



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201839073 A

(43) 公開日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 01 日

(21) 申請案號：107101922 (22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 18 日

(51) Int. Cl. : C09D181/00 (2006.01) C09D7/61 (2018.01)
 C09D7/63 (2018.01) H01L51/50 (2006.01)

(30) 優先權：2017/01/18 日本 2017-007065
 2017/06/28 日本 2017-126779

(71) 申請人：日商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：前田大輔 MAEDA, DAISUKE (JP) ; 遠藤歲幸 ENDO, TOSHIYUKI (JP)

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：26 項 圖式數：0 共 73 頁

(54) 名稱

含有磺化共軛聚合物之非水系塗料組成物

(57) 摘要

係提供一種相對於 OLED 裝置製作時所使用之有機溶劑顯示出優異分散性之含有磺化共軛聚合物之組成物。 一種組成物，其係塗料組成物，其特徵為含有：(a) 經還原劑所處理之磺化共軛聚合物，(b) 1 種以上的胺化合物以及 (c) 含有 1 種以上的有機溶劑之液體擔體。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含有磺化共軛聚合物之非水系塗料組成物

【技術領域】

【0001】本申請案係根據2017年1月18日提出申請之日本特願2017-007065及2017年6月28日提出申請之日本特願2017-126779主張優先權。此等申請案的內容全體，係藉由參照而明確地納入於本說明書。

本發明係關於一種塗料組成物，其係含有：以還原劑來處理含有具有醌型結構之重複單位之磺化共軛聚合物所得到之磺化共軛聚合物、胺化合物以及液體擔體。

【先前技術】

【0002】例如，於有機系的有機發光二極體(OLED)、聚合物發光二極體(PLED)、磷光有機發光二極體(PHOLED)，及有機光發電裝置(OPV)般之省能源裝置中，雖已達到有用的進步，但為了達到商品化，對於提供更良好的材料加工及/或裝置性能，必須達到更進一步的改良。例如，於有機電子領域所使用之材料之一種令人期待的型式，例如為含有聚噻吩類之導電性聚合物。然而，此等材料於中性及/或導電性狀態下，由於聚合物的純度、加工性及不穩定性，可能會引起問題。此外，重要的是可極良好地控制各種裝置的架構之交替重疊的層所使用之聚

合物的溶解度者(例如特定的裝置架構中之鄰接層間的正交或交替溶解度特性(orthogonal or alternating solubility properties))。例如，作為電洞注入層(HIL)及電洞輸送層(HTL)而為人所知之此等層，考量到競合的要求，以及極薄但須為高品質的薄膜之必要性，有時仍須面對困難的問題。

【0003】 於典型的OLED裝置層合中，如含有PEDOT:PSS之HIL般之大致為p型摻雜聚合物HIL的折射率，為1.5左右，但發光材料，一般而言大致上具有更大的(1.7以上)折射率。其結果為於EML/HIL(或HTL/HIL)及HIL/ITO界面上引起加權性的內部全反射，所以使取光效率降低。

【0004】 對於用以藉由控制溶解性、熱/化學穩定性及電子能階(HOMO及LUMO等)等之電洞注入層及電洞輸送層的特性，以使此等化合物配合不同用途，並且以可與發光層、光活性層及電極等之不同的化合物一同發揮功能之方式來配合之良好的平台系統，尚未解決的需求乃逐漸提高。良好的溶解度、溶劑阻性(intractability)及熱穩定性的特性為重要。此外，重要的是於特性當中，可一面保持高透明度、低吸收率、低內部反射、OLED系統內的低動作電壓，以及更長的壽命等，同時可調整HIL的電阻及HIL層的厚度。可建構用於特定應用之系統以及提供該特性的必要均衡者，亦為重要。

【0005】 專利文獻1中，係揭示一種含有磺化共軛聚合物與胺化合物之塗料組成物。

該塗料組成物中之胺化合物的存在，不僅提供具有良好的貯藏壽命與穩定性之塗料組成物，由該塗料組成物所形成之薄膜，亦顯示出優異均質性，此外，含有由該塗料組成物所形成之HIL之OLED裝置，顯示出良好的性能。

【0006】然而，磺化共軛聚合物相對於OLED裝置製作時所使用之各種有機溶劑之如此經提升的分散性，並不必然可穩定地得到。

磺化聚噻吩等之磺化共軛聚合物，為人所知者即使根據相同規格來製造，相對於該有機溶劑之分散性亦有變動。此等磺化共軛聚合物中，於分散性低者中，可觀察到即使如前述般添加胺化合物，亦無法充分提升分散性，而無法賦予良好的塗料組成物。

此分散性的變動，會使相對於有機溶劑之分散性經提升後之磺化共軛聚合物的穩定製造變得困難。此外，此分散性之變動的原因，目前仍未明瞭。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻1]國際公開第2016/171935號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0008】本發明係鑑於此情形而創作，其目的在於提供一種相對於OLED裝置製作時所使用之有機溶劑顯示

出優異分散性之含有磺化共軛聚合物之組成物。

此外，本發明之目的在於提供含有本說明書所記載之組成物之裝置中之HIL的電特性、熱穩定性及不延長壽命 (to unable increased lifetime)之動作穩定性。

本發明之其他目的在於在含有本說明書所記載之組成物之裝置中，可調整薄膜厚度，以及可保持高透明度或可見光譜中的低吸光度(穿透率 > 90%T)。

[用以解決課題之手段]

【0009】本發明者們係為了明瞭磺化共軛聚合物中之相對於有機溶劑之分散性的變動原因而進行精心研究。結果發現到令人意外的是，在構成磺化共軛聚合物之重複單位的一部分中，該化學結構有時會成為被稱為「醌(Quinoid)結構」之氧化型的結構，此醌結構會使該聚合物相對於有機溶劑之分散性降低，此外，以還原劑進行處理而減少該醌結構後之磺化共軛聚合物，於胺化合物的共存下，相對於有機溶劑顯示出極良好的分散性，對於可賦予優異均質性的電荷輸送性薄膜之良好的塗料組成物之穩定製造乃極為有用。

並且根據上述發現而完成本發明。

【0010】亦即，本發明係提供下述發明。

【0011】1. 一種組成物，其係塗料組成物，其特徵為

含有：(a)以還原劑來處理含有具有醌型結構之重複單

位之磺化共軛聚合物所得到之磺化共軛聚合物；

(b) 1種以上的胺化合物；以及

(c) 含有1種以上的有機溶劑之液體擔體。

【0012】 2. 如前項1之塗料組成物，其中還原劑為氨或肼(Hydrazine)。

【0013】 3. 如前項1或2之塗料組成物，其中胺化合物，包含三級烷基胺化合物與三級烷基胺化合物以外的胺化合物。

【0014】 4. 如前項3之塗料組成物，其中三級烷基胺化合物以外的胺化合物為一級烷基胺化合物。

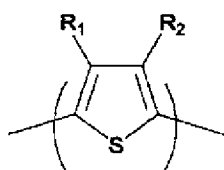
【0015】 5. 如前項4之塗料組成物，其中一級烷基胺化合物，為選自由乙基胺、正丁基胺、三級丁基胺、正己基胺、2-乙基己基胺、正癸基胺及乙二胺所組成之群組的至少1種。

【0016】 6. 如前項5之塗料組成物，其中一級烷基胺化合物為2-乙基己基胺或正丁基胺。

【0017】 7. 如前項1~6中任一項之塗料組成物，其中磺化共軛聚合物為磺化聚噻吩。

【0018】 8. 如前項7之塗料組成物，其中磺化聚噻吩為含有依循式(I)之重複單位之磺化聚噻吩。

【化1】



(I)

[式中， R_1 及 R_2 分別獨立地為H、烷基、氟烷基、烷氧基、芳氧基或 $-O-[Z-O]_p-R_e$ (式中，

Z為視情況經鹵化之亞烴基，

p為1以上，

R_e 為H、烷基、氟烷基或芳基)；惟 R_1 及 R_2 中任一者為 $-SO_3M$ (M為H、鹼金屬離子、銨、單烷基銨、二烷基銨或三烷基銨)]

【0019】 9. 如前項8之塗料組成物，其中 R_1 及 R_2 分別獨立地為H、氟烷基、 $-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e$ 、 $-OR_f$ ；在此，各個 R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 分別獨立地為H、烷基、氟烷基或芳基； R_e 為H、烷基、氟烷基或芳基；p為1、2或3； R_f 為烷基、氟烷基或芳基。

【0020】 10. 如前項8之塗料組成物，其中 R_1 為 $-SO_3M$ ， R_2 為 $-SO_3M$ 以外。

【0021】 11. 如前項10之塗料組成物，其中 R_1 為 $-SO_3M$ ， R_2 為 $-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e$ 或 $-OR_f$ 。

【0022】 12. 如前項11之塗料組成物，其中 R_1 為 $-SO_3M$ ， R_2 為 $-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e$ 。

【0023】 13. 如前項12之塗料組成物，其中 R_1 為 $-SO_3M$ ， R_2 為 $-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_3$ 。

【0024】 14. 如前項8~13中任一項之塗料組成物，其中磺化聚噻吩為磺化聚(3-MEET)。

【0025】 15. 如前項8~14中任一項之塗料組成物，其中磺化聚噻吩，係藉由以根據重複單位的總重量多於70重

量%，典型而言多於80重量%，更典型而言多於90重量%，更典型而言多於95重量%之量含有依循式(I)之重複單位之聚噻吩的磺化而得到。

【0026】16. 如前項1~15中任一項之塗料組成物，其中前述液體擔體，為含有1種以上的二醇系溶劑(A)與扣除二醇系溶劑之1種以上的有機溶劑(B)之液體擔體。

【0027】17. 如前項16之塗料組成物，其中前述二醇系溶劑(A)為二醇醚類、二醇單醚類或二醇類。

【0028】18. 如前項16或17之塗料組成物，其中前述有機溶劑(B)為腈類、醇類、芳香族醚類或芳香族烴類。

【0029】19. 如前項16~18中任一項之塗料組成物，其中前述二醇系溶劑(A)的含量： $w t A$ (重量)與前述有機溶劑(B)的含量(重量)： $w t B$ (重量)，滿足式(1-1)。

$$0.05 \leq w t B / (w t A + w t B) \leq 0.50 \quad (1-1)$$

【0030】20. 如前項1~19中任一項之塗料組成物，其中非水系塗料組成物進一步含有1種以上的金屬氧化物奈米粒子。

【0031】21. 如前項20之塗料組成物，其中金屬氧化物奈米粒子含有 B_2O_3 、 B_2O 、 SiO_2 、 SiO 、 GeO_2 、 GeO 、 As_2O_4 、 As_2O_3 、 As_2O_5 、 Sb_2O_3 、 TeO_2 、 SnO_2 、 SnO 或此等之混合物。

【0032】22. 如前項21之塗料組成物，其中金屬氧化物奈米粒子含有 SiO_2 。

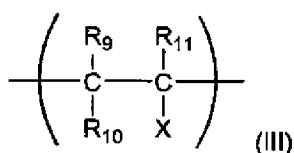
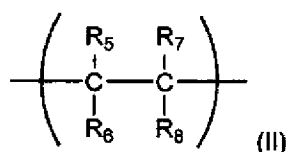
【0033】23. 如前項1~22中任一項之塗料組成物，其

中塗料組成物進一步包含含有1種以上的酸性基之合成聚合物。

【0034】24. 如前項23之塗料組成物，其中合成聚合物，為包含含有藉由至少1個氟原子及至少1個磺酸(-SO₃H)部分所取代之至少1個烷基或烷氧基之1個以上的循環單位之聚合物酸，在此，前述烷基或烷氧基可視情況藉由至少1個醚鍵結(-O-)基所中斷。

【0035】25. 如前項24之塗料組成物，其中聚合物酸，含有依循式(II)之循環單位及依循式(III)之循環單位。

【化2】



[式中，各個R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀及R₁₁分別獨立地為H、鹵素、氟烷基或全氟烷基；

X為-[OC(R_hR_i)-C(R_jR_k)]_q-O-[CR_lR_m]_z-SO₃H，

在此，各個R_h、R_i、R_j、R_k、R_l及R_m分別獨立地為H、鹵素、氟烷基或全氟烷基；

q為0~10；

z為1~5]

【0036】26. 一種組成物，其係塗料組成物，其特徵

為

含有：(a)以還原劑來處理含有具有醌型結構之重複單位之磺化共軛聚合物所得到之磺化共軛聚合物；

(b)1種以上的胺化合物；

(c)含有1種以上的有機溶劑之液體擔體；

(d)1種以上的金屬氧化物奈米粒子；以及

(e)視情況之含有1種以上的酸性基之合成聚合物。

[發明之效果]

【0037】根據本發明，可穩定地提供一種相對於OLED裝置製作時所使用之有機溶劑顯示出優異分散性之磺化共軛聚合物及含有磺化共軛聚合物之塗料組成物。

此外，可提供含有本說明書所記載之組成物之裝置中之HIL的電特性、熱穩定性及不延長壽命(to unable increased lifetime)之動作穩定性。

再者，在含有本說明書所記載之組成物之裝置中，可調整薄膜厚度，以及可保持高透明度或可見光譜中的低吸光度(穿透率 > 90%T)。

【實施方式】

【0038】使用於本說明書時，「a」、「an」或「the」之用語，在無特別言明時，意指「1個(1個)以上」或「至少1個(1個)以上」。

【0039】使用於本說明書時，「包含(comprises)~」

之用語，包含「本質上由~所構成」及「由~所構成」。
「包含 (comprising)~」之用語，包含「本質上由~所構成」及「由~所構成」。

【0040】「無~(free of)」之句，意指不具有藉由該句所修飾之材料的外部添加者，以及不存在有該業者藉由一般所知的分析手法(例如氣相或液相層析、分光光度法、光學顯微鏡法等)所能夠觀測之可檢測量的材料者。

【0041】透過本發明，各種刊行物藉由參考而納入。藉由參考而納入於本說明書之該刊行物中之任意的言語涵義，若與本發明之言語涵義相矛盾，在無特別言明時，以本發明之言語涵義為優先。

【0042】使用於本說明書時，關於有機基之「(C_x-C_y)」(在此，x及y分別為整數)之用語，意指該基於1個基中含有碳原子x個至碳原子y個為止者。

【0043】使用於本說明書時，「烷基」之用語，意指一價之直鏈或分枝的飽和烴基，更典型而言為一價之直鏈或分枝的飽和(C₁-C₄₀)烴基，例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、己基、2-乙基己基、辛基、十六基、十八基、二十基、二十二基、三十基及四十基等。

【0044】使用於本說明書時，「氟烷基」之用語，意指經1個以上的氟原子所取代之與本說明書中同義之烷基，更典型而言為(C₁-C₄₀)烴基。氟烷基的例子，例如包含二氟甲基、三氟甲基、全氟烷基、1H, 1H, 2H, 2H-全氟

辛基、全氟乙基及 $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 。

【0045】使用於本說明書時，「亞烴基」之用語，意指從烴，更典型而言為 $(\text{C}_1\text{-C}_{40})$ 烴中去除2個氫原子所形成之二價的基。亞烴基可為直鏈、分枝或環狀，且可為飽和或不飽和。亞烴基的例子，包含亞甲基、伸乙基、1-甲基伸乙基、1-苯基伸乙基、伸丙基、伸丁基、1,2-苯、1,3-苯、1,4-苯及2,6-萘，但並不限定於此等。

【0046】使用於本說明書時，「烷氧基」之用語，意指作為 $-\text{O}-$ 烷基(在此，烷基與本說明書中同義)所顯示之一價的基。烷氧基的例子，包含甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基及三級丁氧基，但並不限定於此等。

【0047】使用於本說明書時，「芳基」之用語，意指具有1個以上的6員碳環之一價的不飽和烴基，且該不飽和可藉由3個共軛雙鍵所表示之基。芳基，包含單環式芳基及多環式芳基。所謂多環式芳基，意指具有2個以上的6員碳環之一價的不飽和烴基，且該不飽和可藉由3個共軛雙鍵所表示之基，並且相鄰接之環藉由1個以上的鍵或二價的交聯基相互鍵結，或成為一體而縮合之基。芳基的例子，包含苯基、蔥基、萘基、菲基、蒽基及芘基，但並不限定於此等。

【0048】使用於本說明書時，「芳氧基」之用語，意指作為 $-\text{O}-$ 芳基(在此，芳基與本說明書中同義)所顯示之一價的基。芳氧基的例子，包含苯氧基、蔥氧基、萘氧基、

菲氧基及萸氧基，但並不限定於此等。

【0049】 本說明書所記載之任意的取代基或基，為1個以上的碳原子，可藉由1個以上之相同或不同之本說明書所記載之取代基，視情況而被取代。例如，亞烴基可進一步經芳基或烷基所取代。此外，本說明書所記載之任意的取代基或基，為1個以上的碳原子，例如可藉由選自由F、Cl、Br及I般之鹵素；硝基(NO₂)、氰基(CN)及羥基(OH)所組成之群組之1個以上的取代基，視情況而被取代。

【0050】 使用於本說明書時，所謂「電洞載體化合物」，意指可使電洞的移動變得容易(亦即正電荷載體)，且/或例如於電子裝置中可阻擋電子的移動之任意的化合物。電洞載體化合物，包含：在電子裝置中，典型而言為有機電子裝置(例如有機發光裝置等)的層(HTL)、電洞注入層(HIL)及電洞輸送層(EBL)中為有用之化合物。

【0051】 使用於本說明書時，與電洞載體化合物，例如聚噻吩聚合物相關之「經摻雜」之用語，意指此電洞載體化合物接受藉由摻雜劑所促進之化學轉換，典型而言為氧化或還原反應，更典型而言為氧化反應者。使用於本說明書時，「摻雜劑」之用語，意指將電洞載體化合物，例如聚噻吩聚合物氧化或還原，典型而言為氧化之物質。本說明書中，電洞載體化合物接受藉由摻雜劑所促進之化學轉換，典型而言為氧化或還原反應，更典型而言為氧化反應之製程，稱為「摻雜反應」或單純地稱為「摻雜」。摻

雜係改變聚噻吩聚合物的特性，該特性包含電特性(電阻率及功函數等)、機械特性及光學特性，但並不限定於此等。摻雜反應的過程中，電洞載體化合物帶電，摻雜劑則因摻雜反應，相對於經摻雜之電洞載體化合物呈相反電荷而成為相對離子。使用於本說明書時，物質，由於被稱為摻雜劑，所以必須使電洞載體化合物進行化學反應，或是氧化或還原，典型而言必須氧化。雖不與電洞載體化合物反應但可作用為相對離子之物質，於本發明中並不視為摻雜劑。因此，與電洞載體化合物，例如聚噻吩聚合物相關之「未摻雜」之用語，意指此電洞載體化合物未接受本說明書所記載之摻雜反應者。

【0052】本揭示之塗料組成物，可為非水系或含有水，但從塗料塗佈中的製程適合性與塗料的保存穩定性之觀點來看，較佳為非水系。使用於本說明書時，「非水系」意指本發明之塗料組成物中之水的總量，相對於塗料組成物的總量為0~2重量%。典型而言，塗料組成物中之水的總量，相對於塗料組成物的總量為0~1重量%，更典型而言為0~0.5重量%。某實施樣態中，本發明之非水系塗料組成物，實質上不存在有水。

【0053】本發明之塗料組成物之適合使用的磺化共軛聚合物，為藉由共軛聚合物、共聚物的磺化及/或磺化單體的聚合所調製之聚合物及該共聚物。可經磺化之共軛聚合物及/或共聚物，例如包含直鏈狀共軛聚合物或共軛聚合物刷、無規、統計上為嵌段及/或交互共聚物。使用於

本說明書時，所謂「共軛聚合物」，意指具有可使 π 電子非局部化之包含 sp^2 混合軌道的連續系統之基本骨架之任意的聚合物及/或共聚物。

【0054】本發明之塗料組成物之適合使用的磺化共軛聚合物，含有1個以上的磺酸基($-SO_3H$)。使用於本說明書時，與共軛聚合物相關之「磺化」之用語，意指 $-SO_3H$ 的硫原子直接鍵結於共軛聚合物的基本骨架，而未鍵結於側基者。本發明之目的中，側基為即使理論上或實際上從聚合物中脫離，亦不會縮短聚合物鏈的長度之一價基。磺化共軛聚合物及/或共聚物，可使用一般該業者所知的任意方法來製造。例如，共軛聚合物可藉由將共軛聚合物與例如發煙硫酸、硫酸乙醯、吡啶 SO_3 等之磺化試劑進行反應而磺化。其他例子中，可使用磺化試劑將單體磺化，然後藉由已知的方法來聚合。

對該業者而言應可明瞭的是，磺酸基可在鹼性化合物，例如鹼金屬氫氧化物、氨及烷基胺(例如單-、二-及三烷基胺，例如三乙基胺等)的存在下，形成所對應之鹽或加成物。因此，與聚噻吩聚合物相關之「磺化」之用語，意指此聚噻吩可含有1個以上的 $-SO_3M$ 基(在此， M 為鹼金屬離子(例如 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 等)、銨(NH_4^+)、單-、二-及三烷基銨(三乙基銨等))者。

【0055】藉由本發明所磺化之共軛聚合物，可為均聚物、共聚物(統計上包含無規、梯度及嵌段共聚物)。作為含有單體A及單體B之聚合物，嵌段共聚物，例如包含A-B

二嵌段共聚物、A-B-A三嵌段共聚物，以及 $-(AB)_n$ -多嵌段共聚物。包含具有側基之立體規則型(位置規則性)聚噻吩類之合成方法、摻雜法及聚合物特性評估，例如於McCullough等之美國專利第6,602,974號及McCullough等之美國專利第6,166,172號中提供，此等的全體內容係藉由參考而納入於本說明書中。

【0056】 經磺化之共軛聚合物的例子，包含聚噻吩、聚噻吩并噻吩 (Polythienothiophene)、聚硒吩 (Polyselenophene)、聚吡咯、聚呋喃、聚碲吩 (Polytellurophene)、聚苯胺、聚芳基胺，以及聚亞芳基 (例如聚伸苯基、聚伸苯基伸乙烯基及聚萸)，但並不限定於此等。上述共軛聚合物，可具有電子吸引基或電子釋出基之側基。側基也許可提升溶解度。

【0057】 某實施樣態中，磺化共軛聚合物為磺化聚噻吩。

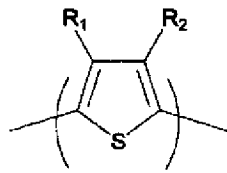
【0058】 共軛聚合物的磺化及磺化共軛聚合物(包含磺化聚噻吩)，係記載於Seshadri等之美國專利第8,017,241號，此等的全體內容係藉由參考而納入於本說明書中。

此外，磺化聚噻吩係記載於國際公開第2008/073149號及國際公開第2016/171935號，此等的全體內容係藉由參考而納入於本發明書中。

【0059】 某實施樣態中，磺化聚噻吩含有依循式(I)之重複單位：

【0060】

【化3】



(I)

[式中， R_1 及 R_2 分別獨立地為H、烷基、氟烷基、烷氧基、芳氧基或 $-O-[Z-O]_p-R_e$ (式中， Z 為視情況經鹵化之亞烴基， p 為1以上， R_e 為H、烷基、氟烷基或芳基)；惟 R_1 及 R_2 中任一者為 $-SO_3M$ (M 為H、鹼金屬離子、銨、單烷基銨、二烷基銨或三烷基銨)]。

【0061】某實施樣態中， R_1 及 R_2 分別獨立地為H、氟烷基、 $-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e$ 、 $-OR_f$ ；在此，各個 R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 分別獨立地為H、烷基、氟烷基或芳基； R_e 為H、烷基、氟烷基或芳基； p 為1、2或3； R_f 為烷基、氟烷基或芳基。

【0062】某實施樣態中， R_1 為 $-SO_3M$ ， R_2 為 $-SO_3M$ 以外。於此實施樣態中，重複單位是從3-取代噻吩所衍生。

【0063】磺化聚噻吩，係從可為立體無規型或立體規則型化合物之聚噻吩所得到。由於該非對稱結構，而從3-取代噻吩的聚合中，生成含有具有重複單位間的3種可能性之位置化學鍵之聚噻吩結構的混合物。於2個噻吩環鍵結時所能夠應用之3種配向，為2,2'、2,5'及5,5'偶合。2,2'(亦即頭-頭)偶合及5,5'(亦即尾-尾)偶合，被稱為立體

無規型偶合。相對的，2,5'(亦即頭-尾)偶合，被稱為立體規則型偶合。位置規則性(regioregularity)的程度，例如約0~100%，或約25~99.9%，或約50~98%。位置規則性，例如可藉由採用NMR分光法等之一般該業者所知的標準法來決定。

【0064】3-取代噻吩單體(包含從該單體所衍生之聚合物)，可使用市售品或藉由一般該業者所知的方法來製造。包含具有側基之立體規則型聚噻吩之合成方法、摻雜法及聚合物特性評估，例如於McCullough等之美國專利第6,602,974號及McCullough等之美國專利第6,166,172號中提供。共軛聚合物的磺化及磺化共軛聚合物(包含磺化聚噻吩)，係記載於Seshadri等之美國專利第8,017,241號。

【0065】某實施樣態中， R_1 為 $-\text{SO}_3\text{M}$ ， R_2 為 $-\text{O}[\text{C}(\text{R}_a\text{R}_b)-\text{C}(\text{R}_c\text{R}_d)-\text{O}]_p-\text{R}_e$ 或 $-\text{OR}_f$ 。某實施樣態中， R_1 為 $-\text{SO}_3\text{M}$ ， R_2 為 $-\text{O}[\text{C}(\text{R}_a\text{R}_b)-\text{C}(\text{R}_c\text{R}_d)-\text{O}]_p-\text{R}_e$ 。

【0066】某實施樣態中，各個 R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 分別獨立地為H、 (C_1-C_8) 烷基、 (C_1-C_8) 氟烷基或苯基； R_e 及 R_f 分別獨立地為H、 (C_1-C_8) 烷基、 (C_1-C_8) 氟烷基或苯基。

【0067】某實施樣態中， R_2 為 $-\text{O}[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_p-\text{R}_e$ 。某實施樣態中， R_2 為 $-\text{OR}_f$ 。

【0068】可轉換為金屬鹽，典型而言鈉鹽，並可鍵結於聚噻吩單體而形成3-取代噻吩(接著使用此3-取代噻吩來生成應予磺化之聚噻吩)之具有式： $-\text{O}[\text{C}(\text{R}_a\text{R}_b)-\text{C}(\text{R}_c\text{R}_d)-\text{O}]_p-\text{R}_e$ 或 HOR_f 之化合物的例子，包含三氟乙醇、乙二醇單己醚

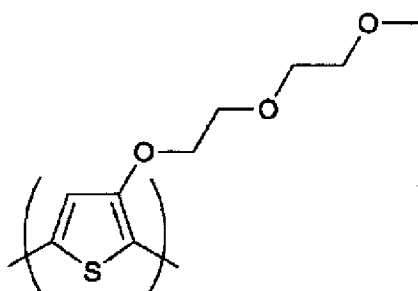
(己基溶纖劑)、丙二醇單丁醚(Dowanol PnB)、二乙二醇單乙醚(乙基卡必醇)、二丙二醇正丁醚(Dowanol DPnB)、二乙二醇單苯醚(苯基卡必醇)、乙二醇單丁醚(丁基溶纖劑)、二乙二醇單丁醚(丁基卡必醇)、二丙二醇單甲醚(Dowanol DPM)、二異丁基卡必醇、2-乙基己醇、甲基異丁基卡必醇、乙二醇單苯醚(Dowanol Eph)、丙二醇單丙醚(Dowanol PnP)、丙二醇單苯醚(Dowanol PPh)、二乙二醇單丙醚(丙基卡必醇)、二乙二醇單己醚(己基卡必醇)、2-乙基己基卡必醇、二丙二醇單丙醚(Dowanol DPnP)、三丙二醇單甲醚(Dowanol TPM)、二乙二醇單甲醚(甲基卡必醇), 以及三丙二醇單丁醚(Dowanol TPnB), 但並不限定於此等。

【0069】某實施樣態中, R_e 為 H、甲基、丙基或丁基。某實施樣態中, R_f 為 CH_2CF_3 。

【0070】某實施樣態中, 磺化聚噻吩可從含有以下述式所示之重複單位之聚噻吩而得到。

【0071】

【化4】

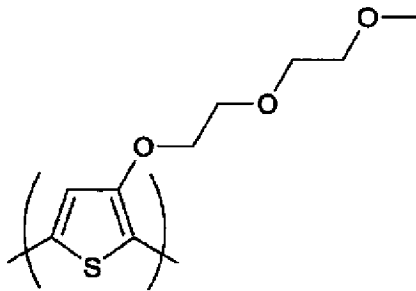


【0072】對該業者而言應可明瞭的是, 以下述式所示

之重複單位：

【0073】

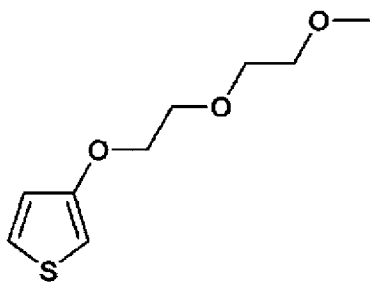
【化5】



可從藉由以下述式：

【0074】

【化6】

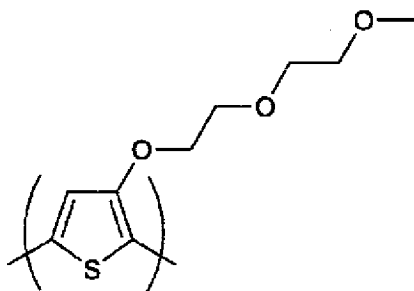


3-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)噻吩[本說明書中稱為3-MEET]所示之結構所表示之單體而衍生。

【0075】因此，藉由含有以下述式所示之重複單位之聚噻吩的磺化，來生成磺化聚(3-MEET)。

【0076】

【化7】



【0077】某實施樣態中，磺化聚噻吩為磺化聚(3-MEET)。

【0078】某實施樣態中，磺化聚噻吩，係藉由以根據重複單位的總重量多於50重量%，典型而言多於80重量%，更典型而言多於90重量%，更典型而言多於95重量%之量含有依循式(I)之重複單位之聚噻吩而得到。

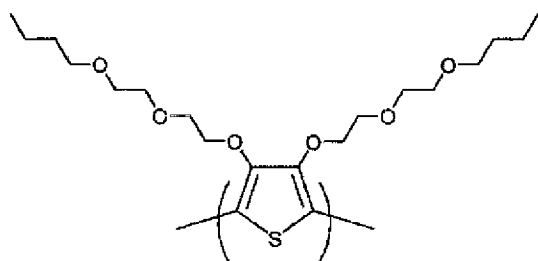
【0079】對該業者而言應可明瞭的是，用以形成應予磺化之共軛聚合物所使用之起始單體化合物的純度，所形成之聚合物可含有由雜質所衍伸之重複單位。使用於本說明書時，「均聚物」之用語，意指含有由從1種型式的單體所衍生之重複單位之聚合物，但亦可含有由雜質所衍伸之重複單位。某實施樣態中，磺化聚噻吩，基本上可從全部的重複單位為依循式(I)之重複單位之均聚物的聚噻吩所得到。

【0080】磺化共軛聚合物，典型而言可從具有約1,000~1,000,000g/mol之間的數量平均分子量之共軛聚合物所得到。更典型而言，共軛聚合物具有約5,000~100,000g/mol之間，更典型而言具有約10,000~約

50,000g/mol之間的數量平均分子量。數量平均分子量，例如可藉由凝膠滲透層析法般之一般該業者所知的方法來決定。

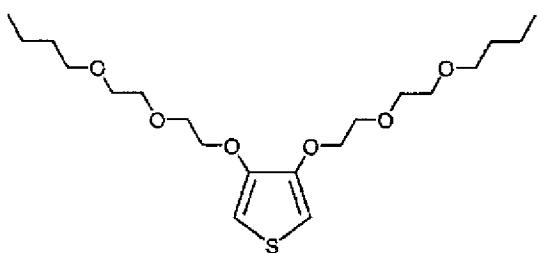
【0081】某實施樣態中，磺化聚噻吩可含有以下述式所示之重複單位。

【化8】



【0082】該聚噻吩，可從藉由以下述式：

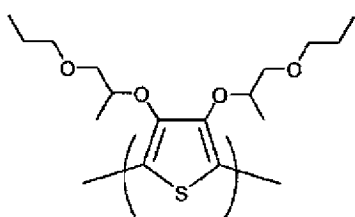
【化9】



3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩[本說明書中稱為3,4-二BEET]所示之結構所表示之單體而衍生。

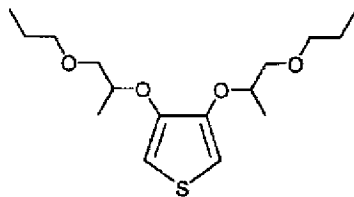
【0083】某實施樣態中，磺化聚噻吩可含有以下述式所示之重複單位。

【化10】



【0084】該聚噻吩，可從藉由以下述式：

【化11】



3,4-雙((1-丙氧基丙烷-2-基)氧基)噻吩[本說明書中稱為3,4-二PPT]所示之結構所表示之單體而衍生。

【0085】3,4-二取代噻吩單體(包含從該單體所衍生之聚合物)，可使用市售品或藉由一般該業者所知的方法來製造。例如，3,4-二取代噻吩單體，可藉由使3,4-二溴噻吩與由式： $\text{HO}-[\text{Z}-\text{O}]_p-\text{R}_e$ 或 HOR_f [式中， Z 、 R_e 、 R_f 及 p 與本說明書中同義]所賦予之化合物金屬鹽，典型而言鈉鹽反應而生成。

【0086】3,4-二取代噻吩單體的聚合，首先將3,4-二取代噻吩單體的2及5位溴化，並形成所對應之3,4-二取代噻吩單體的2,5-二溴衍生物而實施。接著在鎳觸媒的存在下進行3,4-二取代噻吩之2,5-二溴衍生物的GRIM(格任亞複分解)聚合，藉此可得到聚合物。此方法記載於例如美國專利第8,865,025號，此等的全體內容係藉由參考而納入於本說明書中。使噻吩單體聚合之其他的已知方法，係有使用2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌(DDQ)般之不含金屬的有機氧化劑，或是例如氯化鐵(III)、氯化鉬(V)及氯化鈮(III)般之過渡金屬鹵化物作為氧化劑所進行之氧化聚合。

【0087】可轉換為金屬鹽，典型而言鈉鹽，並可使用於生成3,4-二取代噻吩單體之具有式： $\text{HO}-[\text{Z}-\text{O}]_p-\text{R}_e$ 或

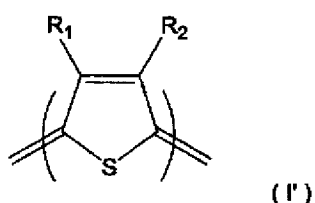
HOR_f之化合物的例子，包含三氟乙醇、乙二醇單己醚(己基溶纖劑)、丙二醇單丁醚(Dowanol PnB)、二乙二醇單乙醚(乙基卡必醇)、二丙二醇正丁醚(Dowanol DPnB)、二乙二醇單苯醚(苯基卡必醇)、乙二醇單丁醚(丁基溶纖劑)、二乙二醇單丁醚(丁基卡必醇)、二丙二醇單甲醚(Dowanol DPM)、二異丁基卡必醇、2-乙基己醇、甲基異丁基卡必醇、乙二醇單苯醚(Dowanol EPh)、丙二醇單丙醚(Dowanol PnP)、丙二醇單苯醚(Dowanol PPh)、二乙二醇單丙醚(丙基卡必醇)、二乙二醇單己醚(己基卡必醇)、2-乙基己基卡必醇、二丙二醇單丙醚(Dowanol DPnP)、三丙二醇單甲醚(Dowanol TPM)、二乙二醇單甲醚(甲基卡必醇)，以及三丙二醇單丁醚(Dowanol TPnB)，但並不限定於此等。

【0088】本發明中，前述磺化共軛聚合物，係藉由還原劑進行處理後使用。

如先前所述，磺化聚噻吩等之磺化共軛聚合物中，於構成此等之重複單位的一部分中，該化學結構有時成為被稱為「醜結構」之氧化型的結構。用語「醜結構」，為相對於用語「類苯(Benzenoid)結構」所使用，相對於含有芳香環之結構的後者，前者意指該芳香環的雙鍵往環外移動(其結果使芳香環消失)，而形成有與殘留於環內之其他雙鍵共軛之2個環外雙鍵之結構。對該業者而言，此等兩結構的關係可從苯醌與氫醌之結構的關係中容易地理解。關於各種磺化共軛聚合物的重複單位之醜結構，對該業者而

言為眾所皆知。作為例子之一，對應於以前述式(I)所表示之磺化聚噻吩的重複單位之醜結構，係如下述式(I')所顯示。

【化12】



[式中， R_1 及 R_2 如式(I)中所定義者]

【0089】此醜結構，係形成因前述摻雜反應所產生且將電荷輸送性賦予至磺化共軛聚合物之稱為「極子結構」及「雙極子結構」之結構的一部分者。此等結構為一般所知。有機EL元件的製作中，「極子結構」及/或「雙極子結構」的導入為必要，實際上，於有機EL元件的製作時，在對由電荷輸送性清漆所形成電荷輸送性薄膜進行燒成處理時，係有意地引起前述摻雜反應以達成此導入。於引起此摻雜反應前之磺化共軛聚合物中含有醜結構者，可考量為磺化共軛聚合物於該製造過程(尤其當中的磺化步驟)中引起與摻雜反應為同等之未意料到的氧化反應之故。

【0090】磺化共軛聚合物所含有之醜結構的量，與磺化共軛聚合物相對於有機溶劑之分散性之間具有相關，醜結構的量增多時，分散性降低。因此，從塗料組成物形成電荷輸送性薄膜後之醜結構的導入雖不產生問題，但當由於前述未意料到的氧化反應而在磺化共軛聚合物中過剩地導入醜結構時，會對塗料組成物的製造帶來阻礙。先前所

述之磺化共軛聚合物相對於有機溶劑之分散性產生變動的原因之一，可考量到藉由前述未意料到的氧化反應而被導入於聚合物之醜結構的量，因應各聚合物之製造條件的差而產生變動之故。

因此，當使用還原劑對磺化共軛聚合物進行還原處理時，即使醜結構過剩地導入於磺化共軛聚合物，亦可藉由還原來減少醜結構，提升磺化共軛聚合物相對於有機溶劑之分散性，所以可穩定地製造能夠賦予優異均質性之電荷輸送性薄膜之良好的塗料組成物。

以上是由本發明者們所首先發現者。

【0091】此還原處理所使用還原劑，只要是可還原醜結構並轉換為非氧化型的結構，亦即前述類苯結構(例如於以前述式(I)所表示之磺化聚噻吩中，將以前述式(I')所表示之醜結構轉換為以前述式(I)所表示之結構)者即可，並無特別限定，較佳例如使用氨水、肼等。還原劑的量，相對於應予處理之磺化共軛聚合物 100重量份，通常為 0.1~10重量份，較佳為 0.5~2重量份。

【0092】還原處理的方法及條件並無特別限制。例如，可藉由在適當溶劑的存在下或非存在下，使磺化共軛聚合物僅接觸於還原劑來進行處理。通常是在 28%氨水中攪拌(例如於室溫下一整夜)磺化共軛聚合物等之相對溫和的條件下進行還原處理，藉此可充分提升磺化共軛聚合物相對於有機溶劑之分散性。

因應必要，例如可在將磺化共軛聚合物轉換為所對應

之銨鹽，例如三烷基銨鹽(磺化聚噻吩胺加成物)後，進行還原處理。

【0093】 藉由此還原處理使磺化共軛聚合物相對於溶劑之分散性產生變化之結果，於處理的開始時未溶解於反應系統之磺化共軛聚合物，有時於處理結束時會溶解。此時，可將磺化共軛聚合物與非相溶性的有機溶劑(當磺化共軛聚合物為磺化聚噻吩時，為丙酮、異丙醇等)添加於反應系統，產生磺化共軛聚合物的沉澱，並藉由過濾等方法來回收磺化共軛聚合物。

【0094】 本發明之塗料組成物，可視情況進一步含有其他電洞載體化合物。

【0095】 選項之電洞載體化合物，例如包含低分子量化合物或高分子量化合物。選項之電洞載體化合物，可為非聚合物或聚合物。非聚合物電洞載體化合物，包含交聯性低分子及未交聯低分子，但並不限定於此等。非聚合物電洞載體化合物，包含N,N'-雙(3-甲基苯基)-N,N'-雙(苯基)聯苯胺(CAS # 65181-78-4)；N,N'-雙(4-甲基苯基)-N,N'-雙(苯基)聯苯胺；N,N'-雙(2-萘基)-N,N'-雙(苯基)聯苯胺(CAS # 139255-17-1)；1,3,5-三(3-甲基二苯基胺基)苯(亦稱為m-MTDAB)；N,N'-雙(1-萘基)-N,N'-雙(苯基)聯苯胺(CAS # 123847-85-8、NPB)；4,4',4''-三(N,N-苯基-3-甲基苯基胺基)三苯基胺(亦稱為m-MTDATA、CAS # 124729-98-2)；4,4', N,N'-二苯基咔唑(亦稱為CBP、CAS # 58328-31-7)；1,3,5-三(二苯基胺基)苯；1,3,5-三(2-(9-乙

基咪唑基-3)乙烯)苯；1,3,5-三[(3-甲基苯基)苯基胺基)苯；1,3-雙(N-咪唑基)苯；1,4-雙(二苯基胺基)苯；4,4'-雙(N-咪唑基)-1,1'-聯苯；4,4'-雙(N-咪唑基)-1,1'-聯苯；4-(二苄基胺基)苯甲醛-N,N-二苯基脞；4-(二乙基胺基)苯甲醛 二苯基脞；4-(二甲基胺基)苯甲醛 二苯基脞；4-(二苯基胺基)苯甲醛 二苯基脞；9-乙基-3-咪唑甲脞 二苯基脞；銅(II)酞菁；N,N'-雙(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基聯苯胺；N,N'-二[(1-萘基)-N,N'-二苯基]-1,1'-聯苯)-4,4'-二胺；N,N'-二苯基-N,N'-二(對甲苯基)苯-1,4-二胺；四-N-苯基聯苯胺；氧鈦基 酞菁；三(對甲苯基)胺；三(4-咪唑-9-基苯基)胺；以及三[4-(二乙基胺基)苯基]胺，但並不限定於此等。

【0096】選項之聚合物電洞載體化合物，包含聚[(9,9-二己基芴基-2,7-二基)-交替-co-(N,N'-雙{對丁基苯基}-1,4-二胺基伸苯)]；聚[(9,9-二辛基芴基-2,7-二基)-交替-co-(N,N'-雙{對丁基苯基}-1,1'-聯苯-4,4'-二胺)]；聚[(9,9-二辛基芴-co-N-(4-丁基苯基)二苯基胺)(亦稱為TFB)以及聚[N,N'-雙(4-丁基苯基)-N,N'-雙(苯基)-聯苯胺)(一般稱為聚-TPD)，但並不限定於此等。

【0097】其他選項之電洞載體化合物，例如記載於2010年11月18日公開之美國專利公開2010/0292399號；於2010年5月6日公開之2010/010900號；以及於2010年5月6日公開之2010/018954號。本說明書所記載之選項之電洞載體化合物，於該領域中為一般所知，且於市面上所販

售。

【0098】含有依循式(I)之重複單位之聚噻吩，可經摻雜或不摻雜。

【0099】某實施樣態中，含有依循式(I)之重複單位之聚噻吩，係藉由摻雜劑所摻雜。摻雜劑，於該領域中為一般所知。例如可參考美國專利第7,070,867號；美國公開2005/0123793號；以及美國公開2004/0113127號。摻雜劑可為離子性化合物。摻雜劑可含有陽離子及陰離子。為了摻雜含有依循式(I)之重複單位之聚噻吩，可使用1種以上的摻雜劑。

【0100】離子性化合物的陽離子，例如可為V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt或Au。

【0101】離子性化合物的陽離子，例如可為金、鋁、銻、鐵及銀離子。

【0102】數項實施樣態中，摻雜劑含有包含烷基、芳基及雜芳基之磺酸酯或羧酸酯。使用於本說明書時，所謂「磺酸酯」，意指 $-\text{SO}_3\text{M}$ 基(在此，M為 H^+ 或鹼金屬離子(例如 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 等)；或是銨(NH_4^+))。使用於本說明書時，所謂「羧酸酯」，意指 $-\text{CO}_2\text{M}$ 基(在此，M為 H^+ 或鹼金屬離子(例如 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 等)；或是銨(NH_4^+))。磺酸酯及羧酸酯摻雜劑的例子，包含苄酸酯化合物、七氟丁酸酯、甲烷磺酸酯、三氟甲烷磺酸酯、對甲苯磺酸酯、五氟丙酸酯，以及聚合物磺酸酯類、含全氟

磺酸酯之離子聚合物類等，但並不限定於此。

【0103】數項實施樣態中，摻雜劑皆可不含磺酸酯或羧酸酯。

【0104】數項實施樣態中，摻雜劑包含磺醯基醯亞胺(例如雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺等)；銻酸酯(例如六氟銻酸酯等)；砷酸酯(例如六氟砷酸酯等)；磷化合物(例如六氟磷酸酯等)；以及硼酸酯(例如四氟硼酸酯、四芳基硼酸酯、三氟硼酸酯等)。四芳基硼酸酯類的例子，包含四(五氟苯基)硼酸酯(TPFB)般之鹵化四芳基硼酸酯類，但並不限定於此等。三氟硼酸酯類的例子，包含(2-硝基苯基)三氟硼酸酯、苯并呋喃-5-三氟硼酸酯、嘓啶-5-三氟硼酸酯、吡啶-3-三氟硼酸酯，以及2,5-二甲基噻吩-3-三氟硼酸酯，但並不限定於此等。

【0105】如本說明書中所揭示，聚噻吩可藉由摻雜劑所摻雜。摻雜劑，例如可為藉由接受與共軛聚合物之例如1個以上的電子移動反應而生成經摻雜之聚噻吩之材料。摻雜劑，可選擇能夠提供適當的電荷均衡之相對陰離子者。反應，如該領域中為一般所知者般，可藉由聚噻吩與摻雜劑之混合而引起。例如，摻雜劑可從聚合物中接受往陽離子-陰離子摻雜劑(金屬鹽等)的自發電子移動，並以陰離子聚集之該氧化型的形態使共軛聚合物與游離金屬一同殘留。例如可參考Lebedev等之Chem. Mater., 1998, 10, 156-163。如本說明書中所揭示，聚噻吩及摻雜劑，有時會稱為藉由反應而生成經摻雜之聚合物之成分。摻雜反

應，可為生成電荷載體之電荷移動反應，此反應可為可逆或不可逆。數項實施樣態中，銀離子可接受往銀離子及經摻雜之聚合物或來自此等之電子移動。

【0106】於最終調配物中，組成物可與原先成分的組合明顯地不同(亦即聚噻吩及/或摻雜劑以與混合前相同之形態存在於或不存在於最終組成物)。

【0107】數項實施樣態中，可從摻雜製程中去除反應副產物。例如，如銀般之金屬可藉由過濾來去除。

【0108】例如，為了去除鹵素及金屬，可將材料精製。鹵素，例如包含氯化物、溴化物及碘化物。金屬，例如包含摻雜劑的陽離子(包含摻雜劑之陰離子的還原型)，或從觸媒或起始劑殘留物所殘留之金屬。金屬，例如包含銀、鎳及鎂。量，例如未達100ppm，或未達10ppm，或未達1ppm。

【0109】包含銀含量之金屬含量，尤其在超過50ppm之濃度中，可藉由ICP-MS來測定。

【0110】某實施樣態中，當聚噻吩可藉由摻雜劑所摻雜時，藉由混合聚噻吩與摻雜劑，來形成經摻雜之聚合物組成物。混合，可使用一般該業者所知的任意方法來達成。例如，可將含有聚噻吩之溶液與含有摻雜劑之其他溶液混合。溶解聚噻吩及摻雜劑時所使用之溶劑，可為1種以上之本說明書所記載之溶劑。反應，如該領域中一般所知者，可藉由聚噻吩與摻雜劑之混合來引起。所產生之經摻雜之聚噻吩組成物，依據組成物，包含約40重量%~75

重量%的聚合物及約25重量%~55重量%的摻雜劑。其他實施樣態中，經摻雜之聚噻吩組成物，依據組成物，包含約50重量%~65重量%的聚噻吩及約35重量%~50重量%的摻雜劑。典型而言，聚噻吩的重量較摻雜劑的重量大。典型而言，摻雜劑可為約 $0.25 \sim 0.5 \frac{m}{ru}$ 的量之四(五氟苯基)硼酸銀般之銀鹽(在此， m 為銀鹽的莫耳量， ru 為聚合物重複單位的莫耳量)。

【0111】 經摻雜之聚噻吩，可藉由一般該業者所知的方法(例如藉由溶劑的旋轉蒸發等)來單離，而得到乾燥或實質乾燥材料(粉末等)。殘留溶劑的量，依據乾燥或實質乾燥材料，例如為10重量%以下，或5重量%以下，或1重量%以下。乾燥或實質乾燥粉末，可再分散或再溶解於1種以上的新溶劑。

【0112】 本發明之塗料組成物，含有1種以上的胺化合物。

本發明之塗料組成物之適合使用的胺化合物，包含乙醇胺類及烷基胺類，但並不限定於此。

【0113】 適當之乙醇胺類的例子，包含二甲基乙醇胺 $[(CH_3)_2NCH_2CH_2OH]$ 、三乙醇胺 $[N(CH_2CH_2OH)_3]$ ，以及N-三級丁基二乙醇胺 $[t-C_4H_9N(CH_2CH_2OH)_2]$ 。

【0114】 烷基胺類，包含一級、二級及三級烷基胺類。一級烷基胺類的例子，例如包含乙基胺 $[C_2H_5NH_2]$ 、正丁基胺 $[C_4H_9NH_2]$ 、三級丁基胺 $[C_4H_9NH_2]$ 、正己基胺 $[C_6H_{13}NH_2]$ 、2-乙基己基胺 $[C_8H_{17}NH_2]$ 、正癸基胺

[$C_{10}H_{21}NH_2$]及乙二胺 [$H_2NCH_2CH_2NH_2$]。二級烷基胺類，例如包含二乙基胺 [$(C_2H_5)_2NH$]、二(正丙基胺) [($n-C_3H_9$) $_2NH$]、二(異丙基胺) [($i-C_3H_9$) $_2NH$]及二甲基乙二胺 [$CH_3NHCH_2CH_2NHCH_3$]。三級烷基胺類，例如包含三甲基胺 [$(CH_3)_3N$]、三乙基胺 [$(C_2H_5)_3N$]、三(正丁基胺) [(C_4H_9) $_3N$]及四甲基乙二胺 [(CH_3) $_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$]。

【0115】 某實施樣態中，胺化合物為三級烷基胺。某實施樣態中，胺化合物為三乙基胺。

【0116】 某實施樣態中，胺化合物為三級烷基胺化合物與三級烷基胺化合物以外的胺化合物之混合物。某實施樣態中，三級烷基胺化合物以外的胺化合物為一級烷基胺化合物。該一級烷基胺化合物，較佳為2-乙基己基胺或正丁基胺，尤佳為2-乙基己基胺。

【0117】 胺化合物的量，可作為相對於塗料組成物的總量之重量百分率來調節及測定。某實施樣態中，胺化合物的量，相對於塗料組成物的總量，至少為0.01重量%，至少為0.10重量%，至少為1.00重量%，至少為1.50重量%，或至少為2.00重量%。某實施樣態中，胺化合物的量，相對於塗料組成物的總量，約0.01~約2.00重量%，典型而言約0.05~約1.50重量%，更典型而言約0.1~約1.00重量%。此胺化合物的至少一部分，可以與磺化共軛聚合物之銨鹽，例如三烷基銨鹽(磺化聚噻吩胺加成物)的形態存在。

【0118】 此胺化合物，通常是在調製最終的塗料組成

物時添加，但亦可在此之前的時點中預先添加。例如，如先前所述，將胺化合物添加於磺化共軛聚合物以轉換為所對應之銨鹽，例如三烷基銨鹽(磺化聚噻吩胺加成物)後，進行還原處理，或是將胺化合物(例如三乙基胺)添加於經還原處理後之磺化共軛聚合物的溶液，使磺化共軛聚合物作為銨鹽(例如三乙基銨鹽)以粉末的形態沉澱而回收。

此處理方法並無特別限定，例如可採用將水及三乙基胺加入於經還原處理後之磺化聚噻吩使其溶解，並在加熱下(例如60°C)攪拌此之後，將異丙醇及丙酮添加於所得到之溶液，產生磺化共軛聚合物之三乙基銨鹽的沉澱物，並將此過濾及回收等方法。

【0119】 本發明之塗料組成物，可視情況含有1種以上的金屬氧化物奈米粒子。

【0120】 本說明書中所謂「半金屬」，意指具有金屬與非金屬之化學及/或物理性質之中間或混合物的性質之元素。本說明書中所謂「半金屬」，意指硼(B)、矽(Si)、鍺(Ge)、砷(As)、銻(Sb)及碲(Te)。

本說明書中所謂「金屬氧化物」，意指錫(Sn)、鈦(Ti)、鋁(Al)、鋯(Zr)、鋅(Zn)、鈮(Nb)、鉭(Ta)及鎢(W)等之金屬以及上述半金屬中，1種或2種以上的組合之氧化物。

【0121】 使用於本說明書時，「奈米粒子」之用語，意指奈米等級的粒子，該一次粒子的平均徑，典型而言為500nm以下。一次粒子的平均徑，例如可應用從穿透型電

子顯微鏡法(TEM)，或是依據BET法之比表面積中來換算之方法等。

【0122】依據TEM之粒徑的測定法中，可藉由在應用影像處理軟體處理奈米粒子的投影影像後，求取面積等效徑(此係定義為具有與奈米粒子相同面積之圓的直徑)之方法，來測定粒徑。典型而言，可使用TEM(例如穿透型電子顯微鏡HT7700(可從Hitachi Hi-Technologies股份有限公司取得))與一同提供之TEM的製造販售來源所製作之影像處理軟體，進行前述投影影像的處理。平均粒徑，可作為圓等效徑的數量平均來求取。

【0123】本說明書所記載之金屬氧化物奈米粒子之一次粒子的平均粒徑，為500nm以下；250nm以下；100nm以下；或50nm以下；或25nm以下。典型而言，金屬氧化物奈米粒子具有約1nm~約100nm，更典型而言具有約2nm~約30nm的數量平均粒徑。

【0124】本發明之適合使用的金屬氧化物奈米粒子，可列舉出硼(B)、矽(Si)、鍺(Ge)、砷(As)、銻(Sb)、碲(Te)、錫(Sn)、鈦(Ti)、鋁(Al)、鋯(Zr)、鋅(Zn)、鈮(Nb)、鉭(Ta)及鎢(W)等之氧化物，或含有此等之混合氧化物。適當的金屬氧化物奈米粒子之非限定性的特定例子，包含含有 B_2O_3 、 B_2O 、 SiO_2 、 SiO 、 GeO_2 、 GeO 、 As_2O_4 、 As_2O_3 、 As_2O_5 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_5 、 TeO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 及此等之混合物之奈米粒子，但並不限定於此等。

【0125】某實施樣態中，本發明之塗料組成物，包含含有 B_2O_3 、 B_2O 、 SiO_2 、 SiO 、 GeO_2 、 GeO 、 As_2O_4 、 As_2O_3 、 As_2O_5 、 SnO_2 、 SnO 、 Sb_2O_3 、 TeO_2 或此等之混合物之1種以上的金屬氧化物奈米粒子。

【0126】某實施樣態中，本發明之塗料組成物，包含含有 SiO_2 之1種以上的金屬氧化物奈米粒子。

【0127】金屬氧化物奈米粒子，可含有1種以上的有機封端基。此有機封端基可為反應性或非反應性。反應性有機封端基，例如為可在UV射線或自由基起始劑的存在下交聯之有機封端基。

【0128】某實施樣態中，金屬氧化物奈米粒子含有1種以上的有機封端基。

【0129】適當之金屬氧化物奈米粒子的例子，包含 Nissan Chemical以ORGANOSILICASOL(商標)所販售之可應用作為各種溶劑(例如丁酮、甲基異丁酮、N,N-二甲基乙醯胺、乙二醇、異丙醇、甲醇、乙二醇單丙醚及丙二醇單甲醚乙酸酯等)中的分散液之 SiO_2 奈米粒子。

【0130】於本說明書所記載之塗料組成物中所使用之金屬氧化物奈米粒子的量，可作為相對於金屬氧化物奈米粒子與摻雜或未摻雜的聚噻吩之合計重量之重量百分率來調節及測定。某實施樣態中，金屬氧化物奈米粒子的量，相對於金屬氧化物奈米粒子與摻雜或未摻雜的聚噻吩之合計重量，為1重量%~98重量%，典型而言約2重量%~約95重量%，更典型而言約5重量%~約90重量%，更典型而言

約10重量%~約90重量%。某實施樣態中，金屬氧化物奈米粒子的量，相對於金屬氧化物奈米粒子與摻雜或未摻雜的聚噻吩之合計重量，約為20重量%~98重量%，典型而言約25重量%~約95重量%。

【0131】本發明之塗料組成物，可視情況進一步含有為人所知於電洞注入層(HIL)或電洞輸送層(HTL)中為有用之1種以上的基質化合物。

【0132】選項之基質化合物，可為低分子量或高分子量化合物，且與本說明書所記載之聚噻吩不同。基質化合物，例如為與聚噻吩不同之合成聚合物。例如可參考於2006年8月10日公開之美國專利公開2006/0175582號。合成聚合物，例如可含有碳基本骨架。數項實施樣態中，合成聚合物具有含有氧原子或氮原子之至少1個聚合物側基。合成聚合物，可為路易斯鹼。典型而言，合成聚合物含有碳基本骨架且具有超過25°C之玻璃轉移點。此外，合成聚合物亦可為具有25°C以下的玻璃轉移點及/或超過25°C之熔點之半結晶性或結晶性聚合物。合成聚合物，可含有1種以上的酸性基，例如磺酸基。

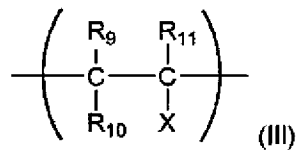
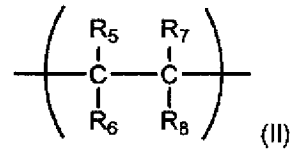
【0133】某實施樣態中，合成聚合物係包含含有藉由至少1個氟原子及至少1個磺酸(-SO₃H)殘餘基所取代之至少1個烷基或烷氧基，且可視情況藉由至少1個醚鍵結(-O-)基所中斷之烷基或烷氧基之含有1個以上的循環單位之聚合物酸。

【0134】某實施樣態中，聚合物酸含有依循式(II)之

重複單位以及依循式(III)之重複單位。

【0135】

【化13】



[式中，各 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 及 R_{11} 獨立地為H、鹵素、氟烷基或全氟烷基；X為 $-[OC(R_hR_i)-C(R_jR_k)]_q-O-[CR_1R_m]_z-SO_3H$ ，各 R_h 、 R_i 、 R_j 、 R_k 、 R_1 及 R_m 獨立地為H、鹵素、氟烷基或全氟烷基；q為0~10；z為1~5]

【0136】 某實施樣態中，各 R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 獨立地為Cl或F。某實施樣態中，各 R_5 、 R_7 及 R_8 為F， R_6 為Cl。某實施樣態中，各 R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 為F。

【0137】 某實施樣態中，各 R_9 、 R_{10} 及 R_{11} 為F。

【0138】 某實施樣態中，各 R_h 、 R_i 、 R_j 、 R_k 、 R_1 及 R_m 獨立地為F、 (C_1-C_8) 氟烷基或 (C_1-C_8) 全氟烷基。

【0139】 某實施樣態中，各 R_1 及 R_m 為F；q為0；z為2。

【0140】 某實施樣態中，各 R_5 、 R_7 及 R_8 為F， R_6 為Cl；各 R_1 及 R_m 為F；q為0；z為2。

【0141】 某實施樣態中，各 R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 為F；各

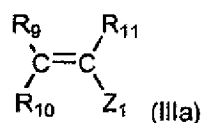
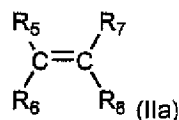
R_1 及 R_m 為 F； q 為 0； z 為 2。

【0142】依循式(II)之重複單位的數目(「 n 」)相對於依循式(III)之重複單位的數目(「 m 」)之比並無特別限定。 $n:m$ 比，典型而言為 $9:1 \sim 1:9$ ，更典型而言 $8:2 \sim 2:8$ 。某實施樣態中， $n:m$ 比為 $9:1$ 。某實施樣態中， $n:m$ 比為 $8:2$ 。

【0143】本發明之適合使用的聚合物酸，可使用該業者一般所知的方法來合成，或是從商業供給來源中得到。例如，含有依循式(II)之重複單位以及依循式(III)之重複單位之聚合物，可藉由一般所知的聚合方法，將以式(IIa)所表示之單體與以式(IIIa)所表示之單體共聚合：

【0144】

【化14】



[式中， Z_1 為 $-[OC(R_h R_i)-C(R_j R_k)]_q-O-[CR_1 R_m]_z-SO_2 F$ ， R_h 、 R_i 、 R_j 、 R_k 、 R_1 及 R_m 、 q 及 z 與本說明書中同義]

接著藉由氟化磺醯基的水解來轉換為磺酸基而製造。

【0145】例如，四氟乙烯(TFE)或氯三氟乙烯(CTFE)，可與含有磺酸的前驅物基之1種以上的氟化單體(例如 $F_2 C=CF-O-CF_2-CF_2-SO_2 F$ ；

$F_2 C=CF-[O-CF_2-CR_{12} F-O]_q-CF_2-CF_2-SO_2 F$ (在此， R_{12} 為 F 或

CF_3 ， q 為 1~10)； $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ ；以及 $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{OCF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ 等)共聚合。

【0146】聚合物酸的當量，係定義為聚合物酸中所存在之酸基的每1莫耳之聚合物酸的質量(公克)。聚合物酸的當量，約400~約15,000g聚合物/mol酸，典型而言約500~約10,000g聚合物/mol酸，更典型而言約500~8,000g聚合物/mol酸，更典型而言約500~2,000g聚合物/mol酸，更典型而言約600~約1,700g聚合物/mol酸。

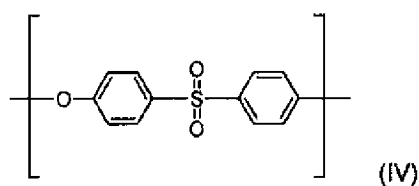
【0147】此聚合物酸，例如有由E. I. DuPont以商品名稱NAFION(註冊商標)所販售者，由Solvay Specialty Polymers以商品名稱AQUIVION(註冊商標)所販售者，或是由Asahi Glass Co.以商品名稱FLEMION(註冊商標)所販售者。

【0148】某實施樣態中，合成聚合物為包含含有至少1個磺酸($-\text{SO}_3\text{H}$)殘餘基之1個以上的重複單位之聚醚磺。

【0149】某實施樣態中，聚醚磺含有依循式(IV)之重複單位，以及選自由依循式(V)之重複單位及依循式(VI)之重複單位所組成之群組之重複單位。

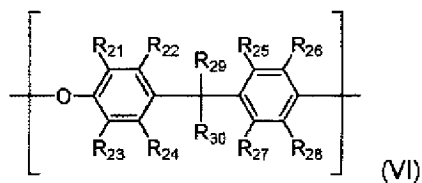
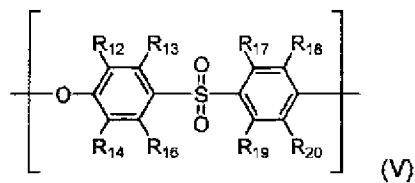
【0150】

【化15】



【0151】

【化16】



[式中， $\text{R}_{12} \sim \text{R}_{20}$ 分別獨立地為H、鹵素、烷基或 SO_3H ，惟 $\text{R}_{12} \sim \text{R}_{20}$ 的至少1個為 SO_3H ； $\text{R}_{21} \sim \text{R}_{28}$ 分別獨立地為H、鹵素、烷基或 SO_3H ，惟 $\text{R}_{21} \sim \text{R}_{28}$ 的至少1個為 SO_3H ， R_{29} 及 R_{30} 分別為H或烷基]

【0152】某實施樣態中， R_{29} 及 R_{30} 分別為烷基。某實施樣態中， R_{29} 及 R_{30} 分別為甲基。

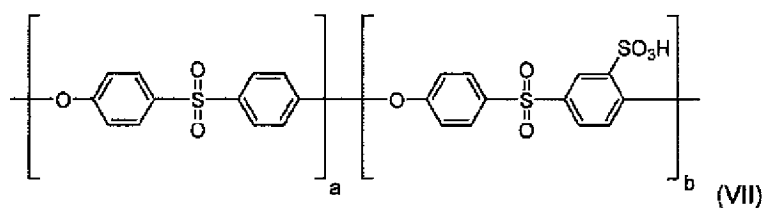
【0153】某實施樣態中， $\text{R}_{12} \sim \text{R}_{17}$ 、 R_{19} 及 R_{20} 分別為H， R_{18} 為 SO_3H 。

【0154】某實施樣態中， $\text{R}_{21} \sim \text{R}_{25}$ 、 R_{27} 及 R_{28} 分別為H， R_{26} 為 SO_3H 。

【0155】某實施樣態中，聚醚磺係以式(VII)所表示。

【0156】

【化17】



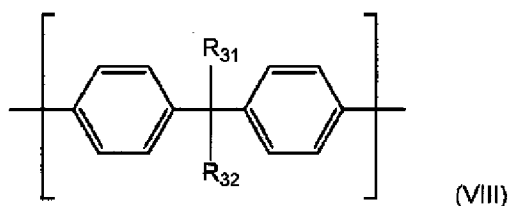
[式中， a 為0.7~0.9， b 為0.1~0.3]

【0157】聚醚砵可經磺化或不磺化，且可進一步含有其他重複單位。

【0158】例如，聚醚砵可含有以式(VIII)所表示之重複單位。

【0159】

【化18】

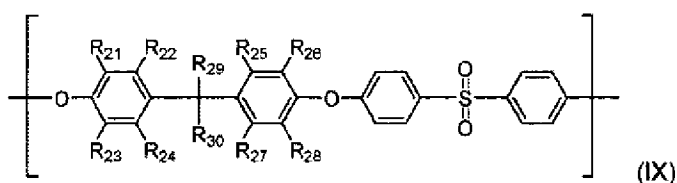


[式中， R_{31} 及 R_{32} 分別獨立地為H或烷基]

【0160】本說明書所記載之任意2個以上的重複單位，可成為一體而形成重複單位，且聚醚砵可含有此重複單位。例如，依循式(IV)之重複單位，可與依循式(VI)之重複單位結合而賦予依循式(IX)之重複單位。

【0161】

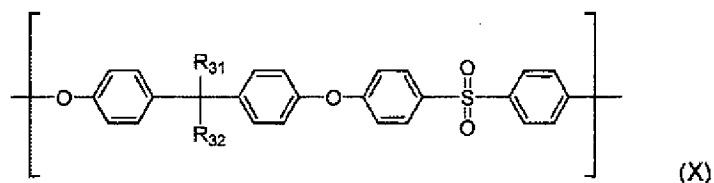
【化19】



【0162】同樣地，例如依循式(IV)之重複單位，可與依循式(VIII)之重複單位結合而賦予依循式(X)之重複單位。

【0163】

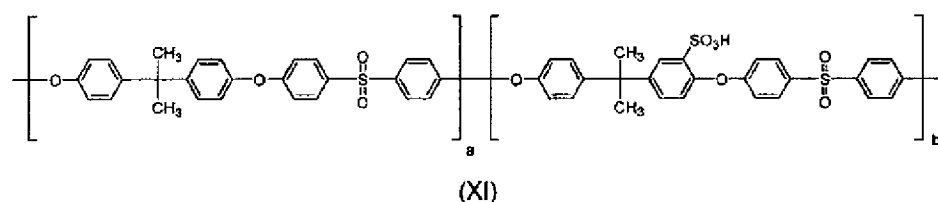
【化20】



【0164】某實施樣態中，聚醚磺係以式(XI)所表示。

【0165】

【化21】



[式中，a為0.7~0.9，b為0.1~0.3]

【0166】包含含有至少1個磺酸(-SO₃H)殘餘基之1個以上的重複單位之聚醚磺，市面上有販售，例如，磺化聚醚磺係有由Konishi Chemical Ind. Co., Ltd.以S-PES所販售者。

【0167】選項之基質化合物，可為平坦化劑。基質化合物或平坦化劑，例如可由有機聚合物(例如聚(苯乙烯)或聚(苯乙烯)衍生物；聚(乙酸乙烯酯)或該衍生物；聚(乙二醇)或該衍生物；聚(乙烯-co-乙酸乙烯酯)；聚(吡咯啉酮)或該衍生物(例如聚(1-乙烯基吡咯啉酮-co-乙酸乙烯酯))；聚(乙烯基吡啶)或該衍生物；聚(甲基丙烯酸甲酯)或該衍生物；聚(丙烯酸丁酯)；聚(芳基醚酮)；聚(芳基磺)；聚(酯)或該衍生物；或此等之組合等)般之聚合物或低聚物所構成者。

【0168】某實施樣態中，基質化合物為聚(苯乙烯)或聚(苯乙烯)衍生物。

【0169】某實施樣態中，基質化合物為聚(4-羥基苯乙烯)。

【0170】選項之基質化合物或平坦化劑，例如可由至少1種半導體基質成分所構成。此半導體基質成分，係與本說明書所記載之聚噻吩不同。半導體基質成分，典型而言可為由主鏈及/或側鏈含有電洞輸送單位之重複單位所構成之半導體低分子或半導體聚合物。半導體基質成分可為中性型或經摻雜，典型而言，相對於有機溶劑(例如甲苯、三氯甲烷、乙腈、環己酮、甲氧苯、氯苯、鄰二氯苯、苯甲酸乙酯及此等之混合物等)為可溶性及/或分散性。

【0171】選項之基質化合物的量，可作為相對於摻雜或未摻雜之聚噻吩的量之重量百分率來調節及測定。某實施樣態中，選項之基質化合物的量，相對於摻雜或未摻雜之聚噻吩的量，為0~約99.5重量%，典型而言約10重量%~約98重量%，更典型而言約20重量%~約95重量%，更典型而言約25重量%~約45重量%。於0重量%之實施樣態中，於此塗料組成物中不具有基質化合物。

【0172】本發明之塗料組成物中所使用之液體擔體，含有1種以上的有機溶劑。某實施樣態中，塗料組成物本質上由1種以上有機溶劑的所構成，或由此所構成。液體擔體，可為有機溶劑，或是含有適應於與如陽極或發光層

般之裝置中的其他層之使用及加工之2種以上的有機溶劑之溶劑混合物。

【0173】液體擔體之適合使用的有機溶劑，包含脂肪族及芳香族酮類、二甲基亞砜(DMSO)及2,3,4,5-四氫噁吩-1,1-二氧化物(四亞甲砜；環丁砜)般之有機硫溶劑；四氫呋喃(THF)、四氫吡喃(THP)、四甲基脲(TMU)、N,N'-二甲基丙烯脲、烷基化苯類(二甲苯及該異構物等)、鹵化苯類、N-甲基吡咯啉酮(NMP)、二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基乙醯胺(DMAc)、二氯甲烷、乙腈、二噁烷類、乙酸乙酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸甲酯、碳酸二甲酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、3-甲氧基丙腈、3-乙氧基丙腈或此等之組合，但並不限定於此等。

【0174】脂肪族及芳香族酮類，包含丙酮、丙酮基丙酮、丁酮(MEK)、甲基異丁酮、甲基異丁烯酮、2-己酮、2-戊酮、苯乙酮、乙基苯酮、環己酮及環戊酮，但並不限定於此等。數項實施樣態中，係避免如環己酮、丁酮及丙酮般之在相對於酮位於 α 位之碳上具有質子之酮類。

【0175】亦可考量將聚噁吩完全或部分地可溶化，或是使聚噁吩聚合物膨潤之其他有機溶劑。此其他溶劑，為了調節如濕潤性、黏度、形態控制般之塗料特性，可以種種的量含有於液體擔體。液體擔體，可進一步含有作用為聚噁吩聚合物的非溶劑之1種以上的有機溶劑。

【0176】本發明之適合使用的其他有機溶劑，包含醚，例如甲氧苯、乙氧苯、二甲氧苯及二醇二醚(二醇二

醚類)，例如乙二醇二醚(1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷及1,2-二丁氧基乙烷等)；二乙二醇二醚(二乙二醇二甲醚及二乙二醇二乙醚等)；丙二醇二醚(丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚及丙二醇二丁醚等)；二丙二醇二醚(二丙二醇二甲醚、二丙二醇二乙醚及二丙二醇二丁醚等)；以及本說明書中所提及之乙二醇及丙二醇醚之更高階的類似物(亦即三-及四-類似物，例如三乙二醇二甲醚、三乙二醇丁基甲醚、四乙二醇二甲醚等)。

【0177】亦可考量乙二醇單醚乙酸酯及丙二醇單醚乙酸酯等(二醇酯醚類)之另外的溶劑，在此，醚例如可選自甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、二級丁基、三級丁基及環己基。此外，包含上述表列之更高階的二醇醚類似物(二-、三-及四-等)。

該例並無限定，包含丙二醇甲醚乙酸酯、2-乙氧基乙基乙酸酯、2-丁氧基乙基乙酸酯、乙二醇單甲醚乙酸酯、二乙二醇單甲醚乙酸酯。

【0178】可考量乙二醇二乙酸酯等(二醇二酯類)之另外的溶劑，此外，包含更高階的二醇醚類似物(二-、三-及四-等)。

該例並無限定，包含乙二醇二乙酸酯、三乙二醇二乙酸酯、丙二醇二乙酸酯。

【0179】例如甲醇、乙醇、三氟乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、三級丁醇以及烷二醇單醚(二醇單醚類)等之醇，亦可考量於液體擔體中的使用。較佳之二醇單醚類的

例子並無限定，包含乙二醇單丙醚、乙二醇單己醚(己基溶纖劑)、丙二醇單丁醚(Dowanol PnB)、二乙二醇單乙醚(乙基卡必醇)、二丙二醇正丁醚(Dowanol DPnB)、乙二醇單丁醚(丁基溶纖劑)、二乙二醇單丁醚(丁基卡必醇)、二丙二醇單甲醚(Dowanol DPM)、二異丁基卡必醇、2-乙基己醇、甲基異丁基卡必醇、丙二醇單丙醚(Dowanol PnP)、二乙二醇單丙醚(丙基卡必醇)、二乙二醇單己醚(己基卡必醇)、2-乙基己基卡必醇、二丙二醇單丙醚(Dowanol DPnP)、三丙二醇單甲醚(Dowanol TPM)、二乙二醇單甲醚(甲基卡必醇)以及三丙二醇單丁醚(Dowanol TPnB)。

【0180】如本說明書所揭示般，本說明書所揭示之有機溶劑，為了改善例如基板濕潤性、溶劑去除的容易性、黏性、表面張力及射出性等之塗料特性，可以種種比率使用於液體擔體中。

【0181】數項實施樣態中，非質子非極性溶劑的使用，可提供能夠延長具備對質子具感測性之放射技術之裝置(例如PHOLED等)的壽命之追加性利益。

【0182】某實施樣態中，液體擔體包含二甲基亞砷、乙二醇(二醇類)、四甲基脲或此等之混合物。

較佳之二醇類的例子並無限定，可列舉出乙二醇、二乙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、丙二醇、三乙二醇等。

【0183】將上述二醇二醚類、二醇酯醚類、二醇二酯類、二醇單醚類及二醇類等，總稱為「二醇系溶劑」。亦

即，本發明中所謂「二醇系溶劑」，為以式 $R^1-O-(R-O)_n-R^2$ (式中，各R分別獨立地為直鏈狀 C_2-C_4 非取代伸烷基， R^1 及 R^2 分別獨立地為氫原子、直鏈狀、分枝狀或環狀 C_1-C_8 非取代烷基或是直鏈狀或分枝狀 C_1-C_8 非取代脂肪族醯基，n為1~6的整數)所表示之不具有1種以上的芳香族結構之有機溶劑。前述R，特佳為 C_2 或 C_3 非取代伸烷基。此外，前述n特佳為1~4的整數。前述烷基，較佳為直鏈狀、分枝狀或環狀 C_1-C_6 非取代烷基，尤佳為直鏈狀 C_1-C_4 非取代烷基，特佳為甲基及正丁基。前述醯基，較佳為直鏈狀或分枝狀 C_2-C_6 非取代脂肪族醯基，尤佳為直鏈狀 C_2-C_4 非取代醯基，特佳為乙醯基及丙醯基。此二醇系溶劑，例如包含以下溶劑。

- 乙二醇、丙二醇或該低聚物(2聚物~4聚物，例如二乙二醇)之二醇類

- 前述二醇類的單烷醚之二醇單醚類
- 前述二醇類的二烷醚之二醇二醚類
- 前述二醇類的脂肪族羧酸單酯之二醇單酯類
- 前述二醇類的脂肪族羧酸二酯之二醇二酯類
- 前述二醇單醚類的脂肪族羧酸單酯之二醇酯醚類

考量到噴墨法之塗佈性，較佳係使用含有二醇系溶劑之液體擔體。

於之後的記載中，對照前述二醇系溶劑及不與此相當之有機溶劑，簡便上將前者顯示為(A)，將後者顯示為(B)。

某實施樣態中，液體擔體為由1種以上的二醇系溶劑(A)所構成之液體擔體。

某實施樣態中，液體擔體為含有1種以上的二醇系溶劑(A)與扣除二醇系溶劑之1種以上的有機溶劑(B)之液體擔體。

【0184】前述二醇系溶劑(A)，較佳可列舉出二醇二醚類、二醇單醚類或二醇類，亦可混合此等。該例並無限定，可列舉出混合二醇二醚類與二醇類者。具體例可列舉出上述二醇二醚類及二醇類的具體例，較佳者，二醇二醚類可列舉出三乙二醇二甲醚、三乙二醇丁基甲醚，二醇類可列舉出乙二醇、二乙二醇。

前述有機溶劑(B)，較佳可列舉出腈類、醇類、芳香族醚類、芳香族烴類。

該例並無限定，腈類可列舉出甲氧基丙腈、乙氧基丙腈，醇類可列舉出苄醇、2-(苄氧基)乙醇，芳香族醚類可列舉出甲基甲氧苯、二甲基甲氧苯、乙基甲氧苯、丁基苯醚、丁基甲氧苯、戊基甲氧苯、己基甲氧苯、庚基甲氧苯、辛基甲氧苯、苯氧基甲苯，芳香族烴類可列舉出戊基苯、己基苯、庚基苯、辛基苯、壬基苯、環己基苯或四氫萘。

此等當中，尤佳為醇類，醇類當中，尤佳為2-(苄氧基)乙醇。

使用金屬氧化物奈米粒子時，藉由將有機溶劑(B)添加於二醇系溶劑(A)，於藉由噴墨法塗佈來成膜時，可在

保持塗料固體成分的溶解性下適當地控制金屬氧化物奈米粒子的凝聚，而形成更平坦的膜。

【0185】將有機溶劑(B)添加於二醇系溶劑(A)時，前述二醇系溶劑(A)的含量：wtA(重量)與前述有機溶劑(B)的含量(重量)：wtB(重量)，較佳係滿足式(1-1)，尤佳滿足式(1-2)，最佳滿足式(1-3)。

$$0.05 \leq \text{wtB} / (\text{wtA} + \text{wtB}) \leq 0.50 \quad (1-1)$$

$$0.10 \leq \text{wtB} / (\text{wtA} + \text{wtB}) \leq 0.40 \quad (1-2)$$

$$0.15 \leq \text{wtB} / (\text{wtA} + \text{wtB}) \leq 0.30 \quad (1-3)$$

(於本發明之組成物中含有2種以上的二醇系溶劑(A)時，wtA表示二醇系溶劑(A)的合計含量(重量)，含有2種以上的有機溶劑(B)時，wtB表示有機溶劑(B)的合計含量(重量))

【0186】本發明之塗料組成物中之液體擔體的量，相對於塗料組成物的總量，約50重量%~約99重量%，典型而言約75重量%~約98重量%，更典型而言約90重量%~約95重量%。

【0187】本發明之塗料組成物中的全體固體成分(%TS)，相對於塗料組成物的總量，約0.1重量%~約50重量%，典型而言約0.3重量%~約40重量%，更典型而言約0.5重量%~約15重量%，更典型而言約1重量%~約5重量%。

【0188】本說明書所記載之塗料組成物，可藉由一般該業者所知之任意的適當方法來調製。例如於一項方法

中，最初的水性混合物，可藉由將本說明書所記載之聚噻吩的水性分散液，與聚合物酸的水性分散液，視需要之其他基質化合物，以及視需要之追加的溶劑混合而調製。混合物中之含有水之溶劑，典型而言是藉由蒸發而去除。將所生成之乾燥生成物溶解或分散於二甲基亞砷般之1種以上的有機溶劑，並於加壓下進行過濾而生成非水性混合物。可視情況將胺化合物加入於此非水性混合物。接著將此非水性混合物與金屬氧化物奈米粒子的非水性分散液混合，藉此生成最終的非水系塗料組成物。

【0189】於其他方法中，本說明書所記載之塗料組成物可從儲備溶液中調製。例如，本說明書所記載之聚噻吩的儲備溶液，可從水性分散液中，以乾燥狀態，典型而言為藉由蒸發將聚噻吩單離出而調製。經乾燥之聚噻吩，接著與1種以上的有機溶劑，以及視情況之胺化合物摻合。視需要，本說明書所記載之聚合物酸的儲備溶液可從水性分散液中，以乾燥狀態，典型而言為藉由蒸發將聚合物酸單離出而調製。經乾燥之聚合物酸，接著與1種以上的有機溶劑摻合。其他選項之基質材料的儲備溶液，可同樣地製造。金屬氧化物奈米粒子的儲備溶液，例如可藉由將市售的分散液，以1種以上的有機溶劑且為可與市售的分散液所含有之溶劑(單數或複數種)為相同或不同之有機溶劑來稀釋而製造。接著藉由摻合各儲備溶液的期望量而形成本發明之塗料組成物。

【0190】於另外的方法中，本說明書所記載之塗料組

成物，係如本說明書所記載般之以乾燥狀態來單離出各種成分，但亦可摻合乾燥狀態的成分，接著溶解於1種以上的有機溶劑以提供NQ塗料組成物，來取代儲備溶液的調製而藉此調製出。

【0191】本發明之塗料組成物，可作為基板上的薄膜來進行澆鑄及回火。

【0192】因此，本發明係關於一種電洞輸送薄膜的形成方法，其係包含：

- 1)以本說明書所揭示之塗料組成物來塗佈基板；以及
- 2)藉由對基板上的塗層進行回火而形成電洞輸送薄膜之方法。

【0193】基板上之塗料組成物的塗層，例如可藉由旋轉澆鑄、旋轉塗佈、浸漬澆鑄、浸漬塗佈、狹縫壓模塗佈、噴墨印刷、凹版塗佈、刮刀塗佈法，以及例如包含用以製作有機電子裝置之該領域一般所知的任意其他方法之該領域中一般所知的方法來執行。

【0194】基板可為可撓性或剛性，有機或無機。適當的基板化合物，例如包含玻璃(例如包含顯示器玻璃)、陶瓷、金屬及塑膠薄膜。

【0195】使用於本說明書時，「回火」之用語，意指用以在本發明之塗料組成物上所塗佈之基板上形成硬化層，典型而言為形成薄膜之任意的一般製程。一般的回火製程，為一般該業者所知者。典型而言，係從經塗料組成物所塗佈後之基板中去除溶劑。溶劑的去除，例如在未達

大氣壓的壓力下對塗佈後之基板進行，且/或將層合於基板之塗層加熱至某溫度(回火溫度)為止，將此溫度維持某期間(回火時間)，然後將所產生之層，典型而言為薄膜，緩慢地冷卻至室溫而達成。

【0196】 回火的步驟，可藉由使用一般該業者所知的任意方法來加熱經塗料組成物所塗佈後之基板，例如於烤爐中或加熱板上加熱而執行。回火可在惰性氣體環境，例如氮氣環境或稀有氣體(例如氬氣等)環境下執行。回火亦可在空氣環境下執行。

【0197】 某實施樣態中，回火溫度約 25°C ~約 350°C ，典型而言為 150°C ~約 325°C ，更典型而言約 200°C ~約 300°C ，更典型而言約 230°C ~約 300°C 。

【0198】 回火時間，為維持回火溫度之時間。回火時間，約3~約40分鐘，典型而言約15~約30分鐘。

【0199】 某實施樣態中，回火溫度約 25°C ~約 350°C ，典型而言為 150°C ~約 325°C ，更典型而言約 200°C ~約 300°C ，更典型而言約 250°C ~約 300°C ，此外，回火時間，約3~約40分鐘，典型而言約15~約30分鐘。

【0200】 本發明係關於藉由本說明書所記載之方法所形成之電洞輸送薄膜。

【0201】 可見光的穿透為重要，且特別重要的是在薄膜厚度較大時之良好的穿透(低吸光)。例如，藉由本發明之方法所製造之薄膜，於具有約 $380\sim 800\text{nm}$ 的波長之光中，顯示出至少約85%，典型而言為至少90%的穿透率(典

型而言為伴隨著基板)。某實施樣態中，穿透率至少約90%。

【0202】一實施樣態中，藉由本發明之方法所製造之薄膜，具有約5nm~約500nm，典型而言約5nm~約150nm，更典型而言約50nm~120nm的厚度。

【0203】某實施樣態中，藉由本發明之方法所製造之薄膜，顯示出至少約90%的穿透率，且具有約5nm~約500nm，典型而言約5nm~約150nm，更典型而言約50nm~120nm的厚度。某實施樣態中，藉由本發明之方法所製造之薄膜，顯示出至少約90%的穿透率(%T)，且具有約50nm~120nm的厚度。

【0204】藉由本發明之方法所製造之薄膜，可於視情況含有用以提升最終裝置的電子特性所使用之電極或追加的層之基板上製造。所得到之薄膜，有時相對於1種以上的有機溶劑具有阻性，此等溶劑，可成為被使用作為用在後續裝置的製作中所塗佈或沉積之層之塗料中的液體擔體之溶劑。薄膜，例如相對於甲苯具有阻性，甲苯可成為用在後續裝置的製作中所塗佈或沉積之層之塗料中的溶劑。

【0205】此外，本發明係關於包含藉由本說明書所記載之方法所調製之薄膜之裝置。本說明書所記載之裝置，可藉由在包含溶解法之該領域中一般所知的方法來製造。可藉由標準方法來適用塗料，然後去除溶劑。藉由本說明書所記載之方法所調製之薄膜，可為裝置中的HIL及/或HTL層。

【0206】方法，可為該領域中一般所知者，例如可應用在用以製作包含 OLED 及 OPV 裝置之有機電子裝置。該領域中一般所知的方法，可應用在用以測定亮度、效率及壽命。有機發光二極體 (OLED)，例如記載於美國專利第 4,356,429 號及 4,539,507 號 (Kodak)。發光之導電性聚合物，例如記載於美國專利第 5,247,190 號及 5,401,827 號 (Cambridge Display Technologies)。裝置架構、物理原理、溶解法、多層化、混合，以及化合物的合成及調配，記載於 Kraft 等，"Electroluminescent Conjugated Polymers-Seeing Polymers in a New Light." *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, 402-428，該全體內容係藉由參考而納入於本說明書中。

【0207】可使用如可從 Sumation 取得之化合物、從 Merck Yellow、Merck Blue、American Dye Sources(ADS)、從 Kodak(例如 AlQ3 等)，以及實際上可從 Aldrich 取得之化合物 (BEHP-PPV 等) 般之種種導電性聚合物，以及含有有機分子之該領域中一般所知且市面上有販售之發光體。此有機電激發光化合物的例子，係包含如下：

(i) 聚(對伸苯基伸乙烯基)以及於伸苯基殘餘基上的種種位置上經取代之該衍生物；

(ii) 聚(對伸苯基伸乙烯基)以及於伸乙烯基殘餘基上的種種位置上經取代之該衍生物；

(iii) 聚(對伸苯基伸乙烯基)以及於伸苯基殘餘基上的種種位置上經取代，且於伸乙烯基殘餘基上的種種位置上

經取代之該衍生物；

(iv)為聚(亞芳基伸乙烯基)，且係亞芳基可為萘、蔥、伸呔喃基、亞噻吩基、噁二唑等之殘餘基之聚(亞芳基伸乙烯基)；

(v)為聚(亞芳基伸乙烯基)的衍生物，且係亞芳基可與上述(iv)中相同，並且更於亞芳基上的種種位置上具有取代基之衍生物；

(vi)為聚(亞芳基伸乙烯基)的衍生物，且係亞芳基可與上述(iv)中相同，並且更於伸乙烯基上的種種位置上具有取代基之衍生物；

(vii)為聚(亞芳基伸乙烯基)的衍生物，且係亞芳基可與上述(iv)中相同，並且更於亞芳基上的種種位置上具有取代基，以及於伸乙烯基上的種種位置上具有取代基之衍生物；

(viii)如(iv)、(v)、(vi)及(vii)中的化合物般之亞芳基伸乙烯基低聚物與非共軛低聚物之共聚物；以及

(ix)聚(對伸苯基)以及於伸苯基殘餘基上的種種位置上經取代之該衍生物(包含聚(9,9-二烷基芴)等之梯形聚合物衍生物)；

(x)為聚(亞芳基)，且係亞芳基可為萘、蔥、伸呔喃基、亞噻吩基、噁二唑等之殘餘基之聚(亞芳基)；以及於亞芳基殘餘基上的種種位置上經取代之該衍生物；

(xi)如(x)中的化合物般之低聚亞芳基與非共軛低聚物之共聚物；

(xii)聚喹啉及該衍生物；

(xiii)聚喹啉，與為了提供可溶性而在伸苯基上例如藉由烷基或烷氧基所取代之對伸苯基之共聚物；

(xiv)聚(對伸苯基-2,6-苯并雙噻唑)、聚(對伸苯基-2,6-苯并雙噁唑)、聚(對伸苯基-2,6-苯并咪唑)，及該衍生物般之硬桿式聚合物，以及該衍生物；

(xv)具有聚萸單位之聚萸聚合物及共聚物。

【0208】較佳之有機發光聚合物，包含放射出綠色、紅色、藍色或白色之SUMATION的發光聚合物(Light Emitting Polymers)(「LEP」)或該族、共聚物、衍生物或此等之混合物；SUMATION的LEP，可從Sumation KK取得。其他聚合物，包含可從Covion Organic Semiconductors GmbH, Frankfurt, Germany(現在為Merck(註冊商標)所有)取得之聚螺旋萸般之聚合物。

【0209】或者是，與聚合物相比，放射出螢光或磷光之有機低分子反而可使用作為有機電激發光層。低分子有機電激發光化合物的例子，包含(i)三(8-羥基喹啉)鋁(Alq)；(ii)1,3-雙(N,N-二甲基胺基苯基)-1,3,4-噁二唑(OXD-8)；(iii)側氧-雙(2-甲基-8-喹啉)鋁；(iv)雙(2-甲基-8-羥基喹啉)鋁；(v)雙(羥基苯并喹啉)鈹(BeQ₂)；(vi)雙(二苯基乙烯基)聯伸苯(DPVBI)；及經芳基胺取代之二苯乙烯基亞芳基(DSA胺)。

【0210】此聚合物及低分子化合物，於該領域中為一般所知，且例如記載於美國專利第5,047,687號。

【0211】裝置，較多情況下可使用例如藉由溶解法或真空法，以及印刷法及圖型形成法所調製之多層構造來製作。詳細而言，可有效地執行用於電洞注入層(HIL)之本說明書所記載之實施樣態，且係為了作為電洞注入層的使用而調配本組成物之實施樣態的應用。

【0212】裝置中之HIL的例子係包含如下：

1)包含PLED及SMOLED之OLED的電洞注入，例如於PLED中的HIL中，可使用共軛納入有碳或矽原子之全部分類的共軛聚合物發光體。於SMOLED中的HIL中，係有以下例子：含有螢光發光體之SMOLED；含有磷光發光體之SMOLED；除了HIL層之外更含有1種以上的有機層之SMOLED；以及低分子層經溶液或氣溶膠噴霧或任意的其他處理方法所處理之SMOLED。再者，其他例子包含如下：樹枝狀聚合物或低聚物有機半導體系之OLED中的HIL；雙極性發光FET且HIL用於調節電荷注入或使用作為電極之FET中的HIL；

2)OPV中的電洞擷取層；

3)電晶體中的通道材料；

4)包含邏輯閘般之電晶體的組合之電路中的通道材料；

5)電晶體中的電極材料；

6)電容器中的閘極層；

7)化學感測器，且係摻雜水準的調節可藉由應予感測的種類與導電性聚合物之關係來達成之感測器；

8)電池中的電極或電解質材料。

【0213】可將種種光活性層使用在OPV裝置。光電伏裝置，例如美國專利第5,454,880號；6,812,399號；及6,933,436號所記載般，例如可藉由含有與導電性聚合物混合之萸衍生物之光活性層來調製。光活性層，可包含導電性聚合物之混合物、導電性聚合物與半導體奈米粒子之混合物，以及酞菁、萸及卟啉般之低分子的雙重層。

【0214】可使用一般的電極化合物及基板，以及封合化合物。

【0215】一項實施樣態中，陰極包含Au、Ca、Al、Ag或此等之組合。一項實施樣態中，陽極包含氧化銻錫。一項實施樣態中，發光層包含至少1種有機化合物。

【0216】例如，可使用中間層般之界面修飾層，以及光學間隔材層。

【0217】可使用電子輸送層。

【0218】此外，本發明係關於本說明書所記載之裝置的製造方法。

【0219】某實施樣態中，裝置的製造方法係包含如下：提供基板者；例如將氧化銻錫般之透明導電體層合於基板上者；提供本說明書所記載之塗料組成物者；藉由將塗料組成物層合於透明導電體上以形成電洞注入層或電洞輸送層者；於電洞注入層或電洞輸送層(HTL)上層合活性層者；以及於活性層上層合陰極者。

【0220】如本說明書所記載，基板可為可撓性或剛

性，有機或無機。適當的基板化合物，例如包含玻璃、陶瓷、金屬及塑膠薄膜。

【0221】其他實施樣態中，裝置的製造方法，係包含將本說明書所記載之塗料組成物適用作為 OLED、光電伏裝置、ESD、SMOLED、PLED、感測器、超電容器、陽離子轉換器、藥物釋出裝置、電激發光元件、電晶體、場效電晶體、電極調節器、有機場效電晶體用的電極調節器、致動器，或是透明電極中之 HIL 或 HTL 層的一部分。

【0222】用以形成 HIL 或 HTL 層之塗料組成物的層合，可藉由該領域中一般所知的方法(例如旋轉澆鑄、旋轉塗佈、浸漬澆鑄、浸漬塗佈、狹縫壓模塗佈、噴墨印刷、凹版塗佈、刮刀塗佈法，以及例如包含用以製作有機電子裝置之該領域一般所知的任意其他方法)來執行。

【0223】一實施樣態中，HIL 層係進行熱回火。一實施樣態中，HIL 層在約 25°C ~ 約 350°C，典型而言為 150°C ~ 約 325°C 的溫度下進行熱回火。一實施樣態中，HIL 層在約 25°C ~ 約 350°C，典型而言為 150°C ~ 約 325°C 的溫度下，進行約 3 ~ 約 40 分鐘，典型而言約 15 ~ 約 30 分鐘的熱回火。

【0224】藉由本發明，可調製出於具有約 380 ~ 800 nm 的波長之光中，顯示出至少約 85%，典型而言為至少約 90% 的穿透率(典型而言為伴隨著基板)之 HIL 或 HTL。某實施樣態中，穿透率至少約 90%。

【0225】一實施樣態中，HIL 層具有約 5 nm ~ 約 500 nm，典型而言約 5 nm ~ 約 150 nm，更典型而言約

50nm~120nm的厚度。

【0226】某實施樣態中，HIL層顯示出至少約90%的穿透率，且具有約5nm~約500nm，典型而言約5nm~約150nm，更典型而言約50nm~120nm的厚度。某實施樣態中，HIL層顯示出至少約90%的穿透率(%T)，且具有約50nm~120nm的厚度。

【0227】本發明之塗料、方法及製程、薄膜，以及裝置，係藉由以下非限定例來進一步說明。

[實施例]

【0228】以下實施例中所使用之成分，係彙總於以下表1。

[表1]

| | |
|-------------|--|
| S-聚(3-MEET) | 經磺化之聚(3-MEET) |
| TFE-VEFS1 | TFE/全氟-2-(乙烯氧基)乙烷-1-磺酸共聚物，具有676g聚合物/酸1莫耳當量(可從Solvay以AQUIVION(註冊商標)D-66-20BS取得)：n：m=8：2 |
| EG-ST | 乙二醇中的20~21%(重量)二氧化矽分散物可從(ORGANOSILICASOL(商標)EG-ST，Nissan Chemical取得) |
| 氨水 | 28%氨水 |
| 2-EHA | 2-乙基己基胺 |
| BA | n-正丁基胺 |
| EG | 乙二醇 |
| DEG | 二乙二醇 |
| TEGDME | 三乙二醇二甲醚 |
| 2-BOE | 2-(苄氧基)乙醇 |

【0229】

[1]電荷輸送性物質的調製

[製造例 1]

S-聚(3-MEET)胺加成物的調製

藉由將 S-聚(3-MEET)的水性分散液(水中 0.598% 固體成分)500g 與三乙基胺 0.858g 混合而調製。藉由旋轉蒸發使所生成之混合物乾固，接著於真空烤爐中以 50°C 進一步乾燥一晚。單離出黑色粉末 3.8g 作為生成物。

【0230】

[實施例 1]

將製造例 1 中所得之 S-聚(3-MEET)胺加成物 2.00g 溶解於 28% 氨水(純正化學股份有限公司製)100mL，並於室溫下攪拌一整晚。反應液，藉由丙酮 1500mL 進行再沉澱，並藉由過濾來回收析出物。所得到之析出物，再次以水 20mL 及三乙基胺(東京化成工業股份有限公司製)7.59g 來溶解，並於 60°C 攪拌 1 小時。將反應液冷卻後，藉由異丙醇 1000mL 及丙酮 500mL 的混合溶劑進行再沉澱，並藉由過濾來回收析出物。將所得到之析出物，於 0mmHg、50°C 下真空乾燥 1 小時，而得到經氨水處理後之電荷輸送物質的 S-聚(3-MEET)-A 1.30g。

【0231】

[2]電荷輸送性清漆的調製

[實施例 2]

首先藉由蒸發器餾除 D66-20BS 水溶液後，藉由減壓乾燥機以 80°C 減壓乾燥 1 小時，而得到 D66-20BS 的粉末。

使用所得到之粉末，製作 D66-20BS 為 10wt% 之乙二醇溶液。溶液的調整，係使用熱攪拌器，以 400rpm、90℃ 攪拌 1 小時。

接著準備其他容器，將實施例 1 中所得之電荷輸送物質的 S-聚(3-MEET)-A 0.030g，溶解於乙二醇(關東化學股份有限公司製)1.77g、三乙二醇二甲醚(東京化成工業股份有限公司製)4.83g、2-(苄氧基)乙醇(關東化學股份有限公司製)1.93g 及 2-乙基己基胺(東京化成工業股份有限公司製)0.049g。溶液的調整，係使用熱攪拌器，以 80℃ 攪拌 1 小時。接著加入 D66-20BS 的 2wt% 乙二醇溶液 0.15g，使用熱攪拌器，以 400rpm、80℃ 攪拌 1 小時。最後加入 EG-ST 1.24g，使用熱攪拌器，以 400rpm、80℃ 攪拌 10 分鐘，藉由孔徑 0.2 μ m 的 PP 針筒過濾器來過濾所得到之溶液，而得到 3wt% 的電荷輸送性清漆。

【0232】

[實施例 3]

首先藉由蒸發器餾除 D66-20BS 水溶液後，藉由減壓乾燥機以 80℃ 減壓乾燥 1 小時，而得到 D66-20BS 的粉末。使用所得到之粉末，製作 D66-20BS 為 10wt% 之乙二醇溶液。溶液的調整，係使用熱攪拌器，以 400rpm、90℃ 攪拌 1 小時。

接著準備其他容器，將實施例 1 中所得之電荷輸送物質的 S-聚(3-MEET)-A 0.030g，溶解於乙二醇(關東化學股份有限公司製)0.32g、二乙二醇(關東化學股份有限公司製)

製)1.45g、三乙二醇二甲醚(東京化成工業股份有限公司製)4.83g、2-(苄氧基)乙醇(關東化學股份有限公司製)1.93g及2-乙基己基胺(東京化成工業股份有限公司製)0.049g。溶液的調整，係使用熱攪拌器，以80°C攪拌1小時。接著加入D66-20BS的2wt%乙二醇溶液0.15g，使用熱攪拌器，以400rpm、80°C攪拌1小時。最後加入EG-ST 1.24g，使用熱攪拌器，以400rpm、80°C攪拌10分鐘，藉由孔徑0.2 μ m的PP針筒過濾器來過濾所得到之溶液，而得到3wt%的電荷輸送性清漆。

[實施例4]

使用正丁基胺(東京化成工業股份有限公司製)來取代前述實施例3的2-乙基己基胺，除此之外，其他藉由與前述實施例3相同之方法而得到電荷輸送性清漆。

【0233】

[3]有機EL元件的製作及特性評估

[實施例5-1、5-2、5-3]

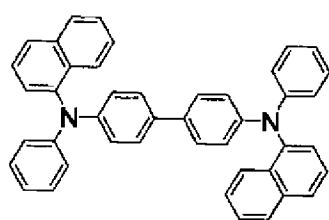
使用旋轉塗佈機，將實施例2、3及4中所得之清漆分別塗佈於ITO基板後，於大氣壓下以120°C乾燥1分鐘。接著將乾燥後之ITO基板，於大氣壓下以200°C燒成15分鐘，而在ITO基板上形成50nm的薄膜。ITO基板，係使用表面上以膜厚150nm形成有銦錫氧化物(ITO)的圖型之25mm \times 25mm \times 0.7t的玻璃基板，於使用前藉由O₂電漿洗淨裝置(150W、30秒)去除表面上的雜質。

接著使用蒸鍍裝置(真空度 1.0×10^{-5} Pa)，對形成有薄膜之ITO基板，以0.2nm/秒使 α -NPD(N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基聯苯胺)成膜30nm。接著使關東化學公司製的電子阻擋材料HTEB-01成膜10nm。然後將新日鐵住金化學公司製的發光層主材料NS60與發光層摻雜材料Ir(PPy)₃共蒸鍍。共蒸鍍，係以使Ir(PPy)₃的濃度成為6%之方式控制蒸鍍速率，並層合40nm。接著依序層合Alq₃、氟化鋰及鋁的薄膜而得到有機EL元件。此時，蒸鍍速率，分別以Alq₃及鋁為0.2nm/秒，氟化鋰為0.02nm/秒之條件下進行，膜厚分別設為20nm、0.5nm及80nm。

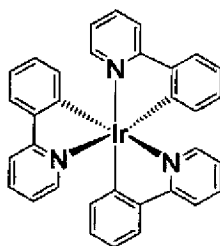
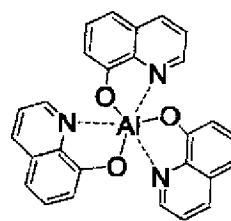
為了防止因空氣中的氧、水等的影響所造成之特性劣化，有機EL元件係在藉由封合基板封合後，評估該特性。封合係以下述步驟來進行。於氧濃度2ppm以下、露點-76℃以下的氮氣環境中，將有機EL元件容納於封合基板之間，並藉由接著劑(MORESCO股份有限公司製、Moresco Moisture Cut WB90 US(P))來貼合封合基板。此時，係將吸水劑(Dynic股份有限公司製、HD-071010W-40)與有機EL元件一同容納於封合基板內。對貼合後之封合基板照射UV光(波長：365nm、照射量：6,000mJ/cm²)後，以80℃進行1小時的回火處理而使接著劑硬化。

【0234】

【化 2 2】



NPB

Ir(ppy)₃Alq₃

【 0235 】 對實施例 4-1、4-2 的元件，測定以亮度 5000cd/m^2 來驅動時之驅動電壓、電流密度及發光效率，以及亮度的半衰期(初期亮度 5000cd/m^2 到達一半時所需時間)。結果如表 2 所示。

【 0236 】

[表 2]

| 實施例 | 驅動電壓 (V) | 電流密度 (mA/cm ²) | 電流效率 (cd/A) | 外部量子效率 (%) | 亮度半衰期 (小時) |
|-----|-------------|-------------------------------|----------------|---------------|---------------|
| 5-1 | 5.4 | 9.1 | 55.0 | 15.7 | 1545.7 |
| 5-2 | 5.3 | 8.4 | 59.6 | 17.1 | 1880.8 |
| 5-3 | 5.8 | 9.0 | 55.4 | 15.8 | 1728.6 |



201839073

【發明摘要】

【中文發明名稱】

含有磺化共軛聚合物之非水系塗料組成物

【中文】

係提供一種相對於 OLED 裝置製作時所使用之有機溶劑顯示出優異分散性之含有磺化共軛聚合物之組成物。

一種組成物，其係塗料組成物，其特徵為含有：(a)經還原劑所處理之磺化共軛聚合物，(b)1種以上的胺化合物以及(c)含有1種以上的有機溶劑之液體擔體。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種組成物，其係塗料組成物，其特徵為
含有：(a)以還原劑來處理含有具有醌(Quinoid)型結構之重複單位之磺化共軛聚合物所得到之磺化共軛聚合物；

(b)1種以上的胺化合物；以及

(c)含有1種以上的有機溶劑之液體擔體。

【第2項】

如請求項1之塗料組成物，其中還原劑為氨或肼(Hydrazine)。

【第3項】

如請求項1或2之塗料組成物，其中胺化合物，包含三級烷基胺化合物與三級烷基胺化合物以外的胺化合物。

【第4項】

如請求項3之塗料組成物，其中三級烷基胺化合物以外的胺化合物為一級烷基胺化合物。

【第5項】

如請求項4之塗料組成物，其中一級烷基胺化合物，為選自由乙基胺、正丁基胺、三級丁基胺、正己基胺、2-乙基己基胺、正癸基胺及乙二胺所組成之群組的至少1種。

【第6項】

如請求項5之塗料組成物，其中一級烷基胺化合物為

2-乙基己基胺或正丁基胺。

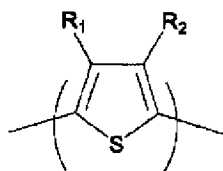
【第7項】

如請求項1~6中任一項之塗料組成物，其中磺化共軛聚合物為磺化聚噻吩。

【第8項】

如請求項7之塗料組成物，其中磺化聚噻吩為含有依循式(I)之重複單位之磺化聚噻吩：

【化23】



(I)

[式中， R_1 及 R_2 分別獨立地為H、烷基、氟烷基、烷氧基、芳氧基或 $-O-[Z-O]_p-R_e$ (式中，

Z為視情況經鹵化之亞烴基，

p為1以上，

R_e 為H、烷基、氟烷基或芳基)；惟 R_1 及 R_2 中任一者為 $-SO_3M$ (M為H、鹼金屬離子、銨、單烷基銨、二烷基銨或三烷基銨)]。

【第9項】

如請求項8之塗料組成物，其中 R_1 及 R_2 分別獨立地為H、氟烷基、 $-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e$ 、 $-OR_f$ ；在此，各個 R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 分別獨立地為H、烷基、氟烷基或芳基； R_e 為H、烷基、氟烷基或芳基；p為1、2或3； R_f 為烷基、氟烷基或芳基。

【第10項】

如請求項8之塗料組成物，其中 R_1 為 $-\text{SO}_3\text{M}$ ， R_2 為 $-\text{SO}_3\text{M}$ 以外。

【第11項】

如請求項10之塗料組成物，其中 R_1 為 $-\text{SO}_3\text{M}$ ， R_2 為 $-\text{O}[\text{C}(\text{R}_a\text{R}_b)-\text{C}(\text{R}_c\text{R}_d)-\text{O}]_p-\text{R}_e$ 或 $-\text{OR}_f$ 。

【第12項】

如請求項11之塗料組成物，其中 R_1 為 $-\text{SO}_3\text{M}$ ， R_2 為 $-\text{O}[\text{C}(\text{R}_a\text{R}_b)-\text{C}(\text{R}_c\text{R}_d)-\text{O}]_p-\text{R}_e$ 。

【第13項】

如請求項12之塗料組成物，其中 R_1 為 $-\text{SO}_3\text{M}$ ， R_2 為 $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ 。

【第14項】

如請求項8~13中任一項之塗料組成物，其中磺化聚噻吩為磺化聚(3-MEET)。

【第15項】

如請求項8~14中任一項之塗料組成物，其中磺化聚噻吩，係藉由以根據重複單位的總重量多於70重量%，典型而言多於80重量%，更典型而言多於90重量%，更典型而言多於95重量%之量含有依循式(I)之重複單位之聚噻吩的磺化而得到。

【第16項】

如請求項1~15中任一項之塗料組成物，其中前述液體擔體，為含有1種以上的二醇系溶劑(A)與扣除二醇系溶劑

之1種以上的有機溶劑(B)之液體擔體。

【第17項】

如請求項16之塗料組成物，其中前述二醇系溶劑(A)為二醇醚類、二醇單醚類或二醇類。

【第18項】

如請求項16或17之塗料組成物，其中前述有機溶劑(B)為腈類、醇類、芳香族醚類或芳香族烴類。

【第19項】

如請求項16~18中任一項之塗料組成物，其中前述二醇系溶劑(A)的含量：wtA(重量)與前述有機溶劑(B)的含量(重量)：wtB(重量)，滿足式(1-1)，

$$0.05 \leq \text{wtB} / (\text{wtA} + \text{wtB}) \leq 0.50 \quad (1-1)$$

【第20項】

如請求項1~19中任一項之塗料組成物，其中非水系塗料組成物進一步含有1種以上的金屬氧化物奈米粒子。

【第21項】

如請求項20之塗料組成物，其中金屬氧化物奈米粒子含有 B_2O_3 、 B_2O 、 SiO_2 、 SiO 、 GeO_2 、 GeO 、 As_2O_4 、 As_2O_3 、 As_2O_5 、 Sb_2O_3 、 TeO_2 、 SnO_2 、 SnO 或此等之混合物。

【第22項】

如請求項21之塗料組成物，其中金屬氧化物奈米粒子含有 SiO_2 。

【第23項】

如請求項1~22中任一項之塗料組成物，其中非水系塗料組成物進一步包含含有1種以上的酸性基之合成聚合物。

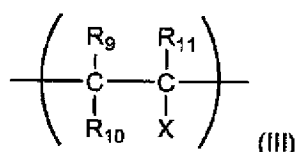
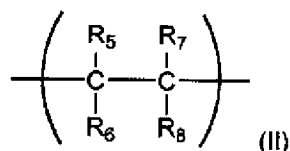
【第24項】

如請求項23之塗料組成物，其中合成聚合物，為包含含有藉由至少1個氟原子及至少1個磺酸(-SO₃H)部分所取代之至少1個烷基或烷氧基之1個以上的循環單位之聚合物酸，在此，前述烷基或烷氧基可視情況藉由至少1個醚鍵結(-O-)基所中斷。

【第25項】

如請求項24之塗料組成物，其中聚合物酸，含有依循式(II)之循環單位及依循式(III)之循環單位：

【化24】



[式中，各個R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀及R₁₁分別獨立地為H、鹵素、氟烷基或全氟烷基；

X為-[OC(R_hR_i)-C(R_jR_k)]_q-O-[CR_lR_m]_z-SO₃H，

在此，各個R_h、R_i、R_j、R_k、R_l及R_m分別獨立地為H、鹵素、氟烷基或全氟烷基；

q為0~10；

z為 1~5]。

【第26項】

一種組成物，其係塗料組成物，其特徵為含有：(a)以還原劑來處理含有具有醌型結構之重複單位之磺化共軛聚合物所得到之磺化共軛聚合物；
(b)1種以上的胺化合物；
(c)含有1種以上的有機溶劑之液體擔體；
(d)1種以上的金屬氧化物奈米粒子；以及
(e)視情況之含有1種以上的酸性基之合成聚合物。