



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I492999 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：098139313

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 19 日

(51)Int. Cl. : C09D5/24 (2006.01)

C07C211/54 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

(30)優先權：2008/11/19 日本

2008-295909

(71)申請人：日產化學工業股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. (JP)  
日本

(72)發明人：吉本卓司 YOSHIMOTO, TAKUJI (JP)；山田智久 YAMADA, TOMOHISA (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CA 1332643

WO 2007/049631A1

WO 2008/129947A1

審查人員：陳滢安

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 46 頁

(54)名稱

電荷輸送性材料及電荷輸送性清漆

(57)摘要

本發明揭示一種含有例如寡苯胺化合物等電荷輸送性物質與作為電子受容性摻雜物之例如磷鉬酸等雜多酸化合物之電荷輸送性材料；以及含有該電荷輸送性材料與有機溶劑，且電荷輸送性材料係溶解於有機溶劑中之電荷輸送性清漆。據此，本發明提供一種包含兼具有對有機溶劑高的溶解性，對電洞注入層中之電荷輸送性主體物質之高氧化性，進而對電洞輸送材料具有氧化性之電子受容性摻雜物之電荷輸送性材料；以及包含該電荷輸送性材料之電荷輸送性清漆。

公告本

776143

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98139313

※申請日：98年11月19日

※IPC分類：

C07C 5/24 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

電荷輸送性材料及電荷輸送性清漆

二、中文發明摘要：

本發明揭示一種含有例如寡苯胺化合物等電荷輸送性物質與作為電子受容性摻雜物之例如磷鉬酸等雜多酸化合物之電荷輸送性材料；以及含有該電荷輸送性材料與有機溶劑，且電荷輸送性材料係溶解於有機溶劑中之電荷輸送性清漆。據此，本發明提供一種包含兼具有對有機溶劑高的溶解性，對電洞注入層中之電荷輸送性主體物質之高氧化性，進而對電洞輸送材料具有氧化性之電子受容性摻雜物之電荷輸送性材料；以及包含該電荷輸送性材料之電荷輸送性清漆。

三、英文發明摘要：



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於電荷輸送性材料極電荷輸送性清漆，更詳述之，係關於含有雜多酸化合物作為電子受容性摻雜物之電荷輸送性材料及電荷輸送性清漆。

### 【先前技術】

過去，已報導有在低分子有機電致發光（以下簡稱為 OLED）元件中藉由設置銅酞菁（CuPC）層作為電洞注入層，而實現驅動電壓下降或發光效率提高等之初期特性的提高，進而實現壽命特性的提高（非專利文獻 1：美國 Applied Physics Letters, 1996 年，69 卷，P.2160-2162）。

又，已報導有藉由使金屬氧化物真空蒸鍍並形成薄膜，而使用作為電洞注入層，可使驅動電壓降低（非專利文獻 2：英國 Journal of Physics D: Applied Physics, 1996 年，29 卷，p.2750-2753）。

另一方面，曾提出對使用高分子發光材料之有機電致發光（以下簡稱為 PLED）元件，藉由使用由聚苯胺系材料（專利文獻 1：特開平 3-273087 號公報，非專利文獻 3：英國 Nature, 1992 年，第 357 卷，p477-479）或聚噻吩系材料（非專利文獻 4：美國 Applied Physics Letters, 1998 年，72 卷，p. 2660-2662）所構成之薄膜作為電洞輸送層，可獲得與 OLED 元件同樣之效果。

近年來，已發現利用高溶解性之低分子寡苯胺系材料

或寡噻吩系材料而可完全溶解於有機溶劑中之均勻系溶液所構成之電荷輸送性清漆。因而，報導有藉由將由該清漆獲得之電洞注入層插入有機電致發光（以下稱為有機 EL）元件中，可獲得底層基板之平坦化效果或優異之 EL 元件特性（專利文獻 2：特開 2002-151272 號公報，專利文獻 3：國際公開第 2005/043962 號說明書）。

該低分子寡聚物由於其本身之黏度低，使用一般之有機溶劑時，成膜操作中之製程範圍狹窄，在使用旋轉塗佈、噴墨塗佈、噴佈塗佈等各種塗佈方式，或各種燒成條件之情況下，難以進行具有高均勻性之成膜。

就此點而言，藉由使用各種添加溶劑，可調整黏度或沸點及蒸汽壓，使對應於各種塗佈方式獲得具有高均勻性之成膜面成為可能（專利文獻 4：國際公開第 2004/043117 號說明書，專利文獻 5：國際公開第 2005/107335 號說明書）。

然而，在正面臨有機 EL 裝置正式量產之現在，要求有元件驅動電壓之進一步降低。

另一方面近年重新檢視使用金屬氧化物之電洞注入層，而報導有藉由在形成電洞注入層之金屬氧化物與電洞輸送層接觸之際使其界面氧化而在電洞輸送層上生成摻雜層，而使驅動電壓降低（非專利文獻 5：美國 Applied Physics Letters, 2007 年，91 卷，p.253504，非專利文獻 6：美國 Applied Physics Letters, 2008 年，93 卷，p. 043308），但對於電洞輸送材料具有氧化性之塗佈型材料並沒有

舉例，而要求新材料之開發。

[先前技術文獻]

專利文獻

專利文獻 1：特開平 3-273087 號公報

專利文獻 2：特開 2002-151272 號公報

專利文獻 3：國際公開第 2005/043962 號說明書

專利文獻 4：國際公開第 2004/043117 號說明書

專利文獻 5：國際公開第 2005/107335 號說明書

非專利文獻

非專利文獻 1：美國 Applied Physics Letters, 1996 年, 69 卷, p.2160-2162

非專利文獻 2：英國 Journal of Physics D: Applied Physics, 1996 年, 29 卷, p.2750-2753

非專利文獻 3：英國 Nature, 1992 年, 第 357 卷, p477-479

非專利文獻 4：美國 Applied Physics Letters, 1998 年, 72 卷, p. 2660-2662

非專利文獻 5：美國 Applied Physics Letters, 2007 年, 91 卷, p.253504

非專利文獻 6：美國 Applied Physics Letters, 2008 年, 93 卷, p. 043308

【發明內容】

## [發明欲解決之課題]

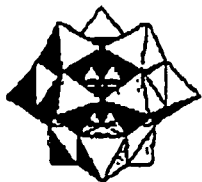
本發明係有鑒於該等狀況而完成者，本發明之目的為提供一種包含兼具有對有機溶劑高的溶解性，對電洞注入層中之電荷輸送性主體物質之高氧化性，進而對電洞輸送材料具有氧化性之電子受容性摻雜物之電荷輸送性材料；以及包含該電荷輸送性材料之電荷輸送性清漆。

## [解決課題之手段]

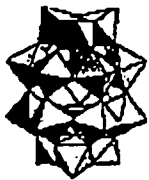
本發明者等人為達成上述目的而積極重複檢討之結果，發現磷鉬酸等雜多酸化合物兼具有對有機溶劑高的溶解性，對電洞注入層中之電荷輸送性主體物質之高氧化性，進而對電洞輸送材料具有氧化性，同時發現使用包含該雜多酸化合物與電荷輸送物質之電荷輸送性薄膜作為 OLED 元件之電洞注入層時，可降低驅動電壓，且提高元件壽命，因而完成本發明。

再者，磷鉬酸等雜多酸化合物代表者為以化 1 表示之 Keggin 型或以化 2 表示之 Dawson 型之化學構造，亦即具有雜原子位在分子中心之構造。

## [化1]



[化2]



藉由該等特殊之化學構造，顯示與僅以金屬氧酸構成之同多酸 (isopolyacid) 或單純的金屬氧化物於溶解特性或氧化還原特性方面有明顯不同。該化合物已悉知作為聚合觸媒或有機化合物之呈色試藥，但利用其本身作為電荷輸送性物質之例並不多。

本發明人等發現該雜多酸化合物在有機 EL 元件中以極薄之薄膜形成層可發揮有效的電洞注入層功能。

亦即，本發明提供：

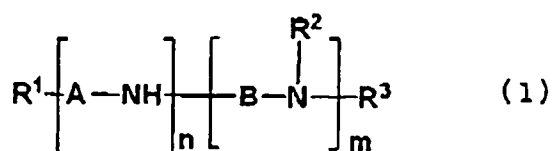
1. 一種電荷輸送性材料，其特徵為包含電荷輸送性物質與作為電子受容性摻雜物之雜多酸化合物。

2. 如第 1 項之電荷輸送性材料，其中前述雜多酸化合物為磷鉬酸。

3. 如第 1 或 2 項之電荷輸送性材料，其中前述電荷輸送性物質為苯胺衍生物化合物。

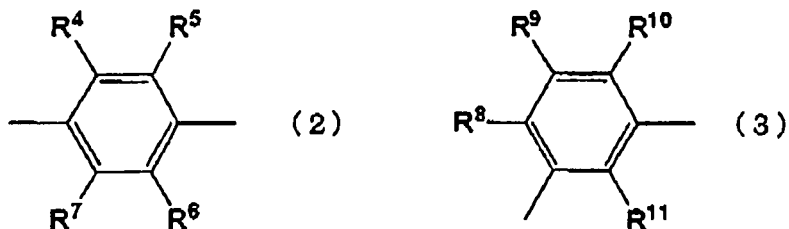
4. 如第 3 項之電荷輸送性材料，其中前述電荷輸送性物質為以下式 (1) 表示之寡苯胺衍生物，或為式 (1) 之氧化體之醃二亞胺衍生物：

[化3]



[式中， $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  各獨立表示氫原子、鹵素原子、羥基、胺基、矽烷醇基、硫醇基、羧基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、醯胺基、硝基、一價烴基、有機氧基、有機胺基、有機矽烷基、有機硫基、醯基或磺基，A 及 B 各獨立表示以通式 (2) 或 (3) 表示之二價基，

[化4]

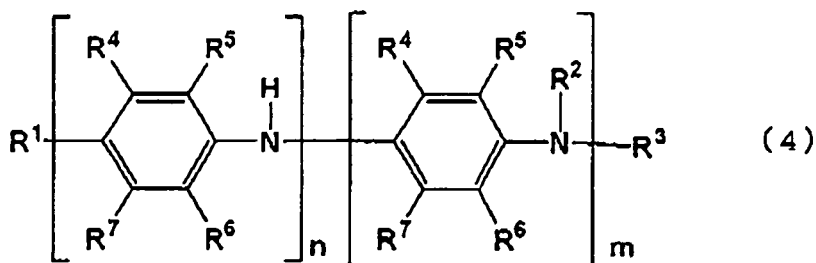


(式中， $R^4 \sim R^{11}$  各獨立表示氫原子、鹵素原子、羥基、胺基、矽烷醇基、硫醇基、羧基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、醯胺基、硝基、一價烴基、有機氧基、有機胺基、有機矽烷基、有機硫基、醯基或磺基)，

$m$  及  $n$  各獨立為 1 以上之整數，且滿足  $m+n \leq 20$  ]。

5. 如第 4 項之電荷輸送性材料，其中前述電荷輸送性材料為以式 (4) 表示之寡苯胺衍生物，或為式 (4) 之氧化體之醯二亞胺衍生物，

[化5]

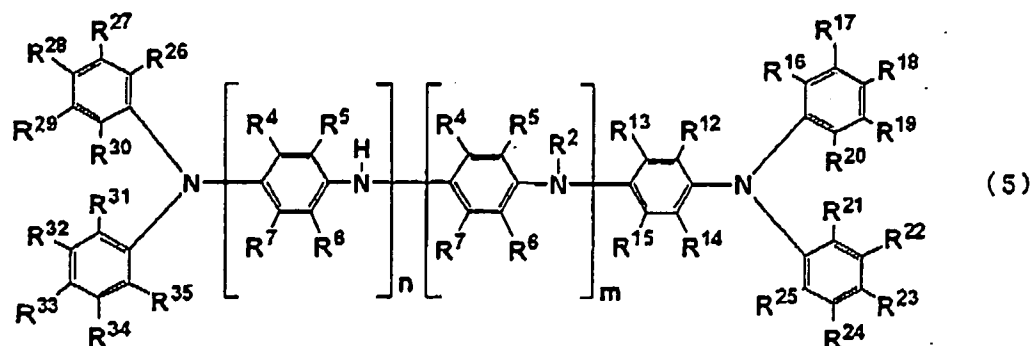


(式中， $R^1 \sim R^7$ 、 $m$  及  $n$  表示與前述相同之意義)。

6. 如第 4 項之電荷輸送性材料，其中前述電荷輸送

性物質為以式(5)表示之寡苯胺衍生物，或為式(5)之氧化體之醃二亞胺衍生物，

[化6]



(式中， $R^2$ 、 $R^4 \sim R^7$ 、 $n$  及  $m$  表示與前述相同之意義， $R^{12} \sim R^{35}$  各獨立表示氫原子、羥基、矽烷醇基、硫醇基、羧基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、醃胺基、硝基、經取代或未經取代之一價烴基、有機氧基、有機胺基、有機矽烷基、有機硫基、醃基、磺基或鹵素原子)。

7. 一種電荷輸送性清漆，其特徵為包含第 1 至 6 項中任一項之電荷輸送性材料與有機溶劑，且前述電荷輸送性物質及雜多酸化合物係均勻溶解於前述有機溶劑中。

8. 如第 7 項之電荷輸送性清漆，其中前述有機溶劑為包含至少一種良溶劑之混合溶劑。

9. 如第 7 或 8 項之電荷輸送性清漆，其包含在  $25^\circ\text{C}$  下之黏度為  $10 \sim 200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  之溶劑。

10. 一種電荷輸送性薄膜，其特徵為包含第 1 至 6 項中任一項之電荷輸送性材料。

11. 一種電荷輸送性薄膜，其特徵為由第 7 至 9 項中任一項之電荷輸送性清漆製作而成。

12. 一種有機電致發光元件，其特徵為具備第 10 或 11 項之電荷輸送性薄膜。

13. 如第 12 項之有機電致發光元件，其中前述電荷輸送性薄膜係構成電洞注入層。

#### [發明效果]

本發明之電荷輸送性材料及清漆中所含之雜多酸化合物對於一般之電荷輸送性清漆調製用之有機溶劑具有良好溶解性，尤其是一旦溶解於良溶劑中時，對於以高黏度溶劑或低表面張力溶劑為代表之各種有機溶劑亦顯示優異之溶解性。據此，可一部份或者幾乎全部使用高黏度溶劑或低表面張力溶劑而調製低極性有機溶劑系之電荷輸送性清漆。

該等低極性有機溶劑系之電荷輸送性清漆不僅可以耐溶劑性成為問題之噴墨塗佈裝置塗佈，亦可使用於基板上存在有絕緣膜或隔板等之耐溶劑性成為問題之構造物之情況下，其結果，可毫無問題的製作具有高平坦性之非晶質固體薄膜。

另外，所得之薄膜由於顯示高的電荷輸送性，因此使用作為電洞注入層或電洞輸送層時，可使有機 EL 元件之驅動電壓下降且亦可實現元件之長壽命化。

因此，雜多酸化合物由於一般為高折射率，因此亦可期待藉由有效的光學設計提高光取出之效率。

又，該薄膜由於具有高的平坦性及高的電荷輸送性，



因此利用該特性，亦可將該薄膜應用於太陽能電池之緩衝層或電洞輸送層、燃料電池用電極、電容器之電極保護膜、抗靜電膜。

### 【實施方式】

[用以實施發明之形態]

以下針對本發明加以詳細說明。

本發明之電荷輸送性材料為包含電荷輸送性物質與作為電子受容性摻雜物之雜多酸化合物。電荷輸送性物質與電子受容性摻雜物併用而使用時亦稱為電荷輸送性主體物質。

文中，所謂的電荷輸送性係與導電性同義，意指電洞輸送性、電子輸送性、電洞及電子二電荷輸送性之任一種。本發明之電荷輸送性材料可為本身具有電荷輸送性者，亦可為由其獲得之固體膜中具有電荷輸送性者。

上述所謂的雜多酸化合物為使釩（V）、鉬（Mo）、鎢（W）等氧酸之同多酸，與異種元素之氧酸縮合而成之多酸。

該情況下，作為異種元素之氧酸主要舉例為矽（Si）、磷（P）、砷（As）之氧酸。

雜多酸化合物之具體例舉例為磷鉬酸、矽鉬酸、磷鎢酸、磷鎢鉬酸、矽鎢酸等，但本發明中就對於有機溶劑之高溶解性、對於電荷輸送性物質的高氧化性、以及於有機EL元件中使用時降低驅動電壓及提高壽命之觀點而言，

以磷鉬酸、磷鎢酸、磷鎢鉬酸較適宜，最好為磷鉬酸。

又，該等雜多酸化合物可以市售品取得，例如磷鉬酸（磷鉬酸水合物，或 12 鉬（VI）磷酸 n-水合物，示性式： $H_3(PMo_{12}O_{40}) \cdot nH_2O$ ）可由關東化學（股）、和光純藥（股）、日本 Sigma-Aldrich（股）等購得。

本發明之電荷輸送性材料中可使用之電荷輸送性物質只要是可溶於所用之有機溶劑中者即無特別限制，但用於有機 EL 用途時，由於需要高度均勻地製作 100nm 以下，通常 20~50nm 左右之極薄薄膜，因此電荷輸送性物質較好為具有高溶解性，且由於抑制了雜質成份的混入而無分子量分布者，尤其是以分子量為 200~2000 之低分子化合物較佳。低分子化合物由於大多為本身之黏性低而難以進行高度均勻之塗佈成膜，因此期望併用高黏度溶劑，由此，電荷輸送性物質以對高黏度溶劑具有溶解性者較適宜。

具體而言，可使用過去作為高溶解性材料使用之低分子寡苯胺化合物等之苯胺衍生物化合物、低分子寡噻吩化合物等。

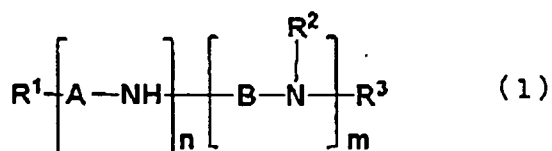
雜多酸化合物由於包含質子酸，且對於含有 NH 基之電荷輸送性物質發揮作為強的電子受容性物質之功能，因此電荷輸送性物質較好為苯胺衍生物化合物，再者若考慮高的電荷輸送性之方面，則更好為具有 3 個以上之苯胺單位之寡苯胺衍生物化合物。

換言之，雜多酸化合物通常具有 2 個以上之質子性氫，且為了形成同時含有複數個 NH 基之寡苯胺衍生物化合

物及離子性之擬高分子，故易抑制於驅動中之元件內之移行性並提高壽命。進而如後述之雜多酸化合物由於對於含有三苯基胺之化合物亦具有氧化性，因此將其用在電洞注入層時，不僅可對電洞注入層內之電荷輸送性主體物質進行氧化，亦可對於鄰接之電洞輸送層中所含材料進行氧化。

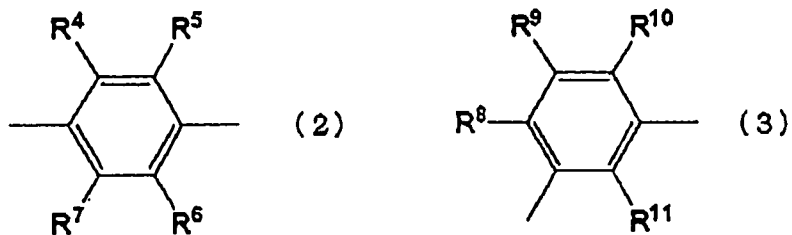
尤其，由於顯示高溶解性極高電荷輸送性之同時，亦具有適當之離子化電位，因此可適當的使用以下式（1）表示之寡苯胺衍生物或為式（1）之氧化物之醌二亞胺衍生物，進而，就溶解性、電荷輸送性、離子化電位（Ip）及對於本發明之雜多酸化合物之被氧化性之觀點而言，最適當為以式（4）或（5）表示之寡苯胺衍生物或該等之氧化體之醌二亞胺衍生物。

[化7]



[式中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各獨立表示氫原子、鹵素原子、羥基、胺基、矽烷醇基、硫醇基、羧基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、醯胺基、硝基、一價烴基、有機氧基、有機胺基、有機矽烷基、有機硫基、醯基或磺基，A及B各獨立表示以通式（2）或（3）表示之二價基，

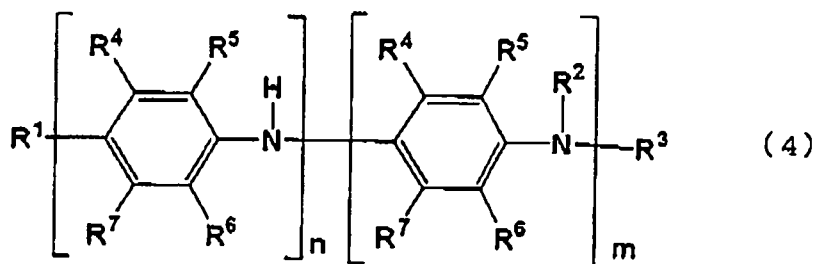
[化8]



(式中， $R^4 \sim R^{11}$  各獨立表示氫原子、鹵素原子、羥基、胺基、矽烷醇基、硫醇基、羧基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、醯胺基、硝基、一價烴基、有機氧基、有機胺基、有機矽烷基、有機硫基、醯基或磺基)，

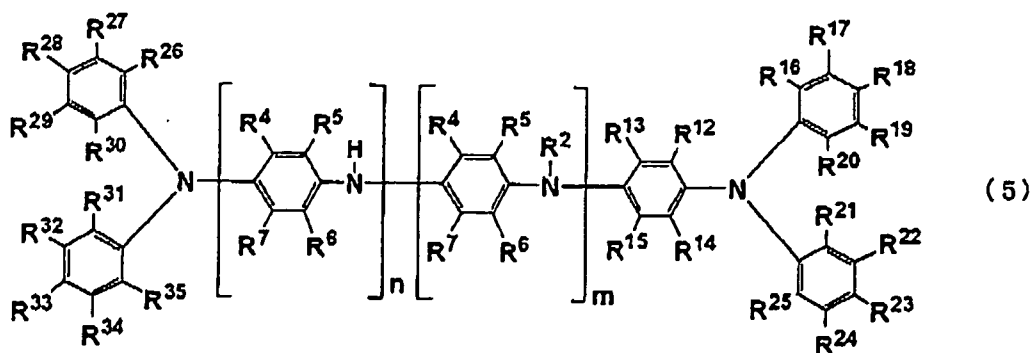
$m$  及  $n$  各獨立為 1 以上之整數，且滿足  $m+n \leq 20$  ]。

[化9]



(式中， $R^1 \sim R^7$ 、 $m$  及  $n$  表示與前述相同之意義)。

[化10]

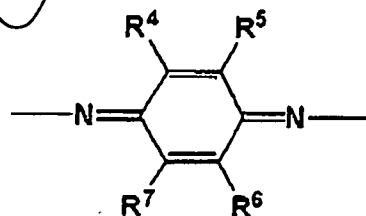


(式中， $R^2$ 、 $R^4 \sim R^7$ 、 $R^{12} \sim R^{35}$ 、 $n$  及  $m$  表示與前述相同之意義)。

再者，所謂的醯二亞胺體意指在其骨架中具有以下式

表示之部分構造之化合物。

[化11]



(式中， $R^4 \sim R^7$  係與上述相同)。

上述各式中，鹵素原子舉例為氟、氯、溴、碘原子。

一價烴基之具體例舉例為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正己基、正辛基、2-乙基己基、癸基等烷基；環戊基、環己基等環烷基；雙環己基等雙環烷基；乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、異丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、1或2或3-丁烯基、己烯基等烯基；苯基、二甲苯基、甲苯基、聯苯基、萘基等芳基；苄基、苯基乙基、苯基環己基等芳烷基等，或該等一價烴基之氫原子之一部分或全部經鹵素原子、羥基、烷氧基、磺酸基等取代者。

有機氧基之具體例舉例為烷氧基、烯氧基、芳氧基等，該等之烷基、烯基、芳基舉例為與先前例示之基相同之基。

有機胺基之具體例舉例為苯胺基、甲胺基、乙胺基、丙胺基、丁胺基、戊胺基、己胺基、庚胺基、辛胺基、壬胺基、癸胺基、十一烷胺基等烷胺基；二甲胺基、二乙胺基、二丙胺基、二丁胺基、二戊胺基、二己胺基、二庚胺基、二辛胺基、二壬胺基、二癸胺基等二烷胺基；環己胺

基、嗎啉基等。

有機矽烷基之具體例舉例為三甲基矽烷基、三乙基矽烷基、三丙基矽烷基、三丁基矽烷基、三戊基矽烷基、三己基矽烷基、戊基二甲基矽烷基、己基二甲基矽烷基、辛基二甲基矽烷基、癸基二甲基矽烷基等。

有機硫基之具體例舉例為甲硫基、乙硫基、丙硫基、丁硫基、戊硫基、己硫基、庚硫基、辛硫基、壬硫基、癸硫基、十一烷硫基等烷硫基。

醯基之具體例舉例為甲醯基、乙醯基、丙醯基、丁醯基、異丁醯基、戊醯基、異戊醯基、苯甲醯基等。

磷酸酯基舉例為  $-P(O)(OQ^1)(OQ^2)$ 。

酯基舉例為  $-C(O)OQ^1$ 、 $-OC(O)Q^1$ 。

硫酯基舉例為  $-C(S)OQ^1$ 、 $-OC(S)Q^1$ 。

醯胺基舉例為  $-C(O)NHQ^1$ 、 $-NHC(O)Q^1$ 、 $-C(O)NQ^1Q^2$ 、 $-NQ^1C(O)Q^2$ 。

其中，上述  $Q^1$  及  $Q^2$  表示烷基、烯基或芳基，關於該等基，舉例為與上述一價烴基中所例示之基相同者。

上述一價烴基、有機氧基、有機胺基、有機矽烷基、有機硫基、醯基、磷酸酯基、酯基、硫酯基及醯胺基等中之碳數並無特別限制，但通常碳數為 1~20，較好為 1~8。

較佳之取代基舉例為氟、磺基、有機氧基、烷基、有機矽烷基等。

又，取代基中亦包含取代基彼此連結成為環狀之部分



通式 (1)、(4) 及 (5) 中， $m+n$ ，就發揮良好之電荷輸送性之觀點而言以 3 以上較佳，就確保對於溶劑之溶解性之觀點而言以 16 以下較佳。

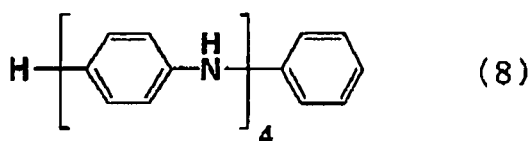
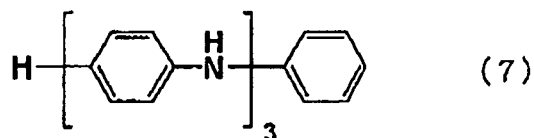
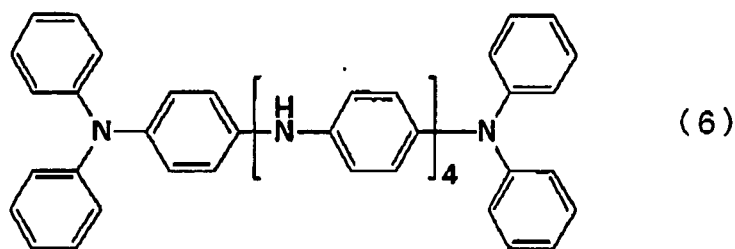
另外，式 (1) 及 (4) 之寡苯胺衍生物，考慮到提高溶解性同時使電荷輸送性均勻時，較好沒有分子量分布，換言之，以分散度為 1 之寡苯胺衍生物較佳。

該分子量爲了抑制材料之揮發及展現電荷輸送性，作爲下限通常爲 200 以上，較好爲 300 以上，又爲了提高溶解性，作爲上限通常爲 5000 以下，較好爲 2000 以下。

該等電荷輸送性物質可僅使用一種，亦可組合兩種以上之物質使用。

該等化合物之具體例舉例爲以下式 (6) 表示之  $N,N,N',N'$ -四苯基-對-C-胺基五苯胺、以式 (7) 表示之  $N$ -苯基三苯胺、以式 (8) 表示之  $N$ -苯基四苯胺、四苯胺 (苯胺四聚物)、八苯胺 (苯胺八聚物) 等可溶於有機溶劑中之寡苯胺衍生物。

[化12]



又，該等電荷輸送性物質之合成法並無特別限制，但可舉例為國際公開第 2008/129947 號說明書中所述之方法，寡苯胺合成方法（參照 Bulletin of Chemical Society of Japan, 1994 年,第 67 卷, p.1794-1752；美國 Synthetic Metals, 1997 年,第 84 卷,p.119-120），或寡噻吩合成法（參照例如雜環（Hetrocycles），1987 年,第 26 卷, p.939-942；雜環（Heterocycles），1987 年,第 26 卷, p.1793-1796）等。

又，使寡苯胺衍生物化合物氧化成為醌二亞胺化合物之方法舉例為國際公開第 2008/01047 號說明書中所述之方法等。

本發明之電荷輸送性清漆包含以含有上述電荷輸送性物質與作為電子受容性摻雜物之雜多酸化合物構成之電荷輸送性材料與有機溶劑，且電荷輸送性物質及雜多酸化合物係均勻溶解於有機溶劑中者。

調製電荷輸送性清漆時使用之有機溶劑可使用具有電荷輸送性物質及雜多酸化合物之溶解能之良溶劑。

其中，良溶劑意指溶劑分子之極性高，且可良好地溶解高極性化合物之溶劑。

該等良溶劑舉例為例如 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、二甲基亞砷、N-環己基-2-吡咯啉酮等。該等溶劑可單獨使用一種，或兩種以上混合使用，其使用量可相對於清漆中所使用之溶劑總量成為 5~100 質量%。

本發明中所用之雜多酸化合物由於對於有機溶劑之溶解性優異，因此亦可與上述良溶劑同時使用高黏度溶劑及/或低表面張力溶劑。良溶劑、高黏度溶劑及低表面張力溶劑亦可兼具各別彼此之性質。

所謂的高黏度溶劑意指賦與在各種塗佈裝置中適用於噴霧或塗佈之黏性並形成均勻之濕膜，於燒成時一邊抑制濕膜之凝聚或凹凸發生一邊使溶劑揮發，而可形成具有高度膜厚均勻性之薄膜之溶劑。

至於高黏度溶劑舉例為在 25℃ 下具有 10~200mPa·s，尤其是 50~150mPa·s 之黏度者。具體而言，以在常壓下沸點為 50~300℃，尤其是 150~250℃ 之高黏度溶劑之環己醇、乙二醇、1,3-辛二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇、丙二醇、己二醇、鄰-甲酚、間-甲酚、對-甲酚等較佳。

使用該等高黏度溶劑時，其使用比例相對於清漆中之溶劑總量以 10~90 質量%較佳，更好為 20~80 質量%。

所謂低表面張力溶劑意指藉由降低表面張力、賦予揮發性等提高對基板之潤濕性，或賦予在各種塗佈裝置中適於噴霧或塗佈之物性，且可降低對塗佈裝置之腐蝕性之溶劑。

該等低表面張力溶劑舉例為例如苯、甲苯、乙基苯、對-二甲苯、鄰-二甲苯、苯乙烯等芳香族烴類；正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷等烴類；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丙基酮、二乙基酮、甲基異丁基酮、甲基正丁基酮、環己酮、乙基正戊基酮等酮類；乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸正丙酯、乙酸異丁酯、乙酸正丁酯、乙酸正戊酯、乙酸正己酯、己酸甲酯、乙酸 2-甲基戊酯、乳酸正乙酯、乳酸正丁酯等酯類；乙二醇二甲醚、丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、乙二醇單丁醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單異丙醚、乙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇乙醚乙酸酯、二乙二醇二甲醚、丙二醇單丁醚、二乙二醇二乙醚、二丙二醇單甲醚、二乙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、二乙二醇單乙醚、三乙二醇二甲醚、二乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇等二醇酯或二醇醚類；甲醇、乙醇、異丙醇、第三丁醇、烯丙醇、正丙醇、2-甲基-2-丁醇、異丁醇、正丁醇、2-甲基-1-丁醇、1-戊醇、2-甲基-1-戊醇、2-乙基己醇、1-辛醇、1-甲氧基-2-丁醇、二丙酮醇、糠醇、四氫糠醇、苯甲醇

等醇類；二乙醚、二正丙醚、二異丙醚、異丙醚、1,4-二噁烷、乙酸、 $\gamma$ -丁內酯等醚或羧酸類等。

併用良溶劑與高黏度溶劑及/或低表面張力溶劑時，其等之使用比例並無特別限制，但高黏度溶劑或低表面張力溶劑之使用比例多時，如上述般，成為可賦予提高黏度、降低表面張力、賦予揮發性、提高對於基板表面之塗佈性、提高塗佈、噴霧性等之新的較佳物性。又，所得清漆之極性降低之結果，成為可使用於耐溶劑性成為問題之塗佈裝置或基板等，因此其應用範圍變廣。

使用低表面張力溶劑時，具體而言，良溶劑與高黏度溶劑及/或低表面張力溶劑之比率，以質量比計，較好為 9 : 1~1 : 9 左右，更好為 1 : 1~1 : 4 左右。

又，混合兩種以上溶劑使用時，良溶劑之沸點較好與其他溶劑相等，或者在其以上。

電荷輸送性清漆之調製法並無特別限制，可以任何順序混合各成分及溶劑並調製，但上述雜多酸化合物一旦溶解於良溶劑中之後，由於具有即使添加極性更低的高黏度溶劑及/或低表面張力溶劑亦不容易產生析出之性質，因此相對於將電荷輸送物質及雜多酸化合物溶解於良溶劑中而成之溶液，以添加高黏度溶劑及/或低表面張力溶劑而調製較佳。

使用該等方法時，可增加電荷輸送性清漆中高黏度溶劑或低表面張力溶劑之比例。

電荷輸送性清漆之固成分濃度並無特別限制，但通常

為 0.01~50 質量%左右，若考慮形成 0.1~200nm 之薄膜，較好為 0.1~10 質量%，更好為 0.5~5 質量%。

又，電荷輸送物質與雜多酸化合物之混合比例並無特別限制，但考慮進一步提高所得薄膜之電荷輸送性時，以質量比計，較好電荷輸送性物質：雜多酸化合物 = 1 : 0.01~10.0，更好為 1 : 0.05~4.0。

電荷輸送性清漆之黏度並無特別限制，但考量到以旋轉塗佈法、噴墨法或噴佈法，以高膜厚均勻性下製作 0.1~200nm 之薄膜時，較好為於 25℃ 下之黏度為 1~100mPa·s，更好為 3~30mPa·s，又更好為 5~20mPa·s。

本發明之電荷輸送性清漆亦可依據需要，以相對於電荷輸送性物質為 0.1~90 質量%左右之添加量使用上述雜多酸化合物以外之摻雜物質，以提高其電荷輸送性能等。

至於摻雜物質較好為具有高電子受容性之電子受容性摻雜物質。關於摻雜物質之溶解性，只要是可溶解於清漆所使用之至少一種溶劑者即無特別限制。

電子受容性摻雜物之具體例舉例為氯化氫、硫酸、硝酸、鄰酸等無機強酸；氯化鋁 (III) ( $\text{AlCl}_3$ )、四氯化鈦 (IV) ( $\text{TiCl}_4$ )、三溴化硼 ( $\text{BBr}_3$ )、三氟化硼醚錯合物 ( $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ )、氯化鐵 (III) ( $\text{FeCl}_3$ )、氯化銅 (II) ( $\text{CuCl}_2$ )、五氯化銻 (V) ( $\text{SbCl}_5$ )、五氟化砷 (V) ( $\text{AsF}_5$ )、五氟化磷 ( $\text{PF}_5$ )、參(4-溴苯基)鋁六氟銻酸鹽 (TBPFA) 等路易斯酸；苯磺酸、甲苯磺酸、樟腦

磺酸、羥基苯磺酸、5-磺基水楊酸、十二烷基苯磺酸、聚苯乙烯磺酸、國際公開第 2005/000832 號說明書中所述之 1,4-苯并二噁烷二磺酸衍生物、國際公開第 2006/025342 號說明書中所述之芳基磺酸衍生物、特開第 2005-108828 號公報中所述之二壬基萘磺酸衍生物等有機強酸；7,7,8,8-四氰基醌二甲烷 (TCNQ)、2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌 (DDQ)、碘等有機或無機氧化劑，但並不限於該等。

最佳之電子受容性摻雜物質舉例為 5-磺基水楊酸、十二烷基苯磺酸、聚苯乙烯磺酸、國際公開第 2005/000832 號說明書中所述之 1,4-苯并二噁烷二磺酸衍生物、特開第 2005-108828 號公報中所述之二壬基萘磺酸衍生物等有機強酸；國際公開第 2006/025342 號說明書中所述之萘二磺酸衍生物等有機強酸之電子受容性摻雜物質。

將以上說明之電荷輸送性清漆塗佈於基材上，且使溶劑蒸發，可在基材上形成電荷輸送性薄膜。

清漆之塗佈方法並無特別限制，舉例為浸漬法、旋轉塗佈法、轉印印刷法、輥塗佈法、刷毛塗佈法、噴墨法、噴霧法、狹縫塗佈法等。

溶劑之蒸發法並無特別限制，舉例為例如使用加熱板或烘箱，在適當之氛圍氣體下，亦即在大氣、氮氣等惰性氣體、真空中等之下蒸發即可。據此，可獲得具有均勻成膜面之薄膜。

燒成溫度只要可使溶劑蒸發則無特別限制，但以在 40~250℃ 下進行較佳。該情況下，爲了展現更高之均勻成膜性，且在基材上進行反應爲目的，亦可進行兩階段以上之溫度變化。

電荷輸送性薄膜之膜厚並無特別限制，但在有機 EL 元件內作爲電荷注入層使用時，較好爲 0.1~200nm，更好爲 1~100nm，又更好爲 10~50nm。使膜厚變化之方法有改變清漆中之固成分濃度，改變塗佈時基板上之溶液量等方法。

使用本發明之電荷輸送性清漆製作 OLED 元件時所使用之材料或製作方法舉例如下，但並不限於此等。

使用之電極基板較好以洗劑、醇類、純水等預先進行液體洗淨，例如，陽極基板較好在剛要使用之前進行臭氧處理、氧-電漿處理等表面處理。但陽極材料以有機物作爲主成分時，亦可未經表面處理。

OLED 元件中使用電洞輸送性清漆時，可列舉下列方法。

將該電洞輸送性清漆塗佈於陽極基板上，且利用上述方法進行蒸發、燒成，且於電極上製作電洞輸送性薄膜而成爲電洞注入層或電洞輸送層。將其導入真空蒸鍍裝置內，且依序蒸鍍電洞輸送層、發光層、電子輸送層、電子注入層、陰極金屬而成爲 OLED 元件。其中，亦可依據需要去除任一層或複數層製作元件。亦可在任意之層間設置載體阻擋層以控制發光領域。



至於陽極材料舉例為以銦錫氧化物 (ITO)、銦鉛氧化物 (IZO) 為代表之透明電極，且較好進行平坦化處理。亦可使用具有高電荷輸送性之聚噻吩衍生物或聚苯胺衍生物。

形成電洞輸送層之材料可列舉為 (三苯基胺) 二聚物衍生物 (TPD)、( $\alpha$ -萘二苯基胺) 二聚物 ( $\alpha$ -NPD)、[(三苯基胺) 二聚物]螺二聚物 (螺-TAD) 等三芳基胺類、4,4',4'',-參 [3-甲基苯基 (苯基) 胺基]三苯基胺 (m-MTDATA)、4,4',4'',-參 [1-萘基 (苯基) 胺基]三苯基胺 (1-TNATA) 等之星狀胺 (Starburst Amine) 類、5,5''-雙-{4-[雙 (4-甲基苯基) 胺基]苯基}-2,2':5',2''-三聯噻吩 (Terthiophene) (BMA-3T) 等寡噻吩類。

對於本發明中使用之雜多元酸化合物具有還原性之電洞輸送材料就有機 EL 元件特性之驅動電壓降低之觀點而言為較佳。尤其是三苯基胺、三芳基胺類或星狀胺類由於容易藉由本發明中使用之雜多元酸化合物而氧化，因此適合使用含有該等化合物之層作為與含有該雜多元酸化合物之電洞注入層鄰接之電洞注入層。

形成發光層之材料舉例為三 (8-羥基喹啉) 鋁 (III) ( $Alq_3$ )、雙 (8-羥基喹啉) 鋅 (II) ( $Znq_2$ )、雙 (2-甲基-8-羥基喹啉) (對-苯基苯酚) 鋁 (III) ( $BAlq$ ) 及 4,4'-雙 (2,2-二苯基乙烯基) 聯苯 (DPVBi) 等，藉由共同蒸鍍電子輸送材料或電洞輸送材料與發光性摻雜物，亦可形成發光層。

至於電子輸送材料列舉為  $\text{Alq}_3$ 、 $\text{BALq}$ 、 $\text{DPBVi}$ 、(2-(4-聯苯)-5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-氧雜二唑) (PBD)、三唑衍生物 (TAZ)、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-鄰二氮菲 (Bathocuproin) (BCP)、矽雜環戊二烯 (silole) 衍生物等。

發光性摻雜物舉例為喹吡啶酮 (quinacridone)、紅熒烯、香豆素 540、4-(二氰基亞甲基)-2-甲基-6-(對二甲胺基苯乙烯基)-4H-吡喃 (DCM)、參(2-苯基吡啶)銱(III) ( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ )、(1,10-菲繞啉)-參(4,4,4-三氟-1-(2-噻吩基)-丁-1,3-二酸)銜(III) ( $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ ) 等。

形成載體阻擋層之材料列舉為 PBD、TAZ、BCP 等。

形成電子注入層之材料列舉為氧化鋰 ( $\text{Li}_2\text{O}$ )、氧化鎂 ( $\text{MgO}$ )、氧化鋁 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氟化鋰 ( $\text{LiF}$ )、氟化鎂 ( $\text{MgF}_2$ )、氟化銣 ( $\text{SrF}_2$ )、 $\text{Liq}$ 、 $\text{Li}(\text{acac})$ 、乙酸鋰、苯甲酸鋰等。

陰極材料列舉為鋁、鎂-銀合金、鋁-鋰合金、鋰、鈉、鉀、銣等。

又，於 OLED 元件中使用電子輸送性清漆時可列舉以下之方法。

於陰極基板上塗佈該電子輸送性清漆，製作電子輸送性薄膜，將其導入真空蒸鍍裝置內，使用與上述相同之材料形成電子輸送層、發光層、電洞輸送層、電洞注入層後，利用濺鍍等方法使陽極材料成膜作成 OLED 元件。

使用本發明之電洞輸送性清漆製作 PLED 元件之方法並無特別限制，但列舉有以下方法。

於上述 OLED 元件製造中，藉由形成發光性電荷輸送性高分子層替代進行電洞輸送層、發光層、電子輸送層、電子注入層之真空蒸鍍操作，可製作包含利用本發明之電荷輸送性清漆形成之電荷輸送性薄膜之 PLED 元件。

具體而言，係在陽極基板上塗佈本發明之電荷輸送性清基（電洞輸送性清漆），並利用上述方法製作電洞輸送性薄膜，且於其上部形成發光性電荷輸送性高分子層，再蒸鍍陰極電極成爲 PLED 元件。爲了提高發光效率及元件壽命，亦可在電洞輸送性薄膜與發光性高分子層之間設置中間層。

至於所使用之陰極及陽極材料，可使用與上述 OLED 元件製作時相同之物質作，可進行同樣之洗淨處理、表面處理。

發光性電荷輸送性高分子層之形成方法列舉爲於發光性電荷輸送性高分子材料中或於其中又添加發光性摻雜物之材料中添加溶劑使之溶解，經均勻分散，且塗佈於形成電洞注入層之電極基板上之後，藉由溶劑蒸發而成膜之方法。

發光性電荷輸送性高分子材料列舉爲聚（9,9-二烷基蒽）（PDAF）等聚蒽衍生物、聚（2-甲氧基-5-（2'-乙基己氧基）-1,4-伸苯基亞乙烯基）（MEH-PPV）等聚伸苯基亞乙烯基衍生物、聚（3-烷氧基噻吩）（PAT）等之聚

噻吩衍生物、聚乙烯基吡啶（PVCz）等。

至於溶劑可列舉為甲苯、二甲苯、氯仿等，至於溶解或均勻分散法列舉為攪拌、加熱攪拌、超音波分散等方法。

至於塗佈方法並無特別限制，舉例為噴墨法、噴佈法、浸漬法、旋轉塗佈法、狹縫塗佈法、轉印印刷法、輥塗佈法、刷毛塗佈等。另外，塗佈較好在氮氣、氬氣等惰性氣體下進行。

溶劑之蒸發法列舉為在惰性氣體中或真空中，以烘箱或加熱板加熱之方法。

#### 實施例

以下列舉實施例及比較例更具體說明本發明，但本發明並不受下述實施例之限制。再者由於使用之雜多酸化合物中正確的水分量並不明確，因此以下記載的固成分濃度係以秤量值未扣除偶有的水份量而計算出。秤量時亦未進行去除水分等前處理，而是直接使用購入之化合物。

#### [1] 電荷輸送性清漆及電荷輸送性薄膜之製作

##### [實施例 1]

在氮氣氛圍中，對 270 毫克之以上式（6）表示之 N,N,N',N'-四苯基-對-C-胺基五苯胺（以下簡稱爲 TPAPA）及 540 毫克之磷鉬酸（關東化學（股）製造，以下簡稱爲 PMA）之混合物添加 11.47 克良溶劑的 DMI 並予以溶



解。將 5.73 克丙二醇及 17.20 克已加熱至 40℃ 融解之環己醇添加於該溶液中，且靜置冷卻至室溫，獲得綠黑色透明溶液。

使用孔徑 0.2 $\mu\text{m}$  之 PTFE 製的過濾器過濾所得溶液，獲得綠黑色透明之電荷輸送性清漆（固成分濃度 2.3 質量%，25℃ 下之黏度 11mPa·s）。

以旋轉塗佈法將所得清漆塗佈於經臭氧洗淨 30 分鐘之 ITO 基板上，且在加熱板上，於大氣中 220℃ 下燒成 30 分鐘，形成電荷輸送性薄膜。所得薄膜為均勻之非晶質固體。

另外，以式（6）表示之 TPAPA 係依循國際公開第 2008/129947 號說明書所述之方法合成

#### [實施例 2]

在氮氣氛圍中，對 270 毫克之以上式（8）表示之 N-苯基四苯胺（以下簡稱為 PTA）及 540 毫克之 PMA 之混合物添加 11.47 克良溶劑的 DMI 並予以溶解。將 5.73g 丙二醇及 17.20 克已加熱至 40℃ 融解之環己醇添加於該溶液中，且靜置冷卻至室溫，獲得綠黑色透明溶液。

使用孔徑 0.2 $\mu\text{m}$  之 PTFE 製的過濾器過濾所得溶液，獲得綠黑色透明之電荷輸送性清漆（25℃ 下之黏度 11mPa·s）。

以旋轉塗佈法將所得清漆塗佈於經臭氧洗淨 30 分鐘之 ITO 基板上，且在加熱板上，於大氣中 220℃ 下燒成 30

分鐘，形成電荷輸送性薄膜。所得薄膜為均勻之非晶質固體。

另外，以式（8）表示之 PTA 係依循 Bulletin of Chemical Society of Japan, 1994 年，第 67 卷，p.1749-1752 中所述之方法合成。

### [實施例 3]

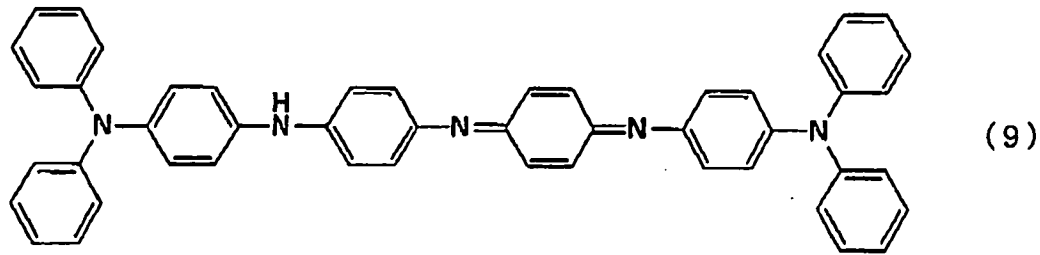
在氮氣氛圍中，對 270 毫克之以下式（9）表示之 N,N,N',N'-四苯基-對-C-胺基四苯胺（以下簡稱為 ox-TPATA）及 540 毫克之 PMA 之混合物添加 11.47 克良溶劑的 DMI 並予以溶解。將 5.73 克丙二醇及 17.20 克已加熱至 40℃ 融解之環己醇添加於該溶液中，且靜置冷卻至室溫，獲得綠黑色透明溶液。

使用孔徑 0.2 $\mu$ m 之 PTFE 製的過濾器過濾所得溶液，獲得綠黑色透明之電荷輸送性清漆（固成分濃度 2.3 質量%，25℃ 下之黏度 11mPa·s）。

以旋轉塗佈法將所得清漆塗佈於經臭氧洗淨 30 分鐘之 ITO 基板上，且在加熱板上，於大氣中 220℃ 下燒成 30 分鐘，形成電荷輸送性薄膜。所得薄膜為均勻之非晶質固體。

另外，以式（9）表示之 ox-TPATA 係依循國際公開第 2008/129947 號說明書及國際公開第 2008/01047 號說明書所述之方法合成。

[化13]



[實施例 4]

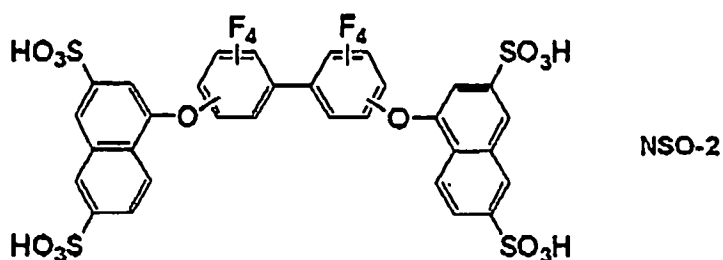
在氮氣氛圍中，對 204 毫克 NSO-2 及 204 毫克 PMA 之混合物添加 13.30 克良溶劑的 DMI 並予以溶解。將 6.65 克丙二醇及 19.95 克已加熱至 40°C 融解之環己醇添加於該溶液中，且靜置冷卻至室溫，獲得綠黑色透明溶液。

使用孔徑 0.2 μm 之 PTFE 製的過濾器過濾所得溶液，獲得綠黑色透明之電荷輸送性清漆（25°C 下之黏度 11 mPa · s）。

以旋轉塗佈法將所得清漆塗佈於經臭氧洗淨 30 分鐘之 ITO 基板上，且在加熱板上，於大氣中 220°C 下燒成 30 分鐘，形成電荷輸送性薄膜。所得薄膜為均勻之非晶質固體。

另外，以下式表示之 NSO-2 係依循國際公開第 2006/025342 號說明書合成。

[化14]



## [實施例 5]

在氮氣氛圍中，對 200 毫克 TPATA 及 400 毫克 PMA 之混合物添加 13.79 克良溶劑的 DMI 並予以溶解。將 19.70 克 2,3-丁二醇及 5.91 克乙酸正己酯添加於該溶液中，且在室溫下攪拌獲得綠黑色透明溶液。

使用孔徑  $0.2\mu\text{m}$  之 PTFE 製的過濾器過濾所得溶液，獲得綠黑色透明之電荷輸送性清漆（ $25^\circ\text{C}$  下之黏度  $8\text{mPa}\cdot\text{s}$ ）。

使用噴佈塗佈裝置（NVD200，藤森技術研究所（股）製造），以噴佈塗佈法將所得清漆塗佈於經臭氧洗淨 30 分鐘之 ITO 基板上，且在加熱板上，於大氣中  $220^\circ\text{C}$  下燒成 30 分鐘，形成電荷輸送性薄膜。所得薄膜為均勻之非晶質固體。

## [比較例 1]

在氮氣氛圍中，對 50 毫克 PTA 及 102 毫克 NSO-2 之混合物添加 11.68 毫升 DMI 並予以溶解。將 0.85 毫升丙二醇及 2.78 毫升已加熱至  $40^\circ\text{C}$  融解之環己醇添加於該溶液中，且靜置冷卻至室溫獲得綠色透明溶液。

使用孔徑  $0.2\mu\text{m}$  之 PTFE 製的過濾器過濾所得溶液，獲得綠色透明之電荷輸送性清漆（ $25^\circ\text{C}$  下之黏度  $11\text{mPa}\cdot\text{s}$ ）。

以噴佈塗佈法將所得清漆塗佈於經臭氧洗淨 30 分鐘之 ITO 基板上，且在加熱板上，於大氣中  $220^\circ\text{C}$  下燒成 30

分鐘，形成電荷輸送性薄膜。所得薄膜為均勻之非晶質固體。

[比較例 2]

以旋轉塗佈法將 PEDOT/PSS (H.C.Starck 公司製造，等級名 CH8000) 塗佈於 ITO 基板上，且在加熱板上，於大氣中 100℃ 下燒成 60 分鐘，形成電荷輸送性薄膜。所得薄膜為均勻之非晶質固體。

[比較例 3]

使用 PTA 作為電荷輸送性主體物質，且使用氧化鉬 (關東化學 (股) 製造， $\text{MoO}_3$ )、鉬酸 (關東化學 (股) 製造， $\text{H}_2\text{MoO}_4$ )、鉬酸銨 (關東化學 (股) 製造， $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ )、氧化鎢 (關東化學 (股) 製造， $\text{WO}_3$ )、氧化釩 (關東化學 (股) 製造， $\text{V}_2\text{O}_5$ )、氧化錳 (關東化學 (股) 製造， $\text{MnO}_2$ ) 作為電荷受容性摻雜物物質，嘗試調製電荷輸送性清漆，但由於各成分對於上述良溶劑之溶解性極低而無法獲得均勻溶液。

[比較例 4]

在氮氣氛圍中，對於 100 毫克 PTA 及 200 毫克乙酸錳 (關東化學 (股) 製造， $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_3$ ) 之混合物添加 5.70 克 DMI 並予以溶解。發生 PTA 之氧化 (脫氫) 反應的液體為黑色化，析出黑色固體。使用 PMA 時由於未發

生 PTA 之脫氫反應而無固體析出，可了解乙酸錳於電荷輸送性清漆之安定性方面較差。再者，於國際公開第 2008/01047 號說明書中所示可知，PTA 之氧化體（醜二亞胺體）由於溶解性低，容易造成固體析出，因此電荷輸送性清漆之狀態及塗佈時期望不含氧化體。但，隨後，就提升電荷輸送性之觀點而言，期望在大氣中燒成且在基板上生成氧化體。N-苯基三苯胺及其類似體中由於即使藉由氧化（脫氫）亦難以產生固體析出而使其數量減少，因此可了解乙酸錳之可適用主體物質之範圍狹小。

表 1 中顯示實施例 1~5 及比較例 1、2 之清漆之固成分濃度、薄膜之膜厚及離子化電位（ $I_p$ ）。又，實施例 1 及 2 中獲得之薄膜之 450nm 及 650nm 之折射率一併示於表 1。

又，離子化電位係使用理研計器（股）製造之光電子分光裝置 AC-2 予以測定。膜厚係使用小坂研究所（股）製造之表面粗糙度測定器 Surfcoorder ET-4000A 測定。折射率係使用日本 J.A. Woollam 製造之 M-2000 測定。

[表 1]

	材料	膜厚 [nm]	Ip[eV]	折射率 (450nm)	折射率 (650nm)
實施例 1	TPAPA/PMA	30	5.4	1.86	1.74
實施例 2	PTA/PMA	30	5.4	1.89	1.75
實施例 3	ox-TPATA/PMA	30	5.4	-	-
實施例 4	PTA/ (NSO-2+PMA)	30	5.6	-	-
實施例 5	TPATA/PMA (噴佈塗佈)	30	5.4	-	-
比較例 1	PTA/NSO-2	30	5.6	-	-
比較例 2	PEDOT/PSS	40	5.6	-	-

## [2] OLED 元件之製作

## [實施例 6]

利用與實施例 4 相同之方法，在 ITO 基板上形成電洞輸送性薄膜後，將該基板導入真空蒸鍍裝置內，依序蒸鍍  $\alpha$ -NPD、摻雜體積比 7% 之紅熒烯之 Alq<sub>3</sub>、Alq<sub>3</sub>、LiF、Al，製作 OLED 元件（發光面積：4mm<sup>2</sup>）。膜厚分別成爲 30nm、30nm、30nm、0.8nm、150nm，且分別自  $2 \times 10^{-4}$ Pa 以下之壓力進行蒸鍍操作。蒸鍍率於  $\alpha$ -NPD 及 Alq<sub>3</sub> 爲 0.1~0.2nm/s，紅熒烯及 LiF 爲 0.01~0.02nm/s，Al 爲 0.2~0.4nm/s。蒸鍍操作間之移動操作係在真空中進行。

## [比較例 5]

利用與比較例 1 相同之方法，在 ITO 基板上形成電荷輸送性薄膜後，以與實施例 6 相同之方法蒸鍍各膜，製作

OLED 元件（發光面積：4 mm<sup>2</sup>）。

使用有機 EL 發光效率測定裝置（EL1003，PRECISE GAUGES（股）製造）測定實施例 6 與比較例 5 獲得之 OLED 元件之特性。測定結果示於表 2。

[表 2]

	材料	膜厚 (nm)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	電壓 (V)	亮度 (cd/cm <sup>2</sup> )	亮度減半時間(hr)
實施例 6	PTA/(NSO-2+PMA)	30	68	6.9	2000	2300
比較例 5	PTA/NSO-2	30	61	6.6	2000	370

如表 2 中所示，可了解實施例 6 獲得之 OLED 特性相較於比較例 5 獲得者，其亮度減半時間顯著拉長，且壽命特性良好。又，可了解關於電流密度、電壓幾乎相等。

[實施例 7~9]

利用與實施例 1~3 相同之方法，在 ITO 基板上分別形成電洞輸送性薄膜後，將該基板分別導入真空蒸鍍裝置內，依序蒸鍍  $\alpha$ -NPD、Alq<sub>3</sub>、LiF、Al，製作 OLED 元件（發光面積：100 mm<sup>2</sup>）。膜厚分別成爲 40 nm、60 nm、0.8 nm、150 nm，且分別自  $2 \times 10^{-4}$  Pa 以下之壓力進行蒸鍍操作。蒸鍍率對  $\alpha$ -NPD 及 Alq<sub>3</sub> 爲 0.1~0.2 nm/s，LiF 爲 0.01~0.02 nm/s，Al 爲 0.2~0.4 nm/s。蒸鍍操作間之移動操作係在真空中進行。

## [比較例 6]

除未設置電洞注入層，且使電洞輸送層之  $\alpha$ -NPD 之膜厚成爲 70nm 以外，餘與實施例 7 相同，製作 OLED 元件。

## [比較例 7]

以旋轉塗佈法將 PEDOT/PSS (H. C. Starck 公司製造，等級名 AI4083) 塗佈於 ITO 基板上，在加熱板上，於大氣中 100°C 下燒成 60 分鐘，形成電荷輸送性薄膜。

除使用該基板以外，餘如實施例 7 般，製作電洞注入層爲 PEDOT/PSS 薄膜之 OLED 元件。

測定實施例 7~9 及比較例 6、7 所得之 OLED 元件之特性，結果示於表 3。

[表 3]

	材料	膜厚 (nm)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	電壓 (V)	亮度 (cd/cm <sup>2</sup> )	亮度減半 時間(hr)
實施例 7	TPAPA/PMA	30	10	5.7	250	290
實施例 8	PTA/PMA	30	10	5.0	300	180
實施例 9	ox-TPAPA/PMA	30	10	6.2	250	770
比較例 6	無 HII	-	10	21.9	230	<1
比較例 7*2	PEDOT/PSS	40	10	4.8	270	150

\*1 初期亮度 1500cd/m<sup>2</sup>

\*2 發光面 4mm<sup>2</sup> (其他爲 100mm<sup>2</sup>)

PEDOT/PSS：由於在 100mm<sup>2</sup> 之特性無法一定化，因此在 4mm<sup>2</sup> 測定

由於膜厚亦無法為 40nm 以上且同樣地特性無法一定化，因此設為 40nm。

如表 3 中所示，實施例 7~9 之元件中構成電洞注入層之薄膜由於相較於 PEDOT/PSS 薄膜之平坦性極高，因此即使在發光面積  $100\text{mm}^2$  之下亦不會有特性安定性之問題。可瞭解儘管發光面積大但壽命仍為同等以上，尤其藉由與適宜的主體材料組合，可大幅改善壽命。

### [3] 導電率測定

#### [實施例 10]

進行以下之測定以執行導電率測定。除將溶劑改變成 DMAc 以外，餘使用與實施例 2 相同之方法，調製含 30 質量%PTA/PMA（質量比 1/2）之 DMAc 溶液作為電荷輸送性清漆。又，導電率測定中樣品薄膜本身之電阻值有必要充分高於測定元件之電阻，有必要形成厚膜。因此調製高濃度清漆。

以噴佈塗佈法將所得清漆塗佈於經臭氧洗淨 30 分鐘之 ITO 基板上，在加熱板上，於大氣中  $220^\circ\text{C}$  下燒成 30 分鐘，形成膜厚 360nm 之電荷輸送性薄膜。所得薄膜為均勻之非晶質固體。

#### [比較例 8]

以旋轉塗佈法將 PEDOT/PSS（H.C.Starck 公司製造，等級名 CH8000）塗佈於 ITO 基板上，在加熱板上，於大

氣中 100°C 下燒成 60 分鐘，形成電荷輸送性薄膜。所得薄膜為均勻之非晶質固體。

上述實施例 10 及比較例 8 獲得之薄膜之導電率示於表 4。

再者，導電率係將所得各基板導入真空蒸鍍裝置內，使用以蒸鍍罩蒸鍍膜厚 150nm 之 Al 而成之三明治型元件（ITO/樣品/Al（150nm））予以測定（電極面積 0.2mm<sup>2</sup>）、電流密度 100mA/cm<sup>2</sup> 時）。

[表 4]

		導電率 [S/cm]	電壓 [V]
實施例 10	PTA/PMA	$1 \times 10^{-4}$	<0.1
比較例 8	PEDOT/PSS	$2 \times 10^{-7}$	4.1

如表 4 所示，實施例 10 中使用之 PTA/PMA 之導電率之電場依存性小，在微弱電壓下顯示良好之電荷輸送性，且顯示作為電洞注入層材料足夠高之導電率（一般需為  $10^{-7}$ S/cm 以上）。再者，來自電極之電場注入障壁小的材料，期望其  $I_p$  值為比接近電洞輸送材料之值更深值，亦即比 5.4eV 左右更深之值，但  $I_p$  值係在適當範圍。

[4] 對於含有三芳基胺材料之氧化性評價

[實施例 11]

現在，於鄰接於電洞注入層而層合之電洞輸送層大多

數使用以含三苯基胺之材料為代表之含三芳基胺材料。為了評價本發明之雜多酸化合物對於含有三苯基胺化合物之氧化性，進行以下實驗。

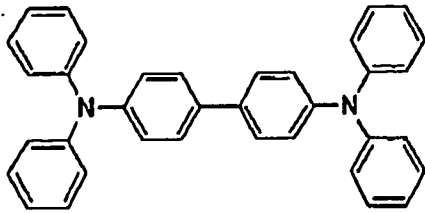
含有三苯基胺之化合物由於與作為電洞輸送層材料使用之其他含三芳基胺之化合物之物性類似，因此可藉此對該三芳基胺系電洞輸送層材料全面進行氧化性評價。所謂對電洞輸送層材料具有氧化性意指可在電洞輸送層之一部份上生成靜電載體，據此使降低有機 EL 元件中之驅動電壓成為可能。

將 7.05 克 DMI 添加於 0.15 克下式所示之三苯基胺二聚物及 0.30 克上述鄰鉬酸（以重量比計為三苯基胺二聚物之兩倍）中，且在 60℃ 下加熱攪拌並溶解，且冷卻至室溫獲得均勻溶液。

使用孔徑 0.2 $\mu$ m 之 PTFE 製的過濾器過濾所得溶液，獲得淡褐色透明之電荷輸送性清漆（固成分濃度 6.0 質量%）。

以旋轉塗佈法將所得清漆塗佈於經臭氧洗淨 30 分鐘之石英基板上，在加熱板上，於大氣中 150℃ 下燒成 30 分鐘，形成電荷輸送性薄膜。所得薄膜為均勻之非晶質固體。測定所得薄膜之 UV-VIS 光譜（測定裝置：UV-3100，島津製作所（股）製造）後，在 550nm 及 730nm 處出現寬峰之吸收峰。

[化15]



由於僅含三苯基胺二聚物之薄膜與僅含磷鉬酸之薄膜並不存在該等吸收峰，因此該吸收峰被認為係源自三苯基胺二聚物之陽離子或二陽離子。又對三芳基胺系材料之陽離子生成使用  $\alpha$ -NPD 充分進行研究，可瞭解陽離子係在 490nm 及 1330nm 處出現吸收峰，藉由使作用的氧化劑增量，吸收峰移行到源自陽離子之 610nm 及 810nm。

由以上之結果，可了解磷鉬酸對於三苯基胺二聚物具有氧化性。因此，可瞭解含有磷鉬酸之電洞注入層對於由含有三苯基胺或其類似骨架之電洞輸送材料所構成之電洞輸送層，有於其接觸界面氧化並形成摻雜物層之可能性，據此有助於有機 EL 元件之驅動電壓降低之可能性。

[比較例 9]

除將實施例 5 中磷鉬酸（Aldrich 製造）變更爲二壬基萘二磺酸以外，同樣地形成電荷輸送性薄膜。測定所得薄膜之 UV-VIS 光譜後，並未出現於個別單體膜所獲得之吸收峰以外之新的吸收峰。確認 5-磺基水楊酸對於三苯基胺二聚物並不具有氧化性。

空白頁

### 七、申請專利範圍：

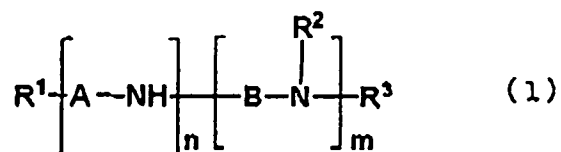
1. 一種電荷輸送性清漆，其特徵為包含電荷輸送性材料與有機溶劑，該電荷輸送性材料為包含電荷輸送性物質與作為電子受容性摻雜物之雜多酸化合物，且前述電荷輸送性物質及雜多酸化合物係均勻溶解於前述有機溶劑中，前述電荷輸送性物質與前述雜多酸化合物之比，以質量比計，相對於電荷輸送性物質 1 之雜多酸化合物係 0.01~10.0。

2. 如申請專利範圍第 1 項之電荷輸送性清漆，其中前述雜多酸化合物為磷鉬酸。

3. 如申請專利範圍第 1 項之電荷輸送性清漆，其中前述電荷輸送性物質為苯胺衍生物化合物或噻吩衍生物化合物。

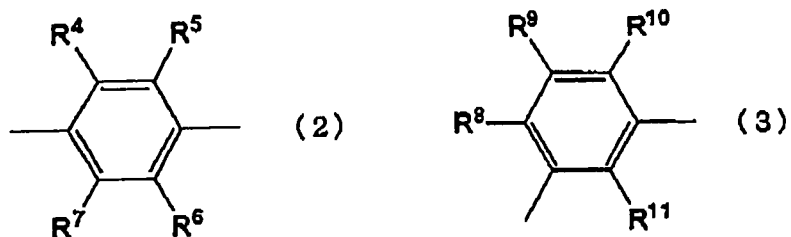
4. 如申請專利範圍第 3 項之電荷輸送性清漆，其中前述苯胺衍生物化合物及噻吩衍生物化合物之分子量為 200~2000。

5. 如申請專利範圍第 3 項之電荷輸送性清漆，其中前述電荷輸送性物質為以下式 (1) 表示之寡苯胺衍生物，或為式 (1) 之氧化體之醜二亞胺衍生物：



[式中， $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  各獨立表示氫原子、鹵素原子、羥基、胺基、矽烷醇基、硫醇基、羧基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、醯胺基、硝基、一價烴基、有機氧

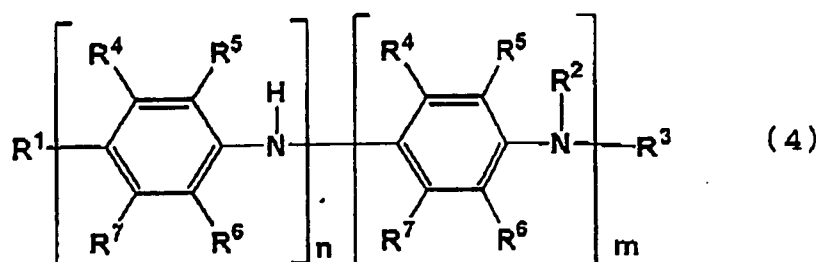
基、有機胺基、有機矽烷基、有機硫基、醯基或磺基，A 及 B 各獨立表示以通式 (2) 或 (3) 表示之二價基，



(式中， $R^4 \sim R^{11}$  各獨立表示氫原子、鹵素原子、羥基、胺基、矽烷醇基、硫醇基、羧基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、醯胺基、硝基、一價烴基、有機氧基、有機胺基、有機矽烷基、有機硫基、醯基或磺基)，

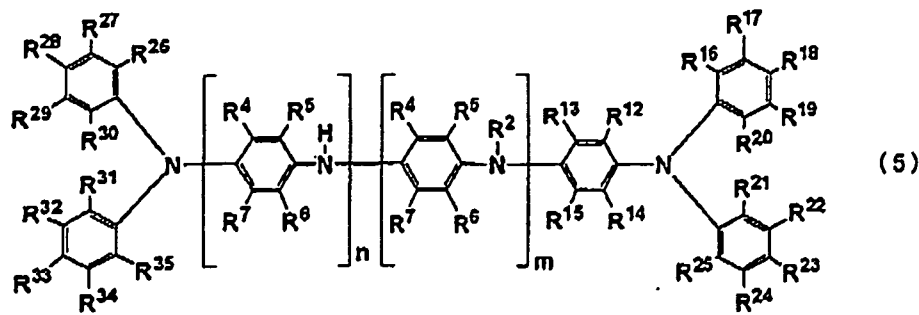
$m$  及  $n$  各獨立為 1 以上之整數，且滿足  $m+n \leq 20$  ]。

6. 如申請專利範圍第 3 項之電荷輸送性清漆，其中前述電荷輸送性物質為以式 (4) 表示之寡苯胺衍生物，或為式 (4) 之氧化體之醯二亞胺衍生物，



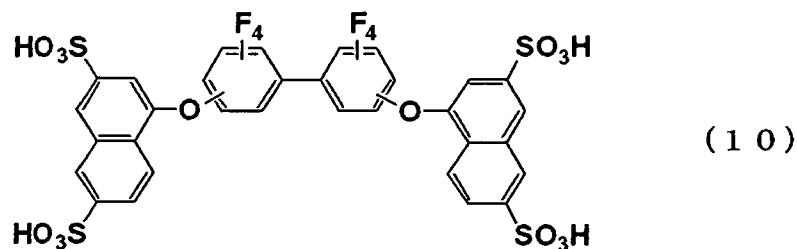
(式中， $R^1 \sim R^7$ 、 $m$  及  $n$  表示與前述相同之意義)。

7. 如申請專利範圍第 3 項之電荷輸送性清漆，其中前述電荷輸送性物質為以式 (5) 表示之寡苯胺衍生物，或為式 (5) 之氧化體之醯二亞胺衍生物，



(式中， $R^2$ 、 $R^4 \sim R^7$ 、 $n$  及  $m$  表示與前述相同之意義， $R^{12} \sim R^{35}$  各獨立表示氫原子、羥基、矽烷醇基、硫醇基、羧基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、醯胺基、硝基、經取代或未經取代之一價烴基、有機氧基、有機胺基、有機矽烷基、有機硫基、醯基、磺基或鹵素原子)。

8.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之電荷輸送性清漆，其進而包含由式 (10) 表示之芳基磺酸衍生物所構成之電子受容性摻雜物，



9.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之電荷輸送性清漆，其中前述有機溶劑為包含至少一種良溶劑之混合溶劑。

10.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之電荷輸送性清漆，其包含在  $25^\circ\text{C}$  下之黏度為  $10 \sim 200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  之溶劑。

11.一種電荷輸送性薄膜，其特徵為包含電荷輸送性材料，該電荷輸送性材料為包含電荷輸送性物質與作為電

子受容性摻雜物之雜多酸化合物。

12. 一種電荷輸送性薄膜，其特徵為由申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之電荷輸送性清漆製作而成。

13. 一種有機電致發光元件，其特徵為具備申請專利範圍第 11 或 12 項之電荷輸送性薄膜。

14. 如申請專利範圍第 13 項之有機電致發光元件，其中前述電荷輸送性薄膜係構成電洞注入層或電洞輸送層。

15. 一種電荷輸送性薄膜之製造方法，其特徵為使用如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之電荷輸送性清漆。

16. 一種有機電致發光元件之製造方法，其特徵為使用如申請專利範圍第 11 或 12 項之電荷輸送性薄膜。

17. 一種電荷輸送性清漆之製造方法，其特徵為使電荷輸送性物質與雜多酸溶解於有機溶劑中。