



(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 I637004 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：100116358

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 10 日

(51)Int. Cl. : *C08G61/12 (2006.01)* *C08L35/00 (2006.01)*
C08K5/55 (2006.01) *C09D11/00 (2006.01)*
H01L51/46 (2006.01) *H01L51/54 (2006.01)*

(30)優先權：2010/05/11 美國 61/333,657
 2011/02/25 美國 61/446,974

(71)申請人：日商日產化學工業有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. (JP)
 日本

(72)發明人：賽雪德里 文卡塔拉曼納 SESHADRI, VENKATARAMANAN (IN)；包爾 馬克
 A BOWER, MARK A. (US)；布朗恩 克里斯多福 T BROWN, CHRISTOPHER T.
 (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

JP 2003-238773A

WO 2009/126918A1

審查人員：魏鳳鳳

申請專利範圍項數：28 項 圖式數：3 共 102 頁

(54)名稱

摻雜共軛聚合物及裝置

DOPING CONJUGATED POLYMERS AND DEVICES

(57)摘要

本發明係關於組合物，其包含至少一種諸如共軛聚合物之電洞傳輸材料及至少一種提供改良熱穩定性之摻雜物。可將組合物施用至基板並用於 HIL 及 HTL 層及有機電子裝置(例如發光裝置，例如 OLED 或 OPV)中。該共軛聚合物可為聚噻吩，包括 3,4-取代之聚噻吩或立體規則聚噻吩。該摻雜物可為銀鹽，例如四(五氟苯基)硼酸銀。提供製造摻雜物之改良方法。

Compositions comprising at least one hole transport material, such as a conjugated polymer, and at least one dopant, providing improved thermal stability. Compositions can be applied to substrates and used in HIL and HTL layers and organic electronic devices such as light emitting devices such as OLEDs or OPVs. The conjugated polymer can be a polythiophene, including a 3,4-substituted polythiophene or a regioregular polythiophene. The dopant can be a silver salt such as silver tetrakis(pentafluorophenyl)borate. Improved methods of making dopant are provided.

指定代表圖：

符號簡單說明：
(無元件符號說明)

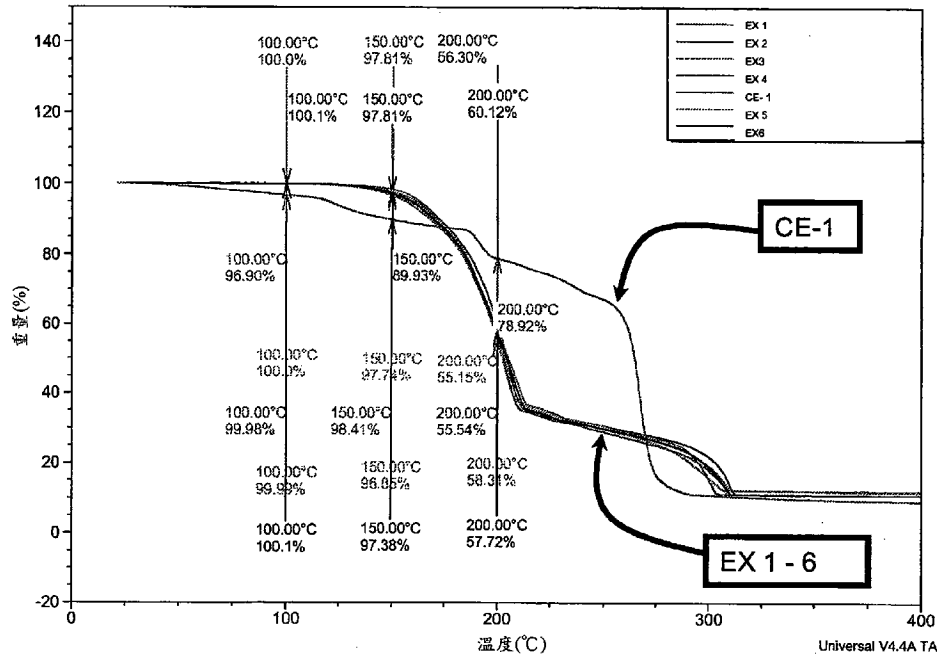


圖1

六、發明說明：

【先前技術】

儘管在諸如以有機物為主之有機發光二極體(OLED)、聚合物發光二極體(PLED)、磷光有機發光二極體(PHOLED)及有機光電伏打裝置(OPV)等節能裝置中已經獲得有用進展，但在提供更佳處理及性能以供商業化方面仍需要進一步改良。舉例而言，一種有前途類型之材料係包括(例如)聚噻吩在內之導電聚合物。然而，可出現摻雜、純度、溶解性、處理與不穩定性之問題。此外，具有對交替聚合物層之溶解性(例如，相鄰層之間的正交或交替溶解性)之極好控制甚為重要。具體而言，舉例而言，考慮到競爭需要及對極薄但高品質膜之需求，電洞注入層與電洞傳輸層可存在若干難題。

業內需要一種良好的平臺系統來控制電洞注入及傳輸層之性質(例如溶解性、熱穩定性及電子能級，如HOMO及LUMO)，以使得該等材料可適用於不同應用且與不同材料(例如發光層、光活性層及電極)一起運行。具體而言，良好溶解性、難消除性及熱穩定性甚為重要。將系統調配用於特定應用並提供所需性質平衡之能力亦甚為重要。

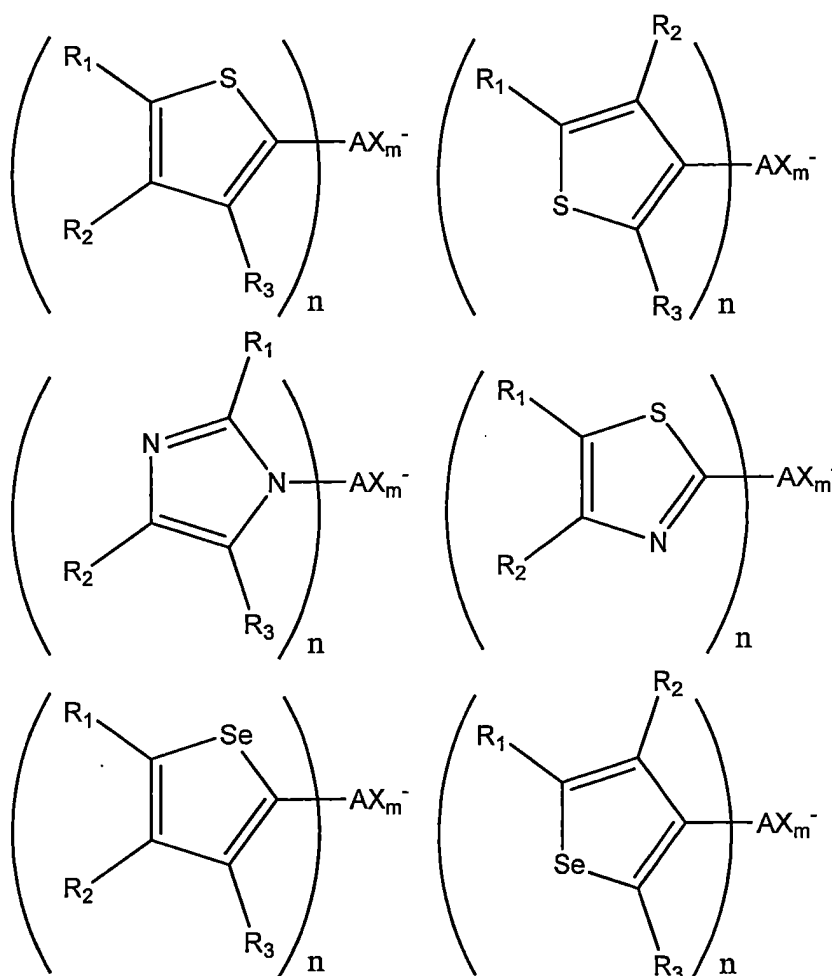
【發明內容】

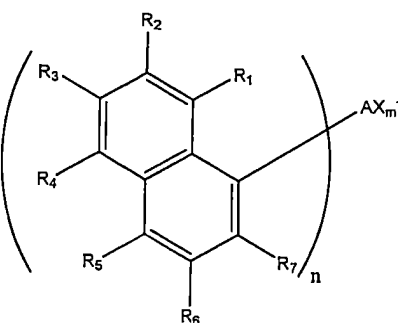
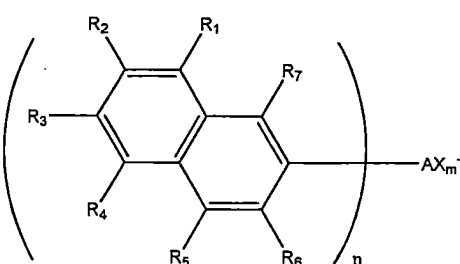
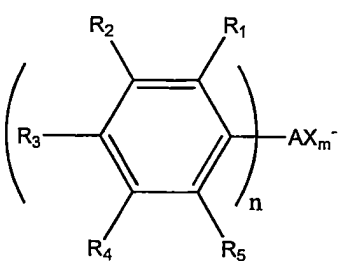
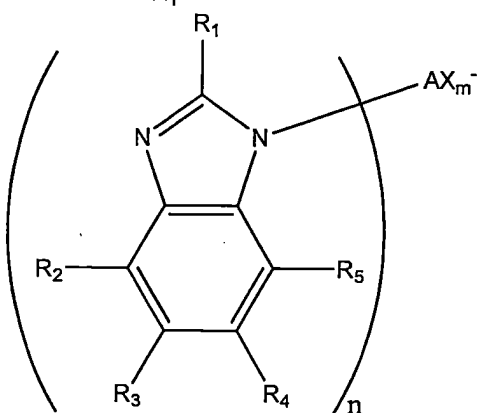
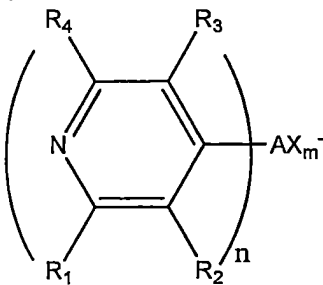
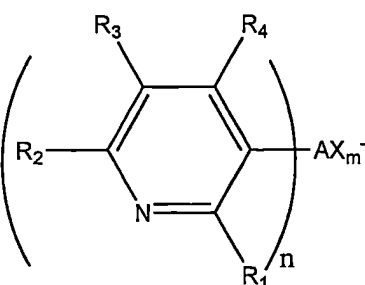
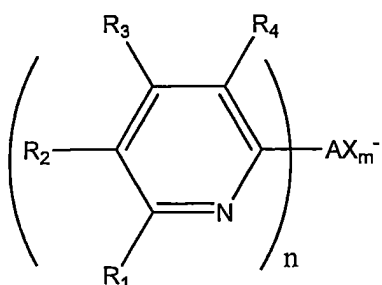
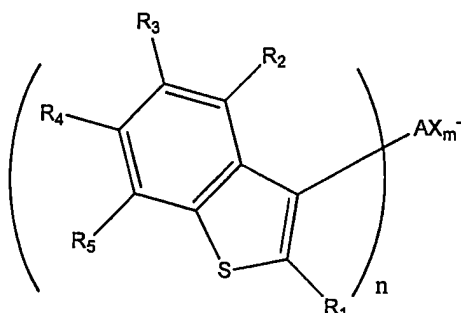
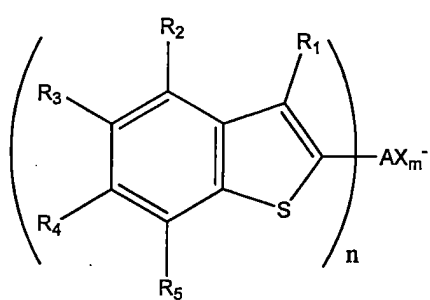
本文所述實施例包括(例如)組合物、製作該等組合物之方法及使用該等組合物之方法，包括在裝置及物件中之用途。組合物包括(例如)聚合物、單體、摻合物、膜、分散液、溶液、粉末及油墨調配物。其他實施例包括製作方法

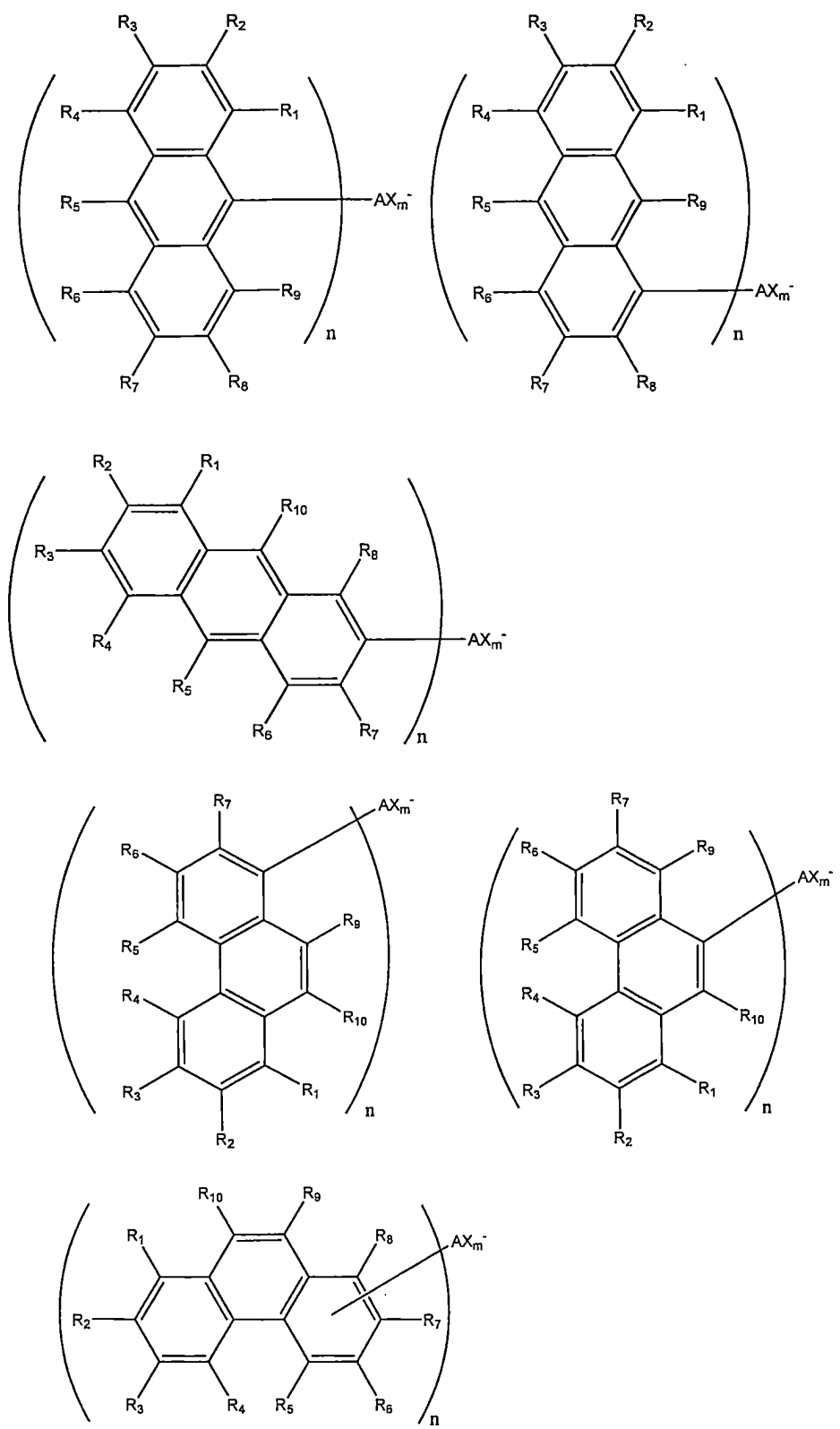
及使用裝置之方法。

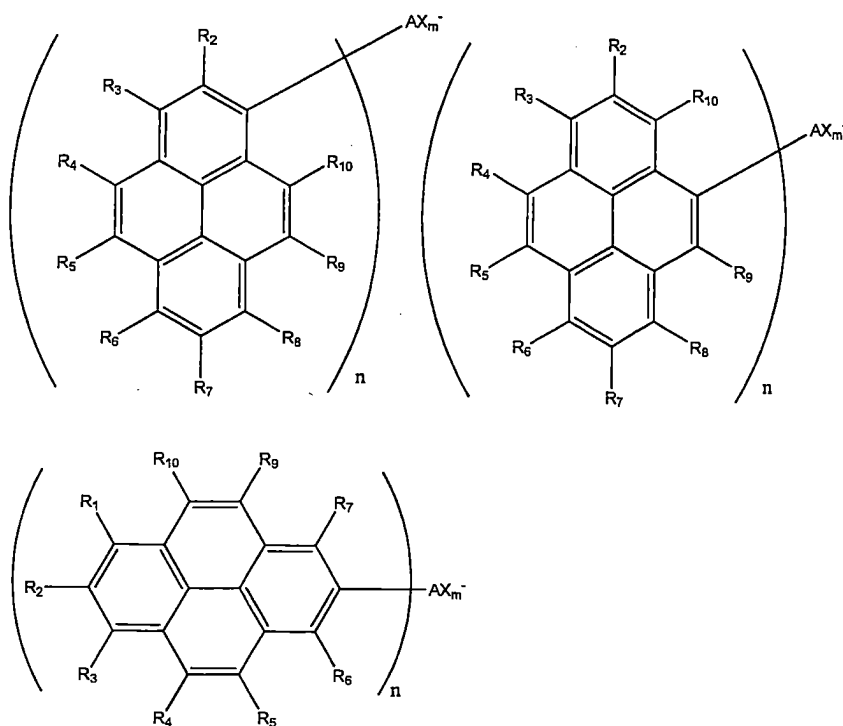
舉例而言，一個實施例提供包含以下之組合物：以下物質之反應產物：(i)至少一種共軛聚合物，其中該共軛聚合物包含至少一種在3位或4位、或二者包含烷氧基取代基之聚噻吩；及

(ii)用於聚合物(i)之至少一種摻雜物，其包含離子化合物，其中該離子化合物之陽離子係V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt或Au；且該離子化合物之陰離子係由以下結構中之至少一者代表：







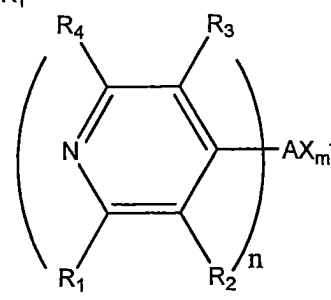
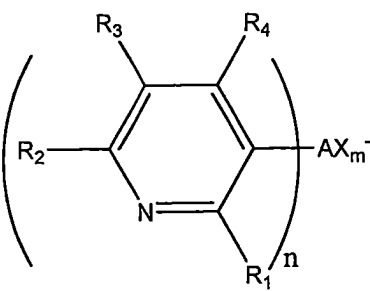
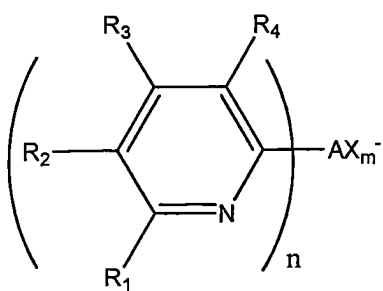
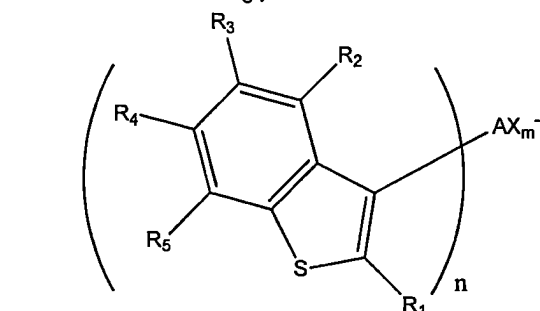
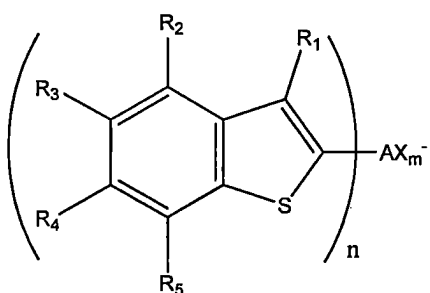
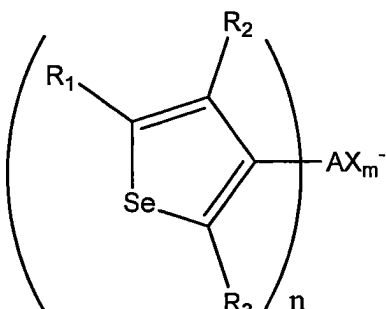
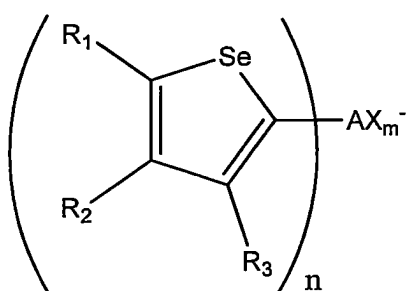
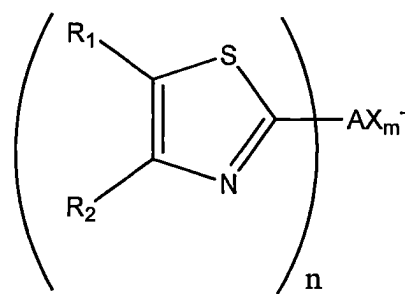
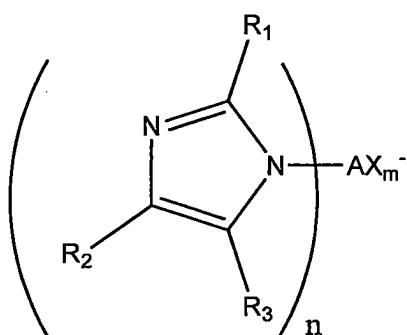
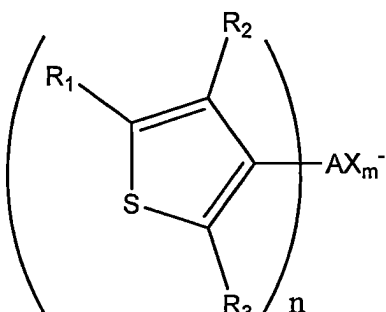
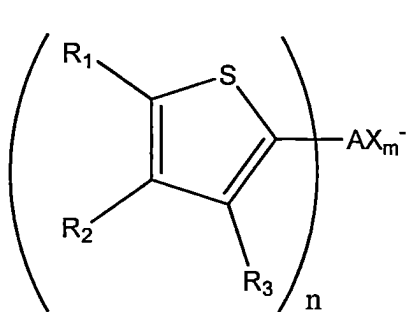


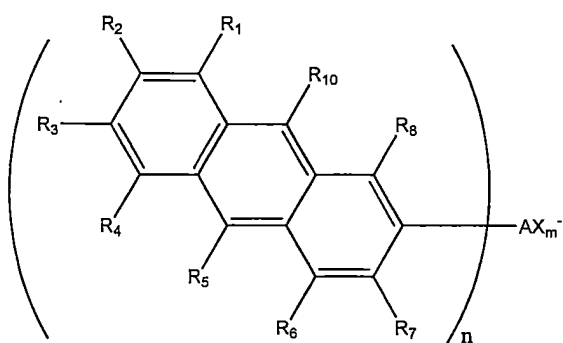
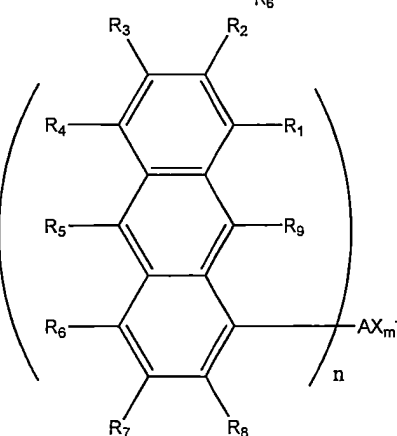
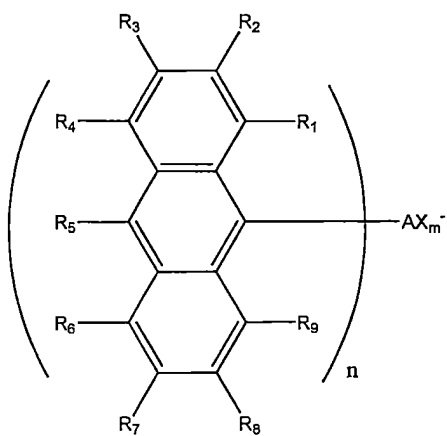
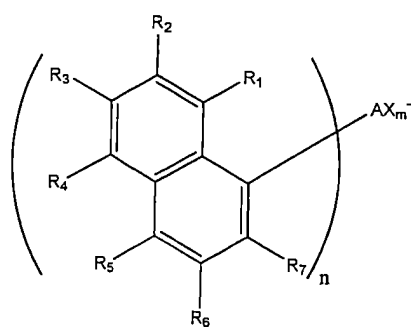
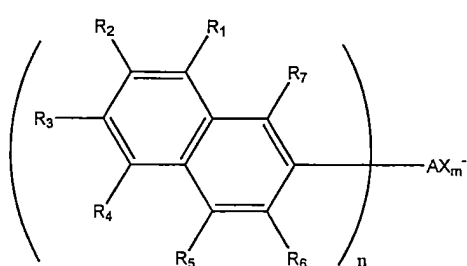
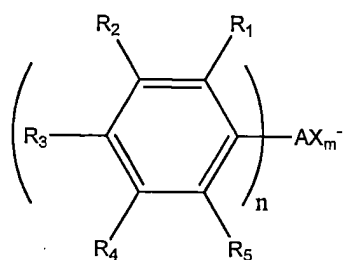
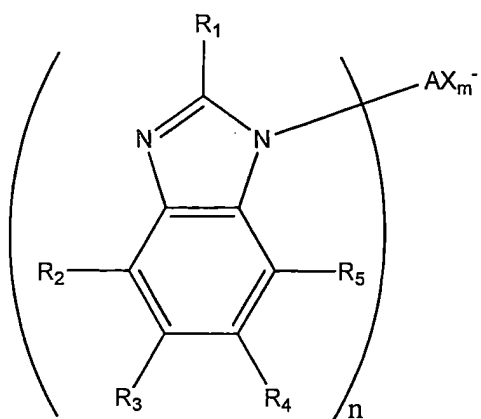
其中 R_1 至 R_{10} 中之每一者獨立地為 H、烷基、全氟烷基 (C1-C10)、聚醚、F、Cl、Br、I、CN、視情況經取代之苯基、或視情況經取代之萘基；「A」係硼、鎢、磷、銻、 SO_3 或 CO_2 ；X 係 F、Cl、Br、I 或 CN；n 係 0 至 6；且 m 係 $\leq 6-n$ ；其中該組合物進一步視情況包含至少一種不同於 (i) 之基質材料。在一個實施例中，n 可為 1 至 6。在一個實施例中，存在基質材料。

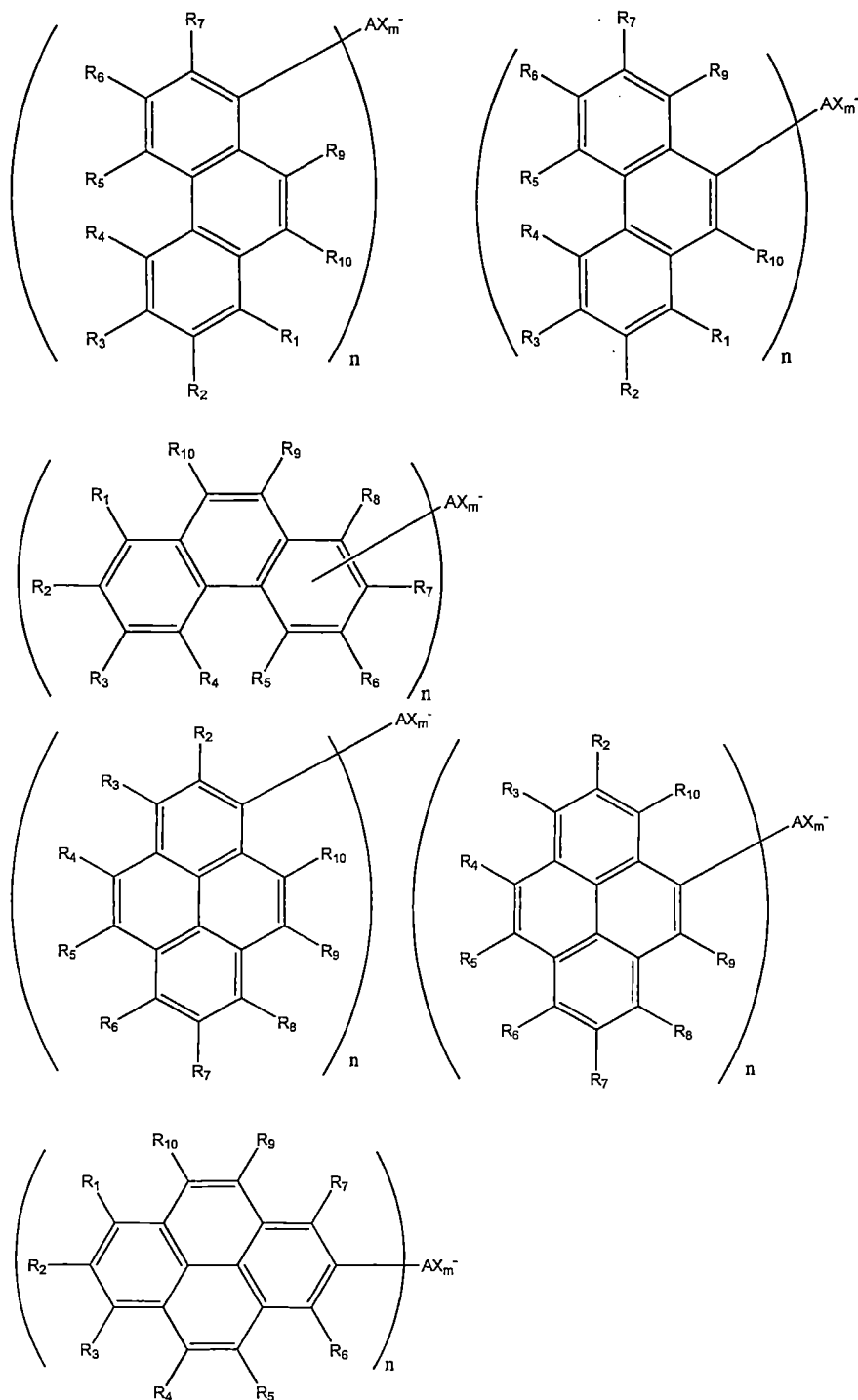
另一實施例提供包含以下之組合物：以下物質之反應產物：(i) 至少一種電洞傳輸材料、及 (ii) 至少一種四(鹵代芳基)硼酸銀摻雜物。在一個實施例中，亦存在基質材料。

另一實施例提供包含至少一種固體粉末之組合物，其中該固體粉末包含以下物質之反應產物：(i) 至少一種共軛聚合物，其中該共軛聚合物包含至少一種在 3 位或 4 位或二者處包含烷氧基取代基之聚噻吩；及 (ii) 用於聚合物 (i) 之至少一種摻雜物，其包含離子化合物，其中該離子化合物之

陽離子係 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Tc、
Ru、Rh、Pd、Ag、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt 或 Au；且該
離子化合物之陰離子係由以下結構中之至少一者代表：







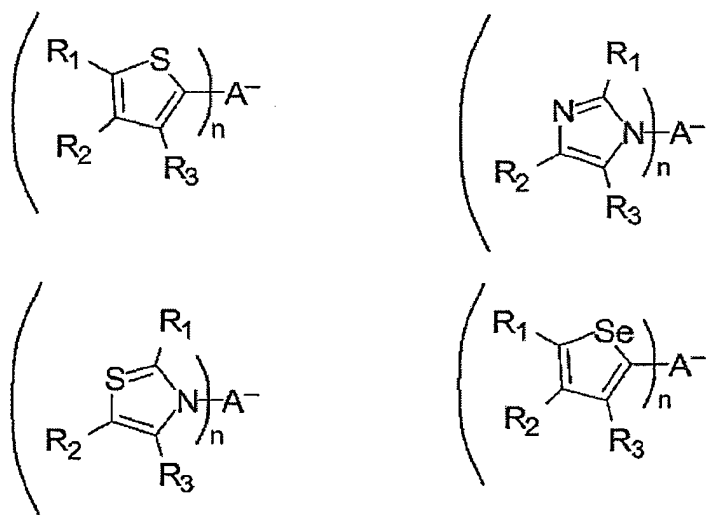
其中 R₁ 至 R₁₀ 中之每一者獨立地為 H、烷基、全氟烷基 (C₁-C₁₀)、聚醚、F、Cl、Br、I、CN、視情況經取代之苯基、或視情況經取代之萘基；「A」係硼、鎂、磷、銻、SO₃ 或 CO₂；X 係 F、Cl、Br、I 或 CN；n 係 0 至 6；且 m 係 ≤ 6-n；其中該組合物進一步視情況包含至少一種不同於 (i) 之基質材料。在一個實施例中，n 係 0 至 6。在一個實施例

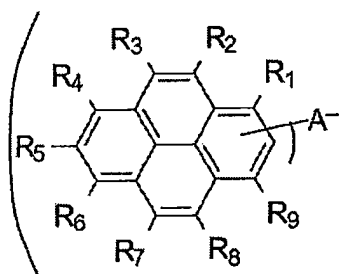
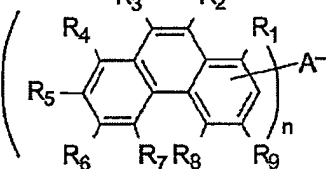
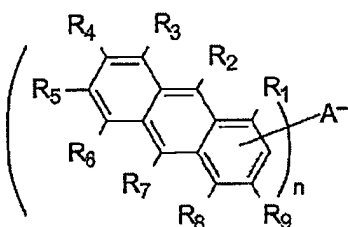
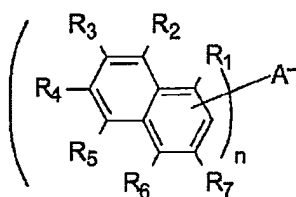
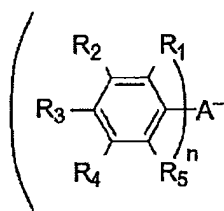
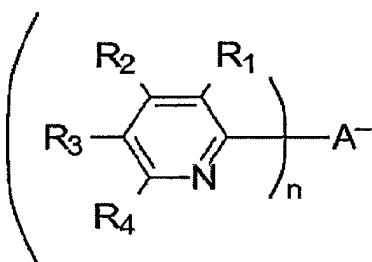
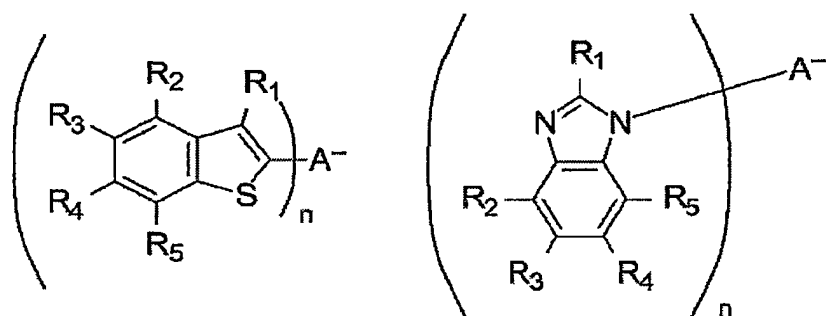
中，亦存在基質材料。

另一實施例提供包含至少一種固體粉末之組合物，其中該固體粉末包含以下物質之反應產物：(i)至少一種電洞傳輸材料、及(ii)至少一種四(鹵代芳基)硼酸銀摻雜物。在一個實施例中，亦存在基質材料。

可自該等組合物製備油墨組合物及裝置。

一個實施例提供(例如)包含以下之裝置：至少一個陰極、至少一個陽極、至少一個佈置於該陰極與陽極之間之光發射層、至少一個佈置於該光發射層與該陽極之間之電洞注入層，其中該電洞注入層包含組合物，其包含：(i)至少一種共軛聚合物，其中該共軛聚合物係3-取代之烷氧基聚噻吩或3,4-取代之二烷氧基聚噻吩；(ii)視情況，至少一種不同於(i)之基質材料；及(iii)聚合物(i)之至少一種摻雜物，其中該摻雜物不實質上摻雜可選基質材料(ii)，且該摻雜物包含離子化合物；其中該離子化合物之陽離子係金、鉬、銻、鐵、銀或其組合；且該離子化合物之陰離子係由以下結構中之至少一者代表：



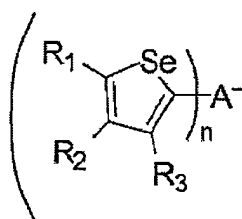
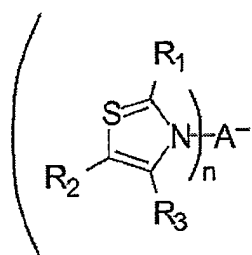
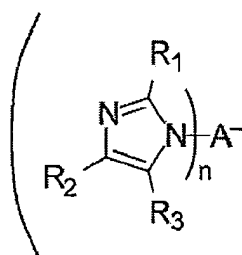
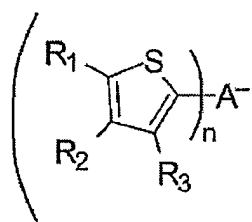


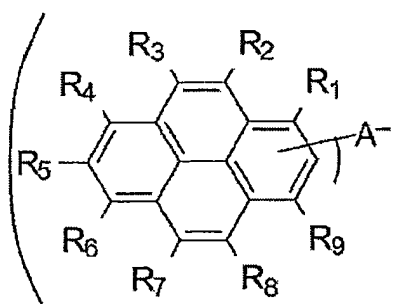
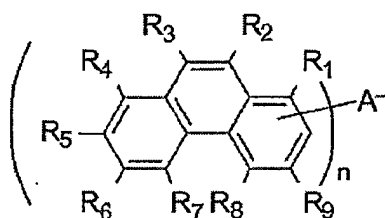
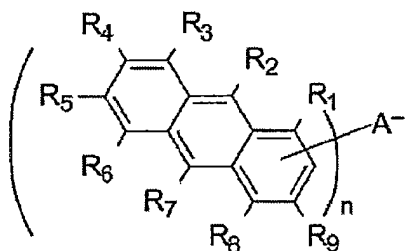
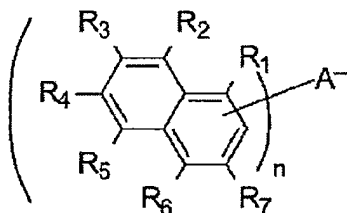
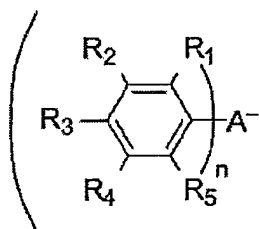
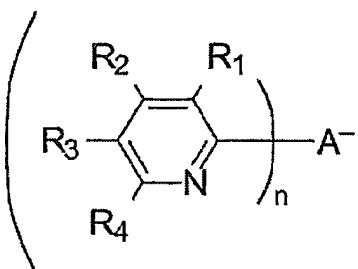
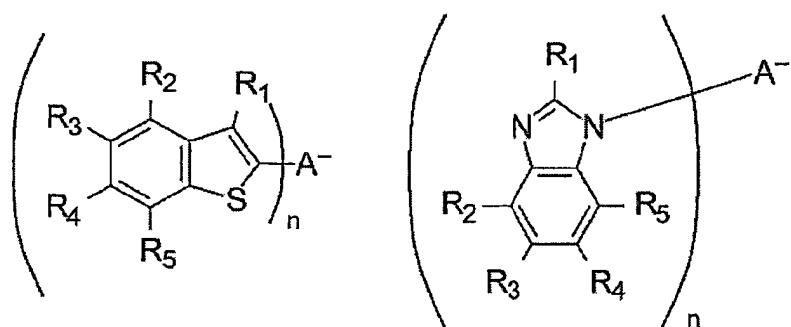
其中 R_1 至 R_9 中之每一者獨立地為H、烷基、全氟烷基(C1-C10)、聚醚、F、Cl、Br、I、CN、視情況經取代之苯基或視情況經取代之萘基；「A」係硼、鎂、磷或銻；且n係1至

6。

另一實施例提供(例如)包含以下之裝置：至少一個陰極、至少一個陽極、至少一個佈置於該陰極與陽極之間之光發射層、至少一個佈置於該光發射層與該陽極之間之電洞注入層，其中該電洞注入層包含組合物，其包含：(i)至少一種共軛聚合物；(ii)視情況至少一種不同於(i)之基質材料；及(iii)聚合物(i)之至少一種摻雜物，其中該摻雜物不實質上摻雜可選基質材料(ii)，且該摻雜物提高HIL層之熱穩定性。

此外，另一實施例提供包含以下之組合物：(i)至少一種共軛聚合物，其中該共軛聚合物係3-取代之烷氧基聚噻吩或3,4-取代之二烷氧基聚噻吩；(ii)視情況至少一種不同於(i)之基質材料；及(iii)聚合物(i)之至少一種摻雜物，其中該摻雜物不實質上摻雜可選基質材料(ii)，且該摻雜物包含離子化合物；及(iv)至少一種溶劑；其中該離子化合物之陽離子係金、鉬、鋇、鐵或銀；且該離子化合物之陰離子係至少一種由以下所代表之有機結構：

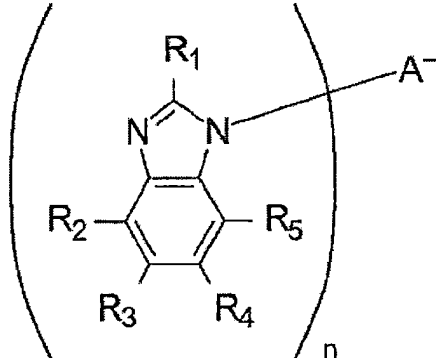
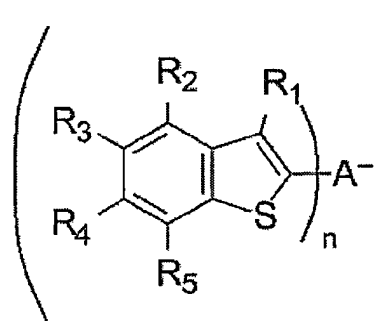
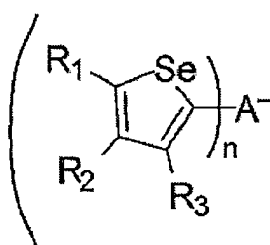
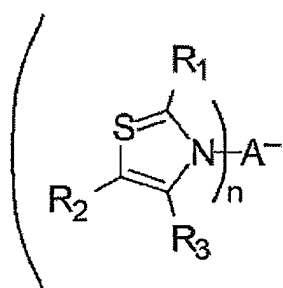
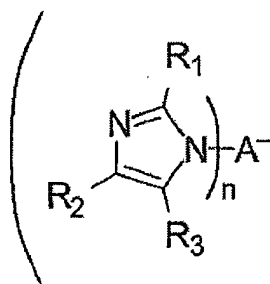
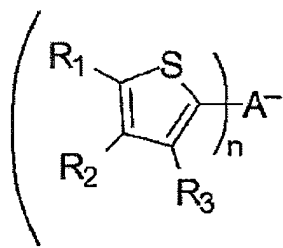


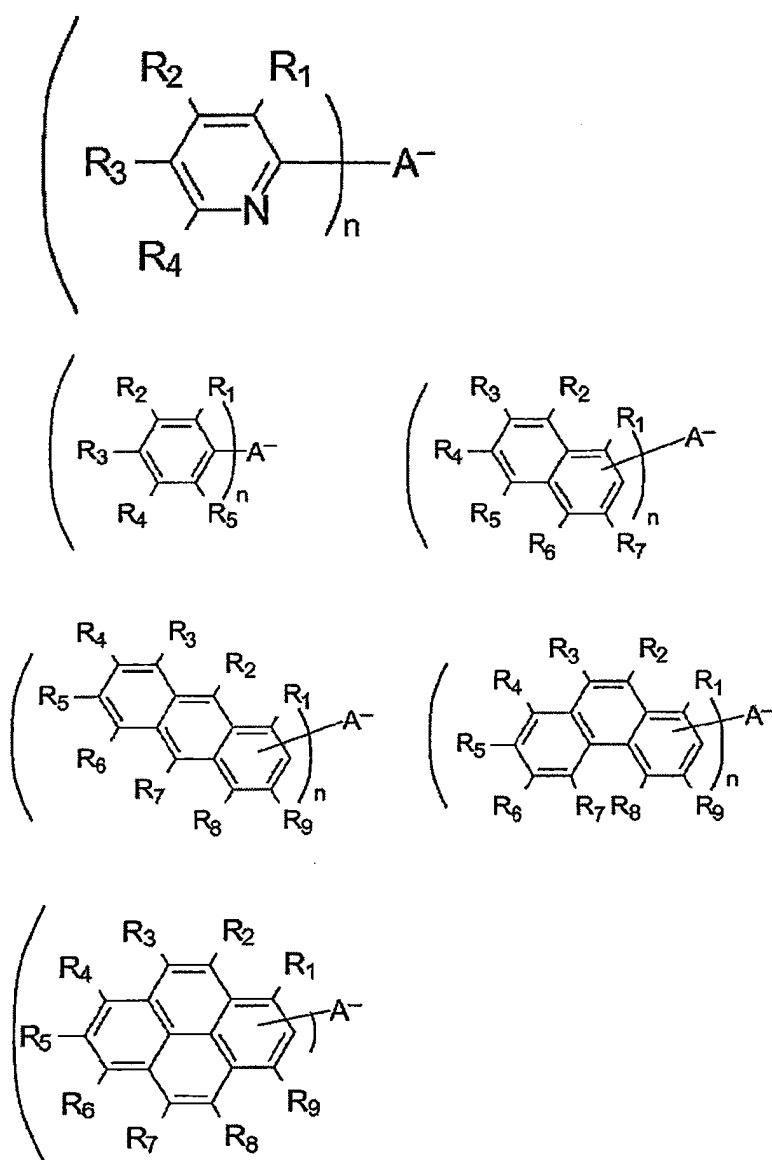


其中 R_1 至 R_9 中之每一者獨立地為H、烷基、全氟烷基(C1-C10)、聚醚、F、Cl、Br、I、CN、視情況經取代之苯基或視情況經取代之萘基；「A」係硼、鎵、磷或銻；且n係1至

6。

另一實施例係包含以下之組合物：(i)至少一種共軛聚合物，其中該共軛聚合物係3-取代之烷氧基聚噻吩或3,4-取代之二烷氧基聚噻吩；(ii)視情況至少一種不同於(i)之基質材料；及(iii)聚合物(i)之至少一種摻雜物，其中該摻雜物不實質上摻雜可選基質材料(ii)，且該摻雜物包含離子化合物；且其中該離子化合物之陽離子係金、鉬、銻、鐵或銀；且該離子化合物之陰離子係至少一種由以下代表之有機結構：





其中R₁至R₉中之每一者獨立地為H、烷基、全氟烷基(C1-C10)、聚醚、F、Cl、Br、I、CN、視情況經取代之苯基或視情況經取代之萘基；「A」係硼、鎂、磷或銻；且n係1至6。

此外，一個實施例提供(例如)包含以下之裝置：至少一個陰極、至少一個陽極、至少一個佈置於該陰極與陽極之間之光發射層、至少一個佈置於該光發射層與該陽極之間之電洞注入層(HIL)，其中該電洞注入層包含組合物，其包含：(i)至少一種共軛聚合物，其中該共軛聚合物係3-取

代之烷氧基聚噻吩或3,4-取代之二烷氧基聚噻吩；(ii)視情況至少一種不同於(i)之基質材料；及(iii)聚合物(i)之至少一種摻雜物，其中該摻雜物不實質上摻雜該可選基質材料(ii)，且該摻雜物包含離子化合物，包括(例如)本文所述離子化合物組合物。在另一實施例中，HIL層不包含碘鎔鹽。

另一實施例提供(例如)包含至少一個HIL之裝置，該至少一個HIL包含至少一種經至少四(五氟苯基)硼酸銀(陰離子：TPFB)摻雜之聚(3,4-二烷氧基噻吩)。另一實施例提供(例如)包含至少一個HIL之裝置，該至少一個HIL包含至少一種經至少四(五氟苯基)硼酸銀摻雜之聚(3-烷氧基噻吩)。

另一實施例提供(例如)包含以下之組合物：(i)至少一種共軛聚合物，其中該共軛聚合物係3-取代之烷氧基聚噻吩或3,4-取代之二烷氧基聚噻吩；(ii)至少一種不同於(i)之基質材料；及(iii)聚合物(i)之至少一種摻雜物，其中該摻雜物不實質上摻雜基質材料(ii)，且該摻雜物包含離子化合物；及(iv)至少一種溶劑。在另一實施例中，該至少一種溶劑可為可選的。在另一實施例中，該至少一種摻雜物不包含碘鎔鹽。

另一實施例提供(例如)包含至少一種經至少四(五氟苯基)硼酸銀摻雜之聚(3,4-二烷氧基噻吩)之組合物。另一實施例提供(例如)包含至少一種經至少四(五氟苯基)硼酸銀摻雜之聚(3-烷氧基噻吩)之組合物。

其他實施例提供經塗佈基板。該基板可為撓性基板(例如聚合物)或剛性基板(例如玻璃)。

其他實施例提供藉由複分解反應製作摻雜物(包括(例如)四五氟苯基硼酸銀)之方法。

本文所述至少一個實施例之至少一個優勢包括改良有機電子裝置(例如 OLED、PHOLED 或 OPV 裝置)之操作穩定性(包括例如長期穩定性)及總體延長的壽命。具體而言，與使用 PEDOT/PSS 對照相比，可實現改良。具體而言，可改良諸如電流密度及發光等性質。

至少一個實施例之至少一個額外優勢包括諸如以下等有機電子裝置之調配及構築具有更大撓性：LED、OLED、PHOLED、OPV、電致變色裝置、金屬-金屬氧化物電容器、超級電容器、致動器或電晶體、印刷電路板之晶種層。具體而言，自本文所述組合物製得之膜在澆注及退火後可能難以經甲苯消除。具體而言，當期望澆注發射層之後續層時，可使用本文所述組合物。另外，甲苯或其他溶劑之難消除性可達成所有溶液處理裝置所必需之正交相容性，且可用於產生溶液處理裝置。

至少一個實施例之至少一個額外優勢包括在溶劑系統中摻雜可溶性共軛聚合物，同時維持自相同溶液處理其之能力。

至少一個實施例之至少一個額外優勢包括在溶液中摻雜聚噻吩，先前因其摻雜形式之有限溶解性而將其排除。

至少一些本文所述實施例之另一益處係形成厚層之能

力，該等厚層允許平坦化下伏透明導電氧化物，同時維持總體透明度。

至少一些本文所述實施例之另一益處包括經改良熱穩定性，例如經改良熱致變色或經改良不熱致變色。

至少一些本文所述實施例之另一益處包括使摻雜期間自由基之產生最小化或將其消除，該自由基產生原本會導致造成降格之不期望副反應。

至少一些本文所述實施例之另一益處包括產生不含非揮發性殘餘物之純摻雜共軛聚合物。

此外，至少一些實施例之另一益處可為可達成更佳摻雜物製劑及更穩定摻雜物。

【實施方式】

介紹

本文所引用之全部參考文獻皆以全文引用之方式併入本文中。

2009年4月10日申請之美國專利公開案2009/0256117(受讓者：Plextronics公司)闡述一系列聚合物、摻雜系統及裝置，且以引用方式併入本文中，包括其工作實例、圖式、共軛聚合物、摻雜物及申請專利範圍。

2009年12月18日申請之美國臨時申請案第61/287,977號闡述共軛聚合物、共聚物及摻雜物之其他有用實施例。

美國專利第7,569,159號闡述電洞注入層及電洞傳輸層及相關裝置。

美國公開案2008/0248313(2007年7月13日申請)闡述用於

電洞注入層及電洞傳輸層及相關裝置中之磺化材料。

美國專利公開案 2006/0078761 及 2006/0076050 (2005 年 9 月 26 日申請) 闡述用於電致發光及光電伏打裝置中之共軛聚合物。

用於有機電子裝置中之共軛聚合物亦闡述於(例如)以下專利中：WO 2009/152,165 (2009 年 12 月 17 日公開)；WO 2009/111,675 (2009 年 9 月 11 日公開)；WO 2009/111,339 (2009 年 9 月 11 日公開)。

OLED 顯示器及材料闡述於(例如) *Organic Light-Emitting Materials and Devices*, Li 及 Meng (編輯) 2006 中。

有機材料及/或摻雜物之其他實例包括：EP 1725079；US 2007/0207341；WO 2009/102027；WO 2009/158069；美國專利第 5,853,906 號；美國專利第 5,999,780 號；及 Nielsen 等人，J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 9734-9746。

在溶液中摻雜共軛聚合物(例如聚噻吩)通常因其摻雜形式之有限溶解性而將其排除。一種溶液係使用包含共軛聚合物及金屬鹽摻雜物之組合物，其中發生自聚合物至金屬鹽之自發電子轉移。結果係摻雜共軛聚合物(例如呈氧化形式之聚合物)或 p 型共軛聚合物與締合陰離子及游離金屬。此一系統可顯示經提高熱致變色穩定性。儘管不受限於任一特定理論，但呈摻雜形式之共軛聚合物隨溫度而變化之色彩中性程度似乎取決於銀鹽之陰離子部分。舉例而言，包括四(五氟苯基)硼酸根陰離子在內之本文所述實施例顯示較諸如四氟硼酸根、六氟磷酸根、雙(三氟甲烷磺

鹽亞胺)根等其他陰離子顯著改良。

諸如高價碘鎘、銻或氧鎘鹽等習用有機氧化劑對於共軛聚合物之摻雜而言係不合意的，此乃因其可產生自由基反應物質，此可導致不期望之副反應及降格。使用本文所述至少一個實施例之摻雜物僅生成良性0價銀，其可經由簡單過濾或螯合過程來去除。另外，本文所述至少一個實施例之摻雜物係非質子的且無需額外酸來起始共軛聚合物之摻雜。

用諸如六氯銻酸叁(4-溴苯基)銻等銻基鹽摻雜共軛聚合物(如(例如)Kido等人，*Polymers for Advanced Technologies*, 2002, 13(8), 601中所述)提供具有非揮發性殘餘物(例如三(4-溴苯基)胺)之聚合物，該等摻雜物可影響HIL之性能。該等非揮發性殘餘物保留於自摻雜共軛聚合物形成之膜中。然而，使用本文所述至少一個實施例之摻雜物來摻雜共軛聚合物可提供不含非揮發性殘餘物之純摻雜共軛聚合物。

電洞傳輸材料

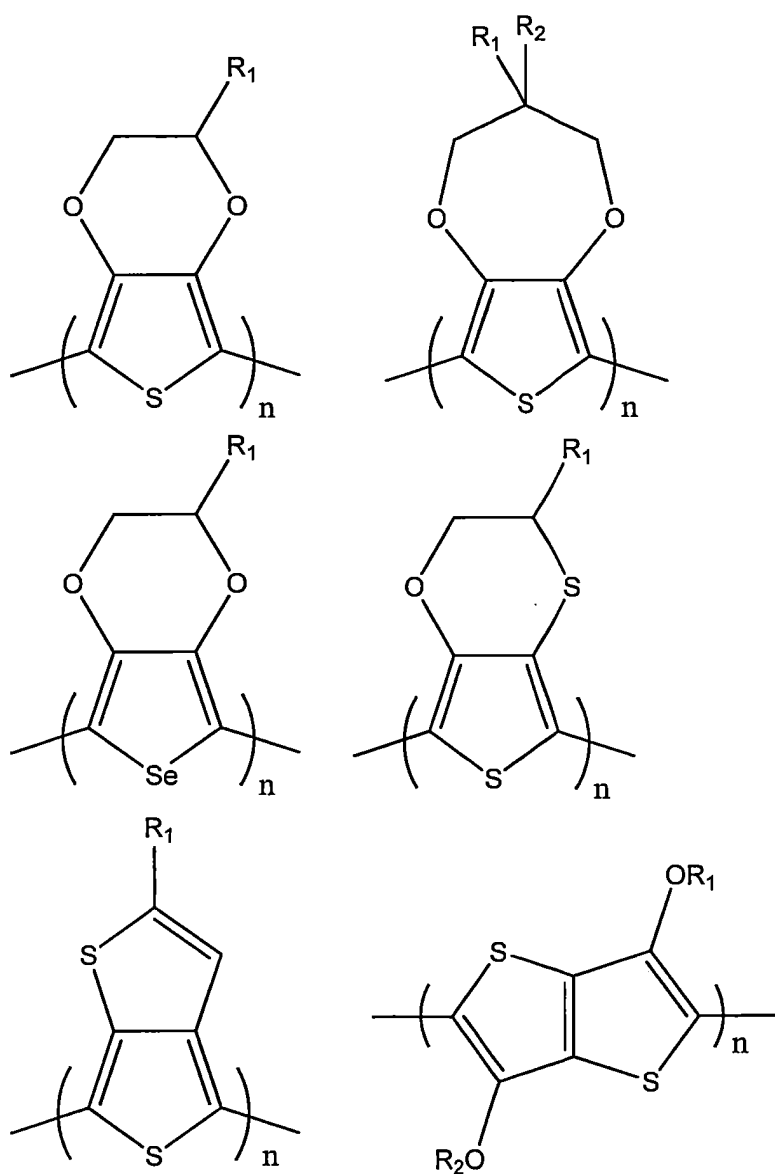
電洞傳輸材料為業內已知且可自市面購得。其可為(例如)低分子量材料或高分子量材料。其可為共軛聚合物。舉例而言，電洞傳輸材料可為線性共軛聚合物、共軛聚合物刷、在主鏈或側鏈中包含電洞傳輸部分之聚合物及可交聯及不交聯小分子。可將本文所述及所闡釋之結構納入聚合物骨架或側鏈中。

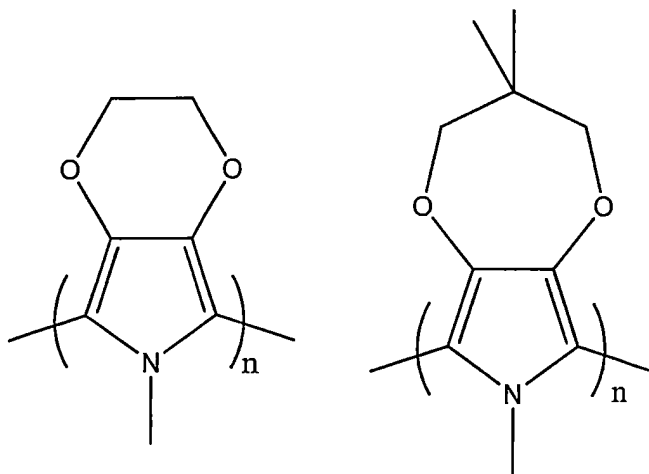
電洞傳輸及/或共軛聚合物之實例包括(例如)聚噻吩、聚

吡咯、聚呋喃、聚哌吩、聚噻吩、聚苯胺、聚芳基胺及聚伸芳基(例如，聚伸苯基、聚伸苯基伸乙烯基及聚蒽)。

數量平均分子量可為(例如)約1,000至約500,000、或約5,000至約100,000或約10,000至約50,000。

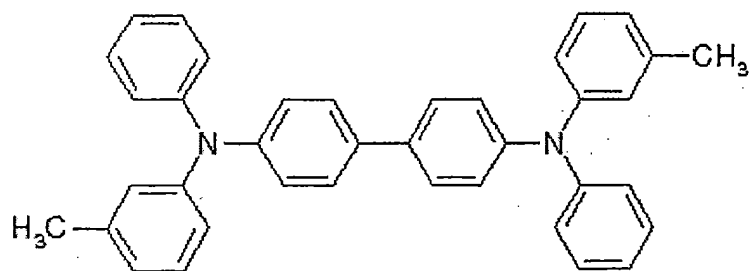
電洞傳輸材料之一些實例聚合包括：



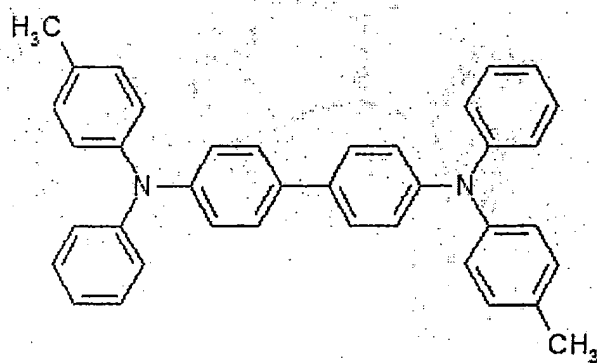


在上述結構中，基團 R1 及 R2 可彼此獨立地為已知側基，包括(例如)視情況經取代之 C1-C25 基團或 C2-C10 基團，包括烷基、烷氧基及聚醚基團。基團 R1 及 R2 之其他說明提供於下文中。該等基團可為吸電子基團或釋電子基團。其亦可為氫。側基可提供溶解性，n 之值可為(例如)5-10,000 或 10-5,000 或 20-1,000。

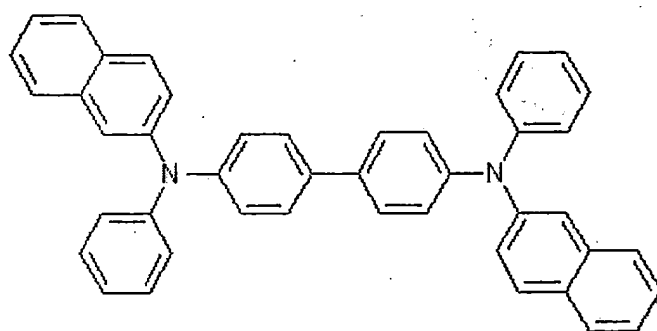
電洞傳輸材料之額外實例包括：



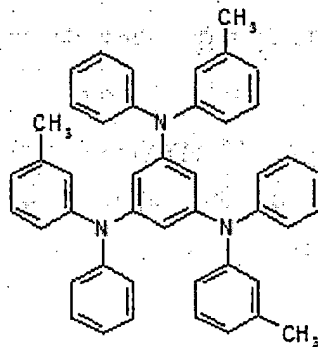
ADS01HTM



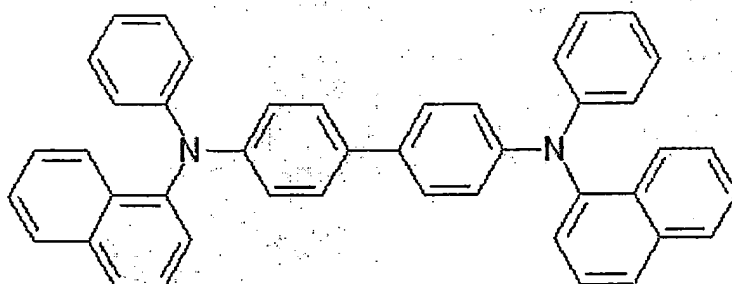
ADS02HTM



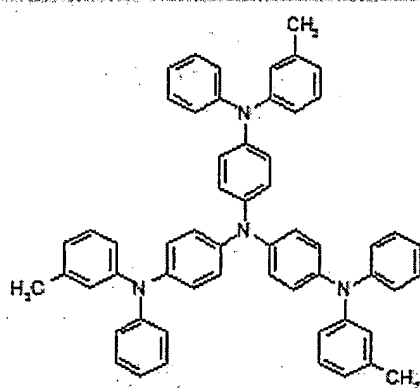
ADS03HTM



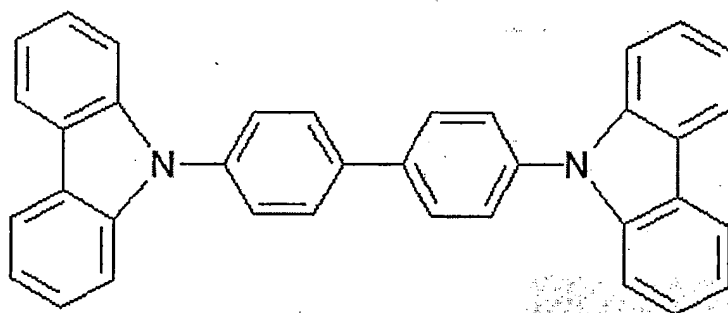
ADS04HTM



ADS05HTM

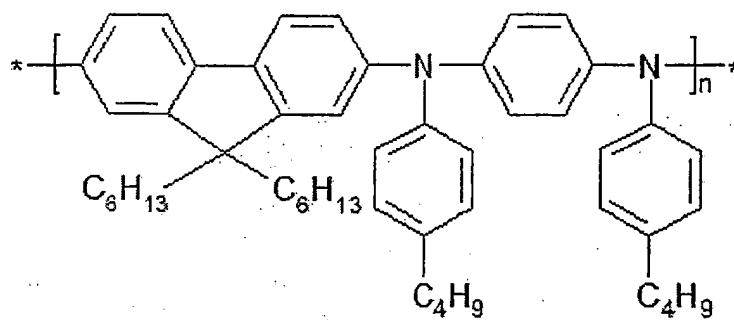


ADS09HTM

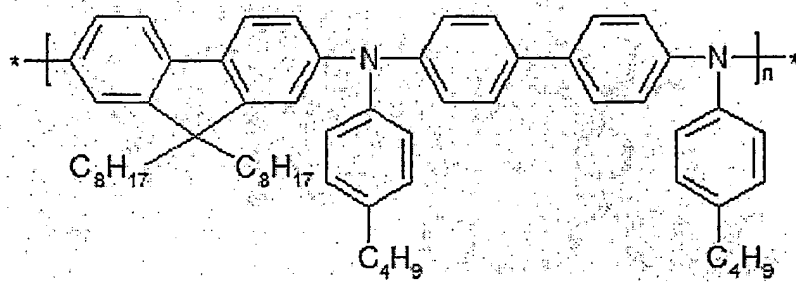


ADS12HTM

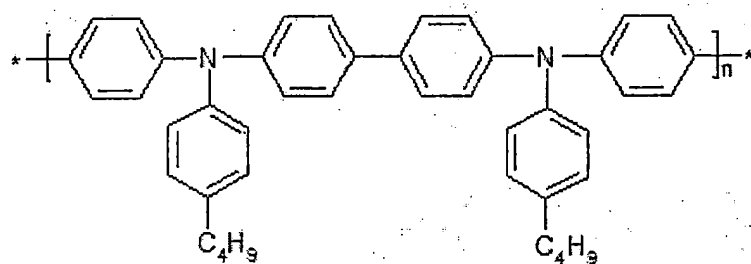
電洞傳輸聚合物



ADS250BE



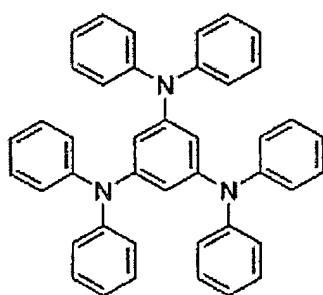
ADS251BE



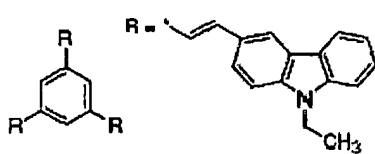
ADS254BE

(當前可自 American dye Source 公司購得)。

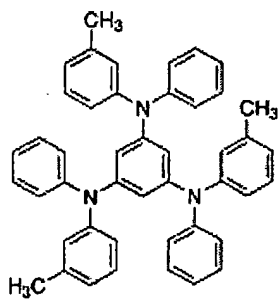
其他實例包括：



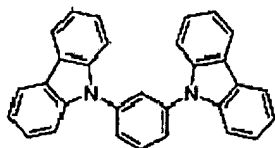
1,3,5-叁(二苯基氨基)苯



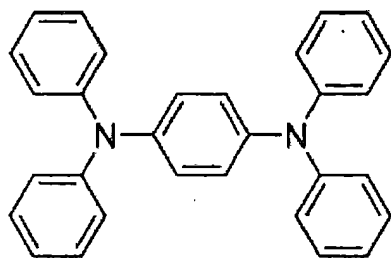
1,3,5-叁(2-(9-乙基咔唑基-3)伸乙基)苯



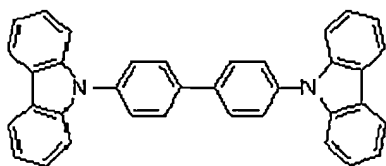
1,3,5-叁[(3-甲基苯基)苯基氨基]苯



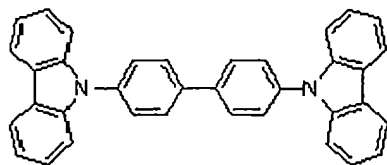
1,3-雙(*N*-咔唑基)苯



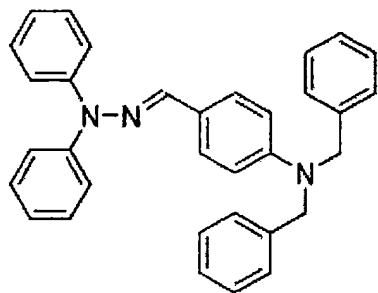
1,4-雙(二苯基氨基)苯



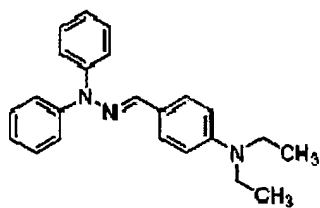
4,4'-雙(*N*-咔唑基)-1,1'-聯苯



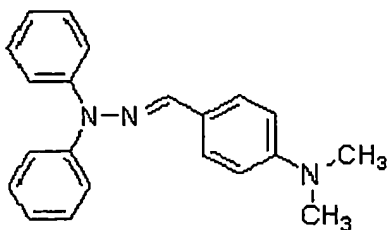
4,4'-雙(*N*-咔唑基)-1,1'-聯苯



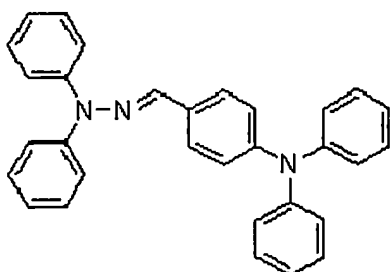
4-(二苄基氨基)苯甲醛-*N,N*-二苯基腙



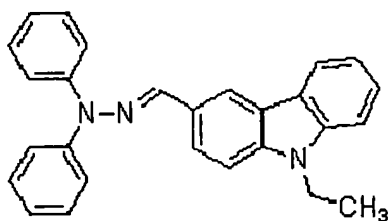
4-(二乙基氨基)苯甲醛二苯基腙



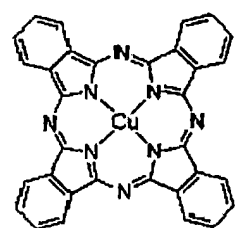
4-(二甲基氨基)苯甲醛二苯基腙



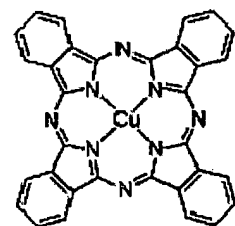
4-(二苯基氨基)苯甲醛二苯基腙



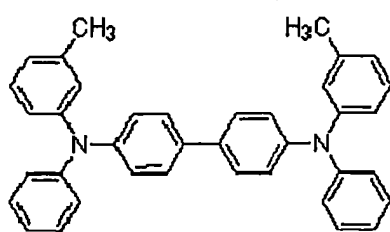
9-乙基-3-咪唑苯甲醛二苯基腙



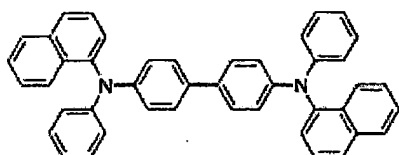
酞菁銅(II)



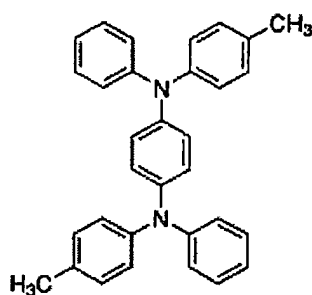
酞菁銅(II)



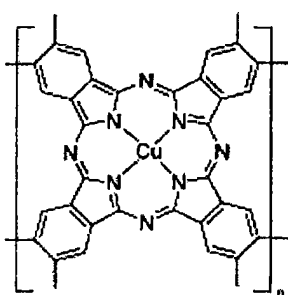
N,N'-雙(3-甲基苯基)-*N,N'*-二苯基聯苯胺



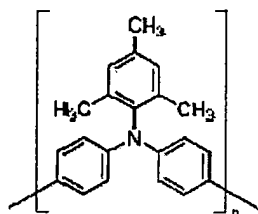
N,N'-二-[(1-苯基)-*N,N'*-二苯基]-1,1'-聯
苯基)-4,4'-二胺



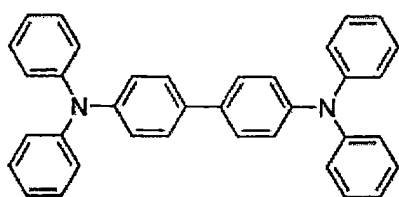
N,N'-二苯基-*N,N'*-二-對-甲苯基苯-1,4-
二胺



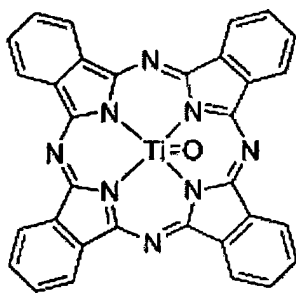
聚(酞菁銅)



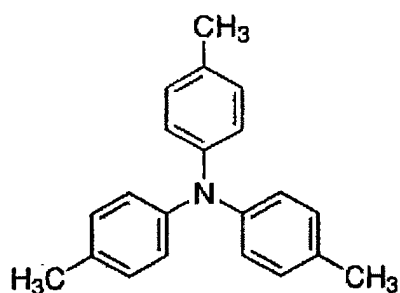
聚[雙(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺]



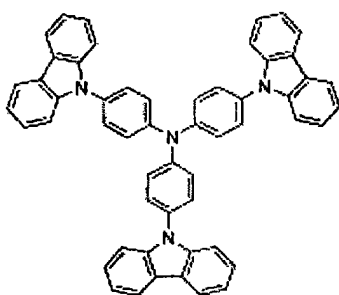
四-*N*-苯基聯苯胺



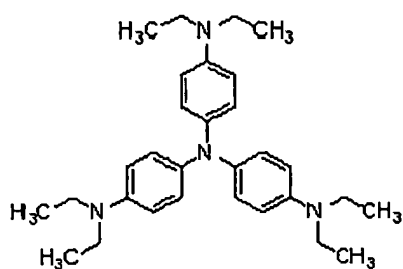
氧鈦酞菁染料內含物



三-對-甲苯基胺



叁(4-呋唑基-9-基苯基)胺



叁[4-(二乙基胺基)苯基]胺

(自 Sigma-Aldrich 購得)。

電洞傳輸材料亦闡述於(例如)2010年11月18日公開之美國專利公開案 2010/0292399；2010年5月6日公開之美國專利公開案 2010/010900；及2010年5月6日公開之美國專利公開案 2010/0108954 中。

電洞傳輸材料之一個實例係聚(9,9-二辛基芴-共-N-(4-丁基苯基)二苯基胺)(TFB)。

共軛聚合物

電洞傳輸材料之一具體實例係共軛聚合物，且組合物可包含至少一種共軛聚合物。共軛聚合物(包括其在有機電子裝置中之用途)為業內已知。例如，參見 Friend, 「Polymer LEDs,」 *Physics World*, 1992年11月，5, 11, 42-46；例如，參見 Kraft 等人，「Electroluminescent Conjugated Polymers-Seeing Polymers in a New Light,」 *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 402-428。另外，導電或共軛聚合物闡述於 *The Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley, 1990，第298至300頁中，其包括聚乙炔、聚(對伸苯基)、聚(對苯硫醚)、聚吡咯及聚噻吩，包括該等聚合物及該等聚合物系統中之衍生物之家族，該文獻之全部內容以引用方式併入本文中。此參考文獻亦闡述聚合物之摻合及共聚，包括嵌段共聚物形成。

共軛聚合物可為包括聚噻吩在內之任一共軛聚合物，且可為均聚物、共聚物或嵌段共聚物。合成方法、摻雜及聚合物特徵(包括具有側基之立體規則聚噻吩)提供於(例如)頒予 McCullough 等人之美國專利第 6,602,974 號及頒予 McCullough 等人之第 6,166,172 號中，該等專利之全部內容以引用方式併入本文中。額外說明可參見 Richard D. McCullough 之文章「The Chemistry of Conducting Polythiophenes」(*Adv. Mater.* 1998, 10, 第2期，第93至

116頁)及其中所引用的參考文獻中，其全部內容以引用方式併入本文中。熟習此項技術者可使用之另一參考文獻係 *Handbook of Conducting Polymers*，第2版，1998，第9章，McCullough等人，「Regioregular, Head-to-Tail Coupled Poly(3-alkylthiophene) and its Derivatives」，第225至258頁，該文獻之全部內容以引用方式併入本文中。此參考文獻於第29章中亦闡述「Electroluminescence in Conjugated Polymers」(第823至846頁)，其全部內容以引用方式併入本文中。

聚噻吩進一步闡述於(例如)Roncali, J., *Chem. Rev.* 1992, 92, 711; Schopf等人，*Polythiophenes: Electrically Conductive Polymers*, Springer: Berlin, 1997中。例如，亦參見美國專利第4,737,557號及第4,909,959號。

聚合物半導體闡述於(例如)Katz等人之「Organic Transistor Semiconductors」*Accounts of Chemical Research*，第34卷，第5期，2001，第359頁(包括第365至367頁)中，其全部內容以引用方式併入本文中。

共軛聚合物可(例如)包括嵌段共聚物在內之共聚物。嵌段共聚物闡述於(例如)Noshay及 McGrath之 *Block Copolymers, Overview and Critical Survey*, Academic Press, 1977。舉例而言，此教材闡述A-B二嵌段共聚物(第5章)、A-B-A三嵌段共聚物(第6章)、及 $-(AB)_n$ -多嵌段共聚物(第7章)，在本發明中該等嵌段共聚物可形成嵌段共聚物類型之基礎。

包括聚噻吩在內之額外嵌段共聚物闡述於(例如)以下文獻中：Francois等人，*Synth. Met.* 1995, 69, 463-466，其全部內容以引用方式併入；Yang等人，*Macromolecules* 1993, 26, 1188-1190；Widawski等人之*Nature (London)*，第369卷，1994年6月2日，387-389；Jenekhe等人之*Science*, 279, 1998年3月20日，1903-1907；Wang等人，*J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 6855-6861；Li等人，*Macromolecules* 1999, 32, 3034-3044；Hempenius等人，*J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 2798-2804。

可用於使具有側鏈之導電聚合物溶解之取代基包括烷氧基及烷基(其包括(例如)C1至C25基團)、以及包括(例如)氧與氮之雜原子系統。具體而言，可使用具有至少三個碳原子、或至少五個碳原子之取代基。可使用混合取代基。該等取代基可為非極性、極性或官能性有機取代基。側基可稱為取代基R，其可為(例如)烷基、全鹵基烷基、乙烯基、乙炔基、烷氧基、芳氧基、乙烯氧基、硫代烷基、硫代芳基、羧游離基、硫代羧游離基，且視情況可經除氫以外的原子取代。

共軛聚合物可包含雜環單體重複單元，且雜環聚合物尤佳。尤佳系統係聚噻吩系統、立體規則聚噻吩系統、3-取代之聚噻吩系統及3,4-二取代之聚噻吩系統。在一些實施例中，共軛聚合物包含至少一種在3位或4位或二者處包含烷氧基取代基之聚噻吩。聚合物可自Plextronics公司(Pittsburgh, PA)獲得，其包括例如以聚噻吩為主之聚合物

(例如 PLEXCORE、Plexcoat 及相似材料)。

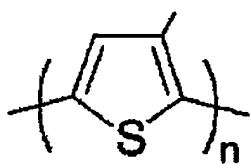
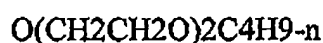
3-取代之聚噻吩

共軛聚合物及使用該聚合物之調配物及裝置之一個重要實例係 3-取代之聚噻吩。較佳地，3-取代之聚噻吩可為聚(3-烷氧基噻吩)。在本文所用聚(3-烷氧基噻吩)中，烷氧基側基經由氧原子鍵結至噻吩且在取代基中可存在額外原子，以使得該烷氧基可為(例如)聚醚。舉例而言，本文所用烷氧基可為(例如)甲氧基乙氧基乙氧基。

共軛聚合物可為立體隨機或立體規則材料。立體規則度可為(例如)約 0% 至 100%、或約 25% 至 99.9%、或約 50% 至 98%。

具體而言，共軛聚合物及使用該聚合物之調配物及裝置之另一重要實例係立體規則聚噻吩。較佳地，該聚噻吩之立體規則度可為(例如)至少約 85%、或至少約 95%、或至少約 98%。在一些實施例中，該立體規則度可為至少約 70%、或至少約 80%。在再一實施例中，立體規則聚噻吩具有至少約 90% 之立體規則度、或至少約 98% 之立體規則度。

聚(3-烷氧基噻吩)之一個實例可由以下代表：



3,4-二取代之聚噻吩

共軛聚合物及使用該聚合物之調配物及裝置之一個重要實例係3,4-二取代之聚噻吩。較佳地，3,4-二取代之聚噻吩可為聚(3,4-二烷氧基噻吩)，其中如上文所述，烷氧基側基可包含複數個雜原子，且聚(3,4-二烷氧基噻吩)可為(例如)聚(3,4-二聚醚)-噻吩。聚醚係具有一個以上醚基之分子。烷氧基及聚醚側基可向聚合物骨架鏈供給電子。

3,4-二取代之聚噻吩可具有對稱單體重複單元。通常，3,4-二取代之聚噻吩包含3,4-取代之噻吩作為重複單元，其中氧原子直接附接至二取代之噻吩之3-及4-位且該重複單元經由2-及5-位聚合。取代基可用於溶解具有側鏈之3,4-取代之噻吩，該等側鏈可包括烷氧基及聚醚，包括(例如)直鏈或具支鏈碳鏈，例如，C1至C25基團，其中該等鏈中之1個、2個、3個、4個、5個或6個碳原子可由雜原子(例如氧及/或氮)代替。

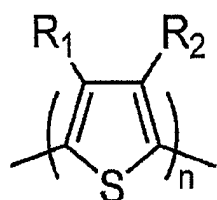
共軛聚合物可藉由使(例如)以下單體單元聚合來製備：2,5-二溴-3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩或2,5-二溴-3,4-雙(2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基)噻吩；2,5-二溴-3,4-雙(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)噻吩；2,5-二溴-3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩；2,5-二溴-3,4-雙(2-(2-丁氧基丁氧基)丁氧基)噻吩；及2,5-二溴-3,4-雙(2-(2-甲氧基甲氧基)甲氧基)噻吩。

任何已知聚合方法皆可用來獲得3,4-二取代之聚噻吩。通常，聚合物本身可藉由使用鎳觸媒使二烷氧基噻吩或二聚醚噻吩之2,5-二溴衍生物進行GRIM聚合來獲得。

對稱單體之 GRIM 聚合闡述於(例如)Campos 等人，
Photovoltaic Activity of a PolyProDOT Derivative in a Bulk Heterojunction Solar Cell, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2006年8月中。

共軛聚合物可為3,4-二取代之聚噻吩，例如聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)-2,5-二基、聚(3,4-雙(2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)-2,5-二基；聚(3,4-雙(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)-2,5-二基；聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)-2,5-二基；聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基丁氧基)噻吩)-2,5-二基；及聚(3,4-雙(2-(2-甲氧基甲氧基)噻吩)-2,5-二基。

通常，共軛聚合物可為由以下代表之3,4-二取代之聚噻吩：



其中R₁可獨立地為視情況經取代之烷氧基或烷氧基雜原子基團，例如，烷氧基烷氧基烷氧基部分，且R₂可獨立地為視情況經取代之烷氧基烷氧基雜原子基團，例如，烷氧基烷氧基烷氧基部分；或

其中R₁可獨立地為視情況經取代之烷基及視情況經取代之芳氧基，且R₂可獨立地為視情況經取代之烷基及視情況經取代之芳氧基。可選取代之取代基之實例包括羥基、苯

基及額外視情況經取代之烷氧基。該等烷氧基可進而視情況經羥基、苯基、或烷氧基取代；或

其中 R_1 可獨立地為視情況經取代之環氧烷，且 R_2 可獨立地為視情況經取代之環氧烷。取代基可為(例如)羥基、苯基或烷氧基；或

其中 R_1 可獨立地為視情況經取代之環氧乙烷或視情況經取代之環氧丙烷或其他低碳伸烷氧基單元，且 R_2 可獨立地為視情況經取代之環氧乙烷或視情況經取代之環氧丙烷或其他低碳伸烷氧基單元。取代基可為(例如)羥基、苯基或烷氧基；或

其中 R_1 可獨立地為視情況經取代之伸烷基，例如亞甲基或伸乙基，其中取代基為(例如)視情況經取代之伸烷氧基，伸乙氧基或伸丙氧基；取代基可為(例如)羥基、苯基或烷氧基，且 R_2 可獨立地為視情況經取代之伸烷基，例如亞甲基或伸乙基，其中取代基為(例如)視情況經取代之伸烷氧基，例如伸乙氧基或伸丙氧基；取代基可為(例如)羥基、苯基或烷氧基。

另外，取代基 R_1 及 R_2 可藉由氧原子(如烷氧基或苯氧基)連接至噻吩，其中該取代基之特徵在於分別為相應的醇或酚。舉例而言，醇可為直鏈或具支鏈，且可具有C2-C20、或C4-C18、或C6-C14個碳原子。醇可為(例如)烷基醇、或乙二醇、或丙二醇、或二乙二醇、或二丙二醇、或三丙二醇。額外實例可為單乙二醇醚及乙酸酯、二乙二醇醚及乙酸酯、三乙二醇醚及乙酸酯及諸如此類。可經由氧原子連

接至噻吩環之醇之實例包括己基溶纖劑、Dowanol PnB、乙基卡必醇(ethyl carbitol)、Dowanol DPnB、苯基卡必醇、丁基溶纖劑、丁基卡必醇、Dowanol DPM、二異丁基甲醇、2-乙基己基醇、甲基異丁基甲醇、Dowanol Eph、Dowanol PnP、Dowanol PPh、丙基卡必醇、己基卡必醇、2-乙基己基卡必醇、Dowanol DPnP、Dowanol TPM、甲基卡必醇、Dowanol TPnB。該等商品名為業內所熟知。聚噻吩取代基(包括各種烷氧基及聚醚取代基)及調配物闡述於(例如)2007年7月13日申請之美國專利申請案11/826,394(美國公開案2008/0248313)中。

聚合度「n」不受特別限制，但可為(例如)2至500,000或5至100,000或10至10,000、或10至1,000、10至500、或10至100。在許多情形下，聚合物之數量平均分子量介於約5,000與100,000 g/mol之間。在一些實施例中，R可為單烷氧基、二烷氧基、三烷氧基或四烷氧基且共軛聚合物係聚(3,4-二烷氧基噻吩)或聚(3,4-二聚醚噻吩)。

側基之一實例係丁氧基乙氧基(乙氧基)且聚合物可為聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩-2,5-二基)。

可選基質材料

在至少一個實施例中，可將基質材料納入組合物中用以形成透明電洞注入層(HIL)或電洞傳輸層(HTL)。透光性係重要的，且在較高膜厚度下具有良好透射性尤其重要。舉例而言，可製備可透射約85%至約90%或更大(即，%T>85-90%)波長為約400-800 nm之光之HIL或HTL。

在一個實施例中，HIL層之厚度係(例如)約5 nm至約500 nm、或約5 nm至約150 nm、或約20 nm至約100 nm、或約20 nm至約60 nm。另一厚度範圍係(例如)約60 nm至約200 nm。

因此，本實施例之額外優勢可為形成具有中高厚度之實質上透明之HIL或HTL。厚HIL或HTL亦可用於消除半導體裝置之缺陷而不會不利地影響作業電壓。

在一些實施例中，組合物包含至少一種基質材料。基質材料可為較低或較高分子量材料。基質材料可為(例如)不同於共軛聚合物之合成聚合物。例如，參見2006年8月10日公開之美國專利公開案第2006/0175582號。合成聚合物可包含(例如)碳骨架。在一些實施例中，合成聚合物具有至少一個聚合物側基，其包含氧原子或氮原子。合成聚合物可為路易斯鹼(Lewis base)。通常，合成聚合物包含碳骨架且玻璃轉化溫度大於25°C。合成聚合物亦可為玻璃轉化溫度等於或低於25°C且熔點大於25°C之半結晶或結晶聚合物。合成聚合物可包含酸性基團。另外，共軛聚合物可包含酸性基團。在一些實施例中，共軛聚合物與第二聚合物二者皆包含酸性基團。

可為第二聚合物之基質材料可為平坦化劑。基質材料或平坦化劑可包含(例如)聚合物或寡聚物，例如有機聚合物，例如聚(苯乙烯)或聚(苯乙烯)衍生物、聚(乙酸乙烯酯)或其衍生物、聚(乙二醇)或其衍生物、聚(乙烯-共-乙酸乙烯酯)、聚(吡咯啉酮)或其衍生物(例如，聚(1-乙烯基吡咯

啉酮-共-乙酸乙烯酯))、聚(乙烯基吡啶)或其衍生物、聚(甲基丙烯酸甲酯)或其衍生物、聚(丙烯酸丁酯)、聚(芳基醚酮)、聚(芳基砜)、聚(芳基醚砜)、聚(酯)或其衍生物、或其組合。

更通常而言，基質材料或平坦化劑可包含由諸如以下等單體構建之聚合物或寡聚物： $\text{CH}_2\text{CH Ar}$ (其中Ar=任何芳基或官能化芳基)、異氰酸酯、環氧乙烷、共軛二烯、 $\text{CH}_2\text{CHR}_1\text{R}$ (其中 R_1 =烷基、芳基、或烷基/芳基官能團且 $\text{R}=\text{H}$ 、烷基、Cl、Br、F、OH、酯、酸或醚)、內醯胺、內酯、矽氧烷、及ATRP大分子起始劑。平坦化劑亦可為聚合物，其包含視情況經取代之稠合芳香族環或視情況經取代之多環芳香族烴側基。另外，下文所述之電洞傳輸化合物亦可為平坦化劑。

在其他實施例中，基質材料或平坦化劑可包含(例如)至少一種半導體基質組份。半導體基質組份不同於上文所述共軛聚合物。半導體基質組份可為半導體小分子(例如電洞傳輸化合物)或通常包含重複單元之半導體聚合物，該等重複單元在主鏈及/或在側鏈中包含電洞傳輸單元。半導體基質組份可呈中性形式或可經摻雜，且通常可溶於諸如以下等有機溶劑中：甲苯、氯仿、THF、乙腈、環己酮、苯甲醚、氯苯、鄰-二氯苯、苯甲酸乙酯及其混合物。

適用作基質組份之半導體小分子、電洞傳輸材料及聚合物之實例闡述於Marks等人之標題為「Hole Transport

Layer Compositions and Related Diode Devices」之美國專利申請公開案第2005/0147846 A1號；及Mathai等人之2009年10月26日申請之美國專利申請案第12/605,768號中，其全部內容以引用方式併入本文中。

摻雜物

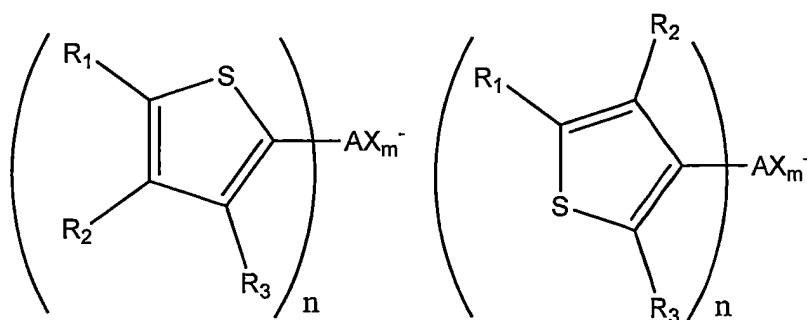
摻雜物為業內已知且可在摻雜反應中與共軛聚合物反應。摻雜物可為離子化合物。摻雜物可包含陽離子及陰離子。

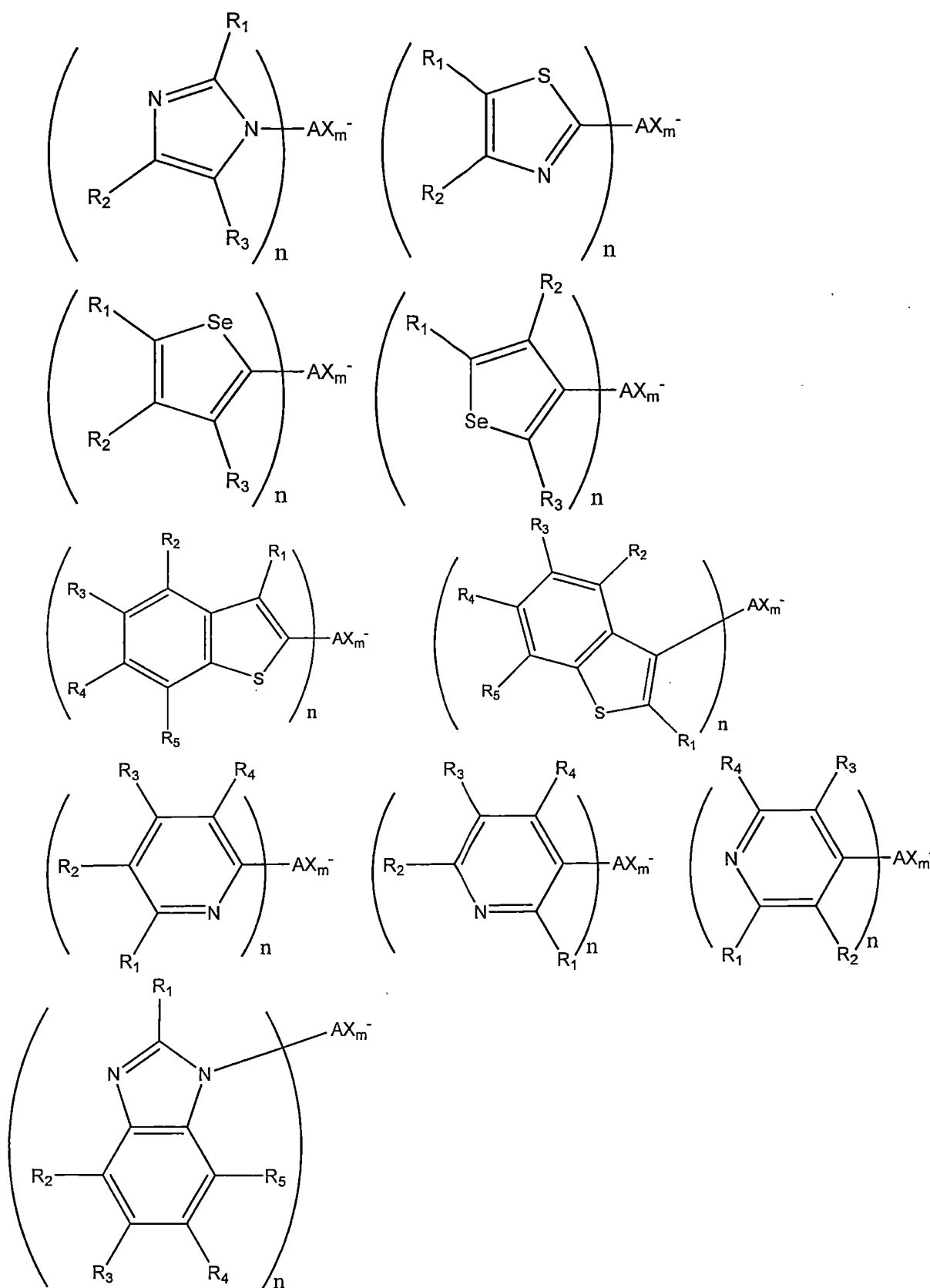
離子化合物之陽離子可為(例如)V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt或Au。

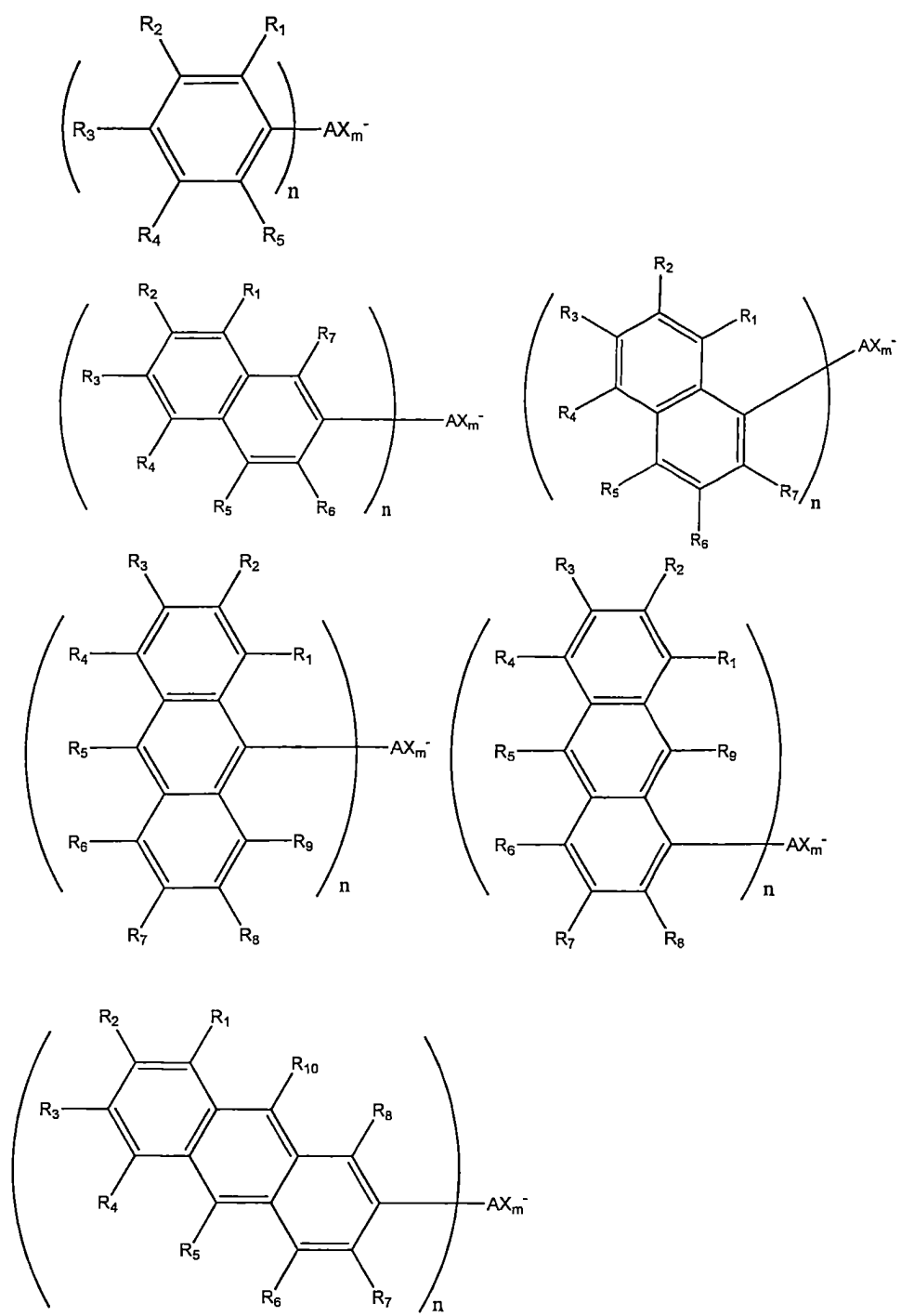
離子化合物之陽離子可(例如)金、鉬、銻、鐵及銀陽離子。

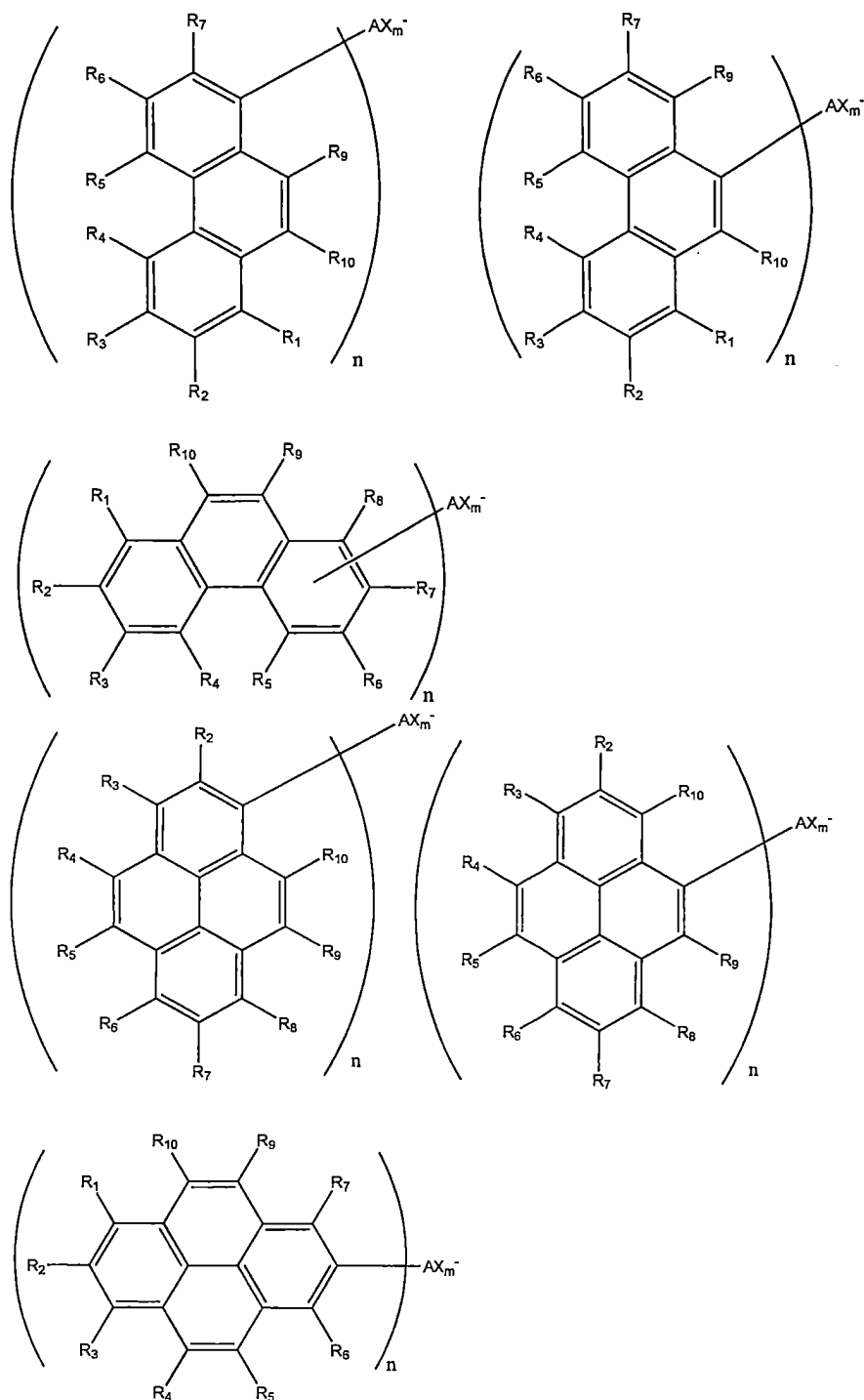
離子化合物之陰離子可為(例如)全芳香族或雜芳香族陰離子，包括(例如)視情況經取代之四芳基硼酸根、或鹵代四芳基硼酸根、或四五氟苯基硼酸根(TPFB)。

陰離子之實例包括由以下代表之結構：





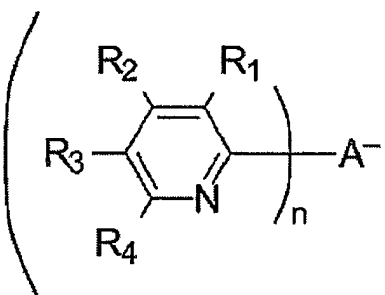
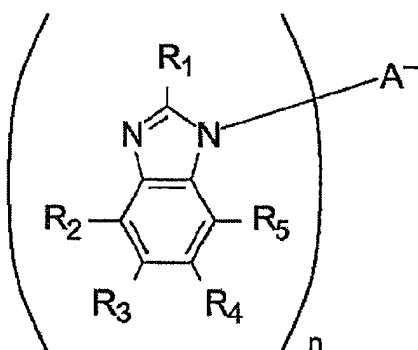
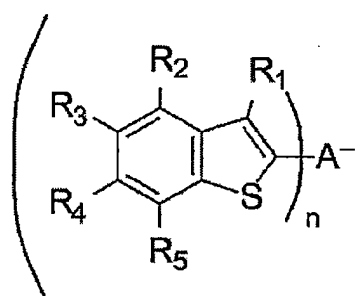
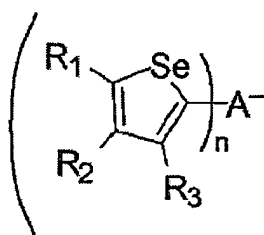
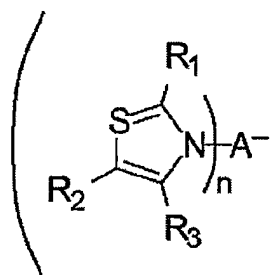
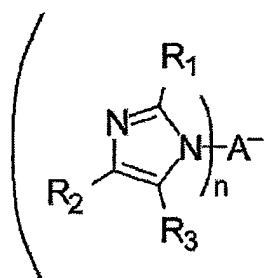
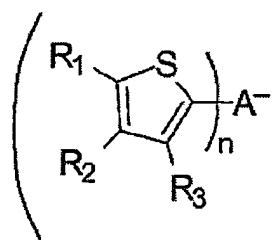


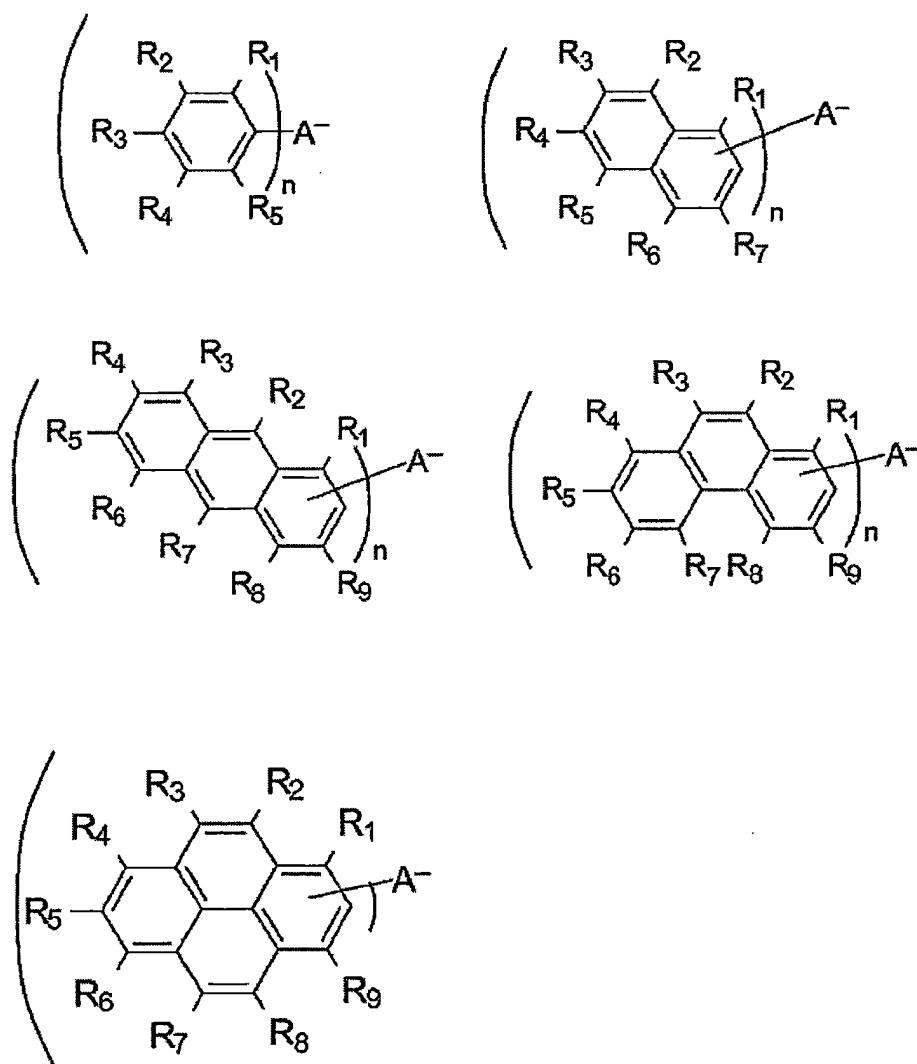


其中 R_1 至 R_{10} 中之每一者獨立地為 H、烷基、全氟烷基 (C1-C10)、聚醚、F、Cl、Br、I、CN、視情況經取代之苯基、或視情況經取代之萘基；「A」係硼、鎂、磷、銻、 SO_3 或 CO_2 ；X 係 F、Cl、Br、I 或 CN；n 係 0 至 6；且 m 係 $\leq 6-n$ 。在一個實施例中，n 可為 1 至 6。

在其他實施例中，陰離子可為由以下代表之結構中之至

少一者：





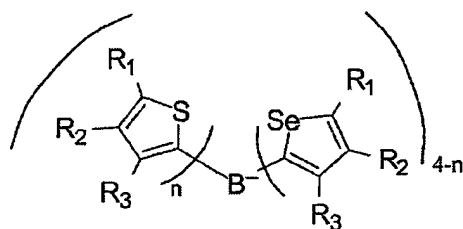
其中 R_1 至 R_9 可獨立地為 (例如) H、烷基、全氟烷基 (C1-C10)、聚醚、F、Cl、Br、I、CN、視情況經取代之苯基或視情況經取代之萘基；「A」可為硼、鎂、磷或銻；且 n 可為 $n=1$ 至 6。舉例而言：若 A 係硼或鎂，則 n 係 4；若 A 係磷或銻，則 n 係 6。

在額外實施例中，摻雜物可為磺酸鹽或羧酸鹽，包括烷基、芳基及雜芳基之磺酸鹽及羧酸鹽。舉例而言，除硼、鎂、磷或銻以外，上文 12 種結構中之 A 可為磺酸根或羧酸根基團。就該等 12 種結構之磺酸根及羧酸根實施例而言，

n之值可為1。

磺酸鹽及羧酸鹽摻雜物之實例包括苯甲酸鹽化合物、雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、七氟丁酸鹽、六氟銻酸鹽、六氟砷酸鹽、六氟磷酸鹽、四氟硼酸鹽、甲烷磺酸鹽、三氟甲烷磺酸鹽、對-甲苯磺酸鹽、五氟丙酸鹽、四氟硼酸鹽及/或三氟硼酸鹽。實例包括(2-硝基苯基)三氟硼酸鹽、苯并呋喃-5-三氟硼酸鹽、嘧啶-5-三氟硼酸鹽、吡啶-3-三氟硼酸鹽及2,5-二甲基噻吩-3-三氟硼酸鹽。

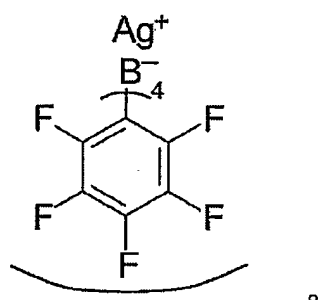
在其他實施例中，陰離子可包含一個以上之芳基。舉例而言，陰離子包含一個以上可由以下代表之芳基：



$n=1-3$

其中 R_1 至 R_3 可獨立地為 H、烷基、全氟烷基 (C1-C10)、聚醚、F、Cl、Br、I、CN、視情況經取代之苯基或視情況經取代之萘基；且 n 可為 $n=1$ 至 3。

在一個較佳實施例中，摻雜物包含四(五氟苯基)-硼酸銀，且由以下代表：



可將共軛聚合物與摻雜物混合。如業內已知，可在混合後進行反應。具體而言，可用摻雜物摻雜共軛聚合物。摻雜物可為(例如)將與(例如)共軛聚合物經受一或多個電子轉移反應，藉此產生摻雜共軛聚合物之材料。摻雜物可經選擇以提供適宜的平衡電荷之抗衡陰離子。舉例而言，摻雜物可經受自聚合物至陽離子-陰離子摻雜物(例如金屬鹽)之自發電子轉移，從而留下呈氧化形式之共軛聚合物與締合陰離子及游離金屬。例如，參見Lebedev等人，*Chem Mater.*, 1998, 10, 156-163。如本文所論述，共軛聚合物及摻雜物可指將反應以形成摻雜聚合物之組份。摻雜反應可為電荷轉移反應，其中生成電荷載流子，且該反應可為可逆或不可逆的。摻雜物為業內已知。例如，參見美國專利或公開案第 7,070,867 號、第 2005/0123793 號及第 2004/0113127。

陰離子 TPFB 為業內已知。例如，參見 Hijazi 等人，*European J. Inorganic Chemistry*, 2008, 18, 2892-2898；Ogawa 等人，*Organometallics*, 2005, 24(20), 4842- 4844；Kuprat 等人，*Organometallics*, 2010, 29(6), 1421-1427(表明 AgTPFB 之穩定性低於 LiTPFB)。TPFB 可與包括單價及二價陽離子在內之多種陽離子錯合，且亦可與極性及非極性配體(例如乙腈、二氯甲烷、乙醚、戊烷、苯或甲苯)配位或錯合。

在一個實施例中，摻雜物可為銀鹽，例如四(五氟苯基)硼酸銀。銀離子可經受至或自銀金屬及導電聚合物之電子

轉移。例如，參見Lebedev等人，Chem Mater., 1998, 10, 156-163。

在最終調配物中，組合物可與原始組份之組合完全不同(即，共軛聚合物及/或摻雜物在混合前可或可不以相同形式存在於最終組合物中)。

一些實施例允許自摻雜過程去除反應副產物。舉例而言，可藉由過濾去除諸如銀等金屬。

可自組合物排除諸如碘鎗鹽等陽離子及EP 1725079及/或US 2007/0207341中所述其他摻雜物陽離子。可排除諸如以下等陰離子：不完全為芳香族陽離子之陰離子，例如 $[BF_4]$ 、 $[PF_6]$ 及雙(三氟甲烷磺酸鹽亞胺)。

摻雜物之額外實施例包含在美國專利第7,785,740號(「Overcharge Protection for Electrochemical Salts」)中發現之化合物及鹽(包括陰離子)，該專利之全部內容以引用方式併入本文中。所述 M_aQ 過充保護鹽包含(作為Q)硼酸鹽及雜硼酸鹽簇，其中M係陽離子且a可為諸如1或2等整數。在額外實施例中，鹽之陰離子可表示為 $(B_{10}F_xZ_{10-x})^{2-}$ 及 $(B_{12}F_xZ_{12-x})^{2-}$ ，其中Z可代表H、Cl、Br或OR，其中R可為(例如)H、 C_{1-8} 烷基或氟烷基、或 C_{1-3} 烷基或氟烷基。x之值可為(例如)4-12、或7-12、或7-11。可使用鹽之混合物。

熱穩定性

膜層及包含膜層之裝置之熱穩定性係重要的。諸如銀鹽摻雜物(例如，四(五氟苯基)硼酸銀($AgTPFB$))等一些摻雜

物可提高熱穩定性。鋰鹽係不合意的，此乃因鋰會降低共軛聚合物之摻雜或不對其進行摻雜。鋰鹽之還原電位遠低於銀鹽。因此，在本實施例中，銀鹽(例如AgTPFB)係較佳的。

銀鹽之穩定性可端視處理方法而定。舉例而言，AgTPFB較佳係藉由使四(五氟苯基)-硼酸鋰(LiTPFB)與硝酸銀進行複分解且藉由在乙腈中溶解、隨後在水中沉澱來製備。不受特定理論限制，在此一複分解反應中，乙腈可與銀錯合，藉此改良其光解穩定性。

在一個態樣中，穩定性可視為光解穩定性或抗變色穩定性。可獲得藉由使LiTPFB複分解及在乙腈中溶解製備之穩定AgTPFB，其呈在環境條件下不改變色彩之白色粉末。另一方面，不使用乙腈製備之不穩定AgTPFB在24小時內開始褐變且持續如此。

在另一態樣中，穩定性可視為熱穩定性且可藉由熱重分析量測。如上文所述藉由使LiTPFB複分解及在乙腈中溶解、隨後在水中沉澱來製備穩定AgTPFB之6個例示性試樣(編號EX 1至EX 6)。亦製備LiTPFB之比較實例(編號CE-1)。如圖1中所示，試樣EX 1至EX 6在整個較寬溫度範圍內顯示較佳熱穩定性。舉例而言，EX 1至EX 6在0至150 T之整個溫度範圍內經歷重量小於約5%之變化。另一方面，試樣CE-1之熱穩定性較低，此乃因其在較低溫度下(例如在約25°C下)表現熱不穩定性特性。

因此，對於該等實施例之銀鹽摻雜物而言，鋰量可降低

至低於檢測限之程度。

溶劑系統

溶劑系統可適用於與裝置中之其他層(例如陽極或發光層)一起使用並處理。可使用水性及非水性溶劑系統。

可在現行溶劑系統中使用不同溶劑。通常，所用溶劑係非極性有機溶劑。更通常地，所用溶劑係非質子非極性溶劑。在至少一些實例中，使用非質子非極性溶劑可提供增加利用對質子敏感之發射體技術之裝置之壽命之額外益處。此等裝置之實例包括PHOLED。

本溶劑系統中所用常見溶劑包括(例如)芳香族溶劑。使用諸如四氫呋喃、氯仿或芳香族烴形式等溶劑。額外溶劑包括四氫呋喃(THF)、氯仿、烷化基苯、鹵代苯、NMP、DMF、DMAc、DMSO、甲基乙基酮、環己酮、氯仿、二氯甲烷、乙腈、丙酮、THF、二噁烷、二噁烷、乙酸乙酯、苯甲酸乙酯、碳酸二甲酯、碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、3-甲氧基丙腈、3-乙氧基丙腈或其組合。共軛聚合物通常在該等溶劑中高度可溶且高度可處理。

應環境順應性而言，可選擇一或多種非鹵化溶劑。可實質上或完全排除鹵化溶劑(例如，以總溶劑載劑體積計，以小於10%、或小於5%、或小於1%、或小於0.1%使用)。在衡量此等額外因素時，查閱諸如以下等參考文獻可有所幫助：Chereinisnoff, N.P, *Industrial Solvents Handbook*，第2版 (Marcel Dekker, New York, 2003)；Ash, M, *Handbook of Solvents*，第2版 (Syapse Information

Resources, 2003) ; Wypych, G., *Handbook of Solvents (Chemical)* (Noyes Publications, 2000) ; Hansen, C.M., Durkee, J.及Kontogeorgis, G, *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook* (Taylor and Francis, 2007) ; 以上所有參考文獻之全部內容皆以引用方式併入本文中。關於包含兩種或更多種溶劑之溶劑系統之選擇的更詳細論述，參見2008年8月20日申請之U.S. 61/090,464 (043419-0256)，其全部內容以引用方式併入本文中。

另一選擇為，選擇一種以上溶劑以在溶劑系統中使用可能有用。

亦可考慮其他溶劑，其可溶解共軛聚合物，溶脹共軛聚合物，或甚至用作聚合物之非溶劑。後者可以不同量包括在溶劑系統中以改進油墨性質，例如潤濕、黏性、形狀控制。

欲考慮之溶劑可包括醚(視情況經C1-C10烷基鏈取代)，例如苯甲醚、乙氧基苯、二甲氧基苯及乙二醇醚，例如：乙二醇二醚，例如1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、1,2-二丁氧基乙烷；二乙二醇二醚，例如二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚；丙二醇二醚，例如丙二醇二甲醚、丙二醇乙醚、丙二醇二丁醚；二丙二醇二醚，例如二丙二醇二甲醚、二丙二醇二乙醚、二丙二醇二丁醚；以及上文所提及乙二醇及丙二醇醚之更高碳類似物(三-及四-)。

可考慮又一些溶劑，例如乙二醇單醚乙酸酯及丙二醇單

醚乙酸酯，其中醚可選自(例如)：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、環己基。此外，上文列表之更高碳二醇醚類似物，例如二-、三-及四-者。實例包括(但不限於)丙二醇甲基醚乙酸酯、乙酸2-乙氧基乙酯、乙酸2-丁氧基乙酯。

再一些可能的溶劑包括脂肪族及芳香族酮，例如丙酮基丙酮、甲基異丁基酮、甲基異丁烯基酮、2-乙酮、2-戊酮、苯乙酮、乙基苯基酮、環己酮、環戊酮、甲基乙基酮。在一些實施例中，避免該等溶劑。在一些實施例中，避免在位於酮之 α 位之碳上具有質子之酮，例如環乙酮、甲基乙基酮及丙酮。

額外可能的溶劑包括N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮、二甲基亞砷、四亞甲基亞砷、乙腈、苄腈、碳酸乙二酯、碳酸丙二酯及諸如此類。

其他實例包括環醚，例如，四氫呋喃(THF)。可使用溶劑以使得可避免溶劑之聚合。另一實例係甲氧基丙腈。

較佳溶劑群係甲苯、二甲苯、四氫萘(tetralene)、均三甲苯、苯乙醚、4-甲基苯甲醚、苯甲醚、四氫呋喃、3-甲氧基丙腈、3-乙氧基丙腈、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、丙二醇甲基醚乙酸酯、1,2-二甲氧基乙烷、及二乙二醇二乙基醚及其組合。其他較佳溶劑組合展示於工作實例部分中。

一或多種溶劑可以不同比例使用來改良油墨特性，例如基板可潤濕性、溶劑之易去除性、黏性、表面張力及可噴

射性。

可將包含共軛聚合物、摻雜物及溶劑之組合物以膜形式澆注於基板上並使其退火，該基板視情況含有用於改良最終裝置之電子性質之電極或額外層。該等膜可能難以經有機溶劑消除，該有機溶劑可為在裝置製造期間用於隨後塗佈或沉澱層之油墨中之溶劑。該等膜可能難以經甲苯消除，該甲苯可為在裝置製造期間用於隨後塗佈或沉澱層之油墨中之溶劑。

在一個實施例中，HIL層經熱退火。在一個實施例中，HIL層在約25°C至約250°C之溫度下熱退火。在一個實施例中，HIL層在約25°C至約250°C之溫度及 10^{-6} 至760托之減壓下熱退火。在一個實施例中，HIL層在約90°C至約170°C之溫度下熱退火約5至約15分鐘。在一個實施例中，HIL層經加熱以去除溶劑。

膜形成可藉由業內已知方法實施，包括(例如)旋轉澆注、浸漬澆注、浸漬塗佈、縫模塗佈、噴墨印刷、凹版塗佈、刮刀塗佈及業內已知用於製造(例如)有機電子裝置之任何其他方法。

量

在一個實施例中，組合物包含介於約40重量%與75重量%間之共軛聚合物與介於約25重量%與55重量%間之摻雜物。在另一實施例中，組合物包含介於約50%與65%間之共軛聚合物與介於約35%與50%間之摻雜物。通常，共軛聚合物之重量量大於摻雜物之重量量。共軛聚合物可為任

一上文所述共軛聚合物。通常，重複單元係3-取代之聚噻吩或3,4-二取代之聚噻吩。通常，摻雜物可為含量約0.25至0.5 m/ru之銀鹽，例如四(五氟苯基)硼酸銀，其中m係鹽之莫耳量且ru係共軛聚合物重複單元之莫耳量。

在一些實施例中，組合物包含溶劑或溶劑載劑。通常，在包含溶劑或溶劑載劑之實施例中，組合物包含至少95 wt%溶劑或溶劑載劑，且組合物之特徵在於5 wt%或更小之固體百分數。

在一個實施例中，固體含量之量係約0.1 wt.%至100 wt.%，其中100 wt.%代表乾燥材料，例如乾燥粉末。在一個實施例中，固體含量係約0.3 wt.%至約10 wt.%。在另一實施例中，固體含量係約0.5 wt.%至約5 wt.%。

在一個實施例中，乾燥粉末係藉由去除溶劑來製備。結果可為乾燥或實質上乾燥材料，例如粉末。殘餘溶劑之量可為(例如)10 wt.%或更小、或5 wt.%或更小、或1 wt.%或更小。乾燥或實質上粉末可再分散或再溶於新溶劑系統中。

可控制可選基質材料之量並將其量測為相對於電洞傳輸材料及摻雜物之組合量之重量百分比。舉例而言，該量可為0至99.5 wt.%、或約10 wt.%至約98 wt.%、或約20 wt.%至約95 wt.%。在使用0 wt.%之實施例中，不使用基質材料。

材料可經純化以去除(例如)鹵素及金屬。鹵素包括(例如)溴及碘。金屬包括(例如)摻雜物之陽離子(包括摻雜物之陽離子之還原形式)、或自觸媒或起始劑殘餘物留下之

金屬。金屬包括(例如)銀、鎳及鎂。量可小於(例如)100 ppm、或小於10 ppm、或小於1 ppm。

可去除金屬。在一個實施例中，金屬(例如，銀)含量之量可為(例如)0-10%(呈乾燥粉末)、及/或0-0.5%(呈溶液)。在另一實施例中，金屬(例如，銀)含量之量可為(例如)0-1%(呈乾燥粉末)、及/或0-0.05%(呈溶液)。在另一實施例中，金屬(例如，銀)含量之量可為(例如)0-0.5%(呈乾燥粉末)、及/或0-50 ppm(呈溶液)。

金屬含量(包括銀含量)可藉由ICP-MS量測，尤其對於大於50 ppm之濃度而言。

亦可存在未反應摻雜物或將其去除，包括未反應陽離子，包括未反應銀離子。

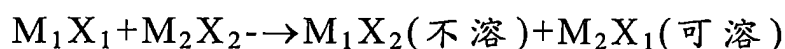
製作步驟之方法

本文所述裝置可藉由業內已知方法製得，該等方法包括(例如)溶液處理。可藉由業內已知方法施加油墨並去除溶劑。

可實施純化方法。舉例而言，諸如金屬鹽、尤其銀鹽(例如，四(五氟苯基)硼酸銀)等摻雜物可經受自共軛聚合物至金屬鹽之自發電子轉移，從而留下呈氧化形式(例如，呈p型共軛聚合物)之共軛聚合物與締合陰離子及游離金屬。可藉由(例如)通過矽藻土床或至少一種玻璃纖維過濾器(堆疊或未堆疊；0.5微米)自調配物清除金屬。舉例而言，可用玻璃唧筒使約50 mL呈溶液形式之摻雜物通過矽藻土床(堆疊乾燥；直徑26 mm，厚15 mm)。可施加微弱壓

力以提高溶液流動速率。

亦提供製作包括(例如)四芳基硼酸銀鹽(例如 AgTPFB)在內之金屬鹽之方法的實施例。舉例而言，可用水溶性銀鹽及四芳基硼酸鹽實施複分解反應。舉例而言，該反應可由下式表示：



對於至少一些情形而言，使 M_1X_2 沉澱可有助於驅使反應向右進行以產生相對高之產率。 M_1 可為諸如銀等金屬，且 M_2 可為諸如鋰等金屬。 X_1 可提供水溶性，例如硝酸根。 X_2 可為非配位陰離子，例如四芳基硼酸根。 M_1X_2 可不溶於水，且 M_2X_1 可溶於水。

舉例而言，如圖 2 中所示，AgTPFB 較佳可藉由使四(五氟苯基)-硼酸鋰(LiTPFB)與硝酸銀進行複分解且藉由在乙腈中溶解，隨後在水中沉澱來製備。舉例而言，可在約 25°C 之溫度下將硝酸銀存於乙腈中之溶液(例如，3 wt.% 至 25 wt.%、或 5 wt.% 至 15 wt.%、或 10 wt.%) 與(例如) LiTPFB(例如，3 wt.% 至 25 wt.%、或 5 wt.% 至 15 wt.%、10 wt.%) 混合。可用溶液混合物使所期望反應產物沉澱，且具體而言，可使其沉澱至遠遠過量之水(例如，10 倍過量，去離子水)中，並可藉由(例如)過濾(例如，中度孔隙率之燒結玻璃漏斗)來收集。反應產物可沉澱出，而不期望之反應產物(例如，硝酸鋰)可為水溶性且因此仍保留於水溶液中。鋰在反應產物中之量可能(例如)無法藉由諸如 ICP-MS 之方法檢測。舉例而言，不期望金屬(例如鋰)之量

可小於1 wt.%、或小於0.1 wt.%、或小於0.01 wt.%、或小於0.001 wt.%。在此方法中，可避免複雜的萃取程序。舉例而言，可避免 Soxhlet 萃取。銀鹽產物之產率可為(例如)至少約70%、或至少80%、或至少85%，例如80%至85%。

因此，一個實施例包含含有以下步驟之方法：(i)提供至少一種視情況呈溶液形式之四芳基硼酸鹽，(ii)提供至少一種不同於四芳基硼酸鹽之視情況呈溶液形式之銀鹽，其中四芳基硼酸鹽、或銀鹽、或二者係呈溶液形式，(iii)將四芳基硼酸鹽與銀鹽合併以使四芳基硼酸銀鹽自沉澱介質沉澱，及(iv)收集四芳基硼酸銀鹽以將其與沉澱介質分離。該方法可包含複分解交換反應，其中期望產物不溶於沉澱介質(例如，不溶於水)且不期望產物可溶於沉澱介質(例如，溶於水)。

另一實施例包含含有以下之方法：(i)提供至少一種四芳基硼酸鹽之至少一種第一溶液，(ii)提供至少一種不同於四芳基硼酸鹽之銀鹽之至少一種第二溶液，(iii)將該等第一及第二溶液合併以使四芳基硼酸銀鹽自沉澱介質沉澱，及(iv)收集四芳基硼酸銀鹽以將其與沉澱介質分離。

該方法可包含複分解交換反應，其中期望產物不溶於沉澱介質(例如，不溶於水)且不期望產物可溶於沉澱介質(例如，溶於水)。

可使用至少一種極性有機溶劑(例如乙腈)進行複分解反應。溶劑可與水混溶。極性有機溶劑亦可經選擇以與銀鹽錯合併形成錯合物。舉例而言，銀之一些錯合物可比其他

錯合物更穩定。舉例而言，一些錯合物可提供更高光解穩定性並提供隨時間而保持白色之白色錯合物。

裝置(及使用方法)

可使用業內已知方法來製造包括(例如)OLED及OPV裝置在內的有機電子裝置。可使用業內已知方法來量測亮度、效率及壽命。OLED專利包括(例如)美國專利第4,356,429號及第4,539,507號(Kodak)。發光之導電聚合物闡述於(例如)美國專利第5,247,190號及第5,401,827號(Cambridge Display Technologies)中。亦參見Kraft等人「Electroluminescent Conjugated Polymers-Seeing Polymers in a New Light」, Angew. Chem. Int.編輯, 1998, 37, 402-428, 其包括裝置架構、物理原理、溶液處理、多層化、摻合物、及材料合成及調配, 其全部內容以引用方式併入本文中。

可使用該項技術中已知且可自市面購得之光發射體, 包括各種導電聚合物以及有機分子, 例如自Sumation、Merck Yellow、Merck Blue、American Dye Sources (ADS)、Kodak(例如, AlQ3及諸如此類)、且甚至Aldrich(例如BEHP-PPV)購得之材料。此等有機電致發光材料之實例包括:

(i)聚(對伸苯基伸乙烯基)及其在該伸苯基部分上不同位置處經取代之衍生物;

(ii)聚(對伸苯基伸乙烯基)及其在該伸乙烯基部分上不同位置處經取代之衍生物;

(iii)聚(對伸苯基伸乙烯基)及其在該伸苯基部分上不同位置處經取代且在該伸乙烯基部分上不同位置處經取代之衍生物；

(iv)聚(伸芳基伸乙烯基)，其中該伸芳基可為諸如萘、蒽、伸呋喃基、伸噻吩基、噁二唑及諸如此類的部分；

(v)聚(伸芳基伸乙烯基)之衍生物，其中該伸芳基可如以上(iv)中一樣，且另外在該伸芳基上不同位置處具有取代基；

(vi)聚(伸芳基伸乙烯基)之衍生物，其中該伸芳基可如上文(iv)中一樣，且另外在該伸乙烯基上不同位置處具有取代基；

(vii)聚(伸芳基伸乙烯基)之衍生物，其中該伸芳基可如以上(iv)中一樣，且另外在該伸芳基上不同位置處具有取代基且在該伸乙烯基上不同位置處具有取代基；

(viii)伸芳基伸乙烯基寡聚物之共聚物，例如彼等在(iv)、(v)、(vi)、及(vii)中具有非共軛寡聚物者；及

(ix)聚對伸苯基及其在該伸苯基部分不同位置處經取代之衍生物，其包括梯形聚合物衍生物，例如聚(9,9-二烷基蒽)及諸如此類；

(x)聚(伸芳基)，其中該伸芳基可為諸如萘、蒽、伸呋喃基、伸噻吩基、噁二唑及諸如此類；及其在伸芳基部分上不同位置處經取代之衍生物；

(xi)寡聚伸芳基之共聚物，例如彼等在(x)中具有非共軛寡聚物者；

(xii)聚喹啉及其衍生物；

(xiii)聚喹啉與對-伸苯基之共聚物，該對-伸苯基在該伸苯基上經(例如)烷基或烷氧基取代以提供溶解性；及

(xiv)剛性棒狀聚合物，例如聚(對-伸苯基-2,6-苯并雙噻唑)、聚(對-伸苯基-2,6-苯并雙噁唑)、聚對-伸苯基-2,6-苯并咪唑)、及其衍生物。

(xv)具有聚萘單元之聚萘聚合物及共聚物。

較佳有機發射聚合物包括發射綠色、紅色、藍色或白色光之SUMATION發光聚合物(「LEP」)或其家族、共聚物、衍生物、或其混合物；SUMATION LEP購自Sumation KK。其他聚合物包括自Covion Organic Semiconductors GmbH, Frankfurt, Germany(現在屬於Merck®)購得之類聚螺萘聚合物。

另一選擇為，發射螢光或磷光之小有機分子而非聚合物可用作有機電致發光層。小分子有機電致發光材料之實例包括：(i)叁(8-羥基喹啉根基)鋁(Alq)；(ii) 1,3-雙(N,N-二甲基胺基苯基)-1,3,4-噁二唑(OXD-8)；(iii) -側氧基-雙(2-甲基-8-喹啉根基)鋁；(iv)雙(2-甲基-8-羥基喹啉根基)鋁；(v)雙(羥基苯并喹啉根基)鉍(BeQ.sub.2)；(vi)雙(二苯基乙烯基)聯苯(DPVBI)；及(vii)經芳基胺取代之雙芪(distyrylarylene)(DSA胺)。

此等聚合物及小分子材料已為業內已知且闡述於(例如)頒予VanSlyke之美國專利第5,047,687號；及Bredas, J.-L.、Silbey, R.編輯之*Conjugated Polymers*, Kluwer

Academic Press, Dordrecht (1991)中。

裝置中HIL之實例包括：

1) OLED(包括PLED及SMOLED)中之電洞注入；例如對於PLED中之HIL，可使用共軛涉及碳或矽原子之所有類型共軛聚合物發射體。對於SMOLED中之HIL而言，係以下實例：含有螢光發射體之SMOLED；含有磷光發射體之SMOLED；除該HIL層外包括一或多個有機層之SMOLED；及小分子層係自溶液或氣溶膠噴霧或任何其他處理方法處理之SMOLED。另外，其他實例包括基於樹枝狀聚合物或寡聚有機半導體之OLED中的HIL；雙極性發光FET中之HIL，其中該HIL用於改進電荷注入或作為電極；

2) OPV中之電洞抽取層：

3)電晶體中之通道材料

4)包含電晶體組合(例如邏輯閘)之電路中的通道材料

5)電晶體中之電極材料

6)電容器中之閘極層

7)化學感測器，其中由於預感測物質與該導電聚合物結合而達成摻雜程度之改進。

在OPV裝置中可使用多種光作用層。光電伏打裝置可利用包含與(例如)導電聚合物混合之富勒烯衍生物之光活性層來製備，如美國專利第5,454,880號 (Univ. Cal.)；第6,812,399號；及第6,933,436號中所述。舉例而言，亦可參見Wienk等人，*Applied Physics Letters*, 88, 153511 (2006)；Campos等人，*Solar Energy Materials & Solar*

Cells, 90 (2006) 3531-3546。此外，光活性層可包含導電聚合物之摻合物、導電聚合物與半導體奈米粒子之摻合物及雙層小分子，例如金色染料、富勒烯及卟啉。

可使用普通電極材料及基板、以及囊封材料。

在一個實施例中，陰極包含Au、Ca、Al、Ag或其組合。在一個實施例中，陽極包含氧化銦錫。在一個實施例中，光發射層包含至少一種有機化合物。

可使用介面修飾層及光學間隔物層。

可使用電子傳輸層。

製作裝置之方法通常包含以下步驟：提供基板；使透明導體在該基板上成層；提供HIL或HTL油墨組合物，其包含存於本文所述溶劑中經摻雜物摻雜之共軛聚合物；使該組合物在該透明導體上成層，以形成電洞注入層或電洞傳輸層；使作用層在該電洞注入層或電洞傳輸層上成層；及使陰極在該作用層上成層。

在另一實施例中，製作裝置之方法包含在OLED、光電伏打裝置、ESD、SMOLED、PLED、感測器、超級電容器、陽離子轉換器、藥物釋放裝置、電致變色裝置、電晶體、場效應電晶體、電極修飾劑、用於有機場電晶體之電極修飾劑、致動器或透明電極中施加HIL或HTL油墨組合物，其包含存於本文所述溶劑中經摻雜物摻雜之共軛聚合物作為HIL或HTL層之一部分。

組合物及裝置之性質

一個重要性質係熱穩定性。可藉由一或多種熱分析方法

(例如，熱重分析(TGA))來量測熱穩定性。

額外實施例

可向聚合物(例如，聚(3,4-(二丁氧基乙氧基乙氧基)噻吩))存於溶劑(例如，四氫呋喃)中之溶液中添加金屬(例如，銀粉末(例如，5-8微米，0.5 g，120 mL))。可將合適量之摻雜物(例如，四(五氟苯基)硼酸銀)溶於諸如四氫呋喃等溶劑中且隨後在極佳攪動的同時添加(例如，逐滴)直至完成添加。可將混合物在(例如)室溫下再進一步攪動一段時間(例如，30 min)。此後，可將沸點高於第一溶劑(例如，四氫呋喃)之第二溶劑或溶劑混合物添加至該混合物中並將內含物在室溫下進一步攪拌過夜。隨後可使用(例如)玻璃過濾器(例如，0.45微米孔徑)過濾調配物以除去銀粉末。然後可在使溫度維持在(例如)30°C以下的同時，在減壓下抽出諸如四氫呋喃等溶劑。

以下非限制性工作實例進一步闡釋不同實施例。

工作實例

工作實例1：

如下根據以下一般程序1A-1F來製備例示性組合物(例如本實施例之油墨組合物)：

一般程序1A

藉由在室溫下攪拌30-60 min在所選溶劑中製備聚(3,4-(二丁氧基乙氧基乙氧基)噻吩))之溶液。將四(五氟苯基)硼酸銀溶於相同溶劑中且隨後在攪動的同時逐滴添加至該溶液中。將混合物在室溫下攪拌30-60 min且隨後藉助矽藻土

床過濾。

一般程序 1B

藉由在室溫下攪拌 30-60 min 以 0.5% 固體在四氫呋喃中製備聚(3,4-(二丁氧基乙氧基乙氧基)噻吩))之溶液。在攪動的同時逐滴添加以 0.5% 固體溶於四氫呋喃中之四(五氟苯基)-硼酸。在室溫下將混合物再攪拌 30 min 且隨後藉助矽藻土床過濾，如上文所述。此時之固體含量介於 0.35% 與 0.45% 之間。然後在使溫度保持在 25°C 以下的同時，在低壓下將溶液濃縮至期望濃度(實例，1.25%)。

一般程序 1C

藉由在室溫下攪拌 30-60 min 以 0.5% 固體在四氫呋喃中製備聚(3,4-(二丁氧基乙氧基乙氧基)噻吩))之溶液。每 20 mL 溶液添加約 0.5 g 銀粉末(5-8 微米)。在攪動的同時將以 0.5% 固體溶於四氫呋喃中之四(五氟苯基)硼酸銀逐滴添加至該溶液中。在室溫下將混合物再攪拌 30 min 並藉助矽藻土床過濾。此時之固體含量介於 0.35% 與 0.45% 之間。然後在使溫度保持在 25°C 以下的同時，在低壓下將溶液濃縮至期望濃度(實例，1.25%)。

一般程序 1D

藉由在室溫下攪拌 30-60 min 以 0.5% 固體在四氫呋喃中製備聚(3,4-(二丁氧基乙氧基乙氧基)噻吩))之溶液。每 20 mL 溶液添加約 0.5 g 銀粉末(5-8 微米)。在攪動的同時將以 0.5% 固體溶於四氫呋喃中之四(五氟苯基)硼酸銀逐滴添加至該溶液中。將混合物在室溫下再攪拌 30 min 並藉助 2 至 3

層堆疊之0.5微米玻璃纖維過濾器過濾。此時之固體含量介於0.35%與0.45%之間。然後在使溫度保持在25°C以下的同時，在低壓下將溶液濃縮至期望濃度(實例，1.25%)。

一般程序1E

程序1B、1C或1D之四氫呋喃可經表1中所示更高沸點之溶劑取代，且在使溫度維持在<25°C的同時，在低壓下自初始1%溶液進一步濃縮。更高沸點溶劑中溶液之最終濃度可選自1%、1.25%、1.5%、1.75%或2.0%。

表 1

四氫呋喃	66.67%	3-甲氧基丙腈	33.33%
4-苯甲醚	66.67%	3-甲氧基丙腈	33.33%

另一選擇為，可用鄰-二甲苯、均三甲苯或其他烷基苯代替四氫呋喃。

一般程序1F：基質材料之添加

可將基質材料添加至組合物。舉例而言，可在與經由方法1A-1E製備之摻雜油墨相同之溶劑中製備基質聚合物或小分子添加劑之母液。然後可在攪拌或不攪拌的同時將基質材料添加至摻雜油墨中。另一選擇為，可在不同於摻雜油墨之溶劑(例如，包含3-甲氧基丙腈之溶劑)中製備基質材料。

一般程序1G：乾燥聚合物之再溶解

可藉由溶劑蒸發、在非溶劑中沉澱或藉由噴霧乾燥使摻雜油墨形成為包含摻雜聚合物之乾燥粉末。乾燥粉末可比其相應油墨溶液更易於傳輸及儲存。隨後可端視應用將乾

燥粉末添加至不同溶劑中。舉例而言，可將乾燥粉末添加至適於塗佈施加(例如凹版、墨及狹縫模具)之溶劑中。

在一個實例中，可將包含摻雜聚合物之乾燥粉末再溶解。舉例而言，將9.755 g經由程序ID製備之摻雜聚合物油墨置於50 mL單頸圓底燒瓶中。在旋轉蒸發器上在真空下在25°C下蒸發溶劑。使乾燥固體暴露於真空(約1托)1分鐘。

在此階段，燒瓶淨重為0.047 g。然後，將約3.086 g 1,2,3,4-四氫萘與3-甲氧基丙腈之混合物(約2:1 wt/wt比)添加至燒瓶中並使用攪拌棒將內含物混合約10-15 min。隨後藉助0.45 μm PTFE唧筒過濾器過濾深色溶液。在過濾期間過濾器中未觀察到抵抗力或中止。

實例 1H

向聚(3,4-(二丁氧基乙氧基乙氧基)噻吩))存於四氫呋喃中之母液(1.75%總固體)中添加約0.5 gm銀粉末(5-8微米)。隨後在劇烈攪拌上述溶液的同時向該溶液中逐滴添加9.886 gm溶於四氫呋喃中之四(五氟苯基)硼酸銀(1.75%總固體)直至完成添加。在完成摻雜物之添加後，將混合物在室溫下再進一步攪動30 min。此後，添加四氫化萘與3-甲氧基丙腈(2:1 wt/wt)之20 gm混合物且在室溫下持續攪拌過夜。然後使用2.7微米玻璃纖維過濾器且隨後再使用2.7微米玻璃過濾器及玻璃唧筒過濾器(0.45微米孔徑)過濾調配物。然後在使溫度維持在30°C以下的同時，在減壓下抽出四氫呋喃。

工作實例2：摻雜物之製作

將5.8 g四(五氟苯基)硼酸鋰乙醚錯合物添加至用鋁箔覆蓋之愛倫美氏燒瓶(Erlenmeyer flask)中。添加110.2 g乙腈以製備5%溶液。在室溫下(RT)將內含物攪拌約5分鐘直至所有固體皆溶解。向此溶液中添加1.3619 g呈固體形式之 AgNO_3 。在室溫下將反應混合物攪拌2 hr並在劇烈攪拌的同時將溶液逐滴添加(極緩慢添加-唧筒及針。速率=200 mL/2.5 hr)至鋁箔覆蓋之容器中之1300 mL去離子(DI)水中。將水層再攪拌30 min並靜置以使沉澱物沉降24-36 hr。另一選擇為，可將溶液在靜置過夜後離心。傾析上清液水層且過濾白色沉澱物並用15 mL X 2 DI水洗滌。在RT下將沉澱鹽在50 mL DI水中進一步攪拌30 min，過濾並用15 mL X 2 DI水洗滌。在另一實例中，可用約300 mL DI水分若干小份進行洗滌，同時固體在漏斗中。過濾漿液並再洗滌2次，隨後在漏斗上抽吸乾燥，之後在真空中過夜乾燥。將固體粉碎並將真空乾燥再持續進行24 hr或直至試樣保持相對恆定之重量。

工作實例3：單極裝置之製造

本文所述單極、單電荷載流子裝置係在沈積於玻璃基板上之氧化銦錫(ITO)表面上製造。該ITO表面經預先圖案化以界定 0.05 cm^2 之像素面積。藉由在稀皂液中各超音波處理20分鐘、隨後蒸餾水洗滌來清潔裝置基板。此後在異丙醇中超音波處理20分鐘。將該等基板在氮流下乾燥，此後將其以300 W作業之UV-臭氧室中處理20分鐘。

然後用 HIL 油墨塗佈清潔基板且在 90-170°C 下乾燥 5-15 分鐘以形成 HIL 層。乾燥膜厚度之範圍為約 20 nm 至 60 nm。該塗佈過程係在旋轉塗佈機上實施，但同樣可利用噴塗、噴墨、接觸印刷或任何其他能夠獲得期望厚度 HIL 膜之沈積方法來達成。隨後將基板轉移至真空室，其中藉助物理氣相沈積來沈積裝置堆疊之其餘層。

在一個實例中，將 *N,N'*-(二苯基-1-基)-*N,N'*-二苯基-聯苯胺 (NPB) 電洞傳輸層 (HTL) 沈積於 HIL 之頂部上，隨後沈積金 (Au) 陰極。此係單極裝置，其中僅研究 HIL 至 HTL 中之電洞注入效率。

在此實例中，陰極層係藉由以 5×10^{-7} 托基本壓力以約 0.5 nm/sec 沈積 200 nm 金金屬層來製備。

借助以 80 W/cm^2 UV 暴露固化 4 分鐘之 UV 光固化環氧樹脂用玻璃蓋玻片囊封如此獲得之裝置以防止暴露於環境條件。

工作實例 4：單極裝置測試

單極裝置包括玻璃基板上之像素，該基板之電極延伸出該裝置中含有該等像素之發光部分的囊封區。各像素之典型面積為 0.05 cm^2 。使該等電極與電流源表 (例如 Keithley 2400 源表) 接觸，其中將偏壓施加於氧化銦錫電極，同時使金電極接地。此導致僅帶正電載流子 (電洞) 注入該裝置 (僅電洞裝置) 中。在此實例中，該 HIL 有助於將電荷載流子注入電洞傳輸層。此導致該裝置之低作業電壓 (定義成使給定電流密度穿過該像素所需電壓)。

圖3顯示具有作為HTL之NPB及金陰極之僅電洞裝置的IV曲線。實線指示包含使用四(五氟苯基)硼酸銀(AgTFPB)製備之HIL之例示性裝置的結果。虛線指示包含使用四(五氟苯基)硼酸對-異丙苯基(對-甲苯基)碘鎘製備之HIL之比較裝置的結果。

顯著地，在相同電壓下，對AgTFPB試樣觀察到之電洞電流比其高價碘鎘對應部分高，從而指示更佳電洞注入能力。

實例5：使用實例1中製備之HIL調配物進行裝置測試

在OLED中使用工作實例1C之HIL層。使用以下程序製備OLED：在沈積於玻璃基板上之氧化銦錫(「ITO」)表面上製造本文所述OLED裝置。該ITO表面經預先圖案化以界定 0.09 cm^2 之像素面積。藉由在稀皂液中各超音波處理20分鐘、隨後蒸餾水洗滌來清潔裝置基板。此後在異丙醇中超音波處理20分鐘。將該等基板在氮流下乾燥，此後將其在以300 W作業之UV-臭氧室中處理20分鐘。

然後用HIL油墨塗佈清潔基板且在90-170°C下乾燥5-15分鐘以形成HIL層。乾燥膜厚度之範圍為約20 nm至60 nm。該塗佈過程係在旋轉塗佈機上實施，但同樣可利用噴塗、噴墨、接觸印刷或任何其他能夠獲得期望厚度HIL膜之沈積方法來達成。隨後將基板轉移至真空室，其中藉助物理氣相沈積來沈積裝置堆疊之其餘層。

在此實例中，沈積於HIL之頂部上之層包括電洞傳輸層(HTL)、發射層(EML)、電洞阻擋層(HBL)、電子傳輸層

(ETL)及金屬陰極。此實例中所用材料分別為作為HTL之*N,N'*(二苯-1-基)-*N,N'*-二苯基-聯苯胺(NPB) (30 nm)、用於EML之經叁(2-苯基喹啉)銻(III) (Ir(2-phq)₃)摻雜之專用主體(30 nm)、作為HBL之雙(2-甲基-8-喹啉根基-N1,O8)-(1,1'-聯苯-4-根基)鋁(BAlq) (10 nm)及作為ETL之經碳酸銫(CsCO₃)摻雜之4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BPhen) (45 nm)。

同樣，在此實例中，藉由熱蒸發製備陰極層。該層由以 5×10^{-7} 托之基本壓力蒸發之200 nm厚鋁單層(0.5 nm/sec)組成。

借助以80 W/cm² UV暴露固化4分鐘之UV光固化環氧樹脂用玻璃蓋玻片囊封如此獲得之裝置以防止暴露於環境條件。

OLED測試

該等OLED包括玻璃基板上之像素，該基板之電極延伸出該裝置中包括該等像素之發光部分的囊封區。各像素之典型面積為0.09 cm²。使該等電極與電流源表(例如Keithley 2400源表)接觸，其中將偏壓施加於氧化銦錫電極，同時使鋁電極接地。此導致帶正電的載流子(電洞)及帶負電的載流子注入該裝置，此形成激子並產生光。在此實例中，該HIL有助於將電荷載流子注入該發光層。此導致該裝置之低作業電壓(定義成使給定電流密度穿過該像素所需電壓)。

同時，使用另一Keithley 2400源表以解決大面積矽光電二極體的問題。該2400源表將此光電二極體維持在0伏特

偏壓下。使其與該玻璃基板中位於該OLED像素發光區域正下方之區域直接接觸。該光電二極體收集OLED所產生之光，將進而其轉化成光電流，隨後由該源表讀出。在Minolta CS-200比色計之幫助下藉由校準所產生光電二極體電流而將其量化成光學單位(坎德拉(candela)/平方米)。

在裝置測試期間，定址OLED像素之Keithley 2400向該裝置施加電壓掃描。量測通過該像素之所得電流。同時，通過該OLED像素之電流導致發光，此然後產生由另一連接至該光電二極體之Keithley 2400讀取之光電流。由此針對該像素產生電壓-電流-光或IVL數據。此進而能夠量測其他裝置特性，例如流明/瓦特至該像素之電輸入功率及坎德拉/安培像素電流。

闡述不同實例OLED類型中不同HIL之性能。應注意，通常性能係藉由不同參數之組合來量化，例如作業電壓(應低)、亮度(以尼特(nit)計)(應明亮)及以cd/A為單位之發光效率(反映自該裝置獲得光所需電荷量)。因此，在HIL性能之比較評價中總體性能極為重要。

在以下實例中，在 10 mA/cm^2 之固定電流密度下量測所提供電壓及效率。針對各裝置所收集之數據展示於下表2中。

下表2中所用比較實例係自以下製備之油墨*：

組份	重量%
聚(噻吩-3-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]-2,5-二基)，經磺化	0.14
聚(4-乙烯基苯酚)	1.86
水	63.7
乙二醇單丁基醚	34.3

*例如，參見2008年10月9日公開之頒予Seshadri等人之美國公開案2008/0248313(受讓者：Plextronics)。

表 2

組合物	在1000尼特下					在10 mA/ cm ² 下		壽命			
	電壓	cd/A	lm/ 瓦特	EQE	CIE (x,y)	V	cd/A	初始 亮度	V ₀	LT ₈₀ (h)	dv/dt 在LT80下
比較 實例	3.07	11.5	11.77	5.99	(0.59, 0.41)	3.12	11.08	8121	0.5	52	0.5
實例*	2.97	12.02	12.72	6.18	(0.59, 0.41)	3.04	11.18	8073	0.36	63	0.36

*使用一般程序1A及1C在四氫呋喃中製備電洞注入層(1.25%總固體)。

額外實例

油墨調配物之額外實例揭示於下表3中。

表 3

組合物 編號	組份	wt %
1	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	1.682
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.318
	甲苯	65.270
	3-甲氧基丙腈	32.730

2	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	1.451
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.549
	甲苯	65.270
	3-甲氧基丙腈	32.730
3	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	1.276
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.724
	甲苯	65.270
	3-甲氧基丙腈	32.730
4	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	1.138
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.862
	甲苯	65.270
	3-甲氧基丙腈	32.730
5	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	1.028
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.972
	甲苯	65.270
	3-甲氧基丙腈	32.730
6	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.788
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.462
	鄰-二甲苯	65.827
	3-甲氧基丙腈	32.923
7	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.701
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.549
	鄰-二甲苯	65.827
	3-甲氧基丙腈	32.923
8	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.632
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.618
	鄰-二甲苯	65.767
	3-甲氧基丙腈	32.983
9	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.575
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.675
	鄰-二甲苯	65.767
	3-甲氧基丙腈	32.983

10	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.526
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.411
	聚(4-己氧基苯乙烯-共-4-羥基苯乙烯)	0.313
	鄰-二甲苯	65.833
	3-甲氧基丙腈	32.917
11	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.351
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.274
	聚(4-己氧基苯乙烯-共-4-羥基苯乙烯)	0.625
	鄰-二甲苯	65.833
	3-甲氧基丙腈	32.917
12	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.175
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.137
	聚(4-己氧基苯乙烯-共-4-羥基苯乙烯)	0.938
	鄰-二甲苯	65.833
	3-甲氧基丙腈	32.917
13	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	1.403
	四(五氟苯基)硼酸銀	1.097
	四氫吡喃	65.000
	3-甲氧基丙腈	32.500
14	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.631
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.494
	聚(4-羥基苯乙烯)	0.375
	四氫吡喃	65.603
	3-甲氧基丙腈	32.897
15	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.421
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.329
	聚(4-羥基苯乙烯)	0.750
	四氫吡喃	65.603
	3-甲氧基丙腈	32.897
16	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.210
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.165
	聚(4-羥基苯乙烯)	1.125
	四氫吡喃	65.603
	3-甲氧基丙腈	32.897

17	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.175
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.137
	N,N'-二苯基-N,N'-雙(4-三異丙基甲矽烷氧基苯基)苯-1,4-二胺	0.938
	鄰-二甲苯	65.768
	3-甲氧基丙腈	32.983
18	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.351
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.274
	N,N'-二苯基-N,N'-雙(4-三異丙基甲矽烷氧基苯基)苯-1,4-二胺	0.625
	鄰-二甲苯	65.768
	3-甲氧基丙腈	32.983
19	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.526
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.411
	N,N'-二苯基-N,N'-雙(4-三異丙基甲矽烷氧基苯基)苯-1,4-二胺	0.313
	鄰-二甲苯	65.768
	3-甲氧基丙腈	32.983
20	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.510
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.399
	N,N'-雙(三氟乙烯氧基苯基)-N,N'-二苯基聯苯胺	2.726
	鄰-二甲苯	64.179
	3-甲氧基丙腈	32.186
21	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.624
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.488
	N,N'-雙(三氟乙烯氧基苯基)-N,N'-二苯基聯苯胺	1.111
	鄰-二甲苯	65.185
	3-甲氧基丙腈	32.593
22	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.673
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.527
	N,N'-雙(三氟乙烯氧基苯基)-N,N'-二苯基聯苯胺	0.400
	鄰-二甲苯	65.534
	3-甲氧基丙腈	32.866

23	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.460
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.540
	四氫吡喃	66.000
	3-甲氧基丙腈	33.000
24	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.944
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.306
	鄰-二甲苯	65.833
	3-甲氧基丙腈	32.917
25	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.758
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.492
	鄰-二甲苯	65.833
	3-甲氧基丙腈	32.917
26	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.633
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.617
	鄰-二甲苯	65.833
	3-甲氧基丙腈	32.917
27	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.544
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.706
	鄰-二甲苯	65.833
	3-甲氧基丙腈	32.917
28	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.424
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.826
	鄰-二甲苯	65.833
	3-甲氧基丙腈	32.917
29	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.666
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.521
	吡磺酸三乙銨	0.063
	鄰-二甲苯	65.768
	3-甲氧基丙腈	32.983
30	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.631
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.494
	吡磺酸三乙銨	0.125
	鄰-二甲苯	65.768
	3-甲氧基丙腈	32.983

31	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.561
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.439
	茛磺酸三乙銨	0.250
	鄰-二甲苯	65.768
	3-甲氧基丙腈	32.983
32	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.631
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.494
	四氫吡喃	98.875
33	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.631
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.494
	四氫吡喃	98.750
	茛磺酸三乙銨	0.125
34	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.561
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.439
	四氫吡喃	98.750
	茛磺酸三乙銨	0.250
35	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.421
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.329
	四氫吡喃	98.750
	茛磺酸三乙銨	0.500
36	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.788
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.462
	四氫吡喃	98.750
37	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.632
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.618
	四氫吡喃	98.750
38	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.788
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.462
	四氫吡喃	98.750
39	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.632
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.618
	四氫吡喃	98.750

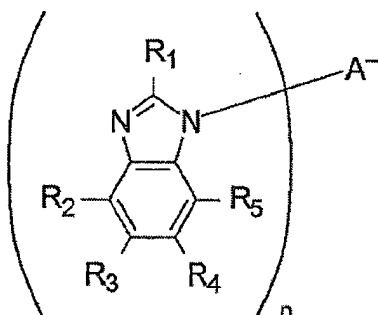
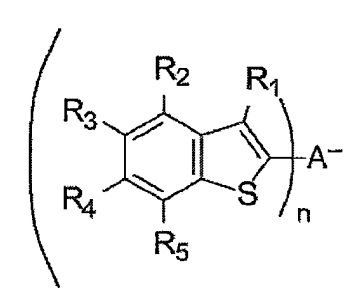
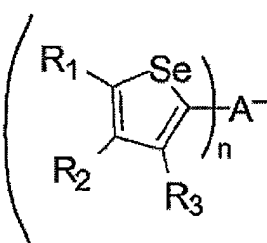
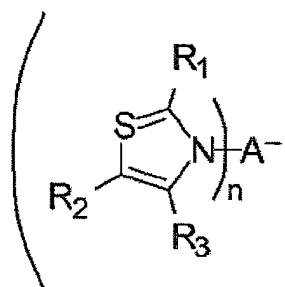
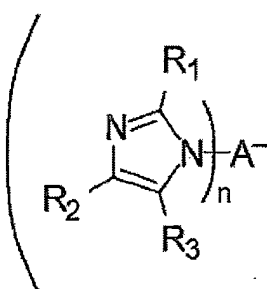
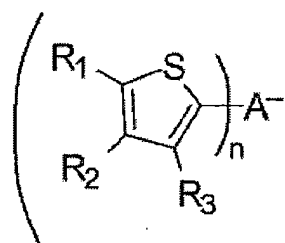
40	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.593
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.907
	四氫吡喃	65.350
	3-甲氧基丙腈	33.150
41	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.526
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.411
	甲基丙烯酸三氟甲基酯	0.313
	四氫吡喃	65.770
	3-甲氧基丙腈	32.980
42	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.351
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.274
	甲基丙烯酸三氟甲基酯	0.625
	四氫吡喃	65.770
	3-甲氧基丙腈	32.980
43	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.175
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.137
	甲基丙烯酸三氟甲基酯	0.938
	四氫吡喃	65.770
	3-甲氧基丙腈	32.980
44	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	1.011
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.989
	四氫吡喃	73.500
	3-甲氧基丙腈	24.500
45	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	1.011
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.989
	四氫吡喃	88.200
	3-甲氧基丙腈	9.800
46	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.632
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.544
	四氫吡喃	99.000
47	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.556
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.544
	四氫吡喃	98.900

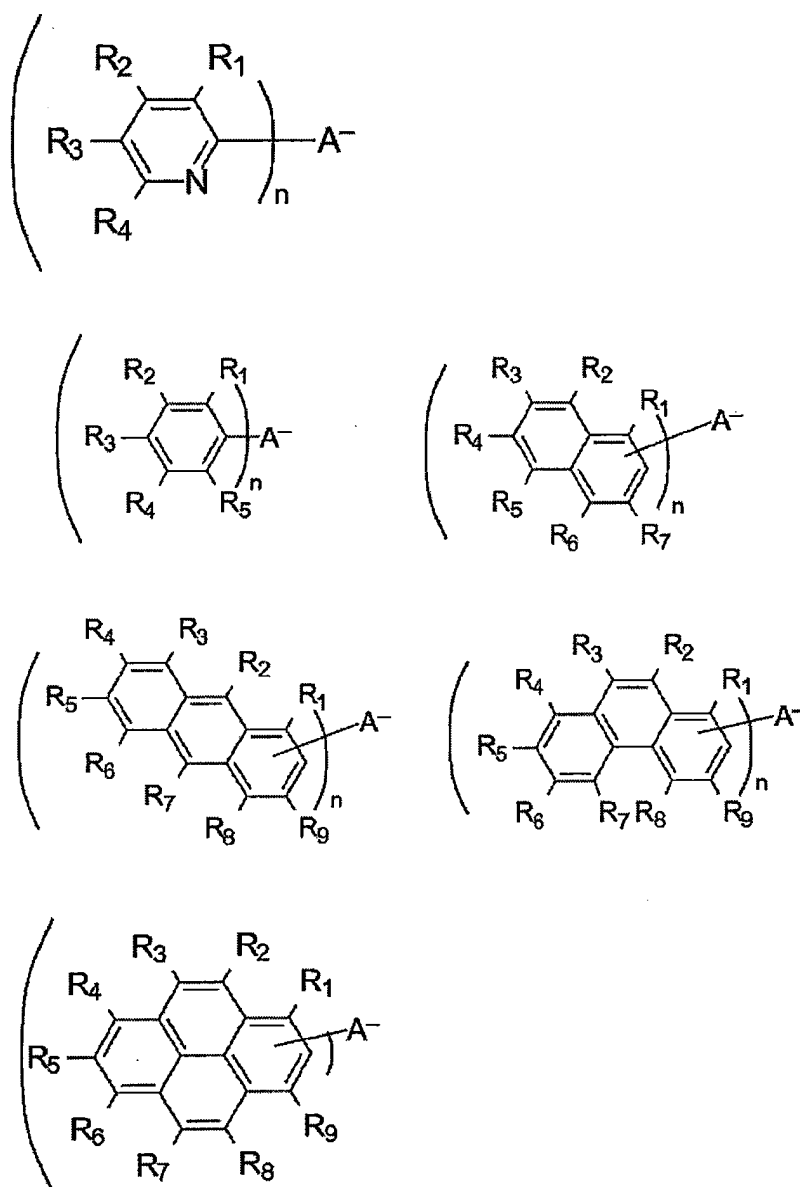
48	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.632
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.618
	四氫吡喃	82.290
	3-甲氧基丙腈	16.460
49	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.632
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.618
	四氫吡喃	92.825
	3-甲氧基丙腈	5.925
50	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.950
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.930
	聚(4-乙基噻吩-共-苯乙烯)	0.620
	四氫吡喃	81.250
	3-甲氧基丙腈	16.250
51	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.584
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.571
	聚(4-乙基噻吩-共-苯乙烯)	1.155
	四氫吡喃	81.41
	3-甲氧基丙腈	16.28
52	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.948
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.927
	聚(9,9-二辛基-芴-共-N-(4-丁基苯基)-二苯基胺)	0.625
	四氫吡喃	97.5
53	聚(3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩)	0.632
	四(五氟苯基)硼酸銀	0.618
	聚(9,9-二辛基-芴-共-N-(4-丁基苯基)-二苯基胺)	1.25
	四氫吡喃	97.5

最後，於2010年5月11日申請之美國臨時申請案第61/333,657號中提供實施例1至67。該等額外實施例包括：

實施例1. 一種裝置，其包含：至少一個陰極、至少一個陽極、至少一個佈置於該陰極與陽極之間之光發射層、至少一個佈置於該光發射層與該陽極之間之電洞注入層，

其中該電洞注入層包含組合物，其包含：(i)至少一種共軛聚合物，其中該共軛聚合物係3-取代之噻氧基聚噻吩或3,4-取代之二噻氧基聚噻吩；(ii)視情況至少一種不同於(i)之基質材料；及(iii)聚合物(i)之至少一種摻雜物，其中該摻雜物不實質上摻雜可選基質材料(ii)，且該摻雜物包含離子化合物；其中該離子化合物之陽離子係金、鉬、銻、鐵、銀或其組合；且該離子化合物之陰離子由以下結構中之至少一者代表：





其中 R_1 至 R_9 中之每一者獨立地為 H、烷基、全氟烷基 (C1-C10)、聚醚、F、Cl、Br、I、CN、視情況經取代之苯基或視情況經取代之萘基；「A」係硼、鎂、磷或銻；且 n 係 1 至 6。

實施例 2. 如實施例 1 之裝置，其中該陰離子係四(鹵代苯基)硼酸根。

實施例 3. 如實施例 1 之裝置，其中該摻雜物包含四(五

氟苯基)硼酸銀。

實施例4. 如實施例1之裝置，其中該共軛聚合物係3,4-取代之二烷氧基聚噻吩。

實施例5. 如實施例1之裝置，其中該共軛聚合物係3-取代之烷氧基聚噻吩，其中該烷氧基包含1個、2個、3個、4個或5個氧原子。

實施例6. 如實施例1之裝置，其中該共軛聚合物係立體規則聚噻吩。

實施例7. 如實施例1之裝置，其中該共軛聚合物係非立體規則聚噻吩。

實施例8. 如實施例1之裝置，其中存在該基質材料。

實施例9. 如實施例1之裝置，其中存在該基質材料且包含至少一種合成有機聚合物。

實施例10. 如實施例1之裝置，其中存在該基質材料且包含絕緣或半導體平坦化劑。

實施例11. 如實施例1之裝置，其中該組合物包含介於約40重量%與75重量%間之共軛聚合物與介於約25重量%與55重量%間之摻雜物。

實施例12. 如實施例1之裝置，其中該組合物包含介於約50%與65%間之共軛聚合物與介於約35%與50%間之摻雜物。

實施例13. 如實施例1之裝置，其中該陰極包含Au、Ca、Al或其組合。

實施例14. 如實施例1之裝置，其中該陽極包含氧化鈦

錫。

實施例 15. 如實施例 1 之裝置，其中該光發射層包含至少一種有機化合物。

實施例 16. 如實施例 1 之裝置，其中該 HIL 層之厚度為約 20 nm 至約 60 nm。

實施例 17. 如實施例 1 之裝置，其中該 HIL 層經熱退火。

實施例 18. 如實施例 1 之裝置，其中該 HIL 層在約 90°C 至約 170°C 之溫度下熱退火約 5 至約 15 分鐘。

實施例 19. 如實施例 1 之裝置，其中該 HIL 層不包含碘鎔鹽。

實施例 20. 如實施例 1 之裝置，其中該摻雜物包含四(五氟苯基硼酸)銀且其中該共軛聚合物係 3,4-取代之二烷氧基聚噻吩聚合物聚(3,4-(二丁氧基乙氧基乙氧基)噻吩)或聚(3,4- 甲氧基乙氧基乙氧基)噻吩)。

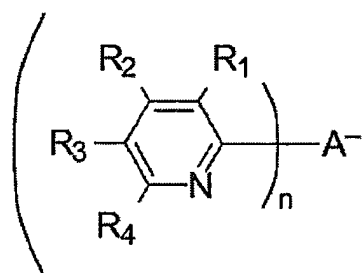
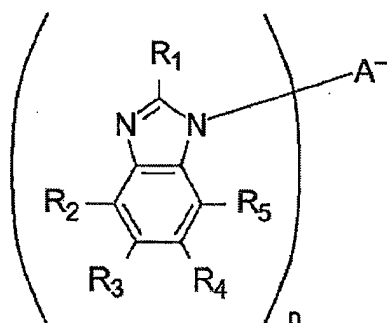
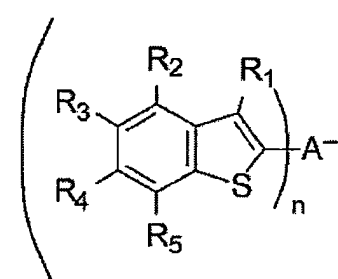
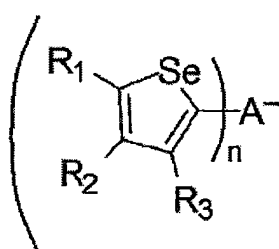
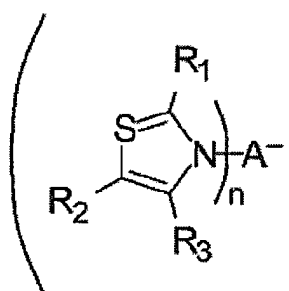
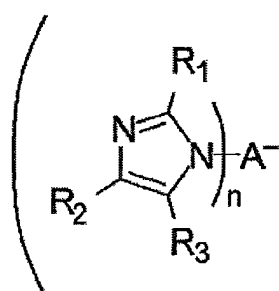
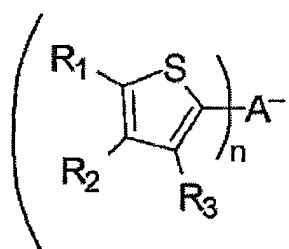
實施例 21. 一種裝置，其包含：至少一個陰極、至少一個陽極、至少一個佈置於該陰極與陽極之間之光發射層、至少一個佈置於該光發射層與該陽極之間之電洞注入層，其中該電洞注入層包含組合物，其包含：(i)至少一種共軛聚合物；(ii)視情況至少一種不同於(i)之基質材料；及聚合物(i)之至少一種摻雜物，其中該摻雜物不實質上摻雜可選基質材料(ii)，且該摻雜物提高該 HIL 層之熱穩定性。

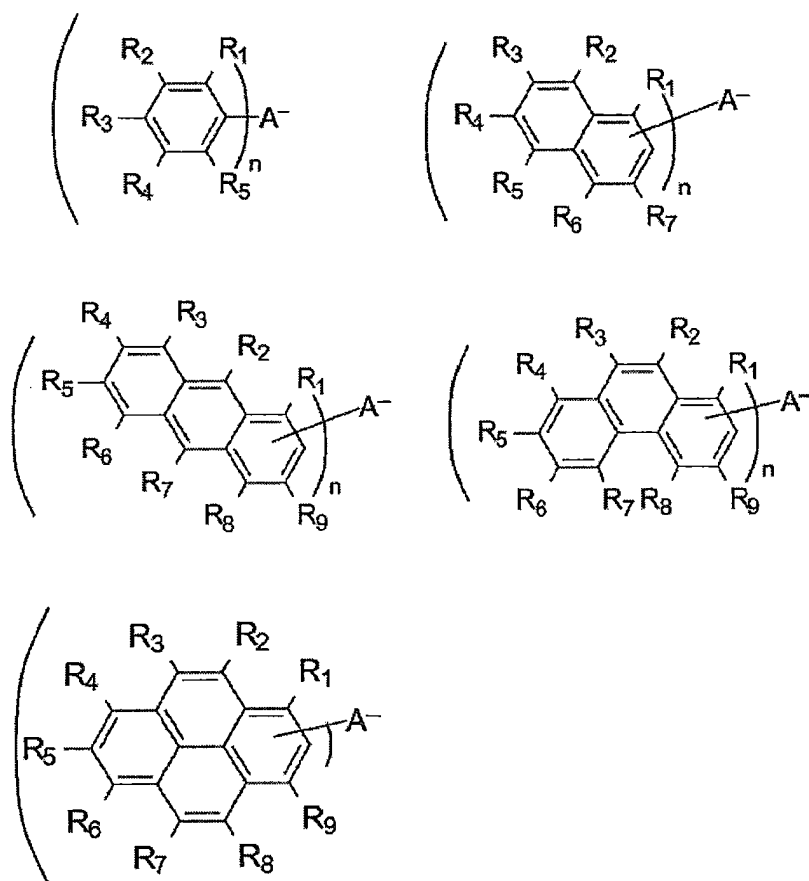
實施例 22. 如實施例 21 之裝置，其中該熱穩定性經改良，如藉由熱重分析所量測。

實施例 23. 如實施例 21 之裝置，其中該熱穩定性經改

良，如藉由熱重分析所量測，其中該摻雜物在介於0℃與150℃之間之整個溫度範圍內經歷重量小於約5%之變化。

實施例24. 如實施例21之裝置，其中該摻雜物包含離子化合物，且其中：該離子化合物之陽離子係金、鉬、銻、鐵或銀；該離子化合物之陰離子係至少一種由以下代表之有機結構：





其中 R₁ 至 R₉ 中之每一者獨立地為 H、烷基、全氟烷基 (C1-C10)、聚醚、F、Cl、Br、I、CN、視情況經取代之苯基或視情況經取代之萘基；「A」係硼、鎂、磷或銻；且 n 係 1 至 6。

實施例 25. 如實施例 21 之裝置，其中該摻雜物包含離子化合物，且其中：該離子化合物之陽離子係選自由金、鉬、銻、鐵及銀組成之群之至少一者；且該離子化合物之陰離子選自由全芳香族、雜芳香族陰離子組成之群，其包括視情況經取代之四芳基硼酸根、鹵代四芳基硼酸根及四五氟苯基硼酸根 (TPFB)。

實施例 26. 如實施例 21 之裝置，其中該摻雜物包含四 (五氟苯基) 硼酸銀。

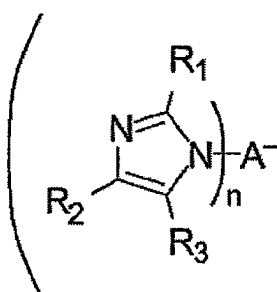
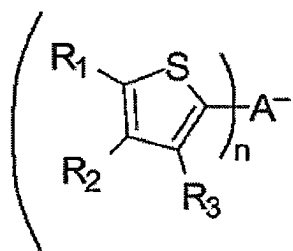
實施例 27. 如實施例 21 之裝置，其中該共軛聚合物包含至少一種聚噻吩。

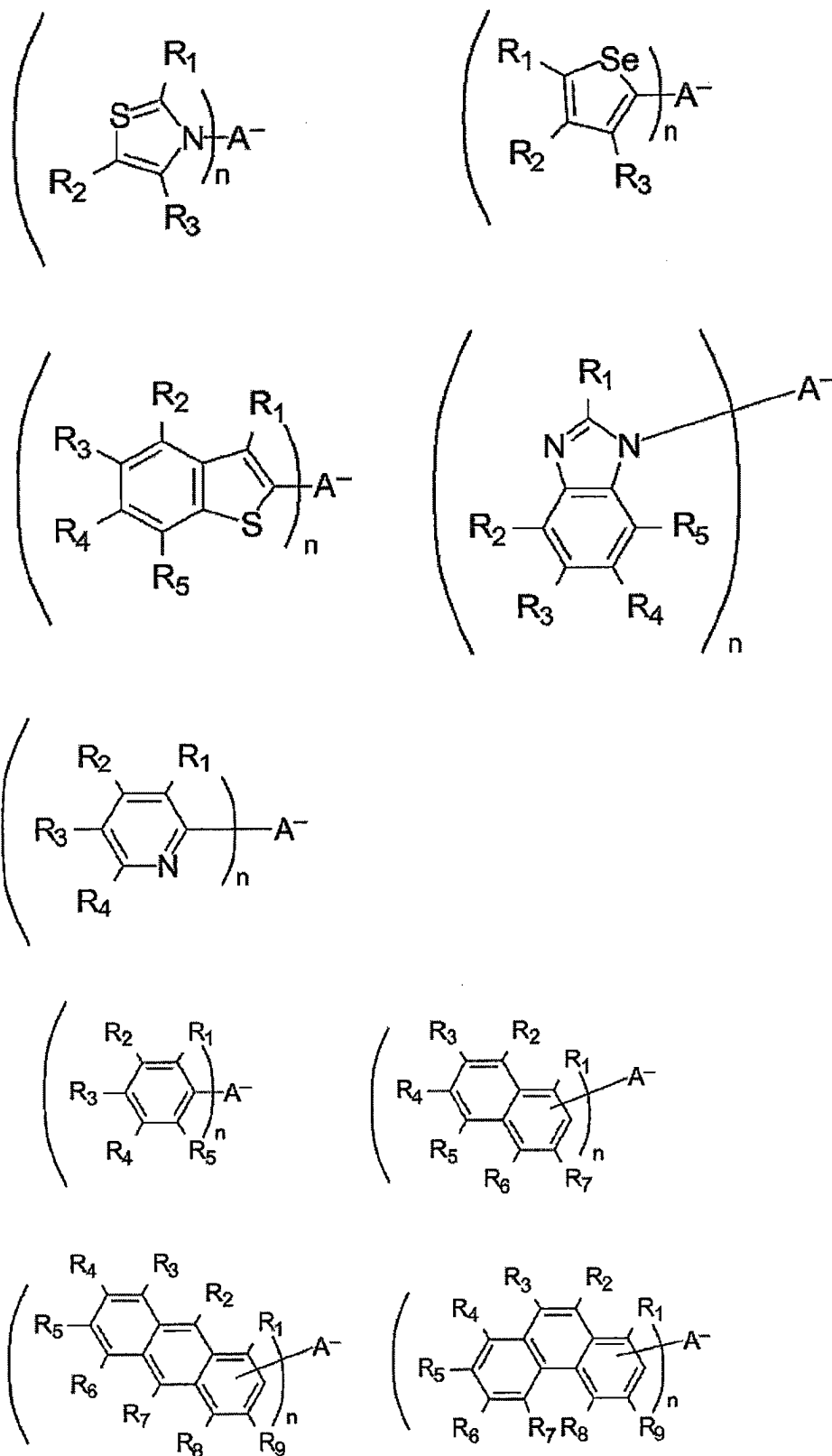
實施例 28. 如實施例 21 之裝置，其中該共軛聚合物包含至少一種包含烷氧基或伸烷氧基側基之聚噻吩。

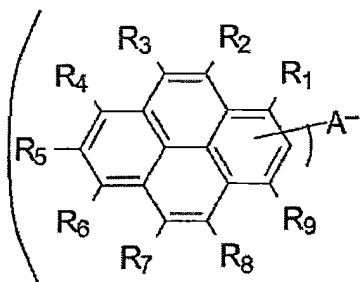
實施例 29. 如實施例 21 之裝置，其中該基質材料包含含有絕緣或半導體平坦化劑之基質材料。

實施例 30. 如實施例 21 之裝置，其中該組合物包含介於約 40 重量%與 75 重量%間之該共軛聚合物與介於約 25 重量%與 55 重量%間之該摻雜物。

實施例 31. 一種組合物，其包含：(i)至少一種共軛聚合物，其中該共軛聚合物係 3-取代之烷氧基聚噻吩或 3,4-取代之二烷氧基聚噻吩；(ii)視情況至少一種不同於(i)之基質材料；及(iii)聚合物(i)之至少一種摻雜物，其中該摻雜物不實質上摻雜可選基質材料(ii)，且該摻雜物包含離子化合物；及(iv)至少一種溶劑；其中該離子化合物之陽離子係金、鉬、銻、鐵或銀；該離子化合物之陰離子係至少一種由以下代表之有機結構：







其中 R_1 至 R_9 中之每一者獨立地為 H、烷基、全氟烷基 (C1-C10)、聚醚、F、Cl、Br、I、CN、視情況經取代之苯基或視情況經取代之萘基；「A」係硼、鎢、磷或銻；且 n 係 1 至 6。

實施例 32. 如實施例 31 之組合物，其中該溶劑(iv)包含 THP。

實施例 33. 如實施例 31 之組合物，其中該溶劑(iv)包含 1,2,3,4-四氫萘與 3-甲氧基丙腈之混合物。

實施例 34. 如實施例 31 之組合物，其中該組合物包含介於約 40 重量%與 75 重量%間之該共軛聚合物與介於約 25 重量%與 55 重量%間之該摻雜物。

實施例 35. 如實施例 31 之組合物，其中該等組份(i)及(ii)及(iii)可溶於或分散於溶劑(iv)中。

實施例 36. 如實施例 31 之組合物，其中該共軛聚合物包含聚(3,4-(二丁氧基乙氧基乙氧基)噻吩)。

實施例 37. 如實施例 31 之組合物，其中該基質材料包含絕緣或半導體平坦化劑。

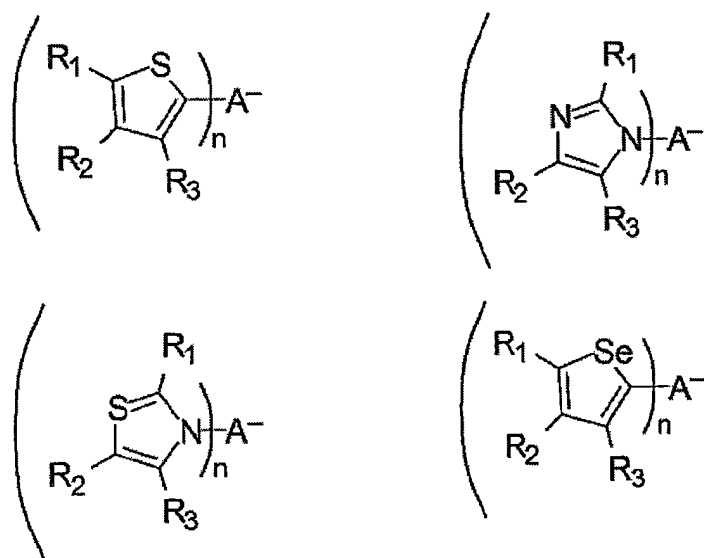
實施例 38. 如實施例 31 之組合物，其中該摻雜物包含四(五氟苯基)硼酸銀。

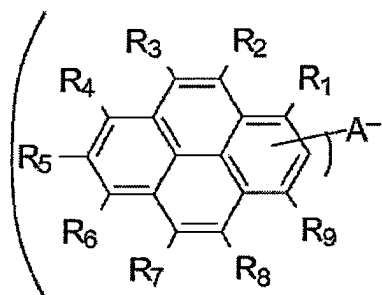
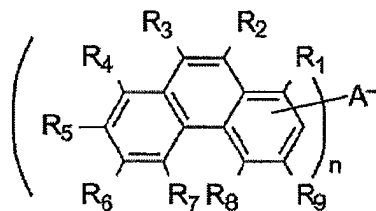
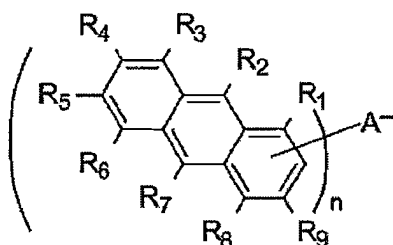
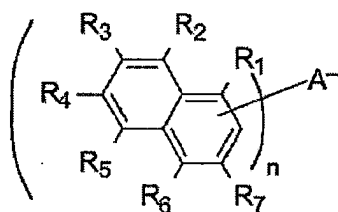
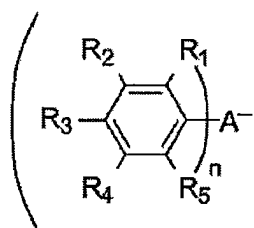
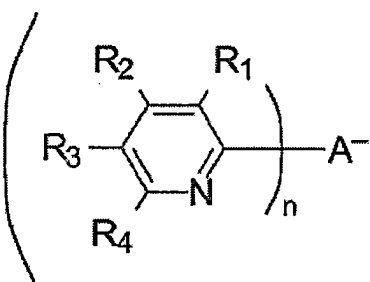
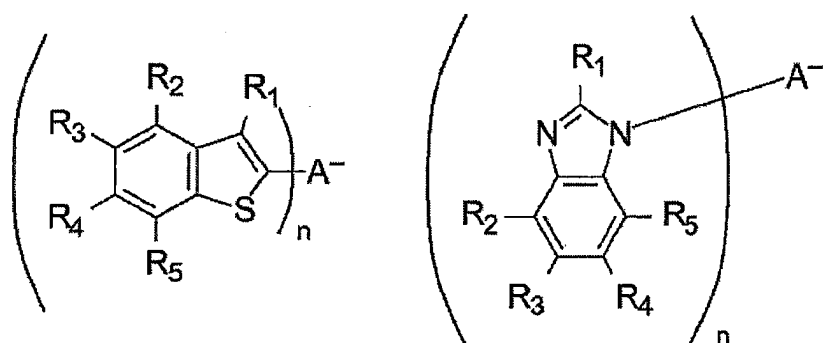
實施例 39. 如實施例 31 之組合物，其中該組合物包含至

少 95 wt% 溶劑，且該組合物之特徵在於 5 wt% 或更小之固體百分數。

實施例 40. 如實施例 31 之組合物，其中將該組合物調配為發光裝置之 HIL 層。

實施例 41. 一種組合物，其包含：(i) 至少一種共軛聚合物，其中該共軛聚合物係 3-經取代之烷氧基聚噻吩或 3,4-經取代之二烷氧基聚噻吩；(ii) 視情況至少一種不同於 (i) 之基質材料；及 (iii) 聚合物 (i) 之至少一種摻雜物，其中該摻雜物不實質上摻雜可選基質材料 (ii)，且該摻雜物包含離子化合物；且其中該離子化合物之陽離子係金、鉬、銻、鐵或銀；且該離子化合物之陰離子係至少一種由以下代表之有機結構：





其中 R_1 至 R_9 中之每一者獨立地為 H、烷基、全氟烷基 (C1-C10)、聚醚、F、Cl、Br、I、CN、視情況經取代之苯

基或視情況經取代之萘基；「A」係硼、鎢、磷或銻；且n係1至6。

實施例42. 如實施例41之組合物，其中該摻雜物包含離子化合物；其中該離子化合物之陽離子係金、鉬、銻、鐵或銀；且該離子化合物之陰離子係全芳香族或雜芳香族陰離子，其包括視情況經取代之四芳基硼酸根、鹵代四芳基硼酸根或四五氟苯基硼酸根(TPFB)。

實施例43. 如實施例41之組合物，其中該摻雜物包含四(五氟苯基硼酸)銀。

實施例44. 如實施例41之組合物，其中該共軛聚合物係3-取代之烷氧基聚噻吩。

實施例45. 如實施例41之組合物，其中該共軛聚合物係3,4-取代之二烷氧基聚噻吩。

實施例46. 如實施例41之組合物，其中該共軛聚合物係立體規則聚噻吩。

實施例47. 如實施例41之組合物，其中該共軛聚合物係非立體規則聚噻吩。

實施例48. 如實施例41之組合物，其中該基質材料包含至少一種合成聚合物。

實施例49. 如實施例41之組合物，其中該基質材料包含絕緣或半導體平坦化劑。

實施例50. 如實施例41之組合物，其中該基質材料包含以下中之至少一者：聚(苯乙烯)或聚(苯乙烯)衍生物、聚(乙酸乙烯酯)或其衍生物、聚(乙二醇)或其衍生物、聚(乙

烯-共-乙酸乙烯酯)、聚(吡咯啉酮)或其衍生物、聚(1-乙烯基吡咯啉酮-共-乙酸乙烯酯)、聚(乙烯基吡啶)或其衍生物、聚(甲基丙烯酸甲酯)或其衍生物、聚(丙烯酸丁酯)、聚(芳基醚酮)、聚(芳基砜)、聚(芳基醚砜)、聚(酯)或其衍生物。

實施例 51. 如實施例 41 之組合物，其中該組合物包含介於約 40 重量%與 75 重量%間之該共軛聚合物與介於約 25 重量%與 55 重量%間之該摻雜物。

實施例 52. 如實施例 41 之組合物，其中該組合物包含介於約 50%與 65%間之該共軛聚合物與介於約 35%與 50%間之該摻雜物。

實施例 53. 如實施例 41 之組合物，其中該組合物經熱退火。

實施例 54. 如實施例 41 之組合物，其中該組合物在 90°C 至 170°C 之溫度下熱退火 5 分鐘至 15 分鐘。

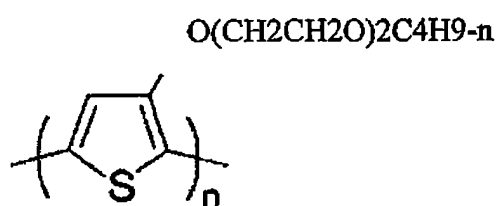
實施例 55. 如實施例 41 之組合物，其中該組合物不包含碘鎂鹽。

實施例 56. 如實施例 41 之組合物，其中該摻雜物係以約 0.3 至 0.5 m/ru 之量存在，其中 m 係摻雜物之莫耳量且 ru 係共軛聚合物重複單元之莫耳量。

實施例 57. 如實施例 41 之組合物，其中該組合物係粉末且該聚合物經摻雜。

實施例 58. 如實施例 41 之組合物，其中該組合物係油墨且該聚合物經摻雜。

實施例 59. 如實施例 41 之組合物，其中該共軛聚合物係由以下代表：



實施例 60. 如實施例 41 之組合物，其中該聚合物係聚(3,4-(二丁氧基乙氧基乙氧基)噻吩)。

實施例 61. 一種裝置，其包含如實施例 41 之組合物。

實施例 62. 如實施例 61 之裝置，其中該裝置係 LED、OLED、OPV、電致變色裝置、超級電容器、電池、致動器或電晶體。

實施例 63. 如實施例 61 之裝置，其中該組合物係透明層。

實施例 64. 如實施例 61 之裝置，其中該組合物係在 400-800 nm 波長下透明度為至少 85% 至約 100% 之透明層。

實施例 65. 一種塗佈基板，其包含至少一個基板及至少一個佈置於該基板上之塗層，其中該塗層包含如實施例 41 之組合物。

實施例 66. 如實施例 65 之塗佈基板，其中該塗層經圖案化或未經圖案化。

實施例 67. 如實施例 65 之塗佈基板，其中該塗層經圖案化。

此總結 2010 年 5 月 11 日申請之美國臨時申請案第

61/333,657號中所提供之實施例1至67。

出於所有目的，優先美國臨時申請案第61/333,657號(2010年5月11日申請)及第61/446,974號(2011年2月25日申請)之全部內容以引用方式併入本文中。

【圖式簡單說明】

圖1繪示AgTPFB之6個例示性試樣及LiTPFB之比較試樣之熱重分析；

圖2繪示形成Ag(TPFB)之非限制性複分解反應；及

圖3繪示例示性單極裝置(實線)及比較單極裝置(虛線)之IV曲線比較。

(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：100116358

※申請日：100.5.10

※IPC 分類：~~C09K~~;~~H01L~~;~~H05B~~
C08G 61/2 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

摻雜共軛聚合物及裝置

DOPING CONJUGATED POLYMERS AND DEVICES

C08L 65/00 (2006.01)
C08K 5/53 (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01)
H01L 51/46 (2006.01)
51/54 (2006.01)

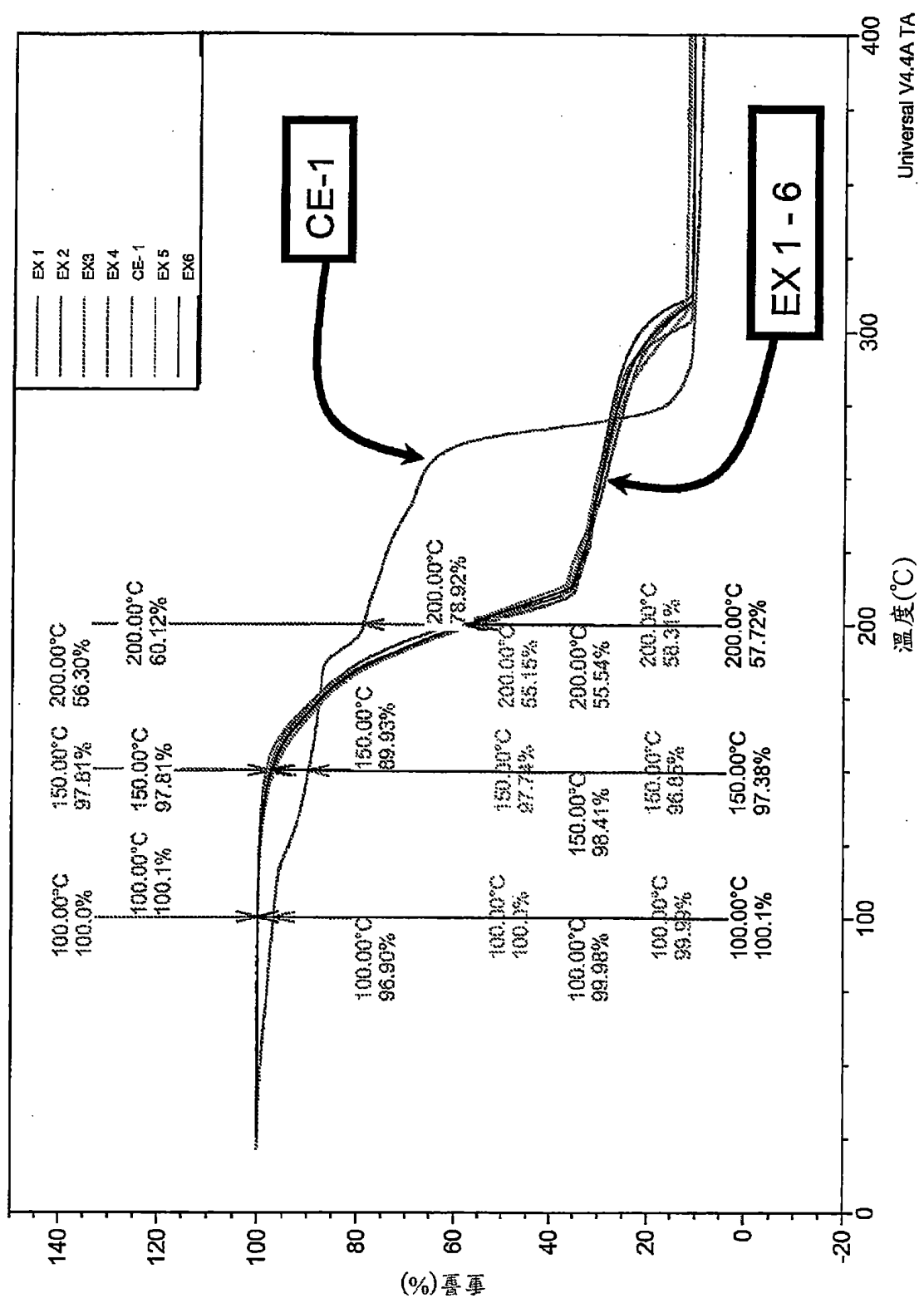
二、中文發明摘要：

本發明係關於組合物，其包含至少一種諸如共軛聚合物之電洞傳輸材料及至少一種提供改良熱穩定性之摻雜物。可將組合物施用至基板並用於HIL及HTL層及有機電子裝置(例如發光裝置，例如OLED或OPV)中。該共軛聚合物可為聚噻吩，包括3,4-取代之聚噻吩或立體規則聚噻吩。該摻雜物可為銀鹽，例如四(五氟苯基)硼酸銀。提供製造摻雜物之改良方法。

三、英文發明摘要：

Compositions comprising at least one hole transport material, such as a conjugated polymer, and at least one dopant, providing improved thermal stability. Compositions can be applied to substrates and used in HIL and HTL layers and organic electronic devices such as light emitting devices such as OLEDs or OPVs. The conjugated polymer can be a polythiophene, including a 3,4-substituted polythiophene or a regioregular polythiophene. The dopant can be a silver salt such as silver tetrakis(pentafluorophenyl)borate. Improved methods of making dopant are provided.

八、圖式：



Universal V4.4A TA

圖 1



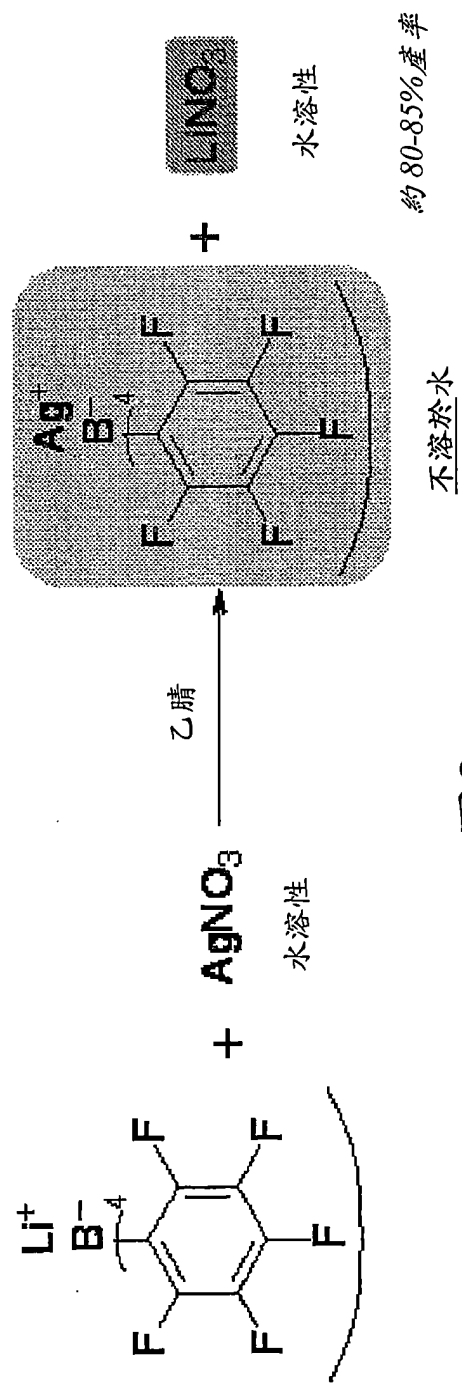


圖 2

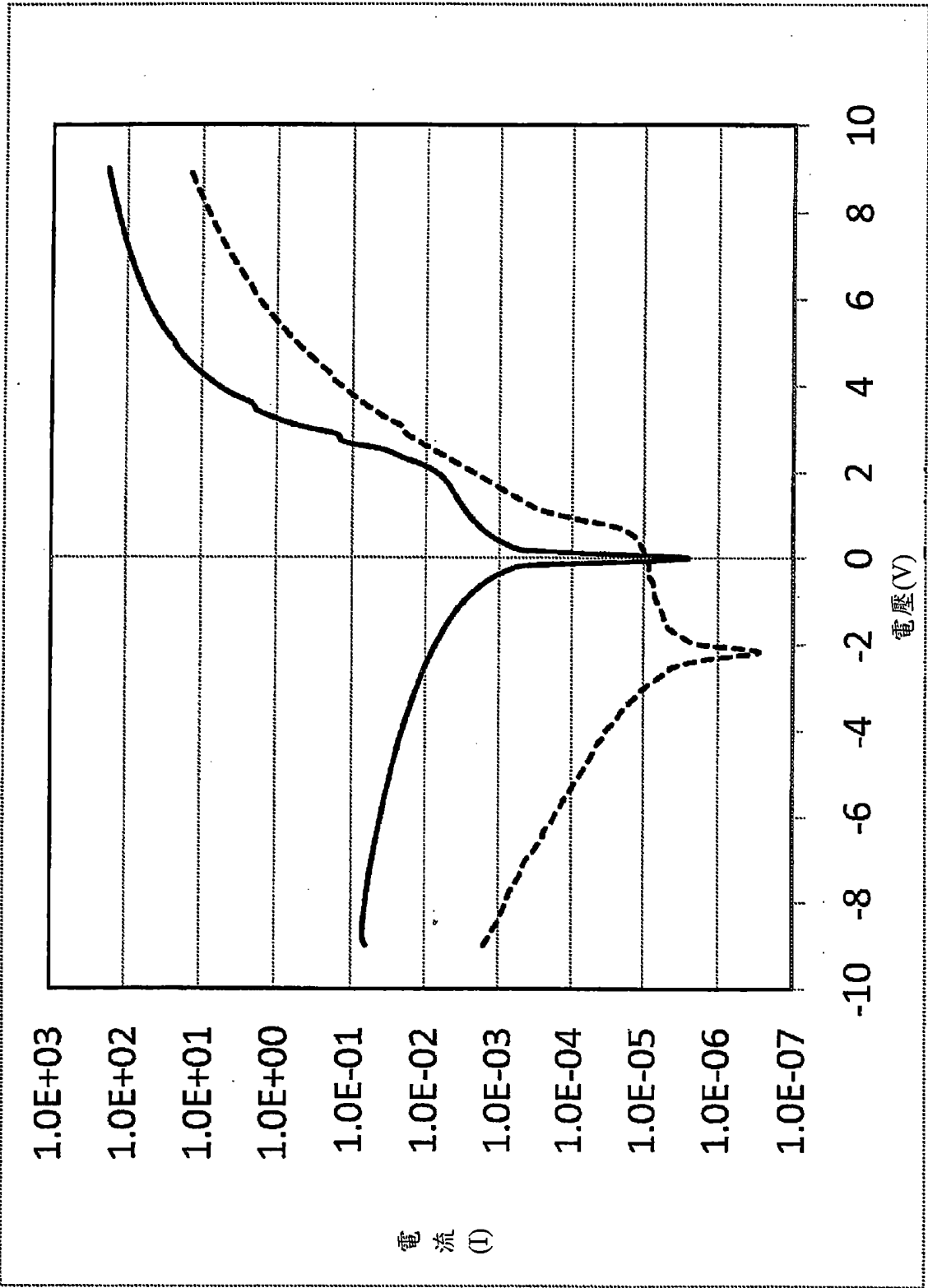


圖3

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：

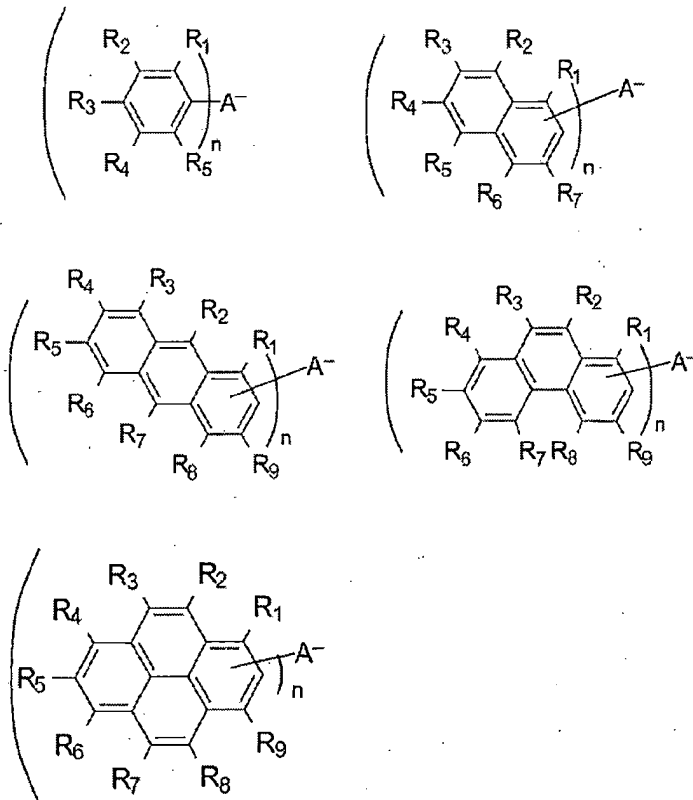
(無元件符號說明)

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)

七、申請專利範圍：

- 一種組合物，其包含以下物質之反應產物：
 - 至少一種共軛聚合物，其中該共軛聚合物包含至少一種在3號位或4號位或二者處包含烷氧基取代基之聚噻吩；及
 - 用於聚合物(i)之至少一種四(鹵代芳基)硼酸銀摻雜物。
- 如請求項1之組合物，其中該組合物進一步包含至少一種不同於(i)之基質材料。
- 如請求項1或2之組合物，其中該四(鹵代芳基)硼酸根陰離子係由以下結構中之至少一者表示：



其中 R₁ 至 R₉ 中之每一者獨立地為 F、Cl、Br 或 I，「A」係

硼，且 n 係 4。

4. 如請求項 3 之組合物，其中 R_1 至 R_9 係氟基。
5. 如請求項 1 或 2 之組合物，其中該陰離子係四(鹵代苯基)硼酸根。
6. 如請求項 1 或 2 之組合物，其中該摻雜物係四(五氟苯基)硼酸銀。
7. 如請求項 1 或 2 之組合物，其中該烷氧基取代基係在該 3 號位處。
8. 如請求項 1 或 2 之組合物，其中該烷氧基取代基係在該 3 號位及該 4 號位處。
9. 如請求項 1 或 2 之組合物，其中該共軛聚合物係立體規則 (regioregular) 聚噻吩。
10. 如請求項 1 或 2 之組合物，其中該烷氧基包含 1 個、2 個、3 個、4 個或 5 個氧原子。
11. 如請求項 1 或 2 之組合物，其中該組合物不含 0 價金屬。
12. 一種組合物，其包含以下物質之反應產物：(i) 至少一種電洞傳輸材料、及 (ii) 至少一種四(鹵代芳基)硼酸銀摻雜物。
13. 如請求項 12 之組合物，其中該四(鹵代芳基)硼酸銀摻雜物係四(五氟苯基)硼酸銀摻雜物。
14. 如請求項 12 之組合物，其中該電洞傳輸材料係聚合物。
15. 如請求項 12 之組合物，其中該電洞傳輸材料係共軛聚合物。
16. 如請求項 12 之組合物，其中該電洞傳輸材料係聚噻吩。

17. 如請求項12之組合物，其中該電洞傳輸材料係立體規則(regioregular)聚噻吩。
18. 如請求項12之組合物，其中該電洞傳輸材料係包含至少一種在3號位或4號位或二者處包含烷氧基取代基之聚噻吩的共軛聚合物。
19. 如請求項12之組合物，其中該組合物進一步包含至少一種合成有機聚合物作為基質材料。
20. 如請求項12之組合物，其中該組合物具有0.5 wt.%或更小之0價金屬含量。
21. 如請求項12之組合物，其中該組合物不含0價金屬。
22. 一種組合物，其包含至少一種固體粉末，其中該固體粉末包含以下物質之反應產物：
 - (i)至少一種共軛聚合物，其中該共軛聚合物包含至少一種在3號位或4號位或二者處包含烷氧基取代基之聚噻吩；及
 - (ii)用於聚合物(i)之至少一種四(鹵代芳基)硼酸銀摻雜物。
23. 如請求項22之組合物，其中該組合物視情況進一步包含至少一種不同於(i)之基質材料。
24. 一種組合物，其包含至少一種固體粉末，其中該固體粉末包含以下物質之反應產物：(i)至少一種電洞傳輸材料、及(ii)至少一種四(鹵代芳基)硼酸銀摻雜物。
25. 一種裝置，其包含至少一個陰極、至少一個陽極、至少一個佈置於該陰極與陽極之間之光發射層、至少一個在

該光發射層與該陽極或陰極之間之電洞注入層，其中該電洞注入層包含如請求項1或12之組合物。

26. 如請求項25之裝置，其中該裝置係OLED裝置。

27. 如請求項25之裝置，其中該裝置進一步包含電洞傳輸層。

28. 一種油墨組合物，其包含如請求項1或12之組合物及溶劑載劑。