



(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 202506912 A

(43)公開日：中華民國 114 (2025) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：113112511 (22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 04 月 02 日

(51)Int. Cl. : C09D11/52 (2014.01) H05B33/14 (2006.01)
H05B33/22 (2006.01) H10K50/10 (2023.01)
H10K50/115 (2023.01) H10K50/16 (2023.01)
H10K71/12 (2023.01)

(30)優先權：2023/04/03 日本 2023-060230

(71)申請人：日商日產化學股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：東將之 HIGASHI, MASAYUKI (JP)；渡辺勇樹 WATANABE, YUKI (JP)；木全政樹 KIMATA, MASAKI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 52 頁

(54)名稱
電荷輸送性油墨組成物

(57)摘要

提供一種電荷輸送性油墨組成物，包含以 SnO₂ 奈米粒子作為核且其表面被覆金屬氧化物的金屬氧化物被覆 SnO₂ 奈米粒子與有機溶劑，作為該電荷輸送性油墨組成物，金屬氧化物奈米粒子對於有機溶劑的分散性為提升，並具有電荷輸送性之同時可獲得平坦性為優異的膜。



【發明摘要】

【中文發明名稱】

電荷輸送性油墨組成物

【中文】

提供一種電荷輸送性油墨組成物，包含以 SnO_2 奈米粒子作為核且其表面被覆金屬氧化物的金屬氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子與有機溶劑，作為該電荷輸送性油墨組成物，金屬氧化物奈米粒子對於有機溶劑的分散性為提升，並具有電荷輸送性之同時可獲得平坦性為優異的膜。

【指定代表圖】 無
【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

電荷輸送性油墨組成物

【技術領域】

【0001】本發明關於電荷輸送性油墨組成物。

【先前技術】

【0002】有機電致發光(以下稱為有機EL)元件，因能夠具有高對比、省能源、可撓性化等的各種優點而受到關注，並在顯示器或照明等的領域中發展實用化。有機EL元件中，使用複數的機能性薄膜，作為其中之一的電子輸送層，擔任收授陰極與發光層的電荷之作用，對於達成有機EL元件的低電壓驅動及高亮度具有重要的機能。

【0003】有機EL元件的製造方法可大致區分為以蒸鍍法為代表的乾式製程，與以旋轉塗佈法或噴墨法為代表的濕式製程。就元件的大面積化之觀點來比較兩者的製程時，相較於乾式製程，濕式製程能有效率地製造大面積且高平坦性的膜。因此，要求有機EL元件的大面積製造的現今，提供能夠以濕式製程來形成的具有優異機能的電子輸送層等為重要。

【0004】又，近年來隨著顯示器技術的發展，出現以量子點材料作為發光層的量子點EL元件，並表現出廣泛應用的前景。該量子點EL元件可採用濕式製程，以低成本來

製造，另一方面，因可使用於發光波長的控制、高色純度、高發光效率、可撓性用途等的特性，而在顯示器技術、照明等的領域引起很多的關注。

【0005】如此的EL元件中，需要藉由在發光層與陰極之間積層含有金屬氧化物奈米粒子的電子輸送層來有效率地將電子注入至發光層中，迄今為止，為了提高該效率亦對於金屬氧化物奈米粒子的種類或一次粒徑等進行了研究(專利文獻1~3)。

【0006】又，有機EL元件或量子點EL元件中一般使用的ZnO或SnO₂等的金屬氧化物奈米粒子，由於粒徑小(一次粒徑：數nm~數10nm左右)，故比表面積亦大。其結果，因所產生的大表面能(surface energy)，而使得金屬氧化物奈米粒子非常不穩定且容易凝聚。若金屬氧化物奈米粒子凝聚時，則對成膜性或所得到的薄膜的導電性會帶來影響(專利文獻4)。若一塗佈金屬氧化物奈米粒子為凝聚狀態的油墨並形成電子輸送層等的機能層時，將無法進行穩定的成膜，而變成不均勻且平坦性為不佳。

【0007】作為抑制金屬氧化物奈米粒子的凝聚的手段，可進行金屬氧化物奈米粒子的表面處理(專利文獻5)、黏合劑的添加(專利文獻6)等，但為了提升所得到的EL元件的性能，期望進一步的改善。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻1]國際公開第2006/098540號

[專利文獻2]日本特開2010-055900號公報

[專利文獻3]國際公開第2009/084273號

[專利文獻4]國際公開第2019/128992號

[專利文獻5]國際公開第2020/121398號

[專利文獻6]國際公開第2021/044634號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0009】本發明係有鑑於上述背景而完成的發明，目的在於提供一種電荷輸送性油墨組成物，金屬氧化物奈米粒子對於有機溶劑的分散性為提升，並具有電荷輸送性之同時可獲得平坦性為優異的膜。

[解決課題之手段]

【0010】本發明人經重複深入研究之結果發現：在包含金屬氧化物奈米粒子與有機溶劑的電荷輸送性油墨組成物中，藉由使用以 SnO_2 奈米粒子作為核且其表面被覆金屬氧化物的金屬氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子來作為上述金屬氧化物奈米粒子，上述金屬氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子不易凝聚，且在有機溶劑中的分散性為優異，同時發現：由該電荷輸送性油墨組成物所得到的電荷輸送性薄膜具有實用的導電性之同時，平坦性為優異，因而完成本發明。

【0011】即，本發明提供以下的電荷輸送性油墨組成

物。

1. 一種電荷輸送性油墨組成物，包含以 SnO_2 奈米粒子作為核且其表面被覆金屬氧化物的金屬氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子與有機溶劑。

2. 如 1 之電荷輸送性油墨組成物，其中，上述金屬氧化物係選自由 In_2O_3 、 Sb_2O_5 、 SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 WO_3 、 ZnO 、 ZrO_2 及該等中之至少 2 種的複合物所組成之群組之至少 1 種。

3. 如 2 之電荷輸送性油墨組成物，其中，上述金屬氧化物為 Sb_2O_5 或 SnO_2 - SiO_2 複合物。

4. 如 1~3 中任一項之電荷輸送性油墨組成物，其中，上述 SnO_2 奈米粒子與金屬氧化物的質量比(金屬氧化物/ SnO_2 奈米粒子)為 0.01~1.00。

5. 如 1~4 中任一項之電荷輸送性油墨組成物，其中，上述 SnO_2 奈米粒子為水熱處理 SnO_2 奈米粒子，或上述金屬氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子為水熱處理金屬氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子。

6. 如 1~5 中任一項之電荷輸送性油墨組成物，其中，上述有機溶劑包含至少 1 種沸點為 200°C 以上的有機溶劑。

7. 一種電荷輸送性薄膜，由如 1~6 中任一項之電荷輸送性油墨組成物所得。

8. 一種電子元件，具備如 7 之電荷輸送性薄膜。

9. 如 8 之電子元件，其中，上述電荷輸送性薄膜為電子輸送層。

10. 如9之電子元件，其中，上述電子元件為有機EL元件或量子點EL元件。

11. 一種電荷輸送性薄膜的製造方法，其特徵為：將如1~6中任一項之電荷輸送性油墨組成物塗佈於基材上，並使溶劑蒸發。

[發明的效果]

【0012】藉由使用本發明的電荷輸送性油墨組成物，可得到平坦性為優異的電荷輸送性薄膜。該電荷輸送性薄膜可適合使用作為以有機EL元件或量子點EL元件為首的電子元件用薄膜。

【實施方式】

[實施發明之最佳形態]

【0013】以下，對於本發明進行更詳細說明。

本發明的電荷輸送性油墨組成物包含以 SnO_2 奈米粒子作為核且其表面被覆金屬氧化物的金屬氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子與有機溶劑。尚，本發明中，所謂與本發明的電荷輸送性油墨組成物相關的「固形分」，代表該組成物中所包含的溶劑以外的成分之意。又，所謂本發明的電荷輸送性，代表與導電性為相同意義，亦與電子輸送性為相同意義。本發明的電荷輸送性油墨組成物，其本身可以具有電荷輸送性，或使用組成物後所得到的固體膜可以具有電荷輸送性。

【0014】在本發明的金屬氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子中，關於使用作為核的 SnO_2 奈米粒子具有導電性且可注入電荷的理由，可認為如以下般的理由。

【0015】

(理由1)

金屬氧化物其本身為介電質，但因為在合成奈米粒子的製程中產生缺金屬(metal deficiency)或缺氧(oxygen deficiency)等的缺陷位準(defect level)，而有時成為不完全的氧化物狀態之情形。若從電子材料方面來看，具有不完全的氧化狀態的金屬氧化物會產生過量的電洞或過量的電子，而認為是p型半導體或n型半導體的主要因素。已知 SnO_2 奈米粒子會因缺氧而顯示出導電性，又亦知藉由摻雜銦或銻亦顯示出導電性。若將如此般的 SnO_2 奈米粒子製成膜狀時，將構成包含大量內部電荷的層。又，藉由對該層外加電場，內部電荷會移動至相對電極(counter electrode)，從而成為電流。

【0016】

(理由2)

若 SnO_2 奈米粒子與電極或量子點相接時，在其界面處會形成電荷遷移錯合物。若更詳細而言時，在 SnO_2 奈米粒子上的氧化物與電極之間、或在 SnO_2 奈米粒子上的金屬與量子點之間，會形成電荷遷移錯合物(金屬錯合物)。因此，電荷會透過該電荷遷移錯合物而注入至發光層中，並認為即使在電極與 SnO_2 奈米粒子之間，或 SnO_2 奈米粒子與

量子點之間存在帶隙(bandgap)，亦會引起電荷注入。

【0017】本發明的電荷輸送性油墨組成物包含以 SnO_2 奈米粒子作為核且其表面被覆金屬氧化物的金屬氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子。所謂奈米粒子，代表關於一次粒子的平均粒徑為奈米等級(典型而言為500nm以下)的微粒子之意。尚，粒徑可藉由穿透式電子顯微鏡法或動態光散射法(DLS)等的方法來測定。

【0018】在金屬氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子中，成為核的 SnO_2 奈米粒子的一次粒徑，只要是奈米尺寸即可並無特別限定，若一考量再現性良好地得到平坦性為優異的薄膜時，則較佳為1~50nm，又較佳為2~30nm。

【0019】作為被覆上述 SnO_2 奈米粒子的表面的金屬氧化物，就兼具對於有機溶劑的分散性與電荷輸送性之觀點而言，較佳為選自由 In_2O_3 、 Sb_2O_5 、 SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 WO_3 、 ZnO 、 ZrO_2 及該等中之至少2種的複合物所組成之群組之至少1種，又較佳為 Sb_2O_5 及 SnO_2 - SiO_2 複合物。

【0020】上述 SnO_2 奈米粒子與金屬氧化物的質量比(金屬氧化物/ SnO_2 奈米粒子)，就兼具對於有機溶劑的分散性與電荷輸送性之觀點而言，較佳為0.01~1.00，又較佳為0.03~0.30。

【0021】可藉由將作為目標的金屬氧化物被覆在具有上述範圍的一次粒徑的膠體狀的 SnO_2 奈米粒子的表面，從而來製造上述金屬氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子。關於膠體狀的 SnO_2 奈米粒子的製造方法或將金屬氧化物被覆在上述

SnO₂奈米粒子的表面的方法，可參考周知的方法即可。作為周知的方法，可舉例如日本專利第4561955號或日本專利第4730487號記載的方法。

【0022】又，上述金屬氧化物被覆SnO₂奈米粒子，就提升所得到的薄膜的電荷輸送性之觀點而言，較佳為於該製造步驟中施予水熱處理的水熱處理金屬氧化物被覆SnO₂奈米粒子。

於本發明中，作為水熱處理的方法，可舉出下述的方法1~方法2。

方法1：對於表面被覆前的SnO₂奈米粒子施予水熱處理來作為水熱處理SnO₂奈米粒子，並將金屬氧化物被覆在該水熱處理SnO₂奈米粒子的表面的方法。

方法2：對於在SnO₂奈米粒子(未施予水熱處理)的表面被覆金屬氧化物後所得到的金屬氧化物被覆SnO₂奈米粒子，進而施予水熱處理來作為水熱處理金屬氧化物被覆SnO₂奈米粒子的方法。

【0023】若實施水熱處理時，該溫度較佳為100~350℃。又，處理時間較佳為0.1~50小時。

【0024】包含本發明的電荷輸送性油墨組成物的金屬氧化物被覆SnO₂奈米粒子可以是單獨1種，亦可以是2種以上。

【0025】包含本發明的電荷輸送性油墨組成物的金屬氧化物被覆SnO₂奈米粒子較佳為均勻地分散於組成物中。

【0026】尚，上述金屬氧化物被覆SnO₂奈米粒子可包

含1種以上的有機封端基。該有機封端基可以是反應性，亦可以是非反應性。作為反應性有機封端基的例子，可舉出藉由紫外線或自由基起始劑而能引發交聯的有機封端基。

【0027】上述金屬氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子的一次粒徑只要是奈米尺寸即可並無特別限定，若一考量再現性良好地得到平坦性為優異的薄膜時，較佳為2~60nm，又較佳為3~40nm。

【0028】於本發明的電荷輸送性油墨組成物中，金屬氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子的含有量並無特別限定，就抑制電荷輸送性油墨組成物中的粒子的凝聚之觀點、就再現性良好地得到平坦性為優異的薄膜之觀點而言，固形分中較佳為10~100質量%，又較佳為20~100質量%，又進一步較佳為30~100質量%，最佳為40~100質量%。

【0029】特別是於本發明中，藉由使用分散有金屬氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子的金屬氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子溶膠，可再現性良好地調製出均勻分散有金屬氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子的組成物。

可藉由周知的方法，使用本發明的電荷輸送性油墨組成物能包含的溶劑及金屬氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子，來調製成如此般的金屬氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子溶膠。

【0030】特別是，調製本發明的電荷輸送性油墨組成物時，以使用金屬氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子分散於分散媒中的金屬氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子溶膠為適合。作為金屬

氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子溶膠並無特別限定，可從周知的金屬氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子溶膠來適當選擇使用。

【0031】金屬氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子溶膠，通常為分散液的形態。作為金屬氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子溶膠，可舉出金屬氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子分散於各種溶劑(例如，醇、二醇、酮、酯、醚、醯胺、烴、或此等的混合溶劑)中者。

作為醇，可舉出甲醇、乙醇、*n*-丙醇、*i*-丙醇、*n*-丁醇、1-辛醇、1-壬醇、1-癸醇、四氫糠醇、萸品醇等。

作為二醇，可舉出乙二醇、丙二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、1,3-辛二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇等。

作為酮，可舉出丙酮、乙醯基丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、甲基-*n*-丙基酮、甲基-*n*-丁基酮、甲基異丁基酮、甲基-*n*-戊基酮、4-羥基-4-甲基-2-戊酮、2-庚酮、環己酮、甲基環戊酮、異佛酮等。

作為酯，可舉出碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸仲丙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、馬來酸二甲酯、馬來酸二乙酯、馬來酸二丙酯、馬來酸二丁酯、己二酸二甲酯、己二酸二乙酯、己二酸二丙酯、丙二酸二異丙酯、癸二酸二甲酯、癸二酸二乙酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯等。

作為醚，可舉出二甲基醚、乙基甲基醚、二乙基醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷、乙二醇單丙基醚、丙二醇單甲基醚、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單丁基醚、二乙二醇單-*tert*-丁基醚、三乙二醇單甲基醚、三乙二醇單丁基醚、三丙二醇單甲基醚、三丙二醇丁基醚等。

作為醯胺，可舉出N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等。

作為烴，可舉出n-己烷、n-庚烷、n-辛烷、n-壬烷、n-癸烷、i-辛烷、i-壬烷、i-癸烷等。

【0032】特別是本發明中，較佳為分散媒為醇、二醇、酯或醚的金屬氧化物被覆SnO₂奈米粒子。作為醇、二醇或酯，又較佳為甲醇、乙醇、n-丙醇、i-丙醇、乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、碳酸伸丙酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、二乙二醇單丁基醚、二乙二醇單-*tert*-丁基醚、三丙二醇單甲基醚、三丙二醇丁基醚。

【0033】油墨組成物中的金屬氧化物被覆SnO₂奈米粒子的濃度，可考量油墨組成物的黏度及表面張力等或所製作的薄膜的厚度等來進行適當設定，通常為0.1~30質量%左右。若金屬氧化物被覆SnO₂奈米粒子的濃度高時，依據該混合物所包含的溶劑種類，會有使金屬氧化物被覆SnO₂奈米粒子凝聚之情形，故組成物調製時須注意此點。

【0034】本發明的電荷輸送性油墨組成物包含有機溶

劑。作為如此般有機溶劑，只要是分散或溶解固形分者即可，並無特別限定。作為該具體例可從例如甲醇、乙醇、*n*-丙醇、*i*-丙醇、*n*-丁醇、1-辛醇、1-壬醇、1-癸醇、四氫糠醇、萸品醇、環己醇、二丙酮醇、苧醇、2-苯氧基乙醇、2-苧氧基乙醇等的醇系溶劑；乙二醇、丙二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、1,3-辛二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇等的二醇系溶劑；丙酮、乙醯基丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、甲基-*n*-丙基酮、甲基-*n*-丁基酮、甲基異丁基酮、甲基-*n*-戊基酮、4-羥基-4-甲基-2-戊酮、2-庚酮、環己酮、甲基環戊酮、異佛酮等的酮系溶劑；碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸仲丙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸-*n*-丁酯、乙酸異丁酯、乙酸正己酯、乙酸苧酯、乙酸2-羥基乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、馬來酸二甲酯、馬來酸二乙酯、馬來酸二丙酯、馬來酸二丁酯、己二酸二甲酯、己二酸二乙酯、己二酸二丙酯、丙二酸二異丙酯、癸二酸二甲酯、癸二酸二乙酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丁酯、鄰苯二甲酸二甲酯、草酸二乙酯、草酸二丁酯、福馬酸二乙酯、乙二醇單甲基醚乙酸酯、乙基乙酸溶纖劑、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、二乙二醇單丁基醚乙酸酯、二丙二醇甲基醚乙酸酯、1,3-

丁二醇二乙酸酯、1,6-己二醇二乙酸酯、三乙醯甘油、 γ -丁內酯等的酯系溶劑；二甲基醚、乙基甲基醚、二乙基醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷、苯甲醚、4-甲氧基甲苯等的醚系溶劑；乙二醇單乙基醚、乙二醇單丙基醚、乙二醇單丁基醚、乙二醇二縮水甘油醚、丙二醇單甲基醚、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇單丁基醚、二乙二醇單-*tert*-丁基醚、二丙二醇單甲基醚、三乙二醇單甲基醚、三乙二醇二甲基醚、三乙二醇單丁基醚、三丙二醇單甲基醚、三丙二醇丁基醚等的二醇醚系溶劑；N-甲基甲醯胺、N-甲基乙醯胺、N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基異丁醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等的醯胺系溶劑；苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、環己基苯、氯苯、四氫萘、癸基苯等的芳香族或鹵化芳香族烴溶劑；n-己烷、n-庚烷、n-辛烷、n-壬烷、n-癸烷、i-辛烷、i-壬烷、i-癸烷等的脂肪族烴溶劑；二氯甲烷(methylene chloride)、二氯甲烷(dichloromethane)、1,2-二氯乙烷、氯仿等的鹵化烴溶劑；乙腈、3-甲氧基丙腈等的氰基系溶劑；二甲基亞碲等的亞碲系溶劑等中來進行適當選擇使用即可。

本發明中，該等之中較佳為醇系溶劑、二醇系溶劑、酯系溶劑及二醇醚系溶劑，又較佳為乙醇、1-辛醇、1-壬醇、1-癸醇、萘品醇、乙二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、二乙

二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、碳酸伸丙酯、馬來酸二丁酯、癸二酸二乙酯、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單丁基醚、二乙二醇單-*tert*-丁基醚、三乙二醇單甲基醚、三乙二醇單丁基醚、三丙二醇單甲基醚、三丙二醇丁基醚。

尚，該等的有機溶劑可分別為單獨，或可混合2種以上來使用。

【0035】又，使用電荷輸送性油墨組成物來形成薄膜時，需要該膜厚成為均勻的組成物。特別是使用噴墨法來成膜時，依據使用條件，若使用僅包含低沸點溶劑的組成物時，會有不易得到平坦的層之情形。如此般情形藉由使用高沸點溶劑，可抑制溶劑的蒸發，並可抑制油墨的對流或黏度上昇的速度，故認為可得到平坦的層。若考量此情形時，即使是上述的有機溶劑中，特別較佳為包含至少1種沸點為200℃以上的有機溶劑，又較佳為包含至少1種沸點為230℃以上的有機溶劑。關於沸點的上限並無特別限定，通常為330℃以下。尚，若沸點包含200℃以上的有機溶劑時，該含有量並無特別限定，較佳設為有機溶劑中20質量%以上。

【0036】本發明的電荷輸送性油墨組成物最適合為僅使用有機溶劑來作為溶劑。尚，此情形中所謂「僅有機溶劑」，代表只使用有機溶劑來作為溶劑之意，並未否認所使用的有機溶劑或固形分等中微量包含的「水」的存在。

【0037】本發明的電荷輸送性油墨組成物包含上述金

屬氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子與有機溶劑，但為了進而提升所得到的薄膜的平坦性或電荷輸送性，因應所需亦可包含後述的黏合劑樹脂。

【0038】作為黏合劑樹脂，只要是可以分散或溶解於電荷輸送性油墨組成物中所使用的至少1種的溶劑即可，並無特別限定，可使用高分子材料作為黏合劑。藉由將金屬氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子與黏合劑樹脂摻合，從而可容易形成成膜性為優異之同時且為穩定的膜。尚，黏合劑樹脂可以是至少1種，該種類的數量並無特別限定。

【0039】作為該具體例，可使用聚苯乙烯、聚醯亞胺、聚碳酸酯、丙烯酸樹脂、脞性樹脂等，並無特別限定。

【0040】又，黏合劑樹脂可以具有電荷輸送性，或可以將電荷輸送性材料混入至黏合劑樹脂中。該等之情形，比黏合劑樹脂為絕緣性時更可提升電子輸送層的導電性。金屬氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子本身雖具有充分的電荷輸送性，若微小的奈米粒子以均勻且低濃度分散於黏合劑內時，奈米粒子所帶有的電荷會有無法有效地輸送之情形。因此，作為金屬氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子以外的構成電子輸送層的材料，藉由使用具有電荷輸送性的材料，可更加有效地引起金屬氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子所帶有的高電荷輸送性。

【0041】若本發明的電荷輸送性油墨組成物包含黏合劑樹脂時，在固形分中該含有量通常為5~95質量%左右，

若考量提升所得到的薄膜的平坦性或抑制電荷輸送性的降低等的平衡時，較佳為10~90質量%左右，又較佳為20~80質量%左右，有進一步較佳為30~70質量%左右。

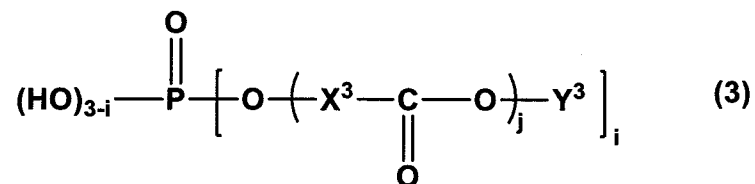
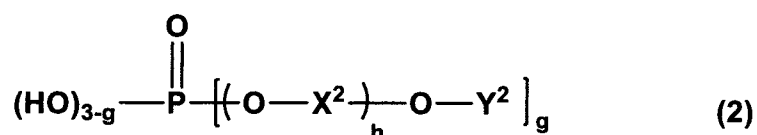
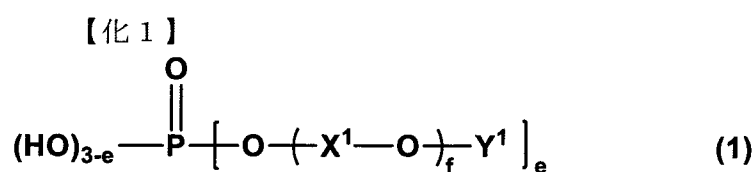
【0042】本發明的電荷輸送性油墨組成物可以包含有機矽烷化合物或磷酸酯系化合物。藉由在電荷輸送性油墨組成物中包含如此般有機矽烷化合物或磷酸酯系化合物，若將由該油墨組成物所得到的電荷輸送性薄膜使用作為有機EL元件或量子點EL元件的電子輸送層時，可以提升所得到的薄膜的平坦性、或可以提升對與此者相接所設置的發光層的電子輸送性。

【0043】作為有機矽烷化合物，較佳為烷氧基矽烷，又較佳為三烷氧基矽烷及四烷氧基矽烷。作為上述烷氧基矽烷，可舉出四乙氧基矽烷、四甲氧基矽烷、四異丙氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷等。本發明中，該等之中能夠適合使用四乙氧基矽烷(TEOS)、四甲氧基矽烷、四異丙氧基矽烷。該等的有機矽烷化合物可單獨1種或可組合2種以上來使用。又，該等的有機矽烷化合物可與後述的磷酸酯系化合物組合來使用。

【0044】作為磷酸酯系化合物，較佳為下述式(1)~(3)所表示的化合物，又較佳為下述式(1)所表示的聚氧乙烯烷基醚磷酸酯。作為上述聚氧乙烯烷基醚磷酸酯，可舉例如下述式(1)中的末端烷基(Y1)表示為碳原子數6~15的烷基

的磷酸酯。作為磷酸酯系化合物的市售品，可舉例如東邦化學工業(股)製、商品名 Phosphanol RA-600、RS-410、RS-610、RS-710等。該等的磷酸酯系化合物可單獨1種或可組合2種以上來使用。又，該等的磷酸酯系化合物可與有機矽烷化合物組合來使用。

【0045】



【0046】式(1)~(3)中， X^1 、 X^2 及 X^3 分別獨立表示為碳數2~20的伸烷基， f 、 h 及 j 分別獨立表示為1~100的整數， e 、 g 及 i 分別獨立表示為1~3的整數， Y^1 、 Y^2 及 Y^3 分別獨立表示為氫原子、碳數1~20的烷基、碳數2~20的烯基、碳數6~30的芳基或(甲基)丙烯醯基。

【0047】作為碳數2~20的伸烷基，可以是直鏈狀、分支狀、環狀中任一種，作為具體例，可舉出亞甲基、甲基亞甲基、二甲基亞甲基、伸乙基、1,2-二甲基伸乙基、四甲基伸乙基、三亞甲基、伸丙基、四亞甲基、五亞甲基、

六亞甲基、1,2-伸環己基、1,3-伸環己基、1,4-伸環己基等。

【0048】作為碳數1~20的烷基，可以是直鏈狀、分支狀、環狀中任一種，作為具體例，可舉出甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、s-丁基、t-丁基、n-戊基、n-己基、n-庚基、n-辛基、n-壬基、n-癸基、n-十一烷基、n-十二烷基、n-十三烷基、n-十四烷基、n-十五烷基、n-十六烷基、n-十七烷基、n-十八烷基、n-十九烷基、n-二十烷基等的碳數1~20的直鏈或分支鏈狀烷基；環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、雙環丁基、雙環戊基、雙環己基、雙環庚基、雙環辛基、雙環壬基、雙環癸基等的碳數3~20的環狀烷基等。

【0049】作為碳數2~20的烯基，可舉出乙烯基、n-1-丙烯基、n-2-丙烯基、1-甲基乙烯基、n-1-丁烯基、n-2-丁烯基、n-3-丁烯基、2-甲基-1-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基、1-乙基乙烯基、1-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、n-1-戊烯基、n-1-癸烯基、n-1-二十烯基等。

【0050】作為碳數6~30的芳基，可舉出苯基、甲苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基、9-菲基、聯苯基-2-基、聯苯基-3-基、聯苯基-4-基等。

【0051】若本發明的電荷輸送性油墨組成物包含有機矽烷化合物或磷酸酯系化合物時，在固形分中該含有量通

常為0.1~50質量%左右，若考量提升所得到的薄膜的平坦性或抑制電荷輸送性的降低等的平衡時，較佳為0.5~40質量%左右，又較佳為0.8~30質量%左右，又進一步較佳為1~20質量%左右。

【0052】本發明的電荷輸送性油墨組成物的黏度，通常在25℃為1~50mPa·s，表面張力通常在25℃為20~50mN/m。在考量金屬氧化物被覆SnO₂奈米粒子的分散性、採用的塗佈方法、所期望的膜厚等的各種要素後，藉由變更所使用的有機溶劑的種類或此等的比率、固形分濃度等，而能夠調整本發明的電荷輸送性油墨組成物的黏度與表面張力。

【0053】又，本發明的電荷輸送性油墨組成物的固形分濃度，可考量電荷輸送性油墨組成物的黏度及表面張力等或所製作的薄膜的厚度等來進行適當設定，通常為0.1~30質量%左右，就抑制油墨組成物中的電荷輸送性物質或金屬氧化物被覆SnO₂奈米粒子的凝聚等的觀點而言，較佳為20質量%以下，又較佳為15質量%以下，又進一步較佳為10質量%以下。

【0054】調製本發明的電荷輸送性油墨組成物時，只要將固形分均勻溶解或分散於溶劑中即可，金屬氧化物被覆SnO₂奈米粒子及有機溶劑，進而因應所需的黏合劑樹脂或有機矽烷化合物或磷酸酯系化合物等，則能以任意的順序來進行混合。若包含上述其他成分時，可舉例如將預先準備的其他成分或該溶液，加入至分散於溶劑中的金屬氧

化物被覆 SnO_2 奈米粒子溶膠中的方法。上述的方法，只要是固形分均勻地溶解或分散於溶劑中即可採用。

若使用黏合劑樹脂或有機矽烷化合物或磷酸酯系化合物時，可以於上述方法中任意的時機來溶解該等即可。

尚，依據共同混拌的成分的種類或量，須留意於混拌時金屬氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子會有凝聚或沉澱的可能性。

於調製電荷輸送性油墨組成物時，可在成分不分解或不變質的範圍內來進行適當加熱。

【0055】本發明中，為了再現性良好地得到平坦性更高的薄膜的目的，在製造電荷輸送性油墨組成物的過程中階段或混合全部的成分後，可使用次微米等級的過濾器等來過濾電荷輸送性油墨組成物。

【0056】可藉由將以上說明的電荷輸送性油墨組成物塗佈在基材上並進行燒成，從而在基材上形成電荷輸送性薄膜。

【0057】作為油墨組成物的塗佈方法並無特別限定，可舉出浸漬法、旋轉塗佈法、轉印印刷法、輥塗覆法、刷毛塗佈、噴墨法、噴霧法、隙縫塗佈法等，較佳為因應塗佈方法來調節油墨組成物的黏度及表面張力。

【0058】又，使用本發明的電荷輸送性油墨組成物時，燒成環境亦無特別限定，不僅只在大氣環境中，即使是在氮等的惰性氣體或真空中，亦可得到具有均勻的成膜面及高電荷輸送性的薄膜。考量所得到的薄膜的用途、賦

予所得到的薄膜的電荷輸送性的程度、溶劑的種類或沸點等，燒成溫度可以在80~260℃左右的範圍內來進行適當設定，將所得到的薄膜使用作為有機EL元件或量子點EL元件的電子輸送層時，較佳為100~250℃左右。尚，燒成時，為了展現出更高的均勻成膜性、或在基材上進行反應的目的，可以設為2階段以上的溫度變化，且加熱可使用例如加熱板、烘箱、真空烘箱等適當的機器來進行。

【0059】電荷輸送性薄膜的膜厚並無特別限定，若用作有機EL元件或量子點EL元件的電子注入層、電子輸送層等的設置在陰極與發光層之間的機能層時，較佳為5~300nm，又較佳為20~200nm。作為變化膜厚的方法，有變化電荷輸送性油墨組成物中的固形分濃度、或變化塗佈時基板上的溶液量等的方法。

【0060】本發明的有機EL元件或量子點EL元件具有一對的電極，且於該等電極之間具有由上述本發明的電荷輸送性薄膜所組成的電荷輸送層。

作為有機EL元件或量子點EL元件的代表性構成，可舉出以下(a)~(f)，但並非被限定於該等。該等之中，本發明的電荷輸送性油墨組成物能特別適合採用於具有(a)~(d)的構成的元件中。尚，下述構成中，因應所需亦可在發光層與陽極之間設置電子阻擋層等，在發光層與陰極之間設置電子孔(電洞)阻擋層等。又，電洞注入層、電洞輸送層或電洞注入輸送層亦可兼具作為電子阻擋層等的機能，電子注入層或電子輸送層亦可兼具作為電子孔(電洞)阻擋層

等的機能。進而，因應所需，亦可在各層之間設定任意的機能層。

(a)陽極/電洞注入層/電洞輸送層/發光層/電子輸送層/電子注入層/陰極

(b)陽極/電洞注入層/電洞輸送層/發光層/電子輸送層/陰極

(c)陽極/電洞注入輸送層/發光層/電子輸送層/電子注入層/陰極

(d)陽極/電洞注入輸送層/發光層/電子輸送層/陰極

(e)陽極/電洞注入層/電洞輸送層/發光層/陰極

(f)陽極/電洞注入輸送層/發光層/陰極

【0061】所謂「電洞注入層」、「電洞輸送層」及「電洞注入輸送層」，代表為在發光層與陽極之間所形成的層，且具有從陽極輸送電洞至發光層的機能者，若在發光層與陽極之間僅設置1層的電洞輸送性材料的層時，此者為「電洞注入輸送層」，若在發光層與陽極之間設置2層以上的電洞輸送性材料的層時，接近陽極的層為「電洞注入層」，除此以外的層則為「電洞輸送層」。特別是電洞注入(輸送)層，可使用不僅是來自陽極的電洞接受性，而且對於電洞輸送(發光)層的電洞注入性亦為優異的薄膜。

【0062】所謂「電子注入層」及「電子輸送層」，代表為在發光層與陰極之間所形成的層，且具有從陰極輸送電子至發光層的機能者，若在發光層與陰極之間僅設置1

層的電子輸送性材料的層時，此者為「電子輸送層」，若在發光層與陰極之間設置2層以上的電子輸送性材料的層時，接近陰極的層為「電子注入層」，除此以外的層則為「電子輸送層」。

所謂「發光層」，代表為具有發光機能的層，且可以是有機發光層或量子點發光層。相對地，若前述發光層為有機發光層的EL元件時，則為有機EL元件，若前述發光層為量子點發光層的EL元件時，則為量子點EL元件。

【0063】由本發明的電荷輸送性油墨組成物所製作的電荷輸送性薄膜，於有機EL元件或量子點EL元件中，可用作為在陰極與發光層之間所形成的機能層，適合作為電子注入層、電子輸送層，更適合作為電子輸送層。

【0064】作為使用本發明的電荷輸送性油墨組成物來製造EL元件時所使用材料或製作方法，可舉出如下述般，但並不限定於該等。

【0065】具有由本發明的電荷輸送性油墨組成物所得到的薄膜所組成的電子輸送層的有機EL元件或量子點EL元件的製作方法之一例子，則如下述般。尚，在不對於電極帶來不良影響的範圍內，較佳為對於電極預先進行藉由醇、純水等之洗淨、或藉由UV臭氧處理、氧電漿處理等之表面處理。

使用包含電洞輸送性高分子的電洞注入層形成用組成物或電洞輸送層形成用組成物，藉由濕式製程，來將電洞注入層、電洞輸送層依序積層至陽極基板上。接下來，使

用包含發光性高分子或量子點材料的發光層形成用組成物，藉由濕式製程，來積層發光層。進而，使用本發明的電荷輸送性油墨組成物，藉由濕式製程，來形成電子輸送層，並在其上方蒸鍍陰極金屬。或者，該方法中替代濕式製程來形成電洞注入層、電洞輸送層及發光層，亦可藉由蒸鍍來形成該等的層。尚，因應所需，在發光層與電洞輸送層之間亦可設置電子阻擋層。以上為說明依序積層陽極、電洞注入層、電洞輸送層、發光層、電子輸送層、陰極的例子(順向構造)，但並非限定於此，亦可以是依序積層陰極、電子輸送層、發光層、電洞輸送層、電洞注入層、陽極(逆向構造)。

【0066】作為陽極材料，可舉出銦錫氧化物(ITO)、銦鋅氧化物(IZO)為代表的透明電極、或鋁為代表的金屬陽極、或由該等的合金等所構成的金屬陽極，以已進行平坦化處理者為較佳。亦可使用具有高電荷輸送性的聚噻吩衍生物或聚苯胺衍生物。

尚，作為構成金屬陽極的其他金屬，可舉出金、銀、銅、銦或該等的合金等，但並非被限定於該等。

【0067】作為電洞輸送性高分子，可舉出聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚(苯乙烯磺酸)、聚[(9,9-二己基芴基-2,7-二基)-co-(N,N'-雙{p-丁基苯基}-1,4-二胺基伸苯基)]、聚[(9,9-二辛基芴基-2,7-二基)-co-(N,N'-雙{p-丁基苯基}-1,1'-伸聯苯-4,4-二胺)]、聚[(9,9-雙{1'-戊烯-5'-基}芴基-2,7-二基)-co-(N,N'-雙{p-丁基苯基}-1,4-二胺基伸苯基)]、

受聚倍半矽氧烷封端之聚[N,N'-雙(4-丁基苯基)-N,N'-雙(苯基)-聯苯胺]、聚[(9,9-二二辛基芴基-2,7-二基)-co-(4,4'-(N-(p-丁基苯基))二苯基胺)]等，但並不限定於該等。

【0068】作為發光性高分子，可舉出聚(9,9-二烷基芴)(PDAF)等的聚芴衍生物、聚(p-苯撐乙烯)、聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-苯撐乙烯](MEH-PPV)等的聚苯撐乙烯衍生物、聚(3-烷基噻吩)(PAT)等的聚噻吩衍生物、聚乙烯吡啶(PVCz)等，但並非限定於該等。

【0069】以量子點材料作為半導體材料，可包含選自由II-VI族半導體、III-V族半導體、I-III-VI族半導體、IV族半導體及I-II-IV-VI族半導體所組成之群組之至少1種的半導體材料。作為上述半導體材料的具體例，可舉例如CdS、CdSe、CdTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、ZnO、HgS、HgSe、HgTe、CdSeS、CdSeTe、CdSTe、ZnSeS、ZnSeTe、ZnSTe、HgSeS、HgSeTe、HgSTe、CdZnS、CdZnSe、CdZnTe、CdHgS、CdHgSe、CdHgTe、HgZnS、HgZnSe、CdHgZnTe、CdZnSeS、CdZnSeTe、CdZnSTe、CdHgSeS、CdHgSeTe、CdHgSTe、HgZnSeS、HgZnSeTe、HgZnSTe；GaN、GaP、GaAs、GaSb、AlN、AlP、AlAs、AlSb、InN、InP、InAs、InSb、GaNP、GaNAs、GaNSb、GaPAs、GaPSb、AlNP、AlNAs、AlNSb、AlPAs、AlPSb、InNP、InNAs、InNSb、InPAs、InPSb、GaAlNP、GaAlNAs、GaAlNSb、GaAlPAs、GaAlPSb、GaInNP、

GaInNAs、GaInNSb、GaInPAs、GaInPSb、InAlNP、InAlNAs、InAlNSb、InAlPAs、InAlPSb；SnS、SnSe、SnTe、PbS、PbSe、PbTe、SnSeS、SnSeTe、SnSTe、PbSeS、PbSeTe、PbSTe、SnPbS、SnPbSe、SnPbTe、SnPbSSe、SnPbSeTe、SnPbSTe；Si、Ge、SiC、SiGe、AgInSe₂、CuGaSe₂、CuInS₂、CuGaS₂、CuInSe₂、AgInS₂、AgGaSe₂、AgGaS₂、C、Si及Ge等，但並非限定於該等。

【0070】作為形成電洞注入層的材料，可舉出銅酞菁、氧化鈦酞菁、白金酞菁、吡啶并[2,3-f][1,10]啡啉-2,3-二碳化睛、N,N,N',N'-肆(4-甲氧基苯基)聯苯胺、2,7-雙[N,N-雙(4-甲氧基-苯基)胺基]-9,9-旋環雙芴、2,2'-雙[N,N-雙(4-甲氧基-苯基)胺基]-9,9-旋環雙芴、N,N'-二苯基-N,N'-二[4-(N,N-二甲苯基胺基)苯基]聯苯胺、N,N'-二苯基-N,N'-二[4-(N,N-二苯基胺基)苯基]聯苯胺、N⁴,N^{4'}-(聯苯基-4,4'-二基)雙(N⁴,N^{4'},N^{4'}-三苯基聯苯基-4,4'-二胺)N¹,N^{1'}-(聯苯基-4,4'-二基)雙(N¹-苯基-N⁴,N^{4'}-二-m-甲苯基苯-1,4-二胺)、國際公開第2004/043117號、國際公開第2004/105446號、國際公開第2005/000832號、國際公開第2005/043962號、國際公開第2005/042621號、國際公開第2005/107335號、國際公開第2006/006459號、國際公開第2006/025342號、國際公開第2006/137473號、國際公開第2007/049631號、國際公開第2007/099808號、國際公開第2008/010474號、國際公開第2008/032617號、國際公開第

2008/032616號、國際公開第2008/129947號、國際公開第2009/096352號、國際公開第2010/041701號、國際公開第2010/058777號、國際公開第2010/058776號、國際公開第2013/042623號、國際公開第2013/129249號、國際公開第2014/115865號、國際公開第2014/132917號、國際公開第2014/141998號及國際公開第2014/132834號中記載的電荷輸送材料等，但不限定於該等。

【0071】作為形成電洞輸送層的材料，可舉出(三苯基胺)二聚物衍生物、[(三苯基胺)二聚物]螺二聚物、N,N'-雙(萘-1-基)-N,N'-雙(苯基)-聯苯胺(α -NPD)、4,4',4''-參[3-甲基苯基(苯基)胺基]三苯基胺(m-MTDATA)、4,4',4''-參[1-萘基(苯基)胺基]三苯基胺(1-TNATA)等的三芳基胺類、5,5''-雙-{4-[雙(4-甲基苯基)胺基]苯基}-2,2':5',2''-聯三噻吩(BMA-3T)等的低聚噻吩類等，但不限定於該等。

【0072】作為形成發光層的材料，可舉出8-羥喹啉的鋁錯合物等的金屬錯合物、10-羥基苯并[h]喹啉的金屬錯合物、雙苯乙烯苯衍生物、雙苯乙烯伸芳基衍生物、(2-羥基苯基)苯并噻唑的金屬錯合物、矽茂衍生物等的低分子發光材料；聚(p-苯撐乙烯)、聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-苯撐乙烯]、聚(3-烷基噻吩)、聚乙烯吡啶等的高分子化合物和發光材料與電子遷移材料的混合種類等，但不限定於該等。

又，若藉由蒸鍍形成發光層時，可以與發光性摻雜劑共蒸鍍，作為發光性摻雜劑，可舉出參(2-苯基吡啶)銦

(III)(Ir(ppy)₃)等的金屬錯合物或紅螢烯等的稠四苯衍生物、喹吖酮衍生物、芘等的縮合多環芳香族環等，但不限定於該等。

【0073】作為陰極材料，可舉出鋁、鎂-銀合金、鋁-鋰合金等，但不限定於該等。

作為形成電子阻擋層的材料，可舉出參(苯基吡唑)銻等，但不限定於此。

【0074】構成於陽極與陰極及該等之間所形成的層的材料，會依據是否製造具備底部發射構造、頂部發射構造中任一種的元件而有所不同，因此考量此點來選擇適當材料。

通常而言，底部發射構造的元件係於基板側使用透明陽極，並從基板側提取光，對此，頂部發射構造的元件則使用由金屬所組成的反射陽極，並從與基板為相反方向的透明電極(陰極)側來提取光，故例如關於陽極材料，製造底部發射構造的元件時，則使用ITO等的透明陽極，製造頂部發射構造的元件時，則使用Ag合金或Al合金等的反射陽極。

【0075】為了防止特性惡化，因應所需，本發明的有機EL元件可根據常規方法與乾燥劑等一起密封。

【0076】本發明的電荷輸送性油墨組成物，如上述般，可適合使用於形成在有機EL元件或量子點EL元件的陰極與發光層之間所形成的機能層，但其他亦可利用於形成有機光電轉換元件、有機薄膜太陽電池、有機鈣鈦礦光

電轉換元件、有機積體電路、有機場效電晶體、有機薄膜電晶體、有機發光電晶體、有機光學偵測器、有機光接受器、有機電場消光元件、發光電子化學電池、量子雷射、有機雷射二極體及有機電漿子發光元件等的電子元件中的電荷輸送性薄膜。特別是適合利用於有機EL元件或量子點EL元件中。

【0077】提升電荷輸送性薄膜的平坦性，可利用平均表面粗糙度Ra來評估。具體而言，對於形成在基板上的電荷輸送性薄膜，使用周知的微細形狀測定機，例如小坂研究所(股)製的輪廓量測機ET-4000來進行測定。本發明中，上述平均表面粗糙度Ra(nm)通常為5.0nm以下，較佳的樣態為3.0nm以下，又較佳的樣態為2.0nm以下，又進一步較佳的樣態為1.0nm以下。

[實施例]

【0078】以下為舉出製造例、實施例及比較例，來更具體地說明本發明，但本發明並不受此者所限定。尚，實施例中使用的裝置如下般。

【0079】

(1)藉由穿透式電子顯微鏡的一次粒徑的評估

裝置：日本電子(股)製、穿透式電子顯微鏡JEM-1010

(2)藉由動態光散射的平均粒徑的評估

裝置：Malvern Instruments Ltd製、Zetasizer Nano S

(3)基板洗淨

裝置：長州產業(股)製、基板洗淨裝置(減壓電漿方式)

(4)旋轉塗佈

裝置：Mikasa(股)製、旋轉塗佈機 MS-A100

(5)電荷輸送性薄膜的平坦性的評估

裝置：(股)小坂研究所製、微細形狀測定機 輪廓量測機 ET-4000

【0080】

[1]金屬氧化物奈米粒子溶膠的製造

[參考例1]成為核的二氧化錫複合氧化物膠體粒子(A)的調製

將草酸 $((\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 37.5kg溶解於純水363kg中，將此者在攪拌下加溫至70℃，並添加35質量%過氧化氫水170kg與金屬錫75kg。依以下的步驟交替重複地添加指定量的上述的過氧化氫水與金屬錫。首先添加35質量%過氧化氫水10kg，接下來添加金屬錫5kg。等待反應完成(5~10分鐘)後重複此操作。全量添加後，進而追加35質量%過氧化氫水10kg。添加所需要的時間為3小時，添加完成後，進而以95℃進行加熱1小時，來完成反應。

在所得到的溶膠629kg中，添加35質量%過氧化氫水231kg、純水52kg，以 SnO_2 成為10質量%、相對於饋入時的草酸的 $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{COOH})_2$ 莫耳比成為8.0之方式來進行稀釋，並以95℃進行熟成5小時。依據該操作，因為所含有的草酸與過氧化氫的反應，從而分解成二氧化碳與水。將

所得到的二氧化錫漿料冷卻至約40℃後，添加2.7kg的異丙基胺並解膠後，通液至填充約15L的白金系觸媒(N-220(Süd-Chemie Catalysts(股)製))的觸媒塔並循環，來進行過量的過氧化氫的分解處理。通液速度以約30L/min.來進行循環5小時，進而通液至填充陰離子交換樹脂的管柱後，利用超濾過濾膜法來進行濃縮。所得到的溶膠為二氧化錫膠體粒子(A)的水分散溶膠， SnO_2 濃度為10.0質量%，藉由穿透式電子顯微鏡觀察時的一次粒徑為10~15nm。

【0081】

[參考例2]成為被覆物的二氧化矽-二氧化錫複合氧化物膠體粒子(B1)的調製

將JIS3號矽酸鈉(以 SiO_2 換算計算為含有29.8質量%)77.2g溶解於純水668.8g中，接下來溶解20.9g的錫酸鈉 $\text{NaSnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (以 SnO_2 換算計算為含有55.1質量%)。將所得到的水溶液通液至填充氫型陽離子交換樹脂的管柱中。接下來，在所得到的水分散溶膠中添加7.2g的二異丙基胺。所得到的溶膠為二氧化矽-二氧化錫複合氧化物膠體粒子(B1)的水分散溶膠，全金屬氧化物濃度(SnO_2 及 SiO_2)為2.5質量%，藉由穿透式電子顯微鏡觀察時的一次粒徑為1~4nm。

【0082】

[參考例3]成為被覆物的五氧化二銻膠體粒子(B2)的調製

在100L的容器中，添加12.5kg的三氧化二銻(作為 Sb_2O_3 為含有99.5質量%)、純水66.0kg及12.5kg的氫氧化鉀

(作為 KOH 為含有 95 質量 %)，並在攪拌下緩慢添加 8.4kg 的 35 質量 % 過氧化氫。將所得到的銻酸鉀的水溶液 17.6kg 稀釋成 2.2 質量 %，並通液至填充氫型陽離子交換樹脂的管柱中。在攪拌下添加 0.25kg 的二異丙基胺至離子交換後的銻酸的溶液中。所得到的溶膠為五氧化二銻膠體粒子 (B2) 的水分散溶膠， Sb_2O_5 濃度為 1.5 質量 %，藉由穿透式電子顯微鏡觀察時的一次粒徑為 1~10nm。

【0083】

[製造例 1]

在參考例 1 中所調製的鹼性的二氧化錫膠體粒子 (A) 的水分散溶膠 1,000g (作為 SnO_2 為 100g) 中，添加 400g 的參考例 2 中所調製的二氧化矽-二氧化錫複合氧化物膠體粒子 (B1) 的水分散溶膠 (以全金屬氧化物濃度 (SnO_2 及 SiO_2) 為 10g、相對於核粒子為 10 質量 %) 後，以 95℃ 進行 2 小時熟成，得到被覆二氧化矽-二氧化錫複合氧化物的二氧化錫膠體粒子 (C1) 的水分散溶膠。接下來，將所得到的水分散溶膠通液至填充氫型陽離子交換樹脂的管柱中。在所得到的水分散溶膠中，添加 3.5g 的三-n-戊基胺，並利用超濾過濾膜法來進行濃縮。所得到的溶膠為被覆二氧化矽-二氧化錫複合氧化物的二氧化錫膠體粒子 (C1) 的水分散溶膠，且全金屬氧化物 (SnO_2 及 SiO_2) 濃度為 30.5 質量 %，藉由動態光散射法 (DLS) 的平均粒徑為 19nm。

使用旋轉蒸發器，將被覆二氧化矽-二氧化錫複合氧化物的二氧化錫膠體粒子 (C1) 的水分散溶膠 100g 取代成甲

醇，得到被覆二氧化矽-二氧化錫複合氧化物的二氧化錫膠體粒子(C2)的甲醇分散溶膠。所得到的溶膠，全金屬氧化物(SnO_2 及 SiO_2)濃度為30.5質量%，藉由動態光散射法(DLS)的平均粒徑為21nm。

【0084】

[製造例2]

將參考例1中所調製的鹼性的二氧化錫膠體粒子(A)的水分散溶膠，以處理溫度 310°C 、處理壓力20MPa、平均流速0.6L/min下，連續地進行水熱處理。接下來，在攪拌下，在所得到的鹼性的二氧化錫膠體粒子的水分散溶膠1,000g(作為 SnO_2 為100g)中，添加參考例2中所調製的二氧化矽-二氧化錫複合氧化物膠體粒子(B1)的水分散溶膠400g(作為全金屬氧化物濃度(SnO_2 及 SiO_2)為10g、相對於核粒子為10質量%)後，以 95°C 進行2小時熟成，得到被覆二氧化矽-二氧化錫複合氧化物的二氧化錫膠體粒子(C3)的水分散溶膠。接下來，將所得到的水分散溶膠通液至填充氫型陽離子交換樹脂的管柱中。在所得到的水分散溶膠中，添加三-n-戊基胺3.5g，並利用超濾過濾膜法來進行濃縮。所得到的溶膠為被覆二氧化矽-二氧化錫複合氧化物的二氧化錫膠體粒子(C3)的水分散溶膠，且全金屬氧化物(SnO_2 及 SiO_2)濃度為30.5質量%，藉由動態光散射法(DLS)的平均粒徑為19nm。

使用旋轉蒸發器，將被覆二氧化矽-二氧化錫複合氧化物的二氧化錫膠體粒子(C3)的水分散溶膠100g取代成甲

醇，得到被覆二氧化矽-二氧化錫複合氧化物的二氧化錫膠體粒子(C4)的甲醇分散溶膠。所得到的溶膠，全金屬氧化物(SnO_2 及 SiO_2)濃度為19.3質量%，藉由動態光散射法(DLS)的平均粒徑為19nm。

【0085】

[製造例3]

將參考例1中所調製的鹼性的二氧化錫膠體粒子(A)的水分散溶膠，以處理溫度 310°C 、處理壓力20MPa、平均流速0.6L/min下，連續地進行水熱處理。接下來，在攪拌下，在所得到的鹼性的二氧化錫膠體粒子的水分散溶膠1,200g(以 SnO_2 為120g)中，添加參考例3中所調製的五氧化二銻膠體粒子(B2)的水分散溶膠400g(以 Sb_2O_5 為6.0g、相對於核粒子為5.0質量%)後，以 95°C 進行2小時熟成，得到被覆五氧化二銻膠體粒子的二氧化錫膠體粒子(C5)的水分散溶膠。接下來，將所得到的水分散溶膠通液至填充氫型陽離子交換樹脂的管柱中。在所得到的水分散溶膠中，添加三-n-戊基胺3.8g，並利用超濾過濾膜法來進行濃縮。所得到的溶膠為被覆五氧化二銻膠體粒子的二氧化錫膠體粒子(C5)的水分散溶膠，全金屬氧化物(SnO_2 及 Sb_2O_5)濃度為30.2質量%，藉由動態光散射法(DLS)的平均粒徑為16nm。

使用旋轉蒸發器，將被覆五氧化二銻的二氧化錫膠體粒子(C5)的水分散溶膠100g取代成甲醇，得到被覆五氧化二銻的二氧化錫膠體粒子(C6)的甲醇分散溶膠。所得到的

溶膠，全金屬氧化物 (SnO_2 及 SiO_2) 濃度為 30.5 質量%，藉由動態光散射法 (DLS) 的平均粒徑為 21nm。

【0086】

[製造例 4]

在參考例 1 中所調製的鹼性的二氧化錫膠體粒子 (A) 的水分散溶膠 1,200g (以 SnO_2 為 120g) 中，添加參考例 3 中所調製的五氧化二銻膠體粒子 (B2) 的水分散溶膠 400g (以 Sb_2O_5 為 6.0g、相對於核粒子為 5.0 質量%) 後，以處理溫度 310℃、處理壓力 20MPa、平均流速 0.6L/min 下，連續地進行水熱處理，得到氧化錫-氧化銻複合粒子 (C7) 的水分散溶膠。接下來，通液至填充氫型陽離子交換樹脂的管柱中。在所得到的水分散溶膠中，添加三-n-戊基胺 3.8g，並利用超濾過濾膜法來進行濃縮。所得到的溶膠，全金屬氧化物 (SnO_2 及 Sb_2O_5) 濃度為 15.5 質量%，藉由動態光散射法 (DLS) 的平均粒徑為 20nm。

使用旋轉蒸發器，將氧化錫-氧化銻複合粒子 (C7) 的水分散溶膠 100g 取代成甲醇，得到被覆二氧化矽-二氧化錫複合氧化物的二氧化錫膠體粒子 (C8) 的甲醇分散溶膠。所得到的溶膠，全金屬氧化物 (SnO_2 及 SiO_2) 濃度為 30.4 質量%，藉由動態光散射法 (DLS) 的平均粒徑為 106nm。

【0087】

[製造例 5]

將參考例 1 中所調製的二氧化錫膠體粒子 (A) 的水分散溶膠作為未被覆金屬氧化物的二氧化錫粒子 (C9) 的水分散

溶膠。所得到的溶膠， SnO_2 濃度為10.0質量%，藉由動態光散射法(DLS)的平均粒徑為18nm。

【0088】

[製造例6]

將參考例1中所調製的二氧化錫膠體粒子(A)的水分散溶膠1200g(以 SnO_2 為120g)，以處理溫度310℃、處理壓力20MPa、平均流速0.6L/min下，連續地進行水熱處理，得到未被覆金屬氧化物的二氧化錫粒子(C10)的水分散溶膠。將所得到的溶膠利用超濾過濾膜法來進行濃縮。所得到的溶膠， SnO_2 濃度為40.5質量%，藉由動態光散射法(DLS)的平均粒徑為24nm。

【0089】

[2]電荷輸送性油墨組成物的製作

[實施例1-1]

對於乙醇3.00g，添加製造例1中所調製的C2的溶膠0.05g並進行攪拌，利用孔徑0.2 μm 的PP針筒過濾器進行過濾來製作電荷輸送性油墨組成物。

【0090】

[實施例1-2~1-9]

除了分別使用二丙二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、二乙二醇單甲基醚、三乙二醇單甲基醚、環己酮、異佛酮、碳酸仲丙酯來替代乙醇以外，採用與實施例1-1相同的方法來製作電荷輸送性油墨組成物。

【0091】

[實施例 2-1]

對於乙醇 3.12g，添加製造例 2 中所調製的 C4 的溶膠 0.06g 並進行攪拌，利用孔徑 0.2 μ m 的 PP 針筒過濾器進行過濾來製作電荷輸送性油墨組成物。

【 0092 】**[實施例 2-2~2-9]**

除了分別使用二丙二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、二乙二醇單甲基醚、三乙二醇單甲基醚、環己酮、異佛酮、碳酸仲丙酯來替代乙醇以外，採用與實施例 2-1 相同的方法來製作電荷輸送性油墨組成物。

【 0093 】**[實施例 3-1]**

對於乙醇 3.00g，添加製造例 3 中所調製的 C6 的溶膠 0.05g 並進行攪拌，利用孔徑 0.2 μ m 的 PP 針筒過濾器進行過濾來製作電荷輸送性油墨組成物。

【 0094 】**[實施例 3-2~3-9]**

除了分別使用二丙二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、二乙二醇單甲基醚、三乙二醇單甲基醚、環己酮、異佛酮、碳酸仲丙酯來替代乙醇以外，採用與實施例 3-1 相同的方法來製造電荷輸送性油墨組成物。

【 0095 】**[實施例 4-1]**

對於乙醇 3.00g，添加製造例 4 中所調製的 C8 的溶膠

0.05g並進行攪拌，利用孔徑0.2 μ m的PP針筒過濾器進行過濾來製作電荷輸送性油墨組成物。

【0096】

[實施例4-2~4-9]

除了分別使用二丙二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、二乙二醇單甲基醚、三乙二醇單甲基醚、環己酮、異佛酮、碳酸仲丙酯來替代乙醇以外，採用與實施例4-1相同的方法來製作電荷輸送性油墨組成物。

【0097】

[比較例1-1]

對於乙醇3.20g，添加製造例5中所調製的C9的溶膠0.20g並進行攪拌，利用孔徑0.2 μ m的PP針筒過濾器進行過濾來製作電荷輸送性油墨組成物。

【0098】

[比較例1-2~1-9]

除了分別使用二丙二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、二乙二醇單甲基醚、三乙二醇單甲基醚、環己酮、異佛酮、碳酸仲丙酯來替代乙醇以外，採用與比較例1-1相同的方法來製作電荷輸送性油墨組成物。

【0099】

[比較例2-1]

對於乙醇3.20g，添加製造例6中所調製的C10的溶膠0.04g並進行攪拌，利用孔徑0.2 μ m的PP針筒過濾器進行過濾來製作電荷輸送性油墨組成物。

【 0100】

[比較例 2-2~2-9]

除了分別使用二丙二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、二乙二醇單甲基醚、三乙二醇單甲基醚、環己酮、異佛酮、碳酸仲丙酯來替代乙醇以外，採用與比較例 2-1 相同的方法來製作電荷輸送性油墨組成物。

【 0101】 利用目視來觀察實施例 1-1~1-9、實施例 2-1~2-9、實施例 3-1~3-9、實施例 4-1~4-9、比較例 1-1~1-9、比較例 2-1~2-9 中所製作的電荷輸送性油墨組成物的分散狀態，並基於以下的基準來判定。將結果表示於表 1。

《判定基準》

○：為無色透明液或略帶膠體色的液體，判定具有分散性

×：為白濁液或析出粒子的液體，判定不具分散性

【 0102】

【表 1】

SnO ₂ 奈米粒子	C2		C4		C6		C8		C9		C10	
乙醇	實施例 1-1	○	實施例 2-1	○	實施例 3-1	○	實施例 4-1	○	比較例 1-1	×	比較例 2-1	×
二丙二醇	實施例 1-2	○	實施例 2-2	○	實施例 3-2	○	實施例 4-2	○	比較例 1-2	×	比較例 2-2	×
2-甲基-2,4-戊二醇	實施例 1-3	○	實施例 2-3	○	實施例 3-3	○	實施例 4-3	○	比較例 1-3	×	比較例 2-3	×
3-甲基-1,5-戊二醇	實施例 1-4	○	實施例 2-4	○	實施例 3-4	○	實施例 4-4	○	比較例 1-4	×	比較例 2-4	×
二乙二醇單甲基醚	實施例 1-5	○	實施例 2-5	○	實施例 3-5	○	實施例 4-5	○	比較例 1-5	×	比較例 2-5	×
三乙二醇單甲基醚	實施例 1-6	○	實施例 2-6	○	實施例 3-6	○	實施例 4-6	○	比較例 1-6	×	比較例 2-6	×
環己酮	實施例 1-7	○	實施例 2-7	○	實施例 3-7	○	實施例 4-7	○	比較例 1-7	×	比較例 2-7	×
異佛酮	實施例 1-8	○	實施例 2-8	○	實施例 3-8	○	實施例 4-8	○	比較例 1-8	×	比較例 2-8	×
碳酸仲丙酯	實施例 1-9	○	實施例 2-9	○	實施例 3-9	○	實施例 4-9	○	比較例 1-9	×	比較例 2-9	×

【0103】如表1所示般，包含以SnO₂奈米粒子作為核且其表面被覆金屬氧化物的SnO₂奈米粒子的電荷輸送性油墨組成物，即使是混合有機溶劑後，仍為無色透明液或僅帶膠體色的液體，故展現出良好的分散性。另一方面，在包含表面未被覆金屬氧化物的SnO₂奈米粒子的電荷輸送性油墨組成物中，於混合有機溶劑後則發現白濁或析出，故分散性為不佳。依據以上，由本發明可得到對於有機溶劑具有高分散性的電荷輸送性油墨組成物。

【0104】

[3]電荷輸送性薄膜的製作

[實施例5-1]

對於乙醇2.50g，添加製造例1中所調製的C2的溶膠

0.50g並進行攪拌，利用孔徑0.2 μ m的PP針筒過濾器進行過濾來製作電荷輸送性油墨組成物。使用旋轉塗佈機，將所得到的電荷輸送性油墨組成物塗佈至ITO玻璃基板上後，以120℃進行乾燥1分鐘，進而將基板移動至手套箱內，並在氮下以200℃進行燒成15分鐘，在基板上形成膜厚50nm的電荷輸送性薄膜。尚，使用電漿洗淨裝置(150W、30秒鐘)除去表面上的雜質後，使用 ITO玻璃基板。

【0105】

[實施例5-2~5-9]

除了分別使用二丙二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、二乙二醇單甲基醚、三乙二醇單甲基醚、環己酮、異佛酮、碳酸仲丙酯來替代乙醇以外，採用與實施例5-1相同的方法來製作電荷輸送性油墨組成物並形成電荷輸送性薄膜。

【0106】

[實施例6-1]

對於乙醇2.10g，添加製造例2中所調製的C4的溶膠0.50g並進行攪拌，利用孔徑0.2 μ m的PP針筒過濾器進行過濾來製作電荷輸送性油墨組成物。使用旋轉塗佈機，將所得到的電荷輸送性油墨組成物塗佈至ITO玻璃基板上後，以120℃進行乾燥1分鐘，進而將基板移動至手套箱內，並在氮下以200℃進行燒成15分鐘，在基板上形成膜厚50nm的電荷輸送性薄膜。尚，使用電漿洗淨裝置(150W、30秒鐘)除去表面上的雜質後，使用 ITO玻璃基板。

【 0107】**[實施例 6-2~6-9]**

除了分別使用二丙二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、二乙二醇單甲基醚、三乙二醇單甲基醚、環己酮、異佛酮、碳酸仲丙酯來替代乙醇以外，採用與實施例 6-1 相同的方法來製作電荷輸送性油墨組成物並形成電荷輸送性薄膜。

【 0108】**[實施例 7-1]**

對於乙醇 2.50g，添加製造例 3 中所調製的 C6 的溶膠 0.50g 並進行攪拌，利用孔徑 0.2 μ m 的 PP 針筒過濾器進行過濾來製作電荷輸送性油墨組成物。使用旋轉塗佈機，將所得到的電荷輸送性油墨組成物塗佈至 ITO 玻璃基板上後，以 120℃ 進行乾燥 1 分鐘，進而將基板移動至手套箱內，並在氮下以 200℃ 進行燒成 15 分鐘，在基板上形成膜厚 50nm 的電荷輸送性薄膜。尚，使用電漿洗淨裝置 (150W、30 秒鐘) 除去表面上的雜質後，使用 ITO 玻璃基板。

【 0109】**[實施例 7-2~7-9]**

除了分別使用二丙二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、二乙二醇單甲基醚、三乙二醇單甲基醚、環己酮、異佛酮、碳酸仲丙酯來替代乙醇以外，採用與實施例 7-1 相同的方法來製作電荷輸送性油墨組成物並形成電荷輸送性薄膜。

【 0110】**[實施例 8-1]**

對於乙醇 2.50g，添加製造例 4 中所調製的 C8 的溶膠 0.50g 並進行攪拌，利用孔徑 0.2 μ m 的 PP 針筒過濾器進行過濾來製作電荷輸送性油墨組成物。使用旋轉塗佈機，將所得到的電荷輸送性油墨組成物塗佈至 ITO 玻璃基板上後，以 120℃ 進行乾燥 1 分鐘，進而將基板移動至手套箱內，並在氮下以 200℃ 進行燒成 15 分鐘，在基板上形成膜厚 50nm 的電荷輸送性薄膜。尚，使用電漿洗淨裝置 (150W、30 秒鐘) 除去表面上的雜質後，使用 ITO 玻璃基板。

【 0111】**[實施例 8-2~8-9]**

除了分別使用二丙二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、二乙二醇單甲基醚、三乙二醇單甲基醚、環己酮、異佛酮、碳酸仲丙酯來替代乙醇以外，採用與實施例 8-1 相同的方法來製作電荷輸送性油墨組成物並形成電荷輸送性薄膜。

【 0112】**[比較例 3-1]**

對於乙醇 3.50g，添加製造例 6 中所調製的 C10 的溶膠 0.50g 並進行攪拌，利用孔徑 0.2 μ m 的 PP 針筒過濾器進行過濾來製作電荷輸送性油墨組成物。使用旋轉塗佈機，將所得到的電荷輸送性油墨組成物塗佈至 ITO 玻璃基板上後，以 120℃ 進行乾燥 1 分鐘，進而將基板移動至手套箱內，並

在氮下以 200℃ 進行燒成 15 分鐘，在基板上形成膜厚 50nm 的電荷輸送性薄膜。尚，使用電漿洗淨裝置(150W、30 秒鐘)除去表面上的雜質後，使用 ITO 玻璃基板。

【0113】

[比較例 3-2~3-9]

除了分別使用二丙二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、二乙二醇單甲基醚、三乙二醇單甲基醚、環己酮、異佛酮、碳酸仲丙酯來替代乙醇以外，採用與比較例 3-1 相同的方法來製作電荷輸送性油墨組成物並形成電荷輸送性薄膜。

【0114】依據以下的方法來進行電荷輸送性薄膜的平坦性的評估。

使用微細形狀測定機，對於實施例 5-1~5-9、實施例 6-1~6-9、實施例 7-1~7-9、實施例 8-1~8-9、比較例 3-1~3-9 所得到的旋轉塗佈膜，評估電荷輸送性薄膜的算術平均表面粗糙度 Ra。尚，微細形狀測定機的測定範圍設為 0.2mm。將結果表示於表 2。

【0115】

【表 2】

SnO ₂ 奈米粒子	C2		C4		C6		C8		C10	
算術平均表面粗糙度	Ra (nm)		Ra (nm)		Ra (nm)		Ra (nm)		Ra (nm)	
乙醇	實施例 5-1	1.1	實施例 6-1	1.1	實施例 7-1	0.7	實施例 8-1	1.1	比較例 3-1	7.0
二丙二醇	實施例 5-2	1.4	實施例 6-2	0.5	實施例 7-2	0.6	實施例 8-2	1.3	比較例 3-2	45.1
2-甲基-2,4-戊二醇	實施例 5-3	0.9	實施例 6-3	0.8	實施例 7-3	0.9	實施例 8-3	1.0	比較例 3-3	52.0
3-甲基-1,5-戊二醇	實施例 5-4	0.9	實施例 6-4	0.7	實施例 7-4	0.5	實施例 8-4	1.0	比較例 3-4	220.3
二乙二醇單甲基醚	實施例 5-5	1.5	實施例 6-5	0.9	實施例 7-5	0.5	實施例 8-5	1.1	比較例 3-5	143.6
三乙二醇單甲基醚	實施例 5-6	0.6	實施例 6-6	0.6	實施例 7-6	1.3	實施例 8-6	0.9	比較例 3-6	210.9
環己酮	實施例 5-7	0.9	實施例 6-7	1.1	實施例 7-7	0.6	實施例 8-7	1.0	比較例 3-7	成膜 不良
異佛酮	實施例 5-8	0.7	實施例 6-8	0.9	實施例 7-8	0.7	實施例 8-8	1.0	比較例 3-8	成膜 不良
碳酸仲丙酯	實施例 5-9	0.7	實施例 6-9	0.5	實施例 7-9	0.5	實施例 8-9	0.6	比較例 3-9	成膜 不良

【0116】如表2所示般，由包含以SnO₂奈米粒子作為核且其表面被覆金屬氧化物的SnO₂奈米粒子的電荷輸送性油墨組成物所形成的電荷輸送性薄膜的算術平均表面粗糙度Ra為小，故展現出良好的平坦性。另一方面，由包含表面未被覆金屬氧化物的SnO₂奈米粒子的電荷輸送性油墨組成物所形成的電荷輸送性薄膜，則發現凝聚、或成膜不良等，故平坦性明顯為不佳。依據以上可得知，本發明藉由使用分散性為高的電荷輸送性油墨組成物，從而得到平坦性為高的電荷輸送性薄膜。

【0117】

[4]純電子元件(EOD)的製作

[實施例9-1]

對於乙醇 2.50g，添加製造例 3 中所調製的 C6 的溶膠 0.50g 並進行攪拌，利用孔徑 0.2 μ m 的 PP 針筒過濾器進行過濾來製作電荷輸送性油墨組成物。使用旋轉塗佈機，將所得到的電荷輸送性油墨組成物塗佈至藉由 O₂電漿洗淨裝置 (150W、30 秒鐘) 除去基板表面的雜質的 ITO 基板 (Foresight 股份有限公司、商品名 ITO(50nm)Zebra 基板-ver2.0、表面上圖型化有厚度 50nm 的 ITO 膜的 25mm×25mm×0.7mm 的玻璃基板) 後，在大氣環境下，以 120℃ 暫時燒成 30 秒鐘。接下來，在氮環境下以 200℃ 進行主燒成 15 分鐘，並在 ITO 基板上形成 50nm 的薄膜。使用蒸鍍裝置，以真空度 1.0×10⁻⁵ Pa 及 0.2nm/秒鐘下，在所得到的薄膜的表面形成膜厚 80nm 的鋁薄膜。之後，為了防止空氣中的氧、水等的影響而導致的特性劣化，在氧濃度 2ppm 以下、露點 -76℃ 以下的氮環境中，將 ITO 基板及乾燥劑 (Dyonic(股)製、商品名 HD-071010W-40) 放置在密封基板 ((股) Premium Glass 公司製、格室尺寸 (cell size) 19mm×21mm×0.7mm、挖掘深度 0.4mm 以上) 之間，藉由接著劑 ((股) MORESCO 製、商品名 MORESCO MOISTURE CUTWB90US(P)) 來貼合密封基板。對貼合的密封基板照射 UV 光 (波長：365nm、照射量：6,000mJ/cm²) 後，以 80℃ 進行 1 小時退火處理，來使接著劑硬化，而得到純電子元件 (EOD)。

【0118】

[實施例 9-2~9-8]

除了分別使用 2-甲基-2,4-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二

醇、二乙二醇單甲基醚、三乙二醇單甲基醚、環己酮、異佛酮、碳酸仲丙酯來替代乙醇以外，採用與實施例 9-1 相同的方法來製作電荷輸送性油墨組成物，而得到純電子元件(EOD)。

【0119】依以下的方法來進行純電子元件(EOD)的電流密度的測定評估。

藉由在常溫常壓下，對於實施例 9-1~9-8 所得到的純電子元件(EOD)，以 1.0V 的電壓施加 0.01 秒鐘，來測定電流密度。將結果表示於表 3。

【0120】

【表 3】

SnO ₂ 奈米粒子	C6	
電流密度	J (mA/cm ²)	
乙醇	實施例 9-1	207
2-甲基-2,4-戊二醇	實施例 9-2	204
3-甲基-1,5-戊二醇	實施例 9-3	203
二乙二醇單甲基醚	實施例 9-4	223
三乙二醇單甲基醚	實施例 9-5	220
環己酮	實施例 9-6	227
異佛酮	實施例 9-7	219
碳酸仲丙酯	實施例 9-8	235

【0121】如表 3 所示般，由包含以 SnO₂ 奈米粒子作為核且其表面被覆金屬氧化物的 SnO₂ 奈米粒子的電荷輸送性油墨組成物所形成的電荷輸送性薄膜展現出電荷輸送性。

依據以上可得知，由本發明的電荷輸送性油墨組成物所形成的電荷輸送性薄膜，具有能充分發揮電子輸送層等的機能的性能。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種電荷輸送性油墨組成物，包含以 SnO_2 奈米粒子作為核且其表面被覆金屬氧化物的金屬氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子與有機溶劑。

【請求項2】如請求項1之電荷輸送性油墨組成物，其中，上述金屬氧化物係選自由 In_2O_3 、 Sb_2O_5 、 SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 WO_3 、 ZnO 、 ZrO_2 及該等中之至少2種的複合物所組成之群組之至少1種。

【請求項3】如請求項2之電荷輸送性油墨組成物，其中，上述金屬氧化物為 Sb_2O_5 或 SnO_2 - SiO_2 複合物。

【請求項4】如請求項1之電荷輸送性油墨組成物，其中，上述 SnO_2 奈米粒子與金屬氧化物的質量比(金屬氧化物/ SnO_2 奈米粒子)為0.01~1.00。

【請求項5】如請求項1之電荷輸送性油墨組成物，其中，上述 SnO_2 奈米粒子為水熱處理 SnO_2 奈米粒子，或上述金屬氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子為水熱處理金屬氧化物被覆 SnO_2 奈米粒子。

【請求項6】如請求項1之電荷輸送性油墨組成物，其中，上述有機溶劑包含至少1種沸點為 200°C 以上的有機溶劑。

【請求項7】一種電荷輸送性薄膜，由如請求項1~6中任一項之電荷輸送性油墨組成物所得到。

【請求項8】一種電子元件，具備如請求項7之電荷輸送性薄膜。

【請求項9】如請求項8之電子元件，其中，上述電荷輸送性薄膜為電子輸送層。

【請求項10】如請求項9之電子元件，其中，上述電子元件為有機EL元件或量子點EL元件。

【請求項11】一種電荷輸送性薄膜的製造方法，其特徵為：將如請求項1~6中任一項之電荷輸送性油墨組成物塗佈於基材上，並使溶劑蒸發。