



(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 201038537 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：099107107

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 11 日

(51)Int. Cl.：

C07D233/56 (2006.01)

H01L51/54 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

(30)優先權：2009/03/11

南韓

10-2009-0020863

(71)申請人：徐光錫 (南韓) SUH, KWANG SUCK (KR)

南韓

(72)發明人：徐光錫 SUH, KWANG SUCK (KR)；金種銀 KIM, JONG EUN (KR)；金太永 KIM, TAE YOUNG (KR)；李太熙 LEE, TAE HEE (KR)；徐民源 SUH, MIN WON (KR)

(74)代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：1 共 21 頁

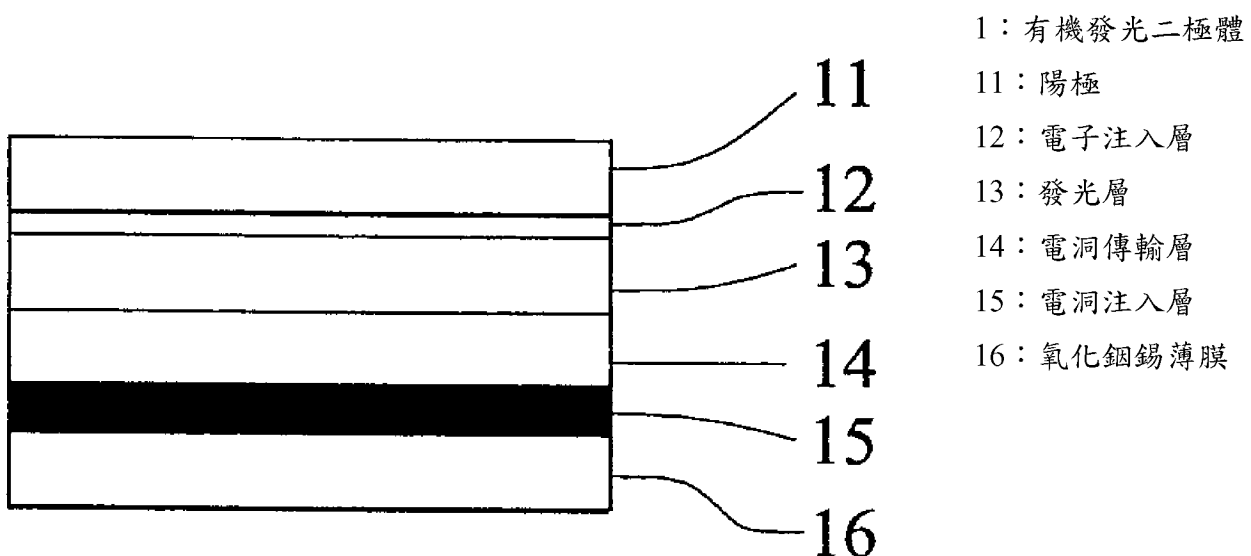
(54)名稱

能夠被用作有機發光二極體元件之電洞注入 / 輸送層之形成材料的化合物及使用該化合物之有機發光二極體元件

COMPOUND CAPABLE OF BEING USED AS MATERIALS FOR FORMING A HOLE INJECTION/TRANSPORTING LAYER OF ORGANIC EMITTING DIODE DEVICES AND THE ORGANIC EMITTING DIODE DEVICE USING THE SAME

(57)摘要

本發明係關於一種能夠被用作有機發光二極體(OLEDs)或電激發光元件之電洞注入層或電洞傳輸層之形成材料的化合物。前述化合物為使用高分子離子液體合成之導電高分子，且此導電高分子能夠被用作有機發光二極體之電洞注入或電洞傳輸層之形成材料。本發明之化合物的優點在於，使用此化合物形成之電洞注入層和使用習知化合物形成的電洞注入層相比，具有較佳的效能且能維持較長的壽命。





(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 201038537 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：099107107

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 11 日

(51)Int. Cl.：

C07D233/56 (2006.01)

H01L51/54 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

(30)優先權：2009/03/11

南韓

10-2009-0020863

(71)申請人：徐光錫 (南韓) SUH, KWANG SUCK (KR)

南韓

(72)發明人：徐光錫 SUH, KWANG SUCK (KR)；金種銀 KIM, JONG EUN (KR)；金太永 KIM, TAE YOUNG (KR)；李太熙 LEE, TAE HEE (KR)；徐民源 SUH, MIN WON (KR)

(74)代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：1 共 21 頁

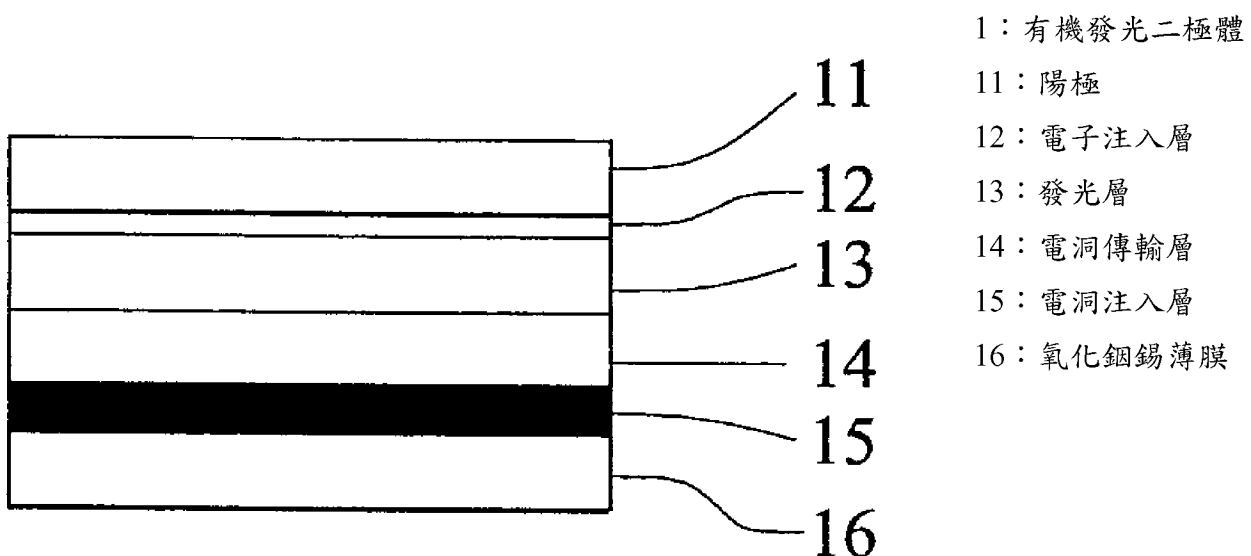
(54)名稱

能夠被用作有機發光二極體元件之電洞注入 / 輸送層之形成材料的化合物及使用該化合物之有機發光二極體元件

COMPOUND CAPABLE OF BEING USED AS MATERIALS FOR FORMING A HOLE INJECTION/TRANSPORTING LAYER OF ORGANIC EMITTING DIODE DEVICES AND THE ORGANIC EMITTING DIODE DEVICE USING THE SAME

(57)摘要

本發明係關於一種能夠被用作有機發光二極體(OLEDs)或電激發光元件之電洞注入層或電洞傳輸層之形成材料的化合物。前述化合物為使用高分子離子液體合成之導電高分子，且此導電高分子能夠被用作有機發光二極體之電洞注入或電洞傳輸層之形成材料。本發明之化合物的優點在於，使用此化合物形成之電洞注入層和使用習知化合物形成的電洞注入層相比，具有較佳的效能且能維持較長的壽命。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種能夠被用作與有機發光二極體(OLEDs)或電激發光元件有關之電洞注入層或電洞傳輸層之形成材料的化合物。將前述化合物使用高分子離子液體而合成成為導電高分子，且此導電高分子能夠被用作有機發光二極體之電洞注入或電洞傳輸層之形成材料。使用本發明之化合物形成的電洞注入層和使用習知化合物形成的電洞注入層相比，具有較佳的效能且能維持較長的壽命。

【先前技術】

自運用電子槍之影像設備-陰極射線管(CRTs)被運用液晶配向之液晶顯示器(LCDs)取代後，液晶顯示器之發展已有諸多進步。這些液晶顯示器是藉由利用可歸因於施加電壓之液晶配向來輸送光的技術製成，而這些技術一般被用來製作大部分的影像設備。

然而，為了運用液晶配向，必須施加電壓以形成電場，且須設置各種不同的設備，例如輸送光至填充有液晶之玻璃基板兩側的設備，和產生光的設備等等，這是由於當液晶未即時定位時會有後像殘留，或是由於影像訊號需要穿過液晶。例如，只有當導光用的導光板、使光均勻擴散的擴散膜、能傳送來自各方向的光的稜鏡片和使光偏極化的偏光膜都存在時，影像才能被看見，而其中各薄膜係分別面向彼此。因此，會有一些問題產生，如顯示面板的厚度不易縮減至預定的厚度或更薄，且由光源至使用者眼睛的光損失是極大的。

有機發光二極體 (OLED)係為能夠克服上述問題的顯示裝置，它是藉由把數種材料層製成厚度為數十奈米的薄片來形成。在此狀況下，當施加電壓至有機發光二極體，光會由有機發光二極體的材料層發射出來，因此不需要額外的光源。所以，有機發光二極體的優點在於它不需要使用到於運用液晶配向技術的影像設備中之數種功能性膜。

圖 1 表示有機發光二極體之結構。此有機發光二極體包括：透明電極層，由摻雜銦(In)之氧化銦錫(ITO)製成且電壓係施加於此；電洞注入層，形成於透明電極層上且厚度為數十奈米；電洞傳輸層，由 N,N'-二苯基-N,N'-二(1-萘基)-(1,1'-聯苯)-4,4'-二胺(N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine, NPB)或其類似物等製成且形成於電洞注入層上；發光層，由三(8-羥基喹啉)鋁{aluminum tris(8-hydroxyquinoline), Alq₃}或其類似物等製成且形成於電洞傳輸層上；電子注入層，由 LiF 或其類似物等製成且形成於發光層上；以及金屬電極層，由鋁(Al)或其類似物等製成且形成於電子注入層上，電壓係施加於金屬電極層。在此，當正電壓施加於透明電極層，且負電壓施加於金屬電極層時，預定波長範圍的光會由發光層產生，且光會穿過透明電極層而發射到外面。因此，有機發光二極體就像是 LCD 般不需要額外的光源，並且，不需要中間膜來輸送光。

不過，雖然關於使用有機發光二極體之影像設備的研究和發展已持續進行，使用有機發光二極體來製造影像設備仍不容易。這是由於有機發光二極體的壽命較短。先前曾經報導過有機發光二極體的效率係藉由利用本身為導電高分子之聚 3,4-伸乙二氧基噻吩：聚磺酸苯乙烯 {poly(3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrenesulfonate，此後簡稱為 PEDOT:PSS，由 H. C. Starck Corp. 製造，等級名稱為 "AI4083"} 作為電洞注入層之材料，在氧化銦錫(indium tin oxide, ITO)層上形成薄膜而增加。然而，要明顯增加使用 PEDOT:PSS 之有機發光二極體的壽命是不可能的。亦即，當使用 PEDOT:PSS 作為電洞注入層之材料時，我們已經知道在此 PEDOT:PSS 被鍍在作為透明電極層之 ITO 層上然後使用時，有機發光二極體的壽命會隨著時間流逝而縮短，因為 PEDOT:PSS 的高酸度會把銦從 ITO 層中萃取出來。

為克服此問題，目前運用之技術為使用銅苯二甲藍(copper phthalocyanine, CuPc)經沉積法(deposition)來形成電洞注入層，而銅苯二甲藍係低分子量材料。在此技術中，有機發光二極體的壽

命相較於使用 PEDOT:PSS 時變得較長，這是由於鈹並未從透明電極層中被萃取出來。但是，已知前述技術為不易用於實現大尺寸影像設備者，雖然其可實現小尺寸影像設備，而這是由於此技術中電洞注入層是由沉積法形成。

因此，仍然需要發展一種能被用作電洞注入層或電洞傳輸層之材料、能夠用來實現大面積顯示器而且相較於使用 PEDOT:PSS 時能增加有機發光二極體之壽命的新材料。

【發明內容】

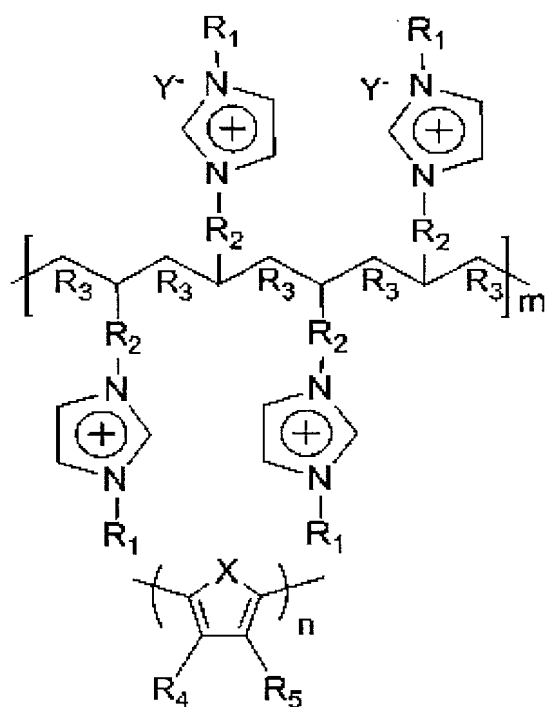
因此，有鑒於發生在習知技術的前述問題，本發明之目的為提供一種能夠被用作形成電洞注入層或電洞傳輸層之有機材料並且能夠增加有機發光二極體壽命的新化合物。

本發明之另一目的為提供使用前述化合物之新的有機發光二極體元件。

本發明欲達成之目的不限於上述等目的，其他目的可藉由以下敘述而為熟悉本技藝者清楚知悉。

為達上述目的，本發明提供一種由以下化學式(1)代表之化合物，此化合物能藉由被分散在有機溶劑中而被中和，以解決習知聚磺酸苯乙烯(polystyrenesulfonate)之高酸度和水分散性的問題。

化學式(1)



其中 R_1 和 R_3 彼此相同或相異，各獨立地選自於氫和碳原子數 1 至 12 之烴基，並選擇性地包含一個以上的雜原子； R_2 為碳原子數 0 至 16 之烴基，並選擇性地包含一個以上的雜原子； Y^- 代表咪唑類高分子離子液體(imidazolium-based polymer-ionic liquid)之陰離子； R_4 和 R_5 各獨立地選自於氫、鹵素和碳原子數 1 至 15 的烴基，並選擇性地包含一個以上的雜原子，或者， R_4 和 R_5 各獨立地選自於亞烷基、伸烯基(alkenylene)、烯氧基(alkenyloxy)、烯二氧基(alkenyldioxy)、炔氧基(alkynyloxy) 和炔二氧基(alkynyldioxy)， R_4 和 R_5 構成 3 至 8 個原子的芳香族環化物或脂肪族環化物，並選擇性地包含一個以上的雜原子；而 X 係選自於 NH 、 NR 、 S 、 O 、 Se 和 Te 中任一個。

上述化學式(1)代表之化合物能被用作有機發光二極體等元件的電洞注入層或電洞傳輸層之形成材料。

本發明之化合物的優點在於其具有非常低的酸度，這是由於導電高分子使用咪唑類高分子離子液體而分散於有機溶劑中。

習知的導電高分子有許多問題，因為當它被用作有機發光二極體之電洞注入層之材料時，此有機發光二極體的壽命會快速縮短，這是由於習知的導電高分子具有非常高的酸度。但是本發明

之化合物的優點在於，當它被用作有機發光二極體之電洞注入層之材料時，有機發光二極體的壽命能夠顯著的增加。

本發明之化合物具有優勢，因為當使用此化合物作為電洞注入層的材料時，可藉由噴墨印刷或旋轉塗佈法輕易地形成大面積的電洞注入層。

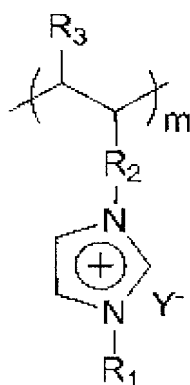
【實施方式】

以下，將說明依據本發明之化合物（由前述化學式(1)代表）之製備方法。

首先，藉由把單體和氧化劑與咪唑類高分子離子液體混合，以合成導電高分子，所述咪唑類高分子離子液體可溶於有機溶劑中。以水或水性溶劑清洗所合成的導電高分子，接著加以乾燥而獲得微粒狀之導電高分子。或者，以有機溶劑清洗所合成的導電高分子，而獲得導電高分子顆粒分散於有機溶劑中之導電高分子溶液。

在本發明中，由以下化學式(2)代表之咪唑類高分子離子液體係為高分子化合物，其包含具有咪唑基之有機陽離子與有機或無機陰離子。

化學式(2)



其中 R_1 和 R_3 彼此相同或相異，各獨立地選自於氫和碳原子數 1 至 12 之烴基，並選擇性地包含一個以上的雜原子； R_2 為碳原子數 0 至 16 之烴基，並選擇性地包含一個以上的雜原子；而 Y^- 代表咪唑類高分子離子液體之陰離子。

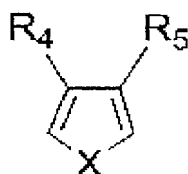
取決於陽離子和陰離子的組合，咪唑類高分子離子液體可具有不同的物理和化學特性。較佳地，使用在有機溶劑中有高溶解度、且能讓導電高分子穩定地分散在有機溶劑中之咪唑類高分子離子液體是有助益的。

由化學式(2)代表、具有咪唑基(imidazolium group)之高分子化合物的陽離子成分可包含以下的例子：聚(1-乙烷基-3-烷基咪唑){poly(1-vinyl-3-alkylimidazolium)}、聚(1-烯丙基-3-烷基咪唑){poly(1-allyl-3-alkylimidazolium)}、聚(1-甲基丙烯醯氧-3-烷基咪唑){poly(1-(meth)acryloyloxy-3-alkylimidazolium)}及其類似物等。就有機溶劑中的溶解度而言，化學式(2)Y⁻所表示的陰離子可包含但不限定於以下的例子：CH₃COO⁻、CF₃COO⁻、CH₃SO₃⁻、CF₃SO₃⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(CF₃SO₂)₃C⁻、(CF₃CF₂SO₂)₂N⁻、C₄F₉SO₃⁻、C₃F₇COO⁻及 (CF₃SO₂)(CF₃CO)N⁻。

藉著對單分子化合物或由聚合物組成之化合物進行自由基聚合所製備之化合物，可被使用作為咪唑類高分子離子液體。

在本發明中，用以合成導電高分子的單體由以下化學式(3)代表：

化學式(3)



其中 R₄ 和 R₅ 各獨立地選自於氫、鹵素和碳原子數 1 至 15 的烴基，並選擇性地包含一個以上的雜原子，或者，R₄ 和 R₅ 各獨立地選自於亞烷基、伸烯基(alkenylene)、烯氧基 (alkenyloxy)、烯二氧基 (alkenyldioxy)、炔氧基 (alkynyloxy) 和炔二氧基 (alkynyldioxy)，R₄ 和 R₅ 構成 3 至 8 個原子的芳香族環化物或脂肪族環化物，並選擇性地包含一個以上的雜原子；而 X 係選自於 NH、NR、S、O、Se 和 Te 中任一個。

由前述化學式(3)代表之單體為包含雜原子和具有環狀共軛雙鍵之有機物質。這些單體藉由聚合反應而形成高分子，且此高分子顯示出導電性並能使電洞易於被注入。

使用咪唑類高分子離子液體合成導電高分子可由以下兩種方法進行。

第一種是把由化學式(2)代表之咪唑類高分子離子液體、由化學式(3)代表之單體和氧化劑溶解在有機溶劑中，然後經聚合反應而得導電高分子溶液，其中導電高分子係分散在有機溶劑中。

第二種是把水溶性的咪唑類高分子離子液體、由化學式(3)代表之單體和氧化劑彼此混合在水中，然後經聚合反應而得導電高分子水溶液，接著，導電高分子水溶液裡面的陰離子由可溶於有機溶劑中的陰離子 Y 取代，而使導電高分子能分散在有機溶劑中。

若使用上述任何一種方法，只要執行適當的清洗程序，就能得到具有高純度、於有機溶劑中的均勻分散性和低酸性的導電高分子溶液。

於單體聚合反應中使用的氧化劑並無特殊限定，只要它能導致聚合反應。氧化物可包括以下的例子：過氧化氫、有機或無機過氧化物、過硫酸物(persulfates)、過酸物(peracids)、過氧酸(peroxyacids)、溴酸鹽、氯酸鹽、過氯酸鹽(perchlorates)和鐵(III)、鉻(IV)、鉻(VI)、鎂(VII)、鎂(V)、鎂(IV)、釩(V)、鈮(IV)和銅(II)的有機或無機鹽類及其類似物等。

由於上述合成的導電高分子，也就是本發明之化合物，易於分散在有機溶劑中，故此導電高分子能被用作有機發光二極體之電洞注入層或電洞傳輸層之材料。

當本發明之導電高分子被用作有機發光二極體之電洞注入層或電洞傳輸層之材料時，有機發光二極體的壽命能被增加。較好的方式是把導電高分子分散在有機溶劑中再使用。有機溶劑可包括以下的例子：如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、異丁醇等醇類及其類似物等；如乙醚、二丙醚、二丁醚、丁基乙醚(butylethylether)、四氫呋喃(tetrahydrofuran)等醚類及其類似物等；

如乙二醇(ethyleneglycol)、丙二醇(propyleneglycol)、乙二醇單甲醚(ethyleneglycol monomethylether)、乙二醇單乙醚(ethyleneglycol monoethylether)、乙二醇單丁醚(ethyleneglycol monobutylether)等醚醇類(ether alcohols)及其類似物等；如丙酮、甲基乙基酮(methylethyl ketone)、甲基異丁基酮(methylisobutyl ketone)、環己酮(cyclohexanone)等酮類及其類似物等；

如 N-甲基-2-吡咯酮(N-methyl-2-pyrrolidinone)、2-吡咯酮(2-pyrrolidinone)、N-甲基甲醯胺(N-methylformamide)、N,N-二甲基甲醯胺(N,N-dimethylformamide)等醯胺類(amides)及其類似物等；如二甲亞砜(dimethyl sulfoxide)、二乙亞砜(diethyl sulfoxide)等亞砜類(sulfoxides)及其類似物等；如二乙砜(diethyl sulfone)、環丁砜(tetramethylene sulfone)等砜類(sulfones)及其類似物等；如乙腈(acetonitrile)、苯甲腈(benzonitrile)等腈類(nitriles)及其類似物等；如烷基胺(alkylamine)、環胺(cyclic amine)、芳香胺(aromatic amine)等胺類及其類似物等；如丁酸甲酯(methyl butylate)、丁酸乙酯(ethyl butylate)、丙酸丙酯(propyl propionate)等酯類(esters)及其類似物等；如乙酸乙酯(ethyl acetate)、乙酸丁酯(butyl acetate)等酯酸類(carboxylic esters)及其類似物等；如苯、乙苯、氯苯、甲苯、二甲苯等芳香烴及其類似物等；如己烷、庚烷、環己烷等脂肪族烴及其類似物等；如三氯甲烷、四氯乙烯、四氯化碳、二氯甲烷、二氯乙烷等鹵代碳氫化合物及其類似物等；如碳酸丙烯酯(propylene carbonate)、碳酸乙烯酯(ethylene carbonate)、碳酸二甲酯(dimethyl carbonate)、碳酸二丁酯(dibutyl carbonate)、碳酸甲乙酯(ethylmethyl carbonates)、碳酸二丁酯(dibutyl carbonate)等有機碳酸類(organic carbonates)及其類似物等；硝基甲烷(nitromethane)；硝基苯(nitrobenzene)；及上述之混合物。其中，特別是非質子極性溶劑(aprotic polar solvent)，例如 N-甲基-2-吡咯酮、乙腈、四氫呋喃、二甲基甲醯胺、二甲亞砜或碳酸丙烯酯可被用作有機溶劑。

以下將參照圖 1 說明包含由本發明之化合物所形成之電洞注入層的有機發光二極體，所述化合物為可分散於有機溶劑中之導

電高分子。圖 1 表示包含利用本發明之化合物所形成之電洞注入層的有機發光二極體的一實施例。具有不同結構之有機發光二極體元件亦可經由使用本發明之化合物形成之電洞注入層來製造。如圖 1 所示，本發明之有機發光二極體 1 包括：氧化銦錫(ITO)薄膜 16，作為透明陰極；電洞注入層 15，形成於氧化銦錫薄膜 16 上並由化學式(1)代表之化合物製成；電洞傳輸層 14，形成於電洞注入層 15 上；發光層 13，形成於電洞傳輸層 14 上；電子注入層 12，形成於發光層 13 上；及陽極 11，形成於電子注入層 12 上。

依據本發明使用分散在有機溶劑中之導電高分子來製造有機發光二極體元件的方法詳述如下。

首先，藉由旋轉塗佈法，將其中導電高分子被分散於有機溶劑中之導電高分子溶液塗佈於作為透明電極之 ITO 薄膜之表面上，以形成厚度為 5 至 100 nm 的電洞注入層。接著，如圖 1 所示，前述其他層被依序形成在電洞注入層上以製作有機發光二極體。

例如，有機發光二極體可依以下方法製作：藉由真空沉積或濺鍍法，利用 N,N'-二苯基-N,N'-二(1-萘基)-(1,1'-聯苯)-4,4'-二胺(NPB)形成電洞傳輸層；利用三(8-羥基喹啉)鋁(Alq₃)形成發光層；利用 LiQ 形成電洞注入層；以及利用 Al 形成陽極。

量測有機發光二極體的發光效率和壽命，結果，由以下的實施例發現：用以形成依照本發明之電洞注入層的材料，可有效地增加有機發光二極體之壽命。

此後，將參照以下之比較例 1 和實施例 1，更進一步詳述依照本發明之有機發光二極體之製造方法，其係藉由使用分散於有機溶劑中之導電高分子來形成電洞注入層。然而，以下提出之實施例係用以闡述本發明，本發明之範圍不應被限制於此。

另外，在比較例 1 和實施例 1 中，3,4-伸乙二氧基噻吩(3,4-ethylenedioxythiophene)單體主要被用作電洞注入層之材料。然而，在本發明中，除了此單體之外，亦可使用由化學式(3)代表之單體，例如吡咯單體(pyrrole monomer)、噻吩單體(thiophene monomer)及其它導電的單體。

<比較例 1>

在比較例 1 中，有機發光二極體是使用市售作為電洞注入層之材料的 PEDOT:PSS (等級名稱為 Clevios P AI4083，係由德國的 H. C. Starck Corp. 製造) 來製作。在這個例子裡，有機發光二極體被建構為具有以下結構：ITO(150nm) // AI4083(50nm) // NPB(60nm) // Alq(50nm) // LiQ(1nm) // Al(100nm)。

比較例 1 的有機發光二極體之特性列於表 1 中。

<實施例 1>

在實施例 1 中，有機發光二極體係利用與比較例 1 相同的方法加以製造，除了利用其中咪唑類高分子離子液體係分散在作為有機溶劑的碳酸丙烯酯中之 3 wt% 導電高分子溶液作為電洞注入層之材料以外。

使用於實施例 1 的導電高分子溶液製備如下。首先將重量平均分子量為 170,000 g/mol 的聚(1-乙基-3-乙基咪唑溴化物){poly(1-vinyl-3-ethylimidazolium bromide)} 1.5 g，和作為合成導電高分子之單體的 3,4-伸乙二氧基噻吩 1 g 溶解於 150 mL 的水中以形成混合溶液。然後將作為聚合反應引發劑的過氧化銨逐滴添加於前述混合溶液中，過氧化銨對單體的莫耳數比值為 1.2，同時，進行聚合反應而產生導電高分子水溶液。接著，將作為鹼金屬鹽的雙(三氟甲磺醯亞胺)鋰 {lithium bis(trifluoromethanesulfoneimide)} 加入於導電高分子水溶液中，雙(三氟甲磺醯亞胺)鋰對聚(1-乙基-3-乙基咪唑溴化物)的莫耳數比值為 1.2，以誘發陰離子交換反應。然後，清洗並乾燥由陰離子交換反應所獲得的沉澱物，再以 3% 之固體含量將其分散在作為有機溶劑的碳酸丙烯酯中，來製備導電高分子溶液。

使用實施例 1 的方法製造的有機發光二極體之特性列於表 1 中。

表 1

類別	發光效率 (當施加 5V 時) (cd/A)	壽命測試 (在 $I=48 \text{ mA/cm}^2$ 下)	
		初始發光效率 (cd/m^2)	降低至 50% 的時 間 (hr)
比較例 1	2.67	1050	22
實施例 1	2.89	1250	390

由表 1 可以看出：使用本發明之電洞注入材料製造的有機發光二極體的發光效率(當施加 5V 時)，等於或高於使用習知電洞注入材料製造的有機發光二極體的發光效率，且使用本發明之電洞注入材料製造的有機發光二極體的壽命，是使用習知電洞注入材料製造的有機發光二極體之壽命的 10 倍以上。

如上所述，本發明之化合物可被應用在各種不同領域中，例如有機發光二極體、液晶顯示器等等。

【圖式簡單說明】

本發明之上述與其他目的、特徵以及優點由前述之詳細說明及隨附之圖式當可更加明白，其中：

圖 1 為使用本發明之化合物所製備之有機發光二極體結構的剖面圖。

【主要元件符號說明】

- 1 有機發光二極體
- 11 陽極
- 12 電子注入層
- 13 發光層
- 14 電洞傳輸層
- 15 電洞注入層
- 16 氧化銦錫薄膜

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)

※ 申請案號： 99107107

C07D 233/46 (2010.01)

※ 申請日： 99.3.11

※IPC 分類： H01L 51/54 (2010.01)

H01L 51/50 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

能夠被用作有機發光二極體元件之孔洞注入/輸送層之形成材料的化合物及使用該化合物之有機發光二極體元件/
COMPOUND CAPABLE OF BEING USED AS MATERIALS
FOR FORMING A HOLE INJECTION/ TRANSPORTING
LAYER OF ORGANIC EMITTING DIODE DEVICES AND
THE ORGANIC EMITTING DIODE DEVICE USING THE
SAME

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種能夠被用作有機發光二極體(OLEDs)或電激發光元件之電洞注入層或電洞傳輸層之形成材料的化合物。前述化合物為使用高分子離子液體合成之導電高分子，且此導電高分子能夠被用作有機發光二極體之電洞注入或電洞傳輸層之形成材料。本發明之化合物的優點在於，使用此化合物形成之電洞注入層和使用習知化合物形成的電洞注入層相比，具有較佳的效能且能維持較長的壽命。

三、英文發明摘要：

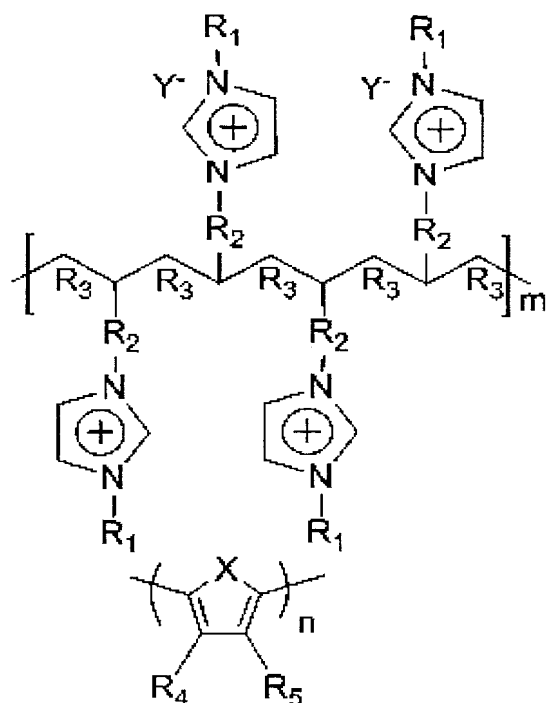
The present invention relates to a compound which can be used as a material for a hole injection layer or a hole transporting layer of organic light emitting diodes (OLEDs) or electroluminescent elements. The compound is synthesized into a conductive polymer using liquid polymer ions, and this conductive polymer can be used

as a material for a hole injection layer or a hole transporting layer of an organic light emitting diode. The compound is advantageous in that a hole injection layer formed using the compound has more excellent performance and can be maintained over a longer lifespan than a hole injection layer formed using conventional compounds.

七、申請專利範圍：

1. 一種化合物，其係由以下化學式(1)加以代表：

化學式(1)

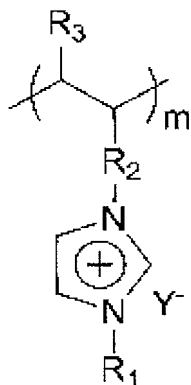


其中 R₁ 和 R₃ 彼此相同或相異，各獨立地選自於氫和碳原子數 1 至 12 之烴基，並選擇性地包含一個以上的雜原子；R₂ 為碳原子數 0 至 16 之烴基，並選擇性地包含一個以上的雜原子；Y 代表咪唑類高分子離子液體(imidazolium-based polymer-ionic liquid)之陰離子；R₄ 和 R₅ 各獨立地選自於氫、鹵素和碳原子數 1 至 15 的烴基，並選擇性地包含一個以上的雜原子，或者，R₄ 和 R₅ 各獨立地選自於亞烷基、伸烯基(alkenylene)、烯氧基(alkenyloxy)、烯二氧基(alkenyldioxy)、炔氧基(alkynyloxy) 和炔二氧基(alkynyldioxy)，R₄ 和 R₅ 構成 3 至 8 個原子的芳香族環化物或脂肪族環化物，並選擇性地包含一個以上的雜原子；而 X 係選自於 NH、NR、S、O、Se 和 Te 中任一個。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之化合物，其中該化合物係藉由下列方法加以製備：混合由以下化學式(2)代表之一咪唑類高分子離子液體和由以下化學式(3)代表之一單體以形成一混合物，以及接

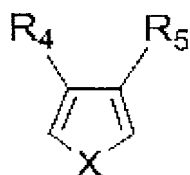
著聚合該混合物，

化學式(2)



其中 R_1 和 R_3 彼此相同或相異，各獨立地選自於氫和碳原子數 1 至 12 之烴基，並選擇性地包含一個以上的雜原子； R_2 為碳原子數 0 至 16 之烴基，並選擇性地包含一個以上的雜原子； Y^- 代表咪唑類高分子離子液體之陰離子；且

化學式(3)



其中 R_4 和 R_5 各獨立地選自於氫、鹵素和碳原子數 1 至 15 的烴基，並選擇性地包含一個以上的雜原子，或者， R_4 和 R_5 各獨立地選自於亞烷基、伸烯基(alkenylene)、烯氧基 (alkenyloxy)、烯二氧基 (alkenyldioxy)、炔氧基 (alkynyloxy) 和炔二氧基 (alkynyldioxy)， R_4 和 R_5 構成 3 至 8 個原子的芳香族環化物或脂肪族環化物，並選擇性地包含一個以上的雜原子；而 X 係選自於 NH 、 NR 、 S 、 O 、 Se 和 Te 中任一個。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之化合物，其中該咪唑類高分子離子液體係一高分子化合物，包含具有一咪唑基之一有機陽離子與一有機或無機陰離子。

4. 如申請專利範圍第 2 或 3 項所述之化合物，其中該單體為一有

機物質，包含雜原子且具有環狀共軛雙鍵；且該單體係藉由聚合反應以形成一高分子，其中該高分子顯示有導電性並能使電洞易於被注入。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之化合物，其中該單體係選自於 3,4-伸乙二氧基噻吩(3,4-ethylenedioxythiophene)單體、吡咯單體(pyrrole monomer)和噻吩單體(thiophene monomer)中任一個。

6. 如申請專利範圍第 2 至 5 項任一項所述之化合物，其中該咪唑類高分子離子液體之陽離子係選自於聚(1-乙烯基-3-烷基咪唑){poly(1-vinyl-3-alkylimidazolium)}、聚(1-烯丙基-3-烷基咪唑){poly(1-allyl-3-alkylimidazolium)}、聚(1-甲基丙烯醯氧-3-烷基咪唑){poly(1-(meth)acryloyloxy-3-alkylimidazolium)}；且該咪唑類高分子離子液體之陰離子係選自於 CH_3COO^- 、 CF_3COO^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$ 及 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}^-$ 。

7. 如申請專利範圍第 3 項所述之化合物，其中該咪唑類高分子離子液體之陽離子係選自於聚(1-乙烯基-3-烷基咪唑){poly(1-vinyl-3-alkylimidazolium)}、聚(1-烯丙基-3-烷基咪唑){poly(1-allyl-3-alkylimidazolium)}、聚(1-甲基丙烯醯氧-3-烷基咪唑){poly(1-(meth)acryloyloxy-3-alkylimidazolium)}；且該咪唑類高分子離子液體之陰離子係選自於 CH_3COO^- 、 CF_3COO^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$ 及 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}^-$ 。

8. 如申請專利範圍第 1 至 7 項任一項所述之化合物，其中該化合物係分散於一有機溶劑中。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之化合物，其中該有機溶劑係一非

質子極性溶劑(aprotic polar solvent)。

10. 一種用於有機發光二極體元件之電洞注入材料，該電洞注入材料係由如申請專利範圍第 8 項之化合物所製備。

11. 一種有機發光二極體元件，包含一電洞注入層，該電洞注入層係由如申請專利範圍第 10 項之電洞注入材料所形成。

12. 如申請專利範圍第 11 項所述之有機發光二極體元件，包含：

一陰極；

該電洞注入層，以該電洞注入材料形成於該陰極上；

一電洞傳輸層，形成於該電洞注入層上；

一發光層，形成於該電洞傳輸層上；

一電子注入層，形成於該發光層上；及

一陽極層，形成於該電子注入層上。

13. 一種製備如申請專利範圍第 1 至 7 項任一項所述之化合物的方法，其中由化學式(2)代表之該咪唑類高分子離子液體、由化學式(3)代表之該單體以及一氧化劑係溶解在一有機溶劑中，然後經聚合反應而得一導電高分子溶液，其中導電高分子係分散在該有機溶劑中；或者，其中將一水溶性的咪唑類高分子離子液體、由化學式(3)代表之該單體以及一氧化劑混合後，接著經聚合反應而得一導電高分子水溶液，接著，包含於該導電高分子水溶液中的陰離子由可溶於有機溶劑的陰離子 Y^- 取代，而使該導電高分子分散在該有機溶劑中。

八、圖式：

質子極性溶劑(aprotic polar solvent)。

10. 一種用於有機發光二極體元件之電洞注入材料，該電洞注入材料係由如申請專利範圍第 8 項之化合物所製備。

11. 一種有機發光二極體元件，包含一電洞注入層，該電洞注入層係由如申請專利範圍第 10 項之電洞注入材料所形成。

12. 如申請專利範圍第 11 項所述之有機發光二極體元件，包含：

一陰極；

該電洞注入層，以該電洞注入材料形成於該陰極上；

一電洞傳輸層，形成於該電洞注入層上；

一發光層，形成於該電洞傳輸層上；

一電子注入層，形成於該發光層上；及

一陽極層，形成於該電子注入層上。

13. 一種製備如申請專利範圍第 1 至 7 項任一項所述之化合物的方法，其中由化學式(2)代表之該咪唑類高分子離子液體、由化學式(3)代表之該單體以及一氧化劑係溶解在一有機溶劑中，然後經聚合反應而得一導電高分子溶液，其中導電高分子係分散在該有機溶劑中；或者，其中將一水溶性的咪唑類高分子離子液體、由化學式(3)代表之該單體以及一氧化劑混合後，接著經聚合反應而得一導電高分子水溶液，接著，包含於該導電高分子水溶液中的陰離子由可溶於有機溶劑的陰離子 Y^- 取代，而使該導電高分子分散在該有機溶劑中。

八、圖式：

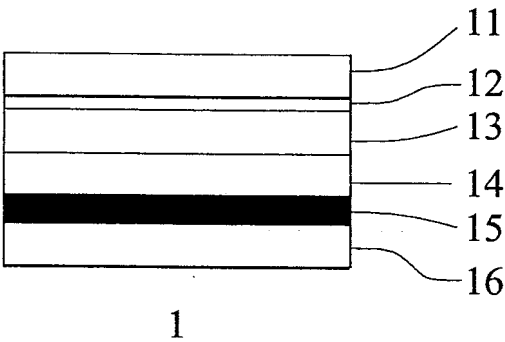


圖 1

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1 有機發光二極體

11 陽極

12 電子注入層

13 發光層

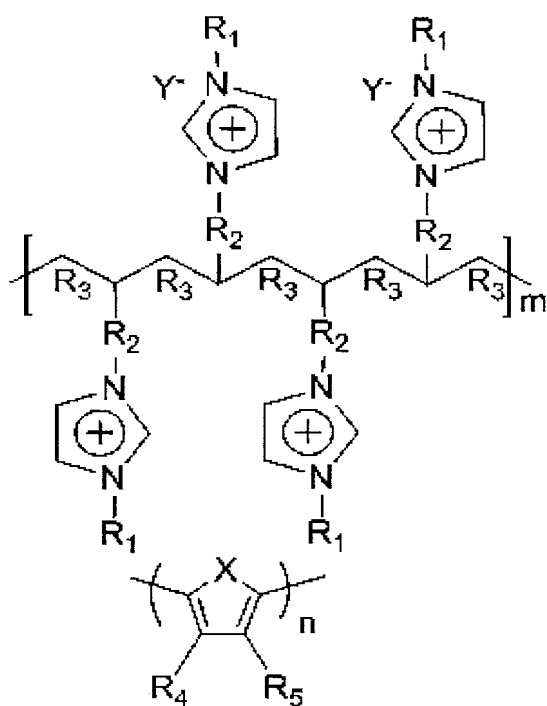
14 電洞傳輸層

15 電洞注入層

16 氧化銦錫薄膜

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

化學式(1)



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)

※申請案號：

※申請日：

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

能夠被用作有機發光二極體元件之電洞注入/傳輸層之形成材料的化合物及使用該化合物之有機發光二極體元件/
COMPOUND USED AS MATERIAL FOR HOLE INJECTION
LAYER OR HOLE TRANSPORTING LAYER, AND ORGANIC
LIGHT EMITTING DIODE USING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種能夠被用作有機發光二極體(OLEDs)或電激發光元件之電洞注入層或電洞傳輸層之形成材料的化合物。前述化合物為使用高分子離子液體合成之導電高分子，且此導電高分子能夠被用作有機發光二極體之電洞注入或電洞傳輸層之形成材料。本發明之化合物的優點在於，使用此化合物形成之電洞注入層和使用習知化合物形成的電洞注入層相比，具有較佳的效能且能維持較長的壽命。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a compound which can be used as a material for a hole injection layer or a hole transporting layer of organic light emitting diodes (OLEDs) or electroluminescent elements. The compound is synthesized into a conductive polymer using liquid polymer ions, and this conductive polymer can be used as a material for a hole injection layer or a hole transporting layer of an organic light emitting diode. The compound is advantageous in

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)

※申請案號：

※申請日：

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

能夠被用作有機發光二極體元件之電洞注入/傳輸層之形成材料的化合物及使用該化合物之有機發光二極體元件/
COMPOUND USED AS MATERIAL FOR HOLE INJECTION
LAYER OR HOLE TRANSPORTING LAYER, AND ORGANIC
LIGHT EMITTING DIODE USING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種能夠被用作有機發光二極體(OLEDs)或電激發光元件之電洞注入層或電洞傳輸層之形成材料的化合物。前述化合物為使用高分子離子液體合成之導電高分子，且此導電高分子能夠被用作有機發光二極體之電洞注入或電洞傳輸層之形成材料。本發明之化合物的優點在於，使用此化合物形成之電洞注入層和使用習知化合物形成的電洞注入層相比，具有較佳的效能且能維持較長的壽命。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a compound which can be used as a material for a hole injection layer or a hole transporting layer of organic light emitting diodes (OLEDs) or electroluminescent elements. The compound is synthesized into a conductive polymer using liquid polymer ions, and this conductive polymer can be used as a material for a hole injection layer or a hole transporting layer of an organic light emitting diode. The compound is advantageous in

that a hole injection layer formed using the compound has more excellent performance and can be maintained over a longer lifespan than a hole injection layer formed using conventional compounds.

機物質，包含雜原子且具有環狀共軛雙鍵；且該單體係藉由聚合反應以形成一高分子，其中該高分子顯示有導電性並能使電洞易於被注入。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之化合物，其中該單體係選自於 3,4-伸乙二氧基噻吩(3,4-ethylenedioxythiophene)單體、吡咯單體(pyrrole monomer)和噻吩單體(thiophene monomer)中任一個。

6. 如申請專利範圍第 2 或 3 項任一項所述之化合物，其中該咪唑類高分子離子液體之陽離子係選自於聚(1-乙烯基-3-烷基咪唑){poly(1-vinyl-3-alkylimidazolium)}、聚(1-烯丙基-3-烷基咪唑){poly(1-allyl-3-alkylimidazolium)}、聚(1-甲基丙烯醯氧-3-烷基咪唑){poly(1-(meth)acryloyloxy-3-alkylimidazolium)}；且該咪唑類高分子離子液體之陰離子係選自於 CH_3COO^- 、 CF_3COO^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$ 及 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}^-$ 。

7. 如申請專利範圍第 3 項所述之化合物，其中該咪唑類高分子離子液體之陽離子係選自於聚(1-乙烯基-3-烷基咪唑){poly(1-vinyl-3-alkylimidazolium)}、聚(1-烯丙基-3-烷基咪唑){poly(1-allyl-3-alkylimidazolium)}、聚(1-甲基丙烯醯氧-3-烷基咪唑){poly(1-(meth)acryloyloxy-3-alkylimidazolium)}；且該咪唑類高分子離子液體之陰離子係選自於 CH_3COO^- 、 CF_3COO^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$ 及 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}^-$ 。

8. 如申請專利範圍第 1、2、3 和 7 項任一項所述之化合物，其中該化合物係分散於一有機溶劑中。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之化合物，其中該有機溶劑係一非

質子極性溶劑(aprotic polar solvent)。

10. 一種用於有機發光二極體元件之電洞注入材料，該電洞注入材料係由如申請專利範圍第 8 項之化合物所製備。

11. 一種有機發光二極體元件，包含一電洞注入層，該電洞注入層係由如申請專利範圍第 10 項之電洞注入材料所形成。

12. 如申請專利範圍第 11 項所述之有機發光二極體元件，更包含：

一陰極；

一電洞傳輸層，形成於該電洞注入層上；

一發光層，形成於該電洞傳輸層上；

一電子注入層，形成於該發光層上；及

一陽極層，形成於該電子注入層上，其中該電洞注入層係形成於該陰極上。

13. 一種製備如申請專利範圍第 1 至 7 項任一項所述之化合物的方法，其中由化學式(2)代表之該咪唑類高分子離子液體、由化學式(3)代表之該單體以及一氧化劑係溶解在一有機溶劑中，然後經聚合反應而得一導電高分子溶液，其中導電高分子係分散在該有機溶劑中；或者，其中將一水溶性的咪唑類高分子離子液體、由化學式(3)代表之該單體以及一氧化劑混合後，接著經聚合反應而得一導電高分子水溶液，接著，包含於該導電高分子水溶液中的陰離子由可溶於有機溶劑的陰離子 Y 取代，而使該導電高分子分散在該有機溶劑中。

八、圖式：

質子極性溶劑(aprotic polar solvent)。

10. 一種用於有機發光二極體元件之電洞注入材料，該電洞注入材料係由如申請專利範圍第 8 項之化合物所製備。

11. 一種有機發光二極體元件，包含一電洞注入層，該電洞注入層係由如申請專利範圍第 10 項之電洞注入材料所形成。

12. 如申請專利範圍第 11 項所述之有機發光二極體元件，更包含：

一陰極；

一電洞傳輸層，形成於該電洞注入層上；

一發光層，形成於該電洞傳輸層上；

一電子注入層，形成於該發光層上；及

一陽極層，形成於該電子注入層上，其中該電洞注入層係形成於該陰極上。

13. 一種製備如申請專利範圍第 1 至 7 項任一項所述之化合物的方法，其中由化學式(2)代表之該咪唑類高分子離子液體、由化學式(3)代表之該單體以及一氧化劑係溶解在一有機溶劑中，然後經聚合反應而得一導電高分子溶液，其中導電高分子係分散在該有機溶劑中；或者，其中將一水溶性的咪唑類高分子離子液體、由化學式(3)代表之該單體以及一氧化劑混合後，接著經聚合反應而得一導電高分子水溶液，接著，包含於該導電高分子水溶液中的陰離子由可溶於有機溶劑的陰離子 Y 取代，而使該導電高分子分散在該有機溶劑中。

八、圖式：