

發明專利說明書 200111962

(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： 92/18921

※申請日期： 92-07-10

※IPC 分類： H01L51/30 , C07D47/14

壹、發明名稱：(中文/英文)

以電子傳送及/或抗猝減層製得之電子裝置

ELECTRONIC DEVICES MADE WITH ELECTRON TRANSPORT
AND/OR ANTI-QUENCHING LAYERS

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商杜邦股份有限公司

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

代表人：(中文/英文)

馬瑞安 迪 麥克奈海

MIRIAM D. MECONNAHEY

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德來懷州威明頓市馬卡第街 1007 號

1007 MARKET STREET WILMINGTON, DELAWARE 19898,
U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

參、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1.丹尼爾 大衛 拉克魯

DANIEL DAVID LECLOUX

2.王盈

YING WANG

住居所地址：(中文/英文)

1.美國加州布爾頓市草原景 555 號

555 MEADOW VIEW DRIVE, BUELLTON, CALIFORNIA 93427,
U.S.A.

2.美國德來懷州威明頓市綠蒙路 4010 號

4010 GREENMOUNT ROAD, WILMINGTON, DELAWARE
19810, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

1.-2.均美國 U.S.A.

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07月10日；60/394,767
2. 美國；2003年03月28日；60/458,277
- 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07月10日；60/394,767
2. 美國；2003年03月28日；60/458,277
- 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：

【相關申請案之前後參照】

本案係自美國臨時申請案序號 60/394767 號，2002 年 7 月 10 日申請，及美國臨時申請案序號 60/458277 號，2003 年 3 月 28 日申請提出優先權申請。

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於感光電子裝置，其中至少有一種包含電子傳送及/或抗猝滅組合物之活性層。

【先前技術】

在有機感光電子裝置如構成 OLED 顯示裝置之發光二極體 (“OLED”) 中，有機活性層夾在 OLED 顯示裝置內之二電接觸層之間。在 OLED 中，在施加電壓越過電接觸層時，有機感光層透過光傳輸電接觸層發光。

已知使用有機電發冷光化合物作為發光二極體之活性組份。曾經使用簡單有機分子、共軛聚合物及有機金屬錯合物。

使用感光物質之裝置時常包括一或多層電荷傳送層，其定位於感光(例如，發光)層與接觸層之一之間。孔傳送層可定位於感光層與孔發射接觸層之間，亦稱為陽極。電子傳送層可定位於感光層與電子發射接觸層之間，亦稱為陰極。

當有機金屬化合物如 Ir 與 Pt 錯合物用作電發冷光層時，鄰接發冷光層插在陰極側上之阻擋層可增強裝置效率。為了此目的，Baldo 等人使用 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-二氮雜菲(已知為 BCP 或 DDPA)。曾提出 BCP 層作為“激子阻滯物”以防

止發冷光激子之能量轉移至鄰接層。阻擋層具有特徵為大於激子之能量準位之帶隙形成於發冷光層內。

美國專利 6,097,147 號申請一種發光裝置，包括：大體上透明的陽極；在該陽極上之孔傳送層；在該孔傳送層上之發射層；在該發射層上之阻擋層；在該阻擋層上之電子傳送層；及與該電子傳送層電接觸之陰極。其進一步申請一種裝置，其中該阻擋層具有特徵為大於激子之能量準位之帶隙形成於該發射層內。

然而，自感光物質轉移至鄰接層之能量不但可由能量轉移而且可由電子轉移至鄰接層而猝滅，使得使用較大帶隙激子阻滯物仍嫌不足。目前需要可防止能量轉移猝滅及電子轉移猝滅之物質。

【發明內容】

本發明係關於一種包含陽極、陰極及感光層之感光裝置，該裝置進一步包含可使感光層之電子轉移猝滅及能量轉移猝滅降至最低之電子傳送及/或抗猝滅層。

一具體例為感光電子裝置，包括：

- (a) 陽極；
- (b) 陰極，該陰極具有功函數能量準位 E_3 ；
- (c) 定位於該陽極與該陰極間之感光層，該感光層包含過渡金屬之環金屬化錯合物，該環金屬化錯合物具有 LUMO 能量準位 E_2 及 HOMO 能量準位 E_4 ；及
- (d) 定位於該陰極與該感光層間之電子傳送及/或抗猝滅層，該電子傳送及/或抗猝滅層具有 LUMO 能量準位 E_1 及

HOMO能量準位 E_5 ，

但其限制條件為：

(1) $E_1 - E_3 < 1V$ ，

(2) $E_1 - E_2 > -1V$ ，及

(3) $E_4 - E_5 > -1V$ 。

本文所用之術語“電荷傳送組合物”意指可接收來自電極之電荷並可透過具有相當高效率及小電荷損失之物質厚度促進移動之物質。孔傳送組合物可自陽極接收正電荷並傳送之。電子傳送組合物可自陰極接收負電荷並傳送之。術語“抗猝滅組合物”意指一種物質，其可防止阻滯或消除能量轉移及電子轉移自感光層之激發狀態至鄰接層。術語“感光性”意指任何顯示電發冷光性、光致發冷光性及/或光敏性之物質。術語“HOMO”意指化合物之最高佔據的分子軌道。術語“LUMO”意指化合物之最低佔據的分子軌道。術語“基團”意指化合物之一部分，如有機化合物內之取代基。字首“雜”意指一或多個碳原子用不同原子更換。術語“烷基”意指一自具有一接附點之脂肪族烴衍生之基團，該基團可未經取代或經取代。術語“雜烷基”意指一自具有至少一個雜原子及具有一接附點之脂肪族烴衍生之基團，該基團可未經取代或經取代。術語“伸烷基”意指一自脂肪族烴衍生並具有二或多個接附點之基團。術語“雜伸烷基”意指一自具有至少一個雜原子之脂肪族烴衍生並具有二或多個接附點之基團。術語“烯基”意指一自具有一或多個碳-碳雙鍵之烴衍生並具有一接附點之基團，該基團可未經取代或經

取代。術語“炔基”意指一自具有一或多個碳-碳三鍵之烴衍生並具有一接附點之基團，該基團可未經取代或經取代。術語“伸烯基”意指一自具有一或多個碳-碳雙鍵之烴衍生並具有二或多個接附點之基團，該基團可未經取代或經取代。術語“伸炔基”意指一自具有一或多個碳-碳三鍵之烴衍生並具有二或多個接附點之基團，該基團可未經取代或經取代。術語“雜烯基”、“雜伸烯基”、“雜炔基”及“雜伸炔基”意指具有一或多個雜原子之類似基團。術語“芳基”意指一自具有一接附點之芳香族烴衍生之基團，該基團可未經取代或經取代。術語“雜芳基”意指一自具有至少一個雜原子並具有一接附點之芳香族基衍生之基團，該基團可未經取代或經取代。術語“芳基伸烷基”意指一自具有芳基取代基之烷基衍生之基團，該基團可進一步未經取代或經取代。術語“雜芳基伸烷基”意指一自具有雜芳基取代基之烷基衍生之基團，該基團可進一步未經取代或經取代。術語“伸芳基”意指一自具有二接附點之芳香族烴衍生之基團，該基團可未經取代或經取代。術語“雜伸芳基”意指一自具有至少一雜原子並具有二接附點之芳香族基衍生之基團，該基團可未經取代或經取代。術語“伸芳基伸烷基”意指一具有芳基與烷基且在芳基上具有一接附點而在烷基上具有一接附點之基團。術語“雜伸芳基伸烷基”意指一具有芳基與烷基且在芳基上具有一接附點而在烷基上具有一接附點之基團，且其中具有至少一個雜原子。除非另予指明，所有基團皆可未經取代或經取代。詞句“鄰接至”，當用以指明為

裝置中之層時，並非意指一層直接鄰接至另一層。另一方面，詞句“鄰接R基”，意指在化學式中互相鄰接之R基(即，由鍵連接之原子上之R基)。術語“化合物”意指未充電物質，由進一步由原子所組合之分子所構成，其中原子無法用物理手段分離。術語“配位體”意指接附至金屬離子之配位區域之分子、離子或原子。術語“錯合物”，當用作名詞時，意指具有至少一個金屬離子與至少一個配位體之化合物。術語“環金屬化錯合物”意指一種錯合物，其中有機配位體以至少二個位置鍵合至金屬以形成環狀金屬配位體結構，且其中至少一個接附點為金屬-碳鍵。此外，完全使用IUPAC編號系統，其中自週期表之族自左至右編號為1至18(化學與物理之CRC手冊，第81版，2000)。

除非另予定義，本文所用之所有技術與科學術語具有如熟習本發明所屬技術之一般者共同了解之相同意義。除非另予定義，圖式中所有字母符號代表原子及該原子縮寫。雖然類似或等於本文所述之方法及物質可用於實施或試驗本發明，但適當方法及物質說明如下。本文所述之所有刊物、專利申請案、專利及其他參考物皆以引例整個併入。在爭論情況下，本說明書包括定義將控制。此外，物質、方法及實例僅為例示性而非限制性。

由以下之細節說明及申請專利範圍當可明白本發明之其他特性及優點。

【實施方式】

本發明係關於一種電子裝置，包含至少一個電子傳送及/

或抗猝滅層及定位於二電極間之感光層。圖1所示之裝置100具有陽極層110及陰極層160。包含孔傳送物質之層120鄰接陽極。包含電子傳送及/或抗猝滅物質之層140鄰接陰極。感光層130在孔傳送層與電子傳送及/或抗猝滅層之間。作為選擇，裝置時常使用鄰接陰及之另一電子傳送層150。層120、130、140、及150個別及集合稱為活性層。

端視裝置100之應用而定，感光層130可為發光層，其係藉施加之電壓作動(如在發光二極體或發光電化學電池內)，物質層，其回應輻射能量並使用或不使用施加之偏壓產生信號(如在光檢測器內)。光檢測器之例包括光傳導電池、光阻器、光控開關、光電晶體管、光電管及光生伏打電池，該等術語敘述於Markus, John, Electronics and Nucleonics Dictionary, 470 and 476 (McGraw-Hill, Inc. 1966)。在本發明範圍內之裝置意指上述定義之發光二極體、發光電發冷光裝置或光檢測器。

圖2顯示下述所用之裝置能量之概略圖。所有能量準位參照為真空準位117，所界定之能量為零。因此，其皆為負數。ET/AQ層之最低未佔據分子軌道(LUMO)能量準位界定為 E_1 。感光層之LUMO界定為 E_2 。陰極之功函數界定為 E_3 ，感光層之最高佔據分子軌道(HOMO)界定為 E_4 ，而ET/AQ層之HOMO界定為 E_5 。較高能量意指能量準位接近真空準位。此等能量準位可藉技術如光電子光譜學呈固態測定。吾人亦可溶液內之環狀伏安測量法以測定分子之相對能量準位。

電發冷光裝置之有效電子傳送及/或抗猝滅(ET/AQ)物質

必須具有以下特性。

1. 物質必須能夠有效地傳送電子，最好具有可動性為 $>10^{-7} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{sec})$ 。

2. ET/AQ物質之LUMO與陰極之功函數間之能量差異必須足夠小以容許自陰極之有效電子注射。能量障壁物最好低於1 V，即， $E_1-E_3 < 1 \text{ V}$ 。

3. ET/AQ之LUMO準位必須足夠高以防止其自感光層接收電子。此通常需要 $E_1-E_2 > -1 \text{ V}$ 。較佳的是， $E_1-E_2 > 0$ 。

4. ET/AQ之HOMO準位必須足夠低以防止其給予電子至感光層。此通常需要 $E_4-E_5 > -1 \text{ V}$ 。較佳的是， $E_4-E_5 > 0$ 。

上述準則3與4之ET/AQ之最適能量準位可藉應用電子轉移理論決定。電子轉移反應之速率作為能量差異之函數係由馬可仕(Marcus)理論說明。(R. A. Marcus, P. Siders, J. Phys. Chem., 86, 622 (1982)。在其最簡單形式中，其被書寫為

$$k = \nu \exp [-(E_f - E_i + \lambda)^2 / 4\lambda k_B T] \quad (1)$$

此處， k 為速率常數， k_B 為波茲曼(Boltzman)常數， T 為溫度， E_i 及 E_f 為最初與最後狀態之能量， λ 稱為再組織能量，為唯象參數，說明電子振動交互作用在最初與最後狀態之集合功效。前因子 ν 涉及波函數重疊整數， α ，並被唯象特徵化，端視電荷分離距離 r 而定，藉由

$$\nu(r) = \nu_0 \exp [-\alpha(r-r_0)] \quad (2)$$

前因子 ν_0 傾向普遍為約 10^{13} sec^{-1} 。

最後狀態之能量，即，電荷分離狀態，端視電子與孔之分離距離 r 以及施加之電場 E_0 而定。其可書寫為

$$E_f = E_f^\infty - e^2/(\epsilon r) - E_0 z \quad (3)$$

其中 E_f^∞ 為外場不存在下電荷分離狀態之能量，電子與孔之無限分離 ϵ 為介質之介電常數，及 z 為施加電場之方向。如何在施加電場及可變電子孔距離下計算電子轉移速率，如 Wang and Suna, *J. Phys. Chem.*, 101, 5627-5638 (1997) 所述。

在準則 3 中，為了防止顯著電子轉移猝滅發生，ET/AQ 層之 LUMO 準位必須足夠高，使得自感光層至 ET/AQ 層之電子轉移速率明顯低於激子之激發狀態輻射衰變速率。因此，LUMO 準位之最適位置端視有關電子轉移反應之再組織能量 λ 及重疊整數 α 以及感光層激子之輻射壽命而定。通常，此需要 $E_1 - E_2 > -1V$ 。較佳的是， $E_1 - E_2 > 0$ 。

在準則 4 中，同樣，ET/AQ 層之 HOMO 準位必須足夠低，使得自 ET/AQ 層至發冷光層之電子轉移速率明顯低於激子之激發狀態輻射衰變速率。HOMO 準位之最適位置端視有關電子轉移反應之再組織能量 λ 及重疊整數 α 以及感光層激子之輻射壽命而定。通常，此需要 $E_4 - E_5 > -1V$ 。較佳的是， $E_4 - E_5 > 0$ 。

關於任何規定感光物質，可使用一種最適 ET/AQ 物質，其可實現準則 1 至 4 概示之條件。關於一系列結構類似 ET/AQ 物質，其中預期再組織能量及重疊整數類似，可預期在裝置之效率與 ET/AQ 物質之 LUMO 能量之間發現相互關係。關於規定感光物質，應有達到最大效率之 ET/AQ 物質之 LUMO 能量之最適範圍。

亦可知，ET/AQ 物質必須在化學上與所用之感光物質相容。例如，ET/AQ 物質沉積在感光物質層上時必須形成平滑

膜。若聚集發生時，裝置之性能會惡化。聚集之發生可藉各種顯微學及光譜學之已知技術檢測。

裝置之其他層可由任何已知可用於該層之物質製成。陽極 110 為特別有效於注射正電荷載體之電極。其可由例如含有金屬、混合金屬、合金、金屬氧化物或混合金屬氧化物之物質製成，或其可為傳導聚合物及其混合物。適當金屬包括族 11 金屬、族 4, 5 及 6 金屬以及族 8-10 過渡金屬。若陽極將光傳輸時，通常使用族 12, 13 及 14 金屬之混合金屬氧化物如銦-錫氧化物。陽極 110 亦可包含有機物質如聚苯胺，如敘述於“由可溶性傳導聚合物製成之撓性發光二極體”，Nature vol. 357, pp 477-479 (1992, 6, 11)。陽極與陰極中至少一個應至少局部透明以容許看到一般光線。

可用於層 120 之孔傳送物質之例概述於，例如，Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第四版, Vol. 18, p. 837-860, 1996, Y. Wang。可使用孔傳送分子及聚合物。化合物雙(4-N,N-二乙基胺基-2-甲基苯基)-4-甲基苯基甲烷(MPMP)為適當孔傳送組合物，揭示於 Petrov 等人，公告之 PCT 申請案 WO 02/02714 號。共用孔傳送分子為：N,N'-二苯基-N,N'-雙(3-甲基苯基)-[1,1'-二苯基]-4,4'-二胺(TPD)、1,1-雙[(二-4-甲基苯基胺基)苯基]環己烷(TAPC)、N,N'-雙(4-甲基苯基)-N,N'-雙(4-乙基苯基)-[1,1'-(3,3'-二甲基)二苯基]-4,4'-二胺(ETPD)、肆-(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-伸苯二胺(PDA)、a-苯基-4-N,N-二苯基胺基苯乙烯(TPS)、對-(二乙基胺基)苯甲醛二苯基脒(DEH)、三苯胺(TPA)、雙[4-(N,N-二苯基胺基)-2-甲基苯基](4-

甲基苯基)甲烷(MPMP)、1-苯基-3-[對-(二乙基胺基)苯乙烯基]-5-[對-(二乙基胺基)苯基]吡啶啉(PPR或DEASP)、1,2-反式-雙(9H-卡巴唑-9-基)環丁烷(DCZB)、N,N,N',N'-肆(4-甲基苯基)-(1,1'-二苯基)-4,4'-二胺(TTB)、及吡啶化合物如銅酞菁。共用孔傳送聚合物為聚乙烯卡巴唑、(苯基甲基)聚矽烷、及聚苯胺及其混合物。其亦可藉摻雜上述孔傳送分子進入聚苯乙烯及聚碳酸酯內而得孔傳送聚合物。

感光層130之例包括所有已知電發冷光物質。以有機金屬電發冷光化合物較佳。最佳化合物包括環金屬化銻及鉑電發冷光化合物及其混合物。銻與苯基吡啶、苯基喹啉、或苯基嘧啶配位體之錯合物作為電發冷光化合物揭示於Petrov等人，公告PCT申請案WO 02/02714號。其他有機金屬錯合物敘述於，例如，公告申請案美國專利2001/0019782號、歐洲專利1191612號、WO 02/15645號及歐洲專利1191614號。具有摻雜有銻之金屬錯合物之聚乙烯卡巴唑(PVK)之電發冷光裝置敘述於Burrows and Thompson於公告PCT申請案WO 00/70655號及WO 01/41512號。包含電荷負載宿主物質及發磷光鉑錯合物之電發冷光發射層敘述於，Thompson等人，美國專利6,303,238號，Bradley等人，於Synth. Met. (2001)，116 (1-3)，379-383，及Campbell等人，於Phys. Rev. B, Vol. 65 085210，如一些適當銻錯合物之例提供於圖3，如式I(a)至I(e)。亦可使用類似配位基鉑錯合物。此等電發冷光錯合物可單獨使用，或如上述摻雜入電荷負載宿主內。

一種ET/AQ物質為二氮雜菲衍生物可具有式II，如圖4所

示，

其中：

R^1 及 R^2 在每次出現為相同或不同並選自H、F、Cl、Br、烷基、雜烷基、烯基、炔基、芳基、雜芳基、 $C_nH_aF_b$ 、 $OC_nH_aF_b$ 、 $C_6H_cF_d$ 、及 $OC_6H_cF_d$ ；

a、b、c、及d為0或整數，使 $a+b=2n+1$ ，及 $c+d=5$ ，

n為整數；

x為0或1至3之整數；

y為0、1或2；

但其限制條件為，在選自F、 $C_nH_aF_b$ 、 $OC_nH_aF_b$ 、 $C_6H_cF_d$ 、及 $OC_6H_cF_d$ 之芳香族基上具有至少一個取代基。該二氮雜菲之特定例為圖5之式II(a)至II(i)。

二氮雜菲衍生物可具有式III(a)或II(b)，顯示於圖6A或6B中，其中：

R^1 、 R^2 、a至d、n及x定義如上；

R^3 在每次出現為相同或不同並選自單鍵及一選自伸烷基、雜伸烷基、伸芳基、雜伸芳基、伸芳基伸烷基、及雜伸芳基伸烷基之基團；

Q選自單鍵及多價基團；

m為等於至少2之整數；及

p為0或1。

多價Q基團之例為如圖7A至7H中之式IV(a)至IV(h)所示。

另一種ET/AQ物質為喹喏啉衍生物。喹喏啉衍生物可具有式V，如圖8所示，其中：

R^4 及 R^5 在每次出現為相同或不同並選自H、F、Cl、Br、烷基、雜烷基、烯基、炔基、芳基、雜芳基、伸烷基芳基、烯基芳基、炔基芳基、伸烷基雜芳基、烯基雜芳基、炔基雜芳基、 $C_nH_aF_b$ 、 $OC_nH_aF_b$ 、 $C_6H_cF_d$ 、及 $OC_6H_cF_d$ ，或 R^5 二者一起可構成伸芳基或雜伸芳基；

a、b、c、及d為0或整數，使 $a+b=2n+1$ ，及 $c+d=5$ ，

n為整數，及

w為0或1至4之整數。

此式之喹啉之特定例為如圖9A至9AG中之式V(a)至V(ag)所示。

喹啉可具有式VI，如圖10所示，其中：

R^4 、 R^5 、a至d、及n定義如上，

R^3 在每次出現為相同或不同並選自單鍵及一選自伸烷基、雜伸烷基、伸芳基、雜伸芳基、伸芳基伸烷基、及雜伸芳基伸烷基之基團；

Q選自單鍵及多價基團；

m為等於至少2之整數；

p為0或1；及

w為0或1至4之整數。

Q基之例如上所述。此式之喹啉之特定例為如圖11A至11K中之式VI(a)至VI(m)所示。

喹啉可具有式VII，如圖12所示，其中 R^3 、 R^4 、 R^5 、Q、a至d、m、n、p及w定義如上。

可用於層150內之附加電子傳送物質之例包括金屬螯合

oxinoid化合物，如三(8-羥基喹諾基)鋁(Alq_3)；及氮雜茂如2-(4-二苯炔基)-5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-氧二氮茂(PBD)及3-(4-二苯炔基)-4-苯基-5-(4-第三丁基苯基)-1,2,4-三氮茂(TAZ)，及其混合物。

陰極160為一種對注射電子或負電荷載體特別有效之電極。陰極可為任何具有較陽極更低功函數之金屬或非金屬。陰極用之物質可選自族1之鹼金屬(如Li, Cs)、族2(鹼土)金屬、族12金屬，包括稀土元素及鑷系元素及鈷系元素。可使用物質如鋁、銦、鈣、鋇、釷及鎂及其組合。含Li有機金屬化合物，LiF及 Li_2O 亦可沉積在有機層與陰極層之間以降低操作電壓。

已知在有機電子裝置內具有其他層。例如，在陽極110與孔傳送層120之間可具有一層(圖未示)以利正電荷傳送及/或層之帶隙匹配或作為保護層功能。可使用此技藝已知之層。此外，任何上述層可由二或多層製成。或者，某些或所有陽極層110、孔傳送層120、電子傳送層140及150及陰極層160可被表面處理以增加電荷載體傳送效率。對各成份層物質之選擇最好由平衡提供裝置具有高裝置效率之目標決定。

須知各官能層可由超過一層所構成。

裝置可藉各種技術，包括按序蒸汽沉積個別層在適當基材上製備。可使用基材如玻璃及聚合膜。可使用傳統汽相沉積技術如熱蒸發、化學汽相沉積等。或者，有機層可使用任何傳統塗佈或印刷技術，包括但不限於旋塗、浸塗、

輥-輥技術、噴墨印刷、凹版印刷、及網目印刷自溶液或分散液於適當溶劑內塗佈。通常，不同層具有下面厚度範圍：陽極110，500-5000埃，較佳為1000-2000埃；孔傳送層120，50-2000埃，較佳為200-1000埃；感光層130，10-2000埃，較佳為100-1000埃；電子傳送層140及150，50-2000埃，較佳為100-1000埃；陰極160，200-10000埃，較佳為300-5000埃。電子-孔再組合區域於裝置內之位置，因而裝置之發射光譜可被各層之相對厚度影響。因此，應選擇電子-傳送層之厚度，使得電子-孔再組合區域在發光層內。層厚度之所欲比率端視所用物質之實際性質而定。

實例

下列實例例示本發明之某種特性及優點。預定其為本發明之例示性而非限制性。除非另予指明，所有百分比皆依重量計。

實例 1-17

此等實例例示某些ET/AQ組合物之製備。

實例 1

此實例例示圖9B內之化合物V(b)之製備。

3,4-二胺基甲苯(28.78克，.236莫耳)與苯偶醞(45克，.214莫耳)之混合物於738毫升氯仿及2.16毫升三氟醋酸內回流3小時。混合物係用10% HCl、鹽水洗滌3次、經MgSO₄乾燥、過濾、然後透過矽床用真空過濾。所得溶液蒸發至乾燥狀態。自550毫升再晶化69克粗產物。經過濾固體在50°C下於真空爐內乾燥1小時以得55.56克經乾燥固體。78.8%產率。

實例 2

此實例例示圖 9E 內之化合物 V(e) 之製備。

3,4-二胺基甲苯(4.49克，.037莫耳)與 4,4'-二甲氧基苯偶醌(9.46克，.035莫耳)之混合物於 125 毫升氯仿及 0.35 毫升三氟醋酸內回流 6 小時。混合物係用水洗滌 2 次、經 MgSO₄ 乾燥、並蒸發至 ~11 克。固體溶解於 1:1 醋酸乙酯: 氯仿供閃蒸層析並用醋酸乙酯洗提。蒸發成 9.7 克深色固體。72% 產率。

實例 3

此實例例示圖 9D 內之化合物 V(d) 之製備。

3,4-二胺基甲苯(5.36克，44毫莫耳)與二氮雜菲醌(8.33克，.040莫耳)之混合物於 119 毫升氯仿及 0.4 毫升三氟醋酸內回流 6 小時。混合物係透過中等燒料過濾並自 430 克甲基乙基酮再晶化以得 5.5 克毛狀黃色產物。46% 產率。

實例 4

此實例例示圖 10F 內之化合物 V(f) 之製備。

3,4-二胺基甲苯(5.36克，44毫莫耳)與 2,2'-Pyridil (8.49克，40毫莫耳)之混合物於 119 毫升氯仿及 0.4 毫升三氟醋酸內回流 4 小時。分離反應混合物並用 100 毫升水洗滌 4 次、並蒸發至 10.4 克。所得固體溶解於 1:1 醋酸乙酯: 氯仿供閃蒸層析並用醋酸乙酯洗提。蒸發以得 9.3 克固體。

實例 5

此實例例示圖 10G 內之化合物 V(g) 之製備。

3,4-二胺基苯甲酸甲酯(7.28克，44毫莫耳)與苯偶醌(8.41克，40毫莫耳)之混合物於 140 毫升二氯甲烷內回流 21 小時。

反應混合物蒸發至乾燥狀態，然後在回流下溶解於520毫升甲醇及150毫升二氯甲烷內。然後，局部蒸發溶液以選擇性晶化所欲產物。

實例 6

此實例例示圖10K內之化合物V(k)之製備。

3,4-二胺基苯甲酸甲酯(6.37克，.038莫耳)與4,4'-二甲氧基苯偶醌(9.46克，.035莫耳)之混合物於142毫升二氯甲烷及3滴三氟醋酸內回流5小時。加入10.7克N-甲基吡咯烷酮並持續回流26小時以上。混合物係用水洗滌3次、經MgSO₄乾燥、過濾、然後沉澱產物、將有機溶液傾析成550克甲醇。在靜置隔夜後，將產物過濾並在95°C於真空內乾燥以得10.39克產物。

實例 7

此實例例示圖10R內之化合物V(r)之製備。

3,4-二胺基苯甲酸甲酯(6.12克，.037莫耳)與二氮雜菲醌(7.08克，.034莫耳)之混合物於119毫升二氯甲烷內回流。加入100克N-甲基吡咯烷酮並將氯化溶劑蒸餾出。罐加溫至150°C，隨後可得透明溶液，反應係藉氣體層析術追蹤。產物係藉澆入410克甲醇沉澱並將沉澱之固體過濾出。產物自甲苯再晶化，然後自甲基乙基酮1200克、甲苯150克及四氫呋喃1100克之組合再晶化。產率為3.3克珍珠狀金色毛狀物質。

實例 8

此實例例示圖10I內之化合物V(I)之製備。

1,2-伸苯二胺(13.91克，.129莫耳)與4,4'-二溴苯偶醌(45

克，.116莫耳)之混合物於558毫升氯仿及1.0毫升三氟醋酸內回流6小時。混合物係用10% HCl洗滌3次並蒸發至~51克。在回流下用100毫升甲醇自600毫升醋酸乙酯再晶化。大型晶體隔夜形成、過濾、用甲醇洗滌二次並用4.90克第二次收成自冷卻母液乾燥至29.63克。

實例 9

此實例例示圖10H內之化合物V(h)之製備。

2,3-二氨基甲苯(4.84克，.040莫耳)與苯偶醞(7.56克，.036莫耳)之混合物於112毫升二氯甲烷內回流19小時。混合物係用12% HCl洗滌4次、經MgSO₄乾燥、過濾、及蒸發至~9.5克棕色固體。固體在回流下溶解於495克甲醇內，然後，將~300克溶劑蒸餾出。用冰冷卻可得良好晶體。過濾並用甲醇洗滌晶體餅狀物。

實例 10

此實例例示圖9I內之化合物V(i)之製備。

2,3-二氨基甲苯(5.05克，.041莫耳)與二氮雜菲醌(7.84克，.038莫耳)之混合物於112毫升氯仿內回流29小時。所得溶液用氯仿層析下砂柱。自溶劑蒸發產物以在真空爐乾燥前可得約10克。物質出現結晶。

實例 11

此實例例示圖9(J)內之化合物V(j)之製備。

3,4-二氨基苯甲酸甲酯(7.28克，.044莫耳)與2,2'-pyridil(8.48克，.040莫耳)之混合物於140毫升二氯甲烷內回流7小時。溶液蒸發至15.7克而固體在回流下溶解於240毫升二氯甲烷

及140毫升甲醇內。在加入280毫升甲醇及蒸發~150毫升溶劑後，留下溶液靜置隔夜。收集所得固體並乾燥至9.8克。取得7.7克物質並溶解於203克甲醇與50克二氯甲烷內。蒸餾出>50毫升溶劑。晶體隔夜形成。過濾並在真空爐內乾燥。

實例 12

此實例例示圖9A內之化合物VI(a)之製備。

3,3-二胺基聯苯胺(0.4580克，2.14毫莫耳)與1,10-二氮雜菲-5,6-二酮(0.9458克，4.5毫莫耳)之混合物在85°C下於10克n-甲基吡咯烷酮與0.045毫升三氟醋酸內加熱23小時。在周圍溫度下，將氣仿裝入罐內，透過高級燒料過濾內含物，用丙酮及二乙醚洗滌，然後在90°C及真空下乾燥。

實例 13

此實例例示圖5C內之化合物II(c)之製備。

2,9-二碘-1,10-二氮雜菲(900毫克，2.08毫莫耳，根據Toyota等人，Tetrahedron Letters 1998, 39, 2697-2700製備)、3-三氟甲基苯硼酸(989毫克，5.20毫莫耳，Aldrich Chemical Company，密爾瓦基，威斯康辛州)、肆三苯膦鈹(481毫克，0.416毫莫耳，Aldrich Chemical Company)與碳酸鈉(882毫克，8.32毫莫耳)之混合物在氮氣下於水(20毫升)/甲苯(50毫升)內回流15小時。然後，分離有機層，含水層用3×25毫升氯仿萃取。組合有機層、用硫酸鈉乾燥並蒸發至乾燥狀態。藉矽膠閃蒸層析術用己烷/二氯甲烷(1:1, v:v)作為洗提物(產物 $R_f=0.25$)完成純化，以得所欲產物，藉 $^1\text{H NMR}$ >95%純度，作為淡黃色固體(560毫克，57%)。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 296

K) : δ 8.81 (s, 2H), 8.63 (d, 2H, $J=7.5$ Hz), 8.36 (d, 2H, $J=8.4$ Hz), 8.19 (d, 2H, $J=8.41$ Hz), 7.84 (s, 2H), 7.68-7.77 (m, 6H) ppm。 ^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, 296 K) δ -63.25 ppm。

使用類似程序製造化合物 II(a)、II(g)、II(h)及 II(i)。

實例 14

此實例例示圖 5B 內之化合物 II(b) 之製備。

使用如實例 13 般相同程序，但使用 3,8-二溴-1,10-二氮雜菲 (1.5 克，4.4 毫莫耳，根據 Saitoh 等人，Canadian Journal of Chemistry 1997, 75, 1336-1339 製備)、4-三氟甲基苯硼酸 (2.11 克，11.1 毫莫耳，Lancaster Chemical Company, Windham, NH)、肆三苯膦鈹 (513 毫克，0.444 毫莫耳)、碳酸鈉 (1.41 克，13.3 毫莫耳)、水 (20 毫升) 與甲苯 (100 毫升)。藉由矽膠閃蒸層析術 (二氯甲烷/甲醇，9:1, v:v) 完成純化，然後用冷甲醇洗滌產物以得白色固體 (520 毫克，25%) >95% 由 ^1H NMR 純化。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 296 K) : δ 9.46 (d, 2H, $J=2.3$ Hz), 8.45 (d, 2H, 2.3 Hz), 7.94 (s, 2H), 7.91 (d, 4H, $J=8.3$ Hz), 7.82 (d, 4H, $J=8.4$ Hz) ppm。 ^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, 296 K) δ -63.12 ppm。

實例 15

此實例例示圖 5E 內之化合物 II(e) 之製備。

使 2,9-二碘-1,10-二氮雜菲 (1.00 克，2.31 毫莫耳)、4-氟苯硼酸 (972 毫克，6.96 毫莫耳)、雙(二苯基膦基)丁烷 (92 毫克，0.23 毫莫耳，Aldrich)、醋酸鈹 (52 毫克，0.23 毫莫耳，Aldrich)、及氟化鉀 (810 毫克，13.9 毫莫耳，Aldrich) 在無水二噁烷 (100

毫升)內回流15小時，其後，在減壓下除去二噁烷，粗殘餘物如實例1般受水性加工。藉由矽膠閃蒸層析術(二氯甲烷，100%產物 $R_f=0.57$)完成純化，以得淡黃色固體(567毫克，67%) >95%由 ^1H NMR純化。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 296 K): δ 8.43 (dd, 4H, $J_{\text{HH}}=10.4$ Hz, $J_{\text{HF}}=5.5$ Hz), 8.28 (d, 2H, $J=8.4$ Hz), 7.77 (s, 2H), 7.26 (dd, 4H, $J_{\text{HH}}=9.9$ Hz, $J_{\text{HF}}=5.9$ Hz) ppm。 ^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, 296 K) δ -113.0 ppm。

實例 16

此實例例示圖5D內之化合物II(d)之製備。

使用如實例13及14般相同程序，但使用4,7-二氯-1,10-二氮雜菲(300毫克，1.20毫莫耳，根據J. Heterocyclic Chemistry 1983, 20, 681-6製備)、雙(三氟甲基)苯硼酸(0.930毫克，3.60毫莫耳，Aldrich)、雙(二苯基膦基)丁烷(154毫克，0.361毫莫耳)、醋酸鈣(81毫克，0.361毫莫耳)、碳酸鈉(0.510毫克，9.62毫莫耳)、水(5毫升)及甲苯(30毫升)，以得白色固體之所欲產物(410毫克，56%)。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 296 K): δ 9.35 (d, 2H, $J=4.49$ Hz), 8.06 (s, 2H), 8.00 (s, 4H), 7.73 (2H, s), 7.66 (d, 2H, $J=4.52$ Hz) ppm。 ^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, 296 K) δ -63.32 ppm。

實例 17

此實例例示圖5F內之化合物II(f)之製備。

使用如實例15般相同程序，但使用2,9-二氯-二氮雜菲(1.0克，4.01毫莫耳，根據Yamada等人，Bulletin of the Chemical Society of Japan 1990, 63, 2710-12製備)、3,5-雙三氟甲基苯-硼酸(2.59克，10.0毫莫耳)、雙(二苯基膦基)丁烷(171毫克，0.401

毫莫耳)、醋酸鈹(90毫克, 0.401毫莫耳)、及氟化鉀(1.40克, 24.1毫莫耳)以及無水二噁烷(100毫升)。產物係用二乙醚洗滌粗物質純化, 以得白色固體之所欲產物(345毫克, 14%)。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, 296 K): δ 8.92 (d, 4H, J_{HF}=1.46 Hz), 8.45 (d, 2H, J=8.3 Hz), 8.25 (d, 2H, J=8.5 Hz), 8.02 (s, 2H), 7.91 (s, 2H) ppm。 ¹⁹F NMR (CDCl₃, 282 MHz, 296 K) δ -63.50 ppm。

電子傳送及/或抗猝滅組合物概述於下表1。已知ET/AQ化合物A及B示於圖13。

| 化合物 | 吸收開始(nm) E1-E5 | 吸收最大 (nm) | E _{1/2} 對SCE (伏) | LUMO對真空 (eV), E1 |
|----------|-------------------|--------------|---------------------------|---------------------|
| 化合物II(b) | 382 | 318 | -1.56 | -3.28 |
| 化合物II(a) | 376 | 320 | -1.77 | -3.07 |
| 化合物II(c) | 368 | 342 | -1.68 | -3.16 |
| 化合物II(d) | 362 | 310 | -1.54 | -3.3 |
| 化合物II(e) | 372 | 342 | -1.8 | -3.04 |
| 化合物II(f) | 370 | 342 | -1.52 | -3.32 |
| 化合物V(a) | 375 | 345 | -1.5 | -3.33 |
| 化合物V(b) | 378 | 339 | -1.6 | -3.24 |
| 化合物V(c) | 400 | 385 | -1.17 | -3.67 |
| 化合物V(d) | 410 | 397 | -1.3 | -3.54 |
| 化合物V(g) | 390 | 352 | -1.29 | -3.55 |
| 化合物V(a) | -- | -- | -- | -- |
| 化合物V(e) | 405 | 369 | -1.66 | -3.18 |
| 化合物V(f) | 378 | 339 | -1.53 | -3.31 |
| 化合物V(k) | 420 | 382 | -1.35 | -3.49 |
| 化合物V(i) | 407 | 394 | -1.28 | -3.56 |
| 化合物V(h) | 385 | 343 | -1.59 | -3.25 |
| 化合物V(r) | 417 | 401 | -1.03 | -3.81 |

| | | | | |
|--------------|-----|-----|-------|-------|
| 化合物V(i) | 380 | 347 | -1.49 | -3.35 |
| 化合物V(j) | 380 | 342 | -1.22 | -3.62 |
| 化合物A DDPA | 368 | 310 | -1.85 | -2.99 |
| 化合物B DPA | 366 | 316 | -1.95 | -2.89 |

實例 18

此實例例示銥電發冷光錯合物之製備，如圖 3A 之式 I(a) 所示。

苯基吡啶配位體，2-(4-氟苯基)-5-三氟甲基吡啶

所用之一般程序敘述於 O. Lohse, P. Thevenin, E. Waldvogel Synlett, 1999, 45-48。將 200 毫升脫氣水、20 克碳酸鉀、150 毫升 1,2-二甲氧基乙烷、0.5 克 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、0.05 莫耳 2-氟-5-三氟甲基吡啶及 0.05 莫耳 4-氟苯基硼酸之混合物回流 ($80-90^\circ\text{C}$) 16-30 小時。所得反應混合物係用 300 毫升水稀釋並用 CH_2Cl_2 (2×100 毫升) 萃取。組合之有機層經 MgSO_4 乾燥，溶劑藉真空除去。液態產物係藉分級真空蒸餾純化。固態物質係自己烷再晶化。單離物質之典型純度為 $>98\%$ 。

銥錯合物：

$\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54%Ir; 508 毫克)、上述 2-(4-氟苯基)-5-三氟甲基吡啶 (2.20 克)、 AgOCOCF_3 (1.01 克) 及水 (2 毫升) 之混合物，在溫度緩慢 (30 分鐘) 到達 185°C (油浴) 時，在 N_2 之流動下強力攪拌。在 $185-190^\circ\text{C}$ 下 2 小時後，混合物固化。混合物冷卻至室溫。固體用二氯甲烷萃取，直到萃取物脫色為止。組合之二氯甲烷溶液透過短砂柱過濾並蒸發。在甲醇 (50 毫升) 加入殘餘物後，燒瓶保持在 -10°C 下隔夜。分離參-環狀金屬

化錯合物之黃色沉澱物，化合物b，用甲醇洗滌及在真空下乾燥。產率：1.07克(82%)。錯合物之X-射線品質晶體係藉緩慢冷卻其溫和溶液於1,2-二氯乙烷內獲得。

使用類似程序製造銨錯合物I(c)。

實例 19

此實例例示銨電發冷光錯合物之製備，如圖3D之式I(d)所示。

配位體，2-(2-噁吩基)-5-(三氟甲基)吡啶

使2-噁吩基硼酸(Lancaster Synthesis, Inc., 1.00克, 7.81毫莫耳)、2-氯-5-三氟甲基吡啶(Adrich Chemical Co., 1.417克, 7.81毫莫耳)、肆三苯膦鉀(0)(Adrich, 451毫克, 0.391毫莫耳)、碳酸鉀(EM Science, 3.24克, 23.4毫莫耳)、水(20毫升)及二甲氧基乙烷(Adrich, 20毫升)在回流及N₂下攪拌20小時，其後，混合物冷卻至室溫並分離有機及含水層。含水層用3×50毫升二乙醚萃取，而組合之有機餾份用硫酸鈉乾燥、過濾、及將過濾物蒸發成乾燥狀態。粗產物係藉矽膠閃蒸層析術用CH₂Cl₂/己烷(1:1)作為洗提物(產物R_f=0.5)純化，以得白色結晶固體作為產物(產率=5.2克, 73%單離產率)。

¹H NMR (CDCl₃, 296 K, 300 MHz): δ = 7.73-7.57 (2H, m), 7.55 (1H, d, J=8.5 Hz), 7.34 (1H, d, J=4.8 Hz), 6.88 (1H, d, J=4.8 Hz) ppm。

¹⁹F NMR (CDCl₃, 296 K, 282 MHz) δ = -62.78 ppm。

中間橋接二聚合物，

[IrCl{2-(2-噁吩基)-5-(三氟甲基)吡啶}2]2:

使上述2-(2-噁吩基)-5-(三氟甲基)吡啶(555毫克, 2.42毫莫

耳)、三氯化銦(Strem Chemicals, 401毫克, 1.13毫莫耳)、2-乙氧基乙醇(Adrich Chemical Co., 10毫升)及水(1毫升)在氮氣下回流15小時, 其後, 使反應冷卻至室溫。所得沉澱的產物係藉過濾收集、用己烷洗滌及在真空下乾燥以得575毫克(37%)紅橘色固體之產物。 ^1H NMR (CDCl_3 , 296 K, 300 MHz): $\delta = 9.30$ (4H, d, $J=1.5$ Hz), 7.80 (4H, dd, $J=2.0$ Hz及8.5 Hz), 7.59 (4H, d, $J=8.5$ Hz), 7.21 (8H, d, $J=4.8$ Hz), 5.81 (d, 4H, $J=4.9$ Hz)。 ^{19}F NMR (CDCl_3 , 296 K, 282 MHz) $\delta = -62.07$ ppm。

銦錯合物 $[\text{Ir}\{2-(2\text{-噻吩基})\text{-5-(三氟甲基)吡啶}\}_3]$:

將上述 $[\text{IrCl}\{2-(2\text{-噻吩基})\text{-5-(三氟甲基)吡啶}\}_2]_2$ (100毫克, 0.073毫莫耳)、實例1之2-(2-噻吩基)-5-(三氟甲基)吡啶(201毫克, 0.88毫莫耳)及三氟醋酸銦(Adrich, 40毫克, 0.18毫莫耳)組合, 並在170-180°C及氮氣下攪拌10分鐘。然後, 使混合物冷卻至室溫, 將其再溶解於最低量之二氯甲烷內。溶液通過使用二氯甲烷/己烷(1:1)作為洗提溶劑之矽膠柱。收集自柱向下之第一紅橘色餾份(產物 $R_f=0.5$)並蒸發至乾燥狀態。殘餘物懸浮於己烷內, 過濾沉澱的產物並用過量己烷洗滌以除去任何殘餘2-(2-噻吩基)-5-(三氟甲基)吡啶, 以得紅橘色固體之產物。單離產率 50毫克(39%)。 ^1H NMR (CDCl_3 , 296 K, 300 MHz): $\delta = 7.73\text{-}7.57$ (6H, m), 7.55 (3H, d, $J=8.5$ Hz), 7.34 (3H, d, $J=4.8$ Hz), 6.88 (3H, d, $J=4.8$ Hz)。 ^{19}F NMR (CDCl_3 , 296 K, 282 MHz) $\delta = -62.78$ ppm。

實例 20

此實例例示 OLEDs 使用本發明之電荷傳送組合物之形成。

包含孔傳送層 (HT層)、電發冷光層 (EL層) 及至少一層電子傳送及/或抗猝滅層 (ET/AQ層) 之薄膜 OLED 裝置係藉熱蒸發技術製造。對所有薄膜沉積之基本真空範圍為 10^{-6} 托爾。沉積室可沉積 5 種不同薄膜而不需要停止真空。

使用 Thin Film Device 公司生產之帶紋氧化銦錫 (ITO) 塗佈的玻璃基材。此等 ITO's 係以塗佈有 1400 埃 ITO 塗膜之 Corning 1737 玻璃為主，片材電阻為 30 歐姆/平方及 80% 光傳輸率。然後，在水性清潔劑溶液中以超音波清潔帶紋 ITO 基材。然後，基材用蒸餾水、接著異丙醇沖洗，然後在甲苯蒸汽內脫氣 ~3 小時。

然後，將帶紋 ITO 基材裝入真空室內，將室向下泵抽至 10^{-6} 托爾。進一步使用氧電漿清潔基材約 5-10 分鐘。清潔後，多層薄膜藉熱蒸發按序沉積在基材上。最後，Al 或 LiF 及 Al 之帶紋金屬電極透過罩沉積。薄膜之厚度在沉積時使用石英晶體監視器 (Sycon STC-200) 測定。實例中所述之所有薄膜厚度為標稱，假定沉積物質之密度成為一種而計算。然後，完成之 OLED 裝置自真空室取出，直接特性化而不用包膠。

OLED 樣品係藉測定其 (1) 電流-電壓 (I-V) 曲線，(2) 電發冷光輻射對電壓，及 (3) 電發冷光光譜對電壓。所用之裝置 200 顯示於圖 14。OLED 樣品 220 之 I-V 曲線係用 Keithley 源-測量單元型號 237, 280 測定。電發冷光輻射 (單元為 Cd/m^2) 對電壓係用 Minolta LS-110 發冷光量尺 210 測定，而電壓則使用 Keithley SMU 掃描。電發冷光光譜係使用一對透鏡 230，透過電子遮光器 240，透過光譜儀 250 分散而收集光，然後用二極管列陣

檢測器 260 測定。所有三種測定皆同時進行並由電腦 270 控制。裝置在某種電壓下之效率係藉 LED 之電發冷光輻射除以進行裝置所需之電流密度測定。單元為 cd/A。

根據 Appl. Phys. Lett., 1999, 75, 4 之程序製造銦化合物 XII(b)。不同銦錯合物具有下表 2 所提供之特性。

| EL 化合物 | $E_{1/2}$ 對 SCE, 伏 | HOMO 對真空 (eV), E4 | $E_{1/2}$ 對 SCE, 伏 | 吸收開始 (nm); E2-E4 | LUMO 對真空 (eV), E2 |
|--------|--------------------|-------------------|--------------------|------------------|-------------------|
| I(a) | 1.23 | -6.07 | -1.68 | 510 | -3.64 - |
| I(b) | 0.72 | -5.56 | -2.21 | 511 | -3.13 |
| I(c) | 1.17 | -6.01 | -1.62 | 539.5 | -3.71 |
| I(d) | 1.05 | -5.89 | -1.74 | 571 | -3.72 |

裝置層及厚度之概述提供於表 3。在所有情況下，陽極為 ITO，如上所述，HT 層為 MPMP，陰極為具有厚度範圍為 600-800 埃之 Al。在有些情況下，第二 ET 層 150 存在。此層如所示包含參(8-羥基喹諾基)鋁(III)，Alq，或雙(2-甲基-8-喹啉諾基)(對-苯基-苯酚基)鋁(III)，BAIq。

亦製備裝置中未使用 ET/AQ 層之比較例 a-d。此等比較例證實必須使用 ET/AQ 層以達到良好裝置性能。

比較例 a2 使用苯酮作為 ET/AQ 層，其產生極差裝置性能。苯酮為白色並具有大於 EL 化合物 I(a) 之帶隙，其為黃色。此實例證實在 ET/AQ 層內使用較大帶隙物質以阻擋能量轉移會不夠。

比較例 a3 及 a4 使用化合物 I(c) 作為 ET/AQ 層，以及 AIQ 或 BAIQ 作為第二電子傳送層。可得相當良好裝置性能，但是化合物 I(c) 為橘色，其具有小於化合物 I(a) 之帶隙，其為黃

色。

| 表 3 | | | | |
|----------|-------|-------------|--------------|---------|
| 様品 | HT, Å | EL, Å | ET/AQ, Å | ET, Å |
| 比較性 a | 523 | I(a) 520 | | |
| 9-1 | 506 | I(a) 430 | II(b) 405 | |
| 9-2 | 507 | I(b) 407 | 化合物A 408 | |
| 9-3 | 507 | I(a) 405 | 化合物B 407 | |
| 9-4 | 505 | I(a) 404 | II(a) 305 | |
| 9-5 | 515 | I(a) 407 | II(c) 409 | |
| 9-6 | 508 | I(a) 411 | II(h) 416 | |
| 9-7 | 510 | I(a) 408 | II(i) 412 | |
| 9-8 | 516 | I(a) 419 | II(d) 406 | |
| 9-9 | 512 | I(a) 434 | II(g) 415 | |
| 9-10 | 505 | I(a) 415 | II(e) 432 | |
| 9-11 | 514 | I(a) 402 | II(f) 431 | |
| 9-12 | 545 | I(a) 403 | V(a) 430 | Alq 430 |
| 9-13 | 508 | I(a) 625 | V(b) 425 | |
| 9-14 | 509 | I(a) 413 | V(c) 416 | |

| | | | | |
|-----------|-----|-------------|--------------|----------|
| 9-15 | 578 | I(a) 411 | V(d) 381 | |
| 9-16 | 549 | I(a) 425 | V(g) 423 | |
| 9-17 | 533 | I(a) 417 | VI(a) 411 | |
| 9-18 | 527 | I(a) 418 | V(e) 418 | |
| 9-19 | 502 | I(a) 403 | V(f) 106 | Alq 303 |
| 9-20 | 505 | I(a) 412 | V(k) 439 | |
| 9-21 | 514 | I(a) 416 | V(i) 408 | |
| 9-22 | 513 | I(a) 409 | V(h) 414 | |
| 9-23 | 515 | I(a) 500 | V(r) 410 | |
| 9-24 | 516 | I(a) 409 | V(l) 432 | |
| 9-25 | 504 | I(a) 412 | V(j) 402 | |
| 比較性 a2 | 507 | I(a) 409 | 苯酮 408 | |
| 比較性 a3 | 519 | I(a) 411 | I(c) 110 | Alq 309 |
| 比較性 a4 | 507 | I(a) 413 | I(c) 105 | BAIq 308 |
| 比較性 b | 531 | I(b) 500 | | |
| 9-26 | 512 | I(b) 410 | 化合物A 406 | |
| 9-27 | 523 | I(b) 402 | 化合物B 416 | |

| | | | | |
|----------|-----|-------------|--------------|---------|
| 比較性 c | 510 | I(c) 532 | | |
| 9-28 | 512 | I(c) 415 | II(g) 414 | |
| 9-29 | 516 | I(c) 401 | II(b) 408 | |
| 9-30 | 512 | I(c) 413 | 化合物B 407 | |
| 9-31 | 545 | I(c) 462 | 化合物A 111 | Alq 319 |
| 9-32 | 506 | I(c) 403 | II(d) 472 | |
| 9-33 | 503 | I(c) 404 | 化合物A 406 | |
| 比較性 d | 511 | I(d) 508 | | |
| 9-34 | 504 | I(d) 411 | 化合物B 418 | |
| 9-35 | 511 | I(d) 418 | II(d) 407 | |
| 9-36 | 512 | I(d) 404 | II(g) 402 | |
| 9-37 | 509 | I(d) 409 | II(b) 409 | |
| 9-38 | 516 | I(d) 411 | II(a) 406 | |

裝置如上述般試驗，其結果示於下表4。

| 表 4 | | | |
|----------|---------------------------|--------------|--------------|
| 樣品 | 光峰輻射 cd/m ² | 尖峰效率 cd/A | 大約尖峰波長 nm |
| 比較性 a | 4 在21 V | 0.01 | 525 |
| 9-1 | 3500 在19 V | 17 | 525 |
| 9-2 | 3000 在22 V | 10 | 525 |
| 9-3 | 4500 在19 V | 20 | 525 |
| 9-4 | 3500 在20 V | 11 | 525 |
| 9-5 | 1200 在25 V | 6 | 525 |
| 9-6 | 1900 在24 V | 8 | 525 |
| 9-7 | 1600 在28 V | 8.5 | 525 |
| 9-8 | 2200 在25 V | 16 | 525 |
| 9-9 | 400 在21 V | 11 | 525 |
| 9-10 | 1000 在23 V | 6 | 525 |
| 9-11 | 900 在27 V | 8.5 | 525 |
| 9-12 | 2300 在20 V | 5.4 | 525 |
| 9-13 | 2700 在27 V | 10 | 525 |

| | | | |
|-----------|---------------|------|-----|
| 9-14 | 400 在15 V | 10 | 525 |
| 9-15 | 90 在22 V | 4.4 | 525 |
| 9-16 | 2000 在23 V | 13 | 525 |
| 9-17 | 80 在20 V | 0.01 | 525 |
| 9-18 | 200 在22 V | 1.1 | 525 |
| 9-19 | 7000 在15 V | 30 | 525 |
| 9-20 | 1600 在22 V | 11 | 525 |
| 9-21 | 300 在19 V | 2.6 | 525 |
| 9-22 | 1200 在20 V | 9.5 | 525 |
| 9-23 | 220 在26 V | 2.6 | 525 |
| 9-24 | 100 在22 V | 1.2 | 522 |
| 9-25 | 180 在25 V | 8.5 | 525 |
| 比較性 a2 | 16 在21 V | 0.2 | 525 |
| 比較性 a3 | 3000 在22 V | 7 | 525 |
| 比較性 a4 | 750 在22 V | 7 | 525 |
| 比較性 b | 160 在20 V | 0.1 | 522 |
| 9-26 | 700 在24 V | 4 | 522 |

| | | | |
|----------|---------------|-------|-----|
| 9-27 | 130 在24 V | 1.8 | 522 |
| 比較性 c | 30 在15 V | 0.1 | 560 |
| 9-28 | 2400 在23 V | 13 | 560 |
| 9-29 | 1400 在20 V | 6.5 | 560 |
| 9-30 | 2200 在18 V | 5.8 | 560 |
| 9-31 | 510 在20 V | 2.2 | 560 |
| 9-32 | 1700 在22 V | 10 | 560 |
| 9-33 | 2000 在27 V | 5 | 560 |
| 比較性 d | 0.1 在20 V | 0.015 | |
| 9-34 | 190 在26 V | 1.5 | 570 |
| 9-35 | 30 在26 V | 1.1 | 570 |
| 9-36 | 200 在24 V | 2 | 570 |
| 9-37 | 50 在25 V | 0.8 | 570 |
| 9-38 | 430 在25 V | 2.5 | 570 |

尖峰效率為電發冷光化合物於裝置內之值之最佳指示。其提供多少電子必須輸入裝置以使某種數目之光子離開(輻射)之測定。其為基本上重要的數值，其反映發光物質之固有效率。實際應用亦重要，因為較高效率意指需要較

少電子達到相同輻射，其進而意指較低電力耗損。較高效率裝置亦傾向具有較長使用壽命，因為較高比例之注射的電子轉化成光子，取代產生熱或造成不宜化學副作用。

由表4之比較例可知，無ET/AQ層製成之裝置具有較使用ET/AQ層製成之裝置低得多的電發冷光效率。此外，關於規定感光物質，可得具有不同ET/AQ物質之不同裝置效率，雖然所有此等ET/AQ物質具有大於發冷光激子之能量之帶隙。此顯示為了防止發冷光激子之猝滅，其不足以阻擋能量轉移過程。電子轉移過程亦必須被阻擋。此藉由準則1-4所概述之方法完成。因此，為了獲得最大電發冷光效率，存在有至少一種最適匹配的ET/AQ物質供各不同電發冷光物質，如表4所示。

例如，電發冷光效率對ET/AQ化合物之LUMO能量之依附性繪製於圖15及圖16分別供發射器I(c)及I(d)。關於各感光物質，效率對所用之ET/AQ化合物極敏感，最適ET/AQ化合物可藉調整ET/AQ LUMO能量發現。圖17繪製最佳ET/AQ化合物供所有本文研究之發射器。可知，在ET/AQ化合物之LUMO與發射器之LUMO之間有一般相互關係而在實驗不確定性內。當發射器LUMO能量減少時，在最佳ET/AQ物質之LUMO能量方面有對應減少。圖18繪製最佳ET/AQ化合物(y)之LUMO對對應發射器(x)之LUMO。數據可大致配合 $y=2(\pm 0.1)+0.273 \cdot x$ 之線性等式。

【圖式之簡單說明】

圖1為發光二極體(LED)之概略圖表。

圖 2 為 LED 內之能量準位之概略圖表。

圖 3A 至 3E 顯示電發光銦錯合物之式 I(a) 至 I(e)。

圖 4 顯示電子傳送組合物之式 II。

圖 5A 至 5I 顯示電子傳送組合物之式 II(a) 至 II(i)。

圖 6A 至 6B 顯示電子傳送組合物之式 III(a) 至 III(b)。

圖 7A 至 7H 顯示多配位基連結基之式 IV(a) 至 IV(h)。

圖 8 顯示電子傳送組合物之式 IV。

圖 9A 至 9AG 顯示電子傳送組合物之式 IV(a) 至 IV(ag)。

圖 10 顯示電子傳送組合物之式 VI。

圖 11A 至 11K 顯示電子傳送組合物之式 VI(a) 至 VI(k)。

圖 12 顯示電子傳送組合物之式 VII。

圖 13A 至 13B 顯示已知電子傳送組合物之式。

圖 14 為 LED 試驗裝置之概略圖表。

圖 15 為使用銦錯合物 (a) 之裝置之 EL 效率之圖表。

圖 16 為使用銦錯合物 (b) 之裝置之 EL 效率之圖表。

圖 17 為顯示最佳 ET/AQ 組合物供不同銦錯合物發射體之圖表。

圖 18 為銦錯合物發射體之 LUMO 對 ET/AQ 組合物之 LUMO 之圖表。

【圖式代表符號說明】

- 100 裝置
- 110 陽極層
- 120 孔傳送物質之層
- 130 感光層

- 140 電子傳送及/或抗猝滅物質之層
- 160 陰極層
- 210 minolta LS-110發冷光量尺
- 220 OLED樣品
- 230 透鏡
- 240 電子遮光器
- 250 光譜儀
- 260 二極體列陣檢測器
- 270 電腦

伍、中文發明摘要：

本發明係關於一種包含陽極、陰極及感光層之感光裝置，該裝置進一步包含可使感光層之電子轉移猝滅及能量轉移猝滅降至最低之電子傳送及/或抗猝滅層。

陸、英文發明摘要：

The present invention is directed to a photoactive device comprising an anode, a cathode, and a photoactive layer, which device further comprises an electron transport and/or anti-quenching layer which minimizes both electron transfer quenching and energy transfer quenching of the photoactive layer.

拾、申請專利範圍：

1. 一種感光電子裝置，包括：

(a) 陽極；

(b) 陰極，該陰極具有功函數能量準位 E_3 ；

(c) 定位於該陽極與該陰極間之感光層，該感光層包含過渡金屬之環金屬化錯合物，該環金屬化錯合物具有 LUMO 能量準位 E_2 及 HOMO 能量準位 E_4 ；及

(d) 定位於該陰極與該感光層間之電子傳送及/或抗猝滅層，該電子傳送及/或抗猝滅層具有 LUMO 能量準位 E_1 及 HOMO 能量準位 E_5 ，

但其限制條件為：

(1) $E_1 - E_3 < 1V$ ，

(2) $E_1 - E_2 > -1V$ ，及

(3) $E_4 - E_5 > -1V$ 。

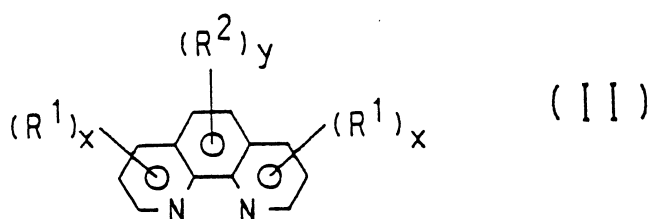
2. 如申請專利範圍第 1 項之裝置，其中 $E_1 - E_2 > 0$ 。

3. 如申請專利範圍第 1 項之裝置，其中 $E_4 - E_5 > 0$ 。

4. 如申請專利範圍第 1 項之裝置，其中該電子傳送及/或抗猝滅層具有電子可動性為至少 $10^{-7} \text{cm}^2 / (V \cdot \text{sec})$ 。

5. 如申請專利範圍第 1 項之裝置，其中該電子傳送及/或抗猝滅層包含二氮雜菲衍生物。

6. 如申請專利範圍第 5 項之裝置，其中該二氮雜菲衍生物具有式 II



其中：

R^1 及 R^2 在每次出現為相同或不同並選自H、F、Cl、Br、
烷基、雜烷基、烯基、炔基、芳基、雜芳基、 $C_nH_aF_b$ 、
 $OC_nH_aF_b$ 、 $C_6H_cF_d$ 、及 $OC_6H_cF_d$ ；

a、b、c、及d為0或整數，使 $a+b=2n+1$ ，及 $c+d=5$ ，

n為整數；

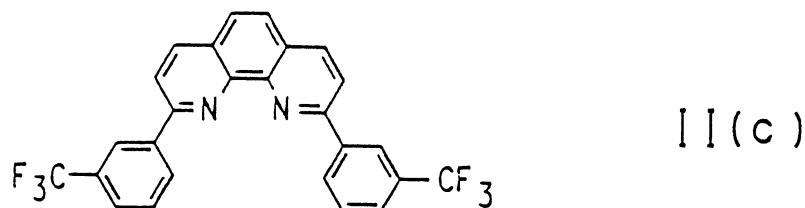
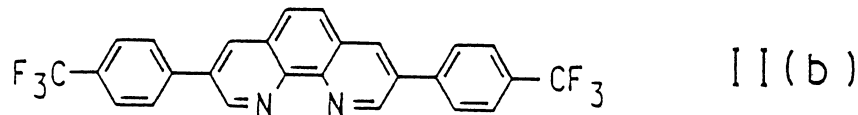
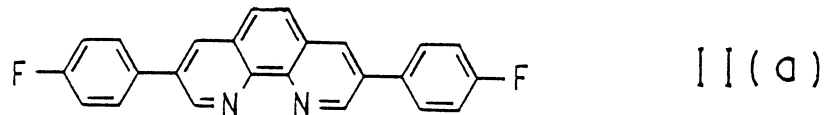
x為0或1至3之整數；及

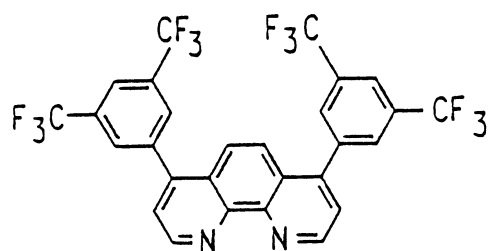
y為0、1或2；

但其限制條件為，在選自F、 $C_nH_aF_b$ 、 $OC_nH_aF_b$ 、 $C_6H_cF_d$ 、
及 $OC_6H_cF_d$ 之芳香族基上具有至少一個取代基。

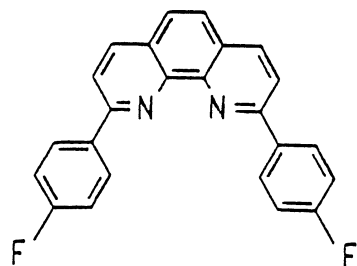
7. 如申請專利範圍第6項之裝置，其中n為1至12之整數。

8. 如申請專利範圍第5項之裝置，其中二氮雜菲衍生物係選
自式II(a)至II(i)

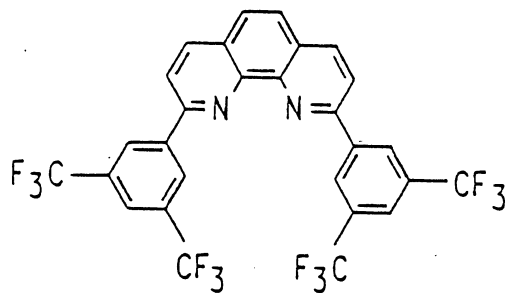




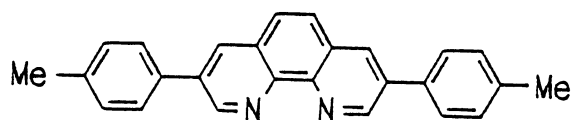
II(d)



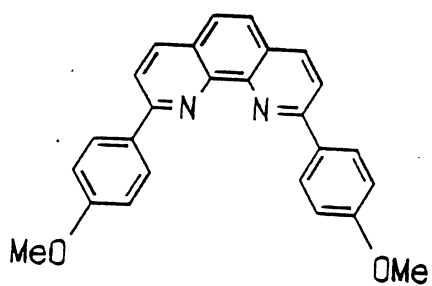
II(e)



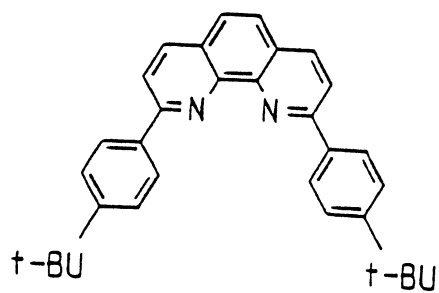
II(f)



II(g)

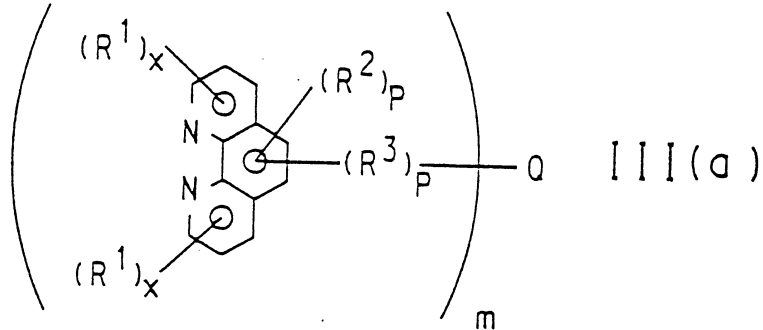


II(h)



II(i)

9. 如申請專利範圍第5項之裝置，其中二氮雜菲衍生物具有式 III(a)



其中：

R^1 及 R^2 在每次出現為相同或不同並選自H、F、Cl、Br、烷基、雜烷基、烯基、炔基、芳基、雜芳基、 $C_nH_aF_b$ 、 $OC_nH_aF_b$ 、 $C_6H_cF_d$ 、及 $OC_6H_cF_d$ ；

R^3 在每次出現為相同或不同並選自單鍵及一選自伸烷基、雜伸烷基、伸芳基、雜伸芳基、伸芳基伸烷基、及雜伸芳基伸烷基之基團；

Q選自單鍵及多價基團；

m為等於至少2之整數；

p為0或1；

及

x為0或1至3之整數。

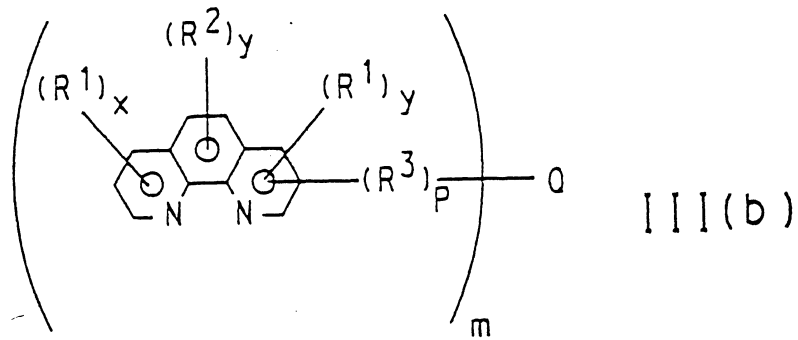
10. 如申請專利範圍第9項之裝置，其中：

m為2至10之整數；

n為1至12之整數；及

但其限制為當Q為單鍵時，p為0。

11. 如申請專利範圍第5項之裝置，其中二氮雜菲衍生物具有式 III(b)



其中：

R^1 及 R^2 在每次出現為相同或不同並選自H、F、Cl、Br、
烷基、雜烷基、烯基、炔基、芳基、雜芳基、 $C_nH_aF_b$ 、
 $OC_nH_aF_b$ 、 $C_6H_cF_d$ 、及 $OC_6H_cF_d$ ；

R^3 在每次出現為相同或不同並選自單鍵及一選自伸烷
基、雜伸烷基、伸芳基、雜伸芳基、伸芳基伸烷基、
及雜伸芳基伸烷基之基團；

Q選自單鍵及多價基團；

m為等於至少2之整數；

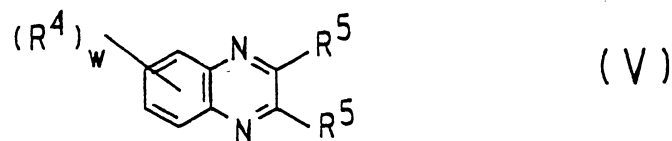
p為0或1；

及

x為0或1至3之整數。

12. 如申請專利範圍第1項之裝置，其中電子傳送及/或抗猝
滅層包含喹喏啉衍生物。

13. 如申請專利範圍第12項之裝置，其中喹喏啉衍生物具有
式V，

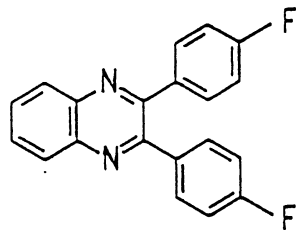


其中：

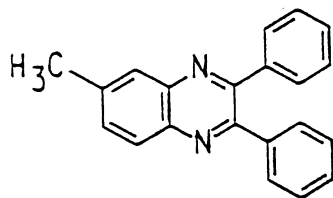
R^4 及 R^5 在每次出現為相同或不同並選自H、F、Cl、Br、

烷基、雜烷基、烯基、炔基、芳基、雜芳基、伸烷基芳基、烯基芳基、炔基芳基、伸烷基雜芳基、烯基雜芳基、炔基雜芳基、 $C_nH_aF_b$ 、 $OC_nH_aF_b$ 、 $C_6H_cF_d$ 、及 $OC_6H_cF_d$ ，或 R^5 二者一起可構成伸芳基或雜伸芳基；
 a 、 b 、 c 、及 d 為 0 或 整數，使 $a+b=2n+1$ ，及 $c+d=5$ ；
 n 為 整數；及
 w 為 0 或 1 至 4 之 整數。

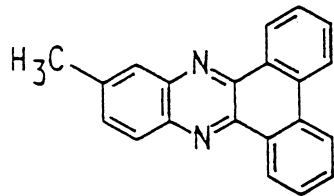
14. 如申請專利範圍第 13 項之裝置，其中 n 為 1 至 12 之 整數。
 15. 如申請專利範圍第 12 項之裝置，其中喹喏啉衍生物係選自式 V(a)、V(b)、V(d) 至 V(i) 及 V(k) 至 V(ag)



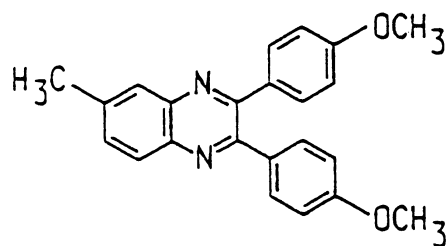
V(a)



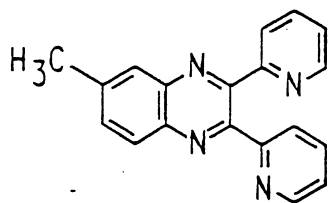
V(b)



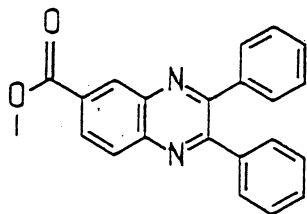
V(d)



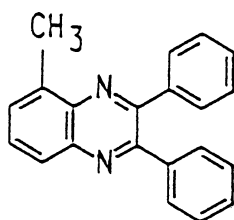
V(e)



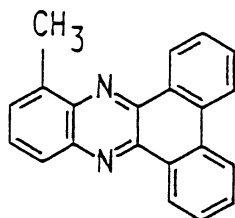
V(f)



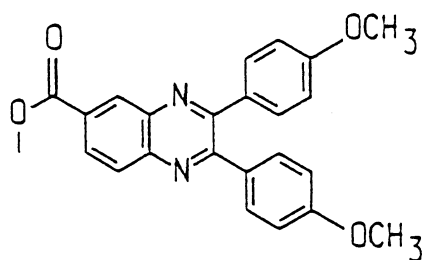
g



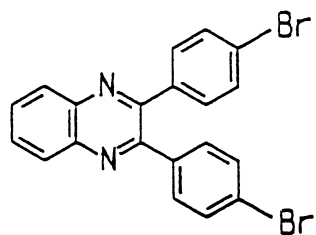
h



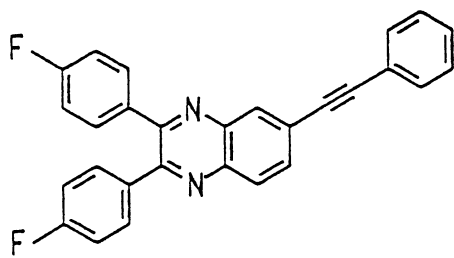
i



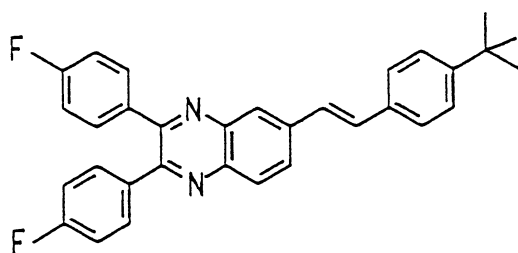
V(k)



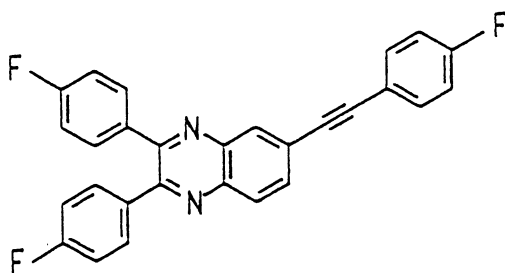
V(l)



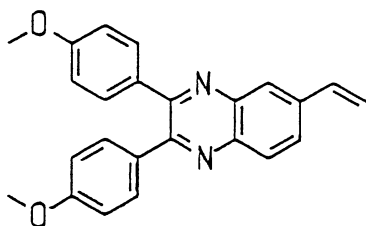
V(m)



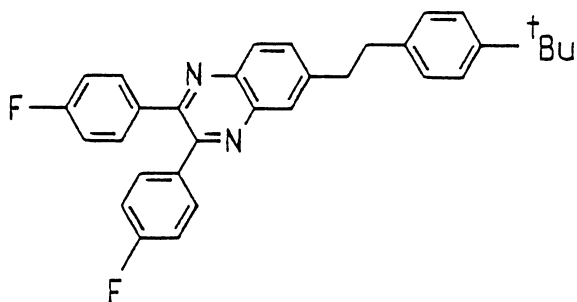
V(n)



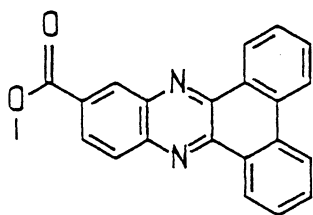
V(o)



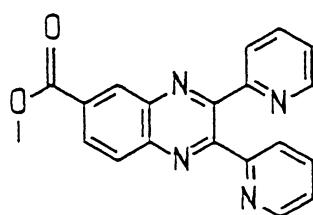
V(p)



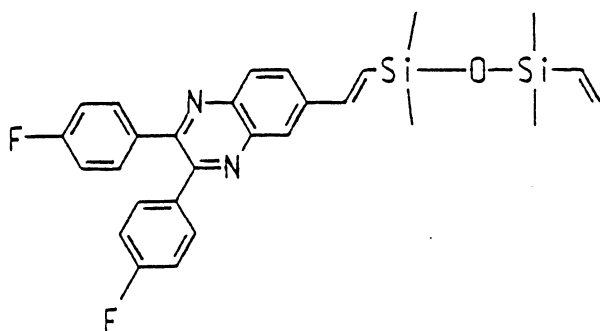
V(q)



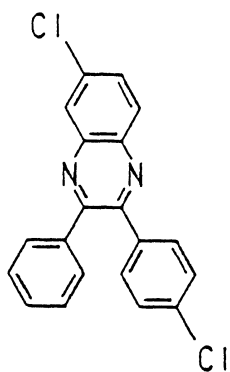
V(r)



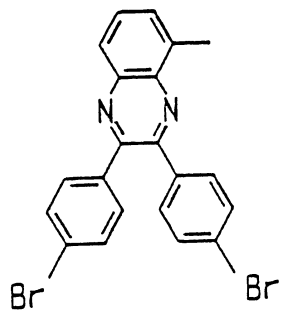
V(s)



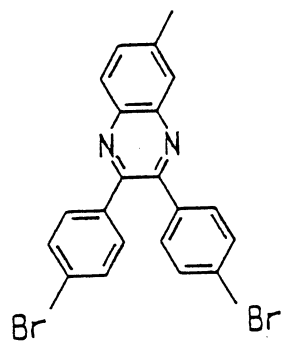
V(t)



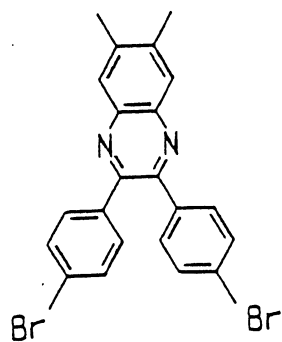
V(u)



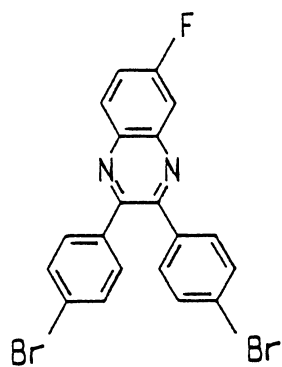
V(v)



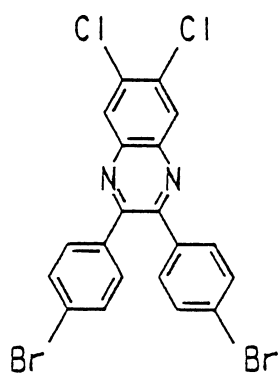
V(w)



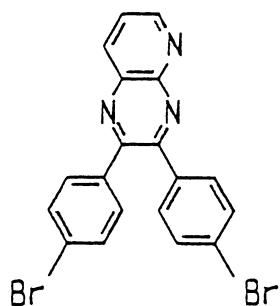
V(x)



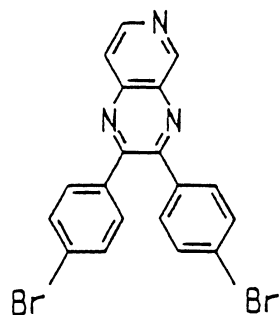
V(y)



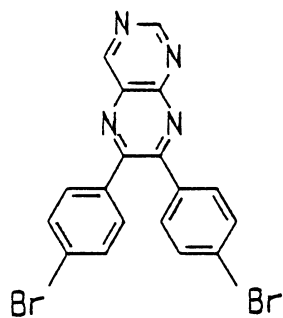
V(z)



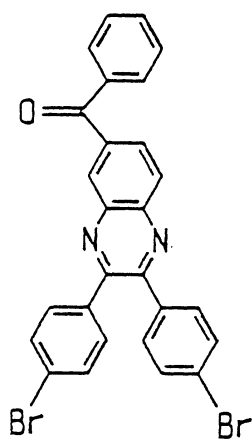
V(aa)



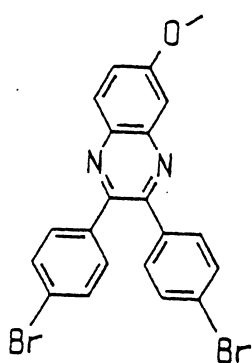
V(ab)



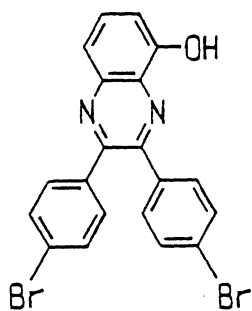
V(ac)



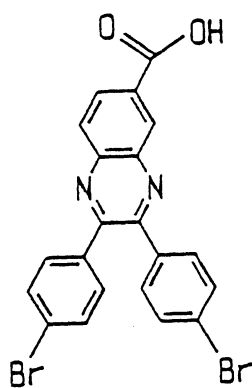
V(ad)



V(ae)

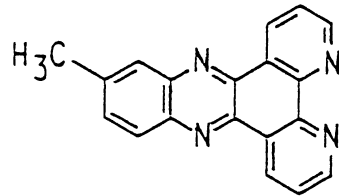


V(af)

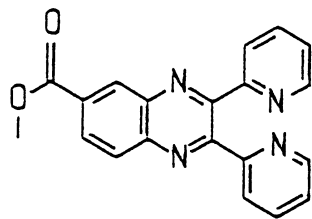


V(ag)

16. 如申請專利範圍第12項之裝置，其中喹喏啉衍生物係選自式V(c)及V(j)

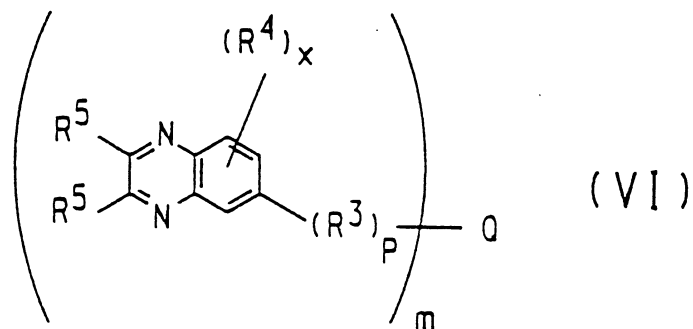


V(c)



V(j).

17. 如申請專利範圍第12項之裝置，其中喹喏啉衍生物具有式VI



其中：

R^4 及 R^5 在每次出現為相同或不同並選自H、F、Cl、Br、烷基、雜烷基、烯基、炔基、芳基、雜芳基、伸烷基芳基、烯基芳基、炔基芳基、伸烷基雜芳基、烯基雜芳基、炔基雜芳基、 $C_nH_aF_b$ 、 $OC_nH_aF_b$ 、 $C_6H_cF_d$ 、及 $OC_6H_cF_d$ ，或 R^5 二者一起可構成伸芳基或雜伸芳基；

R^3 在每次出現為相同或不同並選自單鍵及一選自伸烷基、雜伸烷基、伸芳基、雜伸芳基、伸芳基伸烷基、及雜伸芳基伸烷基之基團；

Q選自單鍵及多價基團；

a、b、c、及d為0或整數，使 $a+b=2n+1$ ，及 $c+d=5$ ；

m為等於至少2之整數；

n為整數；及

p為0或1。

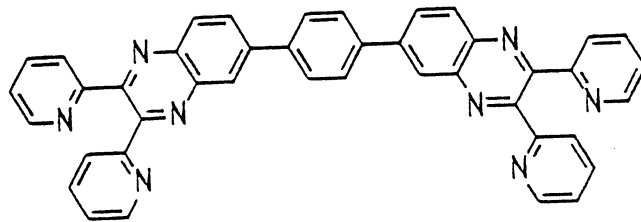
18.如申請專利範圍第17項之裝置，其中：

m為2至10之整數；

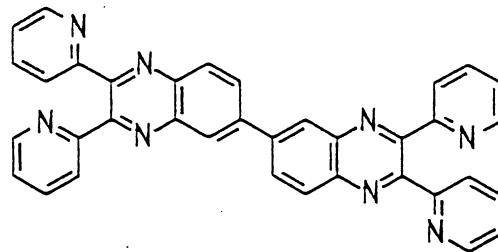
n為1至12之整數；及

p為0。

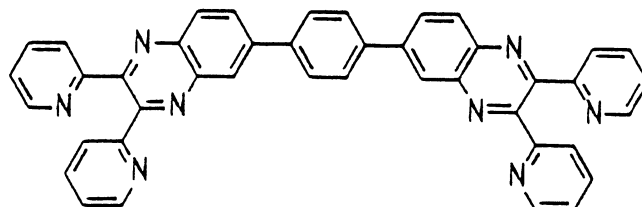
19.如申請專利範圍第12項之裝置，其中喹喏啉衍生物係選自式VI(b)至VI(g)及VI(i)至VI(k)



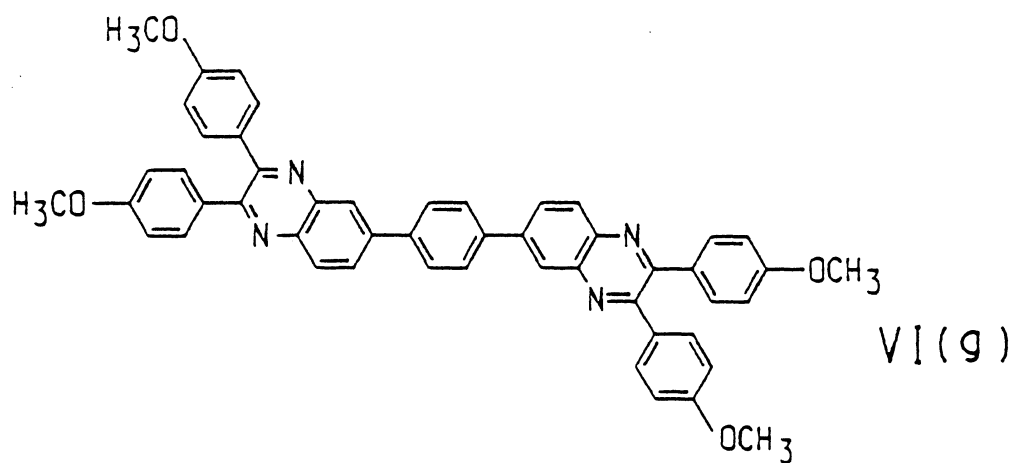
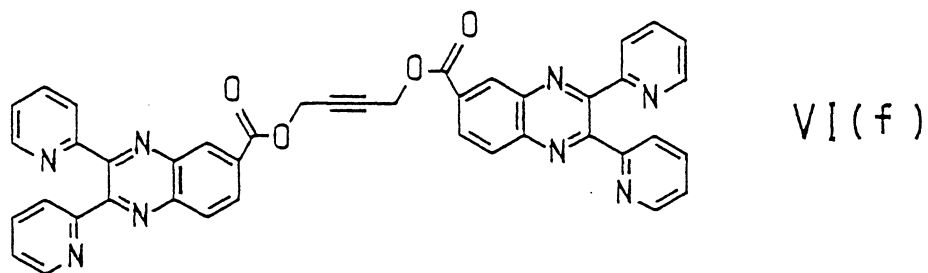
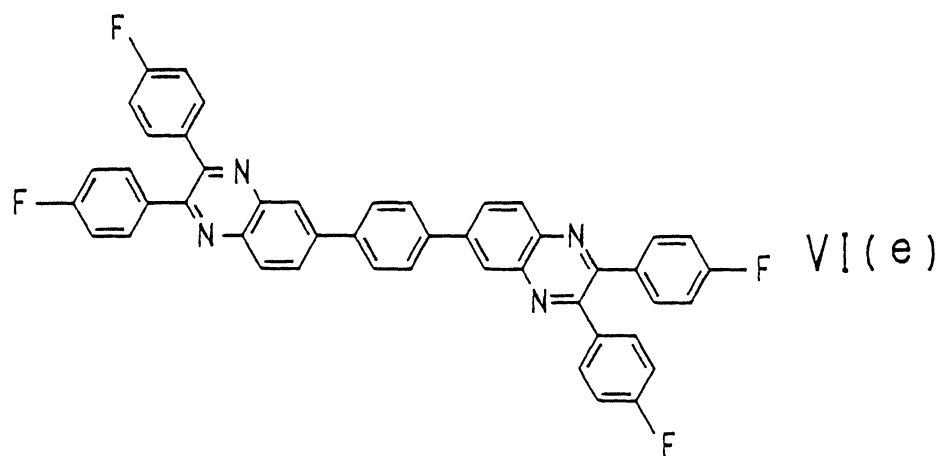
VI(b)

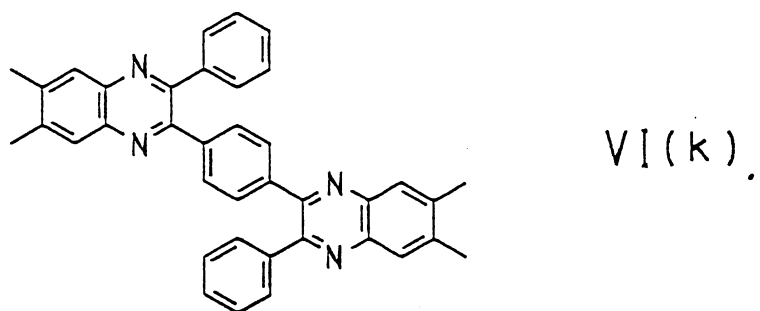
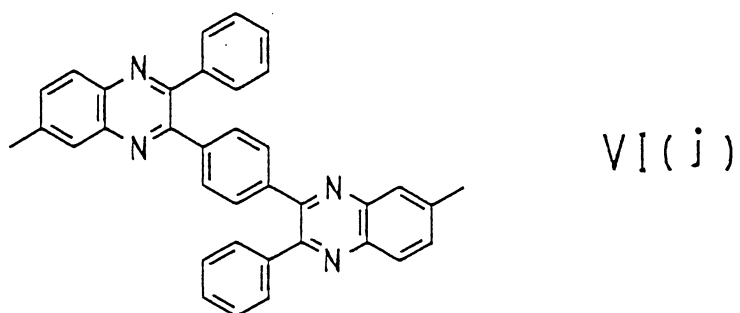
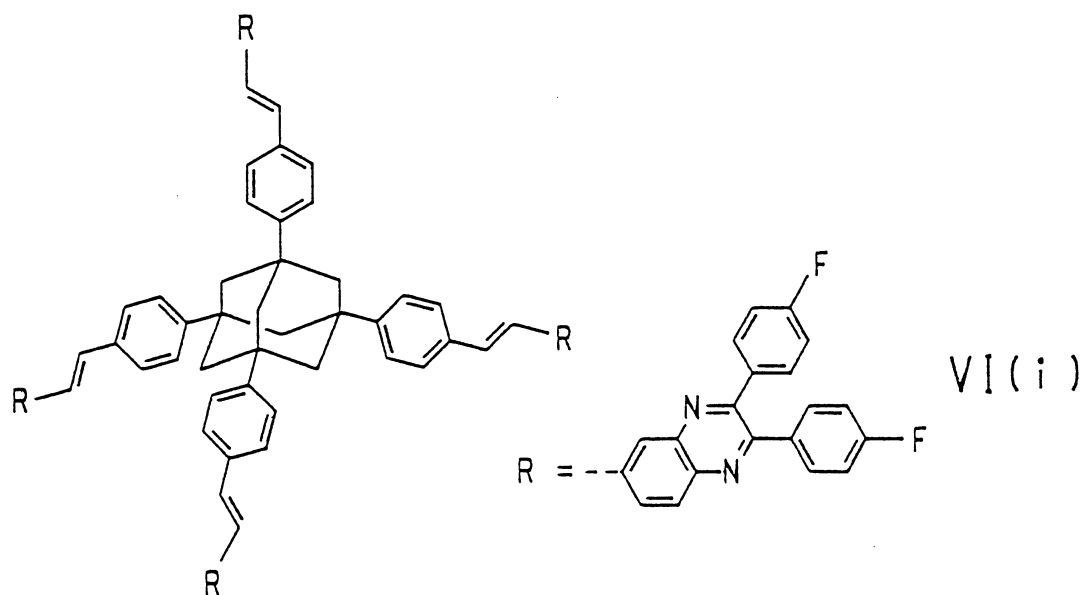


VI(c)

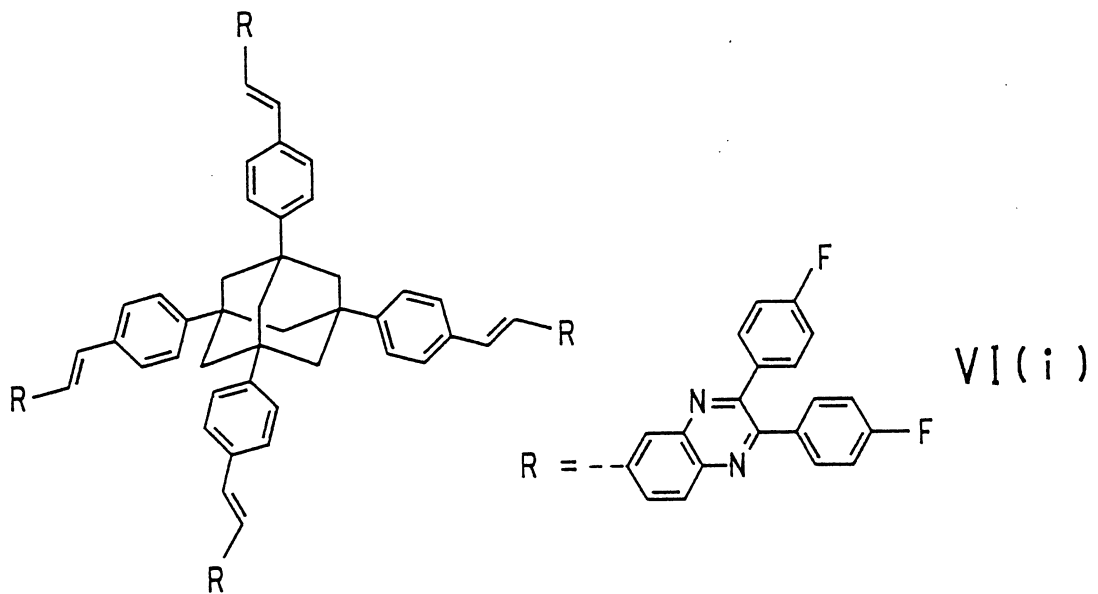
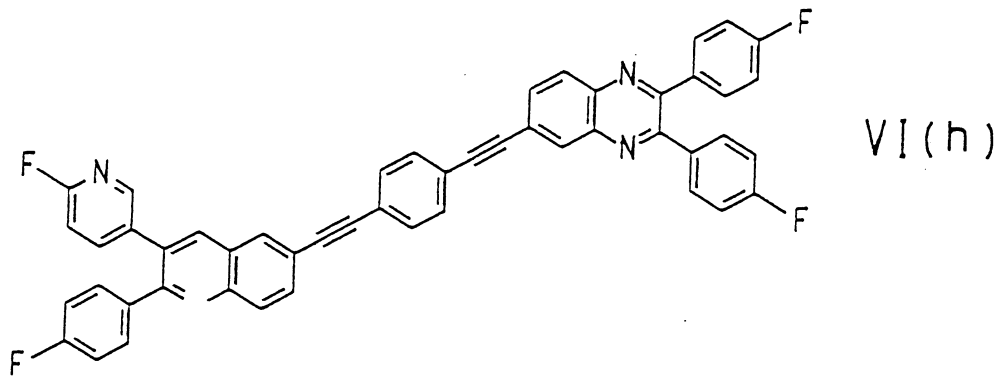
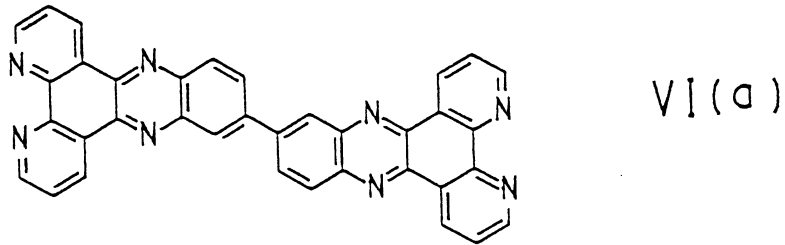


VI(d)

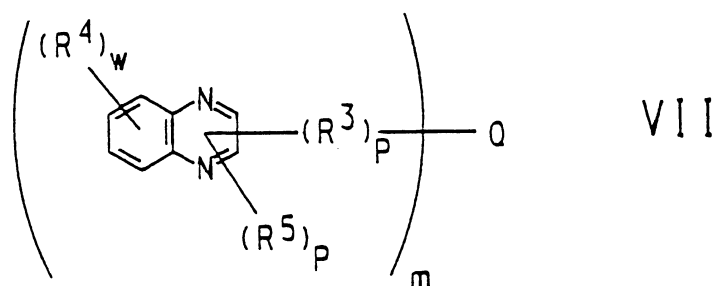




20. 如申請專利範圍第12項之裝置，其中喹啉衍生物係選自式 VI(a)、VI(h) 及 VI(i)



21. 如申請專利範圍第12項之裝置，其中喹啉衍生物具有式 VII



其中：

R^4 及 R^5 在每次出現為相同或不同並選自H、F、Cl、Br、
 烷基、雜烷基、烯基、炔基、芳基、雜芳基、伸烷
 基芳基、烯基芳基、炔基芳基、伸烷基雜芳基、烯
 基雜芳基、炔基雜芳基、 $C_nH_aF_b$ 、 $OC_nH_aF_b$ 、 $C_6H_cF_d$ 、
 及 $OC_6H_cF_d$ ，或 R^5 二者一起可構成伸芳基或雜伸芳基；
 R^3 在每次出現為相同或不同並選自單鍵及一選自伸烷
 基、雜伸烷基、伸芳基、雜伸芳基、伸芳基伸烷基、
 及雜伸芳基伸烷基之基團；

Q選自單鍵及多價基團；

a、b、c、及d為0或整數，使 $a+b=2n+1$ ，及 $c+d=5$ ；

m為等於至少2之整數；

n為整數；及

p為0或1。

22. 如申請專利範圍第1-21項中任一項之裝置，其中該裝置
 為發光二極體、發光電化學電池或光檢測器。
23. 如申請專利範圍第1-22項中任一項之裝置，其中該裝置
 為發光二極體、發光電化學電池或光檢測器。

拾壹、圖式：

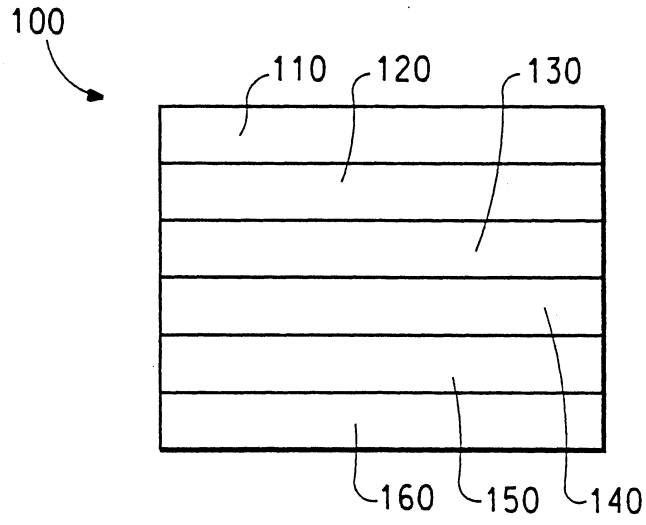


圖1

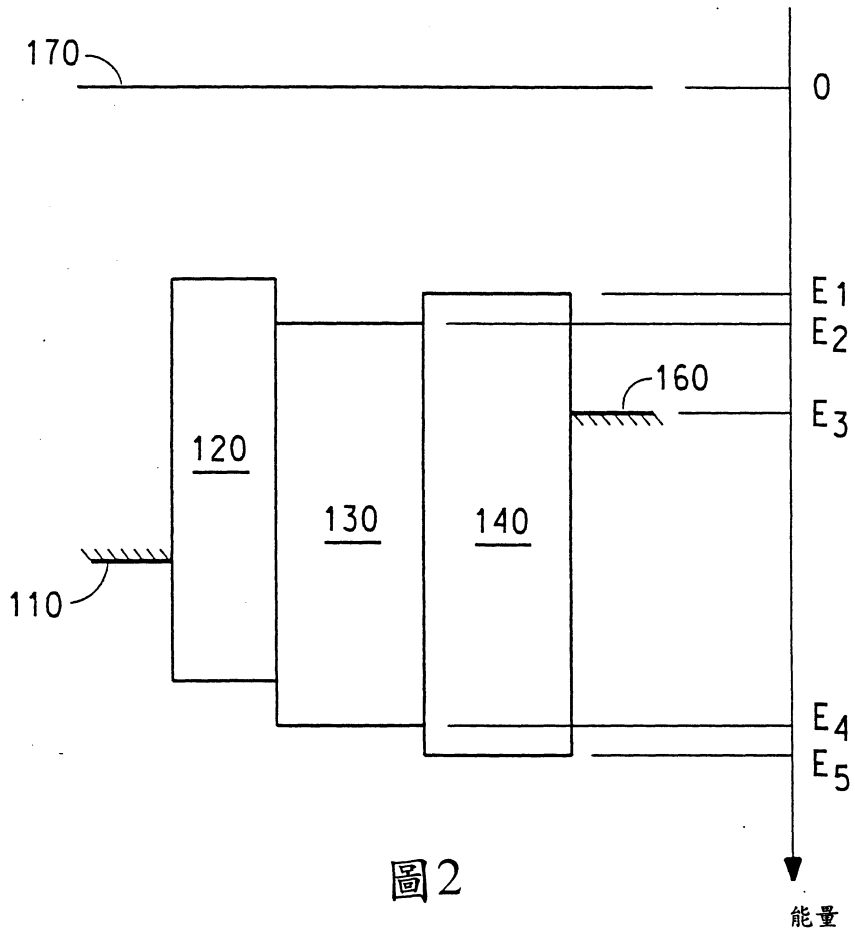
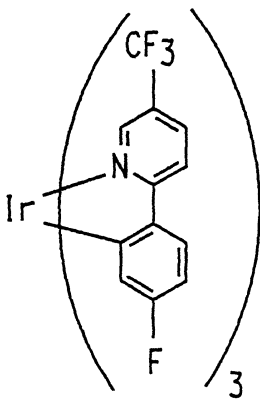


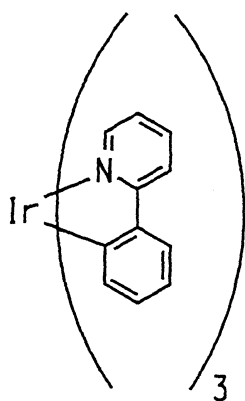
圖2

圖3A



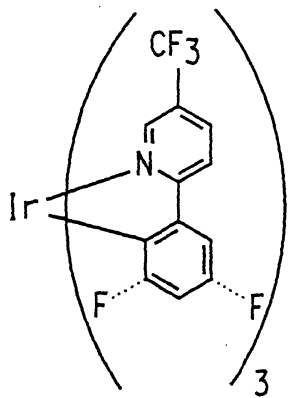
I(a)

圖3B



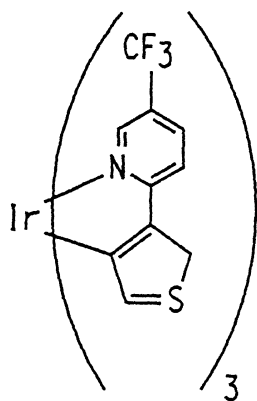
I(b)

圖3C



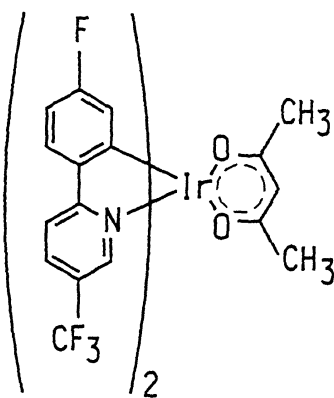
I(c)

圖3D



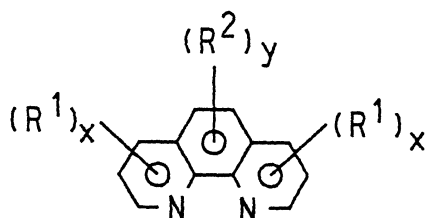
I(d)

圖3E



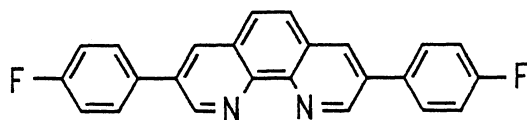
I(e)

圖4



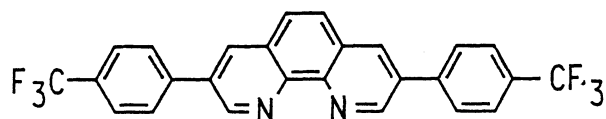
(II)

圖5A



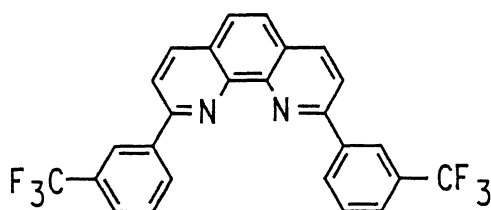
II(a)

圖5B



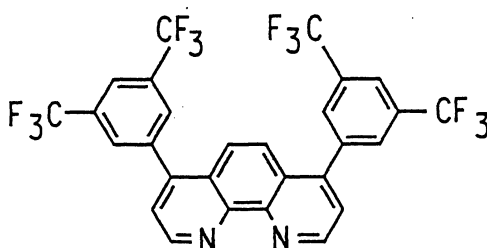
II(b)

圖5C



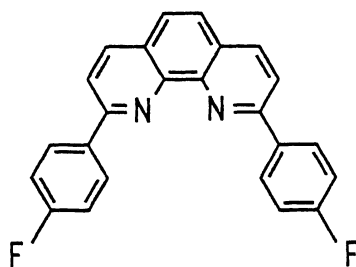
II(c)

圖5D



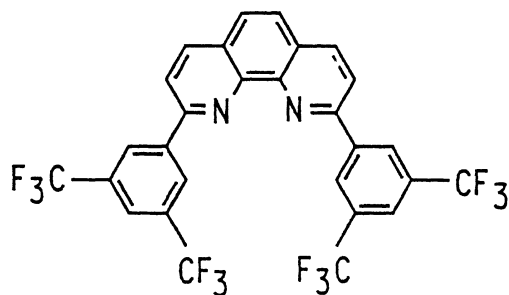
II(d)

圖5E



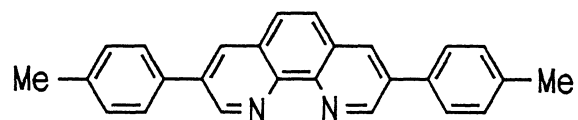
II(e)

圖 5F



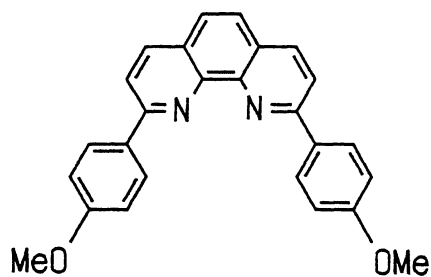
II(f)

圖 5G



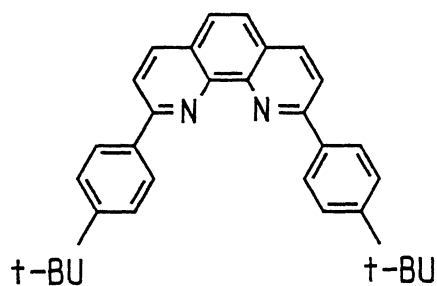
II(g)

圖 5H



II(h)

圖 5I



II(i)

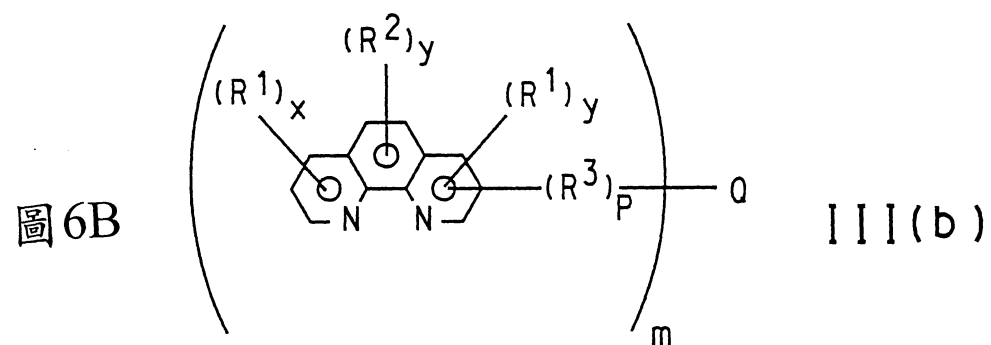
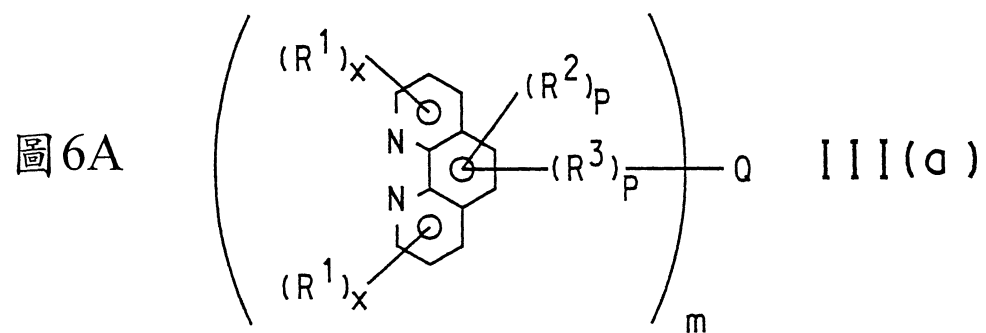
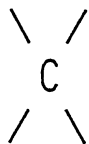
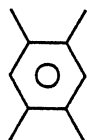


圖7A



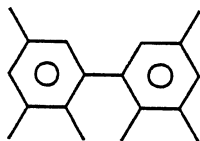
IV(a)

圖7B



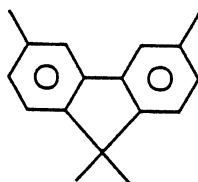
IV(b) ●

圖7C



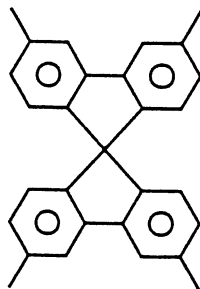
IV(c)

圖7D



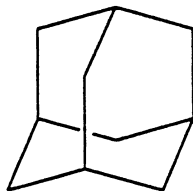
IV(d) ●

圖7E



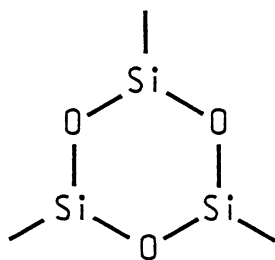
IV(e)

圖 7F



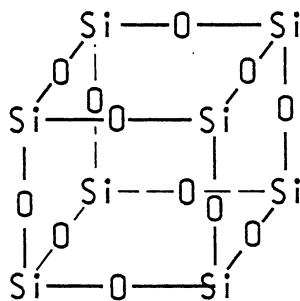
IV(f)

圖 7G



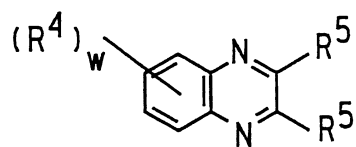
IV(g)

圖 7H



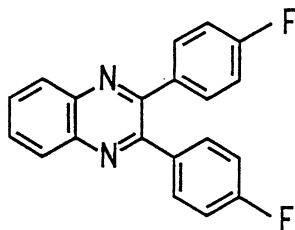
IV(h)

圖 8



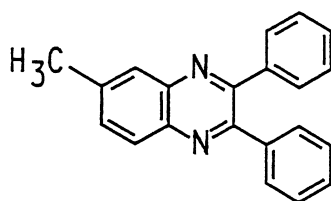
(V)

圖9A



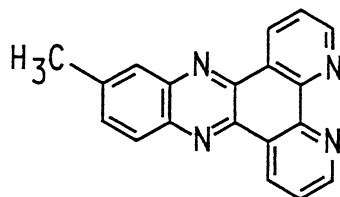
V(a)

圖9B



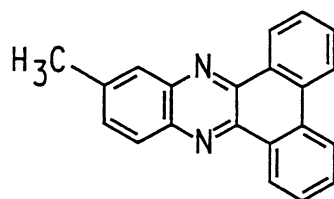
V(b) ●

圖9C



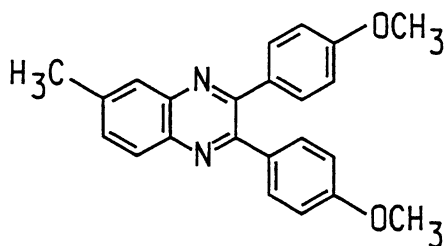
V(c)

圖9D



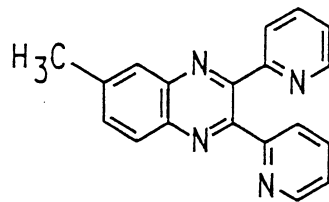
V(d) ●

圖9E



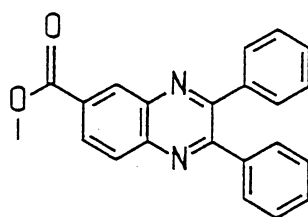
V(e)

圖 9F



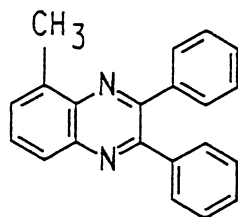
V(f)

圖 9G



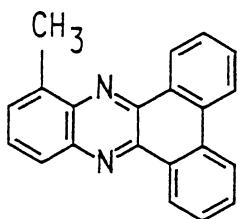
V(g)

圖 9H



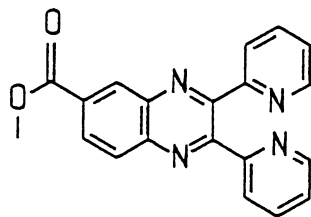
V(h)

圖 9I



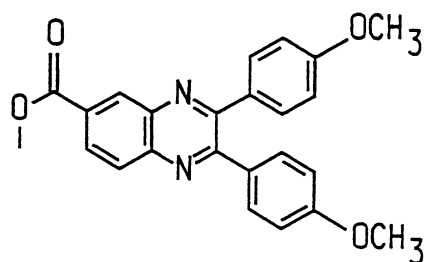
V(i)

圖 9J



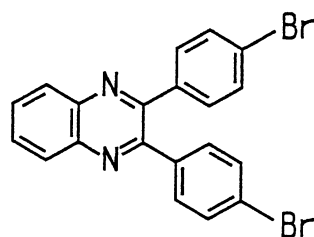
V(j)

圖9K



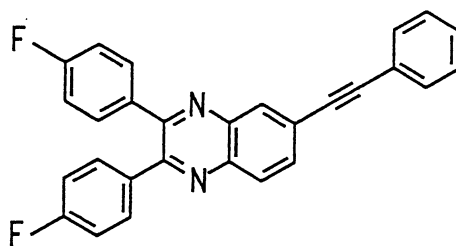
V(k)

圖9L



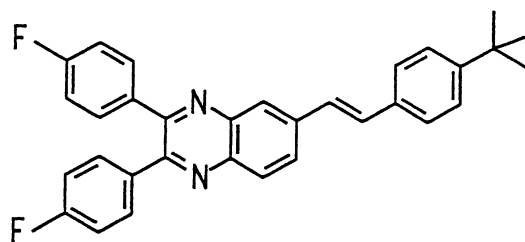
V(l) ●

圖9M



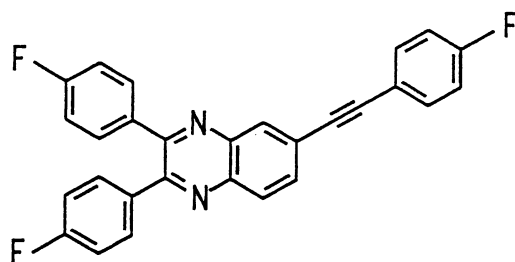
V(m)

圖9N



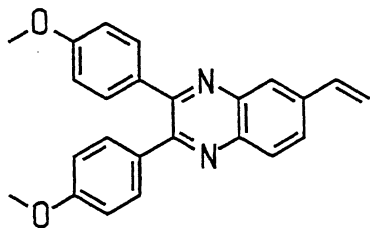
V(n) ●

圖9O



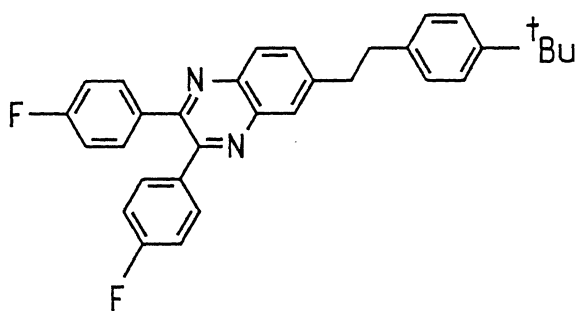
V(o)

圖9P



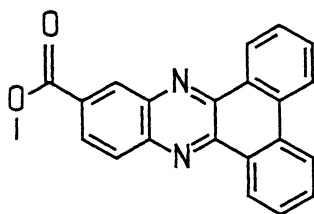
V(p)

圖9Q



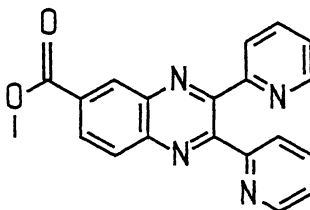
V(q)

圖9R



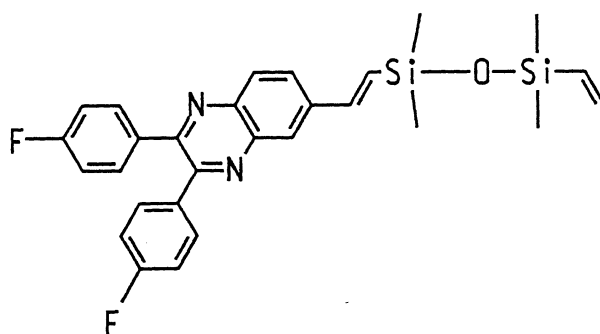
V(r)

圖9S



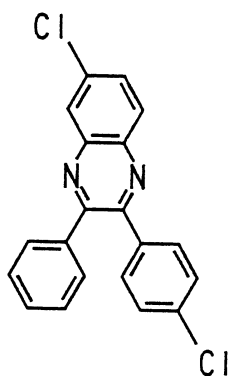
V(s)

圖9T



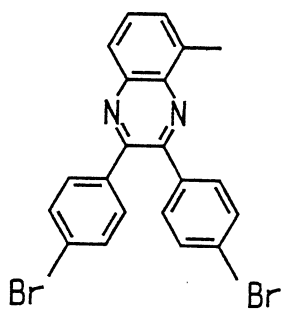
V(t)

圖9U



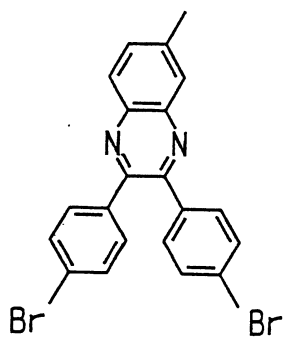
V(u)

圖9V



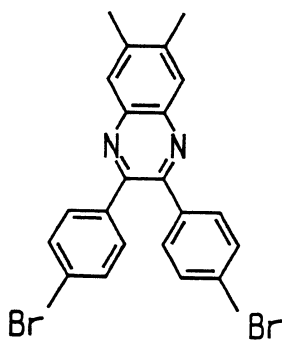
V(v)

圖9W



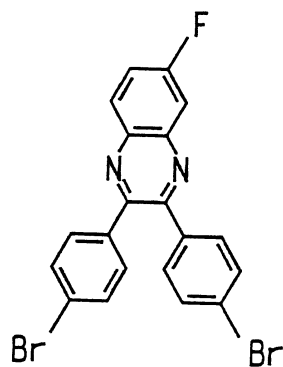
V(w)

圖9X



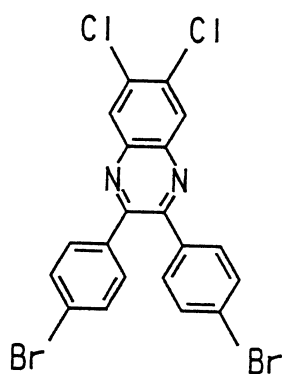
V(x)

圖9Y



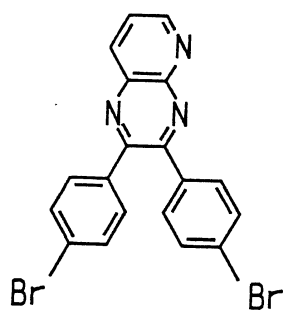
V(y)

圖9Z



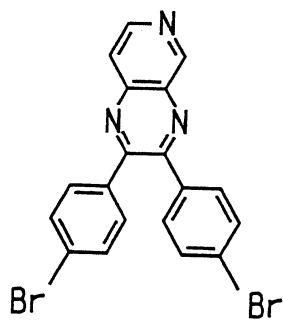
V(z)

圖9AA



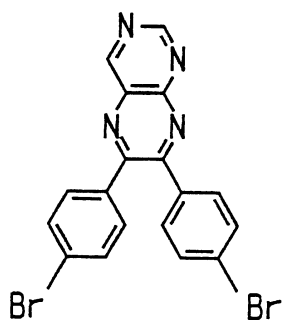
V(aa)

圖9AB



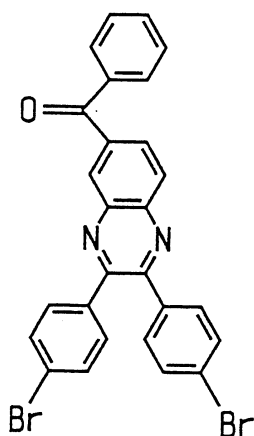
V(ab)

圖9AC



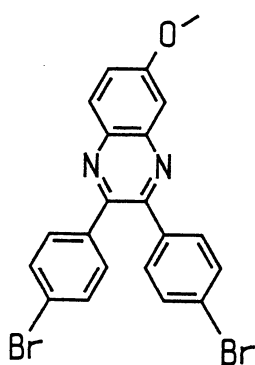
V(ac)

圖9AD



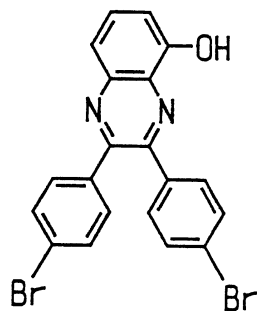
V(ad)

圖9AE



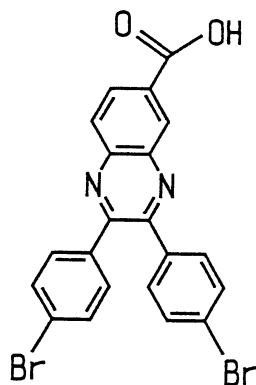
V(ae)

圖9AF



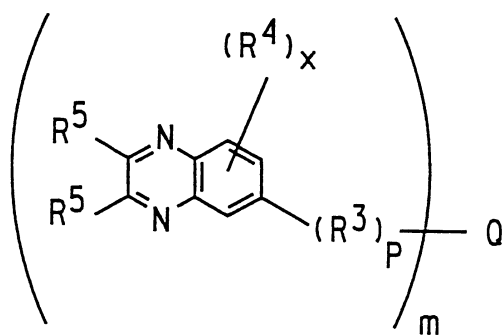
V(af)

圖9AG



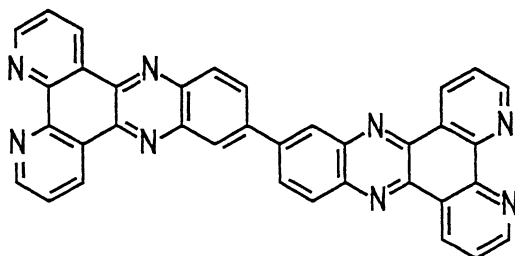
V(ag)

圖10



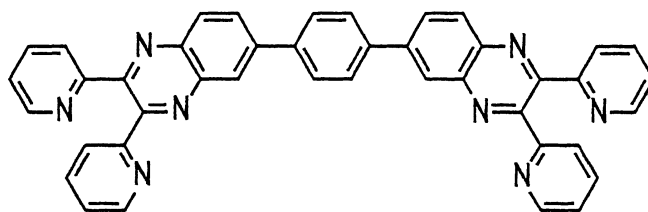
(VI)

圖 11A



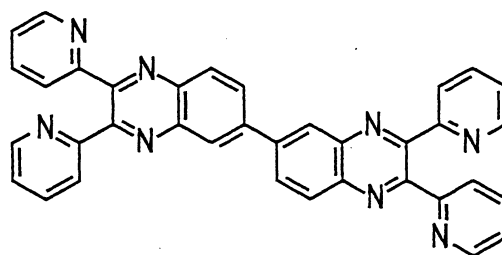
VI(a)

圖 11B



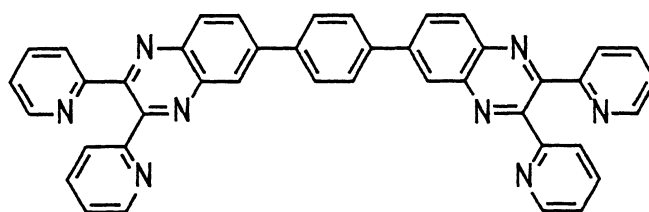
VI(b)

圖 11C



VI(c)

圖 11D



VI(d)

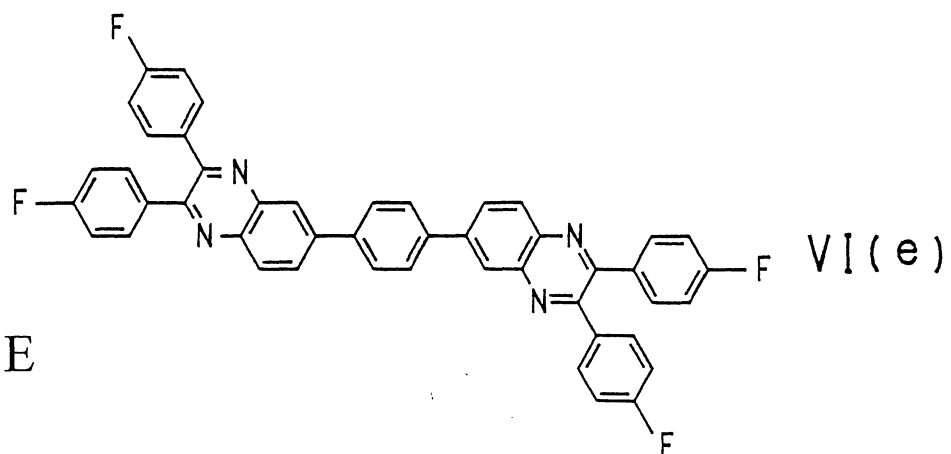


圖 11E

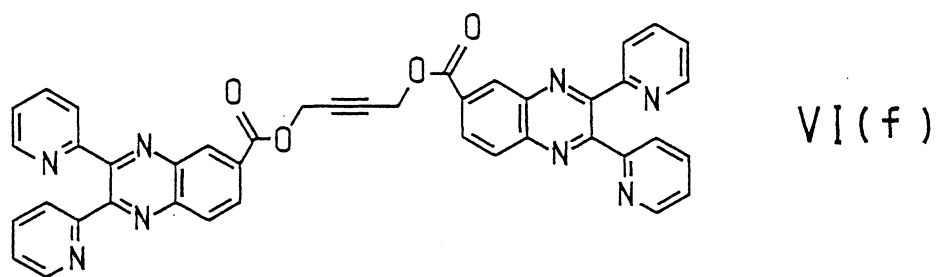


圖 11F

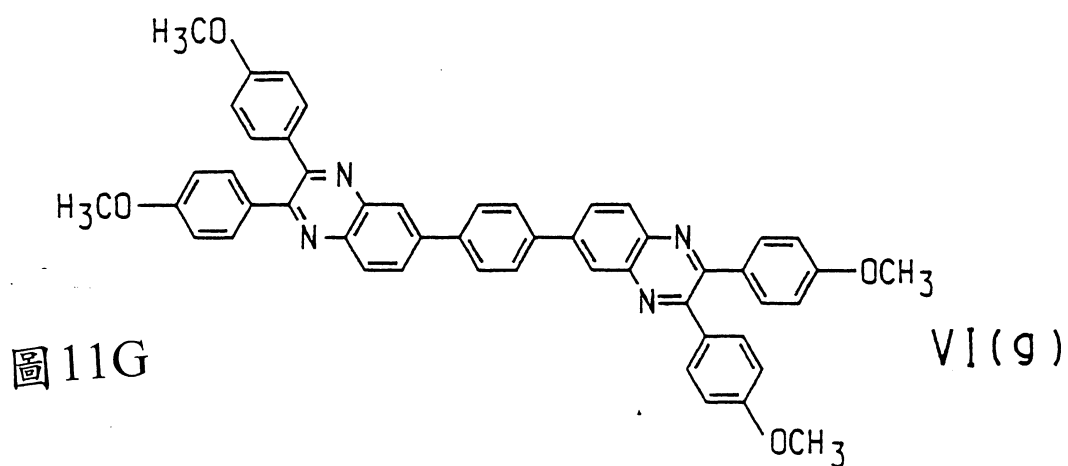


圖 11G

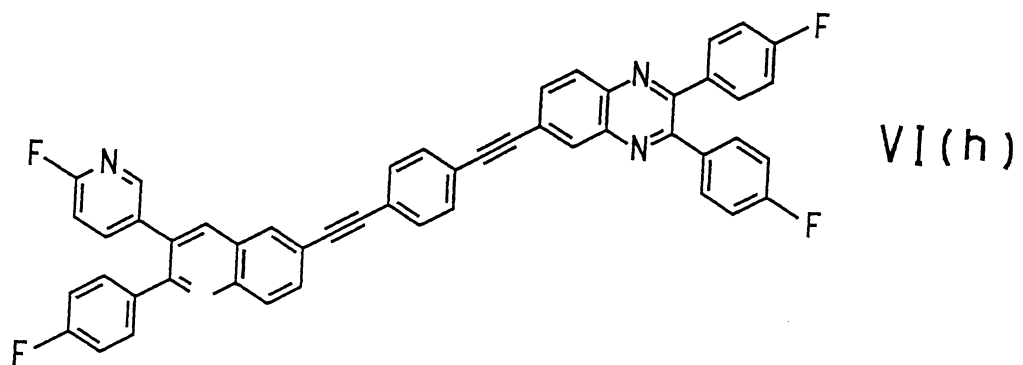


圖 11H

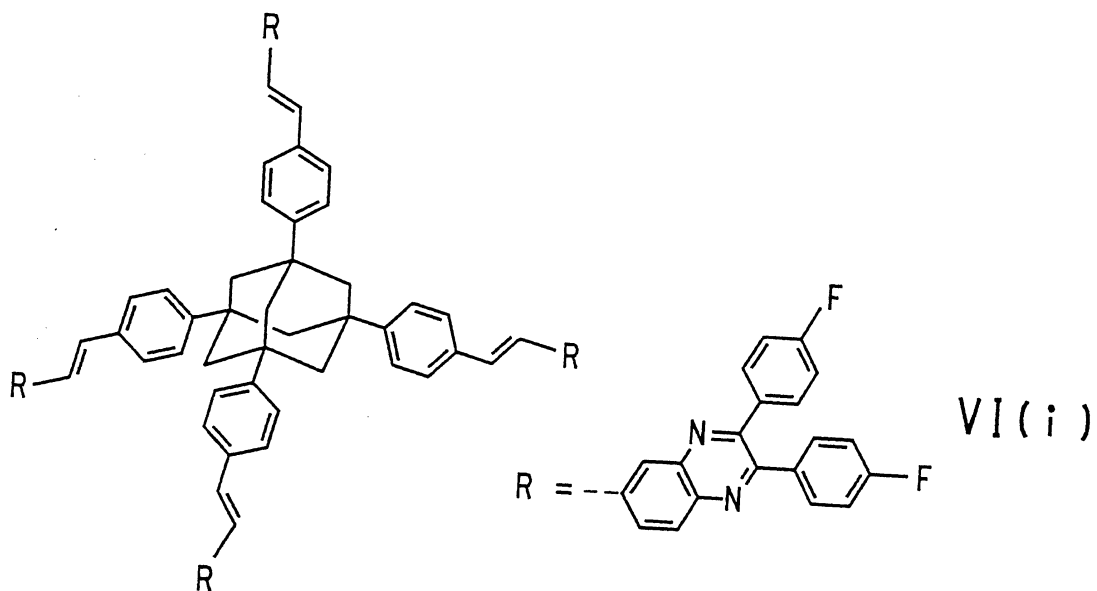
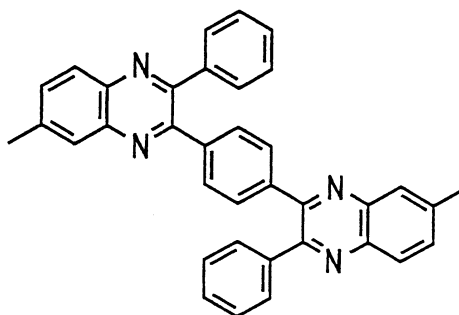


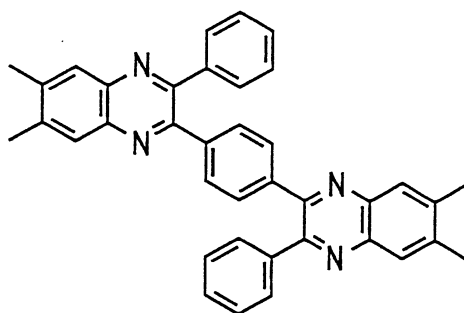
圖 11I

圖 11J



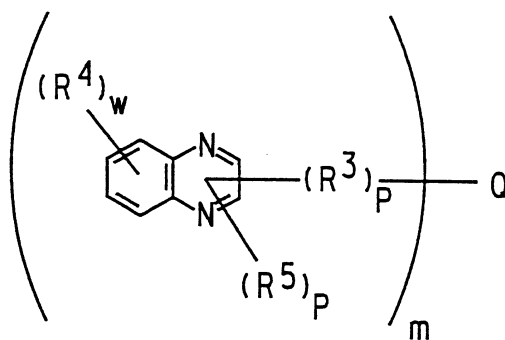
VI(j)

圖 11K



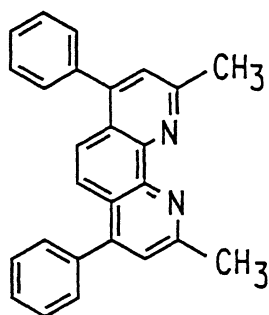
VI(k)

圖 12



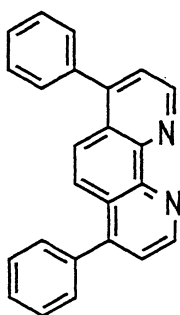
VII

圖 13A



DDPA
(化合物A)

圖 13B



DPA
(化合物B)

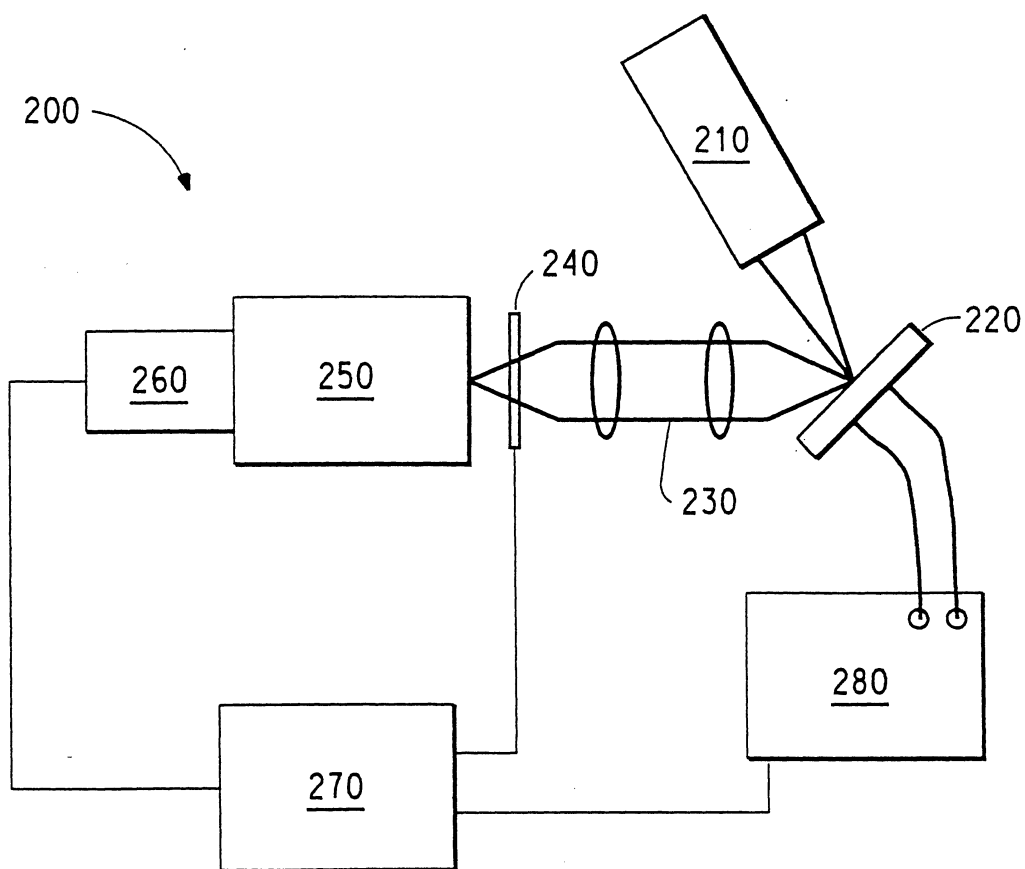


圖 14

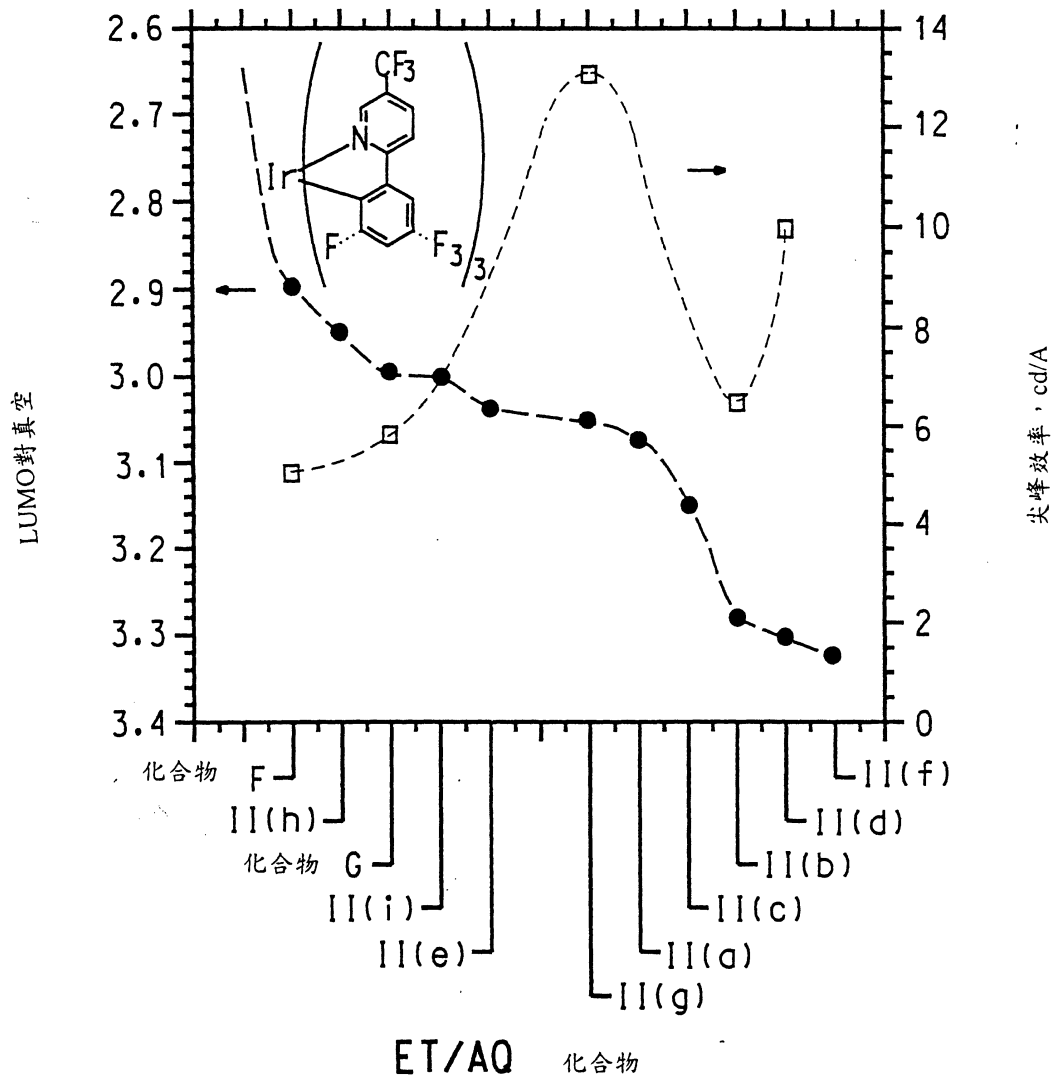


圖15

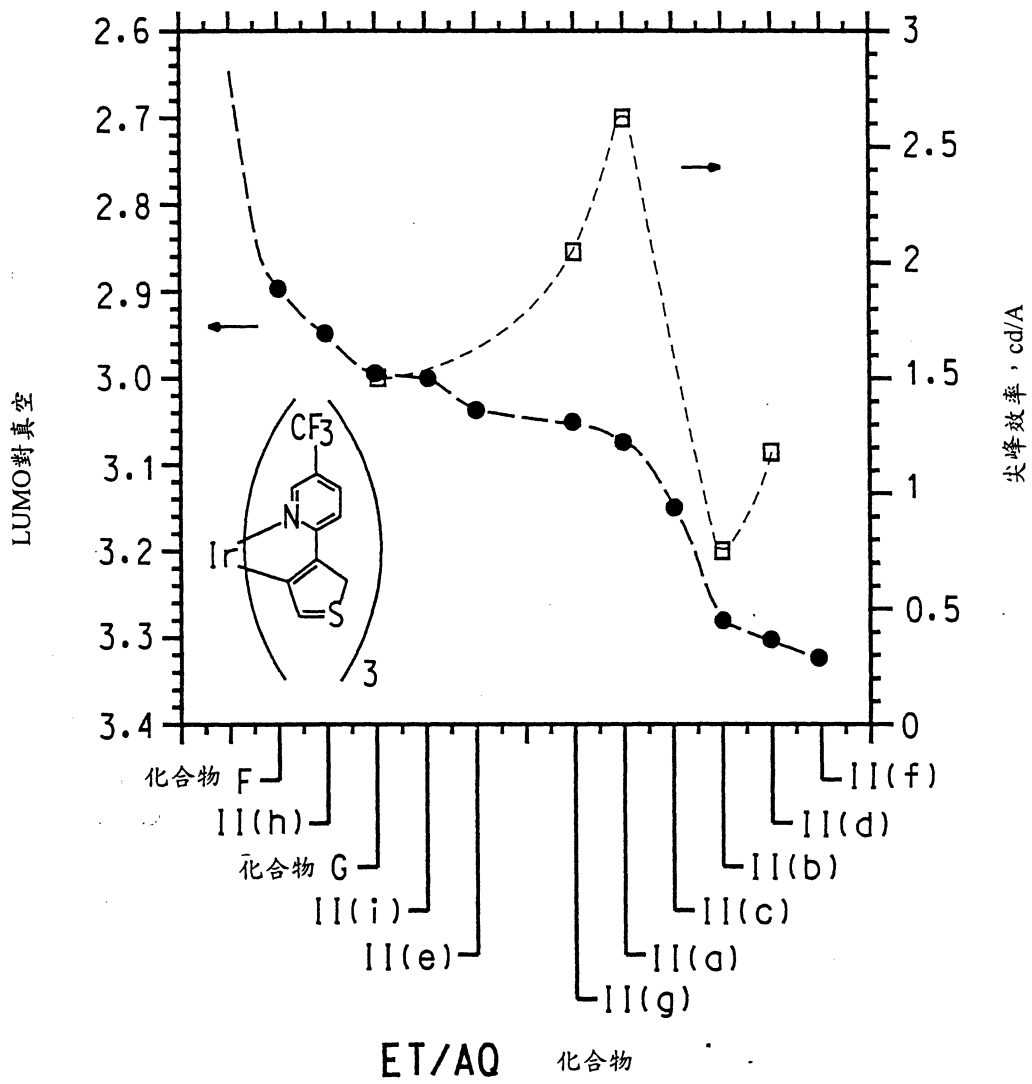


圖16

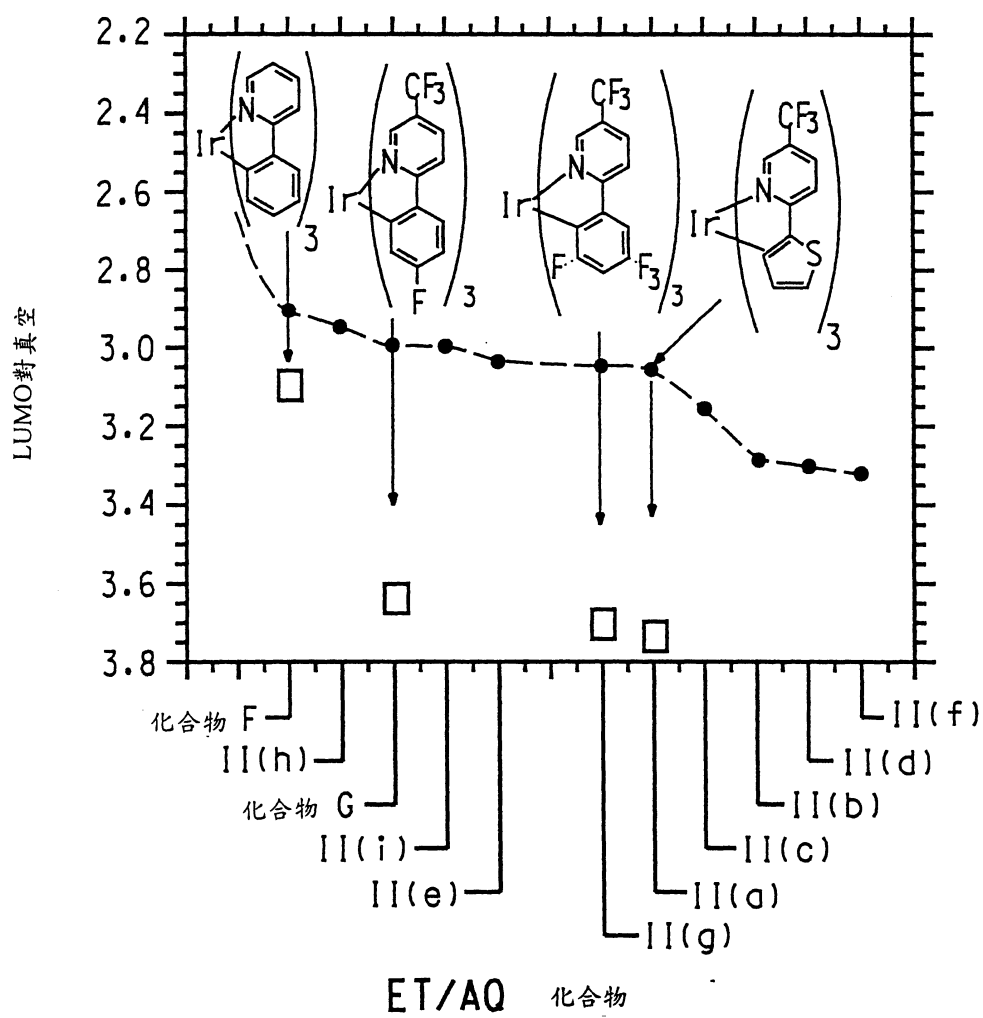
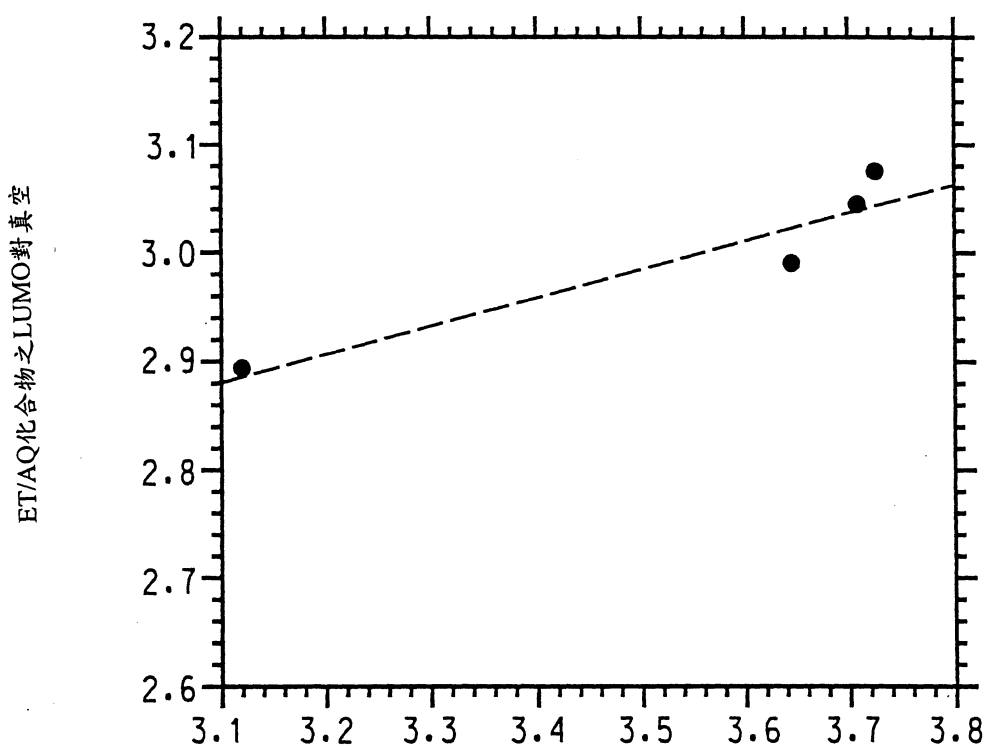


圖 17



鋅化合物之LUMO對真空

圖 18

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(4)圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

