
- 圖10 聚合物7h於DMAC中及其旋轉塗佈和澆鑄膜的放射光譜
- 圖11 金屬超分子之概要能量圖
- 圖12 本發明PLED之概要圖
- 圖13 元件A之電致發光光譜
- 圖14 元件A之電流密度-電壓-亮度曲線圖

圖 15 元件 B 之電致發光光譜

圖 16 元件 B 之電流密度-電壓-亮度曲線圖

表 1 聚合物 7a 至 7i 及模型化合物 5a 與 5b 之物理性質

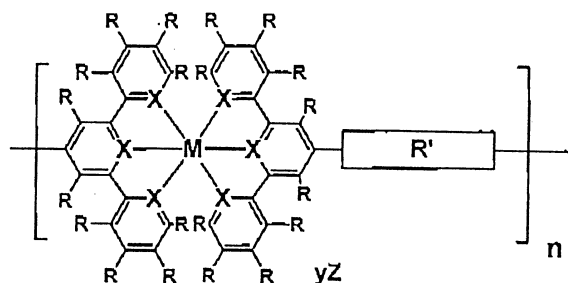
表 2 聚合物 7a 至 7i 於 DMAC 中及其薄膜和模型化合物 5a 與 5b 於 DMAC 中之光物理性質

表 3 超分子及模型化合物之 HOMO-LUMO 能階及能帶差

伍、中文發明摘要：

本案關於以聯三吡啶基質單體及過渡金屬為基質之高螢光金屬超分子。這些強健的超分子可提供高量子產率從紫色至藍色、綠色或黃色之放射。由於他們令人滿意的性質如高亮度、高純度、低成本及良好熱安定性，使其有希望以聚合物發光二極體(PLED)放射體的形態出現。

該超分子具有式I所示分子結構：



I

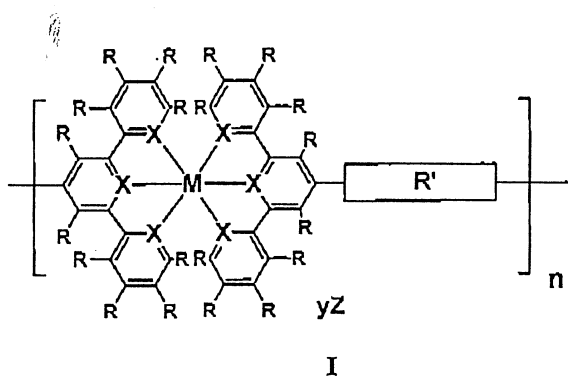
其中M代表IB族、IIB族、VIIA族、VIII族或鑷系金屬；R每次出現係獨立地選自包含氫、鹵素、烷基、經取代烷基、芳基、經取代芳基及經認可之給電子或親電子基所組成之群；X每次出現係獨立地為氮或碳原子；R'係選自烷氧基、芳氧基、雜芳氧基、烷基、芳基、雜芳基、烷基酮、芳基酮、雜芳基酮、烷基酯、芳基酯、雜芳基酯、烷基醯胺、芳基醯胺、雜芳基醯胺、烷硫基、芳硫基、氟烷基、氟芳基、胺、醯亞胺、羧酸酯、磺醯基、伸烷氧基、聚伸烷氧基及其組合物；n是1至100,000之整數；Z是抗衡離子且係選自由乙酸鹽、乙醯丙酮酸鹽、環己烷丁酸鹽、乙基己酸鹽、鹵化物、六氟磷酸鹽、六氟乙醯丙酮酸鹽、硝酸鹽、

過氯酸鹽、磷酸鹽、硫酸鹽、四氟硼酸鹽及氟甲烷磺酸鹽之群； y 是0至4之整數。

陸、英文發明摘要：

Highly fluorescent metallo-supramolecules based on terpyridine-based monomers and transition metals have been obtained. These robust supramolecules provide high quantum yields with emissions from violet to blue, green or yellow color. They have emerged as promising emitters for polymeric light-emitting diodes (PLEDs) due to desirable properties such as high luminance, high purity, low cost, and good thermal stabilities.

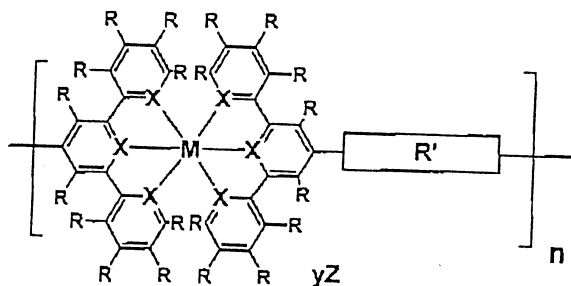
The supramolecule has molecular structure represented by the formula I:



wherein M represents Group IB, IIB, VIIA, VIIIA or lanthanide metals; R is independently in each occurrence and is selected from the group consisting of hydrogen, halogen, alkyl, substituted alkyl, aryl, substituted aryl, or recognized donor and acceptor groups; X is independently in each occurrence and is nitrogen or carbon atom; R' is selected from alkoxy, aryloxy, heteroaryloxy, alkyl, aryl, heteroaryl, alkyl ketone, aryl ketone, heteroaryl ketone, alkylester, arylester, heteroarylester, alkylamide, arylamide, heteroaryl amide, alkylthio, arylthio, fluoroalkyl, fluoroaryl, amine, imide, carboxylate, sulfonyl, alkyleneoxy, polyalkyleneoxy, or combination thereof; n is an integer of 1 to 100,000; Z is a counter ion and is selected from the group of acetate, acetylacetonate, cyclohexanebutyrate, ethylhexanoate, halide, hexafluorophosphate, hexafluoroacetylacetonate, nitrate, perchlorate, phosphate, sulfate, tetrafluoroborate or fluoromethanesulfonate; y is an integer of 0 to 4

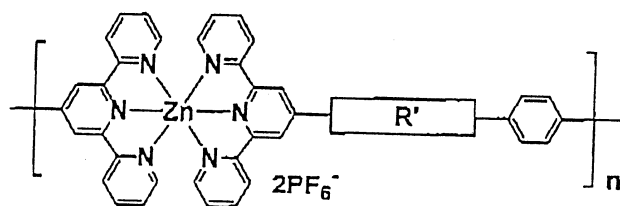
拾、申請專利範圍：

1. 一種超分子，其包含至少一選自由下列組成之群的重複結構單位：

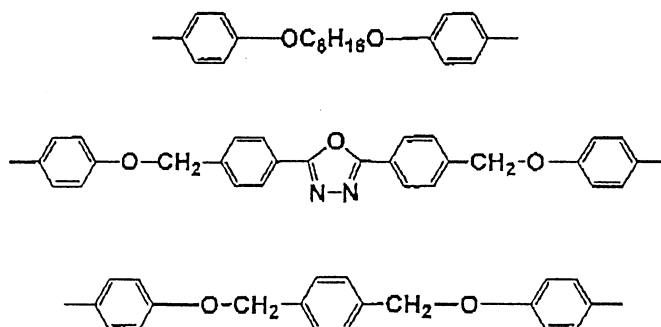


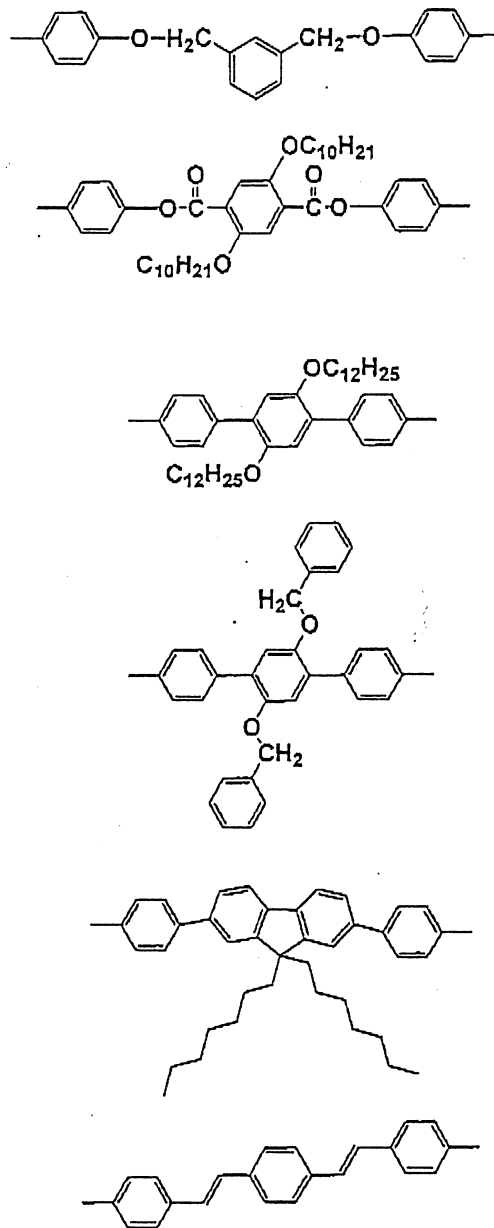
2. 根據申請專利範圍第1項之超分子，其中M代表IB族、IIB族、VIIA族、VIII族或鑰系金屬。
3. 根據申請專利範圍第1項之超分子，其中R每次出現係獨立地選自由氫、鹵素、烷基、經取代烷基、芳基、經取代芳基及經認可之給電子或親電子基所組成之群。
4. 根據申請專利範圍第1項之超分子，其中X每次出現係獨立地為氮或碳原子。
5. 根據申請專利範圍第1項之超分子，其中R'係選自烷氧基、芳氧基、雜芳氧基、烷基、芳基、雜芳基、烷基酮、芳基酮、雜芳基酮、烷基酯、芳基酯、雜芳基酯、烷基醯胺、芳基醯胺、雜芳基醯胺、烷硫基、芳硫基、氟烷基、氟芳基、胺、醯亞胺、羧酸酯、磺醯基、伸烷氧基、聚伸烷氧基及其組合物。
6. 根據申請專利範圍第1項之超分子，其中n是1至100,000之整數。

7. 根據申請專利範圍第1項之超分子，其中Z是抗衡離子且係選自乙酸鹽、乙醯丙酮酸鹽、環己烷丁酸鹽、乙基己酸鹽、鹵化物、六氟磷酸鹽、六氟乙醯丙酮酸鹽、硝酸鹽、過氯酸鹽、磷酸鹽、硫酸鹽、四氟硼酸鹽及氟甲烷磺酸鹽之群。
8. 根據申請專利範圍第1項之超分子，其中y是0至4之整數。
9. 根據申請專利範圍第2項之超分子，其中該M是IIB族過渡金屬(包括Zn金屬)。
10. 根據申請專利範圍第3項之超分子，其中該R是質子。
11. 根據申請專利範圍第4項之超分子，其中該X是氮原子。
12. 根據申請專利範圍第7項之超分子，其中該Z是六氟磷酸鹽離子(PF_6^-)。
13. 根據申請專利範圍第9至12項中任一項之超分子，其可藉下式表示：



其中R'係選自





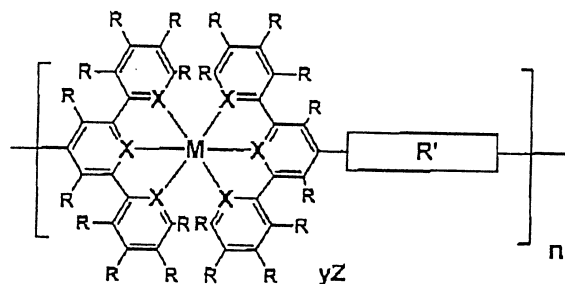
14. 一種聚合物發光二極體(PLED)，其包含：

- (a) 透明電洞注入陽極層；
- (b) 透明電洞傳遞層；
- (c) 活性放射層；及
- (d) 電子注入陰極層。

15. 根據申請專利範圍第14項之聚合物發光二極體，其中該

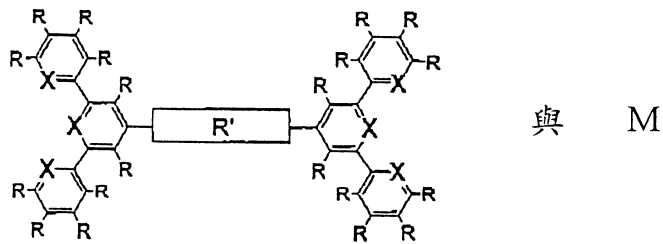
透明電洞傳遞層係選自聚(苯胺)(PANI)及聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)/聚(苯乙烯磺酸酯)(PEDOT/PSS)之群。

16. 根據申請專利範圍第14項之聚合物發光二極體，其中該透明電洞注入陽極層係選自高工作函數金屬及金屬合金之群。
17. 根據申請專利範圍第16項之聚合物發光二極體，其中該陽極係選自金、銀、銅、氧化氟錫(FTO)及氧化銦錫(ITO)。
18. 根據申請專利範圍第14項之聚合物發光二極體，其中該透明電子注入陰極層係選自低工作函數金屬及金屬合金之群。
19. 根據申請專利範圍第18項之聚合物發光二極體，其中該陰極係選自鈣、鎂、鋰、鈉、鋁、銀及其合金。
20. 根據申請專利範圍第14項之聚合物發光二極體，其中該放射層係選自帶有至少一個聯三吡啶基質基團及過渡金屬之超分子之群。
21. 根據申請專利範圍第20項之聚合物發光二極體，其中該超分子具有下式組成：



22. 根據申請專利範圍第21項之聚合物發光二極體，其中該M代表IB族、IIB族、VIIA族、VIII族或鑰系金屬。

23. 根據申請專利範圍第21項之聚合物發光二極體，其中該R每次出現係獨立地選自由氫、鹵素、烷基、經取代烷基、芳基、經取代芳基及經認可之給電子或親電子基所組成之群。
24. 根據申請專利範圍第21項之聚合物發光二極體，其中該X每次出現係獨立地為氮或碳原子。
25. 根據申請專利範圍第21項之聚合物發光二極體，其中該R'係選自烷氧基、芳氧基、雜芳氧基、烷基、芳基、雜芳基、烷基酮、芳基酮、雜芳基酮、烷基酯、芳基酯、雜芳基酯、烷基醯胺、芳基醯胺、雜芳基醯胺、烷硫基、芳硫基、氟烷基、氟芳基、胺、醯亞胺、羧酸酯、磺醯基、伸烷氧基、聚伸烷氧基及其組合物。
26. 根據申請專利範圍第21項之聚合物發光二極體，其中該n是1至100,000之整數。
27. 根據申請專利範圍第21項之聚合物發光二極體，其中該Z是抗衡離子並選自乙酸鹽、乙醯丙酮酸鹽、環己烷丁酸鹽、乙基己酸鹽、鹵化物、六氟磷酸鹽、六氟乙醯丙酮酸鹽、硝酸鹽、過氯酸鹽、磷酸鹽、硫酸鹽、四氟硼酸鹽及氟甲烷磺酸鹽之群。
28. 根據申請專利範圍第21項之聚合物發光二極體，其中該y是0至4之整數。
29. 一種製備根據申請專利範圍第1至13項及第20至28項中任一項之超分子之方法，其包括加熱具下式化合物之混合物：



其中M代表IB族、IIB族、VIIA族、VIII族或鑷系金屬；R每次出現係獨立地選自包含氫、鹵素、烷基、經取代烷基、芳基、經取代芳基及經認可之給電子或親電子基組成之群；X每次出現係獨立地為氮或碳原子；R'係選自烷氧基、芳氧基、雜芳氧基、烷基、芳基、雜芳基、烷基酮、芳基酮、雜芳基酮、烷基酯、芳基酯、雜芳基酯、烷基醯胺、芳基醯胺、雜芳基醯胺、烷硫基、芳硫基、氟烷基、氟芳基、胺、醯亞胺、羧酸酯、磺醯基、伸烷氧基、聚伸烷氧基及其組合物。

拾壹、圖式：

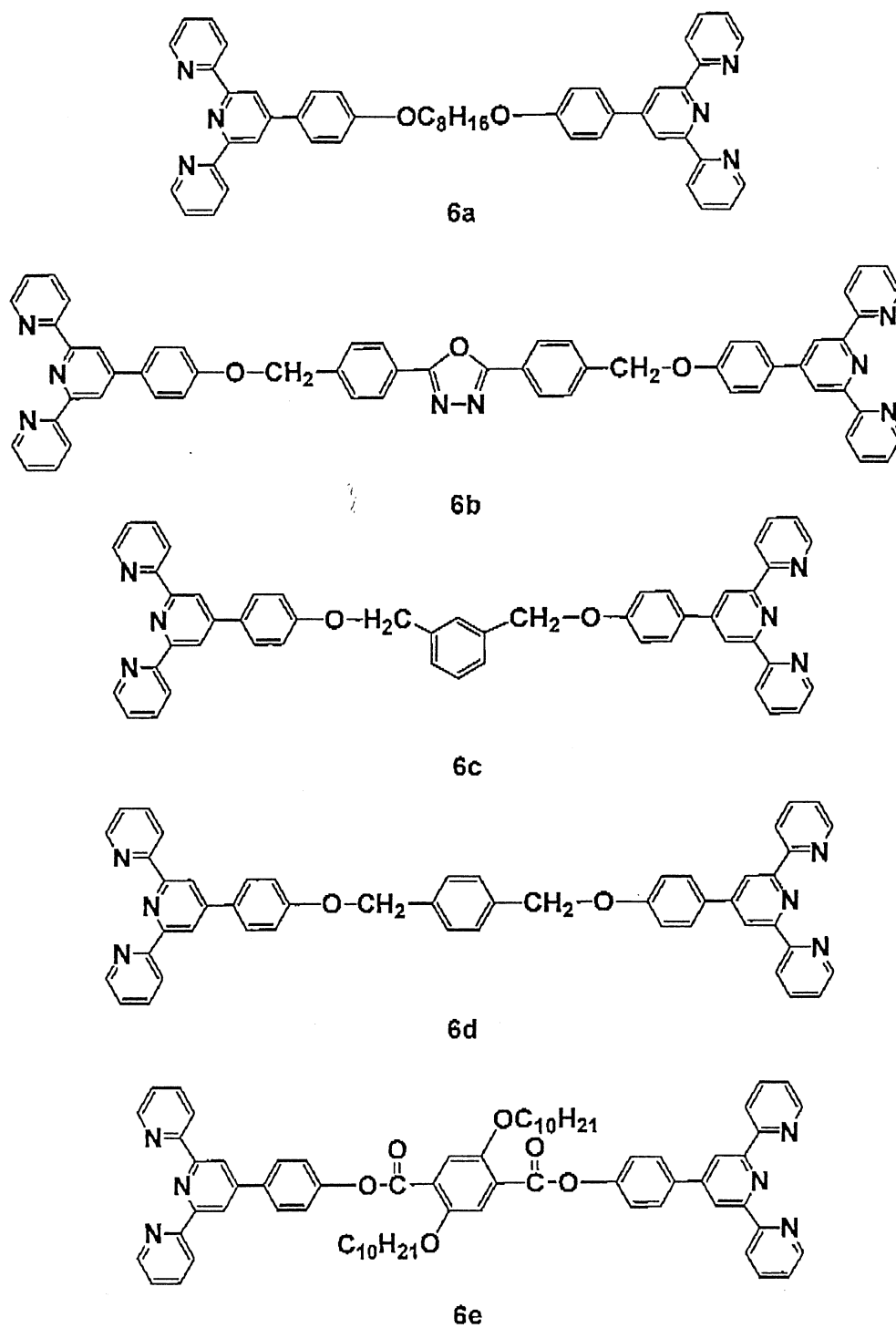
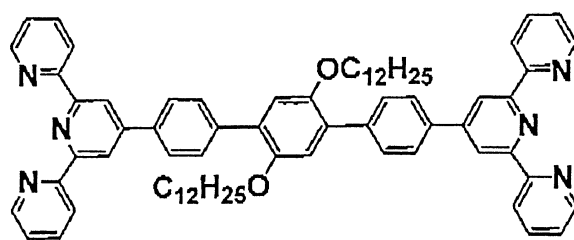
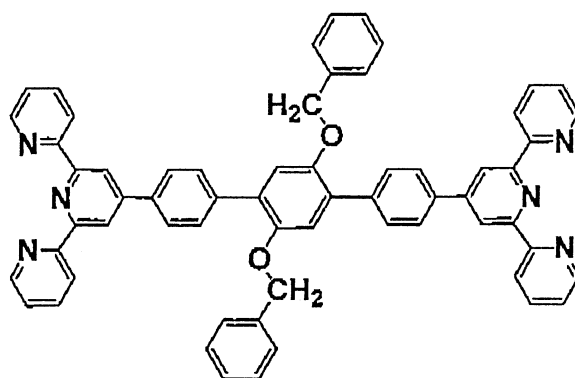


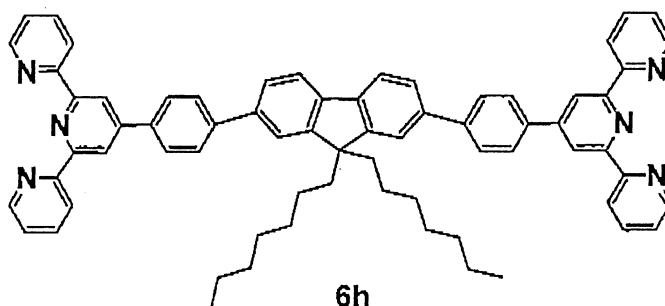
圖 1 聯三吡啶基質單體6a-6e之結構



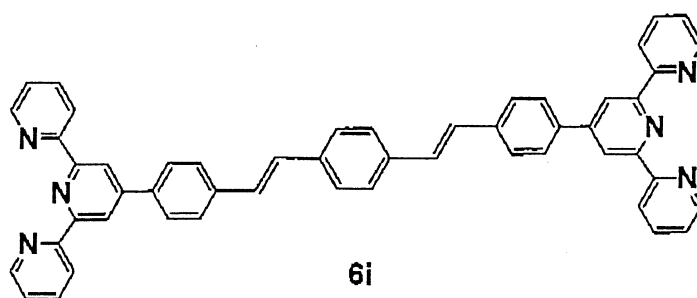
6f



6g

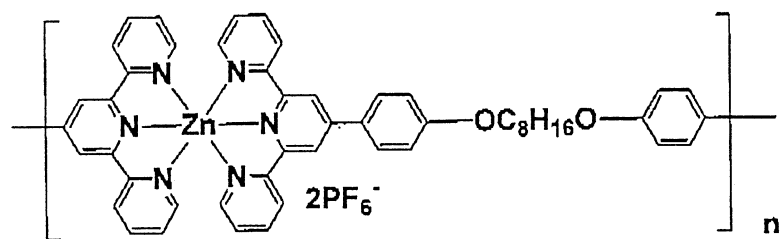


6h

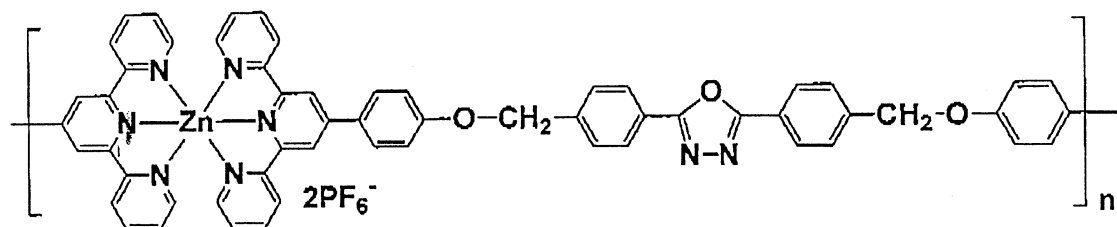


6i

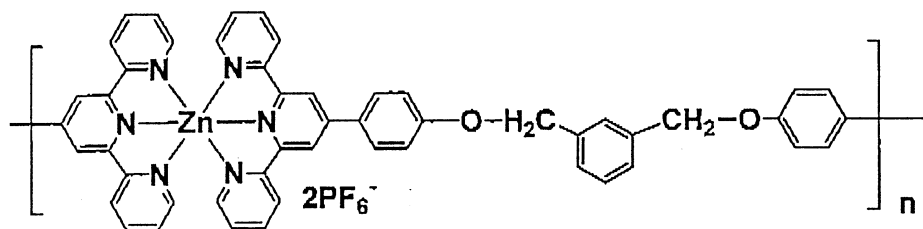
圖 2 聯三吡啶基質單體6f-6i之結構



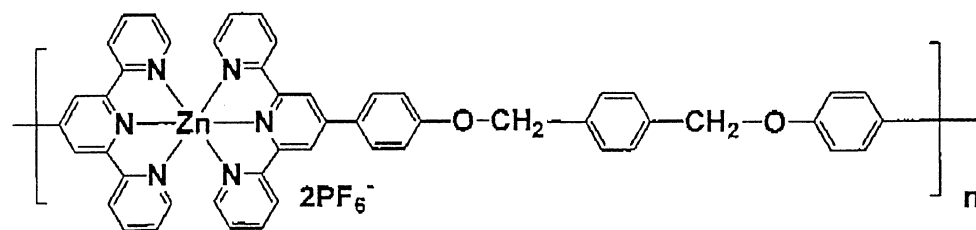
7a



7b



7c



7d

圖 3 聯三吡啶基質單體7a-7d之結構

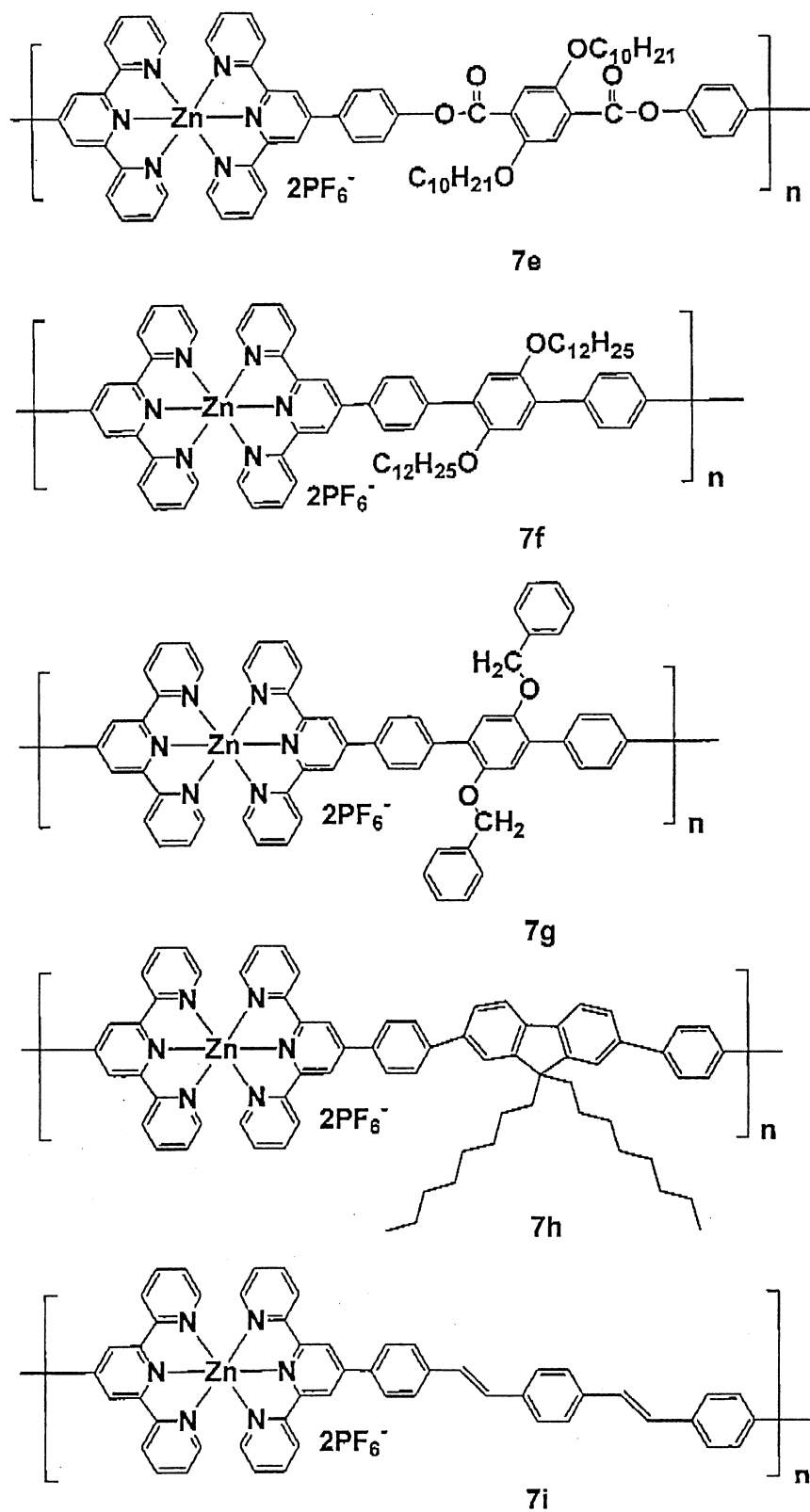
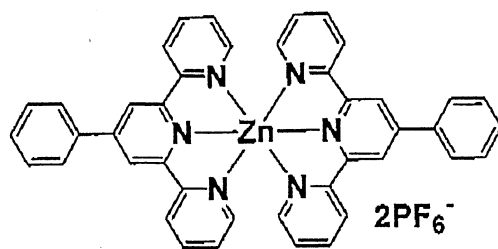
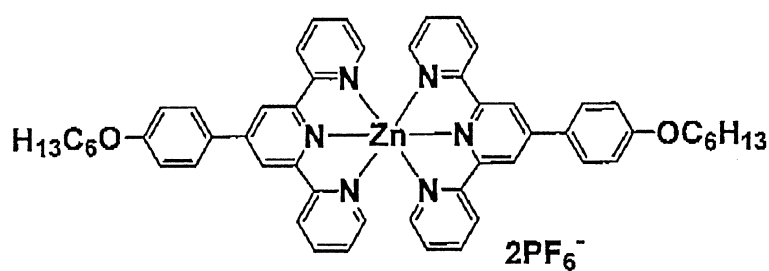


圖 4 聯三吡啶基質單體7e-7i之結構



模型組合物5a



模型組合物5b

圖 5 模型化合物5a與5b之結構

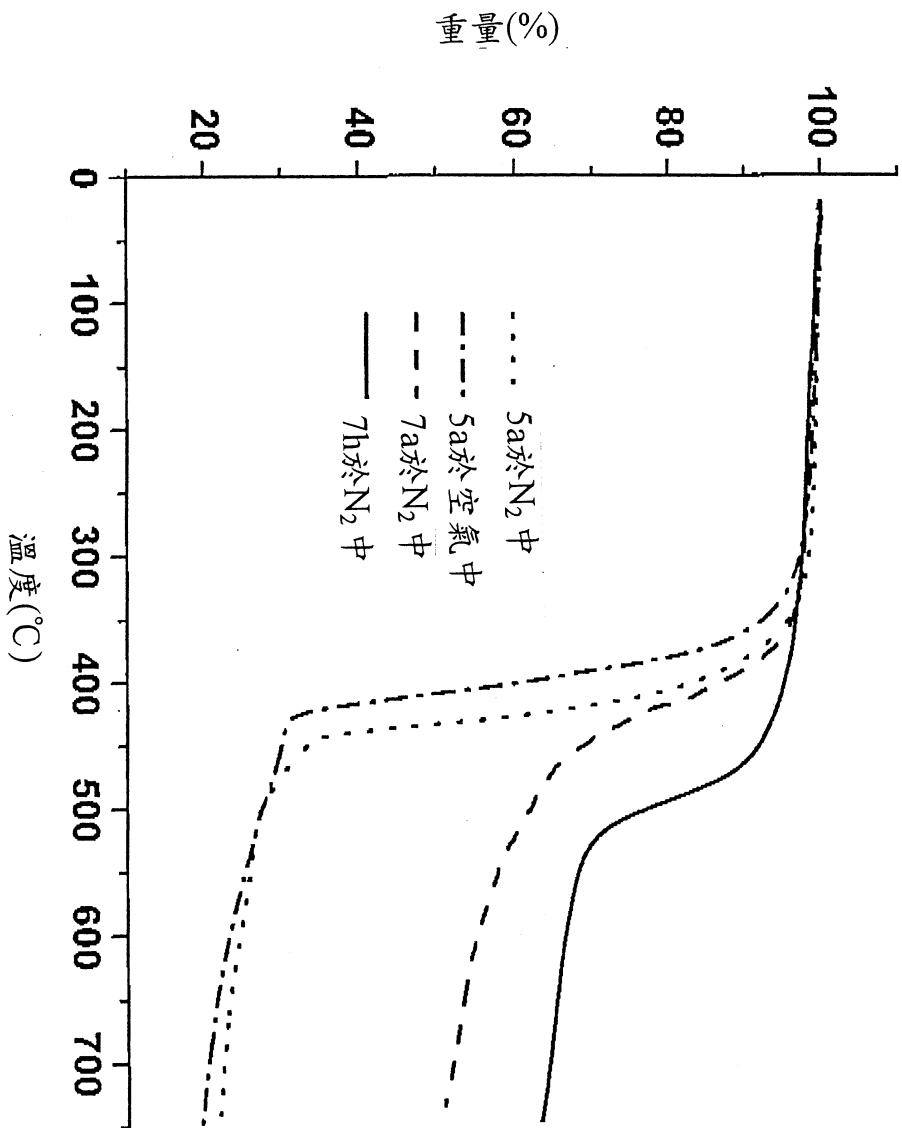


圖 6 模型化合物5a與聚合物7a及7h之TGA示差熱分析圖

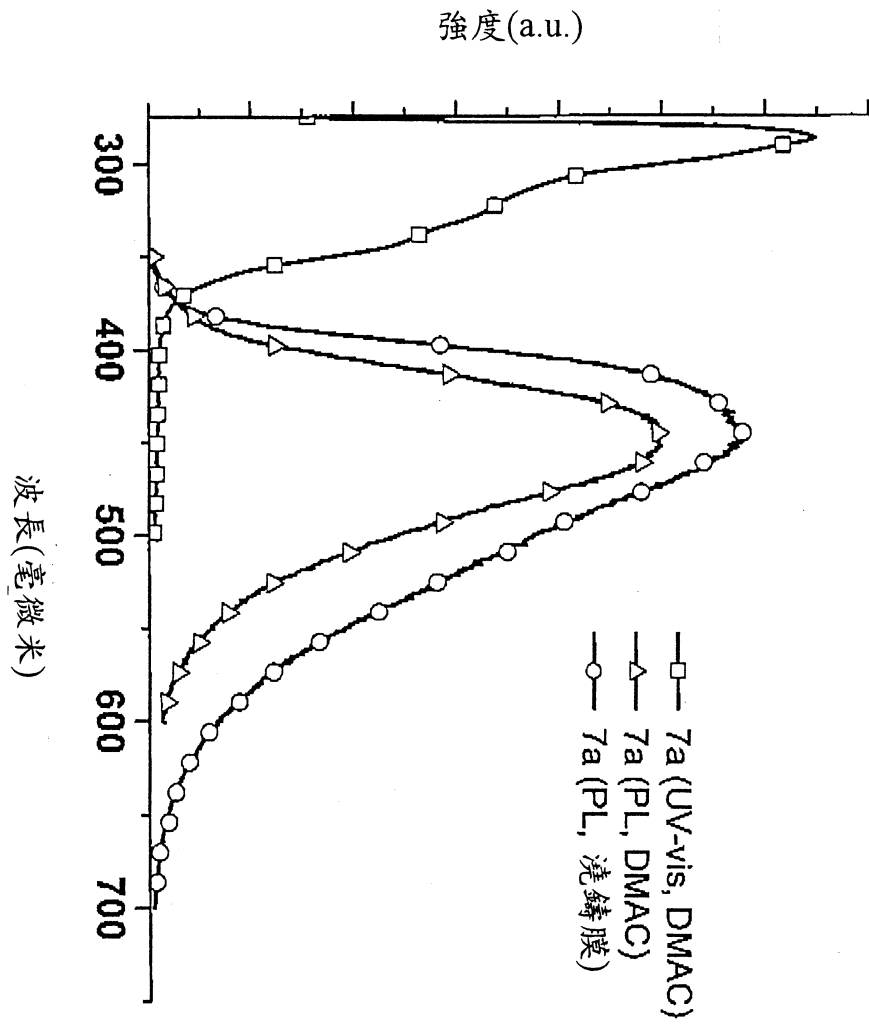


圖 7 聚合物7a之UV-vis及PL光譜

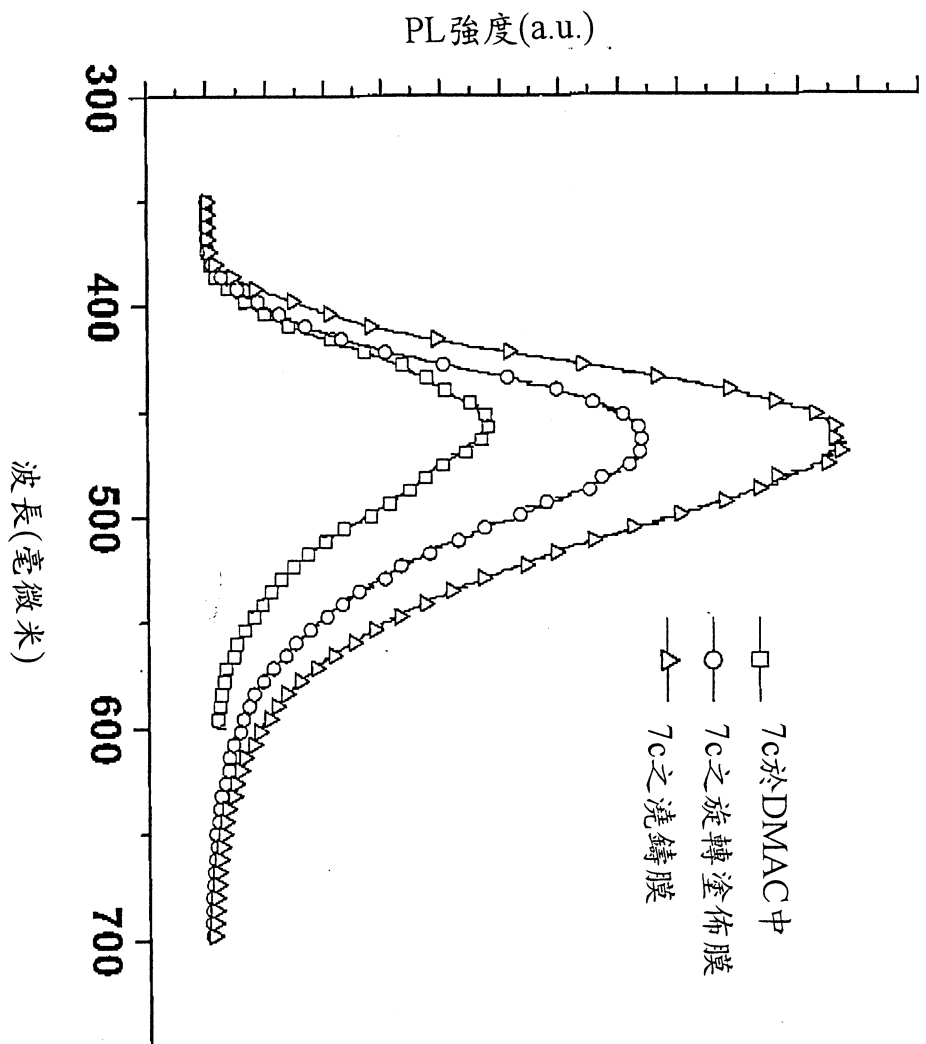


圖 8 聚合物7c於DMAC中及其旋轉塗佈和澆鑄膜之放射光譜

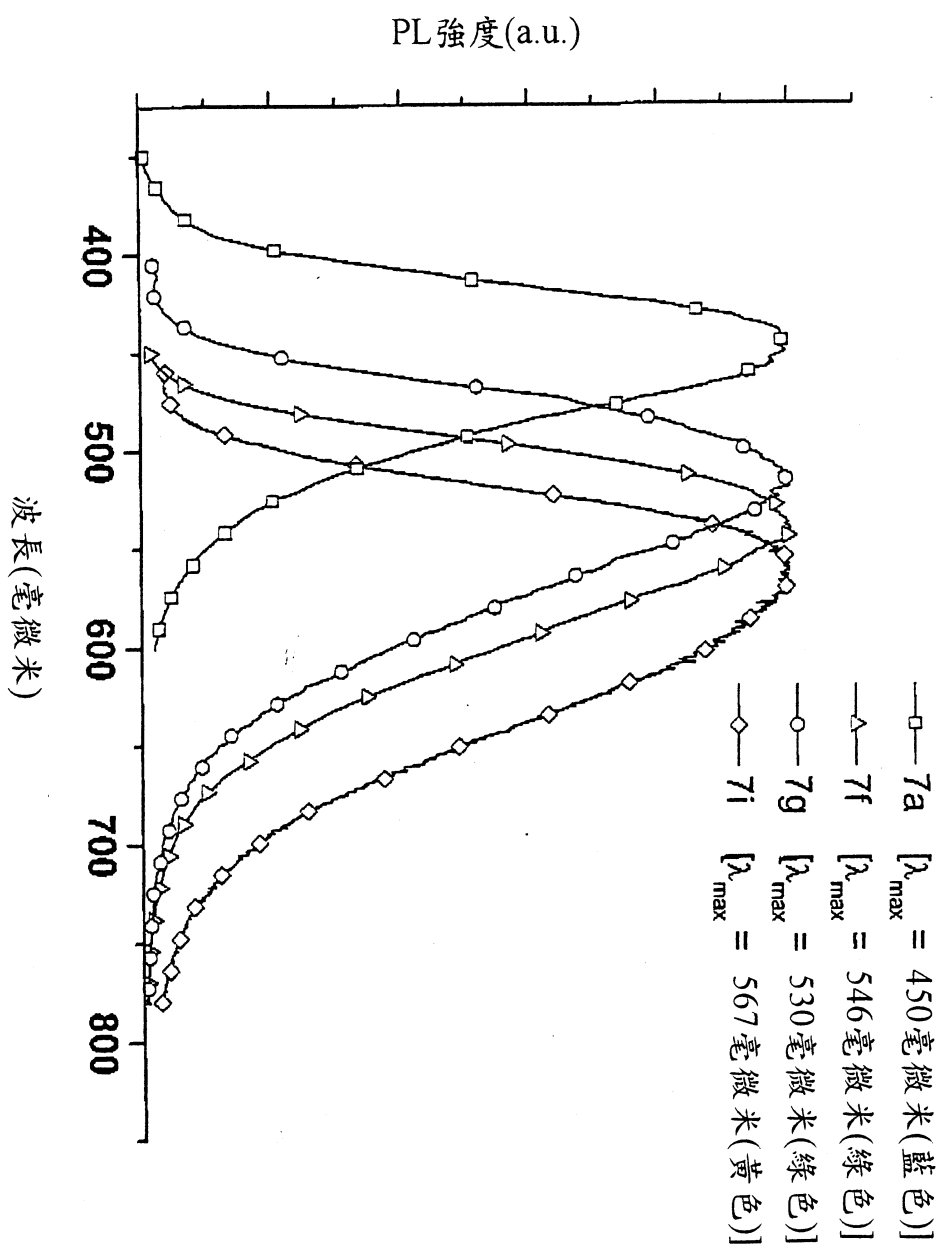


圖 9 聚合物7a、7f、7g及7i之旋轉塗佈膜的放射光譜

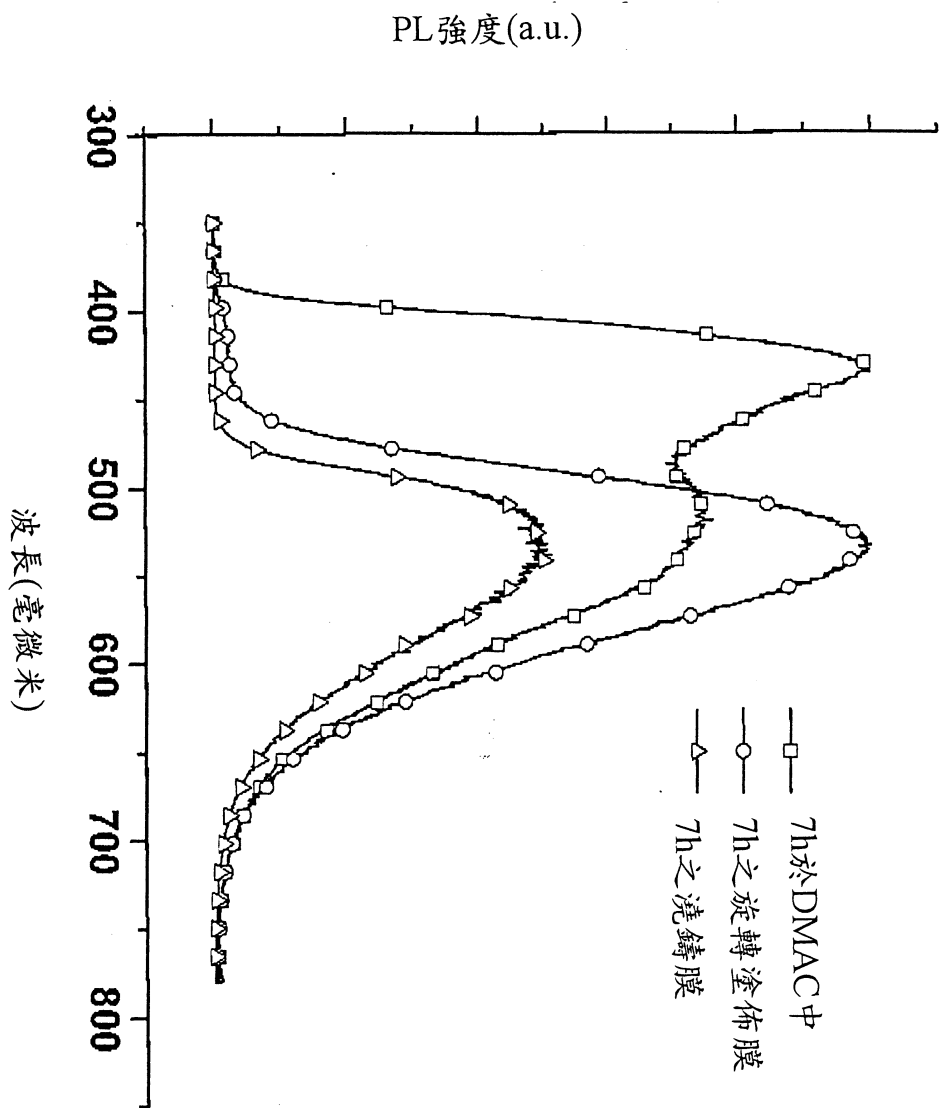


圖 10 聚合物7h於DMAC中及其旋轉塗佈和澆鑄膜的放射光譜

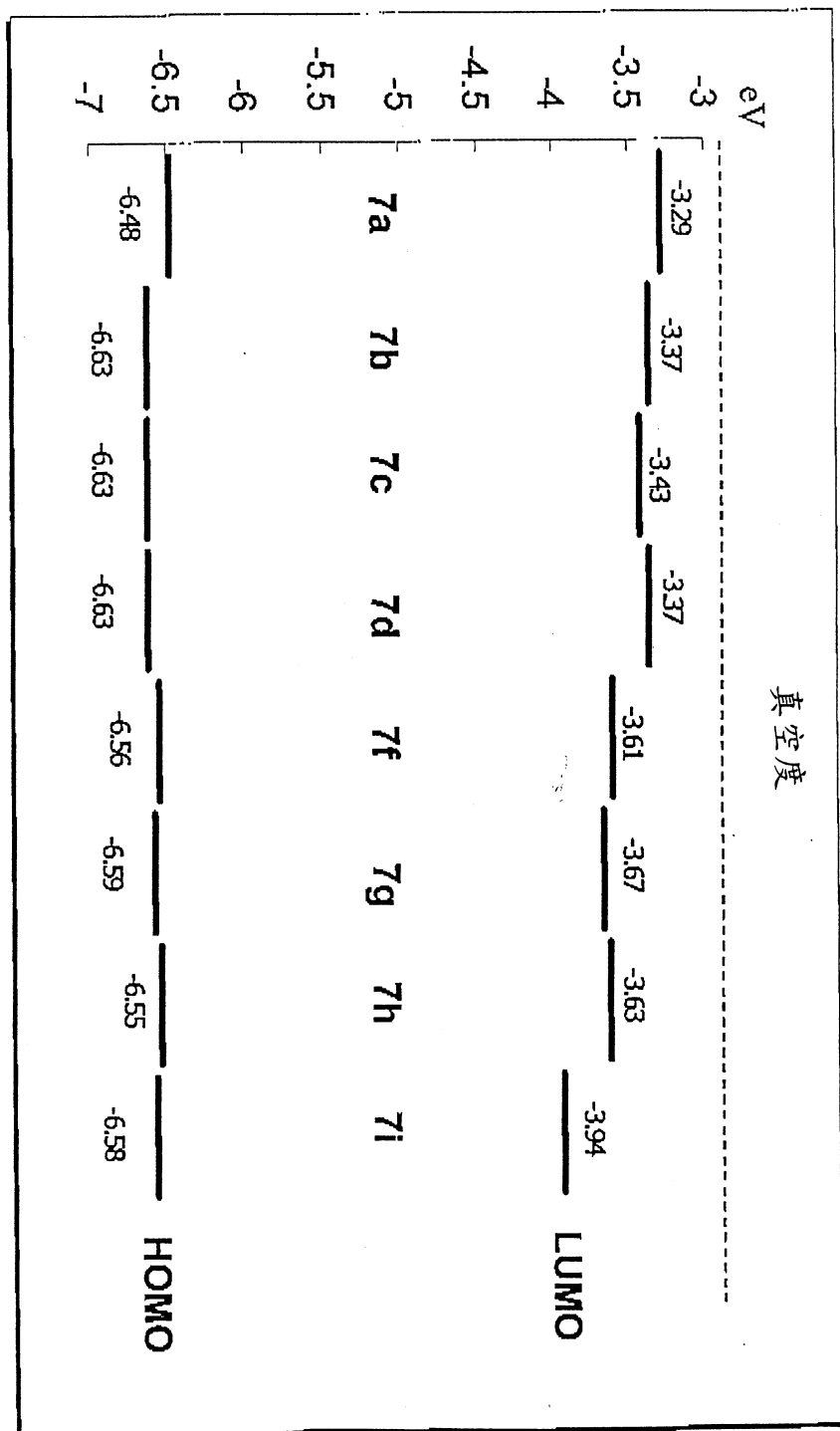


圖 11 金屬超分子之概要能量圖

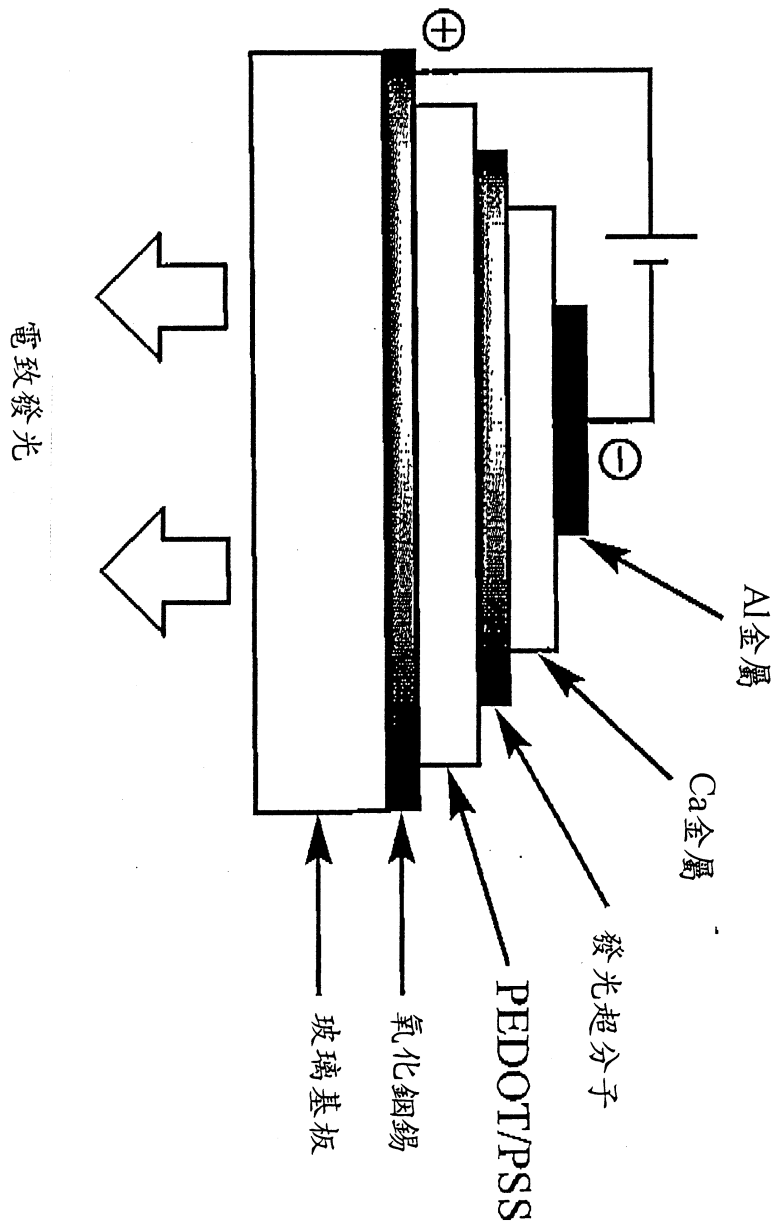


圖 12 本發明PLED之概要圖

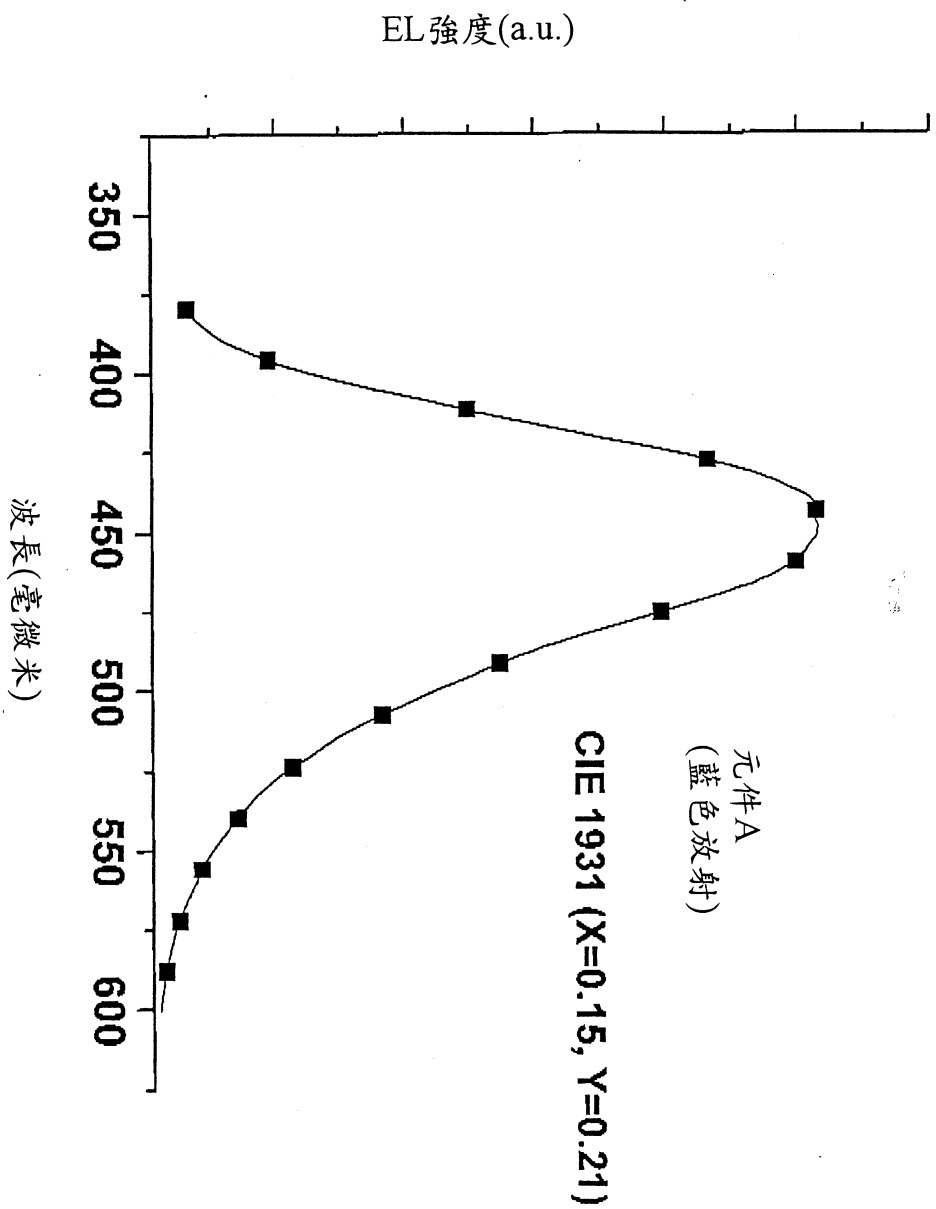


圖 13 元件A之電致發光光譜

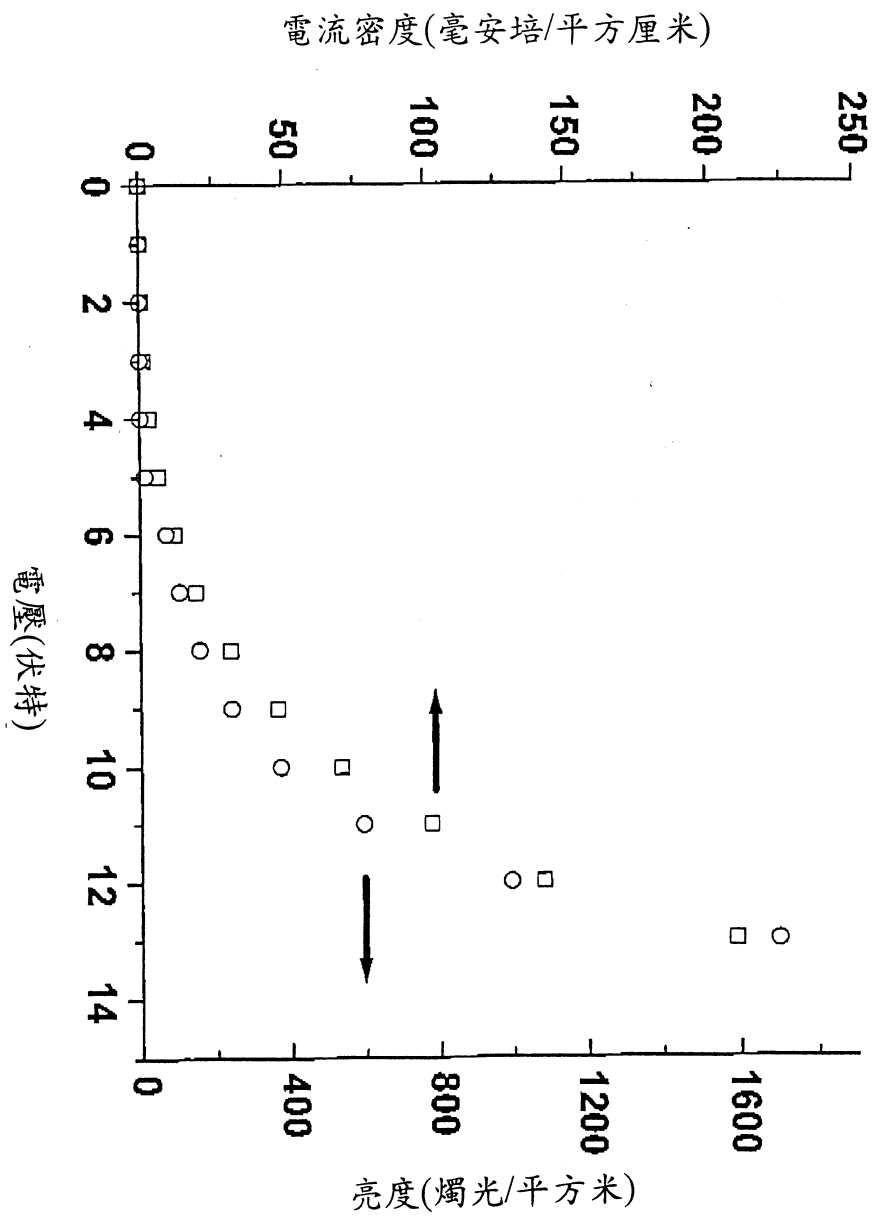


圖 14 元件A之電流密度-電壓-亮度曲線

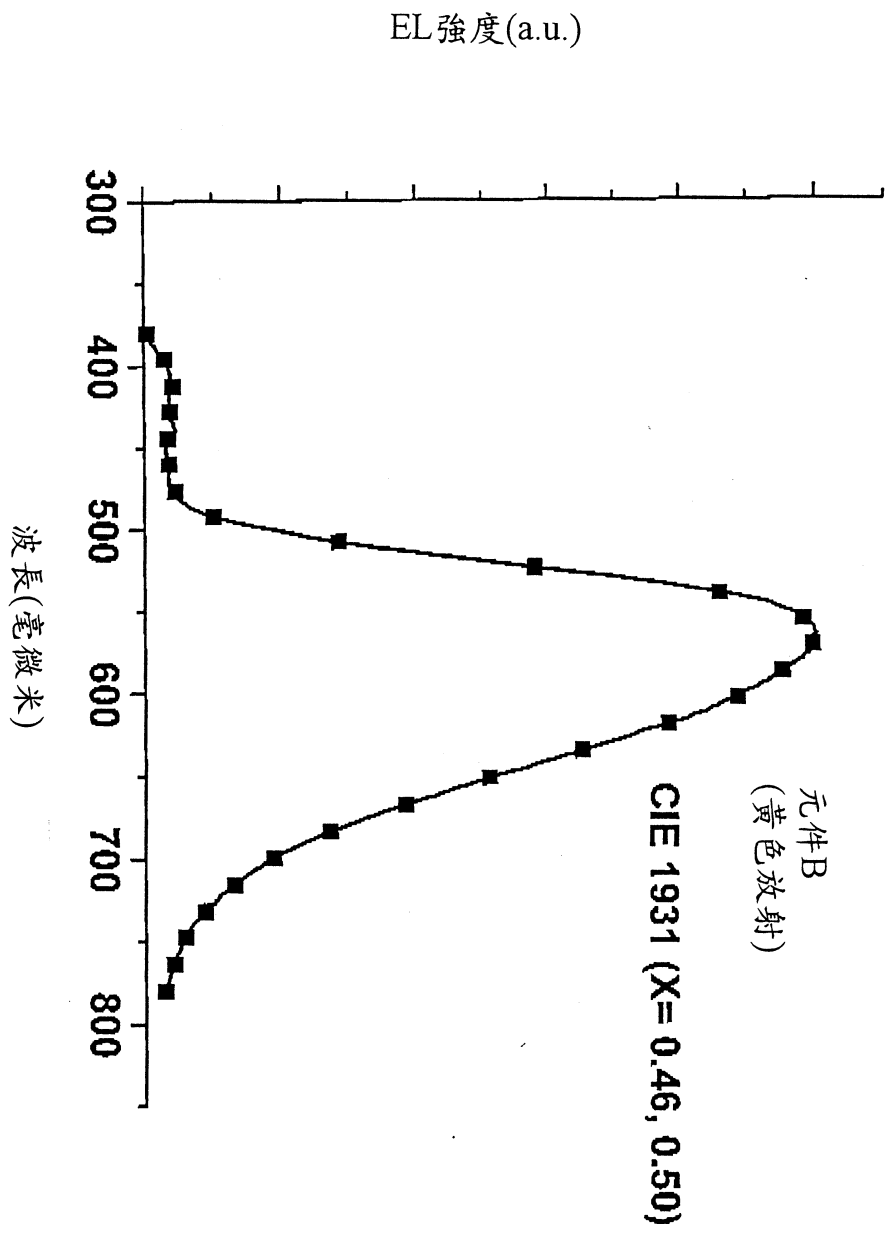


圖 15 元件B之電致發光光譜

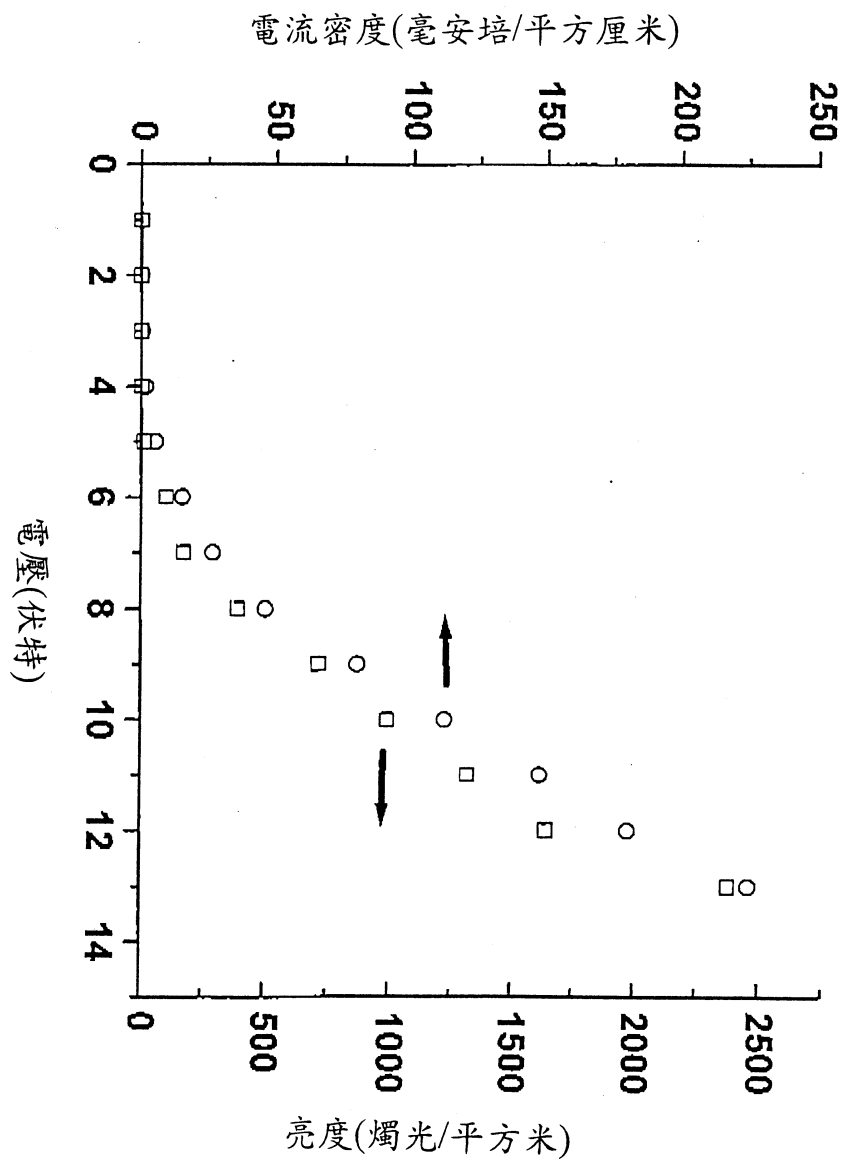


圖 16 元件B之電流密度-電壓-亮度曲線

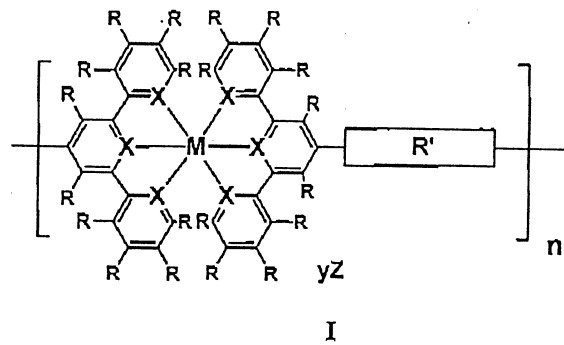
柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (12) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

(無元件代表符號)

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



參、發明人：(共 2 人)



姓名：(中文/英文)

1. 支志明
CHE, CHIMING
2. 余思捷
YU, SZECHIT

住居所地址：(中文/英文)

1. 中國大陸香港特別行政區柏道4號寶威閣A座5樓505室
FLAT 5, 5TH FL, BLOCK A, PARKWAY CT, 4 PARK ROAD,
HONG KONG SPECIAL ADMINISTRATIVE REGION, P.R.C.
2. 中國大陸香港特別行政區艾伯丁區東星路31號3室
ROOM 3, 31 TUNG SING ROAD, ABERDEEN, HONG KONG
SPECIAL ADMINISTRATIVE REGION, P.R.C.

國籍：(中文/英文)

1. 中國大陸 PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA
2. 中國大陸 PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA