

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-503640
(P2004-503640A)

(43) 公表日 平成16年2月5日(2004.2.5)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 65/00	C O 8 L 65/00	3 K O O 7
H O 5 B 33/14	H O 5 B 33/14	4 J O O 2

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 107 頁)

(21) 出願番号	特願2002-510583 (P2002-510583)	(71) 出願人	598101701 マックスデム インコーポレイテッド アメリカ合衆国, 91773 カリフォル ニア州, サン ディアゴ, イースト アロ ウ ハイウェイ 140
(86) (22) 出願日	平成13年6月12日 (2001.6.12)	(74) 代理人	100059959 弁理士 中村 稔
(85) 翻訳文提出日	平成14年12月12日 (2002.12.12)	(74) 代理人	100067013 弁理士 大塚 文昭
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/018867	(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 禎男
(87) 国際公開番号	W02001/096454	(74) 代理人	100065189 弁理士 宍戸 嘉一
(87) 国際公開日	平成13年12月20日 (2001.12.20)	(74) 代理人	100074228 弁理士 今城 俊夫
(31) 優先権主張番号	60/211, 108		
(32) 優先日	平成12年6月12日 (2000.6.12)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

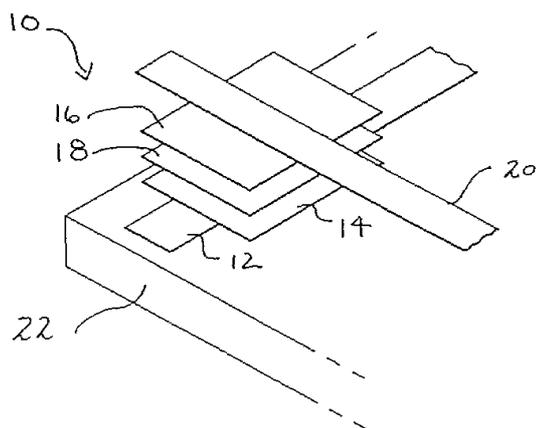
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマーマトリックス・エレクトロルミネッセンス材料及び装置

(57) 【要約】

芳香族反復単位を含むなるマトリックスと、発光性金属イオンもしくは発光性金属イオン錯体とを含有してなる光ルミネッセンスおよびエレクトロルミネッセンス組成物が提供される。かかる組成物を製造する方法、および該組成物から形成されるエレクトロルミネッセンス装置(10)が開示される。

【選択図】 図2

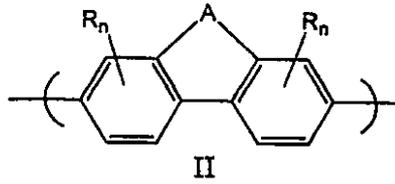


【特許請求の範囲】

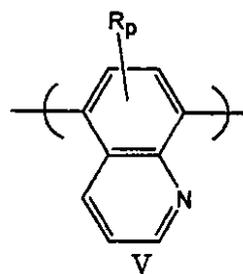
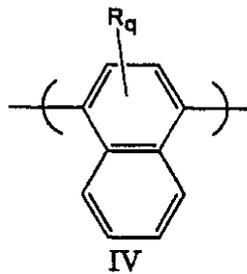
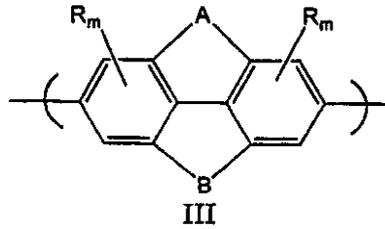
【請求項 1】

下記の群から選択される反復単位を含むポリマー、および一以上の発光性金属イオンまたは発光性金属イオン錯体を含んでなる組成物。

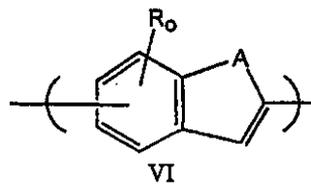
【化 1】



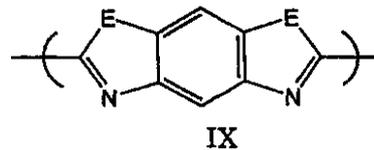
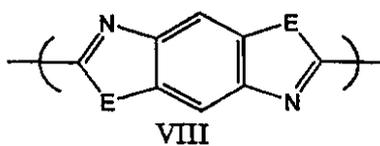
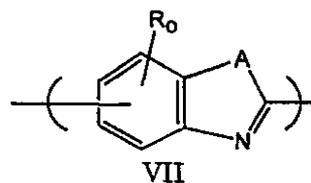
10



20

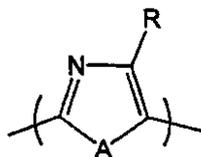
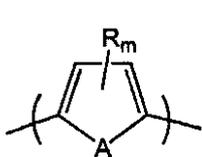
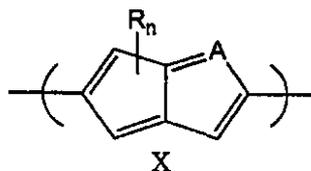


30



40

【化 2】



10

(式中、RはH、D、F、アルコキシ、アリーロキシ、アルキル、アリール、アルキルケトン、アリールケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アミド、カルボン酸、フルオロアルキル、フルオロアリール、ポリアルカレンオキシであり、R基のいずれか二つは架橋されてもよく、mは0～2であり、nは0～3であり、oは0～4であり、pは0～5であり、qは0～6であり、AおよびBは-O-、-S-、-NR₁-および-CR₁R₂-、-CR₁R₂CR₃R₄-、-N=CR₁-、-CR₁=CR₂-、-N=N-、および-(CO)-からなる群から独立に選択され、ここでR₁～R₄はH、D、F、アルキル、アリール、アルキレンオキシ、ポリアルキレンオキシ、アルコキシ、アリーロキシ、フルオロアルキル、およびフルオロアリールであり、該R基の二つは架橋されてもよく、mは0～2であり、nは0～3であり、oは0～4であり、pは0～5であり、qは0～6であり、rは0～7であり、またEはO、NHおよびSからなる群から選択される。)

20

【請求項 2】

前記発光性金属イオンまたは発光性金属イオン錯体はランタニド金属イオンを含んでなる請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記ポリマーは共重合体である請求項 1 に記載の組成物。

30

【請求項 4】

前記ポリマーは樹状ポリマーまたは超分岐ポリマーである請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記ポリマーは構造 I I の反復単位を含んでなる請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記発光性金属イオンまたは発光性金属イオン錯体はセリウムを含んでなる請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記発光性金属イオンまたは発行金属イオン錯体はユーロピウムを含んでなる請求項 1 に記載の組成物。

40

【請求項 8】

前記発光性金属イオンまたは発行金属イオン錯体はテルビウムを含んでなる請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 9】

前記ポリマーは共重合体である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 10】

前記反復単位の一つは構造 I I を有する請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 11】

構造 I I を有する反復単位の一つについて、qは0であり、Aは-CR₁R₂-であり、

50

R₁ および R₂ はアルキルである請求項 10 に記載の組成物。

【請求項 12】

第二の反復単位は構造 I I を有し、こおで q は 0 であり、A は - C R₁ R₂ - であり、R₁ および R₂ は H、D、F、アルキル、アリール、アルキレンオキシ、ポリアルキレンオキシ、アルコキシ、アリーロキシ、フルオロアルキル、およびフルオロアリールからなる群から選択される請求項 11 に記載の組成物。

【請求項 13】

前記発光性金属イオンまたは発光性金属イオン錯体は無機固体の一部として存在する請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 14】

前記無機固体は 1 ~ 1000 ナノメートルの物理的大きさを持ったナノサイズの粉末である請求項 13 に記載の組成物。

10

【請求項 15】

前記無機固体は半導体である請求項 14 に記載の組成物。

【請求項 16】

前記半導体は I I - I V 半導体である請求項 15 に記載の組成物。

【請求項 17】

前記発光性金属イオンまたは発光性金属イオン錯体は、クロム、マンガン、鉄、コバルト、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、およびウランからなる群から選択される金属イオンを含んでなる請求項 1 に記載の組成物。

20

【請求項 18】

請求項 1 に記載の組成物を含んでなるエレクトロルミネッセンス装置。

【請求項 19】

前記無機固体は半導体である、請求項 13 に記載の組成物。

【請求項 20】

前記半導体は I I - I V 半導体である、請求項 19 に記載の組成物。

【請求項 21】

20 nm 以下の発光バンドを有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 22】

10 nm 以下の発光バンドを有する、請求項 1 に記載の組成物。

30

【請求項 23】

5 nm 以下の発光バンドを有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 24】

3 nm 以下の発光バンドを有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 25】

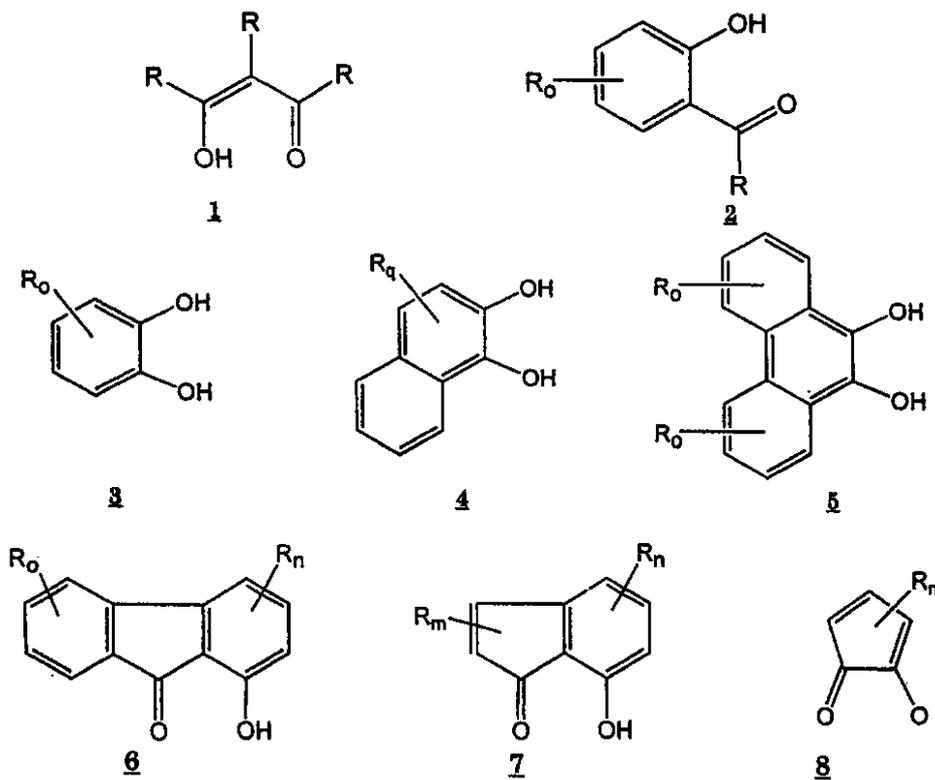
前記発光性金属イオンまたは発光性金属イオン錯体は、分極性リガンドを含んでなる請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 26】

前記分極性リガンドは下記からなる群から選択される請求項 25 に記載の組成物。

40

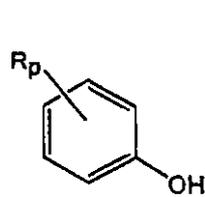
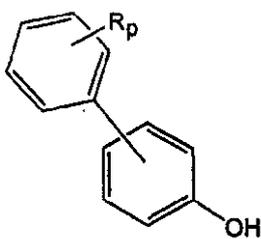
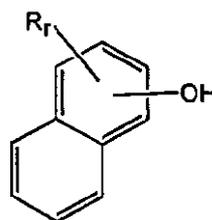
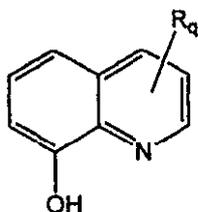
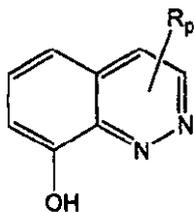
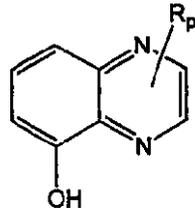
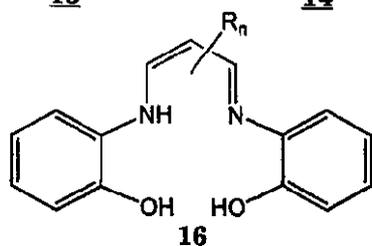
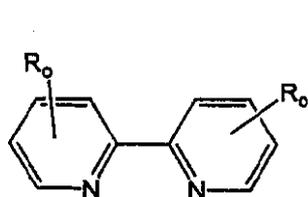
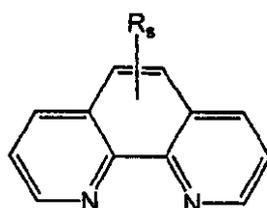
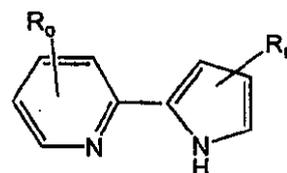
【化 3】



10

20

【化 4】

910111213141516171819

10

20

30

【請求項 27】

前記分極性リガンドはポリマー鎖の一部である請求項 25 に記載の組成物。

【請求項 28】

前記ポリマー鎖は共役ポリマー鎖である請求項 27 に記載の組成物。

40

【請求項 29】

前記ポリマーは架橋ポリマーである請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 30】

前記ポリマーはオリゴマーである請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 31】

前記ポリマーは分岐ポリマーである請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 32】

前記ポリマーはブロック共重合体である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 33】

前記ポリマーはランダム共重合体である請求項 1 に記載の組成物。

50

【請求項 34】

前記ポリマーはグラフト共重合体である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 35】

前記ポリマーの共役長さは非芳香族スペーサ基で制御される請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 36】

前記スペーサ基は - O - 、 - S - 、 - N R - 、 - C R₁ R₂ - 、 - (C H₂)_n - 、エステル、およびアミドからなる群から選択される請求項 35 に記載の組成物。

【請求項 37】

前記共役長さは 2 ~ 50 共役環である請求項 35 に記載の組成物。

【請求項 38】

前記共役長さは 3 ~ 10 共役環である請求項 35 に記載の組成物。

【請求項 39】

請求項 36 に記載の組成物であって、前記共役長さは 3 ~ 6 共役環である組成物。

【請求項 40】

請求項 1 の組成物を含んでなるエレクトロルミネッセンス装置。

【請求項 41】

前記ポリマーが架橋ポリマーである請求項 40 に記載の装置。

【請求項 42】

第一の電極と；

一以上の電荷輸送材料と；

請求項 1 の組成物および第二の電極を含んでなるエレクトロルミネッセンス層とを具備するエレクトロルミネッセンス装置。

【請求項 43】

前記電極の一方または両方が透明電極である請求項 42 に記載のエレクトロルミネッセンス装置。

【請求項 44】

前記電極の一方または両方が酸化錫またはドーブされた酸化錫を含んでなる請求項 42 に記載のエレクトロルミネッセンス装置。

【請求項 45】

前記電荷移動材料の一つは、異なる層として設けられたホール輸送材料である請求項 42 に記載のエレクトロルミネッセンス装置。

【請求項 46】

二つの層、即ち、ホール輸送材料を含む第一の層と、電子輸送材料を含むエレクトロルミネッセンス層とを具備してなる請求項 42 に記載のエレクトロルミネッセンス装置。

【請求項 47】

電子輸送材料が異なる層として設けられる請求項 42 に記載のエレクトロルミネッセンス装置。

【請求項 48】

二つの層、即ち、電子輸送材料を含む第一の層と、ホール輸送材料を含むエレクトロルミネッセンス層とを具備してなる請求項 42 に記載のエレクトロルミネッセンス装置。

【請求項 49】

三つの層、即ち、電子輸送材料の層とホール輸送材料の層の間に挟まれたエレクトロルミネッセンス層を具備してなる請求項 42 に記載のエレクトロルミネッセンス装置。

【請求項 50】

前記層は異なるものではなく、徐々に変化する請求項 49 に記載のエレクトロルミネッセンス装置。

【請求項 51】

ホール輸送材料および電子輸送材料をを含まず、その両者がエレクトロルミネッセンス層の中で徐々に変化している請求項 42 に記載のエレクトロルミネッセンス装置。

【請求項 52】

10

20

30

40

50

- 発光バンドが 20 nm 以下である請求項 42 に記載のエレクトロルミネッセンス装置。
 【請求項 53】
- 発光バンドが 10 nm 以下である請求項 42 に記載のエレクトロルミネッセンス装置。
 【請求項 54】
- 発光バンドが 5 nm 以下である請求項 42 に記載のエレクトロルミネッセンス装置。
 【請求項 55】
- 発光バンドが 3 nm 以下である請求項 42 に記載のエレクトロルミネッセンス装置。
 【請求項 56】
- 前記エレクトロルミネッセンス層は、1 ~ 1000 ナノメートル範囲の物理的大きさのナノサイズ粉末を含んでなる請求項 42 に記載のエレクトロルミネッセンス装置。 10
 【請求項 57】
- ターンオン電圧が 15 V 未満である請求項 42 に記載のエレクトロルミネッセンス装置。
 【請求項 58】
- ターンオン電圧が 10 V 未満である請求項 42 に記載のエレクトロルミネッセンス装置。
 【請求項 59】
- ターンオン電圧が 5 V 未満である請求項 42 に記載のエレクトロルミネッセンス装置。
 【請求項 60】
- 芳香族炭化水素マトリックスと；
 芳香族リガンドを有するランタニド金属錯体とを含有してなるエレクトロルミネッセンス組成物。 20
 【請求項 61】
- 前記芳香族リガンドがジアリール基を有する請求項 60 に記載の組成物。
 【請求項 62】
- 前記芳香族リガンドは二つの環が縮環した環状基を有する請求項 60 に記載の組成物。
 【請求項 63】
- 前記芳香族リガンドがトリアリール基を有する請求項 60 に記載の組成物。
 【請求項 64】
- 前記芳香族リガンドは三つの環が縮環した環状基を有する請求項 60 に記載の組成物。
 【請求項 65】
- 前記芳香族リガンドがポリアリール基を有する請求項 60 に記載の組成物。 30
 【請求項 66】
- 請求項 60 の組成物を含んでなるエレクトロルミネッセンス装置。
 【請求項 67】
- 第一の電極と；
 一以上の電荷輸送層と；
 請求項 60 の組成物および第二の電極を含んだエレクトロルミネッセンス層とを具備してなるエレクトロルミネッセンス装置。
 【請求項 68】
- 請求項 67 に記載の装置であって、前記電極の一方または両方が透明電極である装置。
 【請求項 69】 40
- 請求項 67 に記載の装置であって、前記電極の一方または両方が、酸化錫またはドーブされた酸化錫を含んでなる装置。
 【請求項 70】
- 請求項 67 に記載の装置であって、前記層の一つがホール輸送層である装置。
 【請求項 71】
- 請求項 67 に記載の装置であって、前記層の一つがホール輸送層であり、前記層のもう一つは発光性金属および電子輸送材料を含んでなる混合層である装置。
 【請求項 72】
- 請求項 67 に記載の装置であって、前記層の一つは電子輸送層である装置。
 【請求項 73】 50

請求項 6 7 に記載の装置であって、前記電極の一つは電子輸送層であり、前記層のもう一つは発光性金属およびホール輸送材料を含んでなる混合層である装置。

【請求項 7 4】

請求項 6 7 に記載の装置であって、前記層の一つはホール輸送層であり、前記層のもう一つは発光層であり、また前記層のもう一つは電子輸送層である装置。

【請求項 7 5】

請求項 7 3 に記載のエレクトロルミネッセンス装置であって、前記混合層は徐々に変化している装置。

【請求項 7 6】

異なる分子および発光性ランタニド金属イオンを含有する分極性マトリックスを含んでなる組成物。 10

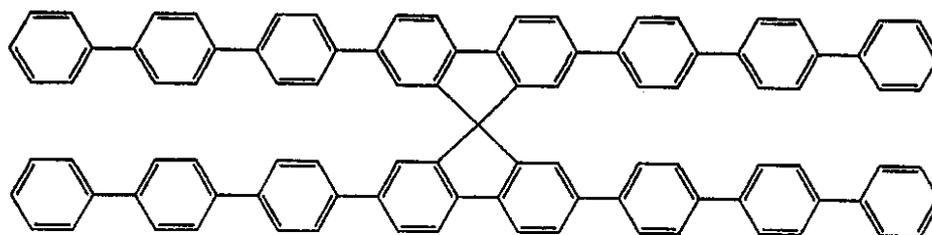
【請求項 7 7】

請求項 7 6 に記載の組成物であって、前記分極性マトリックスは長腕スピロ化合物である組成物。

【請求項 7 8】

請求項 7 6 に記載の組成物であって、前記分極性マトリックスは次式で表さされる化合物である組成物。

【化 5】



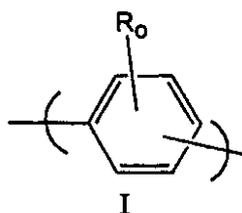
22

20

【請求項 7 9】

次式で表される反復単位を含むポリマー並びに一以上の発光性金属イオンまたは発光性金属イオン錯体を含有してなる組成物であって、前記ポリマーが約 30,000 ダルトンよりも大きい分子量を有する前記組成物。 30

【化 6】



I

40

(式中、R は H、D、F、Cl、Br、I、アルコキシ、アリーロキシ、アルキル、アリール、アルキルケトン、アリールケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アミド、カルボン酸、フルオロアルキル、フルオロアリール、ポリアルカレンオキシであり、R 基のいずれかが二つは架橋されてもよく、m は 0 ~ 2 であり、n は 0 ~ 3 であり、o は 0 ~ 4 であり、p は 0 ~ 5 であり、q は 0 ~ 6 であり、A および B は - O -、- S -、- N R₁ - および - C R₁ R₂ -、- C R₁ R₂ C R₃ R₄ -、- N = C R₁、- C R₁ = C R₂ -、- N = N -、および - (C O) - からなる群から独立に選択され、ここで R₁ ~ R₄ は H、D、F、アルキル、アリール、アルキレンオキシ、ポリアルキレンオキシ、アルコキシ、アリーロキシ、フルオロアルキル、およびフルオロアリールであり、該 R 基の二つは架橋されてもよく、m は 0 ~ 2 であり、n は 0 ~ 3 であり、o は 0 ~ 4 であり、 50

p は 0 ~ 5 であり、q は 0 ~ 6 であり、r は 0 ~ 7 であり、また E は O、NH および S からなる群から選択される。)。

【請求項 80】

請求項 79 に記載の組成物であって、前記ポリマーが約 50,000 ダルトンよりも大きい分子量を有する組成物。

【請求項 81】

請求項 79 に記載の組成物であって、前記ポリマーが約 60,000 ダルトンよりも大きい分子量を有する組成物。

【請求項 82】

請求項 79 に記載の組成物であって、前記ポリマーが約 100,000 ダルトンよりも大きい分子量を有する組成物。 10

【請求項 83】

請求項 79 に記載の組成物であって、前記ポリマーが約 150,000 ダルトンよりも大きい分子量を有する組成物。

【請求項 84】

請求項 79 に記載の組成物であって、前記ポリマーが約 200,000 ダルトンよりも大きい分子量を有する組成物。

【請求項 85】

請求項 79 に記載の組成物であって、前記ポリマーは少なくとも 1.8 dL/g の固有粘度を有する組成物。 20

【請求項 86】

請求項 79 に記載の組成物であって、前記ポリマーは少なくとも 4.2 dL/g の固有粘度を有する組成物。

【請求項 87】

請求項 79 に記載の組成物であって、o は 1 であり、R は - (C=O)NR₁R₂、ベンゾイル、-NR₁R₂、-OR₁、-CHR₁R₂、-フェニル、-ナフチル、および 2-ベンゾオキサゾールからなる群から選択され、R₁ および R₂ は上記で定義した通りである組成物。

【請求項 88】

請求項 79 に記載の組成物であって、前記発光性金属イオンまたは発光性金属イオン錯体は、ランタニド金属イオンを含んでなる組成物。 30

【請求項 89】

請求項 79 に記載の組成物であって、前記ポリマーは共重合体である組成物。

【請求項 90】

請求項 79 に記載の組成物であって、前記ポリマーは樹状ポリマーまたは超分岐ポリマーである組成物。

【請求項 91】

請求項 79 に記載の組成物であって、前記発光性金属または発光性金属錯体がセリウムを含んでなる組成物。

【請求項 92】

請求項 79 に記載の組成物であって、前記発光性金属または発光性金属錯体がユーロピウムを含んでなる組成物。 40

【請求項 93】

請求項 79 に記載の組成物であって、前記発光性金属または発光性金属錯体がテルビウムを含んでなる組成物。

【請求項 94】

請求項 79 に記載の組成物であって、前記発光性金属または発光性金属錯体が無機固体の一部として存在する組成物。

【請求項 95】

請求項 94 に記載の組成物であって、前記無機固体は、1 ~ 1000 ナノメートル範囲の物 50

理的大きさを持ったナノサイズの粉末である組成物。

【請求項 96】

請求項 94 に記載の組成物であって、前記無機固体は半導体である組成物。

【請求項 97】

請求項 96 に記載の組成物であって、前記半導体が I I - V I 半導体である組成物。

【請求項 98】

請求項 79 に記載の組成物であって、前記発光性金属イオンまたは亜発光性金属イオン錯体は、クロム、マンガン、鉄、コバルト、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、およびウランからなる群から選択される組成物。

10

【請求項 99】

請求項 79 に記載の組成物を含んでなるエレクトロルミネッセンス装置。

【請求項 100】

請求項 95 に記載の組成物であって、前記無機固体が半導体である組成物。

【請求項 101】

請求項 95 に記載の組成物であって、前記半導体が I I - V I 半導体である組成物。

【請求項 102】

20 nm 以下の発光バンドを有する請求項 101 に記載の組成物。

【請求項 103】

10 nm 以下の発光バンドを有する請求項 101 に記載の組成物。

20

【請求項 104】

5 nm 以下の発光バンドを有する請求項 79 に記載の組成物。

【請求項 105】

3 nm 以下の発光バンドを有する請求項 79 に記載の組成物。

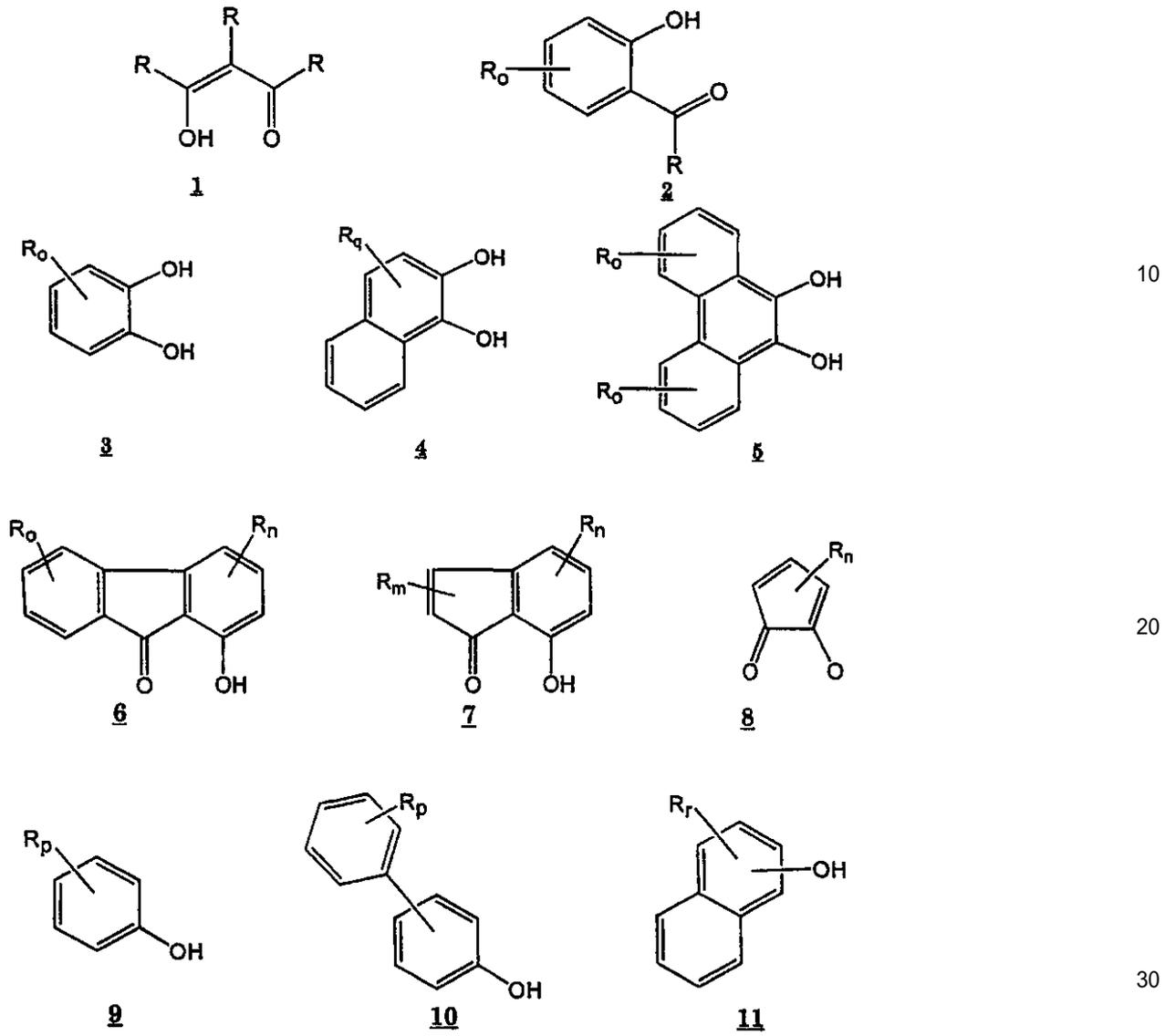
【請求項 106】

請求項 79 に記載の組成物であって、前記発光性金属または発光性金属イオン錯体が分極性リガンドを含んでなる組成物。

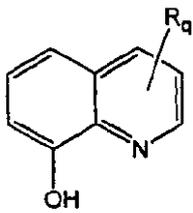
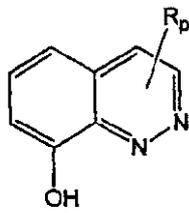
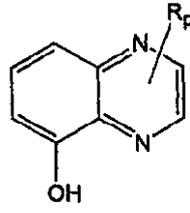
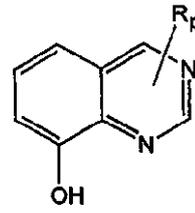
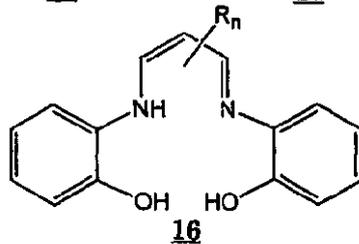
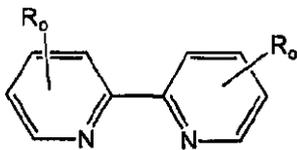
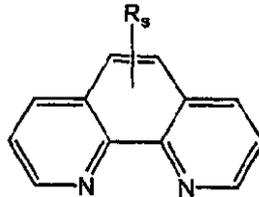
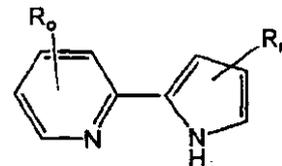
【請求項 107】

前記分極性リガンドが下記からなる群から選択される請求項 106 に記載の組成物。

【化 7】



【化 8】

**12****13****14****15****16****17****18****19**

10

20

【請求項 108】

請求項 106 に記載の組成物であって、前記分極性リガンドがポリマー鎖の一部である組成物。

【請求項 109】

請求項 108 に記載の組成物であって、前記ポリマー鎖が共役したポリマー鎖である組成物。

30

【請求項 110】

請求項 79 に記載の組成物であって、前記ポリマーが架橋ポリマーである組成物。

【請求項 111】

請求項 79 に記載の組成物であって、前記ポリマーがオリゴマーである組成物。

【請求項 112】

請求項 79 に記載の組成物であって、前記ポリマーが分岐ポリマーである組成物。

【請求項 113】

請求項 79 に記載の組成物であって、前記ポリマーがブロック共重合体である組成物。

40

【請求項 114】

請求項 79 に記載の組成物であって、前記ポリマーがランダム共重合体である組成物。

【請求項 115】

請求項 79 に記載の組成物であって、前記ポリマーがグラフト共重合体である組成物。

【請求項 116】

請求項 79 に記載の組成物であって、前記ポリマーの共役長が非芳香族スペーサ基によって制御される組成物。

【請求項 117】

請求項 116 に記載の組成物であって、前記スペーサ基が - O - 、 - S - 、 - NR - 、 - CR₁R₂ - 、 - C(H₂)_n - 、 - C(F₂)_n - 、エステル、およびアミドからなる

50

群から選択される組成物。

【請求項 1 1 8】

請求項 1 1 6 に記載の組成物であって、前記共役長が 2 ~ 5 0 共役環の間である組成物。

【請求項 1 1 9】

請求項 1 1 6 に記載の組成物であって、前記共役長が 3 ~ 1 0 共役環の間である組成物。

【請求項 1 2 0】

請求項 1 1 6 に記載の組成物であって、前記共役長が 3 ~ 6 共役環の間である組成物。

【請求項 1 2 1】

第一の電極と；

一以上の電荷輸送層と；

請求項 7 9 の組成物および第二の電極を含むエレクトロルミネッセンス層とを具備してなるエレクトロルミネッセンス装置。

10

【請求項 1 2 2】

請求項 1 2 1 に記載のエレクトロルミネッセンス装置であって、前記電極の一方または両方が透明電極である装置。

【請求項 1 2 3】

請求項 1 2 1 に記載の装置であって、前記電極の一方または両方が酸化錫またはドーブされた酸化錫を含んでなる装置。

【請求項 1 2 4】

請求項 1 2 1 に記載の装置であって、前記電荷輸送材料の一つは、別個の層として設けられたホール輸送材料である装置。

20

【請求項 1 2 5】

請求項 1 2 1 に記載の装置であって、二つの層、即ち、ホール輸送材料を含む第一の層およびエレクトロルミネッセンス層を具備してなる装置。

【請求項 1 2 6】

請求項 1 2 1 に記載の装置であって、電子輸送材料が一つの層として与えられる装置。

【請求項 1 2 7】

請求項 1 2 1 に記載の装置であって、二つの層、即ち、電子輸送材料を含んでなる第一の層と、追加のホール輸送材料を含むエレクトロルミネッセンス層とを具備してなる装置。

【請求項 1 2 8】

請求項 1 2 1 に記載の装置であって、三つの層、即ち、電子輸送材料層とホール輸送材料層との間に挟まれたエレクトロルミネッセンス層を具備してなる装置。

30

【請求項 1 2 9】

請求項 1 2 8 に記載の装置であって、前記三つの層は明瞭に異なっておらず、徐々に変化している装置。

【請求項 1 3 0】

請求項 1 2 1 に記載のエレクトロルミネッセンス装置であって、ホール輸送材料および電子輸送材料を含んでなり、これら両者は前記エレクトロルミネッセンス層の中で徐々に変化している装置。

【請求項 1 3 1】

請求項 1 2 1 に記載の装置であって、発光バンドが 2 0 n m 以下である装置。

40

【請求項 1 3 2】

請求項 1 2 1 に記載の装置であって、発光バンドが 1 0 n m 以下である装置。

【請求項 1 3 3】

請求項 1 2 1 に記載の装置であって、発光バンドが 5 n m 以下である装置。

【請求項 1 3 4】

請求項 1 2 1 に記載の装置であって、発光バンドが 3 n m 以下である装置。

【請求項 1 3 5】

請求項 1 2 1 に記載の装置であって、前記エレクトロルミネッセンス層が、1 ~ 1 0 0 0 ナノメートルの範囲の物理的大きさを持ったナノサイズの粉末を含んでなる装置。

50

【請求項 136】

請求項 121 に記載の装置であって、ターンオン電圧が 15 V 未満である装置。

【請求項 137】

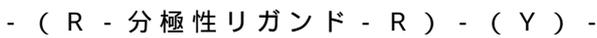
請求項 121 に記載の装置であって、ターンオン電圧が 10 V 未満である装置。

【請求項 138】

請求項 121 に記載の装置であって、ターンオン電圧が 5 V 未満である装置。

【請求項 139】

下記の構造のポリマーと；一以上の発光性の金属イオンまたは金属イオン錯体とを含んでなる組成物：



ここで、R は H、D、F、Cl、Br、I、アルコキシ、アリアルオキシ、アルキル、アリアル、アルキルケトン、アリアルケトン、アルキルエステル、アリアルエステル、アミド、カルボン酸、フルオロアルキル、フルオロアリアル、ポリアルカレンオキシ～独立に選択され、R 基の何れか二つは架橋されてもよく、Y はポリマー反復単位である。

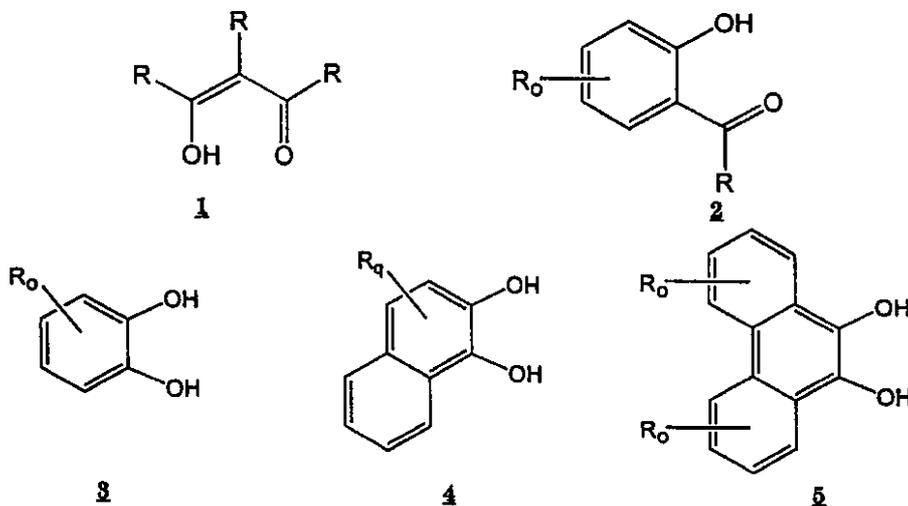
【請求項 140】

請求項 139 に記載の組成物であって、前記発光性金属イオンまたは発光性金属イオン錯体は、クロム、マンガン、鉄、コバルト、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金およびウランからなる群から選択される金属イオンを含んでなる組成物。

【請求項 141】

請求項 139 に記載の組成物であって、前記分極性リガンドが下記からなる群から選択される組成物。

【化 9】

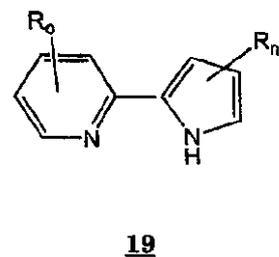
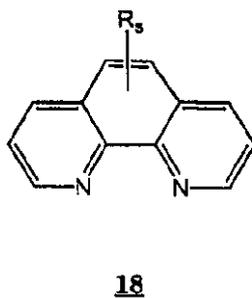
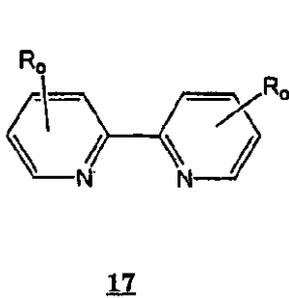
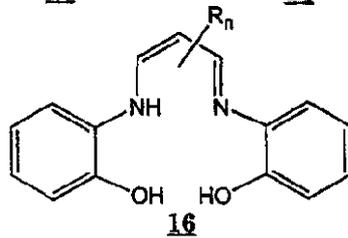
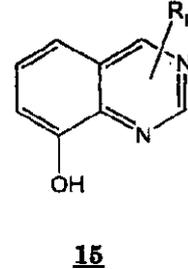
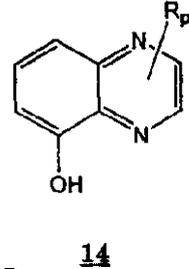
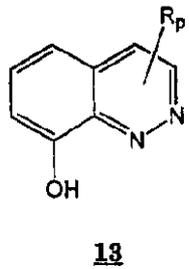
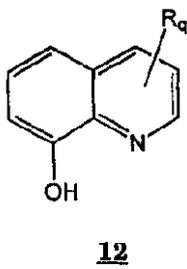
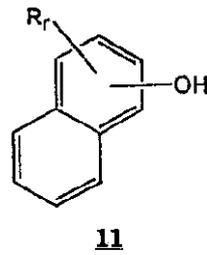
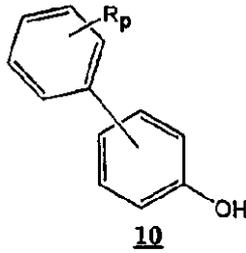
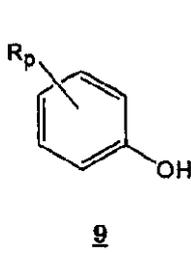
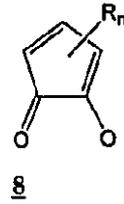
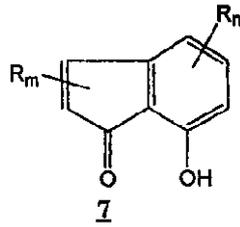
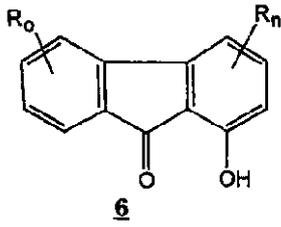


10

20

30

【化 1 0】



10

20

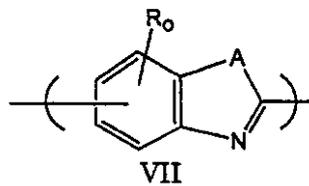
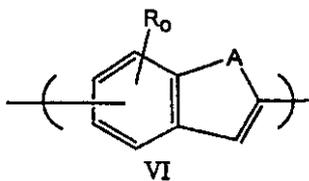
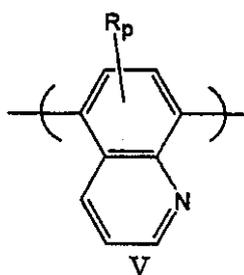
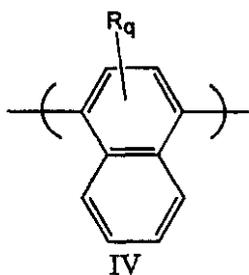
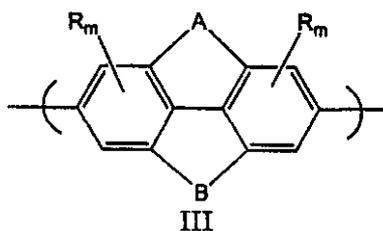
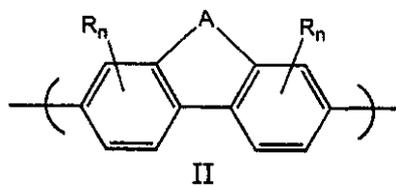
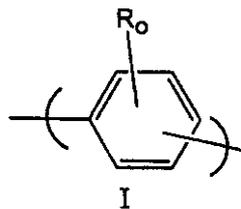
30

40

【請求項 1 4 2】

Y が下記からなる群から選択される請求項 1 3 9 に記載の組成物。

【化 1 1】

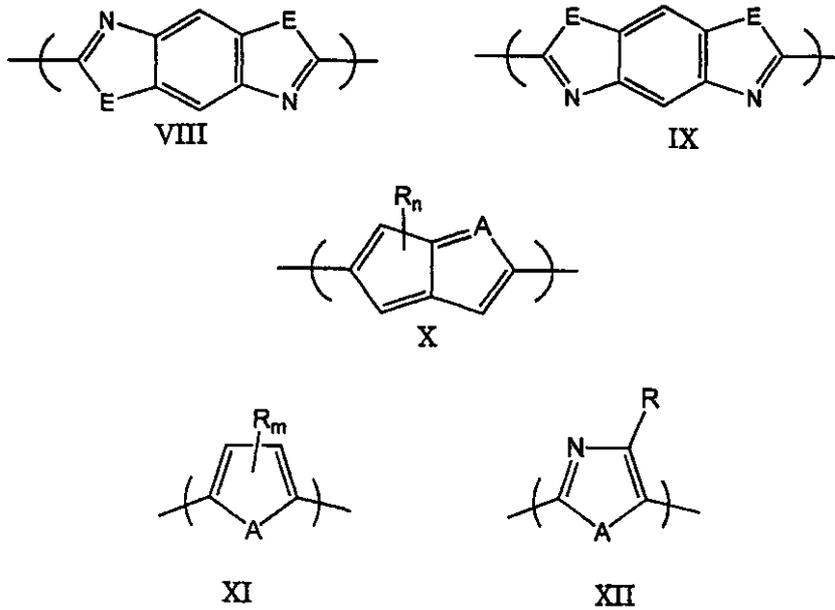


10

20

30

【化 1 2】



10

(式中、Y 反復単位上の R は、H、D、F、Cl、Br、I、アルコキシ、アリーロキシ、アルキル、アリール、アルキルケトン、アリールケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アミド、カルボン酸、フルオロアルキル、フルオロアリール、ポリアルカレンオキシから独立に選択され、Y 反復単位 R 基の何れか二つは架橋されてもよく、m は 0 ~ 2 であり、n は 0 ~ 3 であり、o は 0 ~ 4 であり、p は 0 ~ 5 であり、q は 0 ~ 6 であり、A および B は - O -、- S -、- NR₁ -、および - CR₁R₂ -、- CR₁R₂CR₃R₄ -、- N = CR₁ -、- CR₁ = CR₂ -、- N = N -、および - (CO) - からなる群から独立に選択され、ここで R₁ ~ R₄ は H、D、F、Cl、Br、I、アルコキシ、アリーロキシ、アルキル、アリール、アルキレンオキシ、ポリアルキレンオキシ、アルコキシ、アリーロキシ、フルオロアルキル、およびフルオロアリールであり、該 R 基の二つは架橋されてもよく、m は 0 ~ 2 であり、n は 0 ~ 3 であり、o は 0 ~ 4 であり、p は 0 ~ 5 であり、q は 0 ~ 6 であり、r は 0 ~ 7 であり、また E は O、NH および S からなる群から選択される。)

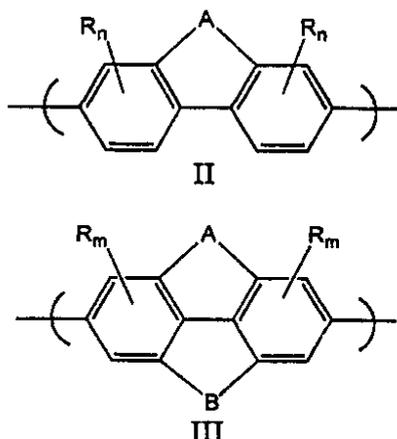
20

30

【請求項 1 4 3】

下記からなる群から選択される反復単位を含むポリマーと、一以上の発光性金属イオンまたは発光性金属イオン錯体とを含有してなる組成物。

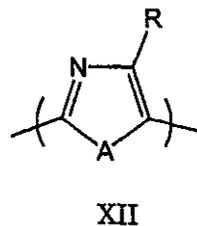
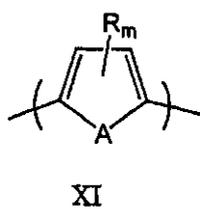
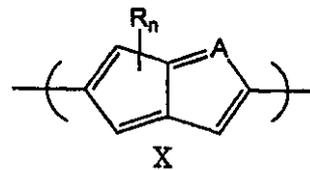
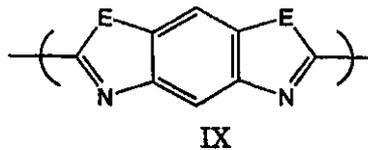
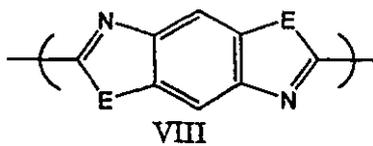
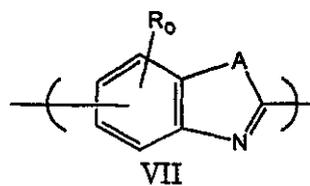
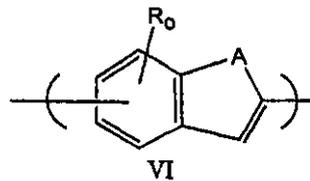
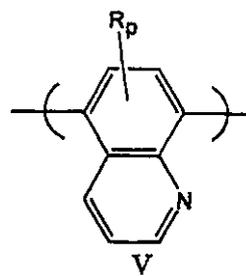
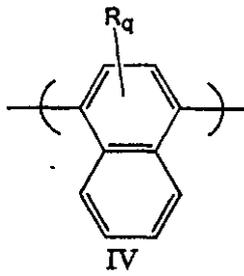
【化 1 3】



40

50

【化 1 4】



(式中、Rは、H、D、F、Cl、Br、I、アルコキシ、アリーロキシ、アルキル、アリール、アルキルケトン、アリールケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アミド、カルボン酸、フルオロアルキル、フルオロアリール、ポリアルカレンオキシから独立に選択され、R基の何れか二つは架橋されてもよく、mは0～2であり、nは0～3であり、oは0～4であり、pは0～5であり、qは0～6であり、AおよびBは-O-、-S-、-NR₁-、および-CR₁R₂-、-CR₁R₂CR₃R₄-、-N=CR₁-、-CR₁=CR₂-、-N=N-、および-(CO)-からなる群から独立に選択され、ここでR₁～R₄はH、D、F、アルキル、アリール、アルキレンオキシ、ポリアルキレンオキシ、アルコキシ、アリーロキシ、フルオロアルキル、およびフルオロアリールであり、該R基の二つは架橋されてもよく、mは0～2であり、nは0～3であり、oは0～4であり、pは0～5であり、qは0～6であり、rは0～7であり、またEはO、NHおよびSからなる群から選択される。)

10

20

30

40

50

【請求項 1 4 4】

前記ポリマーは約 50,000 ダルトンよりも大きい分子量を有する請求項 1 4 3 に記載の組成物。

【請求項 1 4 5】

前記ポリマーは約 60,000 ダルトンよりも大きい分子量を有する請求項 1 4 3 に記載の組成物。

【請求項 1 4 6】

前記ポリマーは約 100,000 ダルトンよりも大きい分子量を有する請求項 1 4 3 に記載の組成物。

【請求項 1 4 7】

前記ポリマーは約 150,000 ダルトンよりも大きい分子量を有する請求項 1 4 3 に記載の組成物。

10

【請求項 1 4 8】

前記ポリマーは約 200,000 ダルトンよりも大きい分子量を有する請求項 1 4 3 に記載の組成物。

【請求項 1 4 9】

前記ポリマーは少なくとも 1.8 dL/g の固有粘度を有する請求項 1 4 3 に記載の組成物。

【請求項 1 5 0】

前記ポリマーは少なくとも 4.2 dL/g の固有粘度を有する請求項 1 4 3 に記載の組成物。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、芳香族反復単位を含むマトリックスおよび発光性金属イオンまたは発光性金属イオン錯体を含んでなる、光ミネッセンスおよびエレクトロルミネッセンス組成物に関する。また、本発明はこのような組成物を製造する方法および該組成物を使用してエレクトロルミネッセンス装置を製造する方法にも関する。

【発明の背景】

多くの全ソリッドステート装置を含む多くの種類の発光装置が存在する。ソリッドステートの装置は、より明るく、よりコンパクトで、より小さく製造でき、且つより高い効率を有することができる点で、白熱球および蛍光球よりも好ましい。ソリッドステート発光装置の例は、ガリウム砒素、または炭化シリコン製 LED のような発光ダイオード (LED)、Uniax コーポレーションおよび CDT Ltd が販売する OLED ディスプレーのような有機発光ダイオード (OLED)、および長年に亘って、例えば Lime Lite (商標名) 常夜灯として GE (登録商標) により、また Nitelite (商標名) として American Tack and Hardware, Co. Inc., (Monsey, NY) により販売されてきたドープされた硫化亜鉛装置である。これら装置は何れも、数字もしくは文字または絵を表すアレイに製造することができる。

30

【0002】

種々の発光装置および発光ディスプレイのうち、OLED は最も新しく且つ最も未熟な技術である。OLED は、典型的には透明な電極、通常はガラスまたはプラスチック支持層上のインジウムドープされた酸化錫 (ITO) を含む薄膜構造からなっており、該 ITO は任意に、ポリアニリンまたはポリ(エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT); 一以上の有機物含有層、典型的には、例えばトリフェニルアミン誘導体のホール導電層; 発光層、例えばポリフェニレンビレン誘導体もしくはポリフルオレン誘導体; 電子導電層、例えばオキサジアゾール誘導体; および第二の電極、例えばカルシウム、マグネシウム、アルミニウム等でコーティングされる。

40

OLED 装置の利点は、軽量、潜在的に低コスト (これは未だ商業的には立証されていない)、薄膜を製造する能力、可撓性構造、広い視角、および高い輝度である。OLED の欠

50

点は、短い装置寿命、一定電流モードで動作するときの電圧増大、および広いスペクトル幅である。OLEDの効率は、有機分子の励起状態の性質によって制限される。典型的には、OLEDの動作の際には、一重項励起状態および三重項励起状態の両方が存在する。不運なことに、一重項状態からの崩壊のみが有用な光を生じる。三重項状態から一重項基底状態への崩壊は、スピン禁止されるので遅く、より多くの時間を要する非放射性のプロセスを与える。三重項状態は3倍に宿重され、一重項状態は宿重されていないので、励起された電子の3/4が三重項状態に入り、これらは僅かの光しか生じないか或いは光を生じない。

【0003】

OLEDの更なる欠点は、有機分子の励起状態の寿命が比較的短いことである。ディスプレイへの応用において、各画素は毎秒10～100回走査される。画素からの光は略同じ時間スケールで減衰するのが望ましい。画素の減衰が遅すぎると、未だ消失していない先の画像を覆って後続の各画像が走査され、画像がぼやけるであろう。画素の減衰が速過ぎると、顕著なフリッカーが存在することになるであろう。

10

OLEDの短い寿命に制限されないソリッドステート装置が必要とされている。OLEDの短い寿命は、動作の際の有機層の分解または変質から生じることが疑われている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

カラーディスプレイに対する高い順応性をもち、純粋な色特性を備えたエレクトロルミネッセンス装置が必要とされている。カラーテレビモニター等のためは、厳密な色を備えた赤、青および緑の装置が必要とされる。

20

また、より高い効率を持った、非発光性の三重項状態からの崩壊に制限されないエレクトロルミネッセンス装置が必要とされている。

走査型ディスプレイおよび受動ディスプレイのための、適切な範囲の燐光減衰時間をもったエレクトロルミネッセンス装置も必要とされている。

【0005】

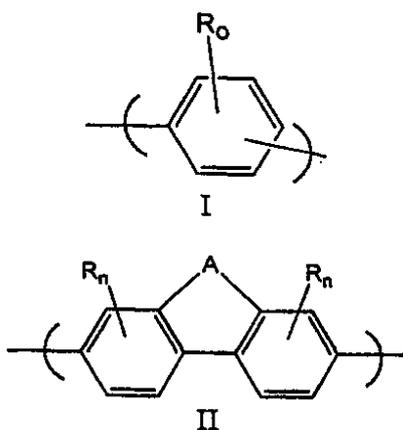
【課題を解決するための手段】

一つの側面において、本発明は、下記からなる群から選択される反復単位、および一以上の蛍光性金属イオンを含むポリマー組成物に向けられている。

【0006】

30

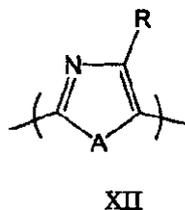
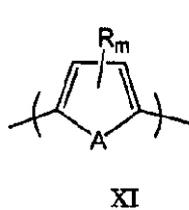
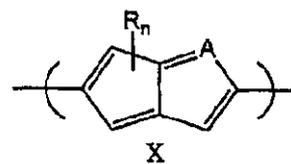
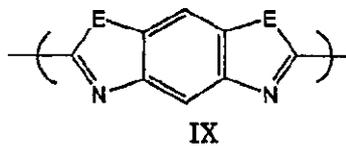
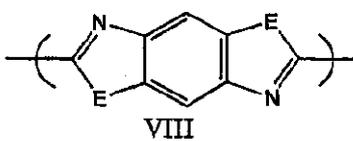
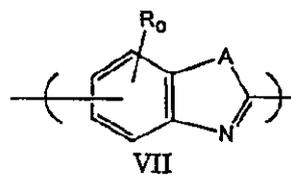
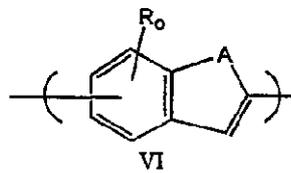
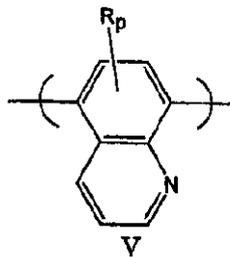
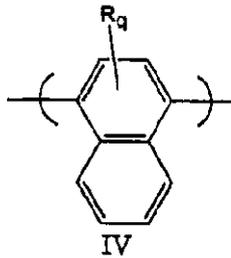
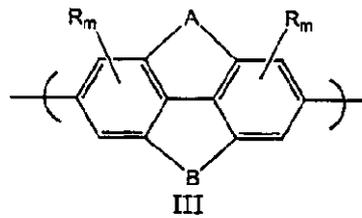
【化15】



40

【0007】

【化16】



10

20

30

40

【 0 0 0 8 】

(式中、RはH、D、F、Cl、Br、I、アルコキシ、アリーロキシ、アルキル、アリール、アルキルケトン、アリールケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アミド、カルボン酸、フルオロアルキル、フルオロアリール、ポリアルカレンオキシであり、R基のいずれかが二つは架橋されてもよく、mは0～2であり、nは0～3であり、oは0～4であり、pは0～5であり、qは0～6であり、rは0～7であり、AおよびBは-O-、-S-、-NR₁-および-CR₁R₂-、-CR₁R₂CR₃R₄-、-N=CR₁、-CR₁=CR₂-、-N=N-、および-(CO)-からなる群から独立に選択され、ここでR₁～R₄はH、D、F、Cl、Br、I、アルキル、アリール、アルキレ

50

ンオキシ、ポリアルキレンオキシ、アルコキシ、アリールオキシ、フルオロアルキル、およびフルオロアリールであり、該R基の二つは架橋されてもよく、またEはO、NHおよびSからなる群から選択される。)

もう一つの側面において、本発明は、上記組成物を含んでなるエレクトロルミネッセンス装置に向けられている。一実施態様において、このエレクトロルミネッセンス装置は、第一の電極と、一以上の電荷輸送層と、上記組成物を含むエレクトロルミネッセンス層と、第二の電極とを含んでなるものである。

本発明のこれらおよび他の特徴、側面および利点は、以下の詳細な説明、特許請求の範囲、および添付の図面に関して考慮することによって、更に十分に理解されるであろう。

【0009】

10

【発明の実施の形態】

従来の発光装置の欠点を克服するためには、現在のOLEDよりも更に高い効率および長い寿命をもった装置を得るのが望ましいであろう。また、低電圧、好ましくは20ボルトDC未満、より好ましくは15ボルトDC未満、更に好ましくは10ボルトDC未満、最も好ましくは5ボルトDC未満で動作する装置を得るのが望ましいであろう。良好な色品質および適切な燐光減衰時間を備えた装置を得るのも望ましいであろう。

我々は、OLEDの多くの欠点が、蛍光性金属イオンおよび該蛍光性金属イオンの中にエネルギーを集め且つ挿入するように設計された有機マトリックスの組合せを、エレクトロルミネッセンス装置における発光層として使用することによって克服され得ることを見出した。該マトリックスは、典型的にはポリマーを含んでなるものであるが、オリゴマーまたは個々の分子を含んでなるものであってもよい。該マトリックスは、電極から電子および/またはホールを受け取り、これらを当該装置の中心に向けて輸送する。該中心ではそれらが再結合し、マトリックス中において励起された電子状態を生じる。十分に蛍光を発する材料は、エレクトロルミネッセンスをも十分に発する傾向があり、従って本発明の材料の良好な候補である。マトリックスのバンドギャップ(または他の用語ではHOMO・LUMO差)は、励起状態のエネルギーを決定し、また蛍光性金属を励起するために如何なる量のエネルギーが利用されるかを決定する。一般に、二光子以上の異常な高次プロセスの場合を除き、赤に発光するポリマーマトリックスは、青を発光する金属にエネルギーを輸送することはできない。従って、青、緑、または赤を発光する金属への輸送が可能であるように、青、藍、紫または紫外、即ち、高エネルギーのスペクトル部分を発光するポリマーマトリックスを選択するのが望ましい。

20

30

【0010】

有機ポリマー、有機オリゴマーおよび個々の有機分子の蛍光スペクトルは、典型的には非常に広く、50 nm幅または100 nm幅であることが多い。ランタニド金属の吸収および発光バンドは、外側の満たされたd軌道およびs軌道内に「埋込まれた」f軌道の間での遷移から生じるので、非常に狭く、典型的には5~20 nmである。それらは外側のd軌道およびs軌道によって遮蔽されるので、外部電界による影響が少なく、f集合体内での遷移は広げられない。この狭いバンドは、ディスプレイの蛍光発色団のための望ましい特徴である非常に純粋な色を提供する。

ランタニド金属は、長年に亘り、通常は陰極線管(CRT)と呼ばれるカラーテレビ画像管におけるカソードルミネッセンス材料として使用されて来た。一定のランタニド金属は、CRTにおける赤、青および緑のための理想的な色コーディネートに非常に近い蛍光バンドを有することは周知である。ポリマーマトリックス(そのバンドスペクトルは広い)を使用してランタニド金属(そのスペクトルは狭く、良好な色コーディネートを備えている)を励起することにより、遥かに良好な演色性が達成される。ランタニド類は、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、およびルテチウムである。

40

【0011】

ランタニド金属および他の発光性金属は、有機材料の寿命よりも、ディスプレイのために

50

必要な寿命により近い励起状態寿命を有する。

ランタニドイオンの励起状態は、励起された有機化合物よりも遥かに多くの光（約4倍以上）を生じる。また、発光性金属イオンまたは錯体は、一重項状態および三重項状態の有機分子の両方からエネルギーを受けることができる。こうして、さもなければ非放射性遷移に失われる運命にあった有機一重項状態の励起エネルギーが、金属に転移されて放射される。

金属イオンは、有機種よりも、蛍光団を破壊する漂白または化学反応を遥かに受け難い。蛍光団の用語は、ここでは、エネルギーを吸収してそれを再放出する化学系を意味するために使用され、典型的には、ここで放出されるエネルギーは、吸収されたエネルギーよりもエネルギーの低い光である。この化学系は、エネルギーを交換できる原子、イオン、分子、金属錯体、オリゴマー、ポリマー、または近接した二以上の原子、イオンもしくは分子であってよい。蛍光団は、光ルミネッセンス性、蛍光性、燐光性、カソードルミネッセンス性またはエレクトロルミネッセンス性であることができるが、これらに限定されない。本発明の装置は未だ部分的に有機性であるが、金属イオンは、有機物の励起状態からエネルギーを除去することによって保護効果を働かせる。従って、本発明の装置は、全てが有機性の装置よりも長い寿命を有することが期待される。

10

【0012】

本発明の実施において、好ましくはランタニド金属イオンまたは錯体であるルミネッセンス性または蛍光性の金属イオンまたは錯体は、蛍光性の有機マトリックス内に埋設され、これにより生じる系においては、有機マトリックスが励起状態にまで高められ、次いでそのエネルギーが金属イオンまたは錯体に転移され、続いてこの金属イオンまたは錯体が発光する。有機マトリックスと金属との間のエネルギー転移は、有機マトリックスに金属のための配位部位を与えることによって向上させることができる。

20

発光性金属イオンは、発光する如何なる金属イオンまたは金属錯体であってもよく、例えばマンガン、銀、ルテニウム、イリジウムおよび白金のような遷移金属イオン、ランタニドイオン、およびそれらの錯体が含まれるが、これらに限定されない。ランタニドイオンは、そのスペクトル線幅が狭いので好ましい。

【0013】

本発明のエレクトロルミネッセンス（EL）組成物およびEL装置は、発光が主にランタニド金属イオンから生じるので、非常に狭い発光線を有するであろう。上記で述べたように、ランタニド金属イオンは狭い発光バンド、典型的には5～20 nm幅（半最大値の完全幅：full width at half maximum, FWHM）を有している。本発明のエレクトロルミネッセンス組成物および装置のFWHMは、約50 nm未満、好ましくは約20 nm未満、より好ましくは約10 nm未満、更に好ましくは約8 nm未満、更に好ましくは約5 nm未満、更に好ましくは約4 nm未満、最も好ましくは3 nm未満である。

30

発光性金属イオンは、リガンドによって配位または錯化され、またはポリマーによって錯化または配位される。また、一以上の対イオンが存在してもよく、これらは金属に配位しても配位しなくてもよい。発光性金属イオンはクラスターを形成してもよく、または金属のクラスターの一部であってもよい。リガンドおよび対イオンは、二以上の発光性金属に架橋形態で配位してもよい。

40

【0014】

発光性金属イオンは、無機固体の一部として存在してもよい。例えば、発光性金属イオンを含む無機粉末を、ルミネッセンスポリマーと混合すればよい。この無機粉末は、好ましくは400メッシュ（平均粒子サイズは約88ミクロン未満）またはそれよりも微細であり、より好ましくは約20ミクロン未満、更に好ましくは約5ミクロン未満、最も好ましくは約3ミクロン未満である。該無機粉末は、1～1000ナノメートル、好ましくは約500ナノメートル未満、より好ましくは約100ナノメートル未満の平均物理寸法を持ったナノサイズの粉末であってよい。ナノメートルサイズの粒子は非常に高い表面積/容積比を有し、また粒子表面または該表面の数オングストローム（数十ナノメートル）以内に高い画分

50

の金属イオンが存在し、これは当該粉末が埋設されているポリマーからのエネルギー輸送を可能にする。約300 nm未満のナノサイズ粒子は可視光を散乱しない。本発明の実施において、当該発光膜は1000 nm未満であることがあり、粒子を使用するならば、該粒子はこの膜厚よりも小さくしなければならない。前記無機固体は半導体であってよい。半導体の非限定的な例は、窒化ガリウム、酸化錫、酸化亜鉛、硫化亜鉛、硫化カドミウム、セレン化カドミウム、酸化鉛などである。II族およびVI族の元素を含んでなる半導体（II-VI半導体）は、しばしば湿式化学法により調製することができ、従って好ましいものである。

【0015】

蛍光性ポリマーに蛍光性金属イオンまたは錯体を単に混合するだけでは、エネルギーが該ポリマーから金属に転移されることは保証されない。該ポリマーの励起状態は金属の励起状態よりも高いエネルギーレベルになければならず、そうでなければエネルギーは少ししか転移されず、または全く転移されない。我々は更に、前記蛍光性の金属イオンまたは金属錯体に結合または配位する官能基（側鎖基、主鎖基、または末端基）をもったポリマーを与えることにより、エネルギー転移の可能性が増大し得ることを見出した。金属に配位する如何なる官能基を使用してもよい。当業者は、例えばIR、可視光またはNMRスペクトルにおける官能基のスペクトル変化を観察することによって、或る官能基が配位されるかどうかを決定する方法を理解するであろう。官能基は一座配位（monodentate）、またはキレート化性の多座配位（multidentate）であってもよく、または大環状であってもよい。使用し得る官能基には、アミン類、アミド類、アルコール類、ジケトン類、ケトアルコール類、ケト酸類、ピピリジン類、ピキノリン類、ポレート類、カルボン酸類、カテコール類、ジオール類、ヒドロキシキノリン類、フェナントレン類、フェノール類、ホスフェート類、ポリアミン類、ポリエステル類、ピリジン類、この燐類、サリチレート類、サルフェート類、チオエーテル類、チオール類、チオフェン類などが含まれるが、これらに限定されない。官能基は、蛍光性金属イオンに配位する際に、一以上のプロトンを喪失し得る。

【0016】

ポリマー上の当該官能基が、蛍光性金属上のリガンドの全部または幾つかを置換してもよい。即ち、該金属はポリマー官能基以外に、配位した溶媒および配位した対イオンを含む追加のリガンドを有してもよい。

我々はまた、ポリマーから金属へのエネルギー転移を高めるように、蛍光性金属イオン錯体を選択し得ることを見出した。該金属が共有結合または配位結合によって直接ポリマーに結合されなくても、例えばファンデルワールス力、水素結合、双極子/双極子相互作用、双極子に誘導された双極子、または他の非共有結合性相互作用により該ポリマーと相互作用するリガンドを選択することによって、エネルギー転移を高めることができる。エネルギー転移は、分極性基、例えば芳香族基、特にピフェニル、トリフェニル、四元フェニル（quaterphenyl）、ナフチル、アントラセニル、フェナントレニル、ピリジル、キノリニル、フェナントロリニル、ベンゾオキサゾリル等のような、多環もしくは縮環系の芳香族基を有するリガンドを使用することによって向上することができる。分極性リガンドは一般に、電場または電磁場に反応できる電子を有する。本発明の目的のために、分極性リガンドは少なくとも一つの二重結合、好ましくは炭素-炭素二重結合を有するであろう。より好ましくは、該分極性リガンドは二以上の二重結合を有し、更に好ましくは三以上の二重結合、更に好ましくは四以上の二重結合、更に好ましくは五以上の二重結合、最も好ましくは六以上の二重結合を有するであろう。これら二重結合の幾つかまたは全部は、相互に共役しているのが更に好ましい。これらの二重結合は、ベンゼン環、ピリジン環またはキノリン環のような、一つの芳香族環またはヘテロ芳香族環の一部であってもよい。この芳香族環は末端にあってもよく（例えばフェニル）、または中間にあってもよい（例えばフェニレン）。本発明の目的について、共役リガンドは分極性リガンドである。

【0017】

10

20

30

40

50

分極性リガンドの非限定的例には、ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタン、ベンゾイン、フェナントロレン、フェニルフェナントロレン、ピペリジン、フェニルピペリジン、ジフェニルピペリジン、 $Ar(CO)(CHOH)Ar'$ 、 $Ar(CO)CH_2(CO)Ar'$ 、サリチル酸、サリチルアルデヒド、フェニルサリチル酸、フェニルサリチルアルデヒド、アデニン、プリン、2-アミノベンゾフェノン、2-アミノ-4-クロロベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾール、2-(2-ヒドロキシフェニル)キノリン、1-ナフトール-2-カルボキキシアルデヒド、1,2-ジヒドロキシベンゼン、1,2-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、1,8-ジヒドロキシナフタレン、1-ヒドロキシベンゾフェノン、1-ヒドロキシフルオレノン、7-ヒドロキシインデン-1-オン、7-ヒドロキシ-3-フェニリデン-1-オン、サレン、8-ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキシキナゾリン、8-ヒドロキシキノキサリン、4-ヒドロキシベンゾオキサゾール、7-ヒドロキシベンゾオキサゾール、4-ヒドロキシ-2-フェニルベンゾオキサゾール、7-ヒドロキシ-2-フェニルベンゾオキサゾール、ヒポキサンチン等が含まれる。アリール、 Ar および Ar' は、任意にD(重水素)、F、Cl、Br、I、アルキル、アルコキシ、ポリアルカレンオキシおよびフルオロアルキルで置換された、フェニル、2-ピフェニル、3-ピフェニル、4-ピフェニル、1-ナルチル、2-ナフチル、2-ピリジル、3-ピリジル、4-ピリジル、三元フェニル(全ての異性体)、四元フェニル(全ての異性体)、アントラセニル、フェナントレニル、ピリジル、キノリニル、フェナントロリニル、ベンゾオキサゾリル、およびキナゾリニルからなる群から独立に選択される。好ましくは、リガンドは少なくとも一つの芳香族環を有し、より好ましくは、リガンドは少なくとも二つの芳香族環を有し、更に好ましくは、リガンドは少なくとも三つの芳香族環を有するであろう。好ましくは、リガンドは二つのアリール基間の直接結合を有し、これらアリール基がピアリール基を形成するか、または縮合環系における二つの環を有するようになっている。ピアリール類および縮合環は単一環系よりも高い分極性を有しており、従って、励起状態のポリマーに更に良好にカップリングするであろう。また、該リガンドがトリアリール基または三環系の縮環基を有するのも好ましい。

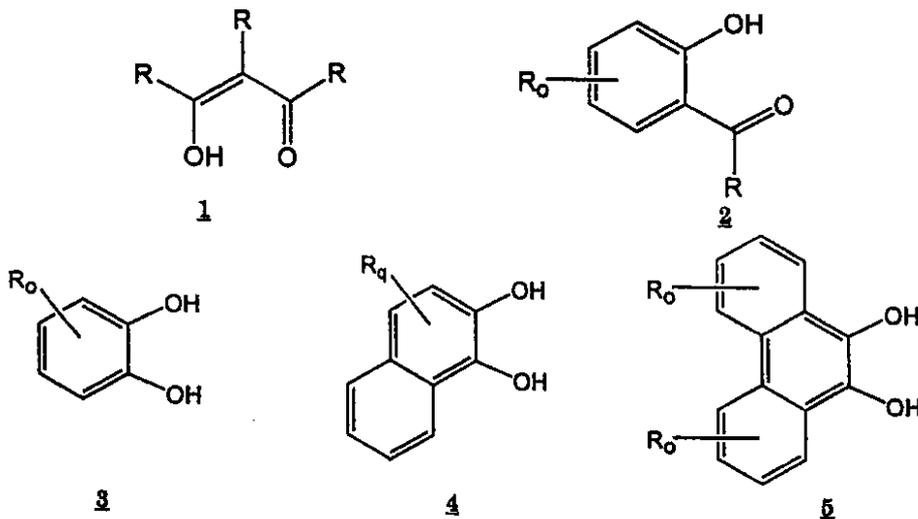
10

20

分極性リガンドの一般的構造式の非限定的な例を下記に示す。

【0018】

【化17】

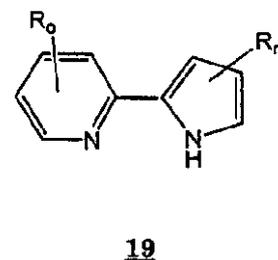
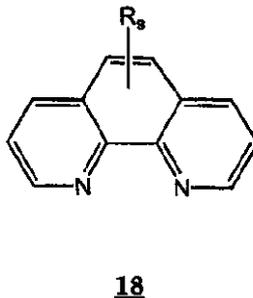
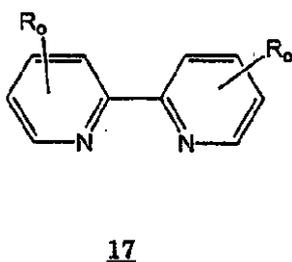
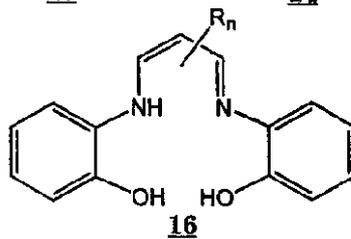
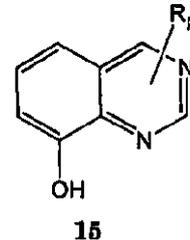
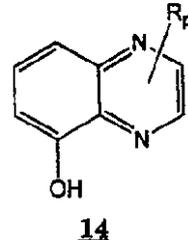
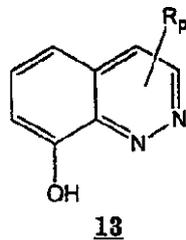
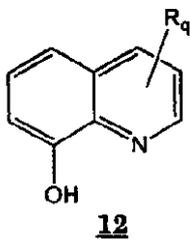
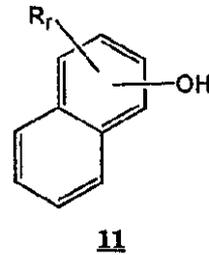
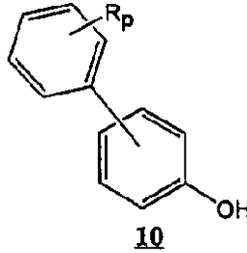
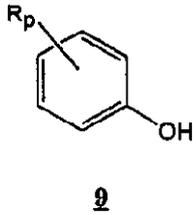
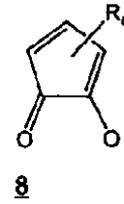
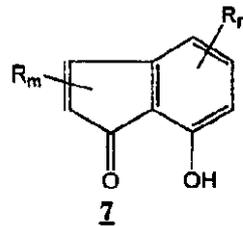
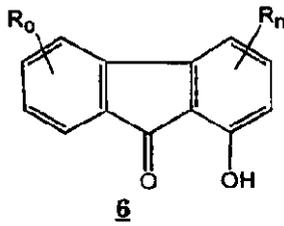


30

40

【0019】

【化18】



【 0 0 2 0 】

(式中、RはH、D、F、Cl、Br、I、アルコキシ、アリアルコキシ、アルキル、アリアル、アルキルケトン、アリアルケトン、アルキルエステル、アリアルエステル、アミド、カルボン酸、フルオロアルキル、フルオロアリアル、ポリアルカレンオキシ(例えばメトキシエトキシエトキシ、エトキシエトキシ、および $-(OCH_2CH_2)_xOH$; $x = 1 \sim 100$)から選択され、二つのR基は架橋されてもよく、mは0~nであり、nは0~3であり、oは0~4であり、pは0~5であり、qは0~6であり、rは0~7であり、sは0~8である。)。R基は、複数の環構造における何れの環に存在してもよい。例えば構造12において、Rはヘテロ環、フェノール環、またはその両方であってもよい。架橋R基の例は、下記の構造20で与えられる。構造20は構造8から誘導され、

10

20

30

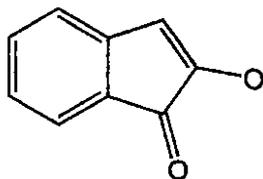
40

50

ここでは二つの R 基が一緒になって - C H = C H - C H = C H - である。

【 0 0 2 1 】

【 化 1 9 】



20

10

分極性リガンドの追加の例には、 $R - C_6H_4 - CO_2H$ 、 $R - C_6H_4 - SO_3H$ 、 $R - C_6H_4 - PO_3H_2$ 、置換ニコチン酸、 $R - C_5H_3N - CO_2H$ 、置換サリチル酸などが含まれる。

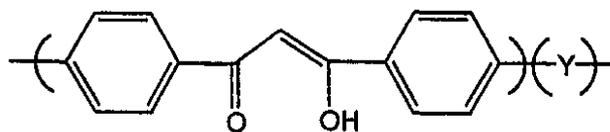
分極性リガンドは、それがポリマー鎖に共有結合されれば官能基として使用し得ることが当業者には明らかであろう。例えば、当該構造における何れかの R はポリマー鎖を表すことができるであろう。また、分極性リガンドはポリマー鎖の骨格の一部を形成してもよく、例えば、R を介して結合されていてもよい（R がポリマー鎖で置換され得る水素を有するもの、例えば F、Br でではなく、例えばアリール、アルキルである場合）。

ポリマー鎖の骨格の一部としての分極性リガンドの一般式は、 $-(R - \text{分極性リガンド} - R) - (Y) -$ であり、ここで Y は一般化された反復単位である。 20

【 0 0 2 2 】

上記の特別の例は下記の通りである：

【 化 2 0 】



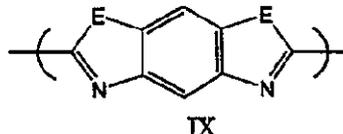
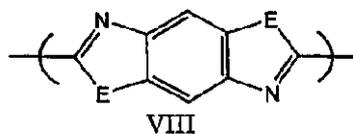
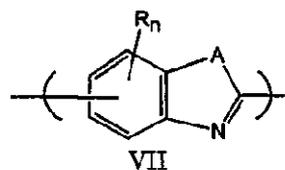
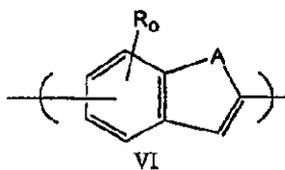
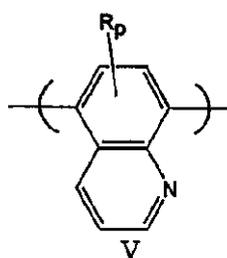
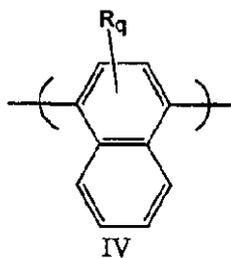
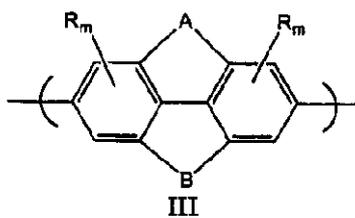
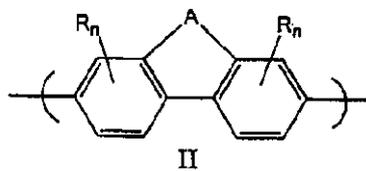
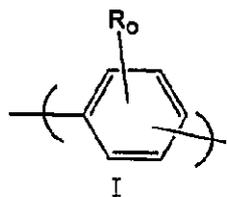
21

30

構造 2 1 において、Y は一般化された反復単位であり、例えば、下記の反復単位 I ~ X I の何れであってもよいであろう。

【 0 0 2 3 】

【 化 2 1 】



10

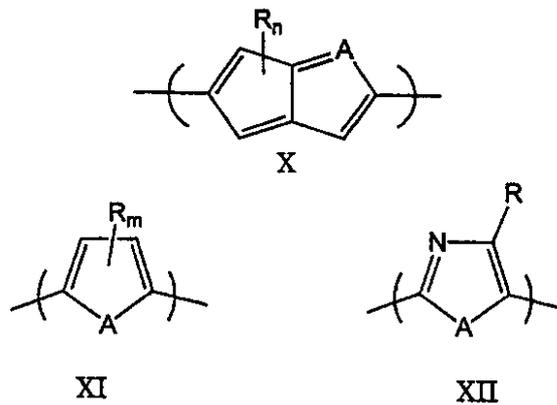
20

30

40

【 0 0 2 4 】

【 化 2 2 】



10

【0025】

(式中、RはH、D、F、Cl、Br、I、アルコキシ、アリーロキシ、アルキル、アリール、アルキルケトン、アリールケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アミド、カルボン酸、フルオロアルキル、フルオロアリール、ポリアルカレンオキシから独立に選択され、R基の何れか二つは架橋されてもよく、mは0～2であり、nは0～3であり、oは0～4であり、pは0～5であり、qは0～6であり、rは0～7であり、AおよびBは-O-、-S-、-NR₁-、-PR₁-、および-CR₁R₂-、-CR₁R₂CR₃R₄-、-N=CR₁-、-CR₁=CR₂-、-N=N-、および-(CO)-からなる群から独立に選択され、ここでR₁～R₄はH、D、F、Cl、Br、I、アルキル、アリール、アルキレンオキシ、ポリアルキレンオキシ、アルコキシ、アリーロキシ、フルオロアルキル、およびフルオロアリールであり、該R基の二つは架橋されてもよく、またEはO、NHおよびSからなる群から選択される。)

20

【0026】

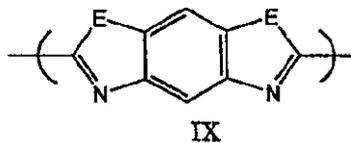
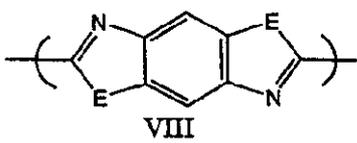
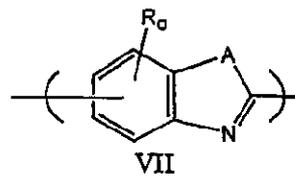
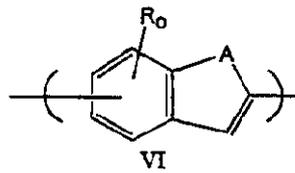
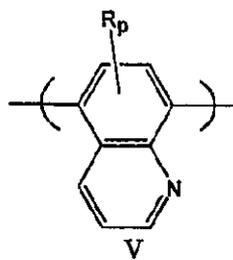
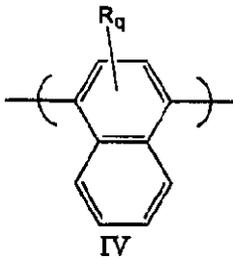
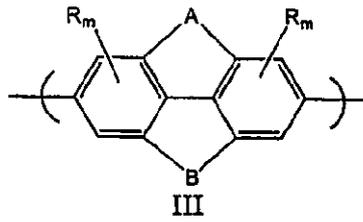
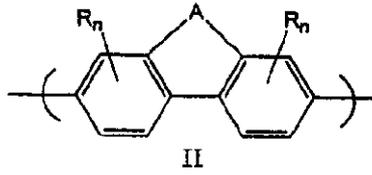
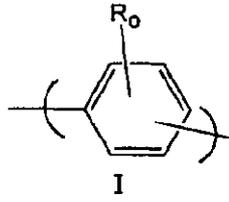
本発明のポリマーは典型的には芳香族ポリマーであり、青ないし紫外領域の蛍光をもたらす比較的短い共役長を有する。好ましくは、この共役長は2～50の共役環であり、より好ましくは3～10の共役環であり、更に好ましくは3～6の共役環である。これら環の幾つかまたは全部は縮環系の一部であってもよい。共役長、従って吸収波長および発光波長は、非芳香族性のスペーサ基によって制御することができる。スペーサ基または反復単位の非限定的な例は、-O-、-S-、-NR-、-CR₁R₂-、-(CH₂)_n-、-(CF₂)_n-、エステル、アミド等である。当該ポリマーはホモポリマーであってもよく、または共重合体であってもよい。これらのポリマー類は直鎖型、分岐型、超分岐型、樹状型、架橋型、ランダム型、ブロック型、グラフト型など、如何なる構造タイプのものであってもよい。樹状ポリマーまたは超分岐ポリマーを利用して、該ポリマー分子のコアまたはその近傍に保持された発光性金属の中にエネルギーをチャンネルングさせるのが望ましいであろう。この方法において、発光性金属は当然に相互に単離されて濃度効果を回避し、またポリマーマトリックス中により均一に分布されて、より高い金属濃度および大きな輝度を可能にする。ポリマーの例は、下記からなる群から選択される反復単位を有するものである：

30

40

【0027】

【化23】



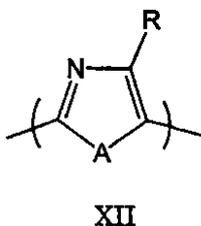
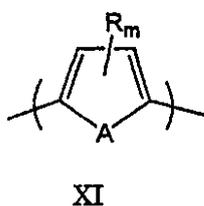
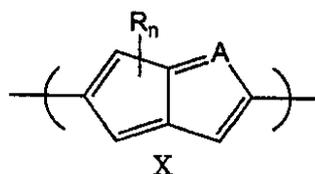
10

20

30

40

【 0 0 2 8 】
【 化 2 4 】



10

【0029】

(式中、RはH、D、F、Cl、Br、I、アルコキシ、アリーロキシ、アルキル、アリール、アルキルケトン、アリールケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アミド、カルボン酸、フルオロアルキル、フルオロアリール、ポリアルカレンオキシであり、R基のいずれか二つは架橋されてもよく、mは0～2であり、nは0～3であり、oは0～4であり、pは0～5であり、qは0～6であり、AおよびBは-O-、-S-、-N R₁-および-CR₁R₂-、-CR₁R₂CR₃R₄-、-N=CR₁、-CR₁=C R₂-、-N=N-、および-(CO)-からなる群から独立に選択され、ここでR₁～R₄はH、D、F、アルキル、アリール、アルキレンオキシ、ポリアルキレンオキシ、アルコキシ、アリーロキシ、フルオロアルキル、およびフルオロアリールであり、該R基の二つは架橋されてもよく、mは0～2であり、nは0～3であり、oは0～4であり、pは0～5であり、qは0～6であり、rは0～7であり、またEはO、NHおよびS、および一以上の蛍光性金属イオンからなる群から選択される。)

20

【0030】

有機マトリックス、芳香族マトリックス、または芳香族炭化水素マトリックスの分子量(MW)は、当該装置の特性および該装置の製造の容易さに大きく影響するであろう。ポリマーはマトリックスとして使用されるが、その理由の一部は、比較的 low cost の方法であるスピンコーティングによって、ポリマーを薄膜にキャストし得るからである。スクリーン印刷およびインクジェット印刷のような他の方法は、印刷すべき材料を含有する溶液の制御された粘度を必要とする。ポリマーは、それらのMWおよび濃度を調節することによって、粘度を制御するのが非常に効果的である。共役ポリマーのMWはまた、得られる膜の導電性に対する影響を有するであろう。このMWは、当該分野で周知の技術を使用し、ポリスチレン標準を参照としてゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定したときに、好ましくは約30,000ダルトンよりも大きく、より好ましくは約50,000ダルトンよりも大きく、更に好ましくは約100,000ダルトンよりも大きく、更に好ましくは150,000ダルトンよりも大きく、最も好ましくは約200,000ダルトンよりも大きくすべきである。大きなMWは、スピンコーティングおよび印刷の操作を助けるであろう。大きなMWはまた、装置性能に有害な使用中における材料の結晶化を防止するであろう。

30

40

【0031】

また、溶液粘度はMWの相対的尺度として用いることができる。該粘度は、例えば、Ubbelohde粘度系を使用して幾つかの濃度での比粘性を見付け、真正粘度(intrinsic viscosity)を補外することによって測定すればよい。本発明の剛性ポリマーおよび半剛性ポリマーの真正粘度は、好ましくは0.8 dL/gよりも大きく、より好ましくは1 dL/gよりも大きく、更に好ましくは約1.5 dL/gよりも大きく、最も好ましくは約2 dL/gよりも大きい。3 dL/gよりも大きい真正粘度もまた、一定の場合には望ましいものであり得る。完全には共役せず、且つ非芳香族スベ

50

ーサ基を有するポリマーの粘度はより低くてもよく、好ましくは0.3 dL/gよりも大きく、より好ましくは0.5 dL/gよりも大きく、最も好ましくは0.6 dL/gよりも大きい。固有粘度 (inherent viscosity) は、あるときは真正粘性よりも単純な尺度として使用される。本発明の目的では、剛性または高度の共役ポリマーについて、1よりも大きい固有粘度が好ましく、より好ましくは1.5よりも大きく、更に好ましくは2 dL/gよりも大きい。非剛性で完全には共役していないポリマーについては、より低い固有粘度が好ましく、例えば0.3 dL/g、より好ましくは0.5 dL/gよりも大きく、最も好ましくは0.6 dL/gよりも大きい。

【0032】

ポリマーマトリックスは熱可塑性であってもよく、または熱硬化性であってもよい。架橋型または熱硬化型ポリマーを使用して、EL層の安定性を改善するのが望ましいかもしれない。この場合、金属イオンまたは錯体をポリマー前駆体と混合して、好ましくは均一な混合物を形成し、次いで当該技術で既知の何れかの手段を用いてこれを硬化させる。その手段には、熱硬化、UV硬化、eビーム硬化、マイクロ波硬化、光硬化および化学硬化が含まれるが、これらに限定されない。例えば、高度に芳香族性のビスエポキシドに、(任意に高度に芳香族性の)硬化剤、および芳香族基を含むランタニド金属錯体をブレンドする。金属錯体上のリガンドは、エポキシを硬化する最中および硬化後に、該金属錯体が均一に分布したまま残り、且つ相分離しないように選択される。また、該リガンドは熱硬化基を含んでいてもよく、例えば、硬化するとポリマーマトリックスの一部になるエポキシ基を有するリガンドであってもよい。該リガンドはまた、エポキシ鎖の切片の励起状態から、金属錯体またはイオンへのエネルギー転移が効率的であるように選択される。次いで、このエポキシ/硬化剤/ランタニド金属の混合物は、必要なときに、例えば薄膜として塗布されて硬化される。該エポキシ/硬化剤/ランタニド金属の混合物中に溶媒を含めて、膜形成を補助するのが望ましいかもしれない。この溶媒は、硬化の前、最中または後に除去される。同様に、他の熱硬化系を使用してもよい。このような系にはシアン酸エステル、エチニル、マレイミド、ナジミド (nadimide)、オレフィン/加硫剤、フェノール、フェニルエチニル、シリコン、スチレン、ウレタン等が含まれるが、これらに限定されない。

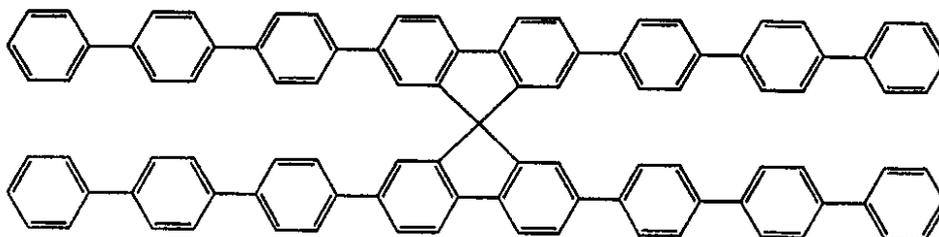
【0033】

当該マトリックスは、反復単位の比較的短い鎖であるオリゴマーであってもよい。より低い溶融粘度または合成の容易さを達成するためには、ポリマーよりもオリゴマー類が望ましいかもしれない。オリゴマー類は、より容易に加工して非晶質膜を与える点において、小分子を凌駕する利点を有する。

また、当該マトリックスは小分子で構成されてもよい。非晶質またはガラス質の膜に加工できる分子、または該分子の混合物を使用するのが好ましい。例えば、22 (J. Salbeck, J. Bauer, and F. Weissortel, Polymer Preprints, 38, (1) 1997) のようなスピロ型分子は、高度に蛍光性のガラス質膜を形成することが当該技術において知られている。Salbeck et al. の論文は、本明細書の一部として本願に援用する。

【0034】

【化25】



22

S l b e c k e t a l . が報告した分子の重要な特徴は、結晶性を崩壊させ、且つ共役を与える長い腕である。フェニル、ビフェニル、三元フェニルまたは四元フェニル基、好ましくは三元フェニルまたは四元フェニル基を有する発光性金属錯体は、長腕スピロ分子と共に均一な非晶質の混合膜を形成するであろう。長腕スピロ分子上の芳香族基および芳香族リガンドは、スピロ分子から金属へのエネルギー転移を高める。発光性金属の色を主に発光するガラス質の膜を形成するために、22のようなスピロ分子を、発光性金属錯体、好ましくはランタニド錯体と組合せてもよい。

【0035】

本発明の有機マトリックスは芳香族マトリックス、好ましくは、炭素および水素だけ、好ましくは芳香族環のみを含む芳香族炭化水素マトリックスであることができる。芳香族環は、フェノールもしくはフェニレンであってよく、またはナフタレン、アントラセン、フェナントレンなどのような縮環構造であってよい。この芳香族炭化水素マトリックスは、個別の分子（即ち、単一の分子量のみの分子を有する）で構成されてもよく、またはオリゴマーもしくはポリマーのフェニレン（即ち、或る範囲の分子量を有する）であってもよい。芳香族炭化水素マトリックスは、構造 22 のようなスピロ構造であってよく、または 9,9-ジフェニルフルオレンのような構造を含むフルオレンであってもよい。芳香族炭化水素マトリックスは、個別の分子、オリゴマーおよび/またはポリマーの混合物であってよい。芳香族マトリックスは直鎖状であってよく、分岐していてもよい。芳香族マトリックスの非限定的な例は、1,3-ジ(2-ベンゾオキサゾール)ベンゼン、2,4-ジフェニルキノリン、2,3-ジフェニルキノキサリン、1,4-ジ(6-ヨード-4-フェニルキノリン-2-イル)ベンゼン、6,6'-ジ(2,4-ジフェニルキノリン)、4,4'-ジフェニル-4,4'-ジピリジル、トリフェニルトリアジン、N,N,N',N'-テトラフェニルベンジジン、ポリ(4,4'-トリフェニルアミン)、トリ-1-ナフチルアミン、ポリアニリン、ポリ(N-フェニルアニリン)、ポリ(2,3-ジオクチル-1,4-チオフェン)、ポリ(2,3-エチレンジオキシ-1,4-チオフェン)等である。個別の芳香族炭化水素分子の非限定的な例は、ターフェニル、9,9-ジフェニルアントラセン、ペンタセン、テトラフェニルエチレン、トリフェニルエチレン、トリフェニルメタン、トリフェニレン、テトラフェニルベンゼン等である。オリゴマーもしくはポリマー芳香族炭化水素マトリックスの非限定的な例は、ポリ(フェニルフェニレン)、ポリ(フェニル-1,4-フェニレン-co-フェニル-1,3-フェニレン)、超分岐ポリフェニレン、ポリ(9,9'-ジオクチルフルオレン)等である。

【0036】

この有機マトリックスは、電子もしくはホールの輸送材料であるように選択すればよい。このような材料は、高い電子移動度、好ましくは $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ よりも高く、より好ましくは $10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ よりも高く、最も好ましくは $10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ よりも高い電子移動度を有するであろう。

ポリマー、オリゴマーまたは小分子の何れであって、当該マトリックスの機能は、電荷（ホールおよび/または電子）および励起状態のエネルギー（励起子）を運ぶことである。芳香族の重合性分子は、その共役長および空間を通してエネルギーを輸送する能力（例えば、F o r s t e r カップリング）に応じた範囲で、これらの性質を有する。例えば、本明細書の一部として本願に援用する B l a s s e および G r a b m a i e r 著の「エレクトロルミネッセンス材料」第5章、S p r i n g e r - V e r l a g (1 9 9 4) を参照されたい。

【0037】

エネルギーを金属に転移させるマトリックスの有効性、またはエネルギーをマトリックスから金属に転移させるリガンドの有効性は、スペクトルの測定によって決定することができる。マトリックスの UV-vis スペクトルが測定され、354 nm における消光係数（または他の波長での消光係数；354 nm を用いるのは、それが水銀ランプから容易に得られ、また近 UV にあるからである）が計算され、 E_{matrix} として記述される。 E_{matrix} はリットル/mol·cm の単位を有する。0.1 重量% 金属の金属

錯体濃度で、マトリックス+金属錯体の一連の光ルミネッセンススペクトルを取り、夫々について可視領域の最大波長での量子収量を計算し、 $\text{Phi}_{\text{complex}}$ として記述する。 $\text{Phi}_{\text{complex}}$ は無単位である。 $\text{Phi}_{\text{complex}} / \text{E}_{\text{matrix}}$ の比は、メリットFの数字である。このメリットFの数字は、 $\text{mol} \cdot \text{cm} / \text{リットル}$ の単位を有する。より高いFをもった系は、低いFをもった系よりも良好である。この基準は、特定の場合には変更してもよい。例えば、より低い濃度の金属錯体を使用して濃度消光を回避し、またより高い濃度を使用して感度を改善するのが望ましいかもしれない。最大強度での波長を使用する代りに、限定された波長範囲に亘って光ルミネッセンス強度を積分するのが望ましいこともある(それに従って単位も変化することに注意)。この基準は、励起状態のマトリックスから金属へのエネルギー転移(リガンドその他を介して)、および励起された金属からの放出の組合された効率を測定する。 10

【0038】

本発明のルミネッセンスマトリックスは、エレクトロルミネッセンス(EL)装置に有用である。EL装置において、EL材料は二つの電極の間に挟まれて電圧が印加される。典型的には、一方の電極は透明電極である。透明電極の例には、酸化インジウム錫(ITO)、酸化アンチモン錫、ドーブされた金属酸化物(例えばドーブした酸化亜鉛、ドーブした酸化チタン)、ポリアニリン、PEDOT、50nmの金膜のような極薄金属膜、およびこれらの組合せが含まれるが、これらに限定されない。EL装置は追加の層を含んでもよく、該追加の層にはホール輸送層(HTL)、電子輸送層(ETL)、導電性ポリマー層(CPL)、金属層、および該装置を待機からシールする層が含まれるが、これらに限定されない。 20

この装置は混合層、例えば、ホール輸送材料およびルミネッセンス材料を含んでなる層を有していてもよい。或いは、ホール輸送材料、ルミネッセンス材料および電子輸送材料を含んでなる層を有していてもよい。当業者は、HTL材料およびETL材料をどのように選択するかを知るであろう。

【0039】

当該装置は、徐々に変化するまたは勾配のある層を有していてもよい。即ち、ホール輸送材料、ルミネッセンス材料または電子輸送材料の濃度が、電極からの距離に従って連続的に変化してもよい。徐々に変化する層は、一つの層を下地層の中に拡散させることによって、または該層を堆積するときその組成を変化させることによって調製すればよい。 30

図1を見ると、そこには本発明の実施によって提供されるエレクトロルミネッセンス装置10の、一つの実施態様が示されている。このエレクトロルミネッセンス装置10は、第一の電極として作用する透明電極12を含んでいる。ホール輸送層14および電子輸送層16は、それぞれホールおよび電子をエレクトロルミネッセンス層18に供給する。第二の電極20が回路を完成させる。この実施態様において、エレクトロルミネッセンス装置10は基板22の上にマウントされており、該基板は、幾つかの実施態様ではガラスであることができる。所望であれば、プラスチックのような他の基板を使用することができる。これらの基板は、透明、半透明または不透明であることができる。基板が不透明であれば、頂部電極は好ましくは透明である。次に図2を見ると、そこには図1のエレクトロルミネッセンス装置の分解図が示されており、ここでは、同様の部品には図1の参照番号が 40

【0040】

図3を見ると、そこには本発明の実施に従って提供される、エレクトロルミネッセンス装置30のセルアレイが示されている。夫々のエレクトロルミネッセンス装置は、二つの電極32および34を具備しており、それらの間にはエレクトロルミネッセンス層36が挟まれている。必要に応じて、ホール輸送層および/または電子輸送層を、エレクトロルミネッセンス層の夫々の側に設けることができる。駆動回路40は、頂部電極32に電流を供給する。電流を運ぶライン42が底部電極34に接続されており、アドレスライン44を使用して、駆動回路40および駆動ライン46を通して供給される電流が制御される。各セルは、それらが異なる色を発光するように、層36に異なるエレクトロルミネッセン 50

ス材料を有していてもよい。図3に示したアレイは単なる例示であり、本発明に従って提供されるアレイの幾何学的配置はこの図面の配置によって制限されない。

次に図4を参照すると、ここにはエレクトロルミネッセンス装置50が示されており、該装置は、基板60の上にマウントされた底部電極52、頂部電極54、電子輸送層56およびエレクトロルミネッセンス層58を具備している。この実施態様には、ホール輸送層が存在せず、または電極54が電子輸送層56を通して電流を供給する。

【0041】

次に図5を参照すると、ここには本発明の実施に従って提供されるエレクトロルミネッセンス装置の更にもう一つの実施態様70が示されている。このエレクトロルミネッセンス装置70は、電極74および76の間に挟まれた、徐々に変化するエレクトロルミネッセンス層72を組込んでいる。該エレクトロルミネッセンス装置70は、基板層78上に支持されている。この実施態様において、上記の徐々に変化する層は、有機マトリックスおよび発光性金属イオンまたは発光性金属錯体を含んでおり、また必要に応じてホール輸送材料および/または電子輸送材料を含んでいる。発光性金属イオンまたは発光性金属錯体の濃度は位置に依存し、例えば、その濃度は電極74および76の近傍において低く、またはゼロに近づき、層72の中央で最も高い。この配置は、電極による発光のクエンチングを防止する。同様に、例えば、電極74の近傍でのゼロから電極76の近傍での最高値まで略直線的に変化するホール輸送層の勾配は、電極76からのホール輸送を補助するが、ホールを電極74には到達させない。同様に、電極77の近傍でのゼロから電極74の近傍での最高値までの電子輸送層の勾配は、電子輸送を補助するであろう。

10

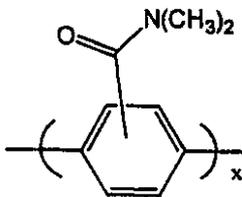
20

【0042】

電子輸送層および/またはホール輸送層が存在しないときは、エレクトロルミネッセンス層を含む有機マトリックスが、それぞれ電子および/またはホールを運ばなければならない。

実施例1

【化26】



30

構造23

ポリマー23、ポリ-p-(N,N-ジメチルアミドフェニレン)(10 mg)を、乾燥塩化ニッケル(60 mg、0.46 mmol)、トリフェニルホスフィン(0.917 mg、3.5 mmol)、2,2-ビスピリジン(64.7 mg、0.41 mmol)、ヨウ化ナトリウム(0.39 mg、1.44 mmol)および亜鉛粉末(0.92 mg、14.1 mmol)を100 mLの丸底フラスコの中に配置することにより、(本明細書の一部として本願に援用する米国特許第5,227,457号の例XVに記載されているようにして)調製する。動的減圧の下で、該フラスコおよびその内容物を90分間50°Cに加熱して、痕跡量の水を除去する。排気を中断し、アルゴンを該フラスコに入れる。乾燥ジメチルホルムアミド(DMF)(8 mL)を添加し、温度を80°Cに上昇させる。5分以内に、該混合物は深い赤色に変化する。20分間アルゴン下で攪拌した後、DMF(5 mL)中の2,5-ジクロロ-N,N-ジメチルベンズアミド(2.016 mg、9.1 mmol)の溶液を添加する。2時間後、該混合物を室温に冷却し、次いで200 mLの15% HCl水溶液中に投入し、ベンゼンで抽出する。このベンゼン中の懸濁液としての生成物を、5% HClで洗浄する。この濃厚な白色のベンゼン懸濁液にジクロロメタンを添加して僅かに曇った溶液を得、これを残りの水から分離し、ロータリーエバポレータ上で乾固して、0.5 gのポリ-p-(N,N-ジメチルアミドフェ

40

50

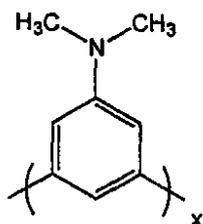
ニレン)を白色粉末として得る。該ポリマー 23 を、1.5 g の N - メチルピロリジノン (NMP) の中に溶解した。別途、15 mg の $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 1.7 g の NMP 中に溶解させた。これらの溶液を、約 120 で 2 分間混合および攪拌した。この溶液の一部を、120 ~ 130 の空気中において、熱プレート上の顕微鏡スライド上にキャストした。数分後に、本質的に乾燥した膜が得られた。この膜を長波長 (~ 366 nm) の UV 照射に露出させたときに、赤い発光が観察された。標準のレファレンスとして 15 mg のポリマー 23 を 1.2 g の NMP 中に溶解し、上記のようにしてキャストした。長波長の UV 照射に露出すると、明るい青色の発光が観察された。ポリマー 23 / Eu^{3+} 膜の赤い発光は、長時間空気中に放置すると減衰した。水滴を該膜の上に置いた。水と接触した膜の領域は青色の蛍光を発した。

10

【0043】

実施例 2

【化 27】



20

構造 24ポリ(1,3-(5-ジエチルアミノ)フェニレン、24)

無水 NMP (50 mL) 中の N, N - ジメチル - 3, 5 - ジクロロアニリン (1.90 g、0.01 mol) に、窒素下において、二塩化ニッケル(ビストリフェニルホスフィン) (0.109 g、0.167 mmol)、臭化ナトリウム (0.103 g、1 mmol)、およびトリフェニルホスフィン (0.262 g、1 mmol)、および亜鉛ダスト (1.9 g、1 mmol) を加えた。亜鉛を添加すると、反応混合物は発熱する。必要に応じて冷却浴または加熱浴を使用することにより、温度を 70 ~ 85 に 4 時間保持する。次いで、この反応混合物を 50 未満に冷却し、100 mL のイソプロパノール中に投入する。凝固したポリマーを濾過し、NMP 中に再溶解させる。この溶液を濾過して亜鉛を除去し、イソプロパノール中で二回目の凝固を行わせる。この凝固したポリマーを濾過し、乾燥する。

30

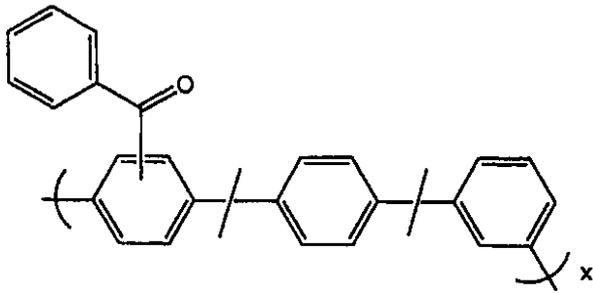
ポリマー 24、即ち、ポリ(1,3-(5-ジメチルアミノ)フェニレン) (12 mg) を、1.2 g の NMP 中に溶解する。10 mg の $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 1.2 g の NMP 中に溶解する。夫々の溶液の半分を一緒に混合し、実施例 1 のようにしてキャストする。他の半分のポリマー PP3 溶液を別途キャストし、乾燥する。長波長 UV 照射に露出すると、純粋な PP3 の膜は青に発光するのに対して、PP3 / Eu^{3+} の膜は発光しない。

【0044】

実施例 3

【化 28】

40



10

構造 25

ポリ(2,5-ベンゾフェノン-co-1,4-フェニレン-co-1,3-フェニレン)、25

窒素パージの下で、次の化合物を丸底フラスコに加えた：2,5-ジクロロベンゾフェノン(1.511 g、6.00 mmol)、1,4-ジクロロベンゼン(0.88 g、6.00 mmol)、1,3-ジクロロベンゼン(7.06 mL、48 mmol)、NMP(53.9 mL)、NaI(0.84 g、5.60 mmol)、トリフェニルホスフィン(3.15 g、13.6 mmol)、二塩化ニッケルビストリフェニルホスフィン(0.523 g、0.800 mmol)およびZnダスト(5.6 g、85.6 mmol)。この反応を65 に設定した油浴中で加熱した。反応混合物の温度は81.1 まで上昇し、次いで65 に戻った。該反応混合物を65 で一晩保持し、その後、この混合物をエタノールおよび濃塩酸の混合物中で凝固させた。この凝固したポリマーを熱エタノールおよび熱アセトンで洗浄し、乾燥した。その重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって32,33と決定された。収量は5.265グラムのポリマー25であり、凝固したポリマーの中には幾らかの不純物が未だ存在していることが示された。熱NMPから膜をキャストした。これらの膜は、長波長紫外線照射の下で青色の蛍光を発する。

20

【0045】

20 mgのポリフェニレンポリマー25を、1.5 gのNMP中に溶解する。別途、10 mgのEuCl₃・6H₂Oを1.2 gのNMP中に溶解する。これらの溶液を混合し、実施例1と同様にしてキャストする。UV照射(366 nm)に露出すると、ユーロピウム塩の添加による観察可能な強度減衰または色シフトを伴わずに、ポリマー25の典型的な青色発光が観察される。

30

実施例1および実施例2、最も顕著には実施例1において、混合物の発光色は、ポリマーの励起状態から希土類金属へのエネルギー転移、およびこれに続く該金属イオンからの放出によって、ホストポリマーの青色から変化した。実施例1における赤色発光は、励起されたEu³⁺イオンからの発光、および23の励起状態からEu³⁺イオンへのエネルギー転移のみを示す。

希土類イオンおよびポリマーの錯化または配位は、エネルギー転移にとって重要であると思われる。ポリマー23および24は、それらの構造の中にアミド部分およびアミン部分を含んでいるのに対して、ポリマー25は純粋な炭化水素である。窒素または酸素を含有するポリマーの錯化は、エネルギー転移を容易にするように見える。実施例3において、ポリマー25は、ユーロピウムイオンと強く相互作用する基を含んでおらず、従って相互作用およびエネルギー転移は起こらない。実施例2において、ポリマー24は金属イオンに配位できるアミン側鎖基を有している。ポリマー発光の消光によって示されるように、エネルギーは該ポリマーから転移するが、ユーロピウムの発光は観察されず、他の因子が希土類発光の消光を起こし得ることを示している。

40

【0046】

実施例4：ポリフルオレン26

9,9-ジ-n-ブチル-2,7-ジブromoフルオレン27を、Woo, et al.の

50

米国特許第5,962,631号の方法によって調製する。この特許の関連部分は、本明細書の一部として本願に援用する。該ポリマー 27 のGPC分子量は、50,000 ~ 60,000である。

無水NMP (50 mL) 中の 27 (4.36 g、0.01 mol) に、窒素下において、二塩化ニッケル(ビストリフェニルホスフィン) (0.109 g、0.167 mmol)、臭化ナトリウム (0.103 g、1 mmol)、およびトリフェニルホスフィン (0.262 g、1 mmol)、並びに亜鉛ダスト (1.96 g、0.03 mol) を加える。亜鉛の添加の際に反応混合物は発熱する。必要に応じて冷却浴または加熱浴を使用することにより、温度を70 ~ 85 に4時間保持する。次いで、この反応混合物を50 未満に冷却し、100 mLのイソプロパノール中に投入する。凝固したポリマーを濾過し、NMP中に再溶解させる。この溶液を濾過して亜鉛を除去し、イソプロパノール中で二回目の凝固を行わせる。この凝固したポリマー 26 を濾過し、乾燥する。

10

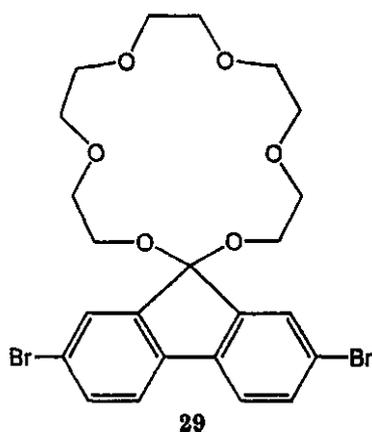
【0047】

実施例5：ポリフルオレン共重合体 28

9,9-ジ-n-ブチル-2,7-ジブromoフルオレン 27 を、Woo, et al. の方法によって上記の様に調製する。

2,7-ジブromoフルオレン-9-スピロ-2'-(1',3',6',9',12',15'-ヘキサオキアシクロヘプタデカン)、29

【化29】



20

30

トルエン (250 mL) 中の 2,7-ジブromo-9-フルオレノン (33.8 g、0.1 mol) に、ペンタ(エチレングリコール) (23.8 g、0.1 mol) および DOWEX (登録商標) 50WX4-100 イオン交換樹脂 (5 g) を加える。この混合物をディーン・シュタルク装置中で緩やかに8時間還流させて水を除去し、その後該混合物を室温に冷却し、イオン交換樹脂を濾過により除く。ロータリーエバポレータを使用して、減圧での蒸留により溶媒を除去する。得られた生成物はそのまま、またはカラムクロマトグラフィーにより精製して使用すればよい。

【0048】

或いは、クラウンエーテル 29 は、9-フルオレノン を 2,7-ビスブromo-9-フルオレノン に置換することを除き、Oshima et al, Bull. Chem. Soc. Japan, 59, 3979 ~ 3980 に従って調製してもよい。

40

無水NMP (50 mL) 中の 29 (5.58 g、0.01 mol) に、窒素下において、27 (4.36 g、0.01 mol)、二塩化ニッケル(ビストリフェニルホスフィン) (0.109 g、0.167 mmol) およびトリフェニルホスフィン (0.262 g、1 mmol)、並びに亜鉛ダスト (1.96 g、0.03 mol) を加える。亜鉛の添加の際に反応混合物が発熱する。必要に応じて冷却浴または加熱浴を使用することにより、温度を70 ~ 85 に4時間保持する。次いで、この反応混合物を50 未満に冷却し、100 mLのイソプロパノール中に投入する。凝固したポリマー 28 を

50

濾過し、NMP中に再溶解させる。この溶液を濾過して亜鉛を除去し、イソプロパノール中で二回目の凝固を行わせる。この凝固したポリマーを濾過し、乾燥する。

【0049】

実施例6～8：ポリフルオレン型の蛍光団

ポリフルオレン 28 (10.0 g) および表1に示す金属塩を、100 mLのNMP中に溶解する。この溶液を、ITOでコートしたガラス基板上で厚さ約100 nmにスピコートする。このコートされた基板を、減圧において100 で約3時間乾燥する。これらの膜は、366 nmで照射したときに、表1に示したような蛍光を発する。厚さ約200 nmのアルミニウム層を、約 10^{-6} torrでポリマー/金属塩膜上に蒸着する。イリジウム/錫半田を用いて、前記ITOおよびアルミニウム層への接続を行う。ITOが正およびアルミニウムが負になる方向(順バイアス)に電圧を印加して、該装置に、光ルミネッセンスに対応する色の発光を起こさせる。

10

【表1】

表 1				
実施例	金属塩	重量	モル数	ルミネッセンス
実施例6	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	4.35グラム	0.01 mol	緑
実施例7	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	4.34グラム	0.01 mol	青
実施例8	Eu(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	4.28グラム	0.01 mol	赤

20

【0050】

実施例9～11：ポリフルオレンおよび分極性蛍光金属錯体の膜

ポリフルオレン 28 (10.0 g) および表2に示す金属錯体(dbmはジベンゾイルメタンである)を、100 mLのNMP中に溶解する。この溶液を、ITOでコートしたガラス基板上で厚さ約100 nmにスピコートする。このコートされた基板を、減圧において100 で約3時間乾燥する。これらの膜は、366 nmで照射したときに、表2に示したような蛍光を発する。厚さ約200 nmのアルミニウム層を、約 10^{-6} torrでポリマー/金属塩膜上に蒸着する。アルミニウムで覆われる面積は、開放領域が1 cm²のマスクを使用して制御する。イリジウム/錫半田を用いて、前記ITOおよびアルミニウム層への接続を行う。ITOが正およびアルミニウムが負になる方向(順バイアス)に電圧を印加して、該装置に、光ルミネッセンスに対応する色の発光を起こさせる。

30

【0051】

【表2】

表 2				
実施例	金属錯体	重量	モル数	ルミネッセンス
実施例9	Eu(dbm) ₃	8.25グラム	0.01 mol	赤
実施例10	Tb(dbm) ₃	8.82グラム	0.01 mol	緑
実施例11	Ce(dbm) ₃	8.13グラム	0.01 mol	青

10

【0052】

実施例12

ユーロピウムをドーブしたイットリア、Y₂O₃ : Eu (100 g) (Superior Micro Powders, Albuquerque, NM) を、NMP (1リットル) 中のポリマー 23 (100 g) の溶液に加える。この懸濁液を十分に混合し、ITOでコートしたガラス基板上に膜をキャストして、厚さ約2ミクロンの膜を得る。この膜の1平方センチ区画を覆うマスクを通して、該膜の上にアルミニウム接点を蒸着する。順方向バイアスの下で、該膜は赤色光を発する。

20

【0053】

実施例13 ~ 16 : ナノ結晶の燐 / ポリマーマトリックス型エレクトロルミネッセンス系ナノ結晶の燐を、Society for Information Display, International Symposium, 1999に報告されたようにして、T hara et alに従って調製する。平均粒子サイズは2 ~ 3ナノメータである。10 gのナノ結晶性燐を、50 mLのNMP中の5 gのポリマー 26 (またはポリマー 23) の溶液に加える。得られた懸濁液を、ITOでコートしたガラス基板の上にキャストして、100 ~ 500ナノメータの薄膜を形成する。これらの膜は、366 nmの照射下において、表3に纏めたような蛍光 (PL) を発する。次いで、5 mm x 10 mmの孔を備えたマスクを通した真空蒸着により、これらの膜をアルミニウムでコートする。ITO電極を正になるように、該装置を横切って5 ~ 10 Vの電圧を印加すると、表3に列記したようなエレクトロルミネッセンス (EL) を生じる。

30

【0054】

【表3】

表 3				
実施例	ナノ結晶	ポリマー	PL	EL
実施例13	ZnS : Eu	<u>26</u>	赤	赤
実施例14	ZnS : Tb	<u>26</u>	緑	緑
実施例15	ZnS : EuF ₃	<u>23</u>	赤	赤
実施例16	ZnS : TbF ₃	<u>26</u>	緑	緑

40

【0055】

実施17 ~ 20 : ポリマー / 希土類金属錯体

50

芳香族ポリマーとランタニドイオンとの間のエネルギー転移を定量的に試験した。全ての混合物のための共溶媒としてNMPを使用し、該混合物から膜をキャストして、空気中において略100で乾燥した。全ての種の希薄な略等濃度溶液を、NMP中において作製した。次いで、等量のポリマー溶液および金属塩溶液を混合することにより、望ましい溶液混合物を調製した。これらの溶液混合物をスライド上にキャストし、ホットプレートを用いて空気中で~100で乾燥することにより、膜を調製した。次いで、この乾燥した膜を長波長のUV照射(366nm)で励起して、発光を観察した。表4は、出発材料のルミネッセンス特性を示している。表5は、これら混合物についての結果を要約している。

【0056】

10

【表4】表 4

材料	相	ルミネッセンス色	コメント
25	固体	青	曇った膜
23	固体	青	透通った膜
24	固体	青	透通った茶色
EuCl ₃	溶液	赤	透通った溶液
TbCl ₃	溶液	緑	透通った溶液

20

【0057】

【表5】表 5

実施例 #	混合物	相	ルミネッセンス/色	コメント
17	25 + Eu ³⁺	固体	青	曇った膜
18	23 + Eu ³⁺	固体	赤	透通った膜
19	24 + Eu ³⁺	固体	なし	透通った茶色
20	23 + Tb ³⁺	固体	弱い青	透通った

30

【0058】

例18、19、および20において、おそらくは励起状態のポリマーから希土類金属へのエネルギー転移、およびその後の金属イオンの格子からの放出により、膜蛍光の色は増感剤またはホストポリマーの青色から大きく変化する。これは実施例18において最も顕著であり、ここでの赤色は励起したEu³⁺イオンからだけの発光、および励起状態のポリマー23からイオンへのエネルギーの転移を示している。実施例19では、ポリマーの蛍光がクエンチされてエネルギー転移が示されたが、赤のEu³⁺蛍光は弱過ぎて見えなかった。実施例20においては、弱い青色蛍光によってTbへの部分的なエネルギー転移だけが示され、Tb³⁺蛍光の緑色は観察されなかった。この一組の実験において、ポリマー28の

40

50

N, N - ジメチルアミノ基が、 Eu^{3+} へのエネルギー転移において最も効果的であった。

【0059】

実施例 21：架橋マトリックス

4, 4' - ビフェニルのビスグリシジルエーテルに、20モル%の1 - ナフチルアミン、500モル%のアニソール、および2モル%の $Eu(acac)_2$ を混合する。任意に、10~50モル%の構造I~XIIのポリマーを加える。この混合物を膜にキャストし、減圧下で80℃に加熱し、アニソールの蒸発およびエポキシ基の硬化を同時に生じさせる。この硬化した膜は赤の蛍光を発する。

実施例 22：光架橋したマトリックス

モノマーとしての1 - ビニルナルタレン(0.1 mol)およびジビニルベンゼン(0.005 mol)、光開始剤(0.001 mol)、並びにトリス(8 - ヒドロキシキノリナト)テルビウムを混合し、スピンコーティングにより、ITOコートしたガラス基板上に薄膜としてキャストする。この膜を、直ちに254 nmの光に露出させて光開始剤を活性化させる。次いで、この膜を100℃で5分間加熱して未反応のモノマーを除去する。該膜は緑の蛍光を発する。アルミニウムの第二の電極を、スパッタリングにより発光層の上に堆積する。

【0060】

実施例 23：光架橋したマトリックス

スピンコーティングの前に、ポリスチレン(0.05 mol)を混合物に添加して該混合物の粘度を調整した以外は、実施例 22と同じである。

実施例 24：小分子マトリックス - スピロ化合物マトリックス

スピロ化合物 22(0.1 mol)を、トルエン(50 mL)およびテトラヒドロフラン(50 mL)の混合物中に溶解し、トリス(ベンゾイルナフトイルメタン)テルビウム(0.05 mol)およびポリスチレン(0.01 mol)を加える。得られた混合物を、ガラス、ITO、および窒素下に300℃で1時間硬化させたトリス(4 - フェニルエチニルフェニル)アミンからなる多層構造の頂部にスピンコートする。得られた多層構造は緑に発光する。頂部電極は、アルミニウムの蒸着により形成する。

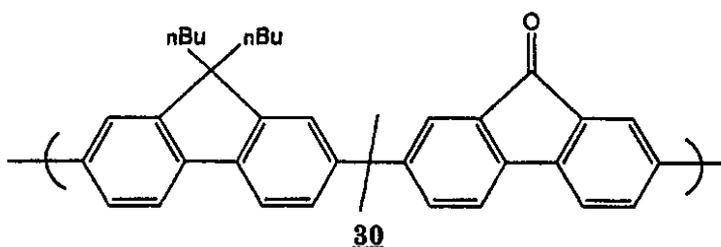
トリス(4 - フェニルエチニルフェニル)アミン

トリ(4 - プロモフェニル)アミン(0.1 mol)およびフェニルアセチレン(0.3 mol)を、NMP(100 mL)中において、80℃で16時間、二酢酸パラジウム(0.006 mol)、トリトリルホスフィン(0.012 mol)およびトリエチルアミン(0.3 mol)と反応させる。臭化トリエチルアンモニウムを濾去し、生成物をヘキサンからの再結晶化により精製する。

【0061】

実施例 25

モノマー 27 (9, 9 - ジ - n - ブチル - 2, 7 - ジブプロモフルオレン) (43.6 g、0.1 mol) および 2, 7 - ジブプロモ - 9 - フルオレノン (8.45 g、0.025 mol) を、実施例 5 の条件を用いて重合し、次の構造を有する共重合体 30 を得る。



NMP(10 mL)中の 30 (1 g) および三塩化ユーロピウム水和物(0.1 g)

の溶液から、膜をキャストする。この膜は赤の蛍光を発する。

実施例 26： ホール輸送剤を含有する膜

ポリマー 23 に加えて、N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス (3 - メチルフェニル) - (1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジアミン (TPD) 5 mg を添加する以外は、実施例 1 の方法を繰り返す。得られた膜は、366 nm で照射したときに赤の蛍光を有する。

【0062】

実施例 27：

無水塩化ニッケル (II) (50 mg、0.39 mmol)、トリフェニルホスフィン (750 mg、2.86 mmol)、ヨウ化ナトリウム (150 mg、1.0 mmol)、および 325 メッシュの活性化された亜鉛粉末 (1.2 g、18 mmol) を、5 mL の無水 N - メチル - ピロリジノン (NMP) と共に、不活性雰囲気下で 100 mL の丸底フラスコの中に配置することにより、(本明細書の一部として本願に援用する米国特許第 5, 227, 457 号の例 X V I I に記載されているようにして)、ポリ (パラ - ベンゾイルモルホリン) 31 を調製する。この混合物を 50 で約 10 分間攪拌し、深い赤の着色を導く。次いで、3 g (11.5 mmol) の 2, 5 - ジクロロベンゾイルモルホリン (HPLC 分析で > 99% 純度) の 10 mL の無水 NMP 中溶液を、シリンジにより加える。約 60 分間攪拌した後、得られた高粘性溶液を、エタノール中の 1 モル塩酸 100 mL 中に投入して過剰の亜鉛金属を溶解し、ポリマーを沈殿させる。この懸濁液を濾過し、沈殿をアセトンと共に粉碎し、単離および乾燥の後、2.2 g (収率 100%) のポリパラベンゾイルモルホリンを明褐色粉末として得る。その固有粘度は約 1.8 dL/g である。ポリマー 31、10 mg を 1.5 g の NMP 中に溶解する。別途、15 mg の $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および 6 mg のフェナントロリンを 1.5 g の NMP 中に溶解する。これらの溶液を混合し、120 で 2 分間攪拌する。該溶液の一部を 120 ~ 130 でガラスプレート上にキャストし、乾燥するまで熱いまま維持し、次いで室温に冷却する。366 nm の UV に露出させると赤色の発光が観察された。ポリマー 31 のみを含有する溶液から同様に調製された膜は、青色の蛍光を発する。

【0063】

実施例 28

共重合 {1, 4 - (ベンゾイルフェニレン)} - {1, 4 - フェニレン} 32 は、無水塩化ニッケル (II) (3.75 g、5.7 mmol)、トリフェニルホスフィン (18 g、68.6 mmol)、塩化ナトリウム (2 g、34.2 mmol)、325 メッシュの活性化された亜鉛粉末 (19.5 g、298 mmol) および 250 mL の無水 NMP を、不活性雰囲気下で、オープン乾燥した 1 リットルのフラスコの中に配置することにより、(本明細書の一部として本願に援用する米国特許第 5, 227, 457 号の例 X V I I に記載されているようにして) 調製する。(活性化亜鉛粉末は、商業的に入手可能な 325 メッシュの亜鉛ダストを、ジエチルエーテル (無水) 中の 1 モル塩化水素で 2 ~ 3 回洗浄し、真空または不活性雰囲気下において、約 100 ~ 120 で数時間乾燥した後) に得られる。得られた粉末は、大きな塊を除去して高活性を保証するためにシフトすべきである (例えば、150 メッシュの篩が充分であるように思える)。この材料は直ちに使用するか、または酸素および水分を排除した不活性雰囲気下で保存すべきである。この混合物を約 15 分間攪拌すると、深い赤色の着色が導かれる。次いで、2, 5 - ジクロロベンゾフェノン (45 g、179 mmol) および 1, 4 - ジクロロ - ベンゼン (2.95 g、20 mmol) をフラスコに加える。激しく攪拌されている反応混合物の温度を、該混合物が濃くなるまで (約 30 分) 60 ~ 70 に保持する。反応混合物を室温に一晩冷却した後、得られた粘性溶液を、1.2 L のエタノール中 1 モル塩酸の中に投入し、過剰な亜鉛金属を溶解してポリマーを沈殿させる。この懸濁液を濾過し、沈殿物をアセトンで洗い、乾燥して粗製樹脂を得る。高純度を達成するために、この粗製ポリマーを約 1.5 L の NMP 中に溶解し、約 4 L のアセトンの中で凝集させ、アセトンで連続的に抽出し、乾燥して、30 g (収率 89%) のオフホワイト色の粉末を得る。

真正粘度は、NMP中の0.05モルの集荷リチウム中において、40で4.2 dL / gである。

【0064】

ポリマー32、1.8 gを、フェネチルアルコール中のナトリウムボロヒドライド（32の夫々のベンゾイル基について1.1モル当量のナトリウムボロヒドライド）を使用して還元し、ポリマー33を得る。ポリマー33を過剰の無水酢酸で処理して、ナトリウムボロヒドライド還元で生じたアルコール基をエステル化し、ポリマー34を得る。ポリマー34の層（厚さ約300 nm）を、酸化インジウム錫の透明導電層（これは厚さ約500 nmのBaytron P（登録商標、Bayer）でコートされている）でコートしたガラス基板の上にスピンキャストする。カソードとして、カルシウムの層をポリマー34の層の頂部に蒸着する。最後に、カルシウムの頂部にマグネシウムの層を蒸着して、カルシウムを空気から保護する。酸化インジウム錫アノードとカルシウムカソードとの間に電圧を印加すると、青色の光が放出される。

10

【0065】

実施例29

無水塩化ビス（トリフェニルホスフィン）ニッケル（II）（10 g、15 mmol）、トリフェニルホスフィン（50 g、0.19 mol）、ヨウ化ナトリウム（15 g、80 mmol）、および325メッシュの活性化された亜鉛粉末（60 g、0.92 mol）を、不活性雰囲気下で瓶の中に配置し、激しい窒素向流に抗して、800 mLの無水NMPを含むオープン乾燥した2リットルのフラスコの中に加えることにより、重合{1,4-（ベンゾイルフェニレン）}-{1,3-フェニレン}35を（本明細書の一部として本願に援用する米国特許第5,654,392号の例16に記載されているようにして）調製する。この混合物を約15分間攪拌すると、深い赤色の着色が導かれる。次いで、2,5-ジクロロベンゾフェノン（127 g、0.51 mol）および1,3-ジクロロ-ベンゼン（11 mL、96 mmol）をフラスコに加える。初期の僅かな吸熱（モノマーの溶解による）の後、激しく攪拌される反応混合物の温度は約30分に亘って80~85に上昇する。更に10~15分間攪拌した後、反応混合物の粘度は劇的に増大し、攪拌は停止される。反応混合物を室温に一晩冷却した後、得られた粘性溶液を、6 Lのエタノール中の1モル塩酸中に投入し、過剰な亜鉛金属を溶解してポリマーを沈殿させる。この懸濁液を濾過し、沈殿物をエタノール、次いでアセトンで連続的に抽出し乾燥して、93 g（収率94%）の粗製白色樹脂を得る。高純度を達成するために、この粗製ポリマーを約600 mLの塩化メチレン中に溶解し、1.2ミクロン（公称）のポリプロピレン繊維フィルターを通して加圧濾過し、約2 Lのアセトンの中で凝集させ、アセトンで連続的に抽出し乾燥して、92 g（収率93%）の微細な白色粉末を得る。ポリスチレンに対するGPC MWは150,000~200,000である。

20

30

【0066】

ポリマー35、2 gを、フェネチルアルコール中のナトリウムボロヒドライド（35の夫々のベンゾイル基について2モル当量のナトリウムボロヒドライド）を使用して還元し、ポリマー36を得る。ポリマー36を過剰の無水酢酸で処理して、ナトリウムボロヒドライド還元で生じたアルコール基をエステル化し、ポリマー37を得る。ポリマー37は、ポリスチレンに対して150,000~200,000のGPC MWを有する。ポリマー37は、366 nmで照射すると青色の蛍光を発する。ポリマー36の層（厚さ約250 nm）を、酸化インジウム錫の透明導電層（これは厚さ約500 nmのBaytron P（登録商標、Bayer）でコートされている）でコートしたガラス基板の上にスピンキャストする。カソードとして、カルシウムの層をポリマー34の層の頂部に蒸着する。最後に、カルシウムの頂部にマグネシウムの層を蒸着して、カルシウムを空気から保護する。酸化インジウム錫アノードとカルシウムカソードとの間に電圧を印加すると、青色の光が放出される。

40

【0067】

実施例30

50

上記の実施例 28 で調製したポリマー 37、1 g を、15 mL の NMP 中における 0.4 g の $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および 0.15 g のフェナントレンと混合する。この溶液を、酸化インジウムチンおよび Baytron P (登録商標、Bayer) でプレートされたガラスプレート上にキャストして、厚さ約 200 nm の膜を得る。この膜は、366 nm で照射したときに赤色の蛍光を発する。マグネシウム / 銀カソードを、一方のプレート上のポリマー 37 の層の頂部に蒸着する。第二のプレート上には、2,4-ジナフチルオキシジアゾールをポリマー 37 の層の上に蒸着し、続いてマグネシウム / 銀カソードを蒸着する。両装置は、アノードおよびカソードを横切って電圧を印加したときに赤色光を放出する。

光ルミネッセンスおよびエレクトロルミネッセンス組成物、かかる組成物を製造する方法、およびそれによって製造される光ルミネッセンスおよびエレクトロルミネッセンス装置の実施例に関する上記の説明は、例示目的のためのものである。当業者に明かな変形の故に、本発明は上記で述べた特定の実施例に限定されるものではない。本発明の範囲は特許請求の範囲において定義される。

10

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、本発明の実施に従って提供されるエレクトロルミネッセンス装置の一実施例を示す半模式的側面図である。

【図 2】

図 2 は、図 1 のエレクトロルミネッセンス装置の半模式的分解図である。

20

【図 3】

図 3 は、本発明の実施に従って提供された、二次元に広がるエレクトロルミネッセンス装置のアレイを示している。

【図 4】

図 4 は、本発明の実施に従って提供された、エレクトロルミネッセンス装置のもう一つの実施例を示す半模式的側面図であり、これは電子輸送層を備えているが、ホール輸送層は備えていない。

【図 5】

図 5 は、本発明の実施に従って提供されるエレクトロルミネッセンス装置を示す半模式的側面図であり、次第に変化するエレクトロルミネッセンス層を有している。

30

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
20 December 2001 (20.12.2001)

PCT

(10) International Publication Number
WO 01/96454 A1

- (51) International Patent Classification: **C08K 3/08**, 5/10, H01J 1/62, H01J 3/00
- (21) International Application Number: PCT/US01/18867
- (22) International Filing Date: 12 June 2001 (12.06.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 60/211,108 12 June 2000 (12.06.2000) US
- (71) Applicant for all designated States except US: **MAXDEM INCORPORATED** (US); 140 East Arrow Highway, San Dimas, CA 91773 (US).
- (72) Inventors; and
- (73) Inventors/Applicants for US only: **MARROCCO, Matthew, L., III** (US); 9892 1 Arrow Route, Rancho Cucamonga, CA 91730 (US); **MOTAMED, Farhad, A.** (US); 1381 North Birchwood Avenue, San Dimas, CA 91773 (US).
- (74) Agent: **CHRISTIE, William, P.**, Christie, Parker & Hale, LLP, P.O. Box 7068, Pasadena, CA 91109-7068 (US).

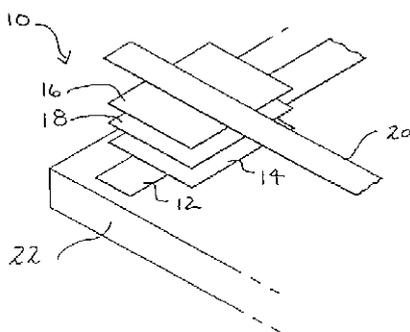
(81) Designated States (national): AF, AG, AL, AM, AN, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GR, GM, HR, HU, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TH, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published: with international search report before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: POLYMER MATRIX ELECTROLUMINESCENT MATERIALS AND DEVICES



(57) Abstract: Photoluminescent and electroluminescent compositions are provided which comprise a matrix comprising aromatic repeat units and a luminescent metal ion or luminescent metal ion complex. Methods for producing such compositions, and the electroluminescent devices formed therefrom, are disclosed.

WO 01/96454 A1

WO 01/96454

PCT/US01/18867

1 POLYMER MATRIX ELECTROLUMINESCENT MATERIALS AND DEVICES

FIELD OF THE INVENTION

5 This invention relates to photoluminescent and electroluminescent compositions comprising a matrix comprising aromatic repeat units and a luminescent metal ion or a luminescent metal ion complex. The invention also relates to method for making such compositions and electroluminescent devices using such compositions.

BACKGROUND OF THE INVENTION

10 Many types of luminescent devices exist, including a number of all solid state devices. Solid state devices are preferable over incandescent or fluorescent bulbs in that they are lighter, more compact, can be made smaller, and can have higher efficiency. Examples of solid state luminescent devices are light emitting diodes (LEDs), such as gallium arsenide or silicon carbide LEDs, organic light emitting diodes (OLEDs), such as OLED displays being marketed by Uniak Corporation and CDT Ltd., and doped zinc sulfide devices that have been marketed for a number of years, for example by GE® as Limelite™ nightlights, and American Tack and Hardware, Co. Inc., (Monsey, NY) as Nitalite™ nightlights. Any of these devices can be fabricated into arrays to represent numbers or letters, or pictures.

15 Of the various luminescent devices and displays the OLEDs are the newest and least mature technology. OLEDs typically consist of a thin film structure comprising a transparent electrode, usually indium doped tin oxide (ITO) on a glass or plastic support layer, the ITO optionally coated with polyaniline or poly(ethylenedioxythiophene) (PEDOT), one or more organic containing layers, typically a hole conducting layer, for example, of a triphenylamine derivative, a luminescent layer, for example, a polyphenylenevinylene derivative or a polyfluorene derivative, an electron conducting layer, for example, an oxadiazole derivative, and a second electrode, for example, calcium, magnesium, aluminum, and the like.

20 The advantages of the OLED devices are, lightweight, potentially low cost (although this has yet to be demonstrated commercially), the ability to fabricate thin film, flexible structures, wide viewing angle, and high brightness. The disadvantages of OLEDs are short device lifetimes, increasing voltages when operated in a constant current mode, and broad spectral widths. The efficiency of OLEDs is limited by the nature of the excited state of organic molecules. Typically, both the singlet and triplet excited states are populated during the operation of an OLED. Unfortunately, only decay from the singlet state produces useful light. Decay

WO 01/96454

PCT/US01/18867

1 from the triplet state to a singlet ground state is spin forbidden and therefore slow, giving non-radiative processes more time to take place. Because the triplet state is three-fold degenerate and the singlet state is not degenerate, three quarters of the excited electrons enter the triplet state and produce little or no light.

5 An additional disadvantage of OLEDs is the relatively short lifetime of the excited state of organic molecules. In a display application each pixel is scanned 10 to 100 times every second, typically 60 times every second. It is desirable for the light from the pixel to decay on about the same time scale. If the pixel decays too slowly each subsequent image will be scanned over the not yet faded previous image, and the image will blur. If the pixel decays too quickly, there will be a noticeable flicker.

10 There is a need for a solid state device that is not limited by the short lifetimes of OLEDs. The short life of OLEDs is suspected to arise from the decomposition or alteration of the organic layers during operation.

15 There is also a need for electroluminescent devices that have stable I-V characteristics making the associated electronics simpler.

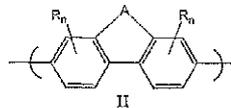
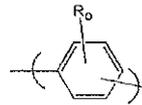
There is also a need for electroluminescent devices with pure color characteristics that are more amenable to color displays. For color television, monitors, and the like, red, blue, and green devices with exacting color are required.

20 There is also a need for electroluminescent devices with higher efficiency, not limited by decay from non-luminescent triplet states.

There is also a need for electroluminescent devices with phosphorescent decay times in the appropriate range for scanned displays and passive displays.

SUMMARY OF THE INVENTION

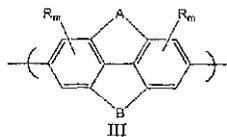
25 In one aspect, the present invention is directed to a polymer composition comprising repeat units selected from the group consisting of:



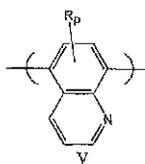
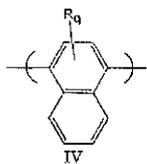
WO 01/96454

PCT/US01/18867

1

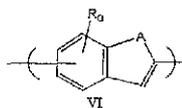


5

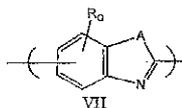


10

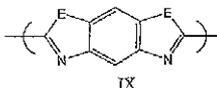
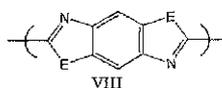
15



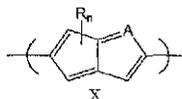
20



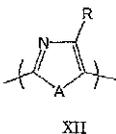
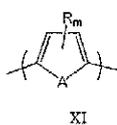
25



30



35



WO 01/96454

PCT/US01/18867

1 where R is independently selected from H, D, F, Cl, Br, I, alkoxy, aryloxy, alkyl,
 aryl, alkyl ketone, aryl ketone, alkylester, aryloxy, amide, carboxylic acid,
 fluoroalkyl, fluoroaryl, polyalkyleneoxy, any two of the R groups may be bridging, m
 is 0-2, n is 0-3, o is 0-4, p is 0-5, q is 0-6, r is 0-7, A and B are independently selected
 5 from the group consisting of -O-, -S-, -NR₁-, and -CR₁R₂-, -CR₁R₂CR₃R₄-, -N=CR₁-,
 -CR₁=CR₂-, -N=N-, and -(CO)- where R₁-R₄ are H, D, F, Cl, Br, I, alkyl, aryl,
 alkyleneoxy, polyalkyleneoxy, alkoxy, aryloxy, fluoroalkyl, and fluoroaryl, two of the
 R groups may be bridging, and E is selected from the group consisting of O, NH, and
 S,
 and one or more fluorescent metal ions.

10 In another aspect, the invention is directed to an electroluminescent device
 comprising the composition set forth above. In one embodiment, the
 electroluminescent device comprises a first electrode, one or more charge transport
 layers, an electroluminescent layer comprising the composition set forth above and a
 second electrode.

15 BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

These and other features, aspects, and advantages of the present invention
 will be more fully understood when considered with respect to the following detailed
 description, appended claims, and accompanying drawings, wherein:

20 FIG. 1 is a semi-schematic side view of one embodiment of an
 electroluminescent device provided in accordance with practice of the present
 invention;

FIG. 2 is a semi-schematic exploded view of the electroluminescent device of
 FIG. 1;

25 FIG. 3 shows an array of electroluminescent devices extending in two
 dimensions provided in accordance with practice of the present invention;

FIG. 4 is a semi-schematic side view of another embodiment of an
 electroluminescent device provided in accordance with practice of the present
 invention which comprises an electron transfer layer but no hole transfer layer; and

30 FIG. 5 is a semi-schematic side view of an electroluminescent device provided
 in accordance with practice of the present invention having a graded
 electroluminescent layer.

DETAILED DESCRIPTION

35 In order to overcome the deficiencies of previous luminescent devices it would
 be desirable to have a device with higher efficiency than current OLEDs, and with
 longer lifetimes. It would also be desirable to have a device that operated at low
 voltage, preferably less than 20 volts, more preferably less than 15 volts, even more

WO 01/96454

PCT/US01/18867

1 preferably less than 10 volts, and most preferably less than 5 volts DC. It would also
be desirable to have a device with good color quality, and appropriate
phosphorescent decay time for displays.

We have found that many of the disadvantages of OLEDs may be overcome by
use of a combination of a fluorescent metal ion and an organic matrix designed to
5 collect and deposit energy into the fluorescent metal ion, as the luminescent layer(s)
in an electroluminescent device. The matrix typically comprises a polymer, but may
be an oligomer, or discrete molecules. The matrix will accept electrons and/or holes
from the electrodes and transport them toward the center of the device where they
recombine to produce an excited electronic state in the matrix. Materials that
10 fluoresce well tend to also electroluminesce well, and are thus good candidates for
the matrix of the present invention. The band gap of the matrix (or in other terms
the HOMO-LUMO difference) will determine the energy of the excited state, and
how much energy is available to excite the luminescent metal. A polymer matrix
that luminesces in the red will generally not be able to transfer energy to a metal
15 that luminesces blue, except in the unusual case of a two photon or higher order
process. Thus it is desirable to choose a polymer matrix that luminesces blue, indigo,
violet, or ultraviolet, i.e., the high energy part of the spectrum, so that transfer to
metals that luminesce blue, green, or red is possible.

The fluorescent spectrum of organic polymers, oligomers, and discrete organic
20 molecules are typically very broad, often 50 or 100 nm wide. The absorption and
emission bands of lanthanide metals are very narrow, typically 5 to 20 nm, because
the bands result from transitions between f orbitals which are "buried" within outer
filled d and s orbitals. Since they are screened by the outer d and s orbitals they are
less effected by external electric fields and transitions within the f manifold are not
25 broadened. The narrow bands provide very pure colors, a desirable feature for
display fluorophors.

Lanthanide metals have been used as cathodoluminescent materials for many
years in color television picture tubes, commonly called cathode ray tubes (CRTs). It
is well known that certain lanthanide metals have fluorescent bands very near the
30 ideal color coordinates for red, blue and green, in CRTs. By using a polymer matrix
(with its broad spectrum) to excite a lanthanide metal (with its narrow spectrum,
and good color coordinates) a much better color rendition is achieved. The
lanthanides are yttrium, lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium,
promethium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium,
35 erbium, thulium, ytterbium, and lutetium.

WO 01/96454

PCT/US01/18867

1 Lanthanide metals, and other luminescent metals, have excited state lifetimes that are closer to the lifetime needed for displays than are the lifetimes of organic materials.

5 The excited state of a lanthanide ion produces much more light (about four times more) than an excited organic compound. Also, the luminescent metal ion or complexes can accept energy from both singlet and triplet states of organic molecules. In this way, the excited energy in the organic singlet state that was otherwise destined to be lost to non-radiative transitions is transferred to a metal, which then radiates.

10 Metal ions are much less subject to bleaching or chemical reactions that destroy the fluorophor than organic species. The term fluorophor is used here to mean the chemical system that absorbs energy and re-emits it, typically the emitted energy is light of lower energy than the absorbed energy. The chemical system may be an atom, an ion, a molecule, a metal complex, an oligomer, a polymer, or two or more atoms, ions, or molecules in close proximity, capable of exchanging energy.

15 Fluorophors may be, but are not limited to being, photoluminescent, fluorescent, phosphorescent, cathodoluminescent, or electroluminescent. Although the devices of the instant invention are still partly organic, the metal ions exert a protective effect by removing energy from the organic excited state. The devices of the present invention are thus expected to have longer lifetimes than all organic devices.

20 In the practice of the present invention, a luminescent or fluorescent metal ion or complex, preferably a lanthanide metal ion or complex, is embedded within a fluorescent organic matrix, producing a system wherein the organic matrix may be elevated to an excited state, which then transfers its energy to the metal ion or complex which then emits light. The energy transfer between organic matrix and

25 metal may be enhanced by providing coordination sites for the metal on the organic matrix. The energy transfer may also be enhanced by providing the metal with polarizable ligands.

The luminescent metal ion may be any metal ion or metal complex that luminesces, including, but not limited to, transition metal ions such as manganese, silver, ruthenium, iridium, and platinum, lanthanide ions, and complexes thereof.

30 Lanthanide ions are preferred because of their narrow spectral line widths.

The electroluminescent (EL) compositions and EL devices of the present invention will have very narrow emission lines because the emission is primarily from a lanthanide metal ion. As noted above, lanthanide metal ions have narrow

35 emission bands, typically 5 to 20 nm in width (full width at half maximum, FWHM). The FWHM of the electroluminescent compositions and devices of the present invention will be less than about 50 nm, preferably less than about 20 nm, more

WO 01/96454

PCT/US01/18867

1 preferably less than about 10 nm, even more preferably less than about 8 nm, yet
more preferably less than about 5 nm, even yet more preferably less than about 4
nm, and most preferably less than 3 nm.

5 The luminescent metal ion may be coordinated or complexed to a ligand, or
may be complexed or coordinated to a polymer. One or more counter ions may also
be present, and these may or may not coordinate to the metal. The luminescent
metal ions may form clusters or may be part of a cluster of metals. Ligands and
counter ions may also coordinate two or more luminescent metals, in a bridging
fashion.

10 The luminescent metal ions may be present as part of an inorganic solid. For
example, an inorganic powder, comprising a luminescent metal ion may be mixed
with a luminescent polymer. The inorganic powder is preferably 400 mesh (average
particle size less than about 38 microns), or finer, more preferably less than about 20
microns, even more preferably less than about 5 microns, and most preferably less
15 than about 3 microns. The inorganic powder may be a nanosized powder with
average physical dimensions in the 1 to 1000 nanometer range, preferably less than
about 500 nanometers, and more preferably less than about 100 nanometers.
Nanometer sized particles have very high surface to volume ratios and a high
fraction of the metal ions are at the surface of the particle or within several
20 angstroms (several tens of nanometers) of the surface, making energy transfer from
a polymer in which the powder is embedded possible. Nanosized particles less than
about 300 nm do not scatter visible light. In the practice of the present invention,
the light emitting films may be less than 1000 nm and, if particles are to be used,
the particles must be smaller than the film thickness. The inorganic solid may be a
semiconductor. Non-limiting examples of semiconductors are gallium nitride, tin
25 oxide, zinc oxide, zinc sulfide, cadmium sulfide, cadmium selenide, lead oxide, and
the like. Semiconductors comprising elements of groups II and VI (II-VI
semiconductors) can often be prepared by wet chemical methods and are therefore
preferred.

30 Merely mixing a fluorescent polymer with a fluorescent metal ion or complex
does not guarantee that energy can be transferred from the polymer to the metal.
The excited state of the polymer must be at a higher energy level than the excited
state of the metal, otherwise little or no energy will be transferred. Additionally, we
have found that the probability of energy transfer can be increased by providing a
polymer having functional groups, either side groups, or main chain groups, or end
35 groups, that bind or coordinate to the luminescent metal ion, or metal complex. Any
functional group that coordinates to a metal may be used. It will be understood by
one skilled in the art how to determine if a functional group is coordinated, for

WO 01/96454

PCT/US01/18867

1 example, by observation of spectral shifts of the functional group in the IR, visible,
or NMR spectra. Functional groups may be monodentate, or chelating multidentate,
or macrocyclic. Functional groups that may be used include but are not limited to
amines, amides, alcohols, alpha diketones, alpha ketoalcohols, beta diketones, beta
5 ketoalcohols, beta ketoacids, bipyridines, biquinolines, borates, carboxylic acids,
catecols, diols, hydroxyquinolines, phenanthrolenes, phenols, phosphates,
polyamines, polyethers, pyridines, quinolines, salicylates, sulfates, thioethers, thiols,
thiophenes, and the like. Functional groups may lose one or more protons upon
coordination to the luminescent metal ion.

10 The functional groups on the polymer may replace all or some of the ligands
on the fluorescent metal. That is, the metal may have additional ligands other than
the polymer functional groups, including coordinated solvent, and coordinated
counter ions.

We have also found that the luminescent metal ion complex may be chosen to
enhance energy transfer from polymer to metal. Even if the metal is not bound
15 directly to the polymer by a covalent or coordinate bond, energy transfer may be
enhanced by choosing a ligand that interacts with the polymer, e.g., by van der
Waals, hydrogen bonds, dipole-dipole, dipole-induced dipole, or other non-covalent
interaction. Energy transfer may be enhanced by use of a ligand bearing polarizable
groups, for example, aromatic groups and especially multiple or fused ring aromatic
20 groups such as biphenyl, triphenyl, quaterphenyl, naphthyl, anthracenyl,
phenanthrenyl, pyridyl, quinolonyl, phenanthrolyl, benzoxazolyl, and the like. A
polarizable ligand in general has electrons that can respond to an electric or
electromagnetic field. For the purposes of the present invention, a polarizable
ligand will have at least one double bond; preferably, a carbon-carbon double bond.
25 More preferably, the polarizable ligand will have two or more double bonds; even
more preferably, three or more double bonds; yet more preferably, four or more
double bonds; even yet more preferably, five or more double bonds; and most
preferably, six or more double bonds. It is further preferable that some or all of the
double bonds be conjugated with one another. The double bonds may be part of an
30 aromatic or heteroaromatic ring, such as a benzene, pyridine, or quinoline ring. The
aromatic ring may be terminal (eg., phenyl) or internal (e.g., phenylene). For the
purposes of the present invention, conjugated ligands are polarizable ligands.

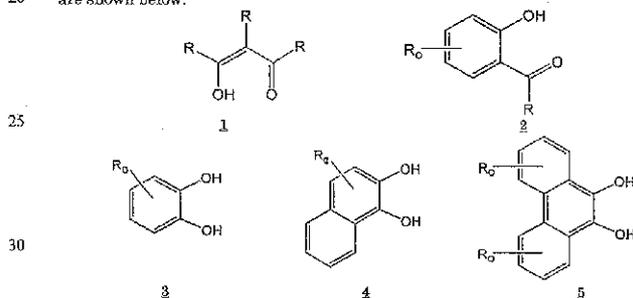
Non-limiting examples of polarizable ligands include benzoylacetone,
dibenzoylmethane, benzoin, phenanthroline, phenylphenanthroline, bipyridine,
35 phenylbipyridine, diphenylbipyridine, $\text{Ar}(\text{CO})(\text{CHOH})\text{Ar}'$, $\text{Ar}(\text{CO})\text{CH}_2(\text{CO})\text{Ar}'$,
salicylic acid, salicylaldehyde, phenylsalicylic acid, phenylsalicylaldehyde, adenine,
purine, 2-aminobenzophenone, 2-amino-4-chlorobenzophenone, 2-(2-

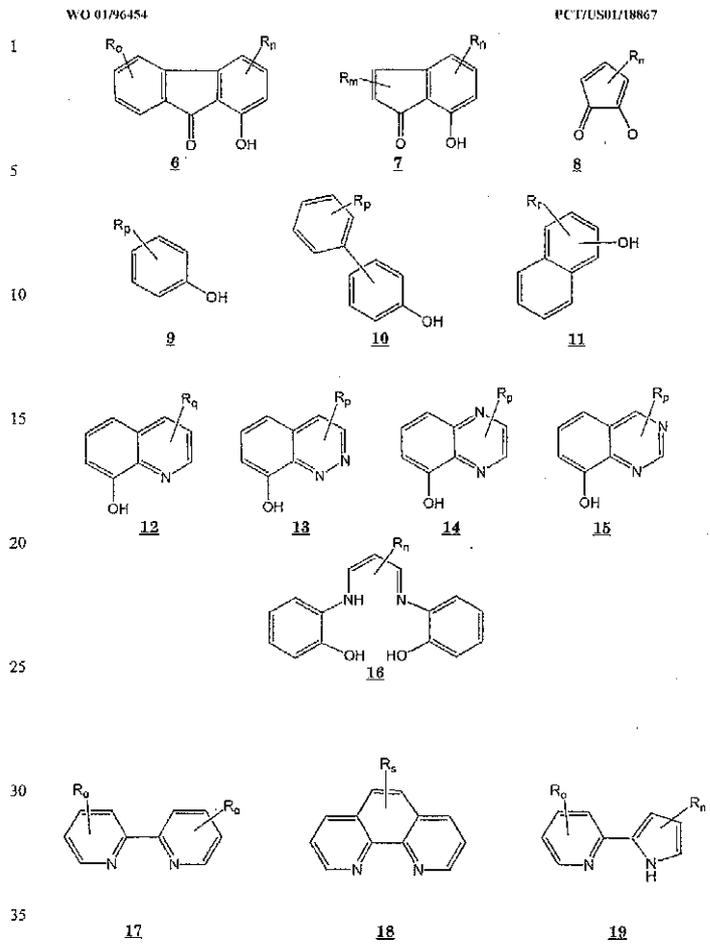
WO 01/96454

PCT/US01/18867

1 hydroxyphenyl)benzothiazole, 2-(2-hydroxyphenyl)quinoline, 1-naphthol-2-
 carboxaldehyde, 1,2-dihydroxybenzene, 1,2-dihydroxynaphthalene, 2,3-
 dihydroxynaphthylene, 1,8-dihydroxynaphthylene, 1-hydroxybenzophenone, 1-
 hydroxyfluorenone, 7-hydroxyinden-1-one, 7-hydroxy-3-phenylinden-1-one, salen, 8-
 hydroxyquinoline, 8-hydroxyquinazoline, 8-hydroxyquinoxaline, 4-
 5 hydroxybenzoxazole, 7-hydroxybenzoxazole, 4-hydroxy-2-phenyl benzoxazole,
 7-hydroxy-2-phenylbenzoxazole, hypoxanthine, and the like. Aryl, Ar and Ar' are
 independently selected from the group consisting of phenyl, 2-biphenyl, 3-biphenyl,
 4-biphenyl, 1-naphthyl, 2-naphthyl, 2-pyridyl, 3-pyridyl, 4-pyridyl, terphenyl (any
 10 isomer), quaterphenyl (any isomer), anthracenyl, phenanthronyl, pyridyl, quinolinyl,
 phenanthrolinyl, benzoxazolyl, and quinazoliny, optionally substituted with D
 (deuterium), F, Cl, Br, I alkyl, alkoxy, polyalkalenoxy and fluoroalkyl. Preferably a
 ligand will have at least one aromatic ring, more preferably a ligand will have at
 least two aromatic rings, even more preferably a ligand will have at least three
 15 aromatic rings. Preferably a ligand will have a direct bond between two of the aryl
 groups such that they form a biaryl group, or will have two rings in a fused ring
 system. Biaryls and fused rings have higher polarizability than single ring systems
 and therefore will couple better to the polymer excited state. It is also preferable for
 the ligand to have a triaryl group or fused three-ring group.

20 Non-limiting examples of general structural formulae of polarizable ligands
 are shown below.



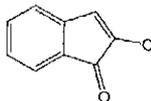


WO 01/96454

PCT/US01/18867

1 where R is independently selected from H, D, F, Cl, Br, I, alkoxy, aryloxy, alkyl,
 aryl, alkyl ketone, aryl ketone, alkylester, arylester, amide, carboxylic acid,
 fluoroalkyl, fluoroaryl, polyalkalene oxy (e.g. methoxyethoxyethoxy, ethoxyethoxy,
 5 and $-(OCH_2CH_2)_xOH$ $x=1-100$), two of the R groups may be bridging, m is 0-2, n is 0-
 3, o is 0-4, p is 0-5, q is 0-6, r is 0-7, and s is 0-8. The R groups may be on any ring in
 a multiple ring structure. For example, in structure 12 there may be R groups on the
 heterocyclic ring, on the phenolic ring, or on both. An example of bridging R groups
 is given in structure 20 below. Structure 20 is derived from structure 8 where two of
 the R groups taken together are $-CH=CH-CH=CH-$.

10



15

20

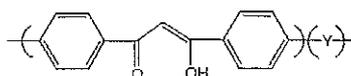
Additional examples of polarizable ligands include $R-C_6H_4-CO_2H$, $R-C_6H_4-$
 SO_3H , $R-C_6H_4-PO_3H_2$, substituted nicotinic acids $R-C_5H_4N-CO_2H$, substituted
 salicylic acids, and the like.

20 It will be apparent to one skilled in the art that the polarizable ligands could
 be used as functional groups if they are covalently attached to a polymer chain. For
 example, any of the R groups in the structures could represent a polymer chain. A
 polarizable ligand may also form part of the backbone of a polymer chain, for
 example, being attached through R groups (in the cases where R has a hydrogen
 that may be replaced by a polymer chain, e.g. aryl, alkyl, but not e.g. F, Br)

25 The general formula for a polarizable ligand as part of the backbone of a
 polymer chain is: $-(R-\text{polarizable ligand}-R)-(Y)-$ wherein Y is a generalized
 repeat unit.

A specific example of the foregoing is:

30



35

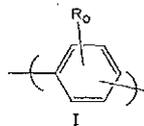
21

In structure 21 Y is a generalized repeat unit, and could be, for example, any
 of the repeat units I-XII below.

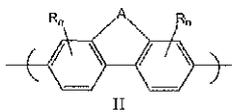
WO 01/96454

PCT/US01/18867

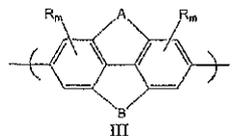
1



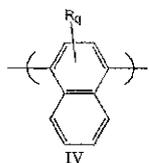
5



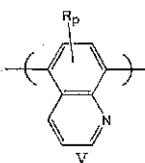
10



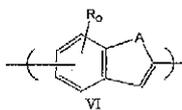
15



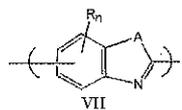
20



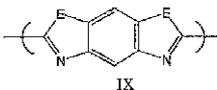
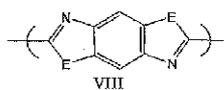
25



30



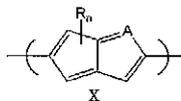
35



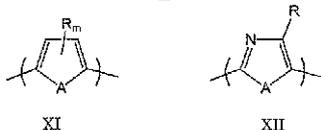
WO 01/96454

PCT/US01/18867

1



5



10

where R is independently selected from H, D, F, Cl, Br, I, alkoxy, aryloxy, alkyl, aryl, alkyl ketone, aryl ketone, alkylester, aryloxy, amide, carboxylic acid, fluoroalkyl, fluoroaryl, polyalkyleneoxy, any two of the R groups may be bridging, m is 0-2, n is 0-3, o is 0-4, p is 0-5, q is 0-6, r is 0-7, and A and B are independently selected from the group consisting of -O-, -S-, -NR₁-, -PR₁- and -CR₁R₂-, -CR₁R₂CR₃R₄-, -N=CR₁-, -CR₁=CR₂-, -N=N-, and -(CO)- where R₁-R₄ are H, D, F, Cl, Br, I, alkyl, aryl, alkyleneoxy, polyalkyleneoxy, alkoxy, aryloxy, fluoroalkyl, and fluoroaryl, two of the R groups may be bridging, and E is selected from the group consisting of O, NH, and S.

15

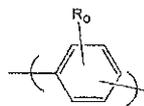
The polymers of the present invention are typically aromatic polymers, having relatively short conjugation lengths leading to fluorescence in the blue to ultraviolet region. Preferably the conjugation length will be 2 to 50 conjugated rings, more preferably 3 to 10 conjugated rings, even more preferably 3 to 6 conjugated rings. Some or all of the rings may be part of a fused ring system. Conjugation length, and therefore absorption and emission wavelengths, may be controlled with non-aromatic spacer groups. Non-limiting examples of spacer groups, or repeat units are -O-, -S-, -NR-, -CR₁R₂-, -(CH₂)_n-, -(CF₂)_n-, ester, amide, and the like. The polymers may be homopolymers, or copolymers. The polymers may be linear, branched, hyperbranched, dendritic, crosslinked, random, block, graft, or any structural type. It may be desirable to utilize dendritic or hyperbranched polymers to channel energy into a luminescent metal held at or near the core of the polymer molecules. In this way the luminescent metals are naturally isolated from one another avoiding concentration effects, and may be more evenly distributed in the polymer matrix allowing higher metal concentrations and greater brightness. Examples of polymers are those having repeat units selected from the groups consisting of:

35

WO 01/96454

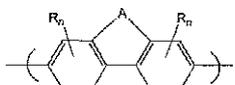
PCT/US01/18867

1



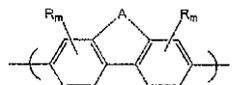
I

5



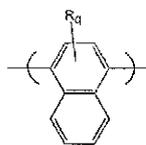
II

10



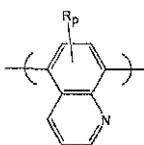
III

15



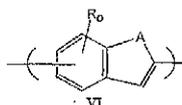
IV

20



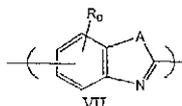
V

25



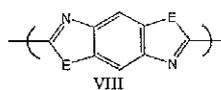
VI

30

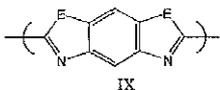


VII

35



VIII

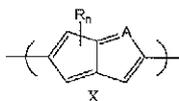


IX

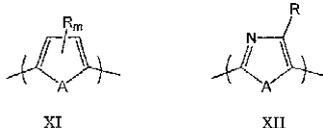
WO 01/96454

PCT/US01/18867

1



5



10

where R is independently selected from H, D, F, Cl, Br, I, alkoxy, aryloxy, alkyl, aryl, alkyl ketone, aryl ketone, alkylester, aryloxy, amide, carboxylic acid, fluoroalkyl, fluoroaryl, polyalkyleneoxy, any two of the R groups may be bridging, m is 0-2, n is 0-3, o is 0-4, p is 0-5, and q is 0-6, A and B are independently selected from the group consisting of -O-, -S-, -NR₁-, and -CR₁R₂-, -CR₁R₂CR₃R₄-, -N=CR₁-, -CR₁=CR₂-, -N=N-, and -(CO)- where R₁-R₄ are H, D, F, alkyl, aryl, alkyleneoxy, polyalkyleneoxy, alkoxy, aryloxy, fluoroalkyl, and fluoroaryl, two of the R groups may be bridging, m is 0-2, n is 0-3, o is 0-4, p is 0-5, q is 0-6, and r is 0-7, and E is selected from the group consisting of O, NH, and S, and one or more fluorescent metal ions.

20

The molecular weight (MW) of the organic matrix, or aromatic matrix, or aromatic hydrocarbon matrix, will greatly influence the properties of the device and the ease of fabrication of the device. Polymers are used as matrices partly because polymer may be cast into thin films by spin coating, a relatively low cost method. Other methods, such as screen-printing and ink jet printing, also require controlled viscosity of the solution carrying the materials to be printed. Polymers are very effective at controlling the viscosity by adjusting their MW and concentration. The MW of the conjugated polymers will also have an influence on conductivity of the resulting film. The MW should be high, preferably greater than about 30,000 Dalton, more preferably greater than about 50,000 Dalton, even more preferably greater than about 100,000 Dalton, and yet more preferably greater than about 150,000 Dalton, and most preferably greater than about 200,000 Dalton as measured by gel permeation chromatography (GPC) using techniques well known in the art and referenced against polystyrene standards. A high MW will aid in spin coating and printing operations. A high MW will also prevent the material from crystallizing in use, which is detrimental to device performance.

35

The solution viscosity may also be used as a relative measure of MW. The viscosity may be measured, for example, by using an Ubbelohde viscometer to find

WO 01/96454

PCT/US01/18867

1 the specific viscosity at several concentrations and extrapolating the intrinsic
viscosity. The intrinsic viscosity of the rigid and semi-rigid polymers of the present
invention is preferably greater than 0.8 dL/g, more preferably greater than 1 dL/g,
even more preferably greater than about 1.5 dL/g, and most preferably greater than
5 about 2 dL/g. Intrinsic viscosity greater than 3 dL/g may also be desirable in certain
cases. The viscosity of polymers that are not fully conjugated and having non-
aromatic spacer groups may be lower, preferably greater than 0.3 dL/g, more
preferably greater than 0.5 dL/g, and most preferably greater than 0.8 dL/g.
Inherent viscosity is sometimes used as a simpler measure than intrinsic viscosity.
For the purposes of the present invention, inherent viscosity of greater than 1 is
10 preferred, more preferably greater than 1.5, even more preferably greater than 2
dL/g, for rigid or highly conjugated polymers. Lower inherent viscosity is preferred
for non-rigid, non-fully conjugated polymers, e.g., 0.3 dL/g, more preferably greater
than 0.5 dL/g, and most preferably greater than 0.6 dL/g.

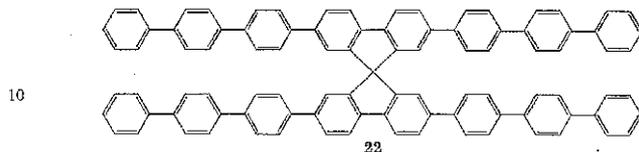
A polymer matrix may be thermoplastic or thermoset. It may be desirable to
15 use a crosslinked or thermoset type polymer to improve the stability of an EL layer.
In this case the metal ion or complex is mixed with a polymer precursor, preferably
forming a homogeneous mixture, which is then cured using any means known in the
art, including, but not limited to, thermal, UV, e-beam, microwave, photo, and
chemical curing. For example, a highly aromatic bisepoxide is blended with a
20 (optionally highly aromatic) hardener, and a lanthanide metal complex bearing
aromatic groups. The ligands on the metal complex are chosen such that the metal
complex remains homogeneously distributed during and after curing the epoxy, and
do not phase separate. The ligands may also contain thermosetting groups, for
example, a ligand bearing an epoxy group, which will become part of the polymer
25 matrix on curing. The ligands are also chosen such that energy transfer from excited
states of segments of the epoxy chain to the metal complex or ion is efficient. The
epoxy/hardener/lanthanide metal mixture is then applied as needed, for example, as
a thin film, and cured. It may be desirable to include a solvent in the
epoxy/hardener/lanthanide metal mixture to aid film formation, which solvent is
30 removed before, during, or after curing. Similarly, other thermosetting systems may
be used, including but not limited to, cyanate ester, ethynyl, maleimide, nadimide,
olefin/vulcanizer, phenolic, phenylethynyl, silicone, styrenic, urethane, and the like.

The matrix may be oligomeric, that is relatively short chain of repeat units.
Oligomers may be desired over polymers to achieve lower melt viscosity or ease of
35 synthesis. Oligomers have advantages over small molecules in that oligomers are
more readily processed to give amorphous films.

WO 01/96454

PCT/US01/18867

1 The matrix may also be composed of small molecules. It is preferable to use
 molecules or mixtures of molecules that can be processed into amorphous or glassy
 films. For example, it is known in the art that spiro type molecules such as **22** (J.
 Salbeck, J. Bauer, and F. Weissortel, Polymer Preprints, **38**, (1) 1997), will form
 5 glassy films that are highly fluorescent. The Salbeck et al. article is incorporated
 herein by this reference.



15 A key feature of the molecules reported by Salbeck et al, are the long arms
 that disrupt crystallinity and provide conjugation. Luminescent metal complexes
 having phenyl, biphenyl, terphenyl, or quaterphenyl groups, preferably terphenyl or
 quaterphenyl groups, will form homogeneous amorphous mixed films with long arm
 spiro molecules. The aromatic groups on the long arm spiro molecule and the
 aromatic ligands enhance energy transfer to the metal from the spiro molecule.
 20 Spiro molecules, such as **22**, may be combined with fluorescent metal complexes,
 preferably lanthanide complexes, to form glassy films that fluoresce predominantly
 the color of the fluorescent metal.

The organic matrix of the present invention may be an aromatic matrix,
 preferably an aromatic hydrocarbon matrix, containing only carbon and hydrogen,
 25 and preferably only aromatic rings. The aromatic rings may be phenyl or phenylene,
 or fused ring structures such as naphthalene, anthracene, phenanthrene and the
 like. The aromatic hydrocarbon matrix may be composed of discrete molecules (i.e.,
 having molecules of only a single molecular weight) or may be oligomeric or
 polymeric phenylenes (i.e., having a range of molecular weights). The aromatic
 30 hydrocarbon matrix may be spiro structures such as structure **22**, or fluorene
 containing structures such as 9,9-diphenylfluorene. The aromatic hydrocarbon
 matrix may be a mixture of discrete molecules, oligomers, and/or polymers. The
 aromatic matrix may be linear or branched. Non-limiting examples of an aromatic
 matrix are 1,3-di(2-benzoxazole)benzene, 2,4-diphenylquinoline, 2,3-
 35 diphenylquinoxaline, 1,4-di(6-iodo-4-phenylquinolinedi-2-yl)benzene, 6,6'-di(2,4-
 diphenylquinoline), 4,4'-diphenyl-4,4'-dipyridyl, triphenyltriazine, N,N,N'-
 tetraphenylbenzidine, poly(4,4'-triphenylamine), tri-1-naphthylamine, polyaniline,
 poly(N-phenylamine), poly(2,3-dioctyl-1,4-thiophene), poly(2,3-ethylenedioxy-1,4-

WO 01/96454

PCT/US01/18867

1 thiophene) and the like. Non-limiting examples of discrete aromatic hydrocarbon
molecules are terphenyl, 9,9'-diphenylanthracene, pentacene, tetraphenylethylene,
triphenylethylene, triphenylmethane, triphenylene, tetraphenylbenzene, and the
like. Non-limiting examples of oligomeric or polymeric aromatic hydrocarbon
5 matrices are poly(phenylphenylene), poly(phenyl-1,4-phenylene-co-phenyl-1,3-
phenylene), hyperbranched polyphenylene, poly(9,9'-dioctylfluorene), and the like.

The organic matrix may be chosen to be an electron or hole transport
material. Such materials will have a high electron mobility, preferably greater than
 10^{-5} cm²/V-s, more preferably greater than 10^{-6} cm²/V-s, and most preferably greater
than 10^{-4} cm²/V-s.

10 A function of the matrix, whether polymeric, oligomeric, or small molecule, is
to carry charge (holes and/or electrons) and excited state energy (excitons).
Aromatic, polarizable molecules will have these properties, to an extent dependent
on their conjugation length, and ability to transfer energy through space; e.g.,
Förster coupling; see e.g., "Electroluminescent Materials," Blasse and Grabmaier,
15 Chapter 5, 1994, Springer-Verlag, which is incorporated herein by this reference.

The effectiveness of a matrix to transfer energy to a metal, or the
effectiveness of a ligand to transfer energy from a matrix to a metal may be
determined by measurement of spectra. The UV-vis spectrum of the matrix is
measured and the extinction coefficient at 354 nm (or other particular wavelength,
20 354 is used because it is easily obtained from a mercury lamp and is in the near UV)
calculated and noted as E_{matrix} . E_{matrix} has units of liter/mole-cm. A series of
photoluminescence spectra of the matrix plus metal complex is taken at a metal
complex concentration of 0.1 wt% metal and the quantum yield at the wavelength
maximum in the visible region is calculated for each and noted as Φ_{complex} . Φ_{complex}
25 is unitless. The ratio $\Phi_{\text{complex}}/E_{\text{matrix}}$ is the figure of merit F . The figure of merit F
has units of mole-cm/liter. Systems with higher F are better than those with lower
 F . This test may be modified in particular cases, e.g. it may be desired to use lower
concentrations of metal complex to avoid concentration quenching or higher
concentrations to improve sensitivity. It may be desirable to integrate the
30 photoluminescence intensity over a finite wavelength range instead of using the
wavelength at maximum intensity (Note the units will change accordingly). This test
measures the combined efficiency of energy transfer from the excited state of the
matrix to the metal (through ligand or otherwise) and emission from the excited
metal.

35 The luminescent matrix of the instant invention is useful in
electroluminescent (EL) devices. In an EL device an EL material is sandwiched
between two electrodes and a voltage applied. Typically, one of the electrodes is a

WO 01/96454

PCT/US01/18867

1 transparent electrode. Examples of transparent electrodes include, but are not limited to, indium tin oxide (ITO), antimony tin oxide, doped metal oxides such as doped zinc oxide, and doped titanium oxide, polyaniline, PEDOT, very thin metal films such as a 50 nm gold film, and combinations of the above.

5 EL devices may contain additional layers, including, but not limited to hole transport layers (HTL), electron transport layers (ETL), conducting polymer layers (CPL), metal layers, and layers to seal the device from the atmosphere.

The devices may have mixed layers, for example a layer comprising a hole transport material and a luminescent material. Or a layer comprising a hole transport material, a luminescent material and an electron transport material. One skilled in the art will know how to select HTL and ETL materials.

10 The devices may have graded or gradient layers. That is, the concentration of a hole transport, a luminescent, or an electron transport material may vary with distance from the electrode in a continuous fashion. Graded layers may be prepared by allowing one layer to diffuse into an underlying layer, or by changing the composition of the layer as it is being deposited.

15 Turning to FIG. 1, there is shown one embodiment of an electroluminescent device 10 provided in accordance with practice of the present invention. The electroluminescent device 10 includes a transparent conductor 12 which acts as a first electrode. A hole transport layer 14 and an electron transport layer 16 supply holes and electrons, respectively, to an electroluminescent layer 18. A second electrode 20 completes the circuit. The electroluminescent device 10, in this embodiment, is mounted on a substrate 22 which, in some embodiments, can be glass. Other substrates such as plastic can be used if desired. The substrates can be transparent, translucent, or opaque. If the substrate is opaque, the top electrode is preferably transparent. Turning now to FIG. 2, there is shown an exploded view of the electroluminescent device 10 of FIG. 1, where like components are labeled with the reference numerals of FIG. 1.

25 Turning to FIG. 3, there is shown an array of cells of electroluminescent devices 30 provided in accordance with practice of the present invention. Each of the electroluminescent devices comprises two electrodes 32 and 34 with an electroluminescent layer 36 sandwiched therebetween. Optionally, a hole transport layer and/or an electron transport layer can be provided on each side of the electroluminescent layer. A driver circuit 40 supplies current to the top electrodes 32. Current-carrying lines 42 are connected to the bottom electrodes 34, and address lines 44 are used to control the current supplied through the driver circuitry 40 and drivelines 46. Each cell may have a different electroluminescent material in the layer 36 to thereby emit a different color. The array shown in FIG. 3 is merely

WO 01/96454

PCT/US01/18867

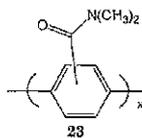
1 illustrative, and the geometry of the array provided in accordance with the present invention is not limited by the arrangement of the drawing.

Turning now to FIG. 4, there is shown an electroluminescent device 50 provided in accordance with practice of the present invention which comprises a bottom electrode 52, a top electrode 54, an electron transport layer 56, and an electroluminescent layer 58 mounted on a substrate 60. In this embodiment, there is no hole transport layer, and the electrode 54 supplies current through the electron transport layer 56.

Turning now to FIG. 5, there is shown yet another embodiment of an electroluminescent device 70 provided in accordance with practice of the present invention. The electroluminescent device 70 incorporates a graded electroluminescent layer 72 sandwiched between electrodes 74 and 76. The electroluminescent device 70 is supported on a substrate layer 78. In this embodiment, the graded layer comprises an organic matrix and a luminescent metal ion or luminescent metal complex, and optionally a hole transport material and/or an electron transport material. The concentration of the luminescent metal ion or luminescent metal complex is dependent on position, for example the concentration may be low, or approach zero near the electrodes 74 and 76, and be highest at the center of the layer 72. This arrangement would prevent quenching of luminescence by the electrodes. Similarly, a gradient of hole transport material, e.g. varying approximately linearly from zero near the electrode 74 to the highest near the electrode 76, would aid in hole transport from electrode 76, but not allow holes to reach the electrode 74. Similarly, a gradient of electron transport material from zero near the electrode 76, and highest near the electrode 74, would aid electron transport.

In the absence of an electron transport layer and/or a hole transport layer, the organic matrix comprising the electroluminescent layer must carry electrons and/or holes respectively.

Example 1.



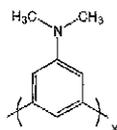
WO 01/96454

PCT/US01/18867

1 Polymer **23** poly-p-(N,N-dimethylamidophenylene) (10 mg) is prepared (as described
 in U.S. Patent No. 5,227,457 Example XV, incorporated herein by reference) by
 placing dry nickel chloride (60 mg., 0.46 mmol), triphenylphosphine (0.917 g, 3.5
 mmol), 2,2'-bipyridine (64.7 mg, 0.41 mmol), sodium iodide (0.39 g, 1.44 mmol), and
 5 zinc powder (0.92 g, 14.1 mmol) into a 100 ml round-bottom flask. The flask and its
 contents are heated to 50°C for 90 minutes under dynamic vacuum to remove trace
 water. Evacuation is discontinued, and argon is admitted to the flask. Dry
 dimethylformamide (DMF) (8 ml) is added, and the temperature is raised to 80°C.
 Within 5 minutes, the mixture turns a deep-red color. After stirring for 20 minutes
 10 under argon, a solution of 2,5-dichloro-N,N-dimethylbenzamide (2.016 g, 9.1 mmol)
 in DMF (5 ml) is added. After 2 hours, the mixture is cooled to room temperature,
 then poured into 200 ml of 15% aqueous HCl and extracted with benzene. The
 product, as a suspension in benzene, is washed with 5% HCl. Dichloromethane is
 added to the thick, white, benzene suspension to give a slightly cloudy solution,
 which is separated from the remaining water and taken to dryness on a rotary
 15 evaporator to give 0.5 g of poly-p-(N,N-dimethylamidophenylene), a white powder.
 The polymer **23** was dissolved in 1.5 g N-methyl pyrrolidinone (NMP). Separately 15
 mg $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in 1.7 g NMP. The solutions were mixed and stirred
 for two minutes at about 120°C. A portion of this solution was cast onto a microscope
 slide on a hot plate in air at 120-130°C. An essentially dry film was obtained after a
 20 few minutes. Upon exposure of this film to long wavelength UV radiation (~366 nm)
 red luminescence was observed. As a standard reference, 15 mg of polymer **23** was
 dissolved in 1.2 g NMP and cast as above. Upon exposure to long wavelength UV
 radiation, bright blue luminescence was observed. The red luminescence of the
 polymer **23**/ Eu^{3+} film diminished when placed in air for an extended period of time.
 25 A drop of water was placed on the film. The region of the film contacted by water
 fluoresced blue.

Example 2.

30



35

Structure **24**Poly(1,3-(5-dimethylamino)phenylene), **24**

WO 01/96454

PCT/US01/18867

1

To N,N-dimethyl-3,5-dichloroaniline (1.90 grams, 0.01 mol) in anhydrous NMP (50 ml) is added nickel(bis(triphenylphosphine)dichloride) (0.109 g, 0.167 mmol), sodium bromide (0.103 g, 1 mmol), and triphenylphosphine (0.262 g, 1 mmol), and zinc dust (1.96 g 0.03 mol) under nitrogen. On addition of zinc the reaction mixture warms.

5

The temperature is held between 70°C and 85°C using a cooling or heating bath as needed, for 4 hours. The reaction mixture is then cooled to below 50°C and poured into 100 ml of isopropanol. The coagulated polymer is filtered and re-dissolved in NMP. The solution is filtered to remove zinc, and coagulated a second time into isopropanol. The coagulated polymer is filtered and dried.

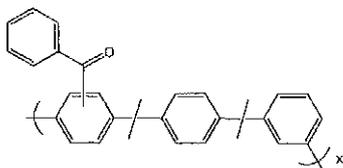
10

Polymer **24** poly(1,3-(5-dimethylamino)phenylene) (12 mg) is dissolved in 1.2 g NMP. 10 mg $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is dissolved in 1.2 g NMP. Half of each solution is mixed together and cast as in Example 1. The other half of polymer PP3 solution is separately cast and dried. Upon exposure to long wavelength UV radiation, the film of pure PP3 luminescence blue while the film of the PP3/Eu³⁺ does not luminesce.

15

Example 3.

20



25

Structure **25**

Poly(2,5-benzophenone-co-1,4-phenylene-co-1,3-phenylene), **25**

30

The following compounds were added to a round bottom flask under a nitrogen purge: 2,5-dichlorobenzophenone (1.51 grams, 6.00 mmol), 1,4-dichlorobenzene (0.88 gram, 6.00 mmol), 1,3-dichlorobenzene (7.06 ml, 48 mmol), NMP (53.9 ml), NaI (0.84 gram, 5.60 mmol), triphenylphosphine (3.15 gram, 13.6 mmol), nickel(bis(triphenylphosphine)dichloride) (0.523 gram, 0.300 mmol), and Zn dust (5.6 gram, 85.6 mmol). The reaction was heated in an oil bath set to 65°C. The temperature of the reaction mixture increased to 81.1°C and then returned to 65°C. The reaction mixture was held at 65°C overnight, after which time the mixture was coagulated into a mixture of ethanol and concentrated hydrochloric acid. The

35

WO 01/96454

PCT/US01/18867

1 coagulated polymer was washed with hot ethanol and hot acetone and dried. The weight average molecular weight was determined to be 32,383 by gel permeation chromatography (GPC). The yield was 5.265 grams of polymer 25 indicating that some impurities were still present in the coagulated polymer. Films were cast from hot NMP. The films fluoresce blue under long wave ultraviolet irradiation.

5 Polyphenylene polymer 25 (mg) is dissolved in 1.5 g NMP. Separately, 10 mg $\text{EuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is dissolved in 1.2 g NMP. The solutions are mixed and cast as in Example 1. Upon exposure to UV radiation (366 nm) the typical blue luminescence of polymer 25 is observed with no observable diminution in strength or shift in color due to the addition of europium salt.

10 In Examples 1 and 2, and most notably Example 1, the color of luminescence of the mixture was altered from the blue color of the host polymer, most probably due to energy transfer from the excited state of the polymer to the rare earth metal and the subsequent emission from the metal ion. The red emission in Example 1 indicates emission only from the excited Eu^{3+} ions and the transfer of energy from the excited state of 23 to the Eu^{3+} ions.

15 Complexation or coordination of the rare earth ion and the polymer appears to be important for energy transfer. Polymers 23 and 24 contain amide and amine moieties in their structure while polymer 25 is purely a hydrocarbon. Complexation of the nitrogen or oxygen containing polymers seems to facilitate energy transfer. In 20 Example 3, Polymer 25 does not contain groups that interact strongly with the europium ion and thus interaction and energy transfer did not take place. In Example 2 polymer 24 has an amine side group which may coordinate to a metal ion. Energy was transferred from the polymer as indicated by quenching of polymer luminescence, however, luminescence of the europium is not observed, indicating 25 that other factors may cause quenching of the rare earth luminescence.

Example 4. Polyfluorene 26.

30 9,9-di-n-butyl-2,7-dibromofluorene 27 is prepared by the method of Woo, et al, U.S. 5,962,631 the relevant parts of which are incorporated herein by reference. The GPC molecular weight of the polymer 27 is 50,000 to 60,000.

To 27 (4.36 grams, 0.01 mol) in anhydrous NMP (50 ml) is added 35 nickel(bis(triphenylphosphine)dichloride (0.109 g, 0.167 mmol), sodium bromide (0.103 g, 1 mmol), and triphenylphosphine (0.262 g, 1 mmol), and zinc dust (1.96 g, 0.03 mol) under nitrogen. On addition of zinc the reaction mixture warms. The temperature is held between 70°C and 85°C using a cooling or heating bath as

WO 01/96454

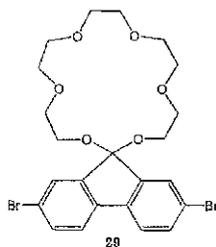
PCT/US01/18867

1 needed, for 4 hours. The reaction mixture is then cooled to below 50°C and poured into 100 ml of isopropanol. The coagulated polymer is filtered and redissolved in NMP. The solution is filtered to remove zinc, and coagulated a second time into isopropanol. The coagulated polymer 28 is filtered and dried.

5 Example 5. Polyfluorene copolymer 28

9,9-di-n-butyl-2,7-dibromofluorene 27 is prepared as above by the method of Woo, et al, U.S. 5,962,631.

10 2,7-dibromofluorene-9-spiro-2'-(1,3',6',9',12',15'-hexaoxacycloheptadecane), 29



To a solution of 2,7-dibromo-9-fluorenone (33.8 grams, 0.1 mol) in toluene (250 ml), is added penta(ethylene glycol) (23.8 grams, 0.1 mol), and DOWEX® 50WX4-100 ion-exchange resin (5 grams). The mixture is gently refluxed for 8 hours in a dean-stark apparatus to remove water, after which time the mixture is cooled to room temperature and the ion-exchange resin is filtered off. The solvent is removed by distillation at reduced pressure using a rotary evaporator. The resulting product may be used as is or purified by column chromatography.

25

30

Alternatively, the crown ether 29 may be prepared following the method of Oshima et al, Bull. Chem. Soc. Japan, 59, 3979-3980, except replacing 9-fluorenone with 2,7-dibromo-9-fluorenone.

35 To 29 (5.58 grams, 0.01 mol) in anhydrous NMP (50 ml) is added 27 (4.36 grams, 0.01 mol), nickel(bis(triphenylphosphine)dichloride) (0.109 g, 0.167 mmol), and triphenylphosphine (0.262 g, 1 mmol), and zinc dust (1.96g, 0.03 mol) under

WO 01/96454

PCT/US01/18867

1 nitrogen. On addition of zinc the reaction mixture warms. The temperature is held
between 70°C and 85°C using a cooling or heating bath as needed, for 4 hours. The
reaction mixture is then cooled to below 50°C and poured into 100 ml of isopropanol.
The coagulated polymer 28 is filtered and redissolved in NMP. The solution is
5 filtered to remove zinc, and coagulated a second time into isopropanol. The
coagulated polymer is filtered and dried.

Examples 6-8. Polyfluorene type fluorophors.

10 Polyfluorene 28 (10.0 grams) and a metal salt as indicated in Table 1 are dissolved
in 100 ml NMP. The solution is spin-coated onto an ITO coated glass substrate to a
thickness of about 100 nm. The coated substrate is dried at 100°C at reduced
pressure for 3 hours. The films fluoresce as indicated in Table 1 when irradiated at
366 nm. An aluminum layer of a thickness of about 200 nm is evaporated onto the
15 polymer/metal salt film at about 10⁻⁶ torr. Connections were made to the ITO and
aluminum layer with indium-tin solder. A potential is applied to the films with ITO
positive and aluminum negative (forward bias), causing the devices to emit light of a
color corresponding to the photoluminescence.

Example	Metal Salt	Weight	Moles	Luminescence
Example 6	Tb(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	4.35 grams	0.01 mol	Green
Example 7	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	4.34 grams	0.01 mol	Blue
Example 8	Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	4.28 grams	0.01 mol	Red

25 Examples 9-11. Films of polyfluorene and a polarizable fluorescent metal complex.

Polyfluorene 28 (10.0 grams), and a metal complex as indicated in Table 2 (dbm is
dibenzoylmethane) are dissolved in 100 ml NMP. The solution is spin-coated onto an
ITO coated glass substrate to a thickness of about 100 nm. The coated substrate is
30 dried at 100°C at reduced pressure for 3 hours. The films fluoresce as indicated in
Table 2 when irradiated at 366 nm. An aluminum layer of a thickness of about 200
nm is evaporated onto the polymer/metal salt film at about 10⁻⁶ torr. The area
covered by the aluminum is controlled using a mask of 1 cm² open area. Connections
were made to the ITO and aluminum layer with indium-tin solder. A potential is
35 applied to the films with ITO positive and aluminum negative (forward bias),
causing the devices to emit light of a color corresponding to the photoluminescence.

WO 01/96454

PCT/US01/18867

1

Example	Metal Complex	Weight	Moles	Luminescence
Example 9	Eu(dbm) ₃	8.25 grams	0.01 mol	Red
Example 10	Th(dbm) ₃	8.32 grams	0.01 mol	Green
Example 11	Ce(dbm) ₃	8.13 gram	0.01 mol	Blue

5 Example 12.

Europium doped yttria, Y₂O₃:Eu (100 grams) (Superior MicroPowders, Albuquerque, NM) is added to a solution of polymer 23 (100 grams) in NMP (1 liter). The suspension is mixed well and films are cast onto ITO coated glass substrates to give films of thickness of about 2 microns. An aluminum contact is evaporated onto the film through a mask to cover a 1-cm square section of the film. Under forward bias the film emits red light.

10

15 Examples 13-16. Nanocrystalline phosphor/polymer matrix type electroluminescent systems.

Nanocrystalline phosphors are prepared according to Ihara et al, as reported in Society for Information Display, International Symposium, 1999. The average particle size is 2 to 3 nanometers. Ten grams of nanocrystalline phosphor is added to 5 grams of polymer 26 (or polymer 23) in 50 ml of NMP. The resulting suspensions are spin cast onto ITO coated glass plates to form thin films between 100 and 500 nanometers. The films fluoresce (PL) under 366-nm irradiation as tabulated in Table 3. The films are then coated with aluminum by vacuum evaporation through a mask with a 5-mm by 10-mm hole. A voltage of 5 to 10 V is applied across the device with the ITO electrode being positive causing electroluminescence (EL) as listed in Table 3.

20

25

30

Example	Nanocrystal	Polymer	PL	EL
Example 13	ZnS:Eu	26	Red	Red
Example 14	ZnS:Tb	26	Green	Green
Example 15	ZnS:EuF ₂	23	Red	Red
Example 16	ZnS:TbF ₃	26	Green	Green

35

WO 01/96454

PCT/US01/18867

1 Examples 17-20. Polymer / Rare Earth Metal Complexes

Energy transfer between an aromatic polymer and lanthanide ions was qualitatively examined. NMP was used as co-solvent for all mixtures from which films were cast and dried at around 100°C in air. Dilute and approximately equivalent concentration solutions of all species were made in NMP. Desired solution mixtures were then prepared by mixing of equivalent amounts of the polymer and metal salt solutions. Films were prepared by casting these solution mixtures onto slides and drying in air at ~100°C using a hot plate. The dried films were then excited with long wave UV radiation (366 nm) and the luminescence observed. Table 4 shows the luminescence properties of the starting materials. Table 5 summarizes the results for the mixtures.

Table 4

Material	Phase	Luminescence Color	Comments
25	Solid	Blue	Hazy film
23	Solid	Blue	Clear film
24	Solid	Blue	Clear brownish
EuCl ₃	Solution	Red	Clear solution
TbCl ₃	Solution	Green	Clear solution

Table 5

Example #	Mixtures	Phase	Luminescence / Color	Comments
17	25 + Eu ³⁺	Solid	Blue	Hazy film
18	23 + Eu ³⁺	Solid	Red	Clear film
19	24 + Eu ³⁺	Solid	None	Clear brownish
20	23 + Tb ³⁺	Solid	Weak Blue	Clear

In Examples 18, 19, and 20 the color of the film fluorescence is altered away from the blue color of the sensitizer or host polymer, most probably due to energy transfer from the excited state of the polymer to the rare earth metal and the subsequent emission from the lattice of the metal ion. This was most pronounced in Example 18 where the red color indicated emission only from the excited Eu³⁺ ions and the transfer of energy from the excited state of polymer 23 to the Eu³⁺ ions. In example 19 the fluorescence of the polymer was quenched indicating energy transfer, however, the Eu fluorescence in the red was too weak to be visible. In Example 20,

WO 01/96454

PCT/US01/18867

1 the weak blue fluorescence indicated only partial energy transfer to Tb, and the green color of Tb fluorescence was not observed. In this set of experiments the N,N-dimethylamido groups of polymer 23 was most effective at transferring energy to Eu³⁺.

5 Example 21. Crosslinked matrix

The bisglycidylether of 4,4'-biphenyl is mixed with 20 mole% of 1-naphthylamine, 600 mole% anisole, and 2 mole% of Eu(acac)₃. Optionally, 10 to 50 mole% of a polymer of structures I through XII is added. The mixture is cast into a film and heated to 80°C under reduced pressure causing simultaneous evaporation of anisole and curing of the epoxy groups. The cured film fluoresces red.

Example 22. Photocrosslinked matrix

15 Monomers 1-vinylnaphthalene (0.1 mol) and divinylbenzene (0.005 mol), photoinitiator (0.001 mol), and tris(8-hydroxyquinolato)terbium, are mixed and cast as a thin film by spin coating onto an ITO coated glass substrate. The film is immediately exposed to 254 nm light to activate the photoinitiator. The film is then heated to 100°C for 5 min to remove unreacted monomer. The film fluoresces green.

20 A second electrode of aluminum is deposited onto the luminescent layer by sputtering.

Example 23. Photocrosslinked matrix

25 The same as example 22, except that polystyrene (0.05 mol) is added to the mixture before spin coating to adjust the viscosity of the mixture.

Example 24. Small molecule matrix - spiro compound matrix

30 The spiro compound 22 (0.1 mol) is dissolved in a mixture of toluene (50 ml) and tetrahydrofuran (50 ml) and tris(benzoylnaphthoylmethane)terbium (0.05 mol) and polystyrene (0.01 mol) are added. The resulting mixture is spin coated onto the top of a multilayer structure consisting of glass, ITO, and tris(4-phenylethynylphenyl)amine cured at 300°C for 1 hour under nitrogen (50 nm). The resulting multilayer structure fluoresces green. A top electrode is formed by evaporation of aluminum.

35

WO 01/96454

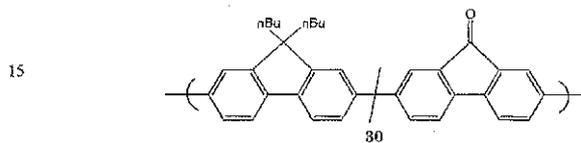
PCT/US01/18867

1 Tris(4-phenylethynylphenyl)amine.

Tri(4-bromophenyl)amine (0.1 mol) and phenylacetylene (0.3 mol) are allowed to react in NMP (100 ml) with palladiumdiacetate (0.006 mol), tritolyphosphine (0.012 mol) and triethylamine 0.3 mol) at 80°C for 16 hours. The triethylammonium bromide is filtered off and the product is purified by recrystallization from hexane.

Example 25.

10 Monomer 27 (9,9-di-n-butyl-2,7-dibromofluorene) (43.6 gram, 0.1 mol) and 2,7-dibromo-9-fluorenone (8.45 grams, 0.025 mol) are polymerized using the conditions of Example 5 to give copolymer 30 having the following structure:



20 A film is cast from a solution of 30 (1 gram) and europiumtrichloride hydrate (0.1 gram) in NMP (10 ml). The film fluoresces red.

Example 26. Film containing hole transport agent

25 The method of Example 1 is repeated except that N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (TPD) 5 mg is added to the first solution in addition to polymer 23. The resulting film has a red fluorescence when irradiated at 366 nm.

30 Example 27.

35 Poly(para-benzoylmorpholine) 31 is prepared (as described in U.S. Patent No. 5,227,457 Example XVII incorporated herein by reference) by placing anhydrous nickel(II) chloride (50 mg, 0.39 mmol), triphenylphosphine (750 mg, 2.86 mmol), sodium iodide (150 mg, 1.0 mmol), and 325 mesh activated zinc powder (1.2 g, 18 mmol) into a 25 ml flask under an inert atmosphere along with 5 ml of anhydrous N-methyl-pyrrolidinone (NMP). This mixture is stirred at 50°C for about 10 minutes,

WO 01/96454

PCT/US01/18867

1 leading to a deep-red coloration. A solution of 3 g (11.5 mmol) of 2,5-
dichlorobenzoylmorpholine (>99% pure by HPLC analysis) in 10 ml of anhydrous
NMP is then added by syringe. After stirring for about 60 hours, the resulting
highly viscous solution is poured into 100 ml of 1 molar hydrochloric acid in ethanol
5 to dissolve the excess zinc metal and to precipitate the polymer. This suspension is
filtered, and the precipitate triturated with acetone to afford, after isolation and
drying, 2.2 g (100% yield) of poly(parabenzoylmorpholine) as a light tan powder. The
inherent viscosity is about 1.8 dL/g. Polymer 31, 10 mg, is dissolved in 1.5 g NMP.
Separately, 15 mg $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 6 mg phenanthroline are dissolved in 1.5 g
NMP. The solutions are mixed and stirred for two minutes at 120°C. A portion of
10 the solution is cast onto a glass plate at 120-130°C, and kept hot until dry, and then
cooled to room temperature. On exposure to 366 nm UV radiation, red luminescence
is observed. A film prepared similarly from a solution containing polymer 31 alone
fluoresces blue.

15 Example 28.

Copoly-{1,4-(benzoylphenylene)}-{1,4-phenylene} **32** is prepared (as described in U.S.
Patent No. 5,227,457 Example XVII incorporated herein by reference) by placing
anhydrous bis(triphenylphosphine) nickel(II) chloride (3.75 g; 5.7 mmol),
20 triphenylphosphine (18 g; 68.6 mmol), sodium chloride (2.0 g; 34.2 mmol), 325 mesh
activated zinc powder (19.5 g; 298 mmol), and 250 mL of anhydrous NMP into an
oven dried 1-liter flask under an inert atmosphere. (Activated zinc powder is
obtained after 2-3 washings of commercially available 325 mesh zinc dust with 1
molar hydrogen chloride in diethyl ether (anhydrous) and drying in vacuo or under
25 inert atmosphere for several hours at about 100° -120° C. The resulting powder
should be sifted (e.g. a 150 mesh sieve seems to be satisfactory), to remove the larger
clumps that sometimes form, to assure high activity. This material should be used
immediately or stored under an inert atmosphere away from oxygen and moisture)
this mixture is stirred for about 15 minutes, leading to a deep-red coloration. A
30 mixture of 2,5-dichlorobenzophenone (45 g; 179 mmol) and 1,4-dichloro-benzene
(2.95 g; 20 mmol) is then added to the flask. The temperature of the vigorously
stirred reaction mixture is held at 60°-70°C until the mixture thickens (about 30
minutes). After cooling the reaction mixture to room temperature overnight, the
resulting viscous solution is poured into 1.2 L of 1 molar hydrochloric acid in ethanol
35 to dissolve the excess zinc metal and to precipitate the polymer. This suspension is
filtered and the precipitate is washed with acetone and dried to afford crude resin.
To achieve high purity, the crude polymer is dissolved in about 1.5 L of NMP and

WO 01/96454

PCT/US01/18867

1 coagulated into about 4 L of acetone, continuously extracted with acetone, and dried to afford 30 g (89% yield) of an off-white powder. The intrinsic viscosity is 4.2 dL/g in 0.05 molar lithium bromide in NMP at 40°C.

5 Polymer 32, 1.3 g is reduced using sodium borohydride (1.1 molar equivalent of sodium borohydride for each benzoyl group of 32) in phenethylalcohol, to give polymer 33. Polymer 33 is treated with an excess of acetic anhydride to esterify the alcohol groups resulting from the sodium borohydride reduction, to give polymer 34.

10 A layer of polymer 34 (about 300 nm thick) is spin cast onto a glass substrate coated with an indium tin oxide transparent conductive layer, which has been coated with Baytron P6 (Bayer) of thickness about 500 nm. A layer of calcium is evaporated on top of the layer of polymer 34 as a cathode. Finally, a layer of magnesium is evaporated on top of the calcium to protect the calcium from air. When a voltage is applied between the indium tin oxide anode and the calcium cathode, blue light is emitted.

15 Example 29.

20 Copoly-[1,4-(benzoylphenylene)]-[1,3-phenylene] 35 is prepared (as described in U.S. Patent No. 5,654,392 Example 16 incorporated herein by reference) by placing anhydrous bis(triphenylphosphine) nickel(II) chloride (10 g; 15 mmol), triphenylphosphine (50 g; 0.19 mole), sodium iodide (15 g; 80 mmol), and 325 mesh activated zinc powder (80 g; 0.92 mole) into a bottle under an inert atmosphere and added to an oven dried 2-liter flask containing 800 milliliters of anhydrous NMP, against a vigorous nitrogen counterflow. This mixture is stirred for about 15 minutes, leading to a deep-red coloration. A mixture of 2,5-dichlorobenzophenone (127 g; 0.51 Mole) and 1,3-dichlorobenzene (11 ml; 96 mmol) is then added to the flask. After an initial slight endotherm (due to dissolution of monomer), the temperature of the vigorously stirred reaction mixture warms to about 80°-85°C over 30 minutes. After stirring for an additional 10-15 minutes, the viscosity of the reaction mixture increases drastically and stirring is stopped. After cooling the reaction mixture to room temperature overnight, the resulting viscous solution is poured into 6 L of 1 molar hydrochloric acid in ethanol to dissolve the excess zinc metal and to precipitate the polymer. This suspension is filtered, and the precipitate is continuously extracted with ethanol and then with acetone and dried to afford 93 g (94% yield) of crude white resin. To achieve high purity, the crude polymer is dissolved in about 600 mL of methylene chloride, pressure filtered

WO 01/96454

PCT/US01/18867

1 through 1.2 micron (nominal) polypropylene fiber filters, coagulated into about 2 liters of acetone, continuously extracted with acetone, and dried to afford 92 g (93% yield) of a fine white powder. The GPC MW relative to polystyrene is 150,000-200,000.

5 Polymer 35, 2 g is reduced using sodium borohydride (2 molar equivalent of sodium borohydride for each benzoyl group of 35) in phenethylalcohol to give polymer 36. Polymer 36 is treated with an excess of acetic anhydride to esterify the alcohol groups resulting from the sodium borohydride reduction to give polymer 37. Polymer 37 has a GPC MW of 150,000-200,000 relative to polystyrene. Polymer 37
10 fluoresces blue when irradiated at 366 nm. A layer of polymer 36 (about 250 nm thick) is spin cast onto a glass substrate coated with an indium tin oxide transparent conductive layer, which has been coated with Baytron P® (Bayer) of thickness about 500 nm. A layer of calcium is evaporated on top of the layer of polymer 36 as a cathode. Finally, a layer of magnesium is evaporated on top of the calcium to protect
15 the calcium from air. When a voltage is applied between the indium tin oxide anode and the calcium cathode, blue light is emitted.

Example 30.

20 Polymer 37 as prepared in Example 28 above, 1 g, is mixed with 0.4 g $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 0.15 g phenanthroline in 15 ml NMP. This solution is spin cast onto glass plates pre-coated with indium tin oxide and Baytron P® Bayer to give a film of about 200 nm thick. The film fluoresces red when irradiated at 366 nm. A magnesium/silver cathode is evaporated on top of the polymer 37 layer on one of the
25 plates. On a second plate, a 100 nm layer of 2,4-dinaphthylloxodiazole is evaporated onto the layer of polymer 37, followed by evaporation of a magnesium/silver cathode. Both devices emit red light when a voltage is applied across the anode and cathode.

30 The above descriptions of exemplary embodiments of photoluminescent and electroluminescent compositions, the process for producing such compositions, and the photoluminescent and electroluminescent devices produced thereby are for illustrative purposes. Because of variations which will be apparent to those skilled in the art, the present invention is not intended to be limited to the particular embodiments described above. The scope of the invention is defined in the following
35 claims:

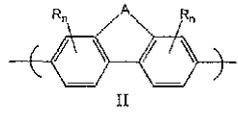
WO 01/96454

PCT/US01/18867

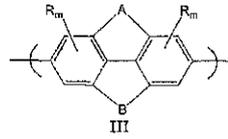
1 WHAT IS CLAIMED IS:

1. A composition comprising a polymer comprising repeat units selected from the group consisting of:

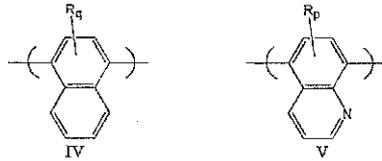
5



10

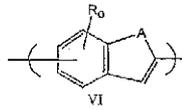


15

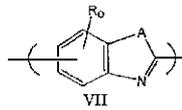


20

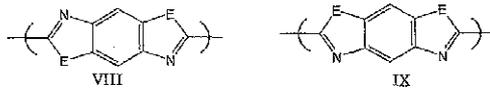
25



30



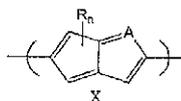
35



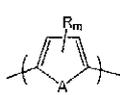
WO 01/96454

PCT/US01/18867

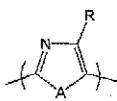
1



5



XI



XII

10

where R is independently selected from H, D, F, alkoxy, aryloxy, alkyl, aryl, alkyl ketone, aryl ketone, alkylester, aryloxy, amide, carboxylic acid, fluoroalkyl, fluoroaryl, polyalkyleneoxy, any two of the R groups may be bridging, m is 0-2, n is 0-3, o is 0-4, p is 0-5, and q is 0-6, A and B are independently selected from the group consisting of -O-, -S-, -NR₁-, and -CR₁R₂-, -CR₁R₂CR₃R₄-, -N=CR₁-, -CR₁=CR₂-, -N=N-, and -(CO)- where R₁-R₄ are H, D, F, alkyl, aryl, alkyleneoxy, polyalkyleneoxy, alkoxy, aryloxy, fluoroalkyl, and fluoroaryl, two of the R groups may be bridging, m is 0-2, n is 0-3, o is 0-4, p is 0-5, q is 0-6, and r is 0-7, and B is selected from the group consisting of O, NH, and S; and

20

one or more luminescent metal ions or luminescent metal ion complexes.

2. The composition of claim 1, wherein the luminescent metal ion or luminescent metal ion complex comprises a lanthanide metal ion.

25

3. The composition of claim 1, wherein the polymer is a copolymer.

4. The composition of claim 1, wherein the polymer is a dendritic or hyperbranched polymer.

30

5. The composition of claim 1, wherein said polymer comprises repeat units of structure II.

6. The composition of claim 1, wherein the luminescent metal ion or luminescent metal ion complex comprises cerium.

35

WO 01/96454

PCT/US01/18867

- 1 7. The composition of claim 1, wherein the luminescent metal ion or
luminescent metal ion complex comprises europium.
8. The composition of claim 1, wherein the luminescent metal ion or
luminescent metal ion complex comprises terbium.
- 5 9. The composition of claim 1, wherein the polymer is a copolymer.
10. The composition of claim 9, wherein one of the repeat units has
structure II.
- 10 11. The composition of claim 10, wherein for one of the repeat units having
structure II q is 0, A is -CR₁R₂-, and R₁ and R₂ are alkyl.
12. The composition of claim 11, wherein a second repeat unit has
15 structure II, wherein q is 0, A is -CR₁R₂-, and R₁ and R₂ are independently selected
from the group consisting of H, D, F, alkyl, aryl, alkyleneoxy, polyalkyleneoxy,
alkoxy, aryloxy, fluoroalkyl, and fluoroaryl.
13. The composition of claim 1, wherein the luminescent metal ion or
20 luminescent metal ion complex is present as part of an inorganic solid.
14. The composition of claim 13, wherein the inorganic solid is a nanosized
powder with physical dimensions in the 1 to 1000 nanometer range.
- 25 15. The composition of claim 14, wherein the inorganic solid is a
semiconductor.
16. The composition of claim 15, wherein the semiconductor is a II-VI
30 semiconductor.
17. The composition of claim 1, wherein the luminescent metal ion or
luminescent metal ion complex comprises a metal ion selected from the group
consisting of chromium, manganese, iron, cobalt, molybdenum, ruthenium, rhodium,
35 palladium, silver, tungsten, rhenium, osmium, iridium, platinum, gold, and
uranium.
18. An electroluminescent device comprising the composition of claim 1.

WO 01/96454

PCT/US01/18867

1

19. The composition of claim 13, wherein the inorganic solid is a semiconductor.

5

20. The composition of claim 19, wherein the semiconductor is a II-VI semiconductor.

21. The composition of claim 1 having emission bands of 20 nm or less.

10

22. The composition of claim 1 having emission bands of 10 nm or less.

23. The composition of claim 1 having emission bands of 5 nm or less.

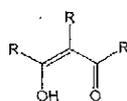
24. The composition of claim 1 having emission bands of 3 nm or less.

15

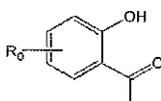
25. The composition of claim 1, wherein the luminescent metal ion or luminescent metal ion complex comprises a polarizable ligand.

26. The composition of claim 25, wherein the polarizable ligand is selected from the group consisting of:

20

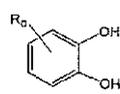


1

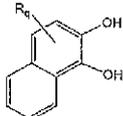


2

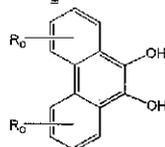
25



3

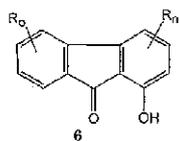


4

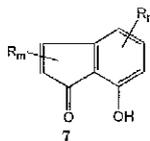


5

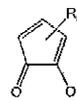
30



6



7



8

35

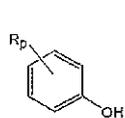
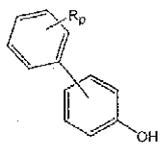
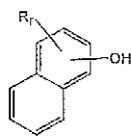
- 26 -

WO 01/96454

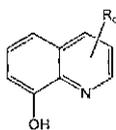
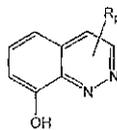
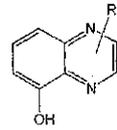
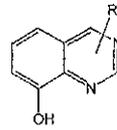
PCT/US01/18867

1

5

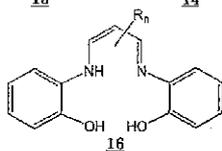
91011

10

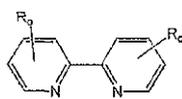
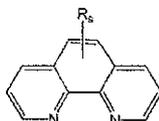
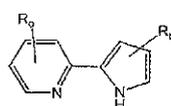
12131415

15

20

16

25

171819

30

27. The composition of claim 25, wherein the polarizable ligand is part of a polymer chain.

35

28. The composition of claim 27, wherein the polymer chain is a conjugated polymer chain.

WO 01/96454

PCT/US01/18867

- 1 29. The composition of claim 1, wherein the polymer is a crosslinked polymer.
30. The composition of claim 1, wherein the polymer is an oligomer.
- 5 31. The composition of claim 1, wherein the polymer is a branched polymer.
32. The composition of claim 1, wherein the polymer is a block co-polymer.
- 10 33. The composition of claim 1, wherein the polymer is a random co-polymer.
34. The composition of claim 1, wherein the polymer is a graft co-polymer.
- 15 35. The composition of claim 1, wherein the conjugation length of the polymer is controlled with non-aromatic spacer groups.
36. The composition of claim 35, wherein the spacer groups are selected from the group consisting of -O-, -S-, -NR-, -CR₁R₂-, (CH₂)_n-, (CF₂)_n-, ester, and amide.
- 20 37. The composition of claim 35, wherein the conjugation length is between 2 and 50 conjugated rings.
- 25 38. The composition of claim 35, wherein the conjugation length is between 3 and 10 conjugated rings.
39. The composition of claim 36, wherein the conjugation length is between 3 and 6 conjugated rings.
- 30 40. An electroluminescent device comprising the composition of claim 1.
41. The electroluminescent device of claim 40, wherein the polymer is a crosslinked polymer.
- 35

WO 01/96454

PCT/US01/18867

- 1 42. An electroluminescent device comprising:
 a first electrode;
 one or more charge transport materials; and
 an electroluminescent layer comprising the composition of claim 1 and
5 a second electrode.
43. The electroluminescent device of claim 42, wherein one or both of said
 electrodes is a transparent electrode.
44. The electroluminescent device of claim 42, wherein one or both of said
10 electrodes comprises tin oxide or doped tin oxide.
45. The electroluminescent device of claim 42, wherein one of the charge
 transport materials is a hole transport material provided as a distinct layer.
- 15 46. The electroluminescent device of claim 42 comprising two layers, a first
 layer comprising a hole transport material, and the electroluminescent layer which
 comprises an electron transport material.
47. The electroluminescent device of claim 42, wherein an electron
20 transport material is provided as a distinct layer.
48. The electroluminescent device of claim 42 comprising two layers; a first
 layer comprising an electron transport material, and the electroluminescent layer
 which comprises a hole transport material.
25
49. The electroluminescent device of claim 42 comprising three layers, the
 electroluminescent layer sandwiched between a layer of electron transport material
 and a layer hole transport material.
- 30 50. The electroluminescent device of claim 49, wherein the layers are not
 distinct, but graded.
51. The electroluminescent device of claim 42 comprising a hole transport
35 material and an electron transport material both of which are graded in the
 electroluminescent layer.

WO 01/96454

PCT/US01/18867

- 1 52. The electroluminescent device of claim 42, wherein the emission bands
are 20 nm or less.
53. The electroluminescent device of claim 42, wherein the emission bands
are 10 nm or less.
- 5 54. The electroluminescent device of claim 42, wherein the emission bands
are 5 nm or less.
55. The electroluminescent device of claim 42, wherein the emission bands
are 3 nm or less.
- 10 56. The electroluminescent device of claim 42, wherein the
electroluminescent layer comprises a nanosized powder with physical dimensions in
the 1 to 1000 nanometer range.
- 15 57. The electroluminescent device of claim 42, wherein the turn-on voltage
is less than 15V.
58. The electroluminescent device of claim 42, wherein the turn-on voltage
is less than 10V.
- 20 59. The electroluminescent device of claim 42, wherein the turn-on voltage
is less than 5V.
- 25 60. An electroluminescent composition comprising:
 an aromatic hydrocarbon matrix; and
 a lanthanide metal complex having an aromatic ligand.
61. The composition of claim 60, wherein said aromatic ligand has a diaryl
30 group.
62. The composition of claim 60, wherein said aromatic ligand has a two
ring fused ring group.
- 35 63. The composition of claim 60, wherein said aromatic ligand has a triaryl
group.

WO 01/96454

PCT/US01/18867

- 1 64. The composition of claim 60, wherein said aromatic ligand has a three
ring fused ring group.
65. The composition of claim 60, wherein said aromatic ligand has a
polyaryl group.
- 5 66. An electroluminescent device comprising the composition of claim 60.
67. An electroluminescent device comprising:
a first electrode;
10 one or more charge transport layers; and
an electroluminescent layer comprising the composition of claim 60 and
a second electrode.
68. The electroluminescent device of claim 67, wherein one or both of said
15 electrodes is a transparent electrode.
69. The electroluminescent device of claim 67, wherein one or both of said
electrodes comprises tin oxide or doped tin oxide.
- 20 70. The electroluminescent device of claim 67, wherein one of the layers is
a hole transport layer.
71. The electroluminescent device of claim 67, wherein one of the layers is
a hole transport layer and another of the layers is a mixed layer comprising a
25 luminescent material and an electron transport material.
72. The electroluminescent device of claim 67, wherein one of the layers is
an electron transport layer.
- 30 73. The electroluminescent device of claim 67, wherein one of the layers is
an electron transport layer and another of the layers is a mixed layer comprising a
luminescent material and a hole transport material.
- 35 74. The electroluminescent device of claim 67, wherein one of the layers is
a hole transport layer, another of the layers is a luminescent layer, and another of
the layers is an electron transport layer.

WO 01/96454

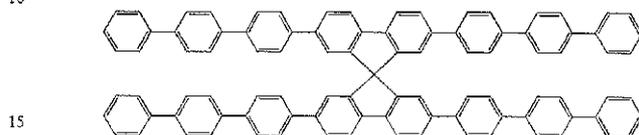
PCT/US01/18867

1 75. The electroluminescent device of claim 73, wherein the mixed layer is graded.

5 76. A composition comprising a polarizable matrix comprising discrete molecules and a luminescent lanthanide metal ion.

77. The composition of claim 76, wherein the polarizable matrix is a long arm spiro compound.

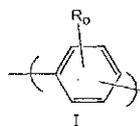
10 78. The composition of claim 76, wherein the polarizable matrix is:



22

20 79. A composition comprising a polymer comprising the repeat unit:

20



where R is independently selected from H, D, F, Cl, Br, I, alkoxy, aryloxy, alkyl, aryl, alkyl ketone, aryl ketone, alkylester, aryloxy, amide, carboxylic acid, fluoroalkyl, fluoroaryl, polyalkylene oxy, any two of the R groups may be bridging, m is 0-2, n is 0-3, o is 0-4, p is 0-5, and q is 0-6, A and B are independently selected from the group consisting of -O-, -S-, -NR₁, and -CR₁R₂, -CR₁R₂CR₃R₄, -N=CR₁, -CR₁=CR₂, -N=N-, and -(CO)- where R₁-R₄ are H, D, F, alkyl, aryl, alkyleneoxy, polyalkyleneoxy, alkoxy, aryloxy, fluoroalkyl, and fluoroaryl, two of the R groups may be bridging, m is 0-2, n is 0-3, o is 0-4, p is 0-5, q is 0-6, and r is 0-7, and E is selected from the group consisting of O, NH, and S, and one or more luminescent metal ions or luminescent metal ion complexes, wherein said polymer has a molecular weight of greater than about 30,000 Daltons.

30

35

WO 01/96454

PCT/US01/18867

- 1 80. The composition of claim 79, wherein said polymer has a molecular weight greater than about 50,000 Daltons.
81. The composition of claim 79, wherein said polymer has a molecular weight greater than about 60,000 Daltons.
- 5 82. The composition of claim 79, wherein said polymer has a molecular weight greater than about 100,000 Daltons.
83. The composition of claim 79, wherein said polymer has a molecular weight greater than about 150,000 Daltons.
- 10 84. The composition of claim 79, wherein said polymer has a molecular weight greater than about 200,000 Daltons.
85. The composition of claim 79, wherein said polymer has an inherent viscosity of at least 1.8 dL/g.
- 15 86. The composition of claim 79, wherein said polymer has an inherent viscosity of at least 4.2 dL/g.
- 20 87. The composition of claim 79, wherein α is 1, and R is selected from the group consisting of $-(C=O)NR_1R_2$, -benzoyl, $-NR_1R_2$, $-OR_1$, $-CHR_1R_2$, -phenyl, -naphthyl, and -2-benzoxazole, and R_1 and R_2 are as defined above.
- 25 88. The composition of claim 79, wherein the luminescent metal ion or luminescent metal ion complex comprises a lanthanide metal ion.
89. The composition of claim 79, wherein the polymer is a copolymer.
90. The composition of claim 79, wherein the polymer is a dendritic or hyperbranched polymer.
- 30 91. The composition of claim 79, wherein the luminescent metal ion or luminescent metal ion complex comprises cerium.
- 35 92. The composition of claim 79, wherein the luminescent metal ion or luminescent metal ion complex comprises europium.

WO 01/96454

PCT/US01/18867

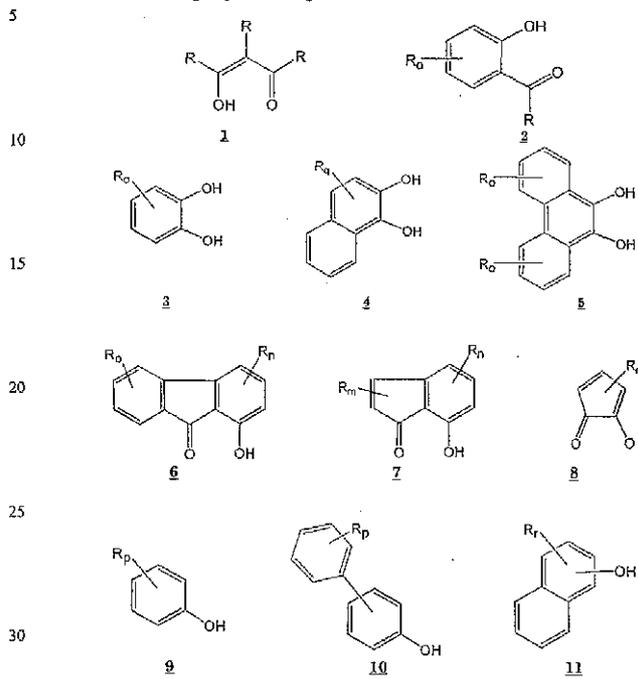
- 1 93. The composition of claim 79, wherein the luminescent metal ion or luminescent metal ion complex comprises terbium.
- 5 94. The composition of claim 79, wherein the luminescent metal ion or luminescent metal ion complex is present as part of an inorganic solid.
95. The composition of claim 94, wherein the inorganic solid is a nanosized powder with physical dimensions in the 1 to 1000 nanometer range.
- 10 96. The composition of claim 94, wherein the inorganic solid is a semiconductor.
97. The composition of claim 96, wherein the semiconductor is a II-VI semiconductor.
- 15 98. The composition of claim 79, wherein the luminescent metal ion or luminescent metal ion complex comprises a metal ion selected from the group consisting of chromium, manganese, iron, cobalt, molybdenum, ruthenium, rhodium, palladium, silver, tungsten, rhenium, osmium, iridium, platinum, gold, and uranium.
- 20 99. An electroluminescent device comprising the composition of claim 79.
100. The composition of claim 95, wherein the inorganic solid is a semiconductor.
- 25 101. The composition of claim 95, wherein the semiconductor is a II-VI semiconductor.
102. The composition of claim 101 having emission bands of 20 nm or less.
- 30 103. The composition of claim 101 having emission bands of 10 nm or less.
104. The composition of claim 79 having emission bands of 5 nm or less.
- 35 105. The composition of claim 79 having emission bands of 3 nm or less.

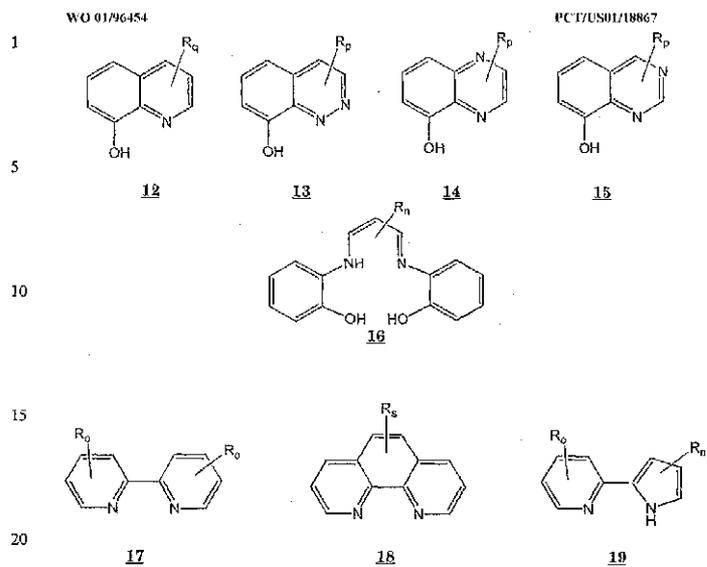
WO 01/96454

PCT/US01/18867

1 106. The composition of claim 79, wherein the luminescent metal ion or luminescent metal ion complex comprises a polarizable ligand.

107. The composition of claim 106, wherein the polarizable ligand is selected from the group consisting of:





108 The composition of claim 106, wherein the polarizable ligand is part of a polymer chain.

109. The composition of claim 118, wherein the polymer chain is a conjugated polymer chain.

110. The composition of claim 79, wherein the polymer is a crosslinked polymer.

111. The composition of claim 79, wherein the polymer is an oligomer.

112. The composition of claim 79, wherein the polymer is a branched polymer.

113 The composition of claim 79, wherein the polymer is a block copolymer.

WO 01/96454

PCT/US01/18867

1

114. The composition of claim 79, wherein the polymer is a random copolymer.

5

115. The composition of claim 79, wherein the polymer is a graft copolymer.

116. The composition of claim 79, wherein the conjugation length of the polymer is controlled with non-aromatic spacer groups.

10

117. The composition of claim 116, wherein the spacer groups are selected from the group consisting of -O-, -S-, -NR-, -CR₁R₂-, (CH₂)_n-, -(CF₂)_n-, ester, and amide.

15

118. The composition of claim 116, wherein the conjugation length is between 2 and 50 conjugated rings.

119. The composition of claim 116, wherein the conjugation length is between 3 and 10 conjugated rings.

20

120. The composition of claim 116, wherein the conjugation length is between 3 and 6 conjugated rings.

25

121. An electroluminescent device comprising:
a first electrode;
one or more charge transport layers; and
an electroluminescent layer comprising the composition of claim 79
and a second electrode.

30

122. The electroluminescent device of claim 121, wherein one or both of said electrodes is a transparent electrode.

123. The device of claim 121, wherein one or both of said electrodes comprises tin oxide or doped tin oxide.

35

124. The device of claim 121, wherein one of the charge transport material is a hole transport material provided as a distinct layer.

WO 01/96454

PCT/US01/18867

- 1 125. The device of claim 121 comprising two layers; a first layer comprising
a hole transport material and the electroluminescent layer.
126. The device of claim 121, wherein an electron transport material is
provided as a layer.
- 5 127. The device of claim 121 comprising two layers; a first layer comprising
an electron transport material and the electroluminescent layer additionally
comprising a hole transport material.
- 10 128. The device of claim 121 comprising three layers; the
electroluminescent layer sandwiched between a layer of electron transport material
and a layer hole transport material.
129. The device of claim 128, wherein the layers are not distinct, but are
15 graded.
130. The electroluminescent device of claim 121 comprising a hole transport
material and an electron transport material both of which are graded in the
electroluminescent layer.
- 20 131. The electroluminescent device of claim 121, wherein the emission
bands are 20 nm or less.
132. The electroluminescent device of claim 121, wherein the emission
25 bands are 10 nm or less.
133. The electroluminescent device of claim 121, wherein the emission
bands are 5 nm or less.
- 30 134. The electroluminescent device of claim 121, wherein the emission
bands are 3 nm or less.
135. The electroluminescent device of claim 121, wherein the
electroluminescent layer comprises a nanosized powder with physical dimensions in
35 the 1 to 1000 nanometer range.

WO 01/96454

PCT/US01/18867

1 136. The electroluminescent device of claim 121, wherein the turn-on voltage is less than 15V.

137. The electroluminescent device of claim 121, wherein the turn-on voltage is less than 10V.

5

138. The electroluminescent device of claim 121, wherein the turn-on voltage is less than 5V.

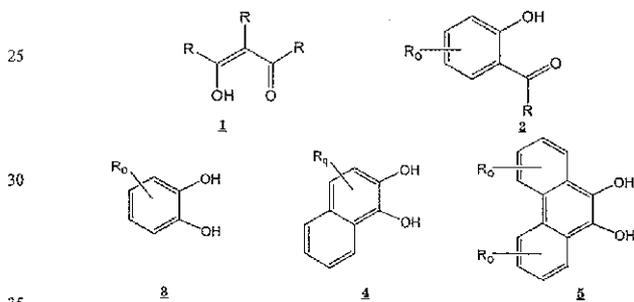
139. A composition comprising a polymer of the structure:
 10 —(R—polarizable ligand —R)—(Y)—; and one or more luminescent metal ions or metal ion complexes, wherein R is independently selected from H, D, F, Cl, Br, I, alkoxy, aryloxy, alkyl, aryl, alkyl ketone, aryl ketone, alkylester, aryylester, amide, carboxylic acid, fluoroalkyl, fluoroaryl, polyalkylene oxy, any two of the R groups may be bridging, and Y is a polymer repeat unit.

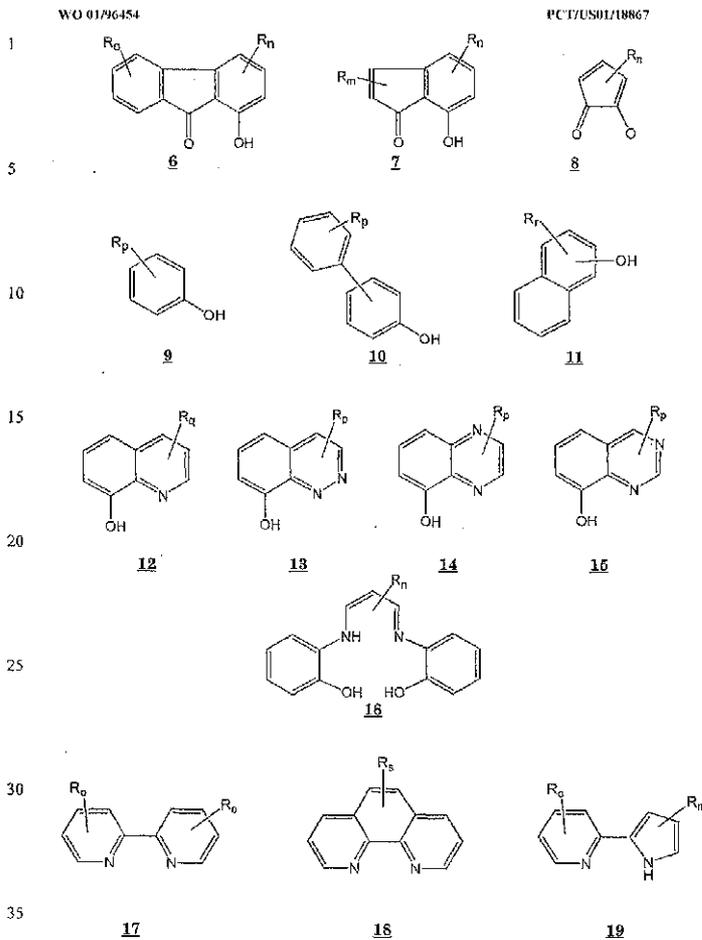
15

140. The composition of claim 139, wherein the luminescent metal ion or luminescent metal ion complex comprises a metal ion selected from the group consisting of chromium, manganese, iron, cobalt, molybdenum, ruthenium, rhodium, palladium, silver, tungsten, rhenium, osmium, iridium, platinum, gold and uranium.

20

141. The composition of claim 139, wherein the polarizable ligand is selected for the group consisting of:

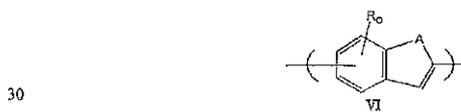
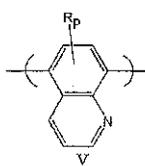
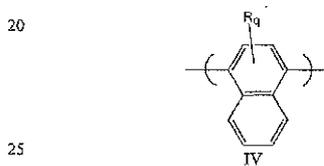
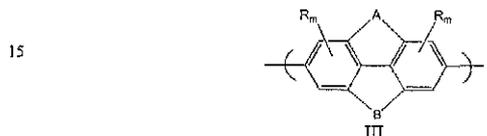
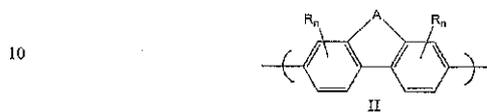




WO 01/96454

PCT/US01/18867

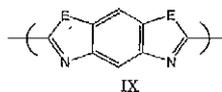
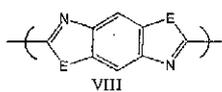
1 142. The composition of claim 139, wherein Y is selected from the group consisting of:



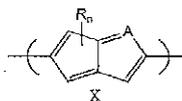
WO 01/96454

PCT/US01/18867

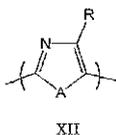
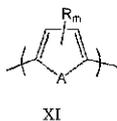
1



5



10



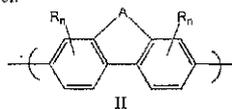
15

where R on the Y repeat unit(s) is independently selected from H, D, F, Cl, Br, I, alkoxy, aryloxy, alkyl, aryl, alkyl ketone, aryl ketone, alkylester, aryloxy, amide, carboxylic acid, fluoroalkyl, fluoroaryl, polyalkylene oxy, any two of the Y repeat unit R groups may be bridging, m is 0-2, n is 0-3, o is 0-4, p is 0-5, and q is 0-6, A and B are independently selected from the group consisting of -O-, -S-, -NR₁-, and -CR₁R₂-, -CR₁R₂CR₃R₄-, -N=CR₁-, -CR₁=CR₂-, -N=N-, and -(CO)- where R₁-R₄ are H, D, F, Cl, Br, I, alkoxy, aryloxy, alkyl, aryl, alkyleneoxy, polyalkyleneoxy, alkoxy, aryloxy, fluoroalkyl, and fluoroaryl, two of the R groups may be bridging, m is 0-2, n is 0-3, o is 0-4, p is 0-5, q is 0-6, and r is 0-7, and E is selected from the group consisting of O, NH, and S.

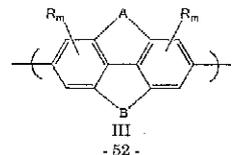
25

143. A composition comprising a polymer comprising repeat units selected from the group consisting of:

30



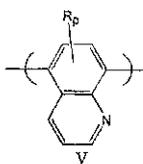
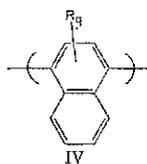
35



WO 01/96454

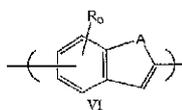
PCT/US01/18867

1

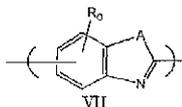


5

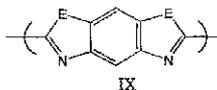
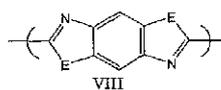
10



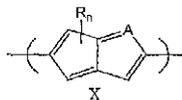
15



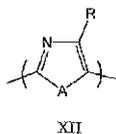
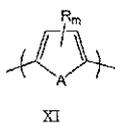
20



25



30



35

where R is independently selected from H, D, F, Cl, Br, I, alkoxy, aryloxy, alkyl, aryl, alkyl ketone, aryl ketone, alkylester, aryloxy, amide, carboxylic acid, fluoroalkyl, fluoroaryl, polyalkylene oxy, any two of the R groups may be bridging, m is 0-2, n is 0-3, o is 0-4, p is 0-5, and q is 0-6, A and B are independently selected from the group consisting of -O-, -S-, -NR₁-, and -CR₁R₂-, -CR₁R₂CR₂R₄-, -N=CR₁-,

WO 01/96454

PCT/US01/18867

1 -CR₁=CR₂, -N=N-, and -(CO)- where R₁-R₄ are H, D, F, alkyl, aryl, alkyleneoxy, polyalkyleneoxy, alkoxy, aryloxy, fluoroalkyl, and fluoroaryl, two of the R groups may be bridging, m is 0-2, n is 0-3, o is 0-4, p is 0-5, q is 0-6, and r is 0-7, and E is selected from the group consisting of O, NH, and S; and

5 one or more luminescent metal ions or luminescent metal ion complexes.

144. The composition of claim 143, wherein said polymer has a molecular weight greater than about 50,000 Daltons.

10 145. The composition of claim 143, wherein said polymer has a molecular weight greater than about 60,000 Daltons.

146. The composition of claim 143, wherein said polymer has a molecular weight greater than about 100,000 Daltons.

15 147. The composition of claim 143, wherein said polymer has a molecular weight greater than about 150,000 Daltons.

20 148. The composition of claim 143, wherein said polymer has a molecular weight greater than about 200,000 Daltons.

149. The composition of claim 143, wherein said polymer has an inherent viscosity of at least 1.8 dL/g.

25 150. The composition of claim 143, wherein said polymer has an inherent viscosity of at least 4.2 dL/g.

30

35

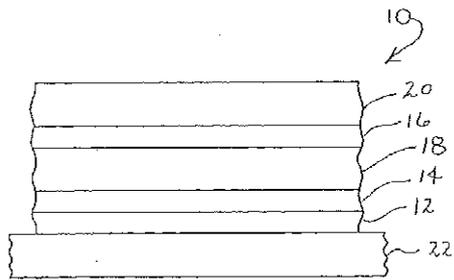


FIG. 1

FIG.2

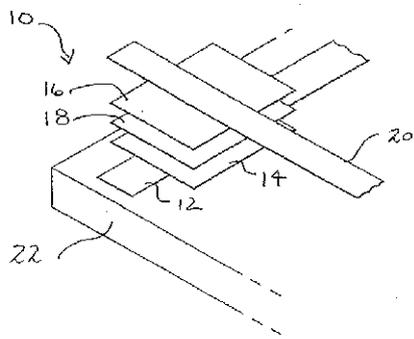
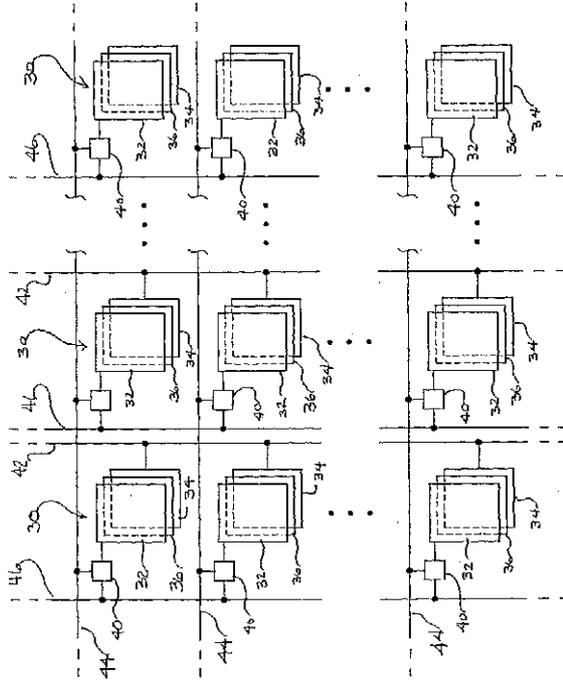


FIG. 3



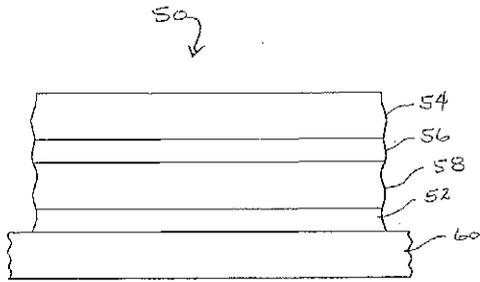


FIG. 4

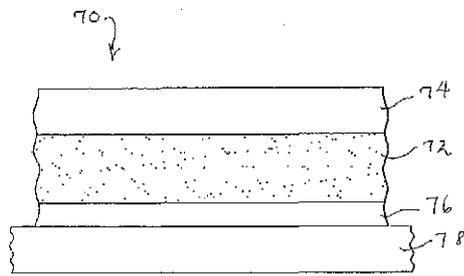


FIG. 5

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US01/18889
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(Cl.) : G06K 8/08, 8/12; H01L 1/00; H01L 89/04 US CL. : 357/108; 312/308; 306; 324/403, 440 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 357/108; 312/308; 306; 324/403, 440 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the files examined Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WEST search terms: oled, organic light emitting diode, electroluminescent, lanthanide, europium, cerium		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5,756,224 A (BORNER et al) 26 May 1998, abstract, claims, column 5, lines 20-25; column 6, lines 10-11.	1-150
Y	US 5,834,894 A (SHIRASAKI et al) 10 November 1998, abstract and claims.	1-150
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents	††	‡
*A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	†	‡
*B earlier document published on or after the international filing date	††	‡
*C document which was filed (either as priority claim) or which is cited to establish the publication date of another document, or other special reason can be specified	†††	‡
*D document referred to in oral disclosure, meeting, exhibition or other forum	††††	‡
*E document published prior to the international filing date but later than the general filing date	†††††	‡
† Document published after the international filing date but before the date of publication of the international search report	††	‡
†† Document published after the international filing date but on or after the date of publication of the international search report	†††	‡
††† Document published after the international filing date but on or after the date of publication of the international search report and which is cited to establish the publication date of another document, or other special reason can be specified	††††	‡
†††† Document published after the international filing date but on or after the date of publication of the international search report and which is cited to establish the publication date of another document, or other special reason can be specified	†††††	‡
††††† Document published after the international filing date but on or after the date of publication of the international search report and which is cited to establish the publication date of another document, or other special reason can be specified	††††††	‡
Date of actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
18 SEPTEMBER 2001	30 OCT 2001	
Name and mailing address of the ISA/US Commission of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 205-9290	Authorized officer EDWARD GAIN <i>Edward Gain</i> Telephone No. (703) 806-0161	
Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2002)*		

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(74)代理人 100084009

弁理士 小川 信夫

(74)代理人 100082821

弁理士 村社 厚夫

(74)代理人 100086771

弁理士 西島 孝喜

(74)代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(72)発明者 マロッコ マシュー エル ザ サード

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 1 7 3 0 ランチャー クカモンガ アロー ルート 9
8 9 2 - 1

(72)発明者 モタメディ ファーシャッド ジェイ

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 1 7 7 3 サン ディマス ノース パーチネル アベニ
ュー 1 3 8 1

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 DB03

4J002 CE001 DF036 EA046 FD206 GP00

专利名称(译)	聚合物基质电致发光材料和设备		
公开(公告)号	JP2004503640A	公开(公告)日	2004-02-05
申请号	JP2002510583	申请日	2001-06-12
[标]申请(专利权)人(译)	最大民主党公司		
申请(专利权)人(译)	最大民主党公司		
[标]发明人	マロッコマシューエルザサード モタメディファーシャッドジェイ		
发明人	マロッコ マシュー エル ザ サード モタメディ ファーシャッド ジェイ		
IPC分类号	H01L51/50 C08K3/24 C08L65/00 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/14		
CPC分类号	C08G61/10 C08G61/12 C08G61/122 C08G61/124 C08G61/125 C08G61/126 C08G73/18 C08G73/22 C08K3/24 C08L65/00 C08L79/04 C09D5/22 C09K11/06 C09K2211/1416 C09K2211/1466 H01L51 /0035 H01L51/0038 H01L51/0039 H01L51/0043 H01L51/0089 H01L51/5012 H01L51/5016 H01L51 /5036 H05B33/14 Y10T428/25 C08G2261/12 C08G2261/1523 C08G2261/312 C08G2261/52 C08G2261/95 C09D5/24 C09D165/00 C09D165/02 C09K2211/1425 C09K2211/145 C09K2211/182 H01L51/0004 H01L51/5008 H01L51/5056 H01L51/5072 H01L51/5206 H01L51/5234 H01L51/56 H01L2251/306		
FI分类号	C08L65/00 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/DB03 4J002/CE001 4J002/DF036 4J002/EA046 4J002 /FD206 4J002/GP00		
代理人(译)	中村稔 小川伸男 西岛隆义		
优先权	60/211108 2000-06-12 US		
其他公开文献	JP2004503640A5 JP5268216B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供了包含基质的光致发光和电致发光组合物，所述基质包含芳族重复单元和发光金属离子或发光金属离子络合物。公开了制备这种组合物的方法，以及由该组合物形成的电致发光器件(10)。[选择图]图2

