



(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 I498353 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：099139605

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 17 日

(51)Int. Cl. : C08G73/02 (2006.01)

C08K5/17 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

H01L51/54 (2006.01)

(30)優先權：2009/11/17 美國

12/619,740

(71)申請人：奇異電器公司(美國) GENERAL ELECTRIC COMPANY (US)

美國

柯尼卡美樂達控股公司(日本) KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC. (JP)

日本

(72)發明人：劉杰 LIU, JIE (CN)；葉青 YE, QING (CN)；瓊斯 奇瑞 路易斯 JONES, CHERYL LOUISE (US)；高秀雄 TAKA, HIDEO (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

WO 2006/043087A1

審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：2 共 30 頁

(54)名稱

製造用於光電裝置之材料的方法、該材料及該光電裝置

METHOD FOR MAKING MATERIAL USEFUL IN OPTOELECTRONIC DEVICE, THE MATERIAL AND THE OPTOELECTRONIC DEVICE

(57)摘要

本發明係關於一種製造用於光電裝置之材料的方法，其包括：提供聚三芳胺與一化合物之混合物；形成該混合物之薄膜；及處理該薄膜；其中該化合物包括至少一個選自芳胺及芳基膦之官能基及至少兩個選自乙烯基、烯丙基、乙烯基醚、環氧基及丙烯酸酯之官能基。亦提供所製造之該等材料及該光電裝置。

A method for making a material useful in an optoelectronic device comprises: providing a mixture of a polytriarylamine and a compound; forming a film of the mixture; and treating the film; wherein the compound comprises at least one functional group selected from arylamine and arylphosphine and at least two functional groups selected from vinyl, allyl, vinyl ether, epoxy, and acrylate. The materials made and the optoelectronic device are also provided.

(無元件符號說明)

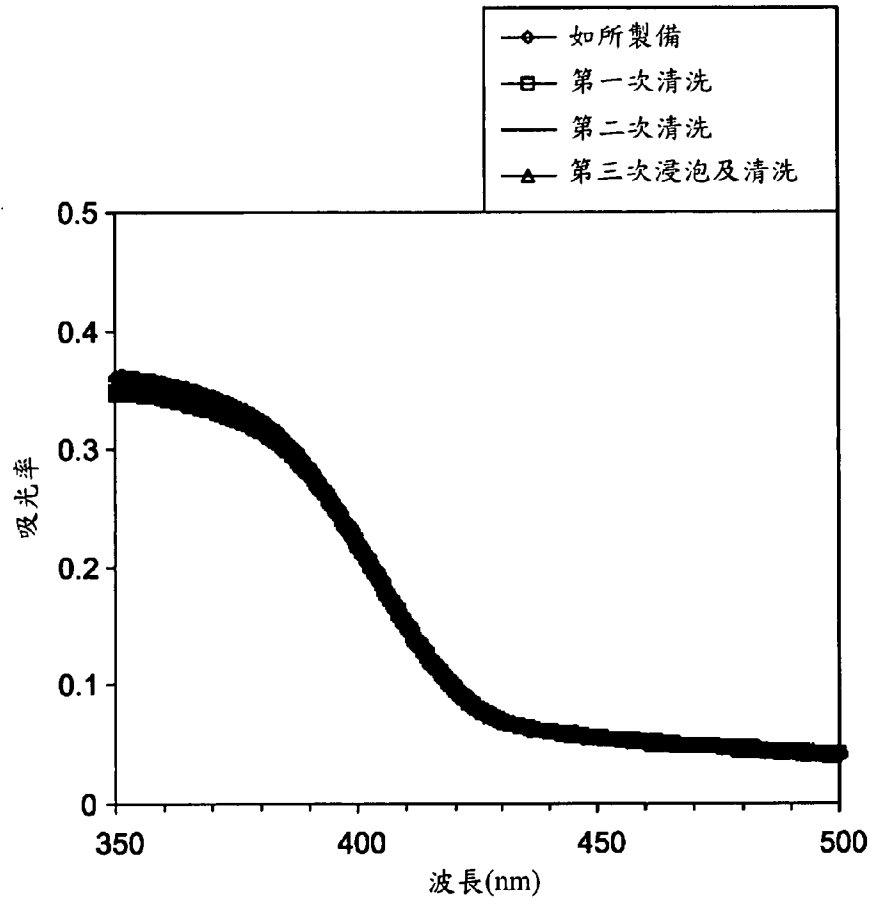


圖2

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99139605

C08G73/02 (2006.01)

※申請日：99.11.17

C08K5/17 (2006.01)

※IPC 分類：~~C08J~~; H01L

C08J5/18 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01L51/54 (2006.01)

製造用於光電裝置之材料的方法、該材料及該光電裝置

METHOD FOR MAKING MATERIAL USEFUL IN
OPTOELECTRONIC DEVICE, THE MATERIAL AND THE
OPTOELECTRONIC DEVICE

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種製造用於光電裝置之材料的方法，其包括：提供聚三芳胺與一化合物之混合物；形成該混合物之薄膜；及處理該薄膜；其中該化合物包括至少一個選自芳胺及芳基膦之官能基及至少兩個選自乙烯基、烯丙基、乙烯基醚、環氧基及丙烯酸酯之官能基。亦提供所製造之該等材料及該光電裝置。

三、英文發明摘要：

A method for making a material useful in an optoelectronic device comprises: providing a mixture of a polytriarylamine and a compound; forming a film of the mixture; and treating the film; wherein the compound comprises at least one functional group selected from arylamine and arylphosphine and at least two functional groups selected from vinyl, allyl, vinyl ether, epoxy, and acrylate. The materials made and the optoelectronic device are also provided.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明大體上係關於一種製造用作(例如)光電裝置之電洞傳輸材料及/或電子阻擋材料之材料之方法，該等材料及包括該等材料之光電裝置。

【先前技術】

預期光電裝置，例如利用在經受偏壓時發光之薄膜材料之有機發光裝置(OLED)，會成為平面顯示器技術中越來越受歡迎的形式。此係因為OLED具有各種潛在應用，其包括行動電話、個人數位助理器(PDA)、電腦顯示器、車載資訊顯示器、電視監視器以及一般照明用光源。由於其明亮的色彩、廣視角、與全動式視訊之兼容性、廣溫度範圍、薄及一致的外型尺寸、低能量需求及低成本製造方法之可能性，因此OLED被視為陰極射線管(CRT)及液晶顯示器(LCD)之未來的替代技術。由於其高照明效率，因此OLED被視為可於某些類型的應用中代替白熾燈，及甚至可能代替螢光燈。

OLED具有夾層式結構，其係由在兩個相反電極之間的一或多個有機層組成。例如，多層裝置通常包括至少三層：電洞注入/傳輸層、發射層及電子傳輸層(ETL)。此外，亦較佳的係電洞注入/傳輸層作為電子阻擋層及ETL作為電洞阻擋層。單層OLED在兩個相反電極之間僅包括一層材料。

【發明內容】

在一態樣中，本發明係關於一種製造材料的方法，其包括：提供聚三芳胺與一化合物之混合物；形成該混合物之薄膜；及處理該薄膜；其中該化合物包括至少一個選自芳胺及芳基膦之官能基及至少兩個選自乙烯基、烯丙基、乙烯基醚、環氧基及丙烯酸酯之官能基。

在另一態樣中，本發明係關於一種藉由以上方法所製造之材料。

在另一態樣中，本發明係關於一種包括以上材料之光電裝置。

在又一態樣中，本發明係關於一種製造光電裝置之方法，其包括：提供一電極；提供一發光層；及在該電極與該發光層之間提供一包括藉由以上方法所製造之材料的電洞傳輸層。

【實施方式】

在一態樣中，本發明係關於一種製造材料的方法，其包括：提供聚三芳胺與一化合物之混合物；形成該混合物之薄膜；及處理該薄膜；其中該化合物包括至少一個選自芳胺及芳基膦之官能基及至少兩個選自乙烯基、烯丙基、乙烯基醚、環氧基及丙烯酸酯之官能基。

在另一態樣中，本發明係關於一種藉由以上方法所製造之材料。

在另一態樣中，本發明係關於一種包括以上材料之光電裝置。

在又一態樣中，本發明係關於一種製造光電裝置之方

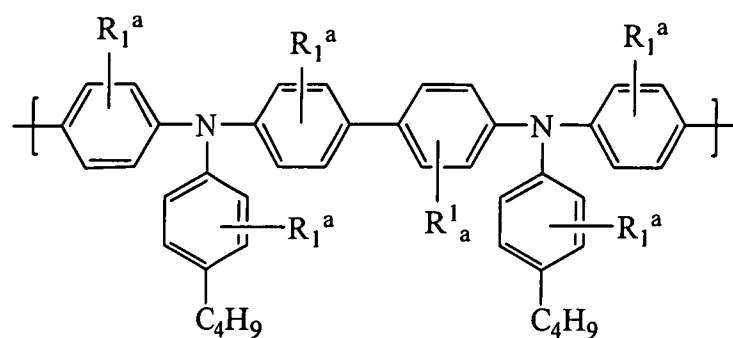
法，其包括：提供一電極；提供一發光層；及在該電極與該發光層之間提供一包括藉由以上方法所製造之材料的電洞傳輸層。

在某些實施例中，該混合物係聚三芳胺與化合物之混合物溶液。

在某些實施例中，該處理包括在熱及/或光照射下處理該薄膜。

在某些實施例中，該方法進一步包括清洗該經處理之薄膜。

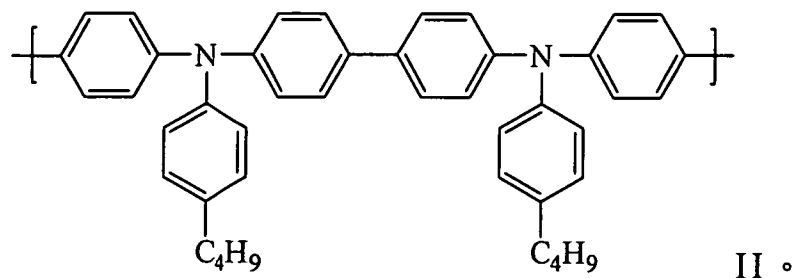
在某些實施例中，該聚三芳胺包括式I結構單元



I，其中R¹在各處係

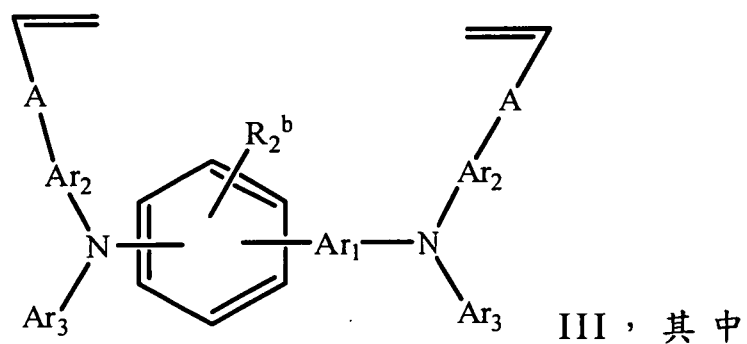
獨立地為C₁-C₂₀脂族基團、C₃-C₂₀芳族基團、或C₃-C₂₀環脂族基團；及a在各處係獨立地為0至4範圍內之整數。

在某些實施例中，該聚三芳胺包括式II結構單元



II。

在某些實施例中，該化合物具有下式：



Ar₁係直接鍵、芳基或雜芳基；

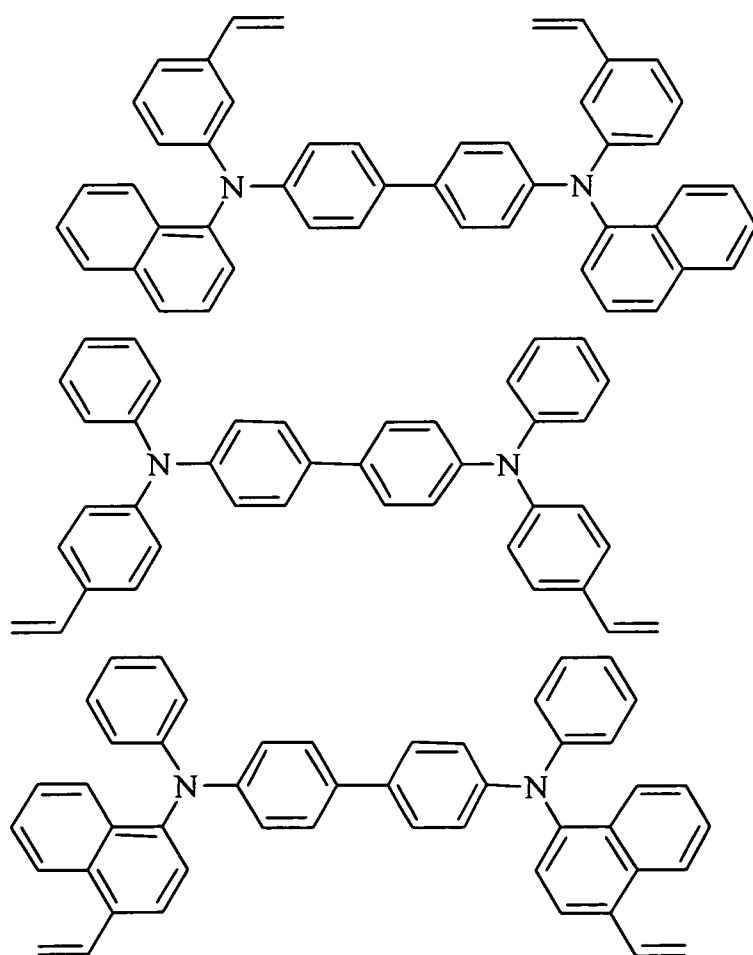
Ar₂及Ar₃在各處係獨立地為芳基或雜芳基；

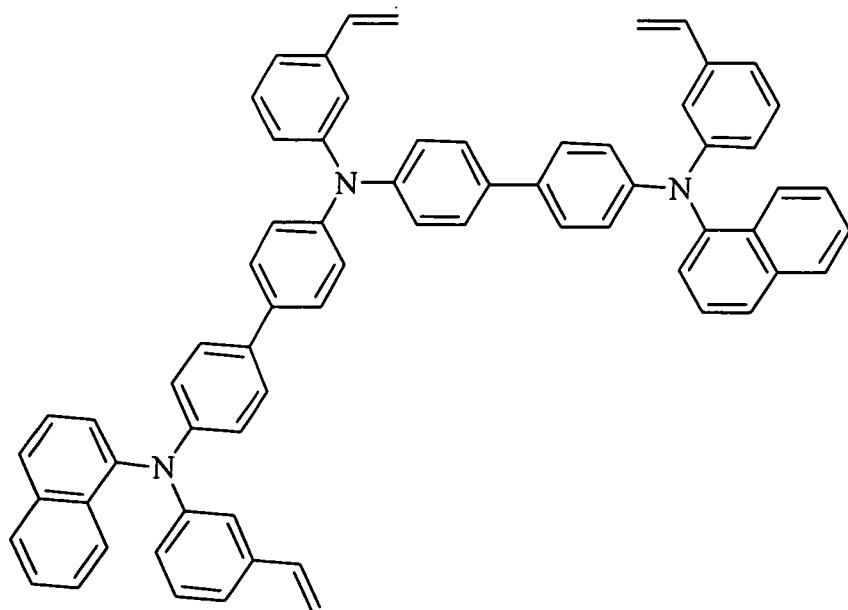
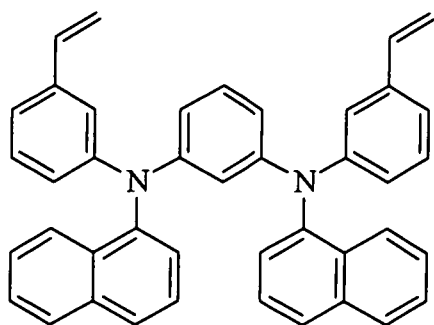
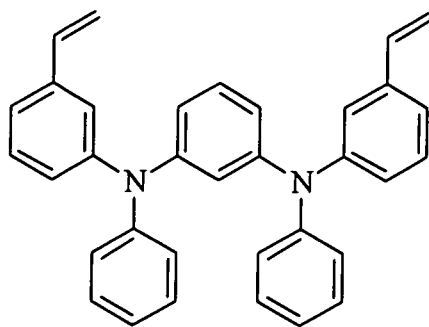
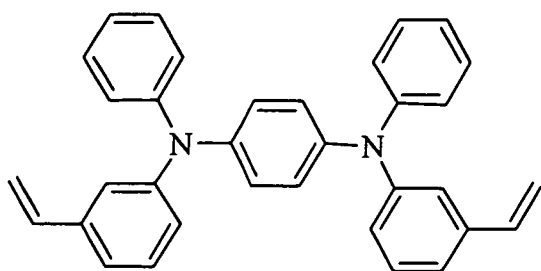
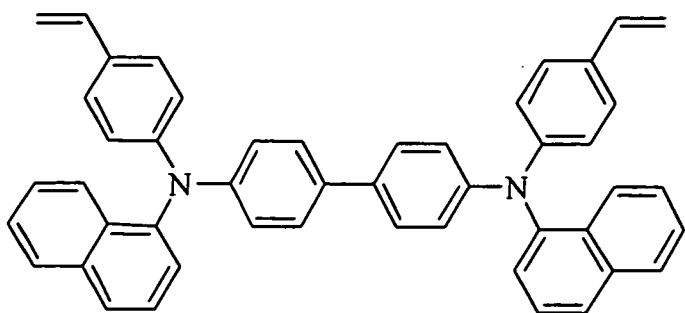
A在各處係獨立地為O或直接鍵；

R₂係C₁-C₂₀脂族基團、C₃-C₂₀芳族基團、或C₃-C₂₀環脂族基團；及

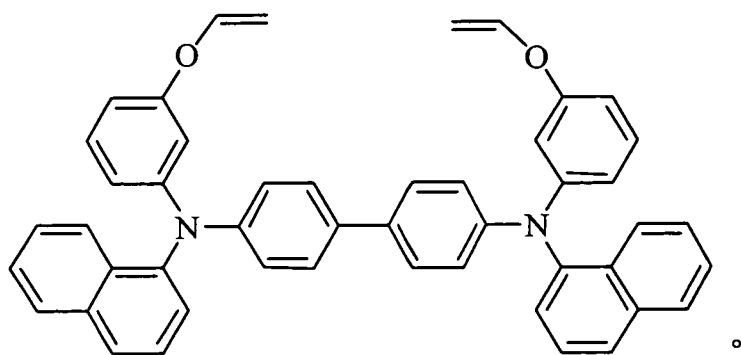
b係0至4範圍內之整數。

在某些實施例中，該化合物係選自：





及



在某些實施例中，該聚三芳胺及該化合物在混合物溶液中重量比係 1:1。

文中所製造之材料係不溶於隨後用於形成光電裝置(諸如使用溶液處理之有機發光裝置(OLED))之溶劑中及適用於(例如)OLED中，且尤其適用作OLED之電洞傳輸材料及/或電子阻擋材料。

光電裝置，例如 OLED，在最簡單的情況下通常包括一陽極層及一相應的陰極層及位於該陽極及該陰極之間的有機電致發光層。當施加偏壓至該等電極時，陰極將電子注入該電致發光層中，同時電子係自電致發光層移除(或「電洞」係自陽極「注入」其中)。當電洞與電子在電致發光層內組合形成單重態或三重態激子時，產生發光，發光係在單重態及/或三重態激子經由輻射衰變衰減至其基態時出現。

除陽極、陰極及發光材料外，可存在於 OLED 中之其他組件包括電洞注入層、電子注入層及電子傳輸層。該電子傳輸層不需要與陰極直接接觸，且電子傳輸層亦經常作為電洞阻擋層以防止電洞向陰極遷移。可存在於有機發光裝置中之其他組件包括電洞傳輸層、電洞傳輸發射層及電子

傳輸發射層。

在一實施例中，包括本發明材料之OLED可為包括單重態發射體之螢光OLED。在另一實施例中，包括本發明材料之OLED可為包括至少一種三重態發射體之磷光OLED。在另一實施例中，包括本發明聚合物之OLED包括至少一種單重態發射體及至少一種三重態發射體。包括本發明材料之OLED可包含藍色、黃色、橙色、紅色磷光染料中之一或多者，任一者或其等之組合物，其包括過渡金屬(諸如Ir、Os及Pt)之錯合物。特定言之，可使用電致發磷光及電致發螢光金屬錯合物，諸如彼等由 American Dye Source, Inc., Quebec, Canada提供者。該等材料可為OLED之發射層、或電洞傳輸層或電子傳輸層，或電子注入層之一部份，或其任意組合。

有機電致發光層(即發射層或發光層)係一在運行時包含高濃度電子及電洞並提供激子形成及發光部位之有機發光裝置中之層。電洞注入層係一與陽極接觸之層，其促進電洞自陽極注入OLED之內層；及電子注入層係一與陰極接觸之層，其促進電子自陰極注入OLED中；電子傳輸層係一有利於電子自陰極及/或電子注入層傳導至電荷再結合部位之層。在操作包括電子傳輸層之有機發光裝置期間，存在於電子傳輸層中之大部份電荷載體(即電洞及電子)係電子及發光可經由存在於發射層中之電洞與電子之再結合而發生。電洞傳輸層係一在OLED運行時有利於電洞自陽極及/或電洞注入層傳導至電荷再結合部位，且不需要與

陽極直接接觸之層。電洞傳輸發射層係一其中當 OLED 運行時有利於電洞傳導至電荷再結合部位，及其中大部份電荷載體係電洞，及其中發射不僅經由與剩餘電子之再結合而發生，而且亦經由自該裝置中其他電荷再結合區域之能量轉移而發生之層。電子傳輸發射層係一其中當 OLED 運行時有利於電子傳導至電荷再結合部位，及其中大部份電荷載體係電子，及其中發射不僅經由與剩餘電洞之再結合發生，而且亦經由自該裝置中其他電荷再結合區域之能量轉移而發生之層。

適用作陽極之材料包括根據四點探針技術所測得，具有較佳約 1000 歐姆/平方的體積電阻率之材料。銦錫氧化物 (ITO) 係經常用作陽極，因為其對光透射係實質上透明及因此有利於自電活性有機層發射之光之透出。可用作陽極層之其他材料包括氧化錫、氧化銦、氧化鋅、銦鋅氧化物、鋅銦錫氧化物、氧化銻及其混合物。

適用作陰極之材料包括一般導電體，其包括(但不限於)金屬及金屬氧化物，諸如 ITO 等，其可將負電荷載體(電子)注入 OLED 之內層。適用作陰極之各種金屬包括 K、Li、Na、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ag、Au、In、Sn、Zn、Zr、Sc、Y、鑼系元素、其合金及其混合物。用作陰極層之適宜的合金材料包括 Ag-Mg、Al-Li、In-Mg、Al-Ca、及 Al-Au 合金。分層非合金結構亦可用於陰極中，諸如經較厚金屬(諸如鋁或銀)層塗覆之金屬(諸如鈣)或金屬氟化物(諸如 LiF)之薄層。特定言之，陰極可由單一金屬及

尤其鋁金屬構成。

適用於電子傳輸層之材料包括聚(9,9-二辛基芴)、叁(8-羥基喹啉根)鋁(Alq3)、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,1-啡啉、4,7-二苯基-1,10-啡啉、2-(4-聯苯基)-5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑、3-(4-聯苯基)-4-苯基-5-(4-第三丁基苯基)-1,2,4-三唑、包含1,3,4-噁二唑之聚合物、包含1,3,4-三唑之聚合物、包含喹噁啉之聚合物及氰基-PPV。

文中所製造之材料可代替傳統材料或除傳統材料以外，用於電洞傳輸層中，該等傳統材料包括(諸如)美國專利申請案第6,023,371號中所揭示之1,1-雙((二-4-甲基胺基)苯基)環己烷、N,N'-雙(4-甲基苯基)-N,N'-雙(4-乙基苯基)-(1,1'-(3,3'-二甲基)聯苯基)-4,4'-二胺、肆-(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-伸苯基二胺、苯基-4-N,N-二苯基胺基苯乙烯、對-(二乙基胺基)苯甲醛二苯基脞、三苯基胺、1-苯基-3-(對-(二乙基胺基)苯乙烯基)-5-(對-(二乙基胺基)苯基)吡唑啉、1,2-反式-雙(9H-吡唑-9-基)環丁烷、N,N,N',N'-肆(4-甲基苯基)-(1,1'-聯苯基)-4,4'-二胺、銅酞菁、聚乙烯基吡唑、(苯甲基)聚矽烷；聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)(PEDOT)、聚苯胺、聚乙烯基吡唑、三芳基二胺、四苯基二胺、芳族三級胺、脞衍生物、吡唑衍生物、三唑衍生物、咪唑衍生物、具有胺基之噁二唑衍生物、及聚噻吩。

適用於發光層之材料包括電致發光聚合物，諸如聚芴，較佳為聚(9,9-二辛基芴)及其共聚物，諸如聚(9,9'-二辛基芴-共-雙-N,N'-(4-丁基苯基)二苯基胺)(F8-TFB)；聚(乙烯

基卞唑)及聚伸苯基伸乙烯基及其衍生物。此外，發光層可包括藍色、黃色、橙色、綠色或紅色磷光染料或金屬錯合物，或其組合物。適用作磷光染料之材料包括(但不限於)叁(1-苯基異喹啉)銦(III)(紅色染料)、叁(2-苯基吡啶)銦(綠色染料)及銦(III)雙(2-(4,6-二氟苯基)吡啶根-N,C2)(藍色染料)。亦可使用可購自ADS (American Dyes Source, Inc.)之電致發螢光及電致發磷光金屬錯合物。ADS綠色染料包括ADS060GE、ADS061GE、ADS063GE、及ADS066GE、ADS078GE、及ADS090GE。ADS藍色染料包括ADS064BE、ADS065BE、及ADS070BE。ADS紅色染料包括ADS067RE、ADS068RE、ADS069RE、ADS075RE、ADS076RE、ADS067RE、及ADS077RE。

文中所製造之材料可形成光電裝置(例如 OLED)之電洞傳輸層或電洞注入層或發光層之一部份。該等 OLED 可為發磷光，其包含藍色、黃色、橙色、綠色、紅色磷光染料中之一或多者或任一者或其組合物。

定義

如文中所用，術語「芳族基團」係指包括至少一個芳族基之具有至少一價的原子陣列。該包括至少一個芳族基之具有至少一價的原子陣列可包括雜原子，諸如氮、硫、硒、矽及氧，或可完全由碳及氫構成。如文中所用，術語「芳族基團」包括(但不限於)苯基、吡啶基、呋喃基、噻吩基、萘基、伸苯基、及聯苯基。如所指出，芳族基團包含至少一個芳族基。芳族基總是為具有 $(4n+2)$ 個「離域」

電子之環狀結構，其中「 n 」係等於1或更大的整數，如所述為苯基($n=1$)、噻吩基($n=1$)、呋喃基($n=1$)、萘基($n=2$)、萸基($n=2$)、及蔥基($n=3$)。芳族基團亦可包括非芳族組分。例如，苄基係包括苯環(芳族基)及亞甲基(非芳族組分)之芳族基團。類似地，四氫萘基係包括稠合至非芳族組分 $-(CH_2)_4-$ 之芳族基(C_6H_3)的芳族基團。為方便起見，文中所定義之術語「芳族基團」包括廣範圍的官能基，諸如烷基、烯基、炔基、鹵烷基、鹵芳族基、共軛二烯基、醇基、醚基、醛基、酮基、羧酸基、鹽基(例如羧酸衍生物，諸如酯及鹽胺)、胺基、硝基及類似物。例如，4-甲基苯基係包括甲基之 C_7 芳族基團，該甲基係烷基官能基。類似地，2-硝基苯基係包括硝基之 C_6 芳族基團，該硝基係官能基。芳族基團包括鹵化芳族基團，諸如4-三氟甲基苯基、六氟亞異丙基雙(4-苯-1-基氧基)(即 $-OPhC(CF_3)_2PhO-$)、4-氯甲基苯-1-基、3-三氟乙烯基-2-噻吩基、3-三氯甲基苯-1-基(即 $3-CCl_3Ph-$)、4-(3-溴丙-1-基)苯-1-基(即 $4-BrCH_2CH_2CH_2Ph-$)及類似物。芳族基團之其他實例包括4-烯丙基氧基苯-1-氧基、4-胺基苯-1-基(即 $4-H_2NPh-$)、3-胺基羧基苯-1-基(即 NH_2COPh-)、4-苯甲鹽基苯-1-基、二氰基亞甲基雙(4-苯-1-基氧基)(即 $-OPhC(CN)_2PhO-$)、3-甲基苯-1-基、亞甲基雙(4-苯-1-基氧基)(即 $-OPhCH_2PhO-$)、2-乙基苯-1-基、苯基乙烯基、3-甲鹽基-2-噻吩基、2-己基-5-呋喃基、六亞甲基-1,6-雙(4-苯-1-基氧基)(即 $-OPh(CH_2)_6PhO-$)、4-羥甲基苯-1-基(即 $4-HOCH_2Ph-$)、4-巰基甲基苯-1-基(即

4-HSCH₂Ph-)、4-甲基硫基苯-1-基(即4-CH₃SPh-)、3-甲氧基苯-1-基、2-甲氧羰基苯-1-基氧基(例如甲基水楊基)、2-硝基甲基苯-1-基(即2-NO₂CH₂Ph)、3-三甲基矽烷基苯-1-基、4-第三丁基二甲基矽烷基苯-1-基、4-乙烯基苯-1-基、亞乙烯基雙(苯基)及類似物。術語「C₃-C₂₀芳族基團」包括含至少三個但不多於20個碳原子之芳族基團。芳族基團1-咪唑基(C₃H₂N₂-)代表C₃芳族基團。苺基(C₇H₇-)代表C₇芳族基團。

如文中所用，術語「環脂族基團」係指具有至少一價且包括環狀但並非芳族之原子陣列之基團。如文中所定義，「環脂族基團」不包含芳族基。「環脂族基團」可包括一或多種非環狀組分。例如，環己基甲基(C₆H₁₁CH₂-)係包括環己基環(環狀但並非芳族之原子陣列)及亞甲基(非環狀組分)之環脂族基團。環脂族基團可包括雜原子，諸如氮、硫、硒、矽及氧，或可完全由碳及氫構成。為方便起見，文中所定義之術語「環脂族基團」包括廣範圍的官能基，諸如烷基、烯基、炔基、鹵烷基、共軛二烯基、醇基、醚基、醛基、酮基、羧酸基、鹽基(例如羧酸衍生物，諸如酯及鹽胺)、胺基、硝基及類似物。例如，4-甲基環戊-1-基係包括甲基之C₅環脂族基團，該甲基為烷基官能基。類似地，2-硝基環丁-1-基係包括硝基之C₄環脂族基團，該硝基係官能基。環脂族基團可包括一或多個相同或不同的鹵原子。鹵原子包括(例如)氟、氯、溴及碘。包含一或多個鹵原子之環脂族基團包括2-三氟甲基環己-1-基、4-溴二氟

甲基環辛-1-基、2-氯二氟甲基環己-1-基、六氟亞異丙基-2,2-雙(環己-4-基)(即 $-C_6H_{10}C(CF_3)_2C_6H_{10}-$)、2-氯甲基環己-1-基、3-二氟亞甲基環己-1-基、4-三氯甲基環己-1-基氧基、4-溴二氯甲基環己-1-基硫基、2-溴乙基環戊-1-基、2-溴丙基環己-1-基氧基(例如 $CH_3CHBrCH_2C_6H_{10}O-$)及類似物。環脂族基團之其他實例包括4-烯丙基氧基環己-1-基、4-胺基環己-1-基(即 $H_2NC_6H_{10}-$)、4-胺基羰基環戊-1-基(即 $NH_2COC_5H_8-$)、4-乙醯氧基環己-1-基、2,2-二氟基亞異丙基雙(環己-4-基氧基)(即 $-OC_6H_{10}C(CN)_2C_6H_{10}O-$)、3-甲基環己-1-基、亞甲基雙(環己-4-基氧基)(即 $-OC_6H_{10}CH_2C_6H_{10}O-$)、1-乙基環丁基-1-基、環丙基乙烯基、3-甲醯基-2-四氫呋喃基、2-己基-5-四氫呋喃基、六亞甲基-1,6-雙(環己-4-基氧基)(即 $-OC_6H_{10}(CH_2)_6C_6H_{10}O-$)、4-羥甲基環己-1-基(即 $4-HOCH_2C_6H_{10}-$)、4-巰基甲基環己-1-基(即 $4-HSCH_2C_6H_{10}-$)、4-甲基硫基環己-1-基(即 $4-CH_3SC_6H_{10}-$)、4-甲氧基環己-1-基、2-甲氧羰基環己-1-基氧基(2- $CH_3OCOC_6H_{10}O-$)、4-硝基甲基環己-1-基(即 $NO_2CH_2C_6H_{10}-$)、3-三甲基矽烷基環己-1-基、2-第三丁基二甲基矽烷基環戊-1-基、4-三甲氧基矽烷基乙基環己-1-基(例如 $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2C_6H_{10}-$)、4-乙烯基環己烯-1-基、亞乙烯基雙(環己基)及類似物。術語「 C_3-C_{10} 環脂族基團」包括含至少三個但不多於10個碳原子之環脂族基團。環脂族基團2-四氫呋喃基(C_4H_7O-)代表 C_4 環脂族基團。環己基甲基($C_6H_{11}CH_2-$)代表 C_7 環脂族基團。

如文中所用，術語「脂族基團」係指具有至少一價且由非環狀直鏈或分支鏈原子陣列組成之有機基團。脂族基團係定義為包括至少一個碳原子。包含脂族基團之原子陣列包括雜原子，諸如氮、硫、硒、矽及氧或可完全由碳及氫構成。為方便起見，文中所定義之術語「脂族基團」包括經廣範圍的官能基取代之有機基團作為「非環狀直鏈或分支鏈原子陣列」之一部份，該官能基係(諸如)烷基、烯基、炔基、鹵烷基、共軛二烯基、醇基、醚基、醛基、酮基、羧酸基、鹽基(例如羧酸衍生物，諸如酯及鹽胺)、胺基、硝基及類似物。例如，4-甲基戊-1-基係包括甲基之 C_6 脂族基團，該甲基係烷基官能基。類似地，4-硝基丁-1-基係包括硝基之 C_4 脂族基團，該硝基係官能基。脂族基團可為包括一或多個相同或不同的鹵原子之鹵烷基。鹵原子包括(例如)氟、氯、溴及碘。包含一或多個鹵原子之脂族基團包括烷基鹵三氟甲基、溴二氟甲基、氯二氟甲基、六氟亞異丙基、氯甲基、二氟亞乙烯基、三氯甲基、溴二氯甲基、溴乙基、2-溴三亞甲基(例如 $-CH_2CHBrCH_2-$)及類似物。脂族基團之其他實例包括烯丙基、胺基羰基(即 $-CONH_2$)、羰基、2,2-二氟基亞異丙基(即 $-CH_2C(CN)_2CH_2-$)、甲基(即 $-CH_3$)、亞甲基(即 $-CH_2-$)、乙基、伸乙基、甲醯基(即 $-CHO$)、己基、六亞甲基、羥甲基(即 $-CH_2OH$)、巰基甲基(即 $-CH_2SH$)、甲硫基(即 $-SCH_3$)、甲硫基甲基(即 $-CH_2SCH_3$)、甲氧基、甲氧羰基(即 CH_3OCO-)、硝基甲基(即 $-CH_2NO_2$)、硫羰基、三甲基矽烷基(即 $(CH_3)_3Si-$)、第三丁基二甲基矽

烷基、3-三甲氧基矽烷基丙基(即 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$)、乙烯基、亞乙烯基及類似物。就其他實例而言， C_1 - C_{20} 脂族基團包含至少一個但不多於20個碳原子。甲基(即 CH_3-)係 C_1 脂族基團之實例。癸基(即 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9-$)係 C_{10} 脂族基團之實例。

如文中所用，術語「雜芳基」係指芳族或不飽和環，其中芳族環之一或多個碳原子係經雜原子(諸如氮、氧、硼、硒、磷、矽或硫)置換。雜芳基係指可為單芳族環、多芳族環或偶合至一或多個非芳族環上之一或多個芳族環之結構。在具有多環之結構中，該等環可稠合在一起、共價鍵聯或鍵聯至一共同基團，諸如醚基、亞甲基或伸乙基。常見的鍵聯基團亦可為苯基吡啶基酮中之羰基。雜芳基環之實例包括噻吩、吡啶、異噁唑、吡唑、吡咯、呋喃、咪唑、吡啶、噻唑、苯并咪唑、喹啉、異喹啉、喹噁啉、嘧啶、吡嗪、四唑、三唑、此等基團之苯并稠合類似物、苯并吡喃酮、苯基吡啶、甲苯基吡啶、苯并噻吩基吡啶、苯基異喹啉、二苯并喹噁啉(dibenzoquinoxaline)、萸基吡啶、酮吡咯、2-苯基苯并噁唑、2-苯基苯并噻唑、噻吩基吡啶、苯并噻吩基吡啶、3-甲氧基-2-苯基吡啶、苯亞胺、吡啶基萘、吡啶基吡咯、吡啶基咪唑及苯基吡啶。

文中所用之術語「芳基」係指可為單芳族環或多芳族環(其係稠合在一起、共價鍵聯或鍵聯至一個共同基團，諸如醚基、亞甲基或伸乙基)之芳族取代基。該(等)芳族環除其他以外尤其包括苯基、萘基、蒽基及聯苯基。在特定實

施例中，芳基具有1至200個碳原子，1至50個碳原子或1至20個碳原子。

文中所用之術語「烷基」係指分支鏈或非分支鏈飽和或不飽和非環狀烴基。適宜的烷基包括(例如)甲基、乙基、正丙基、異丙基、2-丙烯基(或烯丙基)、乙烯基、正丁基、第三丁基、異丁基(或2-甲基丙基)等。在特定實施例中，烷基具有1至200個碳原子，1至50個碳原子或1至20個碳原子。

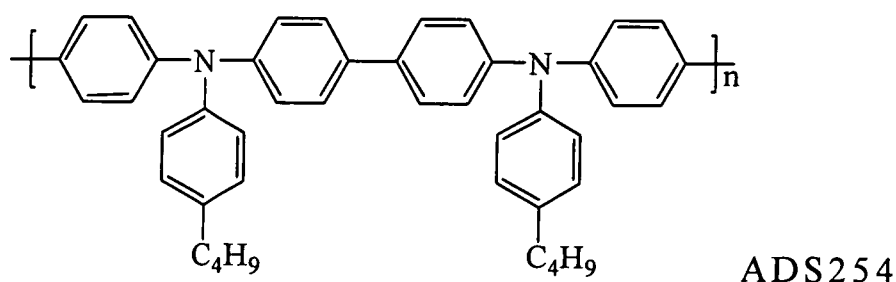
文中所用之術語「環烷基」係指具有單環或多縮合環之飽和或不飽和環狀非芳族烴基。適宜的環烷基包括(例如)環戊基、環己基、環辛烯基、雙環辛基等。在特定實施例中，環烷基具有3至200個碳原子，3至50個碳原子或3至20個碳原子。

文中所述之任何數值包括下限值至上限值之間呈一個單元之增量之所有值，限制條件為在任何下限值與任何上限值之間間隔至少2個單元。舉例而言，若闡述組分之量或製程變數(例如溫度、壓力、時間及類似物)之值係(例如)1至90，較佳為20至80，更佳為30至70，則希望在本說明書中明確例舉諸如15至85、22至68、43至51、30至32等值。對於小於1之值而言，可視情況將0.0001、0.001、0.01或0.1視為一個單元。此等僅為明確希望之實例且認為在所例舉之最低值與最高值之間的數值之所有可能組合係以類似方式明確闡述於本申請案中。

實例

比較例 1：對 ADS254 之沖洗測試

ADS254 係購自 American Dye Sources, Inc. 並依原樣使用。ADS254 之 0.5 w/v% 溶液係藉由將 10 mg ADS254 溶於 2.0 ml 甲苯中而製備。隨後藉由在預清潔的石英基板上旋轉澆鑄該溶液而獲得 ADS254 之薄膜(厚度為 30 nm)，並在 170°C 下烘烤移除殘留的溶劑。然後使用 UV 可見光吸收分光計記錄該薄膜之吸光率。隨後藉由旋轉澆鑄甲苯至該薄膜上，利用甲苯清洗該樣品。獲取另一 UV 可見光譜。

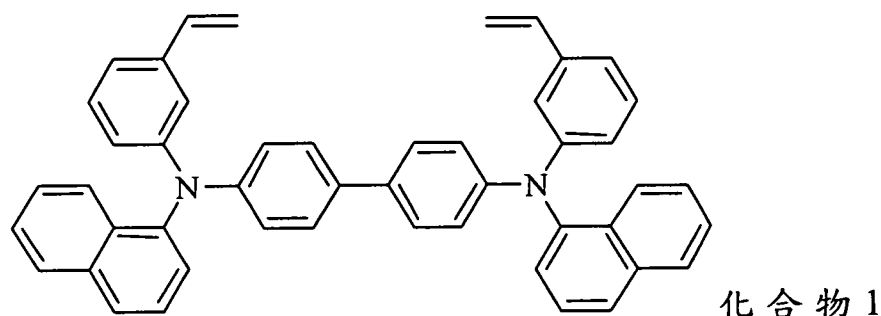


如圖 1 中所明顯表明，當用甲苯清洗時，所製備的樣品在 380 nm 處之最大吸收強度自 0.293 降低至 0.04，其表明幾乎 85% 的 ADS254 被甲苯沖洗掉。

實例 1：對 ADS254:化合物 1 之沖洗測試

化合物 1 係獲自 Konica Minolta Holdings, Inc., Tokyo, Japan。該試驗係以類似於比較例之方式進行。ADS254:化合物 1 之混合物溶液(50:50)係藉由將含於甲苯中之 0.8 ml 0.5 w/v% ADS254 與含於甲苯中之 0.8 ml 0.5 w/v% 化合物 1 混合而製備。隨後藉由旋轉澆鑄獲得 ADS254:化合物 1 之薄膜(厚度為 35 nm)，將其在 165°C 下烘烤 10 秒及在 UV (365 nm 及 20 mW/cm²) 下固化 30 秒，另外在 130°C 下烘烤 20 分鐘。隨後藉由旋轉澆鑄甲苯至該薄膜上，用甲苯清洗該樣

品兩次。獲取該樣品在進行兩次清洗步驟之各步驟之前/之後的UV可見光譜。此外，將該樣品用甲苯浸泡2分鐘並獲取另一UV可見光譜(在圖2中稱為「第3次浸泡及清洗」)。



如圖2中顯而易見，在所有的清洗步驟之前及之後，UV可見光譜之間無可檢測到的差異，其表明經處理之ADS254:化合物1之薄膜不再溶於甲苯中。

雖然僅在文中闡釋及描述本發明之某些特徵，但熟悉此項技術者可做出許多修飾及改變。因此，應瞭解隨附申請專利範圍意欲涵蓋在本發明之真實主旨內的所有該等修飾及改變。

【圖式簡單說明】

圖1顯示所製備及用甲苯清洗之後的ADS254之UV可見光譜；及

圖2顯示所製備及用甲苯清洗之後的ADS254：化合物1之UV可見光譜。

七、申請專利範圍：

1. 一種製造材料之方法，其包括：

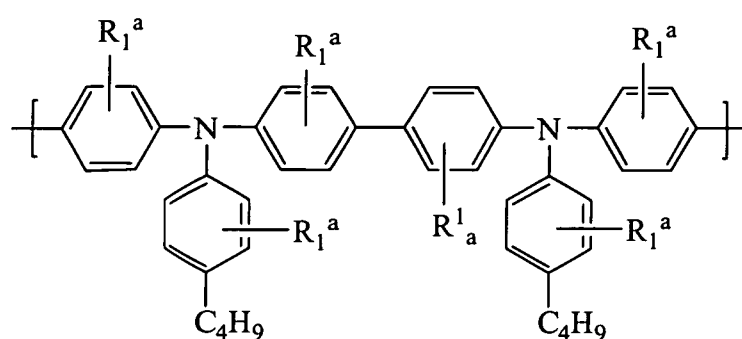
提供聚三芳胺與一化合物之混合物溶液；

形成該混合物之薄膜；及

在熱及/或光照射下處理該薄膜；

其中

該聚三芳胺包括式I之結構單元



I，其中 R_1 在各處

係獨立地為 C_1 - C_{20} 脂族基團、 C_3 - C_{20} 芳族基團、或 C_3 - C_{20}

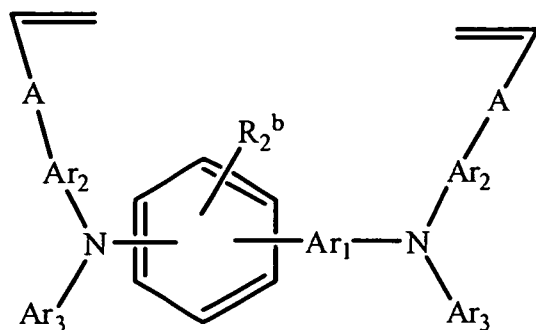
環脂族基團；及 a 在各處係獨立地為 0 至 4 之整數；

其中

該化合物包括至少一個選自芳胺及芳基膦之官能基及至少兩個選自乙烯基、烯丙基、乙烯基醚、環氧基及丙烯酸酯之官能基；

其中

該化合物具有式III：



III，其中

Ar_1 係單鍵、芳基或雜芳基；

Ar_2 及 Ar_3 在各處係獨立地為芳基或雜芳基；

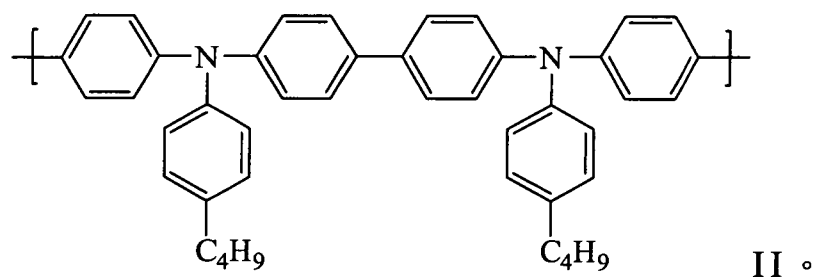
A 在各處係獨立地為 O 或單鍵；

R_2 係 C_1 - C_{20} 脂族基團、 C_3 - C_{20} 芳族基團、或 C_3 - C_{20} 環脂族基團；及

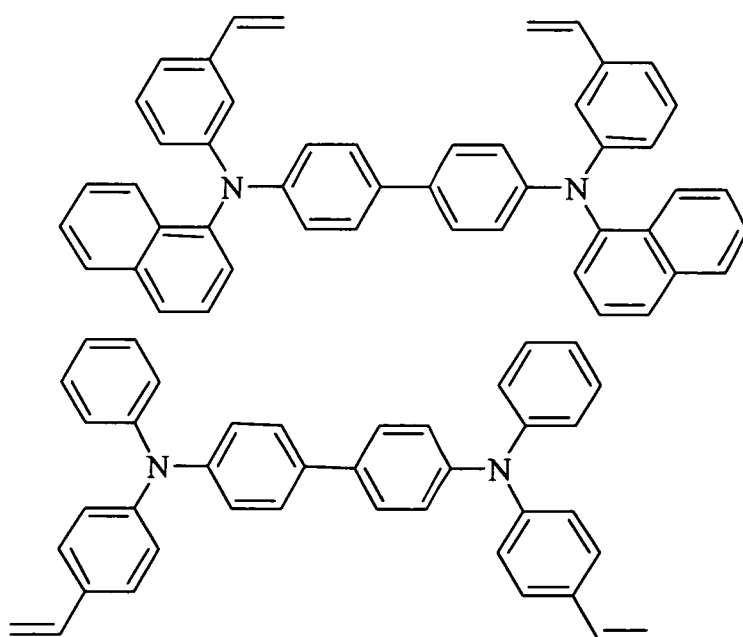
b 係 0 至 4 範圍內之整數。

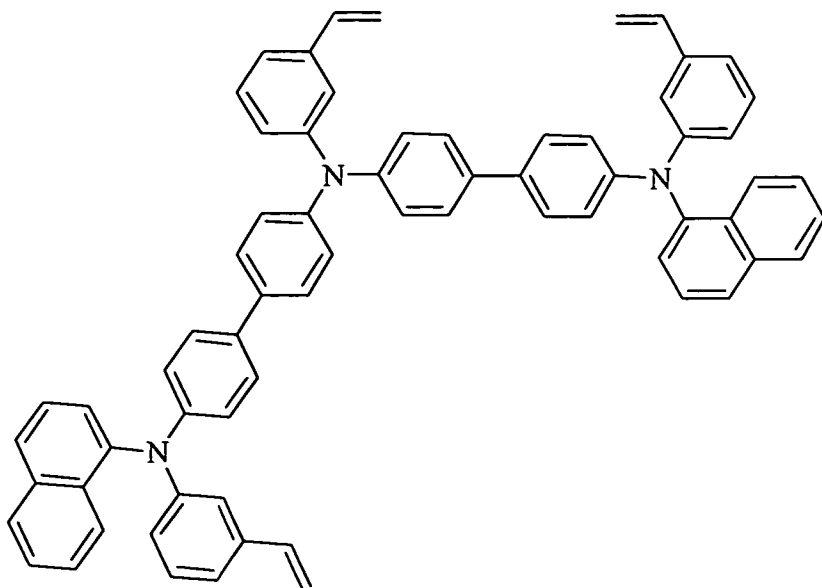
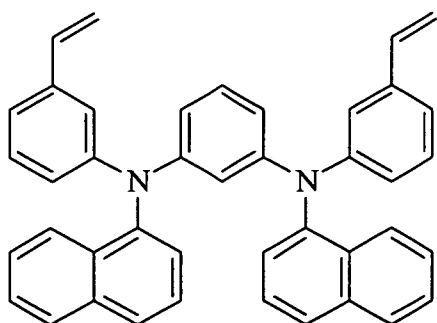
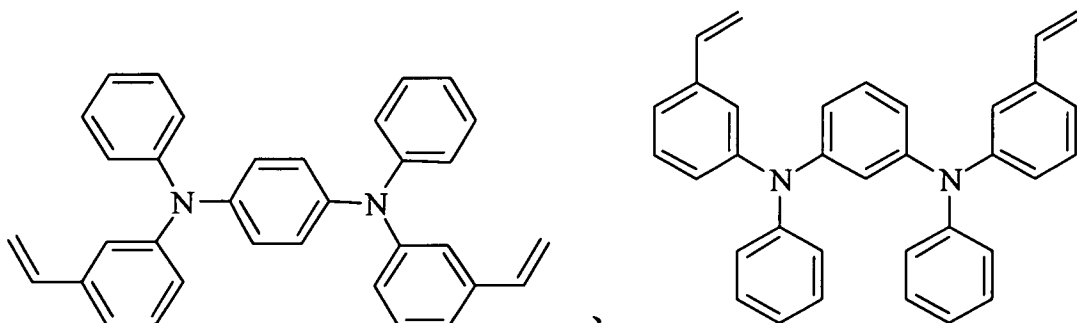
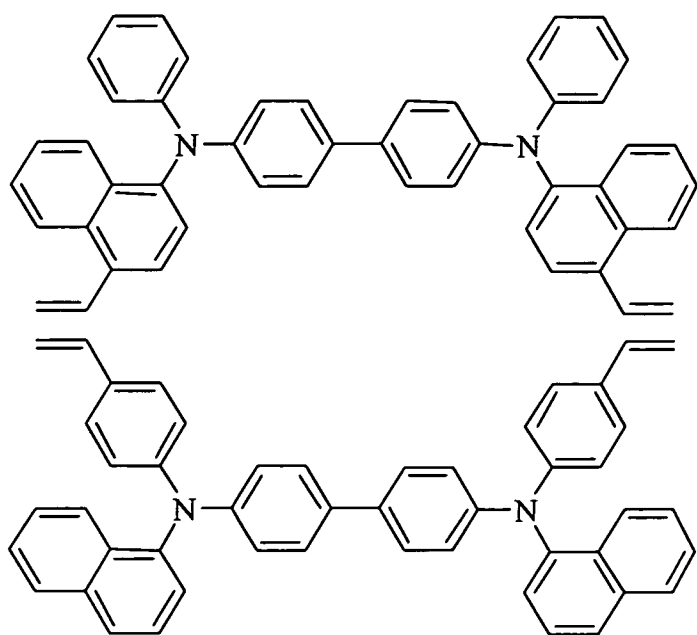
2. 如請求項 1 之方法，其進一步包括清洗該經處理之薄膜。

3. 如請求項 1 之方法，其中該聚三芳胺包括式 II 之結構單元

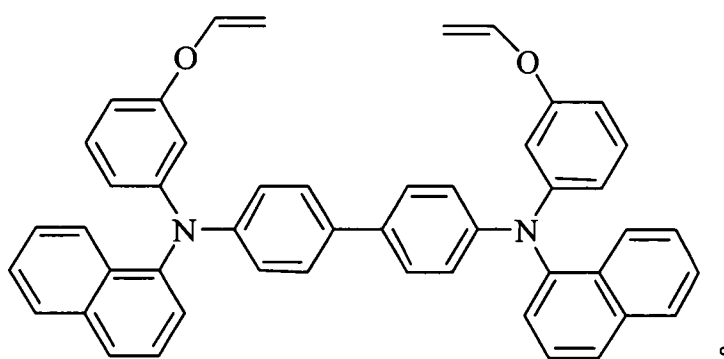


4. 如請求項 1 之方法，其中該化合物係選自：





及



5. 如請求項4之方法，其中該聚三芳胺及該化合物在該混合物溶液中的重量比係1:1。
6. 一種藉由如請求項1之方法所製造之材料。
7. 一種光電裝置，其包括藉由如請求項1之方法所製造之材料。
8. 如請求項7之光電裝置，其進一步包括清洗該經處理之薄膜。
9. 一種製造光電裝置之方法，其包括：
 - 提供一電極；
 - 提供一發光層；及
 - 在該電極與該發光層之間提供一包括藉由如請求項1之方法所製造之材料的電洞傳輸層。

八、圖式：

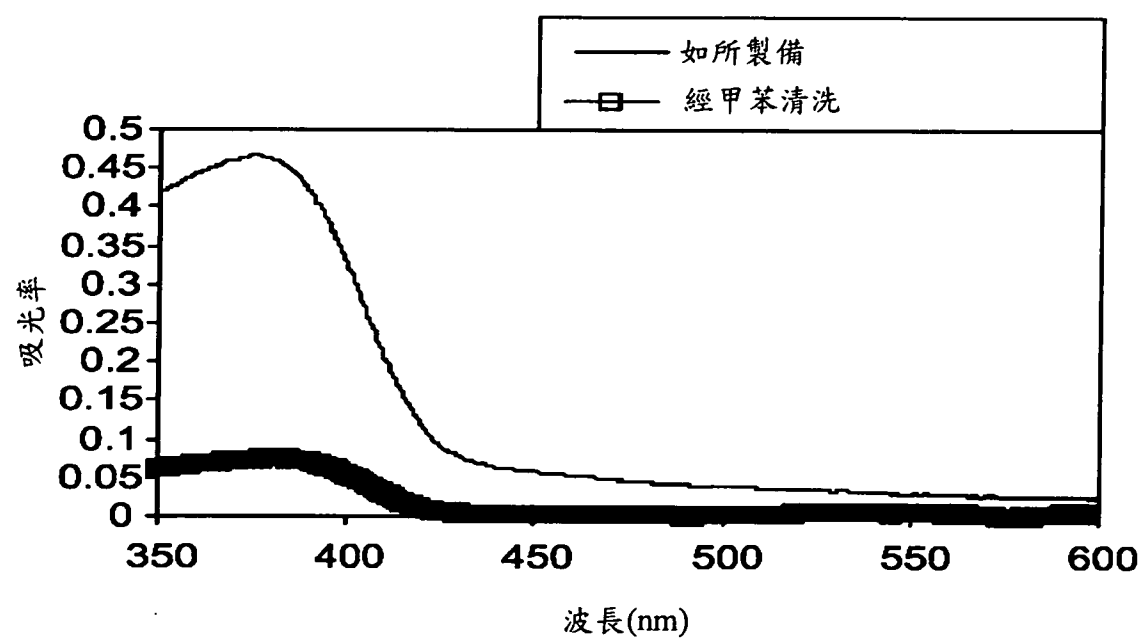


圖 1

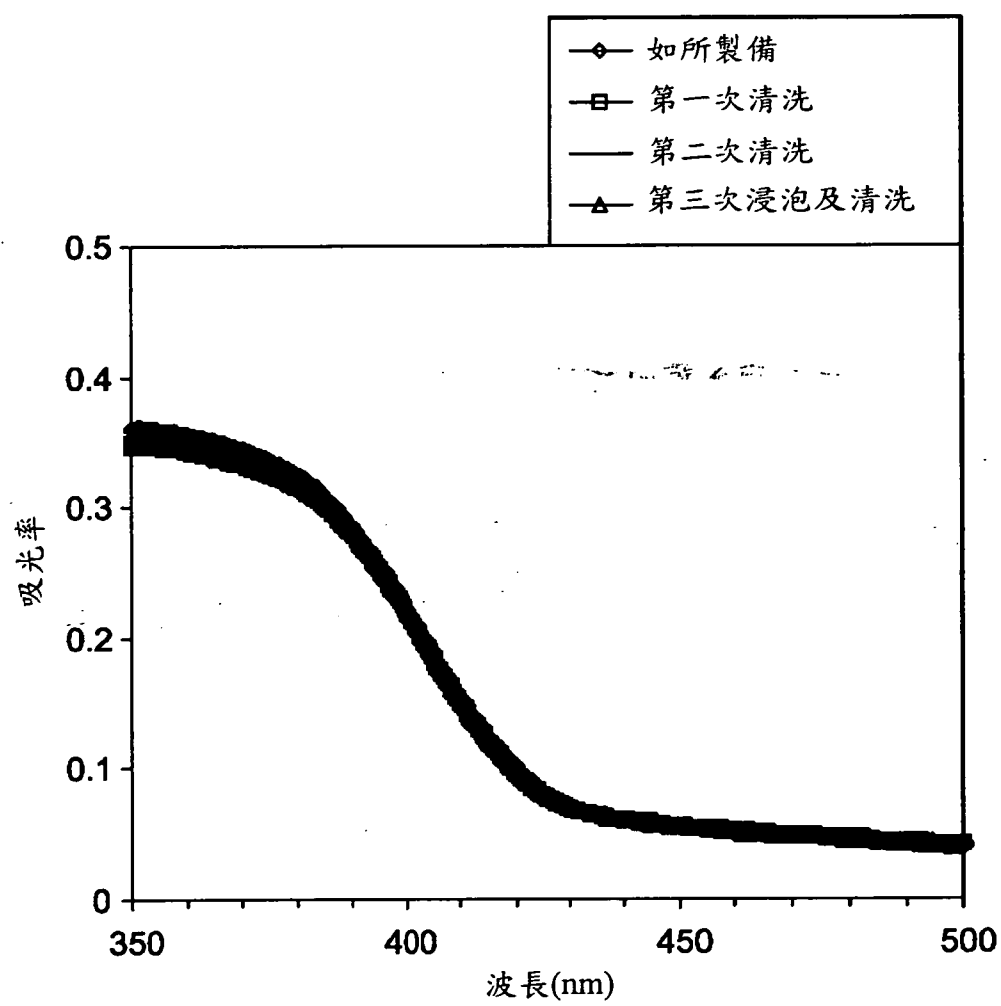


圖2