



(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 I614277 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 02 月 11 日

(21)申請案號：101135378

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 26 日

(51)Int. Cl. : C08G61/12 (2006.01)

C09D11/00 (2006.01)

H01L27/32 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

(30)優先權：2011/09/26 日本

2011-209610

(71)申請人：日立化成股份有限公司 (日本) HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD. (JP)
日本(72)發明人：舟生重昭 FUNYUU, SHIGEAKI (JP)；淺野直紀 ASANO, NAOKI (JP)；石塚健一
ISHITSUKA, KENICHI (JP)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

(56)參考文獻：

US 2009/0321723A1

審查人員：廖學章

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：2 共 78 頁

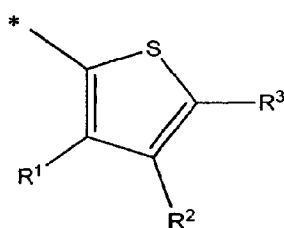
(54)名稱

溶解度變化的組成物、電洞輸送材料組成物及使用這些組成物而成的有機電子元件

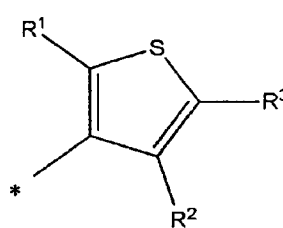
(57)摘要

本發明是有關一種溶解度變化的組成物，其溶解度會因施加熱、光、或是熱及光兩者而變化，並且，該溶解度變化的組成物，包含聚合物或寡聚物(A)、及起始劑(B)，該聚合物或寡聚物(A)具有具電洞輸送性之重複單元且具有噻吩基，該噻吩基可具有取代基。

特徵化學式：



式 (I a)



式 (I b)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明的實施形態是有關一種溶解度變化的組成物、電洞輸送材料組成物及墨水組成物。又，本發明的其他實施形態是有關一種有機層及有機層的形成方法，該有機層是使用溶解度變化的組成物、電洞輸送材料組成物及墨水組成物而成。又，本發明的其他實施形態是有關一種有機電子元件、有機電激發光元件(以下亦稱為有機 EL 元件)及有機光電轉換元件，這些元件具有有機層。並且，本發明的其他實施形態是有關一種顯示元件及照明裝置，這些是使用有機 EL 元件而成。

【先前技術】

有機電子元件，是使用有機物來進行電性動作之元件。有機電子元件，被期待能夠發揮省能源、低價格及高柔軟性的特長，而正作為代替習知的無機半導體的技術而受到矚目，該習知的無機半導體是以矽為主體。

有機電子元件中，尤其是有機 EL 元件，例如作為白熾燈或充氣燈之替代品，作為大面積固態光源用途而受到矚目。又，在平板顯示器(FPD)領域中，亦作為取代液晶顯示器(LCD)的最有力的自發光顯示器而受到矚目，正逐漸進行製品化。

有機 EL 元件，能夠依所使用的有機材料而大致區分

為：低分子型有機 EL 元件及高分子型有機 EL 元件兩種。作為有機材料，低分子型有機 EL 元件是使用低分子材料，高分子型有機 EL 元件是使用高分子材料。與主要是在真空系統中進行製膜之低分子型有機 EL 元件相比，高分子型有機 EL 元件能夠藉由印刷或噴墨等來簡易地製膜。因此，高分子型有機 EL 元件，作為今後的大畫面有機 EL 顯示器所不可或缺的元件而受到期待。

至今一直熱烈地針對低分子型有機 EL 元件及高分子型有機 EL 元件進行研究，但是發光效率、元件壽命等的元件特性的改善，仍然是所欲解決的問題。作為解決此問題之一種手段，正在進行使構成有機 EL 元件的有機層多層化。

低分子型有機 EL 元件，由於一般是以蒸鍍法來進行製膜，故變更蒸鍍時所使用的化合物的順序，即能夠容易地達成多層化。另一方面，高分子型有機 EL 元件，難以進行多層化。其原因為：高分子型有機 EL 元件，由於是以印刷或噴墨等濕式製程來進行製膜，故較早形成的下層會在形成上層時溶解。為了使高分子型有機 EL 元件進行多層化，而期望一種方法，其在製作上層的膜時，已製得之下層的膜不會產生變化。

為了實現多層化，正在研究利用溶解度彼此大幅不同的化合物。此典型的例子，可舉出一種元件，其具有下述兩層結構：電洞注入層，其使用水分散液來進行製膜且由聚噻吩(polythiophene)：聚苯乙烯磺酸(PEDOT：PSS)所構

成；以及發光層，其使用甲苯等芳香族系有機溶劑來進行製膜。此時，由 PEDOT:PSS 所構成之電洞注入層，由於不會溶於有機溶劑中，故能夠製作兩層結構。

然而，在此元件中，難以將水去除，而水會成為使有機 EL 元件的特性劣化的原因。又，由於為了將水去除而進行高溫及/或長時間的乾燥，故難以使用樹脂基材來製作有機 EL 元件。又，為了將水去除而需要減壓條件等，製程大幅受限。

作為實現多層化的其他方法，正在研究利用化合物的反應(參照例如：非專利文獻 1、專利文獻 1、或專利文獻 2)。這些文獻揭示一種方法，其是藉由使導入化合物中之聚合性取代基進行反應來進行多層化。例如，利用矽烷基、苯乙烯基、氧雜環丁基(oxetanyl)、或丙烯鹽基等的聚合反應來進行多層化；利用三氟乙基醚基、或苯并環丁烯基等的二聚化來進行多層化。

[先前技術文獻]

(專利文獻)

專利文獻 1：日本特開 2004-199935 號公報

專利文獻 2：國際公開第 2005/053056 號

(非專利文獻)

非專利文獻 1：Carlos A. Zuniga, Stephen Barlow, and Seth R. Marder 著，「Approaches to Solution-Processed Multilayer Organic Light-Emitting Diodes Based on Cross-Linking」，Chem. Mater., 2011, 23(3), pp658-681

【發明內容】**[發明所欲解決的問題]**

然而，上述方法中，在製作有機 EL 元件時，必須在用於形成有機層之化合物中導入該等聚合性取代基。

在藉由塗佈來形成鄰接的 2 個有機層之有機電子元件整體，正要求一種有效地進行多層化的方法，例如：在藉由塗佈來形成鄰接的 2 個有機層(例如：緩衝層及光電轉換層)之有機光電轉換元件，亦正期望一種有效地進行多層化的方法。

於是，本發明的實施形態的目的在於提供一種能夠藉由塗佈法來使有機層多層化之組成物、電洞輸送材料組成物及墨水組成物。又，本發明的其他實施形態的目的在於提供一種有機層及有機層的形成方法，該有機層能夠藉由塗佈法來進行多層化。又，本發明的其他實施形態的目的在於提供一種有機電子元件、有機 EL 元件及有機光電轉換元件，這些元件具有藉由塗佈法來進行製膜而成的有機層。進而，本發明的其他實施形態的目的在於提供一種顯示元件及照明裝置，這些是使用有機 EL 元件而成，該有機 EL 元件具有藉由塗佈法來進行製膜而成的有機層。

[解決問題的技術手段]

本發明人致力進行研究後的結果，發現使用一種組成物來形成薄膜，該薄膜對溶劑的溶解度會因對此薄膜施加

熱及/或光而變化，而完成本發明，該組成物包含聚合物或寡聚物、及起始劑，該聚合物或寡聚物具有具電洞輸送性之重複單元且具有噻吩基(thienyl)。

也就是說，本發明的實施形態是有關一種溶解度變化的組成物，其溶解度會因施加熱、光、或是熱及光兩者而變化，並且，該溶解度變化的組成物，包含聚合物或寡聚物(A)、及起始劑(B)，該聚合物或寡聚物(A)具有具電洞輸送性之重複單元且具有噻吩基，該噻吩基可具有取代基。又，本發明的實施形態是有關一種電洞輸送材料組成物及墨水組成物，這些組成物包含前述溶解度變化的組成物。

又，本發明的其他實施形態是有關一種有機層(I)、方法、及有機層(II)。該有機層(I)是藉由塗佈下述組成物來形成：溶解度變化的組成物、電洞輸送材料組成物、或墨水組成物。該方法是使前述有機層(I)的溶解度變化之方法，並且，該方法具有對前述有機層(I)施加熱、光、或是熱及光兩者之步驟。該有機層(II)是藉由對前述有機層(I)施加熱、光、或是熱及光兩者而得。

又，本發明的其他實施形態是有關一種具有有機層(II)之有機電子元件、有機電激發光元件、及有機光電轉換元件。

進而，本發明的其他實施形態是有關一種顯示元件及照明裝置，其是使用有機電激發光元件而成。

上述實施形態的例子，是如下述所示。

作為上述溶解度變化的組成物的例子，可舉例如：一

種組成物，其具電洞輸送性之重複單元，並且，包含從由含有芳香族胺結構之重複單元及含有咔唑(carbazole)結構之重複單元所構成之群組中選出的至少一種重複單元；一種組成物，其聚合物或寡聚物(A)，是具有從由後述的式(Ia)所示之結構及式(Ib)所示的結構所構成之群組中選出的至少一種結構；一種組成物，其在聚合物或寡聚物(A)的末端具有噻吩基；一種組成物，其聚合物或寡聚物(A)，具有分枝結構且具有 3 個以上的末端，並且所有末端中的 3 個以上具有噻吩基；一種組成物，其聚合物或寡聚物(A)，具有從由後述的式(IIa)所示的結構、式(IIb)所示的結構、式(IIIa)所示的結構及式(IIIb)所示的結構所構成之群組中選出的至少一種結構；一種組成物，其起始劑(B)為氧化劑；一種組成物，其起始劑(B)為鎵鹽；一種組成物，其聚合物或寡聚物(A)的重量平均分子量為 1,000~1,000,000；或是一種組成物，其進而包含溶劑(C)。

又，作為上述有機電子元件的例子，可舉例如一種元件，其具有至少兩個電極、及有機層(II)，該有機層(II)位於前述電極之間。作為有機電激發光元件的例子，可舉例如一種元件，其具有：陽極、有機層(II)、發光層、及陰極。並且，作為上述有機光電轉換元件的例子，可舉例如一種元件，其具有：陽極、有機層(II)、光電轉換層、及陰極。

本案的揭示是與於 2011 年 9 月 26 日所申請之日本特願 2011-209610 號中所記載的主題相關，且藉由引用來將這些所揭示的內容援用於此處。

[功效]

根據本發明的實施形態，能夠提供一種能夠藉由塗佈法來使有機層多層化之組成物、電洞輸送材料組成物及墨水組成物。又，根據本發明的其他實施形態，能夠提供一種有機層及有機層之形成方法，該有機層能夠藉由塗佈法來進行多層化。又，根據本發明的其他實施形態，能夠提供一種有機電子元件、有機 EL 元件及有機光電轉換元件，這些元件具有藉由塗佈法來進行製膜而成的有機層。並且，根據本發明的其他實施形態，能夠提供一種顯示元件及照明裝置，這些是使用有機 EL 元件而成，該有機 EL 元件具有藉由塗佈法來進行製膜而成的有機層。

【實施方式】

[實施發明的較佳形態]

以下說明本發明的實施形態。

[溶解度變化的組成物]

本發明的實施形態是一種溶解度變化的組成物，其溶解度會因施加熱、光、或是熱及光兩者而變化，並且，該溶解度變化的組成物，包含聚合物或寡聚物(A)、及起始劑(B)，該聚合物或寡聚物(A)具有具電洞輸送性之重複單元且具有噻吩基，該噻吩基可具有取代基。因應需要，溶解度變化的組成物亦可包含溶劑(C)。又，溶解度變化的組成物，可包含聚合物或寡聚物(A)、起始劑(B)、或溶劑(C)，

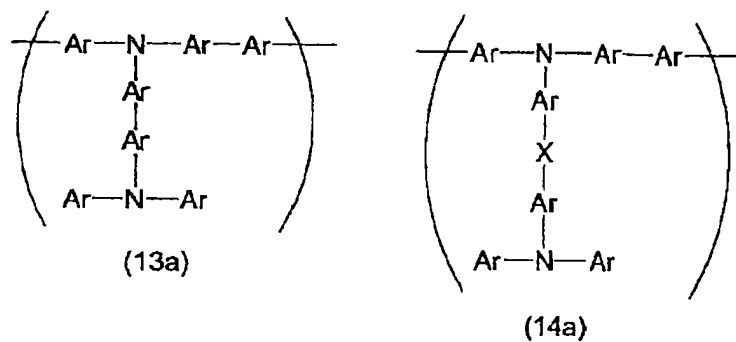
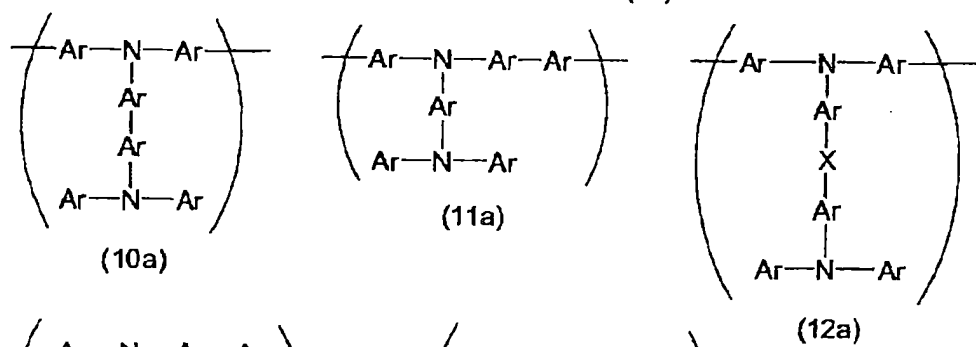
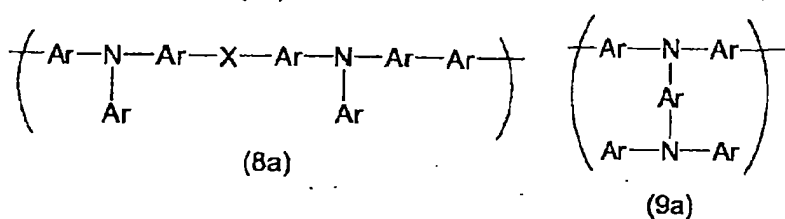
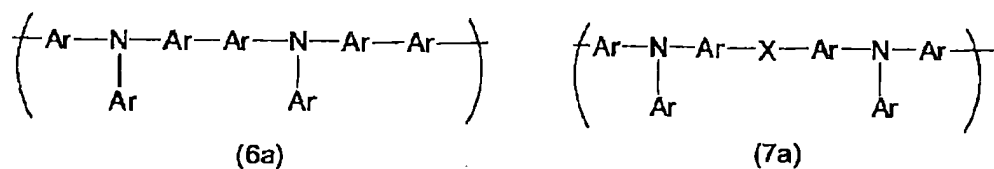
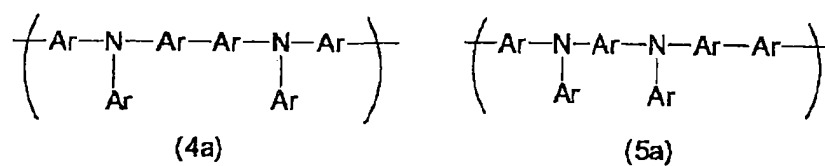
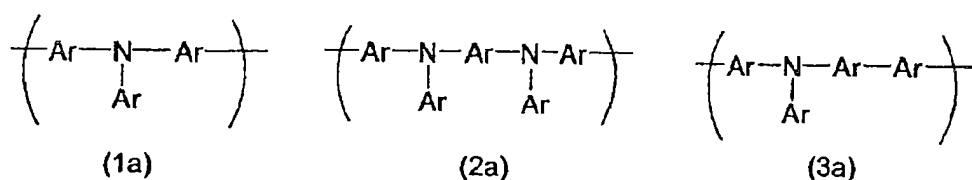
各 1 種或各 2 種以上。

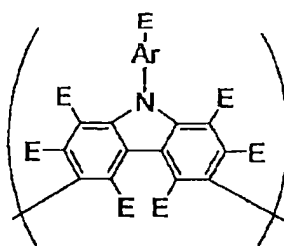
[聚合物或寡聚物(A)]

具電洞輸送性之重複單元，只要具有輸送電洞的能力即可，可舉例如：含有芳香族胺結構之重複單元、含有呋唑結構之重複單元、含有噻吩結構之重複單元等。較佳是含有芳香族胺結構之重複單元及含有呋唑結構之重複單元。聚合物或寡聚物(A)，可具有 2 種以上的這些單元。又，聚合物或寡聚物(A)，可在分子中具有分枝結構，且末端可為 3 個以上。所謂分枝結構，是指聚合物或寡聚物鏈具有分枝部且從分枝部朝向 3 個方向以上具有重複單元之結構。具有分枝結構且末端為 3 個以上之聚合物或寡聚物(A)，是由主鏈和側鏈所構成。

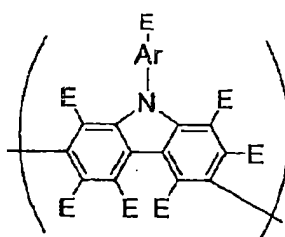
具電洞輸送性之重複單元的例子，以下列舉式(1a)～(93a)。式(85a)～(93a)所示的重複單元，具有分枝部。

<式(1a)～(84a)>

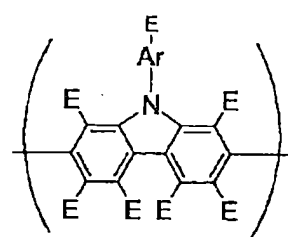




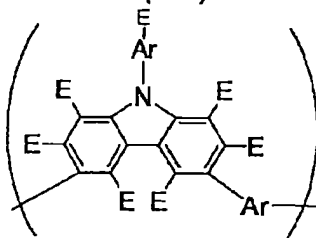
(15a)



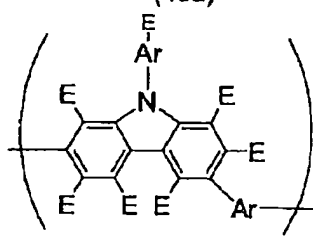
(16a)



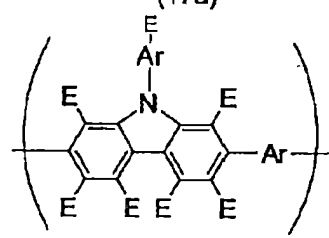
(17a)



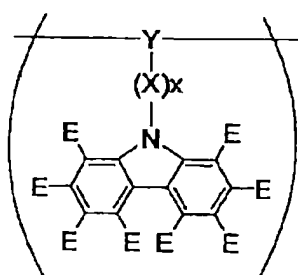
(18a)



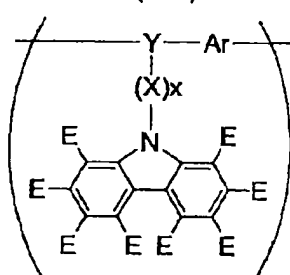
(19a)



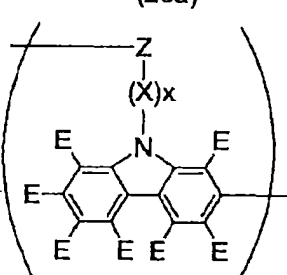
(20a)



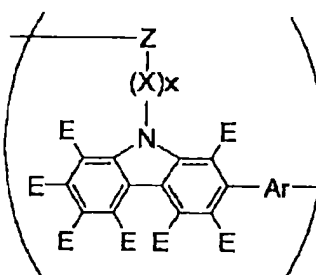
(21a)



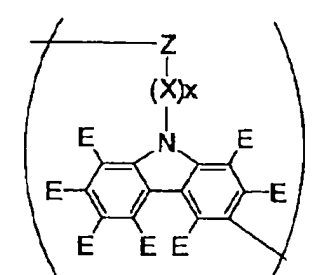
(22a)



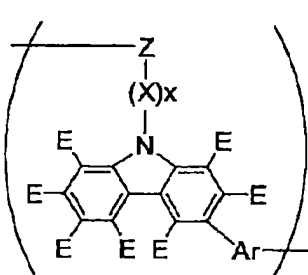
(23a)



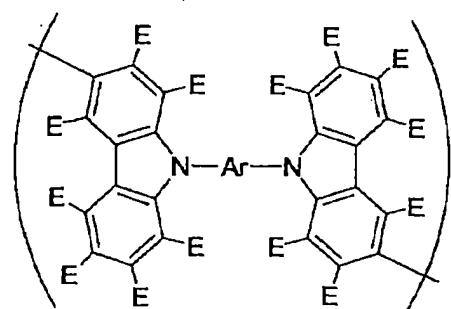
(24a)



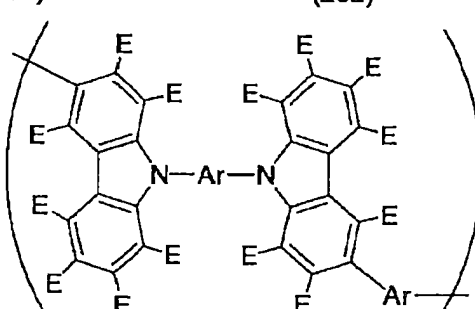
(25a)



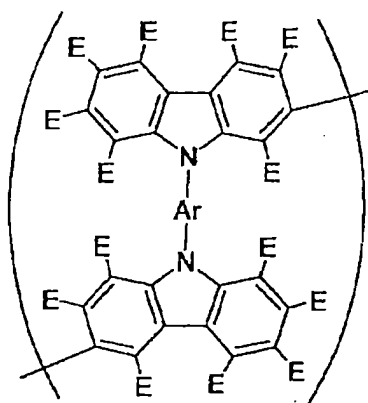
(26a)



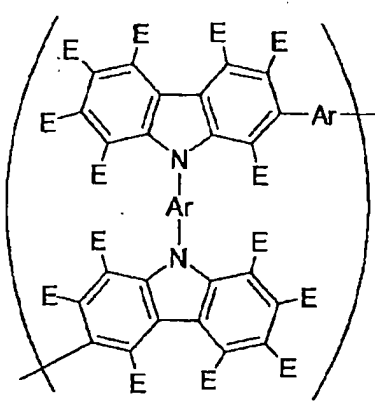
(27a)



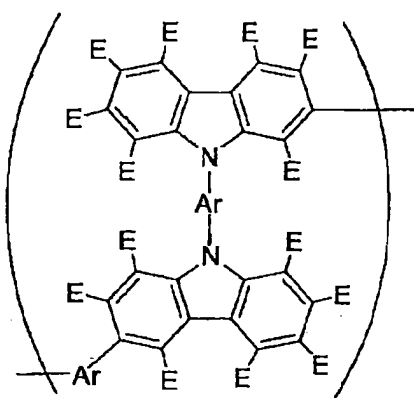
(28a)



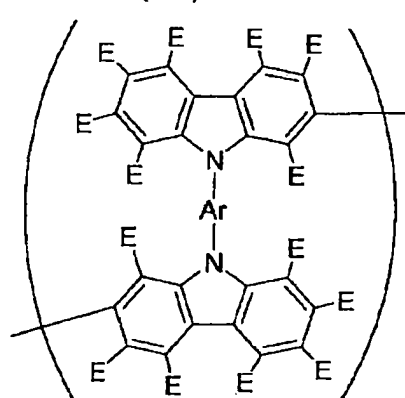
(29a)



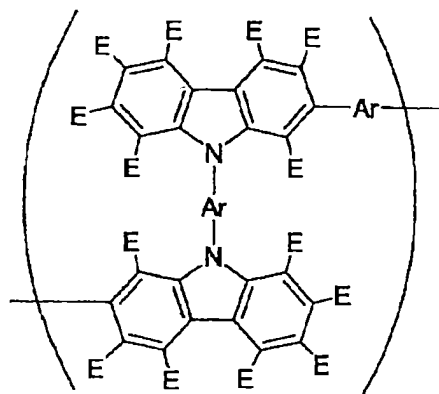
(30a)



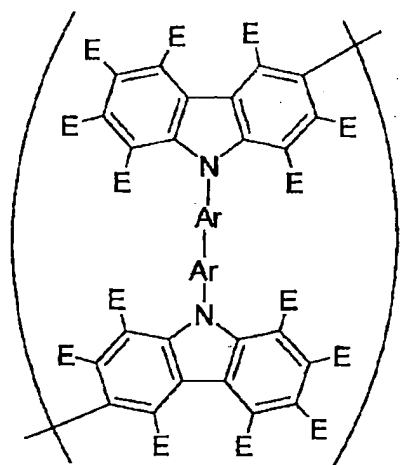
(31a)



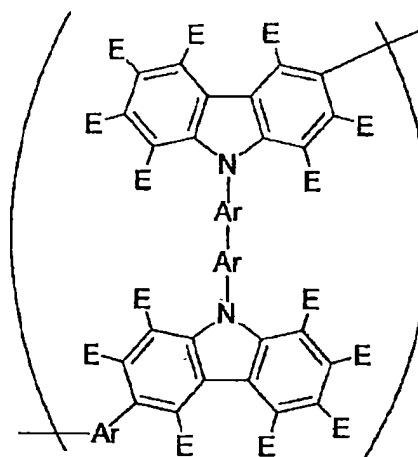
(32a)



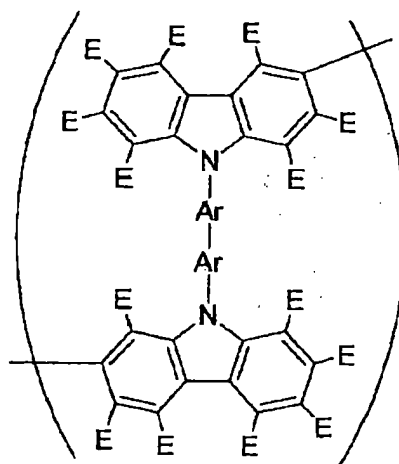
(33a)



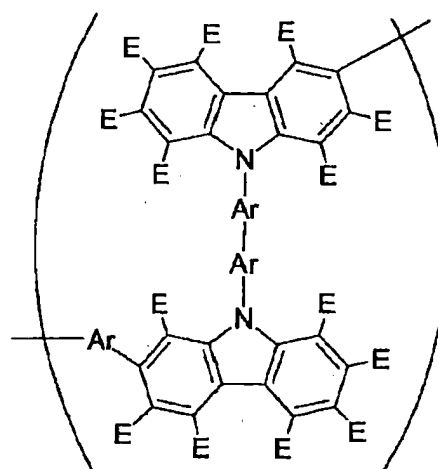
(34a)



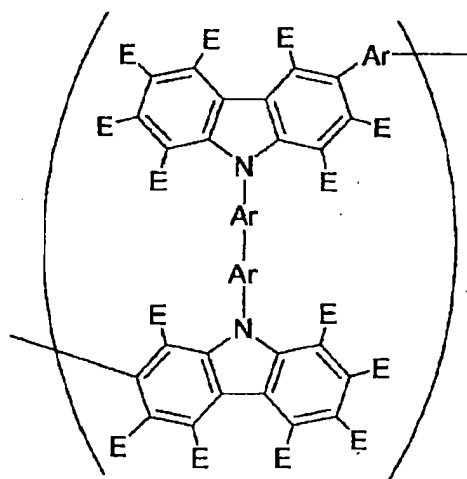
(35a)



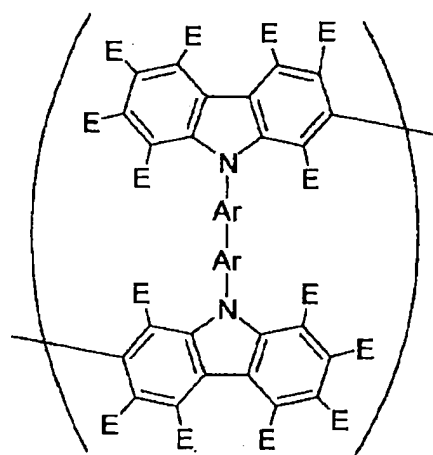
(36a)



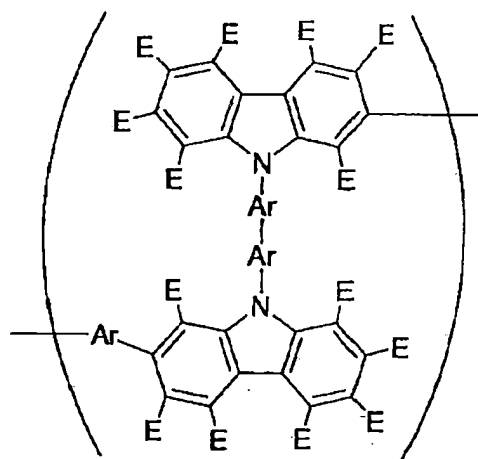
(37a)



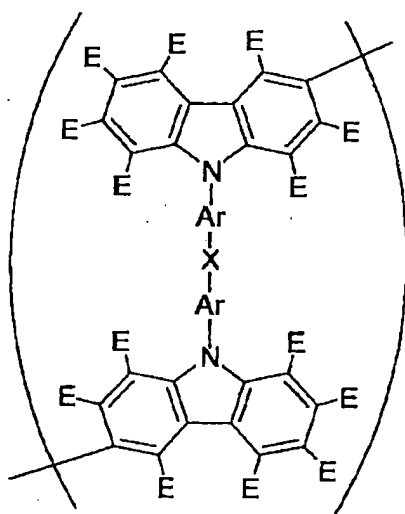
(38a)



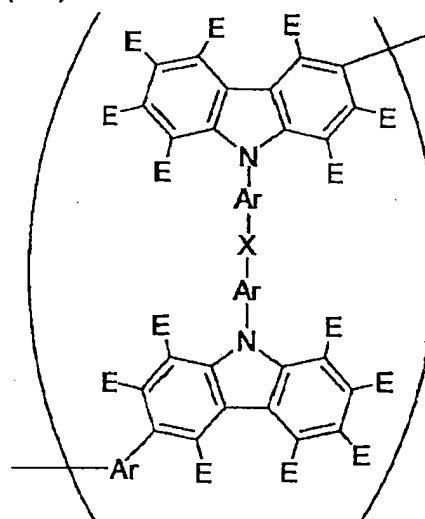
(39a)



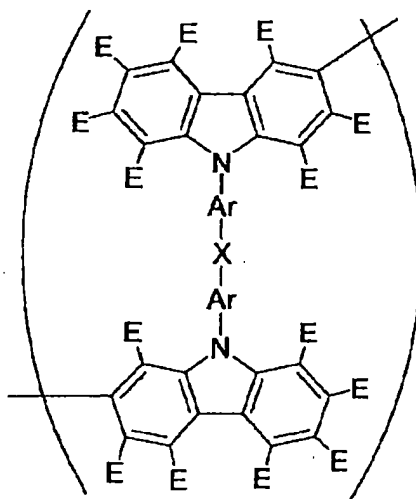
(40a)



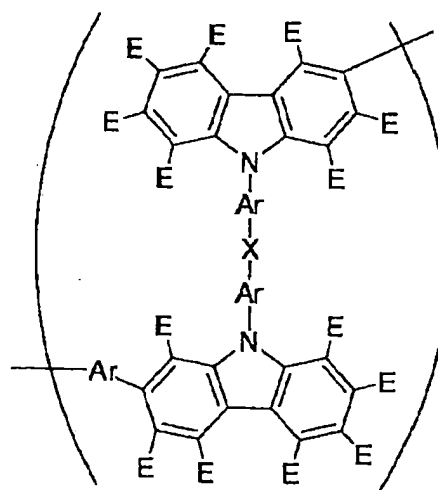
(41a)



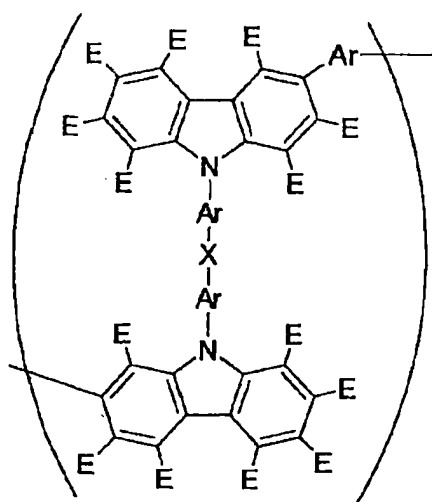
(42a)



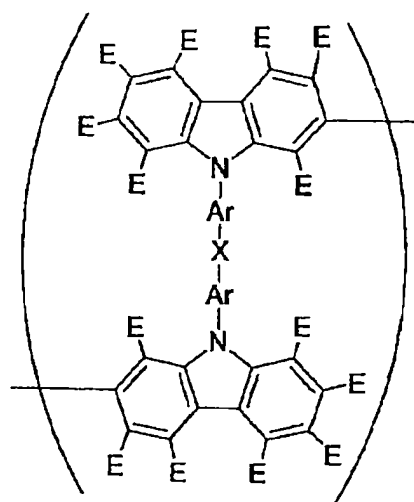
(43a)



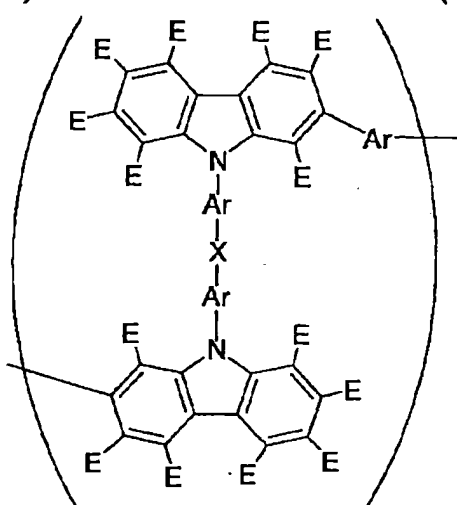
(44a)



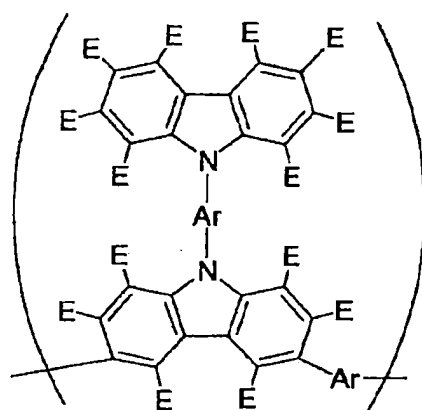
(45a)



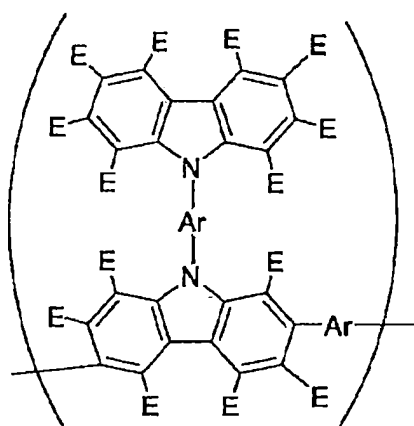
(46a)



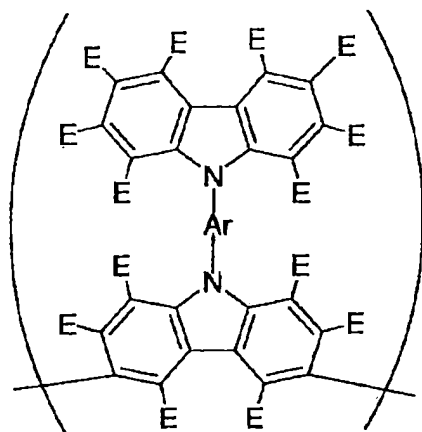
(47a)



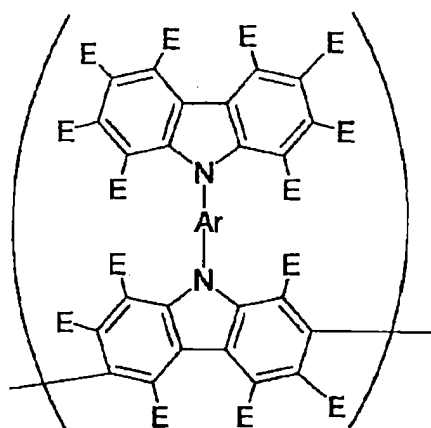
(48a)



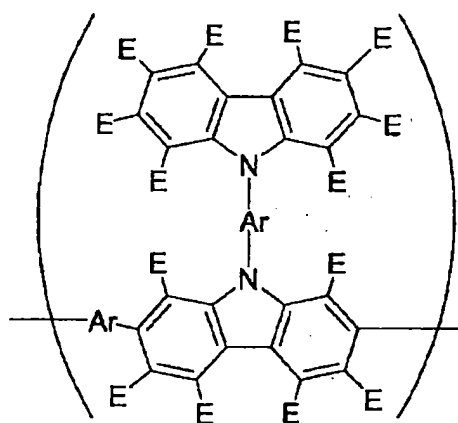
(49a)



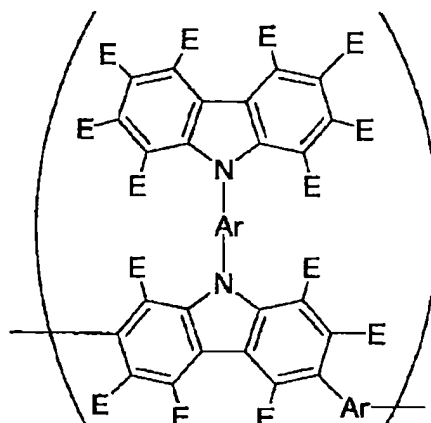
(50a)



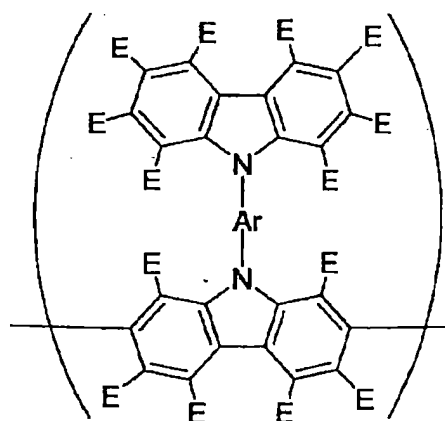
(51a)



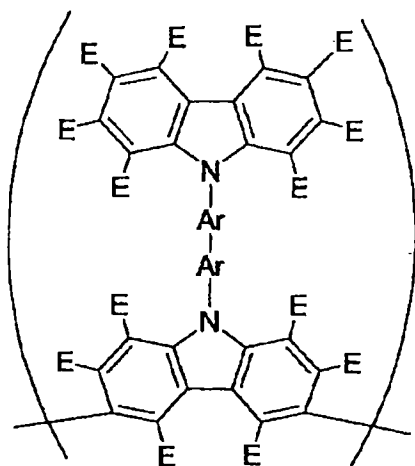
(52a)



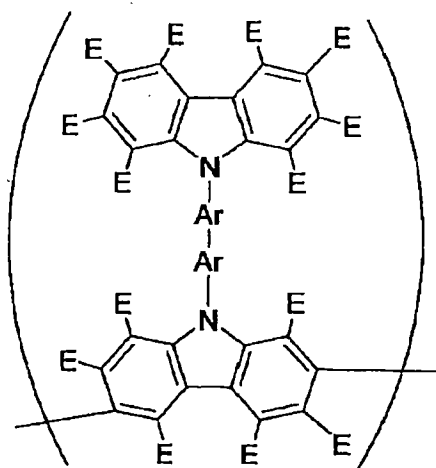
(53a)



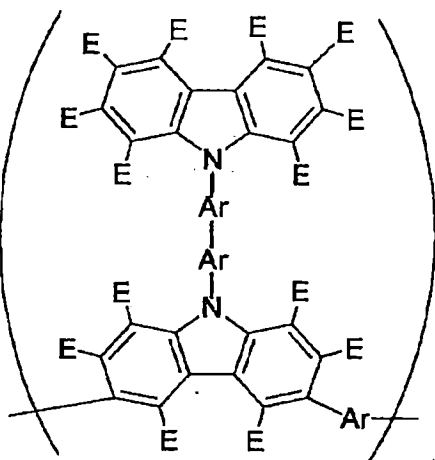
(54a)



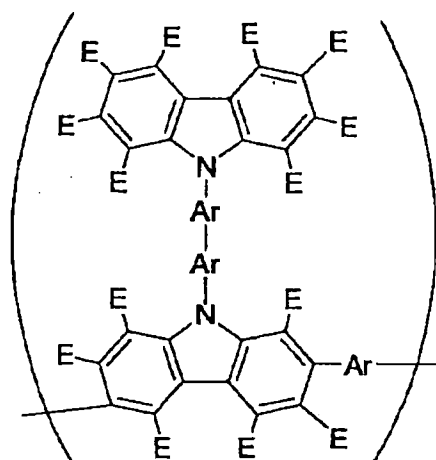
(55a)



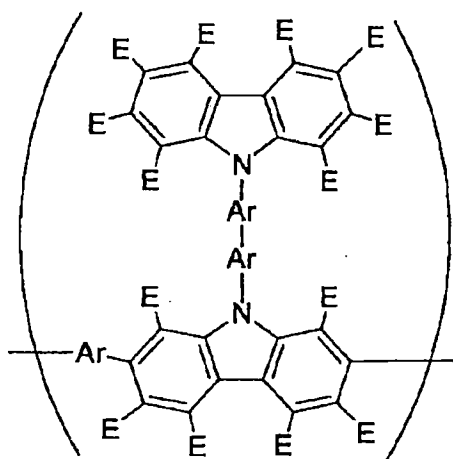
(56a)



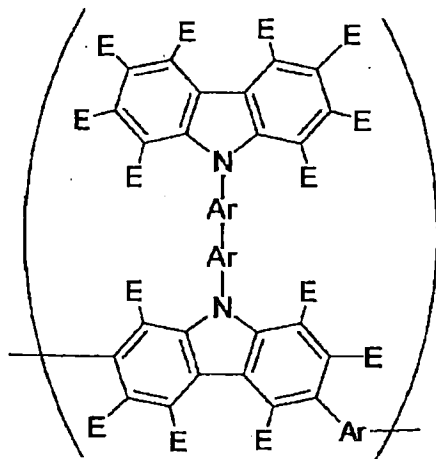
(57a)



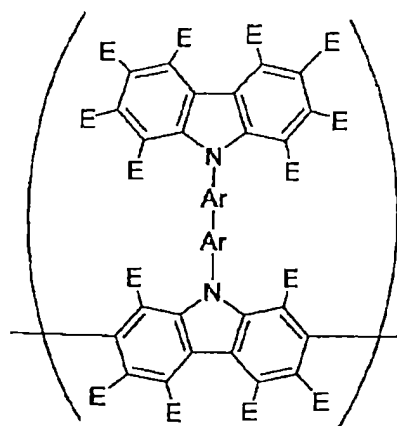
(58a)



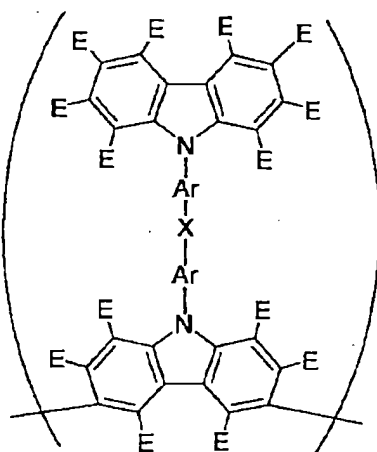
(59a)



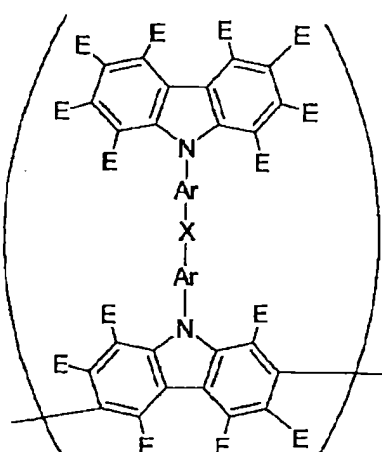
(60a)



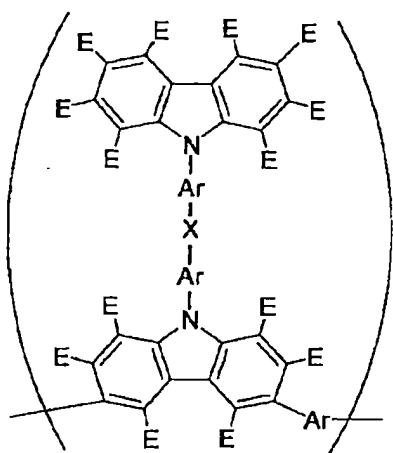
(61a)



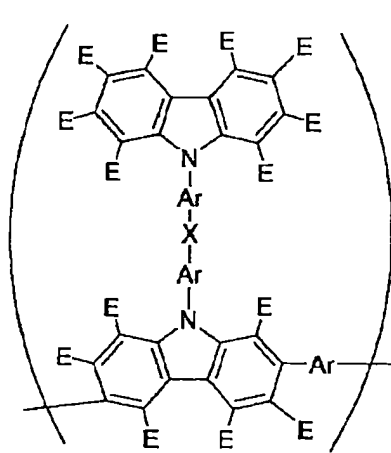
(62a)



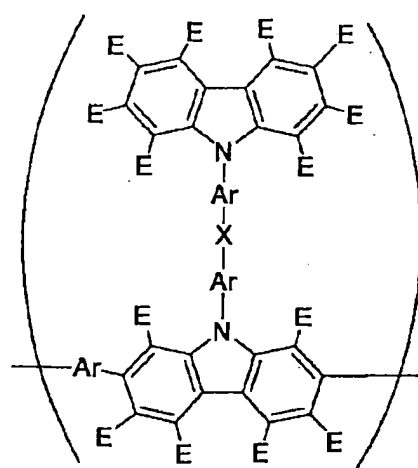
(63a)



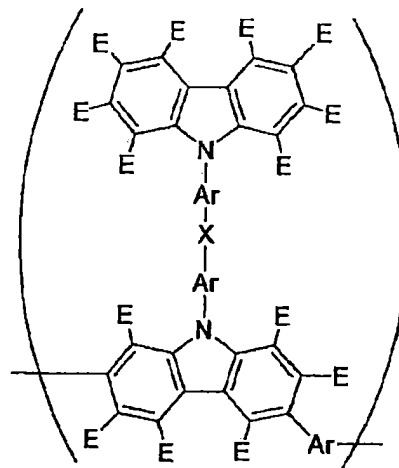
(64a)



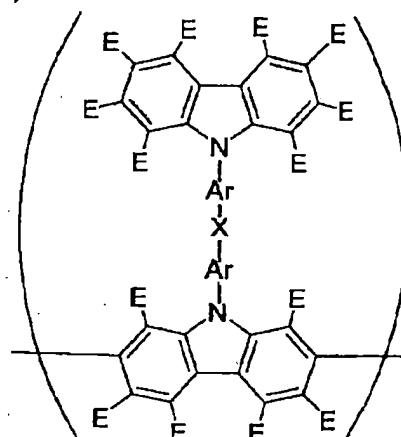
(65a)



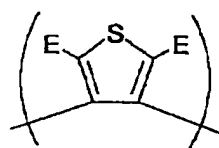
(66a)



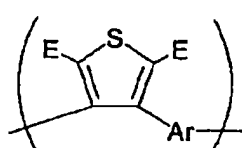
(67a)



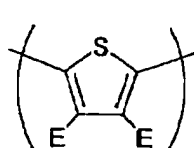
(68a)



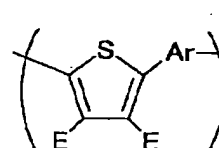
(69a)



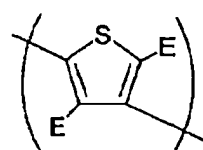
(70a)



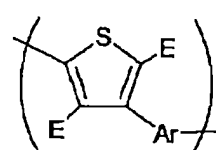
(71a)



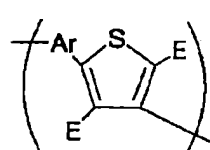
(72a)



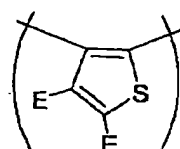
(73a)



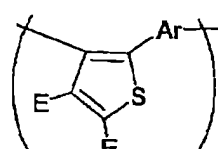
(74a)



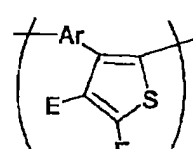
(75a)



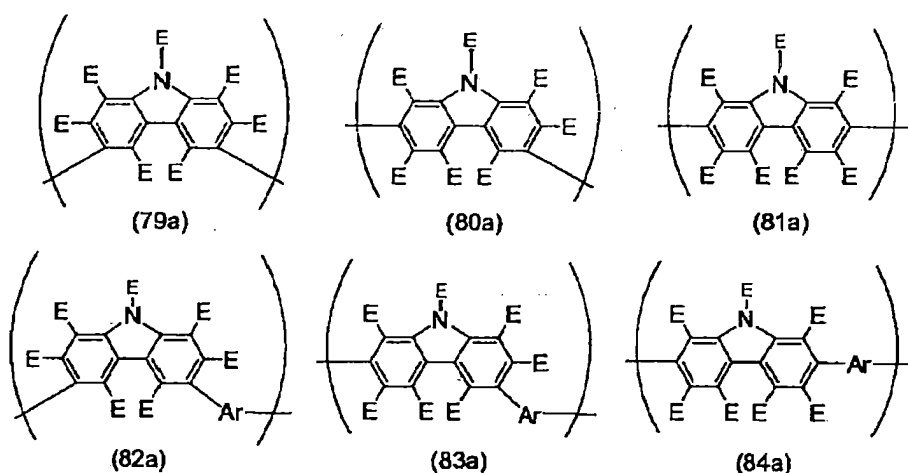
(76a)



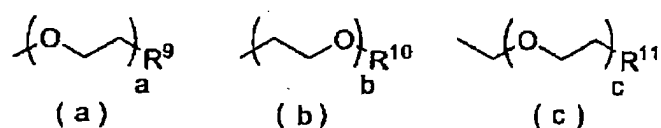
(77a)



(78a)



在式(1a)~(84a)中，E 分別獨立地表示 $-R^1$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^3$ 、 $-OCOR^4$ 、 $-COOR^5$ 、 $-SiR^6R^7R^8$ 及下述式(a)~(c)中的任一者。



(其中， $R^1 \sim R^{11}$ 表示氫原子、碳數 1~22 個的直鏈、環狀或分枝烷基、或是碳數 2~30 個的芳基或雜芳基，a、b 及 c 表示 1 以上的整數；此處，所謂芳基，是指從芳香族烴中去除 1 個氫原子後而餘留的原子團，可具有取代基；所謂雜芳基，是指從具有雜原子之芳香族化合物中去除 1 個氫原子後而餘留的原子團，可具有取代基)。

此處的取代基，可舉例如：烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、芳烷氧基、芳烷硫基、芳烯基、芳炔基、羥基、羥基烷基、胺基、取代胺基、矽烷基、取代矽烷基、矽烷氧基、取代矽烷氧基、鹵素原子、鹽基、鹽氧基、亞胺基、鹽胺基 $-(NH)-COR$ 、鹽亞胺基 $-(NH)-(COR)_2$ 、羧基、取代羧基、氰基、一價雜環基等。

又， a 、 b 及 c 較佳是表示 1~4 的整數。

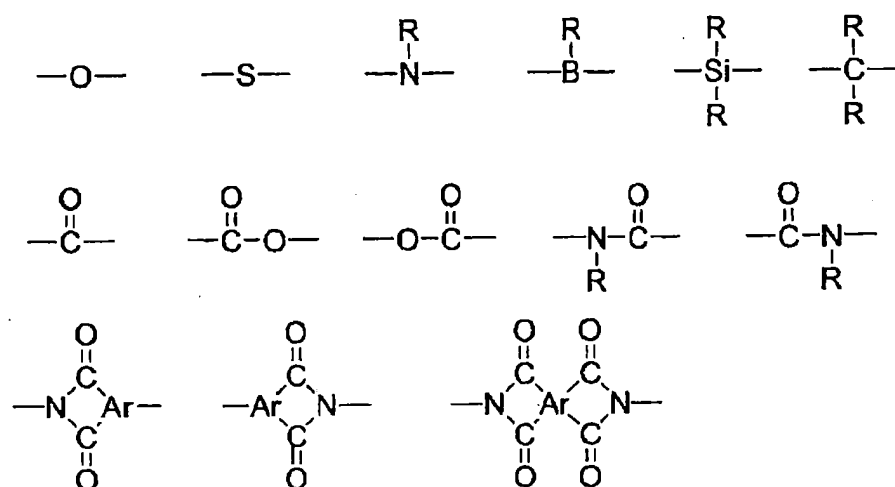
上述中，作為烷基，可舉例如：甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、異丙基、異丁基、二級丁基、三級丁基、2-乙基己基、3,7-二甲基辛基、環己基、環庚基、環辛基等。作為芳基，可舉例如：苯基、聯苯基、聯三苯基、萘基、蒽基、稠四苯基、茚基、菲基等。作為雜芳基，可舉例如：吡啶基、吡嗪基(pyrazinyl)、喹啉基、異喹啉基、吡啶基(acridinyl)、啡啉基(phenanthrolinyl)、咪唑基、吡咯基、噻吩基、呋唑基、噁唑基(oxazolyl)、噁二唑基、噻二唑基(thiadiazolyl)、三唑基、苯并噁唑基、苯并噁二唑基、苯并噻二唑基、苯并三唑基、苯并噻吩基等。再者，以下，烷基、芳基及雜芳基，亦使用與這些同樣的例子。

Ar 分別獨立地表示碳數 2~30 個的伸芳基或雜伸芳基、或是碳數 2~30 個的芳基或雜芳基。所謂伸芳基，是指從芳香族烴中去除 2 個氫原子後而餘留的原子團，可具有取代基；所謂雜伸芳基，是指從具有雜原子之芳香族化合物中去除 2 個氫原子後而餘留的原子團，可具有取代基。又，所謂芳基，是指從芳香族烴中去除 1 個氫原子後而餘留的原子團，可具有取代基；所謂雜芳基，是指從具有雜原子之芳香族化合物中去除 1 個氫原子後而餘留的原子團，可具有取代基。作為此處的取代基，可舉例如與上述 E 同樣的基。

作為伸芳基，可舉例如：伸苯基、聯苯二基、聯三苯二基、萘二基、蒽二基、稠四苯二基、苳二基、菲二基等。作為雜伸芳基，可舉例如：吡啶二基、吡嗪二基、喹啉二基、異喹啉二基、吡啶二基、啡啉二基、呋喃二基、吡咯二基、噻吩二基、呋唑二基、噁唑二基、噁二唑二基、噻二唑二基、三唑二基、苯并噁唑二基、苯并噁二唑二基、苯并噻二唑二基、苯并三唑二基、苯并噻吩二基等。再者，以下，伸芳基(芳烴二基)及雜伸芳基(雜芳烴二基)，亦使用與此等同樣的例子。

X 及 Z 分別獨立地為二價連結基，無特別限制，較佳為：從前述 E 中的具有 1 個以上的氫原子之基中進一步去除 1 個氫原子而成之基、或下述連結基群組(A)所例示之基。x 表示 0~2 之整數。Y 為三價連結基，無特別限制，較佳是從前述 E 中的具有 2 個以上的氫原子之基中進一步去除 2 個氫原子而成之基。

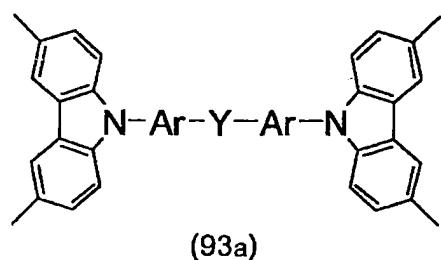
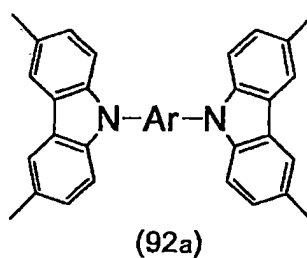
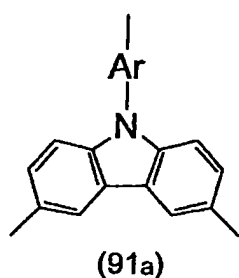
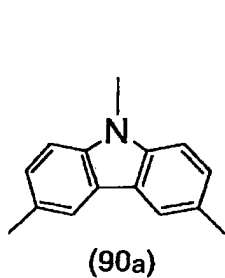
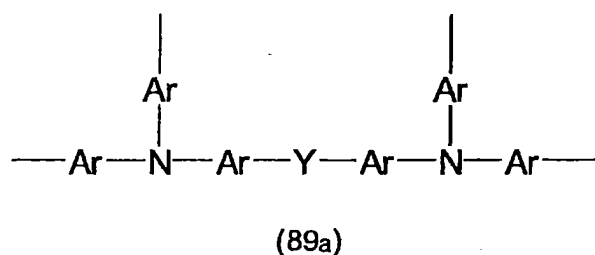
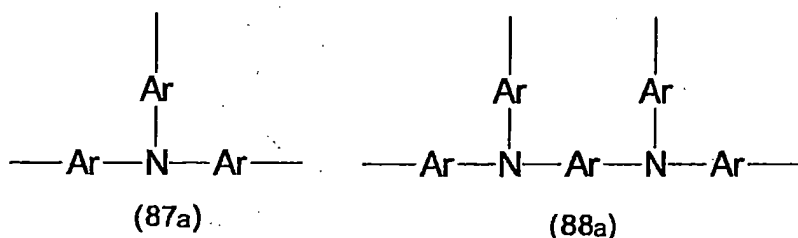
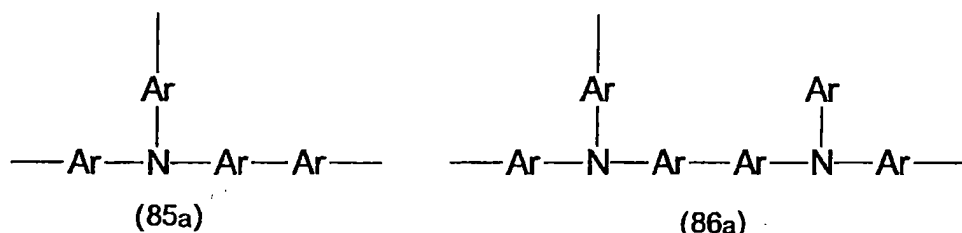
<連結基群組(A)>



式中，R 分別獨立地表示氫原子、可具有取代基之碳

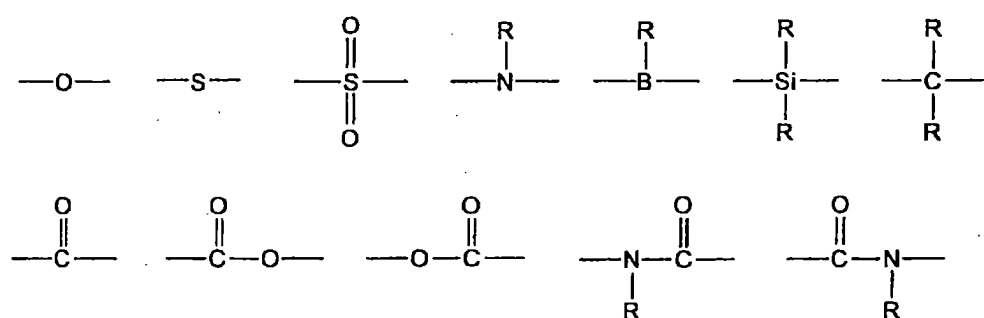
數 1~22 個的直鏈、環狀或分枝烷基、或是可具有取代基之碳數 2~30 個的芳基或雜芳基。Ar 表示三價或四價的連結基，較佳為從碳數 2~30 個的伸芳基或雜伸芳基中進一步去除 1 個或 2 個氫原子後而餘留的原子團。

<式 (85a)~(93a)>



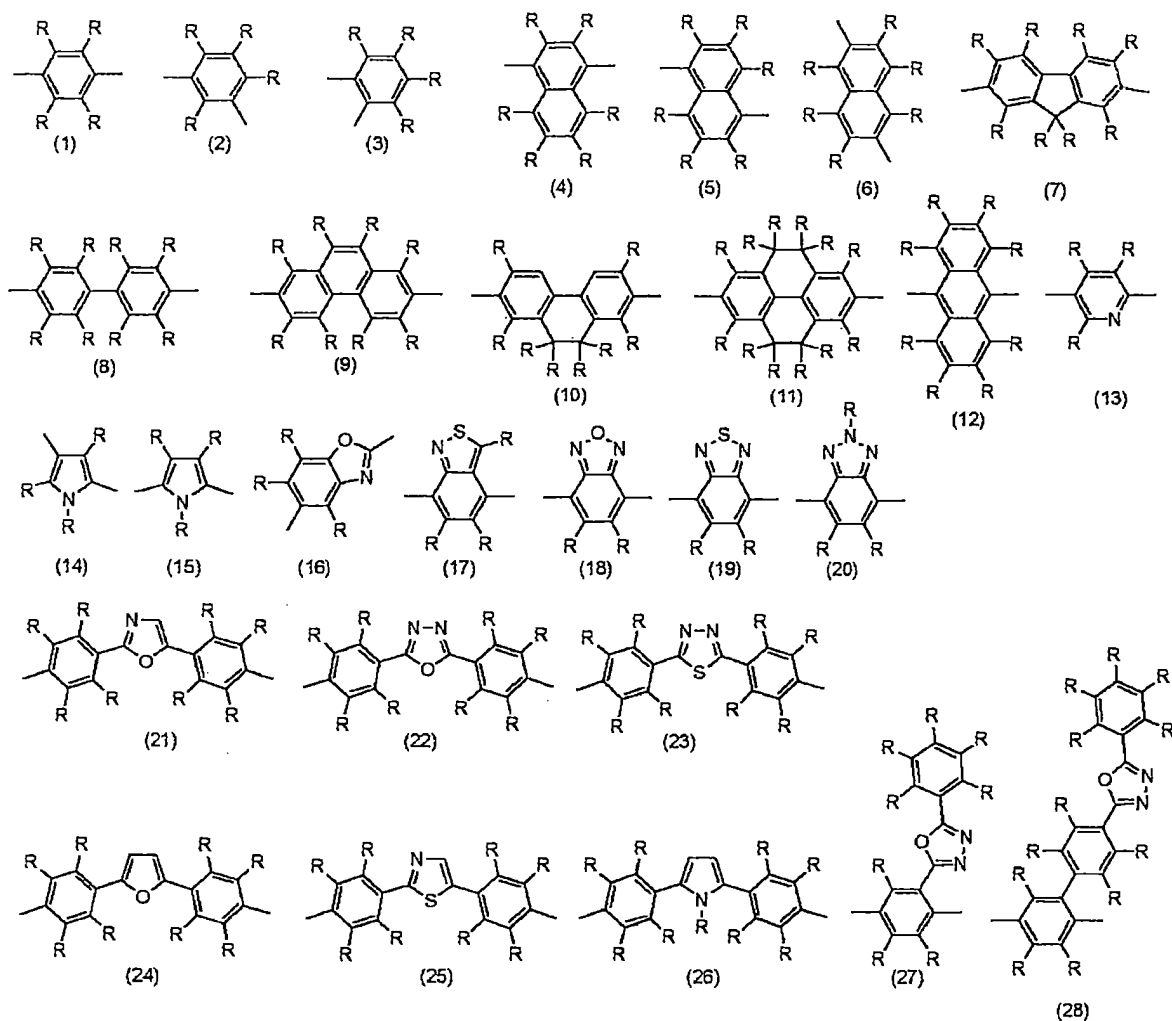
式(85a)~(93a)中，Ar 分別獨立地表示碳數 2~30 個的伸芳基或雜伸芳基、或是碳數 2~30 個的芳基或雜芳基，Y 表示二價連結基。式(85a)~(93a)所示的單元可具有取代基，作為取代基，可舉例如與式(1a)~(84a)中之 E 同樣的基。

前述式(85a)及(93a)中，Y 以下述式所示的二價連結基為佳。



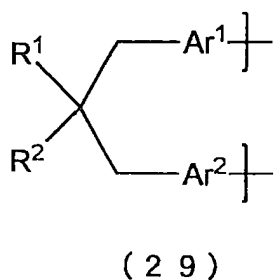
式中，R 分別獨立地表示氫原子、可具有取代基之碳數 1~22 個的直鏈、環狀或分枝烷基、或是可具有取代基之碳數 2~30 個的芳基或雜芳基。

作為式(85a)及(86a)的一例，可舉例如下述式(85a-1)及(86a-1)。以下雖僅顯示式(85a)及(86a)之例子，但同樣地，式(87a)~(89a)及(91a)~(93a)的一例，亦可舉例如：
Ar 為可具有取代基之苯環之單元。



式(1)~(28)中，作為 R，可舉例如與式(1a)~(84a)中的 E 同樣的基。

<式(29)>



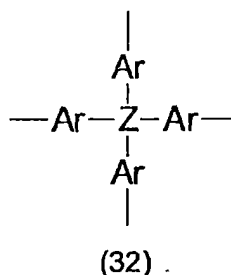
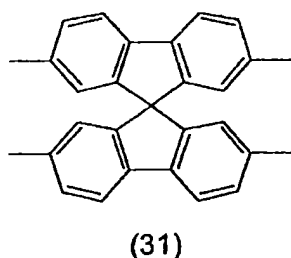
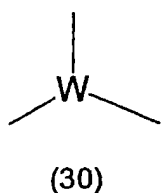
式(29)中， R^1 及 R^2 分別獨立地從由氫、以及由 C、H 及 / 或 X(X 為雜原子)所構成之取代基所構成之群組中選出， Ar^1 及 Ar^2 分別獨立地為從由由 C 及 H 所構成之二價

芳香環、以及由 C、H 及 X(X 為雜原子)所構成之二價芳香環所構成之群組中選出之基。再者， R^1 及 R^2 不會同時為氫。又，C 為碳原子，H 為氫原子。作為 X，可舉例如：O(氧原子)、N(氮原子)、S(硫原子)、Si(矽原子)、鹵素原子等。

作為 R^1 及 R^2 所具有的由 C、H 及/或 X 所構成之取代基，可舉例如：由 C 及 H 所構成之脂肪族取代基；由 C 及 H 所構成之芳香族取代基；由 C、H 及 X 所構成之芳香族取代基；這些以外之由 C、H 及/或 X 所構成之取代基(包含脂肪族取代基)等。 Ar^1 及 Ar^2 所具有的由 C 及 H 所構成之二價芳香環，可舉例如：單環、或 2 個以上的環縮合而成之縮合環等二價芳香族烴環，環的個數以 2~5 個為佳。作為由 C、H 及 X(X 為鹵素原子)所構成之二價芳香環，可舉例如：雜單環、或 2 個以上的環縮合而成之縮合環等二價芳香族烴環，環的個數以 2~5 個為佳。 Ar^1 及 Ar^2 之基可具有取代基。

作為 R^1 及 R^2 ，具體而言，可舉例如與式(1a)~(84a)中的 E 同樣的基。作為 Ar^1 及 Ar^2 ，具體而言，可舉例如與式(1a)~(84a)中的 Ar 同樣的基。

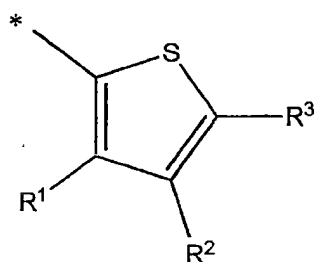
<式(30)~(32)>



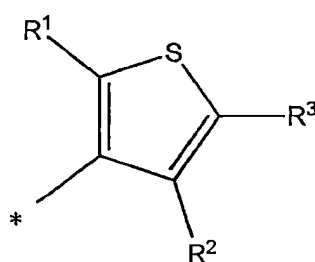
式(30)~(32)中，W表示三價連結基，較佳是從碳數2~30個的伸芳基或雜伸芳基中進一步去除1個氫原子後而餘留的原子團。Ar分別獨立地表示碳數2~30個的伸芳基或雜伸芳基，Z表示碳原子、矽原子、或磷原子中的任一者。式(30)~(32)所示的單元，可具有取代基；作為取代基，可舉例如與式(1a)~(84a)中的E同樣的基。

聚合物或寡聚物(A)，具有噻吩基，該噻吩基可具有取代基。聚合物或寡聚物(A)，可具有噻吩基來作為構成主鏈或側鏈之重複單元之取代基，並且可在主鏈或側鏈的末端具有噻吩基。構成主鏈或側鏈之重複單元，例如：上述式(1a)~(93a)及式(1)~(32)所示之重複單元。

作為可具有取代基之噻吩基，可舉例如可具有取代基之下述基：2-噻吩基、3-噻吩基。噻吩基，例如下述式(Ia)或式(Ib)所示。



式(Ia)



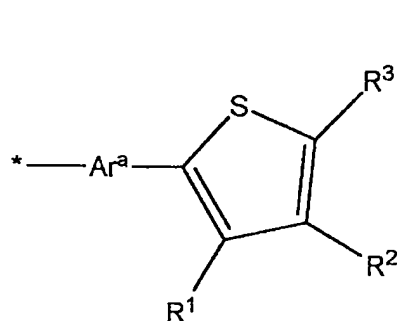
式(Ib)

(式(Ia)及(Ib)中， $R^1 \sim R^3$ 分別獨立地表示氫原子或烷基，

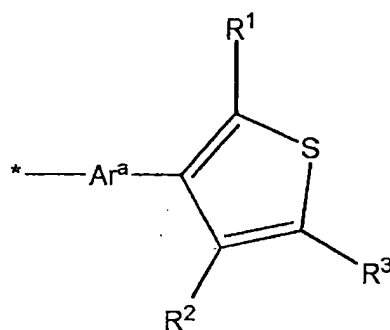
$R^1 \sim R^3$ 中的至少一者為氫原子)。

作為烷基，可舉例如：碳數 1~22 個的直鏈、環狀或分枝烷基，以直鏈烷基為佳。碳數以 1~10 個較佳。

作為具有噻吩基之聚合物或寡聚物(A)，可舉例如：具有下述式(IIa)~(IIb)所示的結構之聚合物或寡聚物(A)。

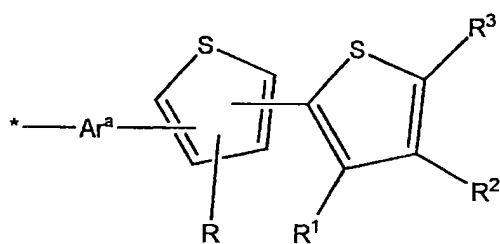


式 (II a)

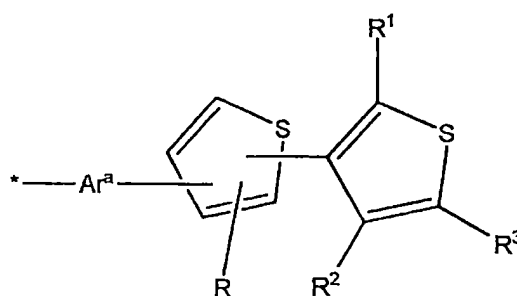


式 (II b)

(式(IIa)及(IIb)中， $R^1 \sim R^3$ 分別獨立地表示氫原子或烷基， $R^1 \sim R^3$ 中的至少一者為氫原子， Ar^a 表示芳烴二基或雜芳烴二基)。

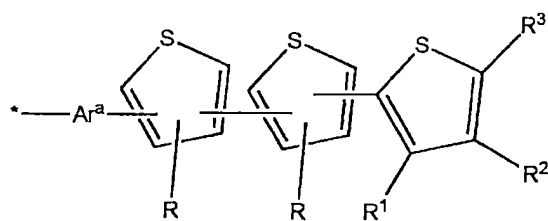


式 (II a-1)

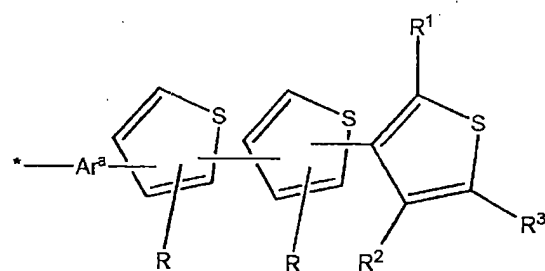


式 (II b-1)

(式(IIa-1)及(IIb-1)中，R 及 $R^1 \sim R^3$ 分別獨立地表示氫原子或烷基， $R^1 \sim R^3$ 中的至少一者為氫原子， Ar^a 表示芳烴二基或雜芳烴二基)。

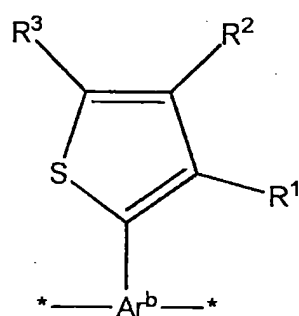


式 (IIa-2)

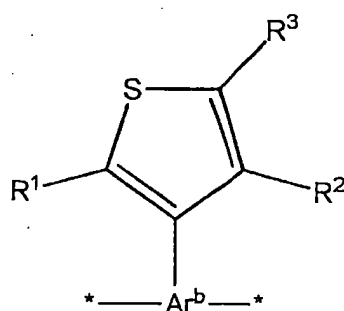


式 (IIb-2)

(式(IIa-2)及(IIb-2)中， R 及 $R^1 \sim R^3$ 分別獨立地表示氫原子或烷基， $R^1 \sim R^3$ 中的至少一者為氫原子， Ar^a 表示芳烴二基或雜芳烴二基)。



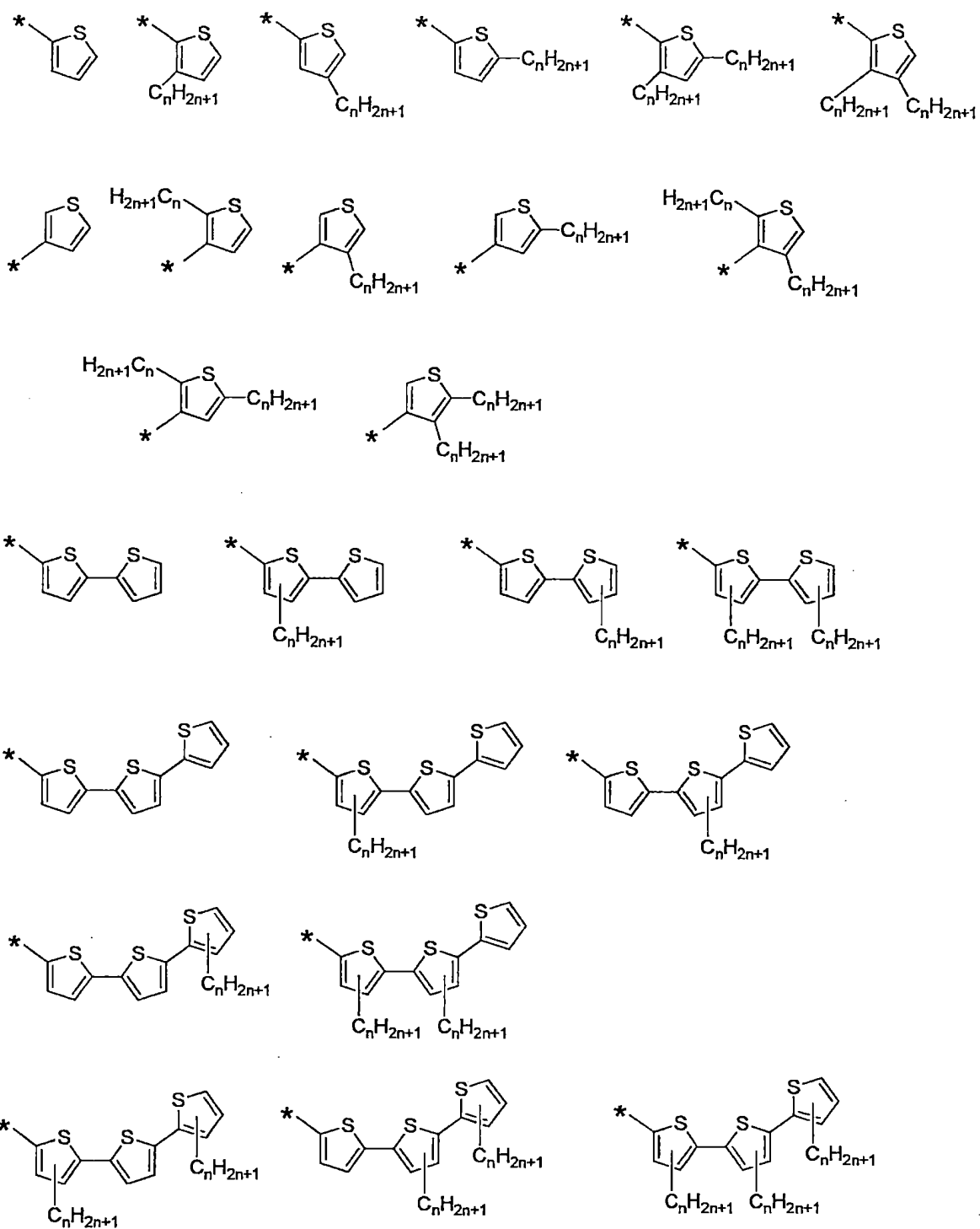
式 (IIIa)

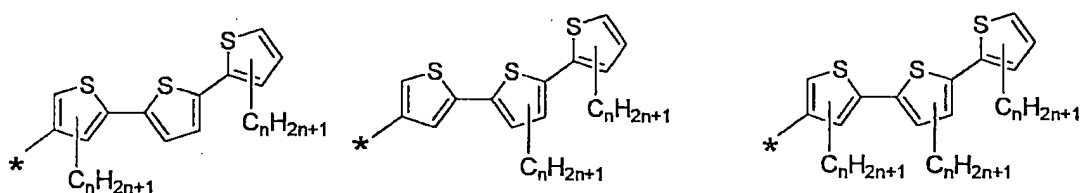
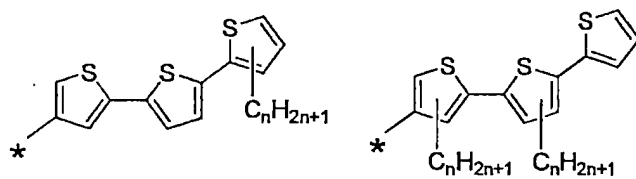
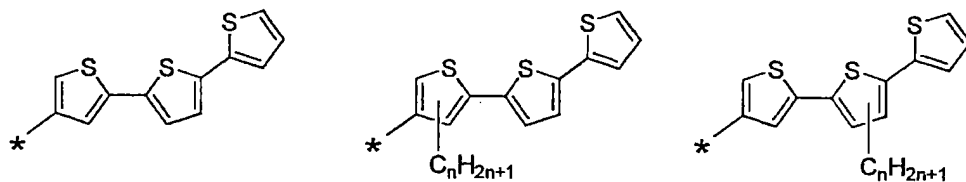
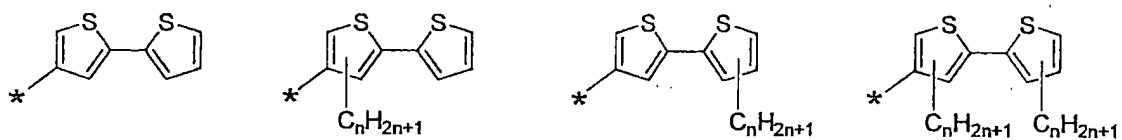


式 (IIIb)

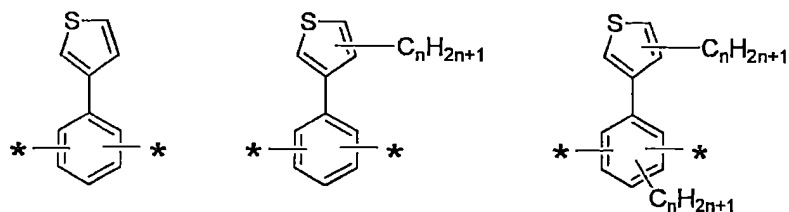
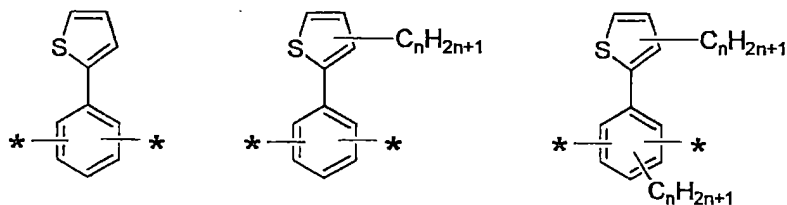
(式(IIIa)及(IIIb)中， $R^1 \sim R^3$ 分別獨立地表示氫原子或烷基， $R^1 \sim R^3$ 中的至少一者為氫原子， Ar^b 表示芳烴三基或雜芳烴三基)。

此處，作為 Ar^a ，表示例如：碳數 2~30 個的芳烴二基或雜芳烴二基。所謂芳烴二基，是指從芳香族烴中去除 2 個氫原子後而餘留的原子團，可具有取代基；所謂雜芳烴二基，是指從具有雜原子之芳香族化合物中去除 2 個氫原子後而餘留的原子團，可具有取代基。作為取代基，可舉例如與式(1a)~(84a)中的 E 同樣的基。





<噻吩基群組 (B)>



上述中，從增加溶解度變化、降低對電洞輸送部位的能階所造成的影響、提高生產性等的觀點來看，以下述結構為佳。

進而，從增加組成物的溶解度變化的觀點來看，聚合物或寡聚物(A)，以在所有末端均具有噻吩基為佳，較佳是具有 3 個以上的末端且在所有的這些末端具有噻吩基。聚合物或寡聚物(A)具有 3 個以上的末端，亦即具有分枝結構，從能夠增加重量平均分子量、提高玻璃轉移溫度而有助於提高耐熱性等的觀點來看亦較佳。

較佳的聚合物或寡聚物(A)，具有式(85a)~(93a)及式(30)~(32)中的任一者所示之重複單元，且末端具有式(1a)或(1b)所示的噻吩基。末端具有式(1a)或(1b)所示的噻吩基之聚合物或寡聚物(A)，能夠藉由下述方式來獲得，例如：使用對應於上述噻吩基群組(A)之單體來作為用於合成之單體。

從抑制結晶化而獲得良好的製膜性的觀點來看，聚合物或寡聚物(A)的重量平均分子量，以 1,000 以上為佳，以 2,000 以上較佳，以 3,000 以上更佳。又，從提高對溶劑的溶解度而能夠容易製作包含後述溶劑之組成物的觀點來看，聚合物或寡聚物(A)的重量平均分子量，以 1,000,000 以下為佳，以 900,000 以下較佳，以 800,000 以下更佳。再者，所謂「重量平均分子量」，是指藉由凝膠滲透層析法(GPC)所得的以標準聚苯乙烯來換算的重量平均分子量。

更具體而言，聚合物或寡聚物(A)的重量平均分子量，以 1,000~1,000,000 為佳，以 2,000~900,000 較佳，以 3,000~800,000 更佳。

從獲得良好的製膜安定性的觀點來看，聚合物或寡聚

物(A)所具有的重複單元的單元數的平均值，以 2 以上為佳，以 5 以上較佳，以 10 以上更佳。又，從組成物的溶解度充分變化而能夠容易積層有機層的觀點來看，單元數的平均值，以 1,000 以下為佳，以 500 以下較佳，以 200 以下更佳。再者，「重複單元的單元數的平均值」，能夠從聚合物或寡聚物(A)的重量平均分子量、各個重複單元的分子量、聚合物或寡聚物(A)中的重複單元的比例求出。又，所謂「重複單元的比例」，能夠藉由對應於重複單元之單體的饋入量比(莫耳比)來求出，該單體是為了合成聚合物或寡聚物(A)而使用。

更具體而言，聚合物或寡聚物(A)所具有的重複單元的單元數的平均值，以 2~1,000 為佳，以 5~500 較佳，以 10~200 更佳。

又，從獲得優異的電洞輸送性的觀點來看，式(1a)~(93a)所示的重複單元，相對於聚合物或寡聚物(A)中的所有重複單元的比例，以 10% 以上為佳，以 25% 以上較佳，以 50% 以上更佳。又，式(1a)~(93a)所示的重複單元的比例亦能夠設為 100%，或者，當考慮在末端導入噻吩基等時，以 95% 以下為佳，以 90% 以下較佳，以 80% 以下更佳。

更具體而言，式(1a)~(93a)所示的重複單元，相對於聚合物或寡聚物(A)中的所有重複單元的比例，以 10~95% 為佳，以 25~90% 較佳，以 50~80% 更佳。

當聚合物或寡聚物(A)具有分歧結構時，從增加末端數而增加溶解度變化的觀點來看，式(85a)~(93a)及式(30)~

(32)所示的重複單元，相對於聚合物或寡聚物(A)中的所有重複單元的比例，以 1% 以上為佳，以 3% 以上較佳，以 10% 以上更佳。又，從防止在合成聚合物或寡聚物(A)時因膠化而造成合成不良的觀點來看，式(85a)~(93a)及式(30)~(32)所示的重複單元的比例，以 50% 以下為佳，以 30% 以下較佳，以 25% 以下更佳。

更具體而言，式(85a)~(93a)及式(30)~(32)中的任一者所示的重複單元，相對於聚合物或寡聚物(A)中的所有重複單元的比例，以 1~50% 為佳，以 3~30% 較佳，以 10~25% 更佳。

從增加組成物的溶解度變化的觀點來看，噻吩基相對於聚合物或寡聚物(A)中的所有重複單元的比例，以 1% 以上為佳，以 3% 以上較佳，以 10% 以上更佳。又，從降低對電洞輸送部位的能階所造成的影響的觀點來看，噻吩基的比例，以 80% 以下為佳，以 60% 以下較佳，以 40% 以下更佳。再者，此處，所謂「噻吩基的比例」，是指具有式(1a)或(1b)所示的結構之單元的比例，以具有噻吩基群組(A)或(B)所示的結構之單元的比例為佳，較佳是具有噻吩基群組(A)所示的結構之單元的比例。

更具體而言，噻吩基相對於聚合物或寡聚物(A)中的所有重複單元的比例，以 1~80% 為佳，以 3~60% 較佳，以 10~40% 更佳。

聚合物或寡聚物(A)，能夠藉由發明所屬技術領域中具有通常知識者周知的各種合成法來製造。例如：用於合成

聚合物或寡聚物(A)之各單體單元具有芳香族環，且在製造使芳香族環彼此鍵結而成之聚合物或寡聚物(A)時，能夠使用下述文獻中所記載的方法：T. Yamamoto 等之 Bull. Chem. Soc. Jpn., 51 卷，7 號，2091 頁(1978)，M Zembayashi 等之 Tet. Lett., 47 卷，4089 頁(1977)，以及 A. Suzuki 的 Synthetic Communications, Vol.11, No.7, p.513(1981)。特別是，在製造聚合物或寡聚物(A)時，一般是藉由 A. Suzuki 中所記載的方法。各單體單元能夠使用：對應於上述所例示的重複單元之單體單元、對應於上述所例示的噻吩基之單體單元。

A. Suzuki 中所記載的方法，是使用 Pd 觸媒，來在芳香族硼酸(boronic acid)衍生物與芳香族鹵化物之間引起交聯反應(通常稱為「鈴木反應」)。藉由將期望的芳香族環彼此用於鍵結反應，即能夠製造聚合物或寡聚物(A)。

又，鈴木反應，一般是使用 Pd(II)鹽或 Pd(0)錯合物之形態的可溶性 Pd 化合物，來作為 Pd 觸媒。較佳的 Pd 來源為例如：以芳香族反應體作為基準為 0.01~5 mol% 之 $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ 、與 3 級膦配位基所形成 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 錯合物、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium，參(二苯亞甲基丙酮)二鈰)錯合物、及 $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ ([Bis(diphenylphosphino)ferrocene]palladium dichloride，雙[(二苯基膦基)二茂鐵])二氯化鈰)錯合物。

此反應一般亦使用鹼，作為鹼，較佳是：水性鹼金屬碳酸鹽或碳酸氫鹽、或是四烷基銨之氫氧化物。又，亦能夠使用相轉移觸媒來在非極性溶劑中促進反應。作為溶

OH^- ; ClO_4^- ; FSO_3^- 、 ClSO_3^- 、 CH_3SO_3^- 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ 、 CF_3SO_3^-
 等磺酸離子類; HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 等硫酸離子類; HCO_3^- 、 CO_3^{2-}
 等碳酸離子類; H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等磷酸離子類; PF_6^- 、
 PF_5OH^- 等氟磷酸離子類; $[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{PF}_3]^-$ 、
 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{PF}_3]^-$ 、 $[((\text{CF}_3)_2\text{CF})_3\text{PF}_3]^-$ 、 $[((\text{CF}_3)_2\text{CF})_2\text{PF}_4]^-$ 、
 $[((\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2)_3\text{PF}_3]^-$ 、 $[((\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2)_2\text{PF}_4]^-$ 等氟烷基氟磷酸
 離子類; $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等氟烷磺醯基甲基陰
 離子 (fluoroalkanesulfonyl methide ion) 及氟烷磺醯亞胺離
 子類; BF_4^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4^-$ 等硼酸離子類; SbF_6^- 、
 SbF_5OH^- 等氟銻酸離子類; AsF_6^- 、 AsF_5OH^- 等氟砷酸離子
 類; AlCl_4^- 、 BiF_6^- 等。從與前述陽離子組合使用時之組成
 物之溶解度之變化特性之觀點來看，較佳為： PF_6^- 、 PF_5OH^-
 等氟磷酸離子類; $[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{PF}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{PF}_3]^-$ 、
 $[((\text{CF}_3)_2\text{CF})_3\text{PF}_3]^-$ 、 $[((\text{CF}_3)_2\text{CF})_2\text{PF}_4]^-$ 、 $[((\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2)_3\text{PF}_3]^-$
 、 $[((\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2)_2\text{PF}_4]^-$ 等氟烷基氟磷酸離子類;
 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等氟烷磺醯基甲基陰離子及氟烷
 磺醯亞胺離子類; BF_4^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4^-$ 等硼酸離
 子類; SbF_6^- 、 SbF_5OH^- 等氟銻酸離子類，其中，以硼酸離
 子類特佳。

更具體而言，起始劑較佳是含有下述陽離子及陰離
 子：從銨離子、苯胺鎂鹽離子、鎂離子及鎢離子之中選出
 的 1 種；以及從氟磷酸離子類、氟烷基氟磷酸離子類、氟
 烷磺醯基甲基陰離子及氟烷磺醯亞胺離子類、硼酸離子類
 以及氟銻酸離子類之中選出的 1 種。此較佳的起始劑中所

含的陰離子及陽離子的具體例不限定於上述，能夠使用習知的陰離子及陽離子。

從使組成物的溶解度變化而容易進行積層的觀點來看，相對於聚合物或寡聚物(A)的重量，起始劑(B)的含量，以 0.1 重量% 以上為佳，以 0.2 重量% 以上較佳，以 0.5 重量% 以上更佳。又，從防止因源自殘留在有機層中之起始劑(B)的物質而造成元件特性降低的觀點來看，起始劑(B)的含量，以 30 重量% 以下為佳，以 25 重量% 以下較佳，以 20 重量% 以下更佳。源自起始劑(B)之物質有：起始劑(B)本身；起始劑(B)的分解物、反應物等。

更具體而言，相對於聚合物或寡聚物(A)的重量，起始劑(B)的含量，以 0.1~30 重量% 的範圍為佳，以 0.2~25 重量% 的範圍較佳，以 0.5~20 重量% 的範圍特佳。

組成物，能夠藉由照光及/或加熱來使溶解度變化，因此，能夠藉由同種溶劑來塗佈而進行積層。照光時能夠使用例如：波長 200~800 nm 的光。又，加熱溫度以 60~300 °C 為佳，以 80~250 °C 較佳，以 100~220 °C 更佳。加熱時間以 10 秒~2 小時為佳，以 1 分鐘~1 小時較佳，以 1~10 分鐘更佳。

[溶劑(C)]

溶解度變化的組成物，可進而包含溶劑。溶劑能夠使用：能夠使用組成物來形成塗佈層的溶劑，較佳能夠使用：能夠使聚合物或寡聚物(A)及起始劑(B)溶解之溶劑。

作為溶劑，可舉例如：水；甲醇、乙醇、異丙醇等醇

類；戊烷、己烷、辛烷等烷類；環己烷等環狀烷類；苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、四氫萘、二苯基甲烷等芳香族烴；乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、丙二醇-1-單甲基醚乙酸酯等脂肪族醚；1,2-二甲氧基苯、1,3-二甲氧基苯、苯甲醚、苯乙醚、2-甲氧基甲苯、3-甲氧基甲苯、4-甲氧基甲苯、2,3-二甲基苯甲醚、2,4-二甲基苯甲醚等芳香族醚；乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乳酸乙酯、乳酸正丁酯等脂肪族酯；乙酸苯酯、丙酸苯酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸正丁酯等芳香族酯；N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等醯胺系溶劑；二甲基亞砜(dimethylsulfoxide)、四氫呋喃、丙酮、氯仿、二氯甲烷等。較佳為：芳香族烴、脂肪族酯、芳香族酯、脂肪族醚、及芳香族醚。

組成物中之溶劑的含量，能夠考慮適用於各種塗佈方法來決定。例如：溶劑的含量，以聚合物或寡聚物(A)相對於溶劑之比例成為 0.1 重量% 以上的量為佳，以成為 0.2 重量% 以上的量較佳，以成為 0.5 重量% 以上的量更佳。又，溶劑的含量，以聚合物或寡聚物(A)相對於溶劑之比例成為 10 重量% 以下的量為佳，以成為 5 重量% 以下的量較佳，以成為 3 重量% 以下的量更佳。

更具體而言，組成物中之溶劑的含量，以聚合物或寡聚物(A)相對於溶劑之比例成為 0.1~10 重量% 的量為佳，以成為 0.2~5 重量% 的量較佳，以成為 0.5~3 重量% 的量更佳。

組成物的溶解度變化的機制雖尚不明確，但在機制的一例中，推測為：噻吩基彼此會形成鍵結，例如噻吩基彼此會因光及/或熱、以及起始劑的作用而形成共價鍵，使組成物的溶解度變化。聚合物或寡聚物(A)可具有碳-碳雙鍵基、具有小員環之基等形成鍵結之基，從提高元件特性的觀點來看，除了噻吩基以外，可不具有形成鍵結之基。由於組成物的溶解度會變化，故作為一實施形態，能夠將組成物製作成硬化性樹脂組成物使用。

在使有機層多層化的觀點上，較佳是組成物對溶劑的溶解度變化的程度較大。「組成物的溶解度變化」，能夠藉由下述方式來確認：使用組成物來形成之有機層，其對溶劑的溶解度在施加光及/或熱前後是否變化。具體而言，首先，使用包含聚合物或寡聚物(A)及起始劑(B)以及溶劑(1)之組成物，藉由塗佈法來形成有機層(1)。經過任意的乾燥步驟後，對有機層(1)施加光及/或熱，而獲得有機層(2)。然後，使有機層(2)與溶劑(2)接觸，而獲得有機層(3)。所得到的有機層(3)的膜厚越大，則該組成物的溶解度變化的程度可謂會越大。也就是說，以有機層(3)之膜厚相對於有機層(2)之膜厚之比例(亦即有機層之殘留率)較大為佳。具體而言，殘留率以 50% 以上為佳，以 80% 以上較佳，以 90% 以上更佳。殘留率能夠藉由下述比值來求出：有機層(2)及有機層(3)的膜厚測定值的比值、或有機層(2)及有機層(3)的吸光度測定值的比值。

此時，有機層(2)的厚度，只要設為在與後述的本發明

的實施形態的有機層的厚度同樣的範圍內即可。又，溶劑(2)能夠使用：與溶劑(1)相同的溶劑、當溶劑(1)為混合溶劑時為溶劑(1)中所含的重量比最大的溶劑、或甲苯。在使用溶劑(1)、溶劑(1)中所含的重量比最大的溶劑、或甲苯來進行確認的任一情形中，有機層(3)的膜厚以大於前述為佳。使用溶劑(1)中所含的重量比最大的溶劑或甲苯來進行確認較為簡便，特別是使用甲苯來進行確認較為容易。

溶解度變化的組成物，由於如上所述包含聚合物或寡聚物(A)，該聚合物或寡聚物(A)是具有具電洞輸送性之重複單元，故能夠較佳地作為電洞輸送材料組成物使用，該電洞輸送材料組成物是用於形成：有機 EL 元件、有機光電轉換元件等有機電子元件。

[電洞輸送材料組成物]

又，本發明的實施形態是有關一種電洞輸送材料組成物，其包含前述溶解度變化的組成物。

所謂電洞輸送材料組成物，只要包含下述成分即可：聚合物或寡聚物(A)及起始劑(B)；以及一般而言能夠使此等成分溶解或分散之溶劑。溶劑的例子，如上所述。電洞輸送材料組成物可進而包含：低分子化合物、能夠產生作為摻雜劑的作用之物質等。

[墨水組成物]

又，本發明的實施形態是有關一種墨水組成物，其包含前述溶解度變化的組成物。

所謂墨水組成物，只要包含下述成分即可：聚合物或

加前不同的溶解度。施加光及/或熱的條件(照光及/或加熱的條件)是如前所述。由於有機層(II)對溶劑的溶解性低，故能夠容易地使用塗佈溶液來於有機層(II)上形成其他有機層。形成其他有機層時，塗佈溶液中所含之溶劑不限定於上述溶劑(2)。

照光，能夠使用：低壓水銀燈、中壓水銀燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈、金屬鹵化物燈、氙燈、螢光燈、發光二極體、太陽光等光源，加熱能夠在加熱板上或烘箱內進行。

有機層的厚度，能夠依用途來適當設定。能夠設為例如：5 nm~10 μ m。特別是，當將有機層用於有機 EL 元件的電洞注入層及/或電洞輸送層時，從降低陽極的表面粗糙度而減少短路的觀點來看，有機層的厚度，以在溶解度變化前後均為 5 nm 以上為佳，以 10 nm 以上較佳，以 20 nm 以上更佳。又，從降低有機 EL 元件的驅動電壓的觀點來看，有機層的厚度，以 500 nm 以下為佳，以 200 nm 以下較佳，以 100 nm 以下更佳。具體而言，以 5~500 nm 為佳，以 10~200 nm 較佳，以 20~100 nm 更佳。

[有機電子元件、顯示元件、照明裝置]

又，本發明的實施形態是有關一種有機 EL 元件、有機光電轉換元件等有機電子元件，這些元件具有上述有機層。有機電子元件具有至少 2 個電極、及位於電極之間之有機層。

並且，本發明的實施形態是有關一種顯示元件及照明

第-三苯基胺共聚物、這些的衍生物及混合物等。

另一方面，近年來，為了使有機 EL 元件高效率化，亦正熱烈地開發磷光有機 EL 元件。磷光有機 EL 元件，不僅能夠利用單態的能量，亦能夠利用三重態的能量，理論上能夠提高內部量子產率直到 100% 為止。磷光有機 EL 元件，是將金屬錯合物系磷光材料摻雜至主體材料中，作為發出磷光之摻雜劑，來將磷光發光取出，該金屬錯合物系磷光材料，包含鉑、銥等重金屬(參照 M. A. Baldo et al., *Nature*, vol.395, p.151(1998)、M. A. Baldo et al., *Applied Physics Letters*, vol.75, p.4(1999)、M. A. Baldo et al., *Nature*, vol.403, p.750(2000))。

在本發明的實施形態的有機 EL 元件中，從高效率化的觀點來看，發光層亦能夠使用磷光材料。磷光材料能夠較佳地使用：包含 Ir、Pt 等中心金屬之金屬錯合物等。具體而言，Ir 錯合物可舉例如：進行藍色發光的 $\text{FIr(pic)} [\text{雙} [(4,6\text{-二氟苯基})\text{吡啶}-\text{N},\text{C}^2] \text{吡啶甲酸合銥} (\text{bis}((4,6\text{-difluorophenyl})\text{pyridinato}-\text{N},\text{C}^2)\text{picolinatoiridium})(\text{III})]]$ 、進行綠色發光的 $\text{Ir(ppy)}_3 [\text{面式參}(2\text{-苯基吡啶})\text{銥} (\text{fac-tris}(2\text{-phenylpyridine})\text{iridium})]$ (參照前述 M. A. Baldo et al., *Nature*, vol.403, p.750(2000))、或進行紅色發光的 $(\text{btp})_2\text{Ir(acac)} \{ \text{雙} [2\text{-(2'-苯并}[4,5-\alpha]\text{噻吩基})\text{吡啶}-\text{N},\text{C}^3] (\text{乙醯丙酮})\text{合銥} \}$ (參照 Adachi et al., *Appl. Phys. Lett.*, 78 no.11, 2001, 1622)、 $\text{Ir(piq)}_3 [\text{參}(1\text{-苯基異喹啉})\text{銥}]$ 等。Pt 錯合物可舉例如：進行紅色發光的 2,3,7,8,12,13,17,18-八

聚醚砜(PES)、聚醚醯亞胺、聚醚醚酮、聚苯硫醚、聚芳酯、聚醯亞胺、聚碳酸酯(PC)、纖維素三乙酸酯(TAC)、纖維素乙酸酯丙酸酯(CAP)等。

又，當使用樹脂薄膜時，可為了抑制水蒸氣、氧氣等穿透，而於樹脂薄膜塗覆氧化矽、氮化矽等無機物後使用。

[密封]

本發明的實施形態的有機 EL 元件，可為了減少外部氣體之影響以延長壽命，而經藉由與後述的光電轉換元件同樣的方法來密封。

[發光色]

有機 EL 元件中的發光色並無特別限定，白色發光元件，由於能夠用於家庭用照明、車內照明、時鐘、或液晶之背光燈等各種照明器具，故較佳。

形成白色發光元件的方法，因現今難以藉由單一材料來顯示白色發光，因此目前是使用複數種發光材料來同時發出複數種發光色的光而使其混色，來獲得白色發光。複數種發光色之組合並無特別限定，可舉例如：包含藍色、綠色及紅色的三種顏色之發光極大波長之組合；利用藍色與黃色、黃綠色與橙色等補色關係而成之包含兩種顏色之發光極大波長之組合。又，發光色的控制，能夠藉由調整磷光材料的種類及量來進行。

[顯示元件、照明裝置、顯示裝置]

本發明的實施形態的顯示元件，具備前述的有機 EL 元件。

例如：對應於紅、綠、藍(RGB)的各像素之元件，使用前述有機 EL 元件，即能夠獲得彩色的顯示元件。

像素的形成，有單純矩陣型及主動矩陣型，該單純矩陣型是使用配置成矩陣狀的電極來將排列在面板上的各個有機 EL 元件予以直接驅動，該主動矩陣型將薄膜電晶體配置於各元件並予以驅動。單純矩陣型，其結構雖單純，但由於垂直像素數有極限，故用於顯示文字等。主動矩陣型，由於驅動電壓低且電流少即可，且能夠獲得明亮的高精細圖像，故能夠作為高等級的顯示器使用。

又，本發明的實施形態的照明裝置，具備前述的有機 EL 元件。進而，本發明的實施形態的顯示裝置，具備：照明裝置、及作為顯示手段之液晶元件。可製作成一種顯示裝置，其使用前述照明裝置作為背光燈(白色發光光源)且使用液晶元件作為顯示手段，亦即液晶顯示裝置。此構成，為在習知的液晶顯示裝置中僅將背光燈置換為前述照明裝置之構成，液晶元件部分能夠轉用習知技術。

[有機光電轉換元件]

在有機光電轉換元件中，包含有機太陽能電池及有機光偵測器，通常具備：光電轉換層、電極、及基板。進而，可為了提高轉換效率或在空氣中的安定性的目的而具有 1 種以上的緩衝層、電子輸送層等其他層。有機光電轉換元件，至少具有上述有機層，且能夠將有機層作為光電轉換層及緩衝層使用，以作為緩衝層使用為佳。因此，有機光電轉換元件的例子，是依序具有陽極、作為緩衝層之有機

層、光電轉換層、及陰極，且可在這些層之間進而具有任意的層。以下記載有機光電轉換元件的構成。

[光電轉換層]

光電轉換層，只要能夠吸收光使電荷分離而產生電動勢，則能夠使用任意的材料。特別是，從轉換效率的觀點來看，以將 p 型有機半導體與 n 型有機半導體摻合而成之混合物為佳。

作為 p 型有機半導體，能夠較佳地使用例如：寡聚噻吩、聚烷基噻吩、聚(3-己基噻吩)(P3HT)、聚(伸苯基伸乙烯基)(PPV)等聚合物或寡聚物；卟啉(porphyrin)、酞菁素、銅酞菁素；這些的衍生物等。

作為 n 型有機半導體，能夠較佳地使用例如：氰基聚(伸苯基伸乙烯基)(CN-PPV)、MEH(2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基))-CN-PPV、這些 $-CF_3$ 取代聚合物等含-CN 基或 $-CF_3$ 基之聚合物或寡聚物；聚(萘)衍生物、萘-苯并噻二唑共聚物等聚合物或寡聚物；富勒烯(C_{60})、[6,6]-苯基- C_{61} -丁酸甲酯(PCBM)、[6,6]-苯基- C_{71} -丁酸甲酯(PCBM)、萘四甲酸酐(NTCDA)、芴四甲酸酐(PTCDA)、萘四甲醯二亞胺、芴四甲醯二亞胺、喹吖啶酮；這些的衍生物等。

光電轉換層的形成方法無特別限定，可藉由蒸鍍法來形成、或藉由塗佈法來形成。當藉由塗佈法來形成時，能夠便宜地製造有機光電轉換元件，因而較佳。藉由塗佈法來形成之方法，能夠使用發光層的形成方法中所述的方法。

[其他層]

鍍、濺鍍、塗佈法等。

[基板]

基板只要能夠支持各層，則能夠使用任意的材料。基板可舉例如：玻璃等無機材料；聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚醚砜(PES)、聚醯亞胺(PI)、聚醚醯亞胺(PEI)、環烯烴聚合物(COP)、聚苯硫醚(PPS)、耐綸、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯醇、氟樹脂、氯乙烯、纖維素、聚偏二氯乙烯、芳醯胺、聚胺酯(polyurethane)、聚碳酸酯、聚芳酯、聚降冰片烯、聚乳酸等有機材料；為了賦予絕緣性而經對表面進行塗覆或積層之不鏽鋼、鈦、鋁等金屬等複合材料等。又，亦可使用為了賦予阻氣性而積層有氧化矽、氮化矽等無機物之基板。

特別是，由 PET、PEN、PES、PI、PEI、COP、PPS 等有機材料所構成之薄膜，能夠賦予透明性、可撓性，因而較佳。

[密封]

本發明的實施形態的有機光電轉換元件，可為了減少外部氣體的影響以延長壽命而經密封。作為用於密封的材料，能夠使用：玻璃、環氧樹脂、丙烯酸系樹脂、PET、PEN 等塑膠薄膜；氧化矽、氮化矽等無機物等。

作為密封的方法，無特別限定，能夠使用下述方法，例如：藉由真空蒸鍍、濺鍍、塗佈法等來直接形成於有機光電轉換元件上之方法；藉由黏著劑來將玻璃或塑膠薄膜貼合在有機光電轉換元件之方法等。

由氮氣起泡來進行 30 分鐘以上的除氣後再使用。將此混合物加熱並使其回流 2 小時。到此為止的所有操作均在氮氣氣流中進行。

在反應結束後，將有機層予以水洗後，將有機層注入至甲醇-水(9:1)中。藉由抽吸過濾來將所生成的沉澱予以回收後，以甲醇-水(9:1)來予以洗淨。使所得的沉澱溶於甲苯中後，使其從甲醇中再沉澱出。藉由抽吸過濾來將所得的沉澱予以回收後，使其溶於甲苯中，並加入 Triphenylphosphine, polymer-bound on styrene-divinylbenzene copolymer (Strem Chemicals 公司，相對於聚合物 100 mg 為 200 mg，以下稱為「金屬吸附劑」)後，攪拌一晚。攪拌結束後，將金屬吸附劑及不溶物過濾去除，並使用旋轉蒸發器來將濾液濃縮。使濃縮液溶於甲苯中後，使其從甲醇-丙酮(8:3)中再沉澱出。藉由抽吸過濾來將所生成的沉澱予以回收後，以甲醇-丙酮(8:3)來予以洗淨。將所得的沉澱真空乾燥，而獲得末端具有噻吩之聚合物 A。分子量是藉由使用四氫呋喃(THF)作為溶析液之 GPC(以聚苯乙烯來換算)來測定。重量平均分子量為 42,000，產率為 38%。聚合物 A 是具有式(87a)(對應於單體 1)、式(1a)(對應於單體 2)及噻吩基群組(A)(對應於單體 3)之單元，各個單元的比例為 18.2%、45.5%、及 36.4%。又，式(87a)、式(1a)及噻吩基群組(A)各自的單元數的平均值為 32、79 及 63。

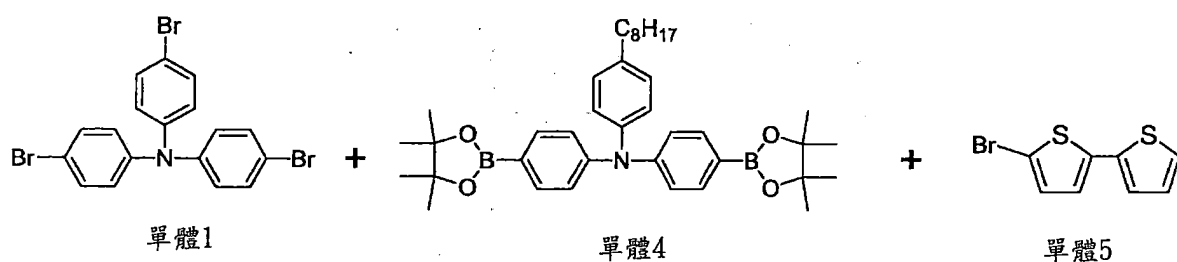
重量平均分子量的測定條件，如下所述。

送液泵

: L-6050 (股)Hitachi High-Technologies

UV-Vis 偵測器 : L-3000 (股) Hitachi High-Technologies
 管柱 : Gelpack^(R) GL-A160S/GL-A150S 日立
 化成工業(股)
 溶析液 : THF(和光純藥製, HPLC 用, 不含安
 定劑)
 流速 : 1 mL/min
 管柱溫度 : 室溫
 分子量標準物質 : 標準聚苯乙烯
 (合成例 2)

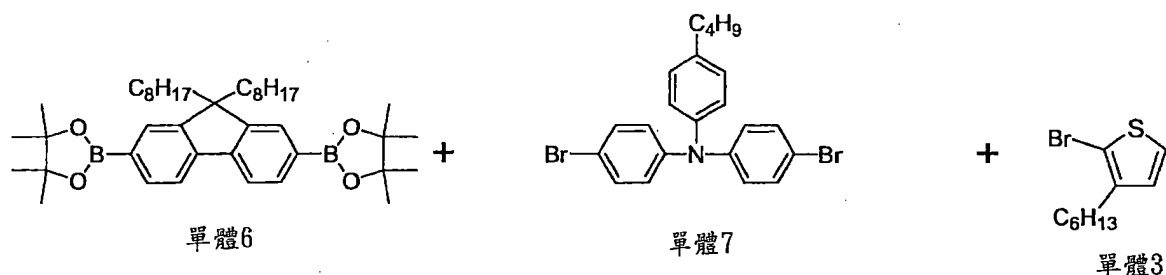
末端具有聯噻吩之聚合物 B



除了在三口圓底燒瓶中加入單體 1(1.0 mmol)、單體 4(2.5 mmol)、單體 5(2.0 mmol)、及苯甲醚(20 mL)以外, 其餘以與合成例 1 同樣的方法來進行合成, 而獲得末端具有聯噻吩之聚合物 B。重量平均分子量為 33,000, 產率為 33%。聚合物 B 是具有式(87a)(對應於單體 1)、式(1a)(對應於單體 4)及噻吩基群組(A)(對應於單體 5)之單元, 各個單元的比例為 18.2%、45.5%、及 36.4%。又, 式(87a)、式(1a)及噻吩基群組(A)各自的單元數的平均值為 23、56 及 45。

(合成例 3)

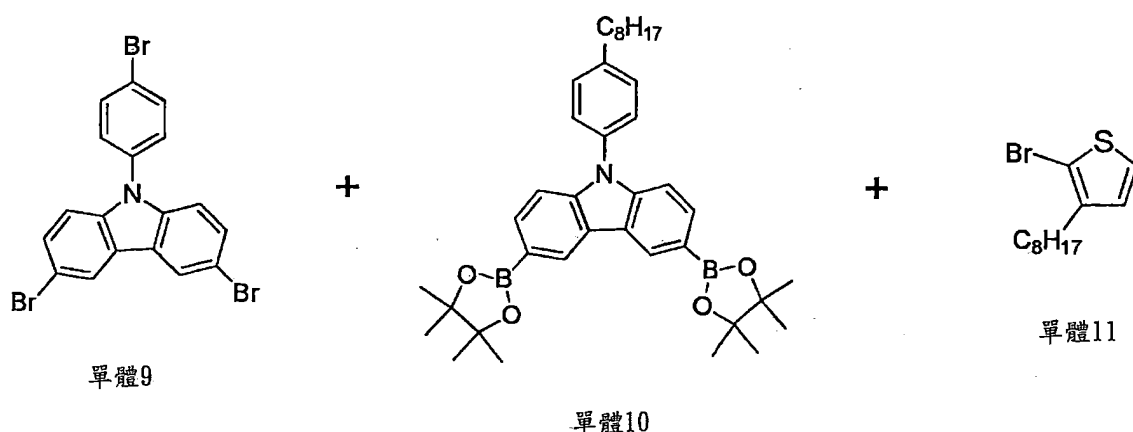
末端具有噻吩環之聚合物 C



除了在三口圓底燒瓶中加入單體 6(2.5 mmol)、單體 7(2.0 mmol)、單體 3(1.0 mmol)、及苯甲醚(15 mL)以外，其餘以與合成例 1 同樣的方法來進行合成，而獲得末端具有噻吩之聚合物 C。重量平均分子量為 8,000，產率為 44 %。聚合物 C 是具有式(7)(對應於單體 6)、式(1a)(對應於單體 7)及噻吩基群組(A)(對應於單體 3)之單元，各個單元的比例為 45.5%、36.4%、及 18.2%。又，式(7)、式(1a)及噻吩基群組(A)各自的單元數的平均值為 11、9 及 5。

(合成例 4)

末端具有噻吩環之聚合物 D

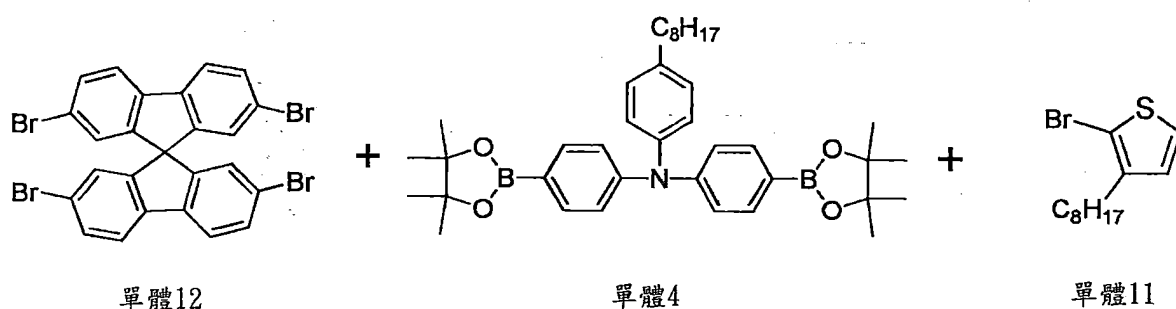


除了在三口圓底燒瓶中加入單體 9(1.0 mmol)、單體 10(2.5 mmol)、單體 11(2.0 mmol)、及苯甲醚(8 mL)以外，

其餘以與合成例 1 同樣的方法來進行合成，而獲得末端具有噻吩之聚合物 D。重量平均分子量為 35,000，產率為 40%。聚合物 D 是具有式(91a)(對應於單體 9)、式(15a)(對應於單體 10)及噻吩基群組(A)(對應於單體 11)之單元，各個單元的比例為 18.2%、45.5%、及 36.4%。又，式(91a)、式(15a)及噻吩基群組(A)各自的單元數的平均值為 23、58 及 46。

(合成例 5)

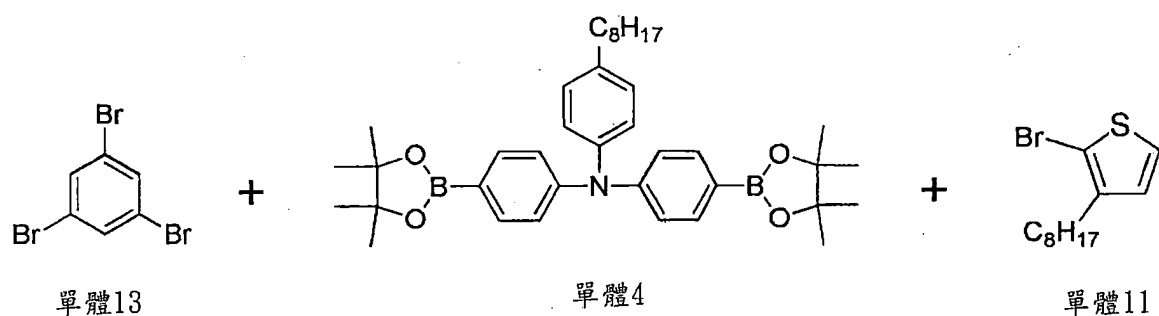
末端具有噻吩環之聚合物 E



除了在三口圓底燒瓶中加入單體 12(0.75 mmol)、單體 4(2.5 mmol)、單體 11(2.0 mmol)、及苯甲醚(8 mL)以外，其餘以與合成例 1 同樣的方法來進行合成，而獲得末端具有噻吩之聚合物 E。重量平均分子量為 41,000，產率為 38%。聚合物 E 是具有式(31)(對應於單體 12)、式(1a)(對應於單體 4)及噻吩基群組(A)(對應於單體 11)之單元，各個單元的比例為 14.3%、47.6%、及 38.1%。又，式(31)、式(1a)及噻吩基群組(A)各自的單元數的平均值為 20、68 及 54。

(合成例 6)

末端具有噻吩環之聚合物 F



除了在三口圓底燒瓶中加入單體 13(1.0 mmol)、單體 4(2.5 mmol)、單體 11(2.0 mmol)、及苯甲醚(8 mL)以外，其餘以與合成例 1 同樣的方法來進行合成，而獲得末端具有噻吩之聚合物 F。重量平均分子量為 13,000，產率為 33%。聚合物 F 是具有式(30)(對應於單體 13)、式(1a)(對應於單體 4)及噻吩基群組(A)(對應於單體 11)之單元，各個單元的比例為 18.2%、45.5%、及 36.4%。又，式(30)、式(1a)及噻吩基群組(A)各自的單元數的平均值為 7、24 及 20。

<墨水組成物之製作>

(實施例 1)

分別使上述中所得的聚合物 A~F 溶於甲苯中(聚合物 4.5 mg/465 μ L)，並加入起始劑 1~8 的乙酸乙酯溶液(50 μ L，起始劑濃度 10 μ g/1 μ L)，而製作墨水組成物。任一墨水組成物均以均勻溶液的形式獲得。又，使用具有銨離子、苯胺鎢鹽離子、銨離子或銨離子作為陽離子之起始劑而得之墨水組成物，保存安定性特別優異。

(比較例 1)

除了不添加起始劑以外，其餘在與實施例同樣的條件下進行墨水組成物之製作。獲得均勻的溶液。

<具有耐溶劑性之薄膜(有機層)之製作>

(殘膜率評估)

在室溫(25℃)，將實施例 1 及比較例 1 中所製得之墨水組成物，以 3000 min^{-1} 來旋轉塗覆於 $22 \text{ mm} \times 29 \text{ mm} \times$ 厚度 1 mm 的石英玻璃板上，而形成薄膜(1)。然後，在加熱板上在 210℃ 將薄膜(1)加熱 10 分鐘使其硬化，而形成薄膜(2)(50 nm)。膜厚是使用股份有限公司 TECHSCIENCE 製觸針式階差/表面形狀測定裝置 XP-2 來進行測定。對各個石英玻璃板，以小鑷子夾住此薄膜(2)來浸漬於裝滿甲苯(25℃)之 200 mL 的燒杯，並藉由在 10 秒內朝基板的厚度方向來回震動 10 次來沖洗，而獲得薄膜(3)。從沖洗前後之薄膜的吸光度之比值，求出薄膜(3)的殘留率(殘膜率)。將結果彙整於表 1。

吸光度的測定條件，如下所述。

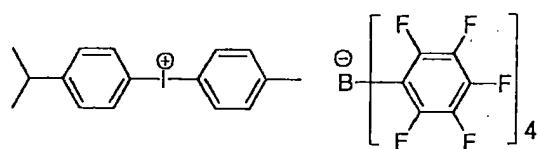
吸光度的測定，是使用分光光度計((股)日立製作所製 U-3310)來進行。對薄膜求出在 300~420 nm 之極大吸收中的吸光度。

[表 1]

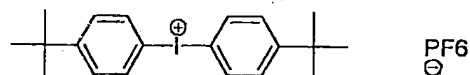
表 1 薄膜的耐溶劑性評估結果

	殘膜率(%)					
	聚合物 A	聚合物 B	聚合物 C	聚合物 D	聚合物 E	聚合物 F
起始劑 1	99	99	83	93	99	85
起始劑 2	53	66	50	60	58	54
起始劑 3	61	70	55	60	66	56
起始劑 4	89	96	80	85	95	77
起始劑 5	98	99	87	98	99	88
起始劑 6	91	95	85	90	92	83
起始劑 7	98	99	88	93	99	80
起始劑 8	98	98	83	93	99	83
無 (比較例)	6	11	5	8	10	8

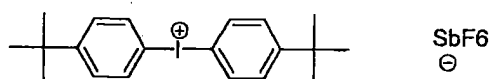
由表 1 明顯可知，使用本發明的實施形態的墨水組成物而得之薄膜(有機層)，顯示殘留率為 50% 以上的優異結果。由溶解度變化的組成物所得的薄膜(有機層)，即使組成物中所含之聚合物不含苯乙烯基、氧雜環丁基等一般的聚合性取代基，仍具有耐溶劑性。藉由使用溶解度變化的組成物，能夠藉由塗佈法來使有機電子元件多層化。



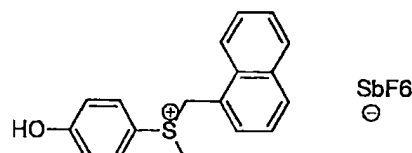
起始劑1



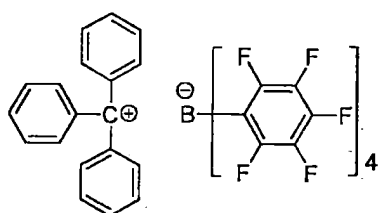
起始劑2



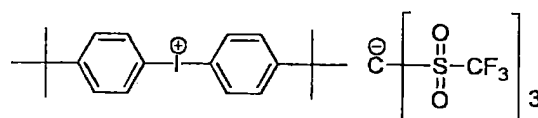
起始劑3



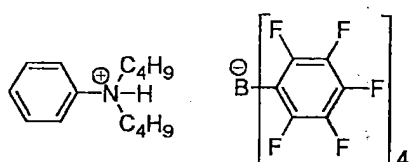
起始劑4



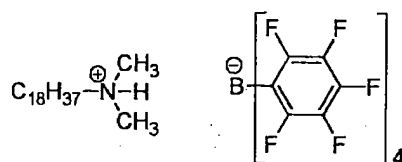
起始劑5



起始劑6



起始劑7



起始劑8

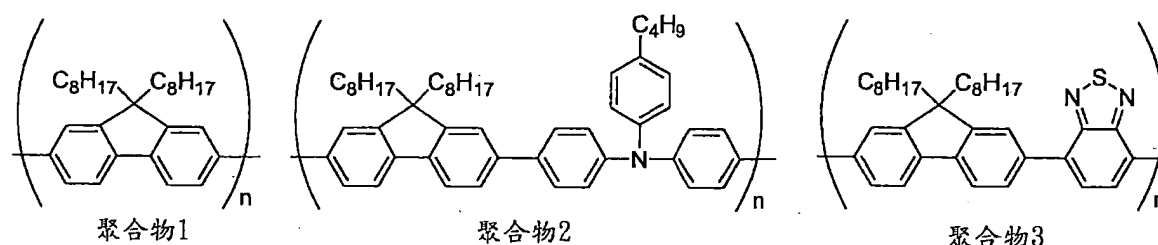
<有機 EL 元件的製作>

(實施例 2：有機 EL 特性)

使上述中所得的聚合物 A 溶於甲苯中(聚合物 4.5 mg/465 μL)，並加入起始劑 1 的乙酸乙酯溶液(50 μL ，起始劑濃度 10 $\mu\text{g}/1 \mu\text{L}$)，而製作墨水組成物。將此墨水組成物，以 3000 min^{-1} 來旋轉塗覆於經將 ITO 圖案化成 1.6 mm 寬的玻璃基板上，而形成薄膜。在加熱板上在 210°C 將薄膜加熱 10 分鐘使其硬化，而形成電洞注入層(50 nm)。

然後，將由下述結構式所示的聚合物 1(75 重量%)、聚合物 2(20 重量%)、聚合物 3(5 重量%)所構成之混合物之甲苯溶液(1.0 重量%)，以 3000 min^{-1} 來旋轉塗覆於電洞

注入層上，而形成薄膜。在加熱板上在 80°C 將薄膜加熱 5 分鐘，而形成聚合物發光層(膜厚 80 nm)。再者，能夠在不使電洞注入層溶解之情形下積層聚合物發光層。



進而，將所得的玻璃基板移至真空蒸鍍機中，而於上述聚合物發光層上依 Ba(膜厚 3 nm)、Al(膜厚 100 nm)之順序形成電極。

形成電極後，在不暴露至大氣中的狀態下將玻璃基板移動至乾燥氮氣環境中。藉由使用光硬化性環氧樹脂來將密封玻璃與玻璃基板貼合，來進行密封，而製作多層結構之高分子型有機 EL 元件，該密封玻璃，是於厚度 0.7 mm 的無鹼玻璃形成有深度 0.4 mm 的埋孔。後述的評估，是在大氣中在室溫(25°C)進行。

將 ITO 設為陽極、將 Al 設為陰極，對此有機 EL 元件施加電壓後，結果在約 3 V 觀測到綠色發光。亮度 5000 cd/m^2 之電流效率為 13.1 cd/A ，驅動電壓為 5.0 V。再者，電流電壓特性，是使用 HP 公司製的微小電流計 4140B 來進行測定，發光亮度是使用 Photo Research 公司製的亮度計 Pritchard 1980B 來進行測定。

(比較例 2：有機 EL 特性)

除了不添加起始劑 1 以外，其餘在與實施例 2 同樣的

條件下進行有機 EL 元件的製作。在形成聚合物發光層時，電洞注入層與聚合物發光層互相混合，而無法製作積層結構。將 ITO 設為陽極、將 Al 設為陰極，對此有機 EL 元件施加電壓後，結果無法獲得均質的發光。

<有機薄膜太陽能電池的製作>

(實施例 3：有機薄膜太陽能電池特性)

使上述中所得的聚合物 B 溶於甲苯中(聚合物 4.5 mg/465 μL)，並加入起始劑 4 的乙酸乙酯溶液(50 μL ，起始劑濃度 10 $\mu\text{g}/1 \mu\text{L}$)，而製作墨水組成物。將此墨水組成物，以 3000 min^{-1} 來旋轉塗覆於經將 ITO 圖案化成 1.6 mm 寬的玻璃基板上，而形成薄膜。在加熱板上在 210°C 將薄膜加熱 10 分鐘使其硬化，而形成緩衝層(50 nm)。

然後，將由使各 20 mg 之 P3HT 及 PCBM 溶於 1 mL 之氯苯中而成之混合溶液旋轉塗覆於緩衝層上，而形成光電轉換層(膜厚 100 nm)。再者，能夠在不使緩衝層溶解的情形下積層光電轉換層。

然後，將所得的玻璃基板移至真空蒸鍍機中，而於上述光電轉換層上蒸鍍 Al(膜厚 100 nm)，而製作有機光電轉換元件。

對所得的有機光電轉換元件照射 AM1.5G($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$)之模擬太陽光，來測定電流-電壓特性(J-V 特性)後，求出能量轉換效率。能量轉換效率為 0.7%。

(比較例 3：有機薄膜太陽能電池特性)

除了不添加起始劑 4 以外，其餘在與實施例 3 同樣的

條件下進行有機光電轉換元件的製作。在形成光電轉換層時，緩衝層與光電轉換層互相混合，而無法製作積層結構。與實施例 3 同樣地求出能量轉換效率。能量轉換效率為 0.2 %。

<電荷輸送性評估元件的製作>

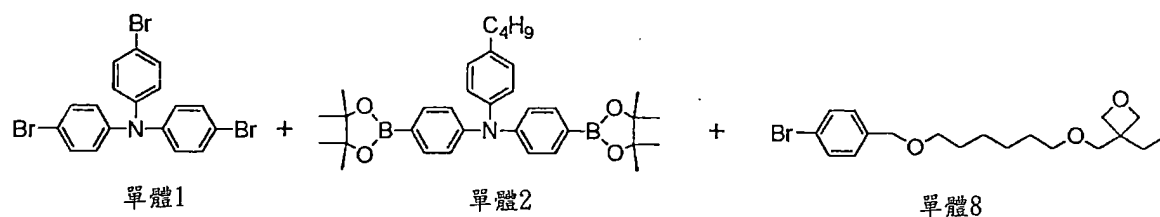
(實施例 4)

將聚合物 A(100 mg)、起始劑 5(3.0 mg)及苯甲醚(1.91 mL)之混合溶液，以 3000 min^{-1} 來旋轉塗佈於經將 ITO 圖案化成 1.6 mm 寬的玻璃基板上，而形成薄膜。在加熱板上在 180°C 將薄膜加熱 10 分鐘，而形成電荷輸送層(膜厚 125 nm)。然後，將所得的玻璃基板移至真空蒸鍍機中，而於電荷輸送層上蒸鍍 Al(膜厚 100 nm)。

蒸鍍 Al 後，在不暴露至大氣中的狀態下將玻璃基板移動至乾燥氮氣環境中。藉由使用光硬化性環氧樹脂來將密封玻璃與玻璃基板貼合，來進行密封，而製作電荷輸送性評估元件，該密封玻璃是於厚度 0.7 mm 的無鹼玻璃形成有深度 0.4 mm 中埋孔。

同樣地，使用下述混合溶液來製作電荷輸送性評估元件：聚合物 A(100 mg)、起始劑 6(3.0 mg)及苯甲醚(1.91 mL)之混合溶液；聚合物 B(100 mg)、起始劑 5(3.0 mg)及苯甲醚(1.91 mL)之混合溶液；聚合物 B(100 mg)、起始劑 6(3.0 mg)及苯甲醚(1.91 mL)之混合溶液。

(比較例 4)



在三口圓底燒瓶中加入單體 1(2.0 mmol)、單體 2(5.0 mmol)、單體 8(4.0 mmol)、及苯甲醚(20 mL)，再加入所調製的 Pd 觸媒溶液(7.5 mL)。將混合物攪拌 30 分鐘後，加入 10% 氫氧化四乙基銨水溶液(20 mL)。所有溶劑，均經藉由氮氣起泡來進行 30 分鐘以上的除氣後再使用。將此混合物加熱並使其回流 2 小時。到此為止的所有操作均在氮氣氣流中進行。

在反應結束後，將有機層予以水洗後，將有機層注入至甲醇-水(9:1)中。藉由抽吸過濾來將所生成之沉澱予以回收後，以甲醇-水(9:1)來予以洗淨。使所得的沉澱溶於甲苯中後，使其從甲醇中再沉澱出。藉由抽吸過濾來將所得的沉澱予以回收後，使其溶於甲苯中，並加入金屬吸附劑(相對於聚合物 100 mg 為 200 mg)後，攪拌一晚。攪拌結束後，將金屬吸附劑及不溶物過濾去除，並使用旋轉蒸發器來將濾液濃縮。使濃縮液溶於甲苯中後，使其從甲醇-丙酮(8:3)中再沉澱出來。藉由抽吸過濾來將所生成的沉澱予以回收後，以甲醇-丙酮(8:3)來予以洗淨。將所得的沉澱真空乾燥，而獲得聚合物 4。聚合物 4 的重量平均分子量為 31,000。

與實施例 4 同樣地，使用下述混合溶液來製作電荷輸

送性評估元件：聚合物 4(100 mg)、起始劑 5(3.0 mg)及苯甲醚(1.91 mL)之混合溶液；聚合物 4(100 mg)、起始劑 6(3.0 mg)及苯甲醚(1.91 mL)之混合溶液。

(電荷輸送性的評估)

將 ITO 設為陽極、將 Al 設為陰極，對此等電荷輸送性評估元件施加電壓後，測定施加電壓時的電流變化。表 2 中顯示通電 10 mA/cm^2 時所需的電壓。

[表 2]

表 2 通電 10 mA/cm^2 時的電壓

	聚合物 A	聚合物 B	聚合物 4 (比較例)
起始劑 5	2.2 V	1.9 V	3.6 V
起始劑 6	3.3 V	3.0 V	5.1 V

由表 2 明顯可知，相較於比較例 4 的電荷輸送性評估元件，實施例 4 的電荷輸送性評估元件，電荷輸送性更高，且能夠以更低的電壓來使同等的電流流動。又，當使用具有硼酸離子類作為陰離子之起始劑時，電荷輸送性評估元件，顯示特別高的電荷輸送性。

(實施例 5)

與實施例 4 同樣地，使用聚合物 A(100 mg)、起始劑 1(3.0 mg)及苯甲醚(1.91 mL)之混合溶液，來製作電荷輸送性評估元件。

(比較例 5)

與實施例 4 同樣地，使用聚合物 4(100 mg)、起始劑 1(3.0 mg)及苯甲醚(1.91 mL)之混合溶液，來製作電荷輸送

性評估元件。

(電荷輸送性的評估)

將 ITO 設為陽極、將 Al 設為陰極，對此等電荷輸送性評估元件施加電壓後，測定施加電壓時的電流變化。結果如第 1 圖所示。與比較例 5 的電荷輸送性評估元件相比，實施例 5 的電荷輸送性評估元件，在 1 V 以下的低電壓區域內有 1000 倍以上的電流流動。本發明的實施形態的有機層，對於降低元件的驅動電壓是有用的。

<有機 EL 元件之製作>

(實施例 6：有機 EL 可靠性)

將上述中所得的聚合物 A(10 mg)、起始劑 1(0.5 mg)及甲苯(1000 μL)混合，而調製塗佈溶液。將此塗佈溶液，以 3000 min^{-1} 來旋轉塗覆於經將 ITO 圖案化成 1.6 mm 寬的玻璃基板上，而形成薄膜。在加熱板上在 180°C 將薄膜加熱 10 分鐘使其硬化，而形成電洞注入層(30 nm)。到此為止均在大氣中進行。

將所得的玻璃基板移至真空蒸鍍機中，而於上述電洞注入層上依序蒸鍍 αNPD (50 nm)、 $(\text{CBP} + \text{Ir}(\text{ppy})_3(100:6, 30\text{nm}))$ 、 BAIq (10 nm)、 Alq_3 (30 nm)、 LiF (膜厚 0.8 nm)、 Al (膜厚 150 nm)。

形成電極後，在不暴露至大氣中的狀態下將玻璃基板移動至乾燥氮氣環境中。藉由使用光硬化性環氧樹脂來將密封玻璃與玻璃基板貼合，來進行密封，而製作多層結構之有機 EL 元件，該密封玻璃是於厚度 0.7 mm 的無鹼玻璃

形成有深度 0.4 mm 的埋孔。後述的實驗，在大氣中在室溫 (25°C) 進行。

將 ITO 設為陽極、將 Al 設為陰極，對此有機 EL 元件施加電壓後，結果在 4.3 V 觀測到綠色發光。亮度 1000 cd/m^2 之電流效率為 21 cd/A 。

又，作為壽命特性，一面施加定電流，一面使用 TOPCON 公司製 BM-7 來測定亮度，並測定亮度從初期亮度 (3000 cd/m^2) 半衰的時間後，結果為 400 小時以上。結果如第 2 圖所示。

(比較例 6：有機 EL 可靠性)

將 PEDOT:PSS 分散液 (H.C. Starck 公司製，AI4083 LVW142)，以 1500 min^{-1} 來旋轉塗覆於經將 ITO 圖案化成 1.6 mm 寬的玻璃基板上，並在加熱板上在空氣中在 200°C 加熱 10 分鐘使其乾燥，而形成電洞注入層 (40 nm)。然後，以與實施例 6 同樣的方法來製作多層結構之有機 EL 元件。

與實施例 6 同樣地進行評估後，結果在 4.5 V 觀測到綠色發光。亮度 1000 cd/m^2 的電流效率為 20 cd/A 。亮度從初期亮度 (3000 cd/m^2) 半衰的時間為 37 小時。

以上使用實施例來顯示本發明的實施形態的效果。除了實施例之組成物以外，能夠藉由上述中所說明的包含聚合物或寡聚物 (A) 及起始劑 (B) 之組成物，亦獲得同樣優異的效果。也就是說，本發明的實施形態之組成物，由於能夠容易地調製，且溶解度會充分地變化，故藉由使用此組成物即能夠容易地使有機層多層化。又，特別是，使用保

存安定性優異的起始劑(B)而成的組成物，由於即使長時間保存，溶解度仍會充分地變化，故操作性優異。

苯乙烯基、氧雜環丁基等聚合性取代基，為無法產生電荷輸送、電荷再結合、發光等機能之取代基，使用包含導入有這樣的聚合性取代基之聚合物或寡聚物之組成物來形成有機層，在此有機層中，電荷輸送、電荷再結合、發光等的機能部位會相對地被稀釋，有機電子元件的特性有降低的可能性。藉由使用本發明的實施形態的溶解度變化的組成物，能夠降低有機電子元件的驅動電壓，且能夠提高發光效率、電力效率或壽命等。

【圖式簡單說明】

第 1 圖是顯示實施例 5 及比較例 5 中所得的元件的電流-電壓特性之圖表。

第 2 圖是顯示實施例 6 及比較例 6 中所得的元件的亮度的經時變化之圖表。

【主要元件符號說明】

無



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫；惟已有申請案號者請填寫)

※申請案號：101135378

※申請日期：2012年09月26日

※IPC 分類：

C08G 61/12 (2006.01)

C09D 11/50 (2006.01)

H01L 27/32 (2006.01)

51/50

一、發明名稱：

溶解度變化的組成物、電洞輸送材料組成物及使0用6這I些組成物而成的有機電子元件

二、中文發明摘要：

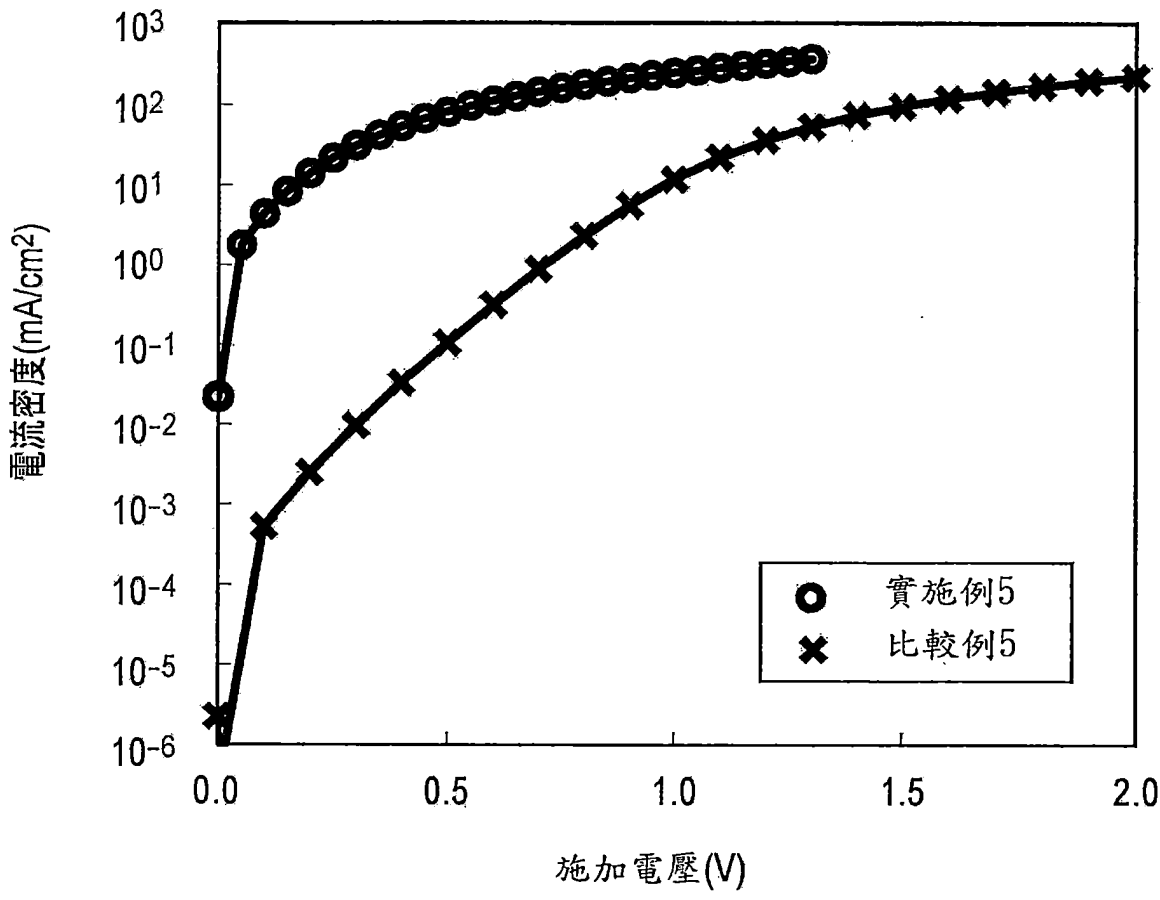
本發明是有關一種溶解度變化的組成物，其溶解度會因施加熱、光、或是熱及光兩者而變化，並且，該溶解度變化的組成物，包含聚合物或寡聚物(A)、及起始劑(B)，該聚合物或寡聚物(A)具有具電洞輸送性之重複單元且具有噻吩基，該噻吩基可具有取代基。

三、英文發明摘要：

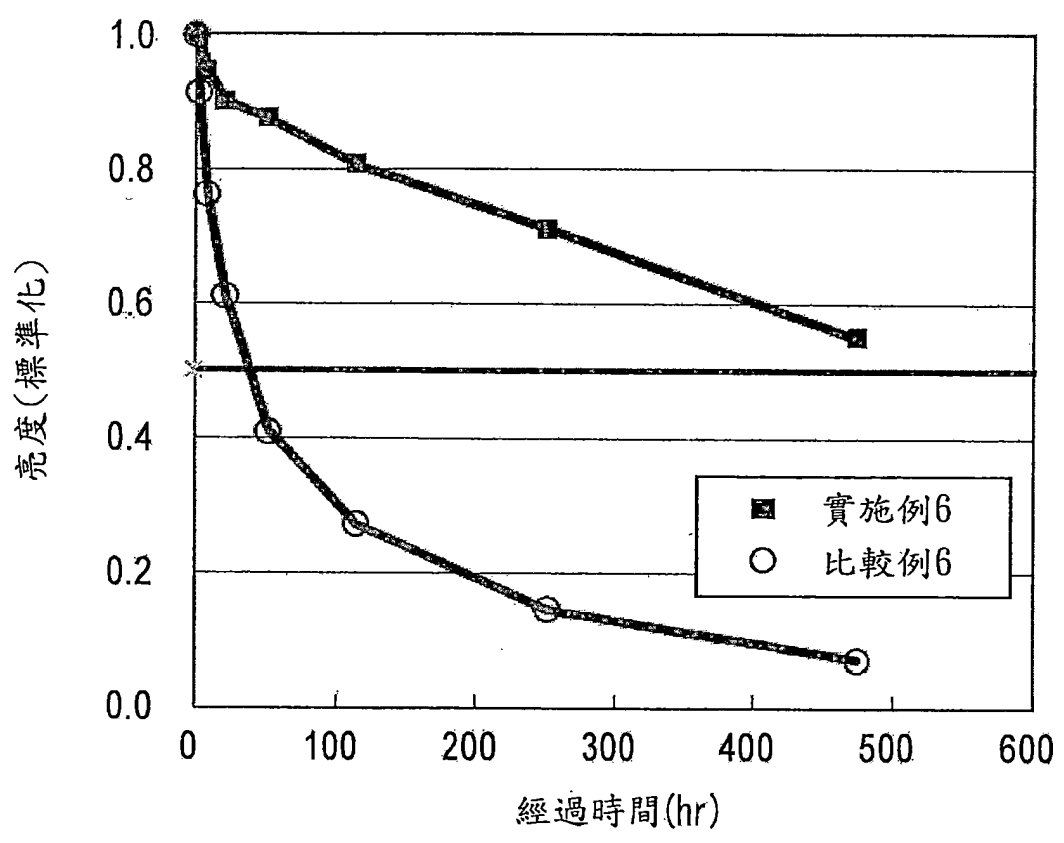
無

八、圖式：

第 1 圖



第 2 圖

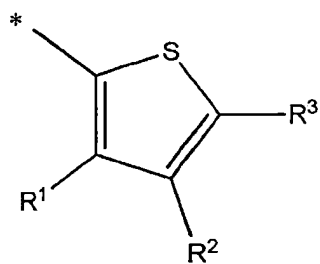


四、指定代表圖：

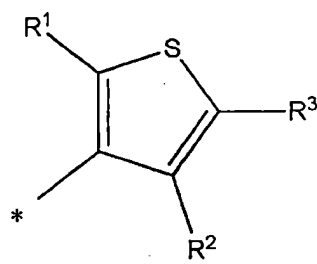
(一)本案指定代表圖為： 無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明： 無

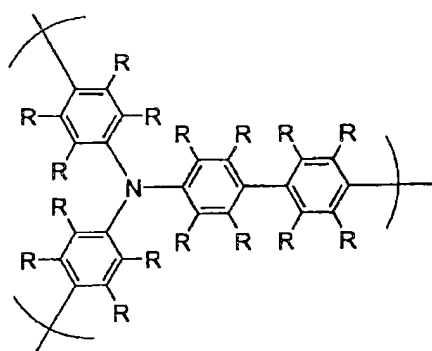
五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



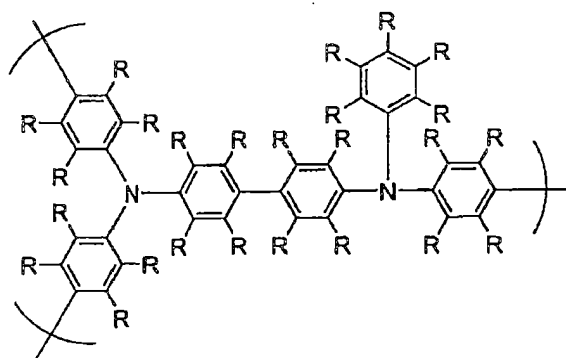
式 (1 a)



式 (1 b)



(85a-1)



(86a-1)

式(85a-1)或(86a-1)中，R 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、或一價有機基。作為 R 所表示的一價有機基，可舉例如：碳數 1~22 個的直鏈、環狀或分枝烷基、或是碳數 2~30 個的芳基或雜芳基，這些基可具有透過醚鍵來鍵結而成之基。

聚合物或寡聚物(A)，可為具有 2 種以上的重複單元之共聚物。共聚物可為交替、無規、嵌段、或接枝共聚物，亦可為具有這些共聚物的中間結構之共聚物，例如帶有嵌段性的無規共聚物。

為了調整溶解度、耐熱性、或電特性，聚合物或寡聚物(A)亦可為下述共聚物：除了上述重複單元以外，還具有上述伸芳基或雜伸芳基或是下述式(1)~(32)所示的結構，作為共聚重複單元。式(30)~(32)所示的重複單元，具有分枝部。

<式(1)~(28)>

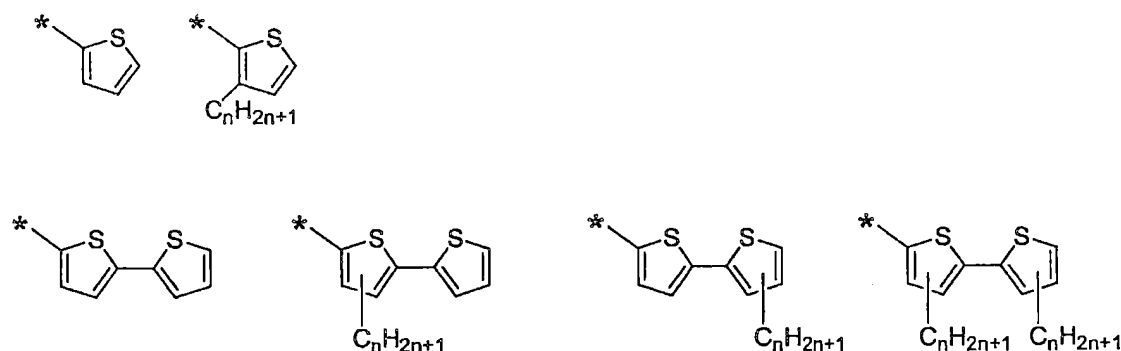
又，作為 Ar^b ，表示例如：碳數 2~30 個的芳烴三基或雜芳烴三基。所謂芳烴三基，是指從芳香族烴中去除 3 個氫原子後而餘留的原子團，可具有取代基；所謂雜芳烴三基，是指從具有雜原子之芳香族化合物中去除 3 個氫原子後而餘留的原子團，可具有取代基。取代基可舉例如與式 (1a)~(84a) 中的 E 同樣的基。

再者，作為芳烴三基可舉例如：苯三基、聯苯三基、聯三苯三基、萘三基、蒽三基、稠四苯三基、萸三基、菲三基等。雜芳烴三基可舉例如：吡啶三基、吡嗪三基、喹啉三基、異喹啉三基、吡啶三基、啡啉三基、呋喃三基、吡咯三基、噻吩三基、呋唑三基、噁唑三基、噁二唑三基、噻二唑三基、三唑三基、苯并噁唑三基、苯并噁二唑三基、苯并噻二唑三基、苯并三唑三基、苯并噻吩三基等。

Ar^a 及 Ar^b ，具體而言為：式 (1a)~(93a) 中的 Ar、呋唑結構、噻吩結構；式 (85a-1) 及 (86a-1) 中的苯環；式 (1)~(28) 中的伸芳基、雜伸芳基；式 (29) 中的 Ar^1 、 Ar^2 ；式 (30) 中的 W；式 (31) 中的萸結構；式 (32) 中的 Ar 等。

以下列舉聚合物或寡聚物(A)中所含的具體的結構。式中，n 為 1~22 的整數，較佳是 1~10 的整數。

<噻吩基群組(A)>



當具有噻吩基來作為取代基時，只要例如聚合物或寡聚物(A)含有具有噻吩基之重複單元即可。具有噻吩基之重複單元，具體而言，可舉例如：一價 Ar 中的任一者以上為噻吩基之式(1a)~(14a)所示的單元；E 中的任一者以上為噻吩基之式(15a)~(84a)所示的單元；Ar 具有噻吩基之式(1a)~(93a)所示的單元；R 中的任一者以上為噻吩基之式(1)~(28)所示的單元； Ar^1 及/或 Ar^2 具有噻吩基之式(29)所示的單元；具有噻吩基之式(30)~(32)所示的單元等。

當末端具有噻吩基時，末端可為主鏈的末端或側鏈的末端，亦可為主鏈及側鏈兩者的末端。又，聚合物或寡聚物(A)，可在所有末端均具有噻吩基，亦可在所有末端中的一部分具有噻吩基。具體而言，可舉例如：聚合物或寡聚物(A)，具有 2 個末端且該 2 個末端具有噻吩基之情形；聚合物或寡聚物(A)，具有 3 個以上的末端且該 3 個以上的末端具有噻吩基之情形等。

從提高特性且增加組成物的溶解度變化等的觀點來看，聚合物或寡聚物(A)，以末端具有噻吩基為佳，較佳是僅末端具有噻吩基。

寡聚物(A)及起始劑(B)；以及一般而言能夠使此等成分溶解或分散之溶劑。溶劑的例子，如上所述。墨水組成物可進而包含其他添加劑，例如：聚合抑制劑、安定劑、增稠劑、膠化劑、阻燃劑、抗氧化劑、還原抑制劑、氧化劑、還原劑、表面改質劑、乳化劑、消泡劑、分散劑、界面活性劑等。

[有機層]

又，本發明的實施形態是有關一種有機層(I)及(II)(以下亦有時將有機層(I)及/或有機層(II)僅稱為「有機層」)，這些有機層是由下述組成物所形成：前述溶解度變化的組成物、電洞輸送材料組成物、或墨水組成物。有機層(I)能夠藉由塗佈這些組成物來形成。

塗佈的方法可舉例如：噴墨法；澆鑄法；浸漬法；凸版印刷、凹模(intaglio)印刷、膠版印刷、平版印刷、凸版翻轉膠版印刷、網版印刷、凹版(gravure)印刷等印刷法；旋轉塗覆法等習知方法。塗佈通常能夠在 $-20\sim+300^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍內實施，溫度以 $10\sim100^{\circ}\text{C}$ 為佳，以 $15\sim50^{\circ}\text{C}$ 特佳。又，塗佈後，可藉由加熱板或烘箱，通常在 $+30\sim+300^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內，使所得的有機層(I)乾燥，而將溶劑去除，溫度以 $60\sim250^{\circ}\text{C}$ 為佳，以 $80\sim220^{\circ}\text{C}$ 較佳。乾燥時間通常為10秒 $\sim$ 2小時，以1分鐘 $\sim$ 1小時為佳，以1 $\sim$ 10分鐘特佳。

藉由對由塗佈所形成的有機層(I)施加熱、光、或是熱及光兩者，即能夠獲得有機層(II)，該有機層(II)具有與施

裝置，這些是使用有機 EL 元件而成。

[有機 EL 元件]

本發明的實施形態的有機 EL 元件，包含前述有機層。有機 EL 元件，通常具備：發光層、陽極、陰極、及基板，可具有電洞注入層、電子注入層、電洞輸送層、電子輸送層等其他層。有機 EL 元件，至少具有上述有機層，例如：能夠將有機層作為發光層及其他層使用，較佳能夠作為電洞注入層及/或電洞輸送層使用。因此，有機 EL 元件的例子，是依序具有陽極、作為電洞注入層及/或電洞輸送層之有機層、發光層、及陰極，且可在此等層之間進而具有任意的層。以下詳細說明各層。

[發光層]

用於發光層之材料，可為低分子化合物、或是聚合物或寡聚物，亦能夠使用樹枝狀聚合物(dendrimer)等。利用螢光發光的低分子化合物可舉例如：芘(perylen)、香豆素、紅螢烯(rubrene)、喹吖啶酮(quinacridone)、色素雷射用色素(例如玫瑰紅(rhodamine)、DCM1(4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran, 4-(二氰基亞甲基)-2-甲基-6-(4-二甲基胺基苯乙烯基)-4H-嘔喃)等)、鋁錯合物(例如參(8-羥基喹啉)鋁(Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum)(III)(Alq₃))、二苯乙烯、這些的衍生物等。利用螢光發光的聚合物或寡聚物，能夠較佳地利用：聚萘、聚伸苯基、聚(伸苯基伸乙烯基)(PPV)、聚(乙烯基吡啶)(PVK)、萘-苯并噻二唑共聚物、

乙基-21H,23H-卟吩鉑 (2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-21H,23H-porphin platinum, PtOEP)等。磷光材料能夠使用低分子化合物或樹枝狀結晶物種，例如銨核樹枝狀聚合物。又，亦能夠較佳地使用這些的衍生物。

又，當發光層中含有磷光材料時，除了磷光材料以外，以含有主體材料為佳。主體材料，可為低分子化合物、或是聚合物或寡聚物，亦能夠使用樹枝狀聚合物等。

低分子化合物能夠使用例如：CBP(4,4'-雙(咔唑-9-基)聯苯)、mCP(1,3-雙(9-咔唑基)苯)、CDBP(4,4'-雙(咔唑-9-基)-2,2'-二甲基聯苯)、 α NPD(4,4'-雙[(1-萘基)苯基胺基]-1,1'-聯苯)等。聚合物或寡聚物能夠使用例如：聚(乙烯基咔唑)、聚伸苯基、聚萸等，亦能夠使用這些的衍生物。

發光層可藉由蒸鍍法來形成，亦可藉由塗佈法來形成。

當藉由塗佈法來形成時，能夠便宜地製造有機 EL 元件，因而較佳。藉由塗佈法來形成發光層時，能夠藉由下述方式來進行：以習知塗佈法，於期望的基體上，塗佈包含磷光材料及因應需要之主體材料之溶液。塗佈法可舉例如：噴墨法；澆鑄法；浸漬法；凸版印刷、凹模印刷、膠版印刷、平版印刷、凸版翻轉膠版印刷、網版印刷、凹版印刷等印刷法；旋轉塗覆法等。

[陰極]

作為陰極材料，較佳為例如：Li、Ca、Mg、Al、In、Cs、Ba、Mg/Ag、LiF、CsF 等金屬或金屬合金。

[陽極]

作為陽極，能夠使用：金屬(例如 Au)或具有金屬導電率之其他材料。作為其他材料，可舉例如：氧化物(例如 ITO：氧化銦/氧化錫)、導電性高分子(例如聚噻吩-聚苯乙烯磺酸混合物(PEDOT：PSS))。

[電子輸送層、電子注入層]

作為電子輸送層及電子注入層，可舉例如：啡啉衍生物(例如 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-啡啉(BCP))、聯吡啶衍生物、硝基取代芴衍生物、二苯基苯醌衍生物、噻喃(thiopyran)二氧化物衍生物；萘、芘等之縮合環四羧酸酐；碳二亞胺、亞芴基甲烷衍生物、蔥醌二甲烷及蔥酮衍生物、喹二唑衍生物(例如 2-(4-聯苯基)-5-(4-三級丁基苯基-1,3,4-喹二唑)(PBD))、鋁錯合物(例如參(8-羥基喹啉)鋁(III)(Alq₃)、雙(2-甲基-8-喹啉)-4-苯基苯酚鋁(III)(BALq))等。進而，亦能夠使用：在上述喹二唑衍生物中將喹二唑環之氧原子取代為硫原子而成之噻二唑衍生物；具有作為電子吸引基而廣為人知的喹喹啉(quinoxaline)環之喹喹啉衍生物。

[基板]

作為能夠用於有機 EL 元件之基板，玻璃、塑膠等的種類並無特別限定。又，以透明的基板為佳，較佳使用玻璃、石英、透光性樹脂薄膜等。當使用樹脂薄膜時，能夠對有機 EL 元件賦予可撓性(亦即可撓性基板)，因而特佳。

作為樹脂薄膜，可舉例如由下述材料所構成之薄膜：聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚對萘二甲酸乙二酯(PEN)、

又，有機光電轉換元件，除了光電轉換層以外，可具有上述緩衝層，且可進而具有電子輸送層等層。作為緩衝層，能夠使用上述有機層，電子輸送層一般是使用 LiF 、 TiO_x 、 ZnO_x 等。

[電極]

電極只要具有導電性，則能夠使用任意的材料。作為電極，可舉例如：鉑、金、銀、鋁、鉻、鎳、銅、鈦、鎂、鈣、鋇、鈉、氟化鋰等金屬或是這些的合金或鹽；氧化銦、氧化錫等金屬氧化物或其合金(ITO)；聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔等導電性高分子；添加有摻雜劑之前述導電性高分子；使導電性粒子在聚合物黏合劑等基質中分散而成之導電性的複合材料等。該摻雜劑為：鹽酸、硫酸、磷酸等酸； FeCl_3 等路易士酸；碘等鹵素原子；鈉、鉀等金屬原子等。該導電性粒子為：金屬粒子、碳黑、富勒烯、碳奈米管等。又，可將此等組合使用。

又，電極是設置至少一對(2個)，至少其中之一為透明電極。透明電極可舉例如：氧化銦錫(ITO)、氧化銦鋅(IZO)等氧化物；金屬薄膜；PEDOT；PSS 等導電性高分子等。

電極，具有捕捉光電轉換層內所產生的電洞及電子的機能，以成對地來使用適合捕捉電洞及電子之電極材料為佳。作為適合捕捉電洞之電極材料，可舉例如： Au 、ITO 等具有高功函數之材料。另一方面，作為適合捕捉電子之電極材料，可舉例如：像 Al 這樣的具有低功函數之材料。

電極的形成方法無特別限制，能夠使用例如：真空蒸

[實施例]

以下，藉由實施例來說明本發明的實施形態，但本發明並不受此等實施例所限制。

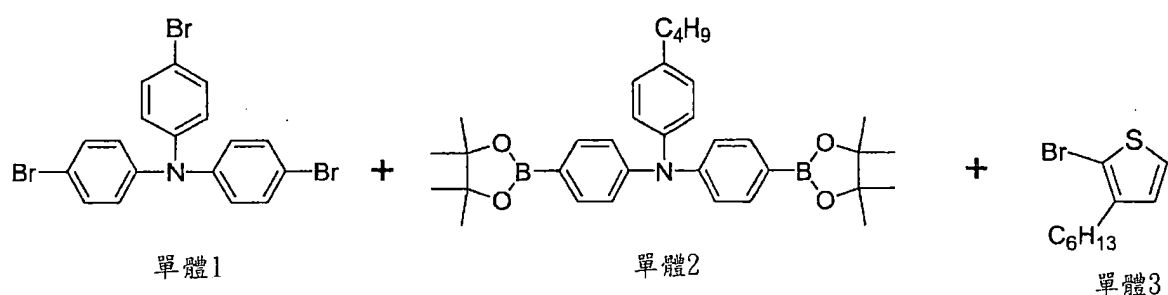
<聚合物的合成>

(Pd 觸媒的調製)

在氮氣環境中的手套箱中，在室溫，將參(二苯亞甲基丙酮)二鈀(73.2 mg, 80 μ mol)秤量至樣品管中，並加入苯甲醚(15 mL)後，攪拌 30 分鐘。同樣地，將三(三級丁基)膦(129.6 mg, 640 μ mol)秤量至樣品管中，並加入苯甲醚(5 mL)後，攪拌 5 分鐘。將這些溶液混合，並在室溫攪拌 30 分鐘，而製作成觸媒。所有溶劑，均經藉由氮氣起泡來進行 30 分鐘以上的除氣後再使用。

(合成例 1)

末端具有噻吩環之聚合物 A

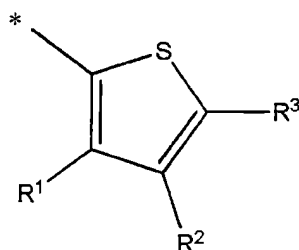


在三口圓底燒瓶中加入單體 1(1.0 mmol)、單體 2(2.5 mmol)、單體 3(2.0 mmol)、及苯甲醚(20 mL)，再加入所調製的 Pd 觸媒溶液(1.0 mL)。將混合物攪拌 30 分鐘後，加入 10% 氫氧化四乙基銨水溶液(12 mL)。所有溶劑，均經藉

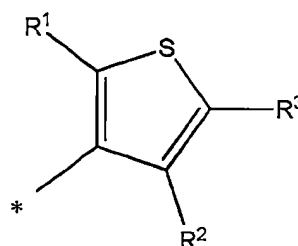
七、申請專利範圍：

1. 一種溶解度變化的組成物，其溶解度會因施加熱、光、或是熱及光兩者而變化，並且，該溶解度變化的組成物，包含聚合物或寡聚物(A)、及起始劑(B)，該聚合物或寡聚物(A)具有具電洞輸送性之重複單元且具有噻吩基，該噻吩基可具有取代基，

聚合物或寡聚物(A)，具有從由下述的式(Ia)所示的結構及式(Ib)所示的結構所構成之群組中選出的至少一種結構：



式(Ia)



式(Ib)

(式(Ia)及(Ib)中， $R^1 \sim R^3$ 分別獨立地表示氫原子或烷基， $R^1 \sim R^3$ 中的至少一者為氫原子)。

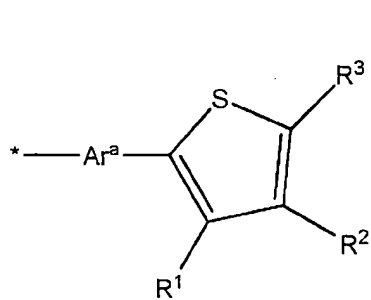
2. 如請求項 1 所述之溶解度變化的組成物，其中，具電洞輸送性之重複單元，包含從由含有芳香族胺結構之重複單元及含有呋唑結構之重複單元所構成之群組中選出的至少一種重複單元。

3. 如請求項 1 所述之溶解度變化的組成物，其中，在聚合物或寡聚物(A)的末端具有噻吩基。

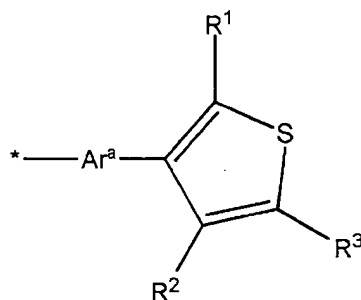
4. 如請求項 1 所述之溶解度變化的組成物，其中，聚合物或寡聚物(A)，具有分枝結構且具有 3 個以上的末端，並

且所有末端中的 3 個以上具有噻吩基。

5. 如請求項 1 所述之溶解度變化的組成物，其中，聚合物或寡聚物(A)，具有從由下述的式(IIa)所示的結構、式(IIb)所示的結構、式(IIIa)所示的結構及式(IIIb)所示的結構所構成之群組中選出的至少一種結構：

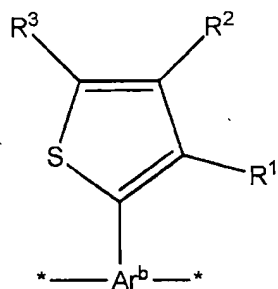


式 (IIa)

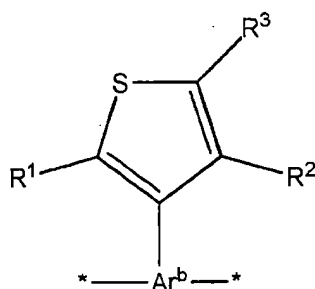


式 (IIb)

(式(IIa)及(IIb)中， $R^1 \sim R^3$ 分別獨立地表示氫原子或烷基， $R^1 \sim R^3$ 中的至少一者為氫原子， Ar^a 表示芳烴二基或雜芳烴二基)



式 (IIIa)



式 (IIIb)

(式(IIIa)及(IIIb)中， $R^1 \sim R^3$ 分別獨立地表示氫原子或烷基， $R^1 \sim R^3$ 中的至少一者為氫原子， Ar^b 表示芳烴三基或雜芳烴三基)。

6. 如請求項 1 所述之溶解度變化的組成物，其中，起始劑(B)為氧化劑。

7. 如請求項 1 所述之溶解度變化的組成物，其中，起始劑(B)為鎢鹽。
8. 如請求項 1 所述之溶解度變化的組成物，其中，聚合物或寡聚物(A)的重量平均分子量為 1,000~1,000,000。
9. 如請求項 1 所述之溶解度變化的組成物，其中，進而包含溶劑(C)。
10. 一種電洞輸送材料組成物，其包含請求項 1 至 9 中任一項所述之溶解度變化的組成物。
11. 一種墨水組成物，其包含請求項 1 至 9 中任一項所述之溶解度變化的組成物。
12. 一種有機層(I)，其是藉由塗佈下述組成物來形成：請求項 1 至 9 中任一項所述之溶解度變化的組成物、請求項 10 所述之電洞輸送材料組成物、或請求項 11 所述之墨水組成物。
13. 一種方法，其是使請求項 12 所述之有機層(I)的溶解度變化之方法，並且，該方法具有對前述有機層(I)施加熱、光、或是熱及光兩者之步驟。