



(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 I771360 B

(45) 公告日：中華民國 111 (2022) 年 07 月 21 日

(21) 申請案號：107101923 (22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 18 日

(51) Int. Cl. : **C09D181/00 (2006.01)** **C09D7/61 (2018.01)**
C09D7/63 (2018.01) **H01L51/50 (2006.01)**

(30) 優先權：2017/01/18 日本 2017-007066
2017/06/28 日本 2017-126780

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

(72) 發明人：遠藤歲幸 ENDO, TOSHIYUKI (JP)；前田大輔 MAEDA, DAISUKE (JP)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

TW	200502278A	TW	200615254A
US	2012/0097898A1		

審查人員：陳澄安

申請專利範圍項數：27 項 圖式數：0 共 103 頁

(54) 名稱

塗料組成物

(57) 摘要

本發明係提供一種在 OLED 裝置中，可保持高透明度或在可見光譜內的低吸光度(透過率 > 90% T)的組成物。 本發明的組成物，其係塗料組成物，包含：(a) 聚噻吩、(b) 1 種以上的金屬氧化物奈米粒子、(c) 1 種以上的摻雜劑、(d) 包含 1 種以上的有機溶劑的液體載體。



I771360

【發明摘要】

【中文發明名稱】

塗料組成物

【中文】

本發明係提供一種在 OLED 裝置中，可保持高透明度或在可見光譜內的低吸光度(透過率 >90%T)的組成物。

本發明的組成物，其係塗料組成物，包含：(a)聚噻吩、(b)1種以上的金屬氧化物奈米粒子、(c)1種以上的摻雜劑、(d)包含1種以上的有機溶劑的液體載體。

【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】

塗料組成物

【技術領域】

【0001】本專利申請係依據於2017年1月18日提出專利申請的日本特願2017-007066及2017年6月28日提出專利申請的日本特願2017-126780來主張優先權。該等的日本專利申請案的全部內容，藉該參考而明確地併入本說明書中。

本揭示係有關包含聚噻吩化合物、摻雜劑及金屬氧化物奈米粒子的塗料組成物。又，本揭示係有關在有機電子裝置中使用如此般的塗料組成物。

【先前技術】

【0002】在例如有機系的有機發光二極體(OLED)、聚合物發光二極體(PLED)、磷光有機發光二極體(PHOLED)及有機太陽能裝置(OPV)般的節能裝置中雖然存在著有用的進步，但仍需進一步的改良以提供用於商業化為更好的材料加工及/或裝置性能。例如，在有機電子中所使用的材料之中，作為有前景的類型的1種，例如包含聚噻吩類的導電性聚合物。但，因在該等的中性及/或導電性狀態下的聚合物的純度、加工性及不穩定性，而可能引起問題。又，可對各種的裝置架構的交替重疊的層中所使用的

聚合物具有非常良好的溶解度的控制(例如，在特定的裝置架構中鄰接層間的正交或交替的溶解度特性(orthogonal or alternating solubility properties))，此為重要的。亦已知例如作為電洞注入層(HIL)及電洞傳輸層(HTL)，就考量競爭要求、又雖然非常薄但卻為高品質的薄膜之必要性時，該等層也存在著難題。

【0003】在典型的OLED裝置層合中，如包含PEDOT:PSS的HIL般，p型摻雜聚合物HIL的折射率大致為1.5前後，但發光材料一般而言具有更大幅度的高折射率(1.7以上)。其結果，在EML/HIL(或HTL/HIL)及HIL/ITO界面引起了累計性的內部全反射，而使得光提取效率降低。

【0004】對於一良好的平台系統(platform system)的尚未解決的需求越來越高，該平台系統係以藉由控制溶解性、熱/化學穩定性及電子能階(HOMO及LUMO等)等的電洞注入層及電洞傳輸層的特性，來使該等的化合物適合於不同的用途，且使適合為與發光層、光活性層及電極等的不同的化合物一起發揮作用。良好的溶解度、溶劑惰性(intractability)及熱穩定性的特性為重要的。又，特性之中，以保持高透明度、低吸收率、低內部反射、在OLED系統內的低運作電壓及更長壽命等之同時，可調整HIL的電阻及HIL層的厚度，此為重要的。可建構用於特定應用的系統及可提供如此般的特性所必須的均衡，此亦為重要的。

【0005】專利文獻1中係揭示著一種包含磺化共軛聚合物 (sulfonated conjugated polymer) 與胺化合物 (amine compound) 的非水系塗料組成物。

該非水系塗料組成物中的胺化合物的存在，不僅提供具有良好的儲藏壽命與穩定性的塗料組成物，而且由該非水系塗料組成物所形成的薄膜係展現出優異的均質性，又，包含由該非水系塗料組成物所形成的HIL的OLED裝置也展現出良好的性能。

但，在OLED裝置的性能中，期待著保持更高的透明度或在可見光譜內的低吸光度。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]國際公開第2016/171935號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】本發明的目的為，在包含本說明書所記載的組成物的裝置中，能保持高透明度或在可見光譜內的低吸光度(透過率>90%T)及可調整薄膜厚度。

又，本發明的目的為，提供在包含本說明書所記載的組成物的裝置中的HIL的電特性、熱穩定性及使壽命無法延長(to unable increased lifetime)的工作穩定性。

[解決課題之手段]

【0008】本發明人經深入研究之結果發現，使用包含聚噻吩化合物、摻雜劑及金屬氧化物奈米粒子的塗料組成物，其所製作的OLED裝置係具有高透明度，因而完成本發明。

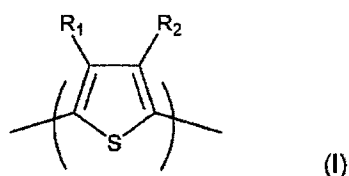
【0009】即，本發明係提供下述之發明。

【0010】1.一種組成物，其係塗料組成物，包含：

- (a)聚噻吩化合物；
- (b)1種以上的金屬氧化物奈米粒子；
- (c)1種以上的摻雜劑；及
- (d)包含1種以上的有機溶劑的液體載體。

【0011】2.如前項1所記載的組成物，其中，前述聚噻吩化合物(a)包含下述式(I)所表示之重複單位，

【化1】



[式中， R_1 及 R_2 係分別獨立為H、烷基、氟烷基、烷氧基、氟烷氧基、芳氧基、 $-SO_3M$ 或 $-O-[Z-O]_p-R_e$ ，或是 R_1 及 R_2 一起形成 $-O-Z-O-$ ，

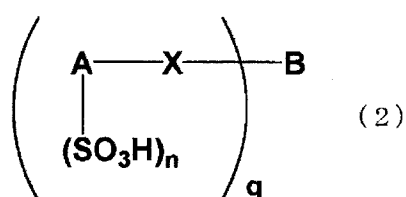
(式中，M係H、鹼金屬、銨、單烷基銨、二烷基銨或三烷基銨，Z係視情況為被鹵素或Y所取代的伸烴基(hydrocarbylene)(於此，Y係碳數1~10的直鏈或支鏈的烷基或烷氧基烷基，該烷基或烷氧基烷基的任意位置可被磺

酸基所取代)， p 係1以上的整數，又， R_e 係H、烷基、氟烷基或芳基)]]。

【0012】3.如前項1或2所記載的塗料組成物，其中，前述摻雜劑物質包含由芳基磺酸化合物、雜多酸化合物、包含屬於長週期型週期表的第13族或第15族的元素的離子化合物所成之群中所選出之至少1種。

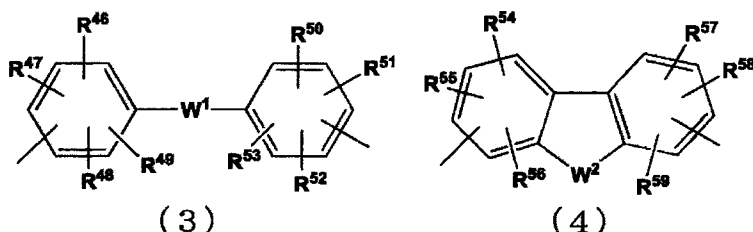
【0013】4.如前項1~3中任一項所記載的塗料組成物，其中，前述摻雜劑物質係式(2)所表示之芳基磺酸化合物，

【化2】



[式中，X係表示O、S或NH，A係表示可具有X及n個的(SO₃H)基以外的取代基的萘環或蒽環，B係表示未取代或取代的烴基、1,3,5-三嗪基或未取代或取代的下述式(3)或者(4)所表示之基，

【化3】

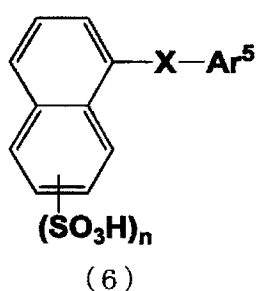


(式中，W¹係表示單鍵、O、S、S(O)基、S(O₂)基或未取代或取代基鍵結的N、Si、P、P(O)基，W²係表示O、S、S(O)基、S(O₂)基或未取代或取代基鍵結的N、Si、P、

P(O)基， $R^{46} \sim R^{59}$ 係分別獨立表示氫原子或鹵素原子)， n 係表示與A鍵結的磺酸基數並滿足 $1 \leq n \leq 4$ 的整數， q 係表示B與X的鍵結數並滿足 $1 \leq q$ 的整數]。

【0014】5.如前項1~3中任一項所記載的塗料組成物，其中，前述摻雜劑物質係式(6)所表示之芳基磺酸化合物，

【化4】



(式中，X係表示O、S或NH， Ar^5 係表示芳基， n 係表示磺酸基數並滿足1~4的整數)。

【0015】6.如前項1~3中任一項所記載的塗料組成物，其中，前述摻雜劑物質係雜多酸化合物。

【0016】7.如前項2~6中任一項所記載的塗料組成物，其中， R_1 及 R_2 係分別獨立為H、氟烷基、 $-O[C(R_a R_b)-C(R_c R_d)-O]_p-R_e$ 、 $-OR_f$ ；於此，各自的 R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 係分別獨立為H、鹵素、烷基、氟烷基或芳基； R_e 係H、烷基、氟烷基或芳基； p 係1、2或3；又， R_f 係烷基、氟烷基或芳基。

【0017】8.如前項2~7中任一項所記載的塗料組成物，其中， R_1 係H，又， R_2 係不為H。

【0018】9.如前項2~7中任一項所記載的塗料組成

物，其中， R_1 及 R_2 係兩者皆不為H。

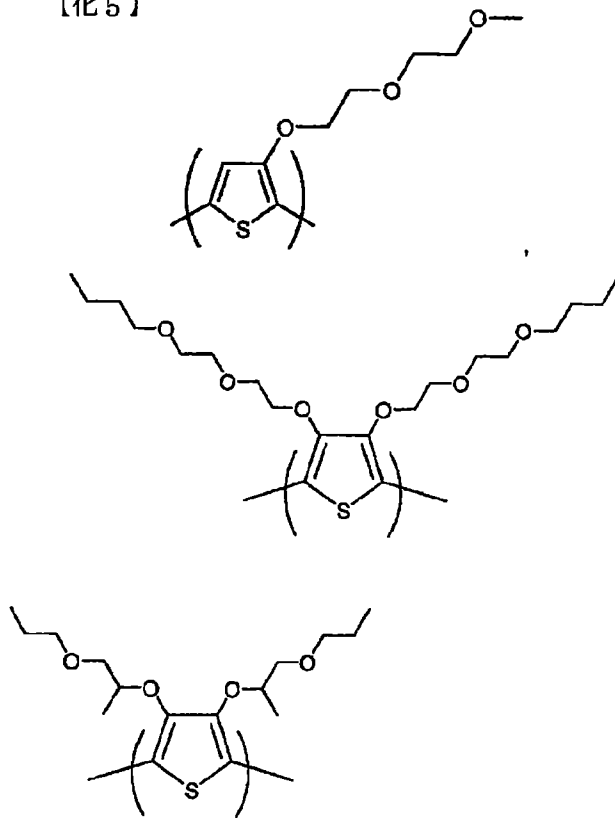
【0019】10.如前項9所記載的塗料組成物，其中， R_1 及 R_2 係分別獨立為 $-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e$ 或 $-OR_f$ ，或是 R_1 及 R_2 一起形成 $-O-(CH_2)_{q_1}-O-$ 。

【0020】11.如前項9所記載的塗料組成物，其中， R_1 及 R_2 係兩者皆為 $-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e$ 。

【0021】12.如前項7~11中任一項所記載的塗料組成物，其中，各自的 R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 係分別獨立為H、 (C_1-C_8) 烷基、 (C_1-C_8) 氟烷基或苯基；又， R_e 係 (C_1-C_8) 烷基、 (C_1-C_8) 氟烷基或苯基。

【0022】13.如前項2~12中任一項所記載的塗料組成物，其中，聚噻吩包含由下述式所表示之基及該等的組合所成之群中所選出之重複單位，

【化5】



【0023】 14.如前項2~13中任一項所記載的塗料組成物，其中，聚噻吩係磺化聚(3-MEET)。

【0024】 15.如前項2~14中任一項所記載的塗料組成物，其中，聚噻吩包含符合式(I)之重複單位，其量以重複單位的總重量而言為大於50重量%，典型為大於80重量%，更典型為大於90重量%，更加典型為大於95重量%。

【0025】 16.如前項1~15中任一項所記載的塗料組成物，其中，金屬氧化物奈米粒子包含 B_2O_3 、 B_2O 、 SiO_2 、 SiO 、 GeO_2 、 GeO 、 As_2O_4 、 As_2O_3 、 As_2O_5 、 Sb_2O_3 、 TeO_2 、 SnO_2 、 SnO 或該等的混合物。

【0026】 17.如前項16所記載的塗料組成物，其中，金屬氧化物奈米粒子包含 SiO_2 。

【0027】 18.如前項1~17中任一項所記載的塗料組成物，其中，進而包含1種以上的胺化合物。

【0028】 19.如前項18所記載的塗料組成物，其中，胺化合物係包含第三級烷基胺化合物、與第三級烷基胺化合物以外的胺化合物而成的胺化合物。

【0029】 20.如前項19所記載的塗料組成物，其中，第三級烷基胺化合物以外的胺化合物係第一級烷基胺化合物。

【0030】 21.如前項20所記載的塗料組成物，其中，第一級烷基胺化合物係由乙基胺、n-丁基胺、t-丁基胺、2-乙基己基胺、n-己基胺、n-癸基胺及乙二胺所成之群中所選出之至少1種。

【0031】 22.如前項21所記載的塗料組成物，其中，第一級烷基胺化合物係2-乙基己基胺或n-丁基胺。

【0032】 23.如前項1~22中任一項所記載的塗料組成物，其中，前述液體載體係包含1種以上的二醇系溶劑(A)、與二醇系溶劑以外的1種以上的有機溶劑(B)而成的液體載體。

【0033】 24.如前項23所記載的塗料組成物，其中，前述二醇系溶劑(A)係二醇醚類、二醇單醚類或二醇類。

【0034】 25.如前項23或24所記載的塗料組成物，其中，前述有機溶劑(B)係腈類、醇類、芳香族醚類或芳香族烴類。

【0035】 26.如前項23~25中任一項所記載的塗料組成

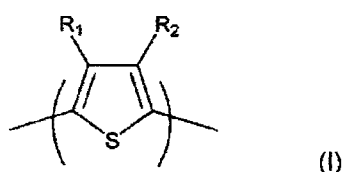
物，其中，前述二醇系溶劑(A)的含量：wtA(重量)，與前述有機溶劑(B)的含量(重量)：wtB(重量)係滿足式(1-1)，

$$0.05 \leq \text{wtB} / (\text{wtA} + \text{wtB}) \leq 0.50 \quad (1-1)$$

【0036】27.一種組成物，其係塗料組成物，包含：

(a)聚噻吩，其係包含式(I)所表示之重複單位的聚噻吩，

【化6】



[式中，R₁及R₂係分別獨立為H、烷基、氟烷基、烷氧基、氟烷氧基、芳氧基、-SO₃M或-O-[Z-O]_p-R_e，或是R₁及R₂一起形成-O-Z-O-，

(式中，M係H、鹼金屬、銨、單烷基銨、二烷基銨或三烷基銨，Z係視情況為被鹵素或Y所取代的伸烴基(於此，Y係碳數1~10的直鏈或支鏈的烷基或烷氧基烷基，該烷基或烷氧基烷基的任意位置可被磺酸基所取代)，p係1以上的整數，又，R_e係H、烷基、氟烷基或芳基)]；

(b)1種以上的金屬氧化物奈米粒子；

(c)1種以上的摻雜劑

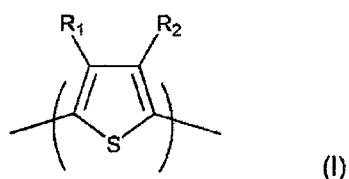
(d)包含1種以上的有機溶劑的液體載體；及

(e)1種以上的胺化合物。

【0037】本發明係進而提供下述之發明。

【0038】101.一種組成物，其係非水系塗料組成物，包含：

(a) 包含符合式(I)之重複單位的聚噻吩，
【化7】



[式中， R_1 及 R_2 係分別獨立為H、烷基、氟烷基、烷氧基、芳氧基或 $-O-[Z-O]_p-R_e$ (式中，Z係視情況為被鹵化的伸氫基，p係1以上，又， R_e 係H、烷基、氟烷基或芳基)]；

(b) 1種以上的金屬氧化物奈米粒子；

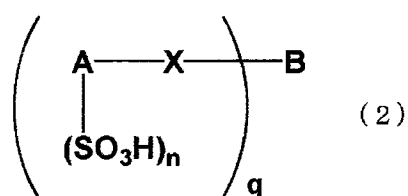
(c) 1種以上的摻雜劑；及

(d) 包含1種以上的有機溶劑的液體載體。

【0039】 102. 如前項101所記載的非水系塗料組成物，其中，前述摻雜劑物質包含由芳基磺酸化合物、雜多酸化合物、包含屬於長週期型週期表的第13族或第15族的元素的離子化合物所成之群中所選出之至少1種。

【0040】 103. 如前項101或102所記載的水系塗料組成物，其中，前述摻雜劑物質係式(2)所表示之芳基磺酸化合物，

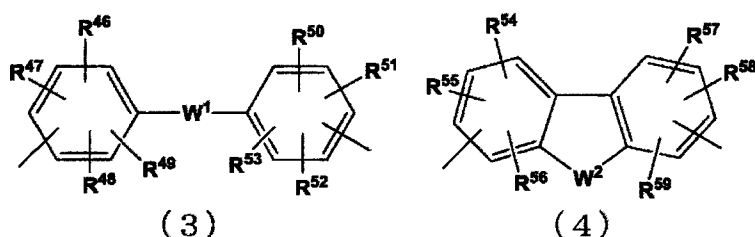
【化8】



[式中，X係表示O、S或NH，A係表示可具有X及n個

的(SO₃H)基以外的取代基的萘環或蔥環，B係表示未取代或取代的烴基、1,3,5-三嗪基或未取代或取代的下述式(3)或者(4)所表示之基，

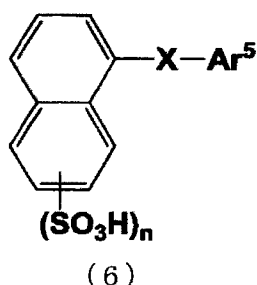
【化9】



(式中，W¹係表示單鍵、O、S、S(O)基、S(O₂)基或未取代或取代基鍵結的N、Si、P、P(O)基，W²係表示O、S、S(O)基、S(O₂)基或未取代或取代基鍵結的N、Si、P、P(O)基，R⁴⁶~R⁵⁹係分別獨立表示氫原子或鹵素原子)，n係表示與A鍵結的磺酸基數並滿足1 ≤ n ≤ 4的整數，q係表示B與X的鍵結數並滿足1 ≤ q的整數]。

【0041】104.如前項101或102所記載的水系塗料組成物，其中，前述摻雜劑物質係式(6)所表示之芳基磺酸化合物，

【化10】



(式中，X係表示O、S或NH，Ar⁵係表示芳基，n係表示磺酸基數並滿足1~4的整數)。

【0042】105.如前項101或102所記載的水系塗料組成

物，其中，前述摻雜劑物質係雜多酸化合物。

【0043】 106.如前項 101~105 中任一項所記載的非水系塗料組成物，其中， R_1 及 R_2 係分別獨立為H、氟烷基、 $-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e$ 、 $-OR_f$ ；於此，各自的 R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 係分別獨立為H、鹵素、烷基、氟烷基或芳基； R_e 係H、烷基、氟烷基或芳基； p 係1、2或3；又， R_f 係烷基、氟烷基或芳基。

【0044】 107.如前項 101~106 中任一項所記載的非水系塗料組成物，其中， R_1 係H，又， R_2 係不為H。

【0045】 108.如前項 101~106 中任一項所記載的非水系塗料組成物，其中， R_1 及 R_2 係兩者皆不為H。

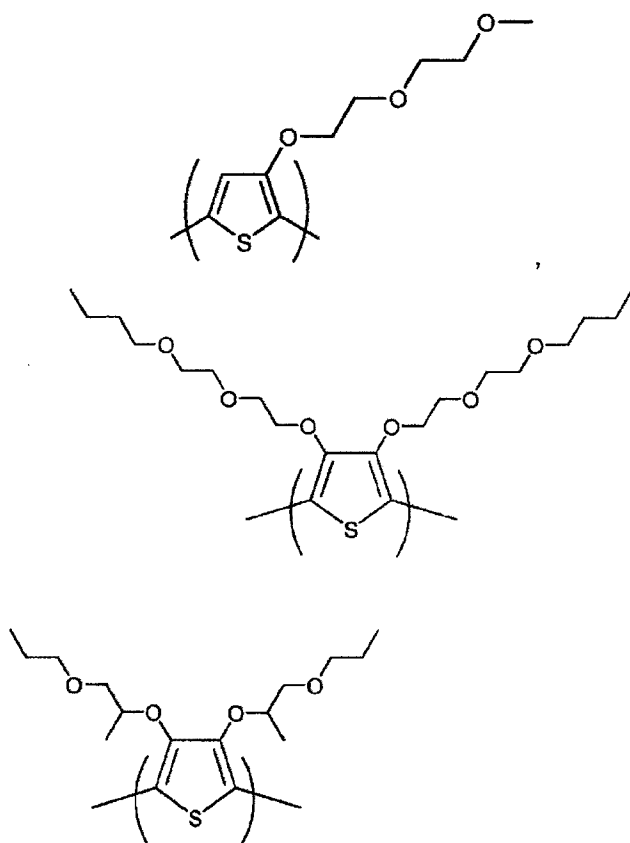
【0046】 109.如前項 108 所記載的非水系塗料組成物，其中， R_1 及 R_2 係分別獨立為 $-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e$ 或 $-OR_f$ 。

【0047】 110.如前項 108 所記載的非水系塗料組成物，其中， R_1 及 R_2 係兩者皆為 $-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e$ 。

【0048】 111.如前項 105~110 中任一項所記載的非水系塗料組成物，其中，各自的 R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 係分別獨立為H、 (C_1-C_8) 烷基、 (C_1-C_8) 氟烷基或苯基；又， R_e 係 (C_1-C_8) 烷基、 (C_1-C_8) 氟烷基或苯基。

【0049】 112.如前項 101~111 中任一項所記載的非水系塗料組成物，其中，聚噻吩包含由下述式所表示之基及該等的組合所成之群中所選出之重複單位，

【化11】



【0050】 113.如前項 101~112 中任一項所記載的非水系塗料組成物，其中，聚噻吩係被磺化。

【0051】 114.如前項 113 所記載的非水系塗料組成物，其中，聚噻吩係磺化聚(3-MEET)。

【0052】 115.如前項 101~114 中任一項所記載的非水系塗料組成物，其中，聚噻吩包含符合式(I)之重複單位，其量以重複單位的總重量而言為大於 50 重量%，典型為大於 80 重量%，更典型為大於 90 重量%，更加典型為大於 95 重量%。

【0053】 116.如前項 101~115 中任一項所記載的非水系塗料組成物，其中，金屬氧化物奈米粒子包含 B_2O_3 、 B_2O 、 SiO_2 、 SiO 、 GeO_2 、 GeO 、 As_2O_4 、 As_2O_3 、 As_2O_5 、

Sb_2O_3 、 TeO_2 、 SnO_2 、 SnO 或該等的混合物。

【0054】117.如前項116所記載的非水系塗料組成物，其中，金屬氧化物奈米粒子包含 SiO_2 。

【0055】118.如前項101~117中任一項所記載的非水系塗料組成物，其中，非水系塗料組成物進而包含1種以上的胺化合物。

【0056】119.如前項118所記載的非水系塗料組成物，其中，胺化合物係包含第三級烷基胺化合物、與第三級烷基胺化合物以外的胺化合物而成的胺化合物。

【0057】120.如前項119所記載的非水系塗料組成物，其中，第三級烷基胺化合物以外的胺化合物係第一級烷基胺化合物。

【0058】121.如前項120所記載的非水系塗料組成物，其中，第一級烷基胺化合物係由乙基胺、*n*-丁基胺、*t*-丁基胺、2-乙基己基胺、*n*-己基胺、*n*-癸基胺及乙二胺所成之群中所選出之至少1種。

【0059】122.如前項121所記載的非水系塗料組成物，其中，第一級烷基胺化合物係2-乙基己基胺。

【0060】123.如前項101~122中任一項所記載的非水系塗料組成物，其中，前述液體載體係包含1種以上的二醇系溶劑(A)、與二醇系溶劑以外的1種以上的有機溶劑(B)而成的液體載體。

【0061】124.如前項123所記載的非水系塗料組成物，其中，前述二醇系溶劑(A)係二醇醚類、二醇單醚類

或二醇類。

【0062】125.如前項123或124所記載的非水系塗料組成物，其中，前述有機溶劑(B)係腈類、醇類、芳香族醚類或芳香族烴類。

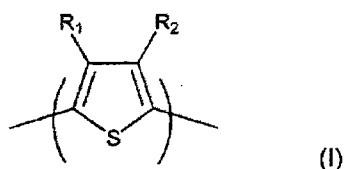
【0063】126.如前項123~125中任一項所記載的非水系塗料組成物，其中，前述二醇系溶劑(A)的含量：wtA(重量)，與前述有機溶劑(B)的含量(重量)：wtB(重量)係滿足式(1-1)，

$$0.05 \leq \text{wt B} / (\text{wt A} + \text{wt B}) \leq 0.50 \quad (1-1)$$

【0064】127.一種組成物，其係非水系塗料組成物，包含：

(a)聚噻吩，其係包含符合式(I)之重複單位的聚噻吩，

【化12】



[式中， R_1 及 R_2 係分別獨立為H、烷基、氟烷基、烷氧基、芳氧基或 $-O-[Z-O]_p-R_e$ (式中，Z係視情況為被鹵化的伸烴基，p係1以上，又， R_e 係H、烷基、氟烷基或芳基)]；

(b)1種以上的金屬氧化物奈米粒子；

(c)1種以上的摻雜劑

(d)包含1種以上的有機溶劑的液體載體；及

(e)1種以上的胺化合物。

[發明的效果]

【0065】在包含本說明書所記載的組成物的裝置中，可使成為能保持高透明度或在可見光譜內的低吸光度(透過率>90%T)，又，可調整薄膜厚度。

又，可提供在包含本說明書所記載的組成物的裝置中的HIL的電特性、熱穩定性及之前使壽命無法延長(to unable increased lifetime)的工作穩定性。

【實施方式】

[實施發明之最佳形態]

【0066】於本說明書中所使用時，「a」、「an」、或「the」之類用語只要沒有特別說明係指「1種(1個)以上」或「至少1種(1個)」。

【0067】於本說明書中所使用時，「包含(comprises)~」之類用語係包括「基本上由~所成」及「由~所成」。「包含(comprising)~」之類用語係包括「本質上由~所成」及「由~所成」。

【0068】「無(free of)~」之類字詞，係指無外部添加以該字詞所改質的材料，及不存在該所屬技術領域中具有通常知識者能藉由周知的分析手法(例如，氣體或液體層析法、分光光度法、光學顯微鏡法等)之觀測而檢測出的量。

【0069】透過本揭示，可藉由參考而引用各種的刊

物。藉由參考而引用至本說明書的該刊物中的任何言語的含意，若與本揭示的言語含意相矛盾時，只要沒有特別說明，應以本揭示的言語的含意為優先。

【0070】 於本說明書中所使用時，關於有機基「(C_x-C_y)」(於此，x及y係分別為整數)之類用語，係指該基在1個基中可包含碳原子x個至碳原子y個。

【0071】 於本說明書中所使用時，「烷基」之類用語係指一價的直鏈或分支的飽和烴基，更典型為一價的直鏈或分支的飽和(C₁-C₄₀)烴基，例如甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、tert-丁基、己基、2-乙基己基、辛基、十六烷基、十八烷基、二十烷基、二十二烷基、三十烷基及四十烷基等。

【0072】 於本說明書中所使用時，「氟烷基」之類用語係指被1個以上的氟原子所取代的烷基，該烷基係與本說明書中為同義，更典型為(C₁-C₄₀)烷基。氟烷基之例係包含例如二氟甲基、三氟甲基、全氟烷基、1H,1H,2H,2H-全氟辛基、全氟乙基及-CH₂CF₃。

【0073】 於本說明書中所使用時，「伸烴基」(hydrocarbylene group)之類用語係指烴，典型而言為藉由從(C₁-C₄₀)烴中除去2個氫原子而形成的二價基。伸烴基係可以是直鏈、分支或環狀，又，可以是飽和或不飽和。伸烴基之例係包含亞甲基、伸乙基、1-甲基伸乙基、1-苯基伸乙基、伸丙基、伸丁基、1,2-苯、1,3-苯、1,4-苯及2,6-萘，但並非被限定於該等。

【0074】於本說明書中所使用時，「烷氧基」之類用語係指作為-O-烷基(於此，烷基係與本說明書中為同義)所表示之一價基。烷氧基之例係包含甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、異丙氧基、n-丁氧基、異丁氧基及tert-丁氧基，但並非被定於該等。

【0075】於本說明書中所使用時，「芳基」之類用語係指含有1個以上的6員碳環的一價的不飽和烴基、且該不飽和係能藉由3個共軛雙鍵來表示之基。芳基係包含單環式芳基及多環式芳基。所謂多環式芳基係指含有2個以上的6員碳環的一價的不飽和烴基、且該不飽和係能藉由3個共軛雙鍵來表示之基，所鄰接的環為藉由1個以上的鍵結或二價的交聯基來相互鍵結、或一起進行縮合之基。芳基之例係包含苯基、蔥基、萘基、菲基、蒽基及芘基，但並非被限定於該等。

【0076】於本說明書中所使用時，「芳氧基」之類用語係指作為-O-芳基(於此，芳基係與本說明書中為同義)所表示之一價基。芳氧基之例係包含苯氧基、蔥氧基、萘氧基、菲氧基及蒽氧基，但並非被限定於該等。

【0077】本說明書中記載的任意的取代基或基，係對於1個以上的碳原子，可視情況地以1個以上的相同或不同的本說明書所記載的取代基來進行取代。例如，伸烴基係可進而以芳基或烷基來進行取代。又，本說明書中記載的任意的取代基或基，係對於1個以上的碳原子，可視情況地以選自由例如F、Cl、Br及I之類的鹵素；硝基(NO₂)、

氰基(CN)、以及羥基(OH)所成之群之1個以上的取代基來進行取代。

【0078】於本說明書中所使用時，所謂「電洞載體化合物」，或指可使電洞的移動變得容易(即，正電荷載體)、且/或例如在電子裝置中可阻斷電子的移動之任意的化合物。電洞載體化合物係包含在電子裝置(典型而言為有機電子裝置(例如，有機發光裝置等))的層(HTL)、電洞注入層(HIL)及電子阻斷層(EBL)中為有用的化合物。

【0079】於本說明書中所使用時，有關電洞載體化合物(例如聚噻吩聚合物)的「被摻雜」之類用語，係指該電洞載體化合物藉由摻雜劑而被促進之化學轉換，典型而言為氧化或還原反應，更典型而言為進行氧化反應。於本說明書中所使用時，「摻雜劑」之類用語係指將電洞載體化合物(例如，聚噻吩聚合物)進行氧化或還原之物質，典型而言為進行氧化之物質。本說明書中，電洞載體化合物之藉由摻雜劑而被促進之化學轉換(典型而言為氧化或還原反應，更典型而言為進行氧化反應)之製程，被稱為「摻雜反應」或單純稱為「摻雜」。摻雜雖能改變聚噻吩聚合物的特性，但該特性係可包含電特性(電阻率及工作函數等)、機械特性及光學特性，但並非被限定於該等。在摻雜反應的過程中，電洞載體化合物為帶電，然後，作為摻雜反應之結果，摻雜劑會變成相對於被摻雜的電洞載體化合物而言為相反電荷的對離子。於本說明書中所使用時，為了被稱為摻雜劑，物質係必須是能使電洞載體化合物進

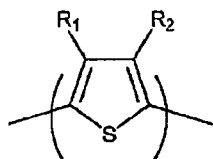
行化學反應、氧化、或還原，典型而言為進行氧化。不與電洞載體化合物進行反應，但卻能夠作為對離子來發揮作用的物質，在本揭示中不被認定為摻雜劑。因此，有關電洞載體化合物(例如聚噻吩聚合物)的「未被摻雜」之類用語，係指該電洞載體化合物未進行本說明書中記載的摻雜反應。

【0080】本揭示的塗料組成物係可以是非水系，亦可以是含有水，但就噴墨塗佈中的製程適合性與塗料的保存穩定性之觀點而言，以非水系為較佳。於本說明書中所使用時，「非水系」係指本揭示的塗料組成物中的水的總量，相對於塗料組成物的總量為0~2重量%。典型而言，塗料組成物中的水的總量，相對於塗料組成物的總量為0~1重量%，更典型而言為0~0.5重量%。在一實施樣態中，本揭示的非水系塗料組成物中實質上不存在有水。

【0081】本發明的塗料組成物中所包含的聚噻吩，係平均分子量1,000~1,000,000的以多個源自噻吩衍生物的構造單位(可相同或亦可相異)所構成之化合物。在聚噻吩中，鄰接的2個前述構造單位係相互鍵結。又，在聚噻吩中若包含2種以上的不同的前述構造單位之情形時，前述構造單位係可依任意的順序來排列。

【0082】較佳為前述聚噻吩包含式(I)所表示之重複單位。聚噻吩係可單獨、亦可併用二種以上。

【化 1 3】



(I)

[式中， R_1 及 R_2 係分別獨立為H、烷基、氟烷基、烷氧基、氟烷氧基、芳氧基、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 或 $-\text{O}-[\text{Z}-\text{O}]_p-\text{R}_e$ ，或是 R_1 及 R_2 一起形成 $-\text{O}-\text{Z}-\text{O}-$ ，於此，M係H、鹼金屬、銨、單烷基銨、二烷基銨或三烷基銨，Z係視情況為被鹵素或Y所取代的伸烴基(於此，Y係碳數1~10的直鏈或支鏈的烷基或烷氧基烷基，該烷基或烷氧基烷基的任意位置可被磺酸基所取代)，p係1以上的整數，又， R_e 係H、烷基、氟烷基或芳基]。

【0083】在一實施樣態中， R_1 及 R_2 係分別獨立為H、氟烷基、 $-\text{O}[\text{C}(\text{R}_a\text{R}_b)-\text{C}(\text{R}_c\text{R}_d)-\text{O}]_p-\text{R}_e$ 、 $-\text{OR}_f$ ，或是 R_1 及 R_2 一起形成 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_{q1}-\text{O}-$ (於此， $(\text{CH}_2)_{q1}$ 係視情況被Y所取代)；各自的 R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 係分別獨立為H、鹵素、烷基、氟烷基或芳基； R_e 係H、烷基、氟烷基或芳基；p係1、2或3； R_f 係烷基、氟烷基或芳基； $q1$ 係1、2或3；又，Y係碳數1~10的直鏈或支鏈的烷氧基烷基，該烷氧基烷基的任意位置可被磺酸基所取代。

【0084】在一實施樣態中， R_1 及 R_2 係分別獨立為H、烷基、氟烷基、烷氧基、芳氧基或 $-\text{O}-[\text{Z}-\text{O}]_p-\text{R}_e$ (式中，Z係視情況為被鹵化的伸烴基，p係1以上，又， R_e 係H、烷基、氟烷基或芳基)。

【0085】在一實施樣態中， R_1 係H，又， R_2 係不為H。如此般的實施樣態中，重複單位係由3-取代噻吩所衍生。

【0086】聚噻吩係可以是區域無規型或區域規則型化合物。由於其非對稱構造，從3-取代噻吩的聚合產生了在重複單位之間含有具有3種可能性的區域化學鍵的聚噻吩構造的混合物。若鍵結2個噻吩環時，能夠利用的該3種配向為2,2'、2,5'及5,5'偶合。2,2'(即，頭-頭)偶合及5,5'(即，尾-尾)偶合係被稱為區域無規型偶合。對照之下，2,5'(即，頭-尾)偶合係被稱為區域規則型偶合。區域規則性(regioregularity)的程度，可例如約0~100%、或約25~99.9%、或約50~98%。區域規則性係可藉由使用例如NMR分光法等對於該所屬技術領域中具有通常知識者為周知的標準法來決定。

【0087】在一實施樣態中，聚噻吩係區域規則型。在一些實施樣態中，聚噻吩的區域規則性係可以是至少約85%，典型而言為至少約95%，更典型而言為至少約98%。在一些實施樣態中，區域規則性的程度係可以是至少約70%，典型而言為至少約80%。進而在其他的實施樣態中，區域規則型聚噻吩係具有至少約90%的區域規則性的程度，典型而言為具有至少約98%的區域規則性的程度。

【0088】3-取代噻吩單體(包含由該單體所衍生的聚合物)，可為市售、或可藉由對該所屬技術領域中具有通

常知識者為周知的方法來製造。包含具有側基的區域規則型聚噻吩之合成方法、摻雜法及聚合物特性評估，可例如 McCullough 等的美國專利第 6,602,974 號及 McCullough 等的美國專利第 6,166,172 號中所提供。

【0089】在其他的實施樣態中， R_1 及 R_2 係兩者皆不為 H。如此般的實施樣態中，重複單位係由 3,4-二取代噻吩所衍生。

【0090】在一實施樣態中， R_1 及 R_2 係分別獨立為 $-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e$ 或 $-OR_f$ ，或是 R_1 及 R_2 一起形成 $-O-(CH_2)_{q1}-O-$ 。在一實施樣態中， R_1 及 R_2 係兩者皆為 $-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e$ 。 R_1 及 R_2 係可相同或亦可相異。

【0091】在一實施樣態中，各自的 R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 係分別獨立為 H、 (C_1-C_8) 烷基、 (C_1-C_8) 氟烷基或苯基；又， R_e 係 (C_1-C_8) 烷基、 (C_1-C_8) 氟烷基或苯基。

【0092】在一實施樣態中， R_1 及 R_2 係分別為 $-O[CH_2-CH_2-O]_p-R_e$ 。在一實施樣態中， R_1 及 R_2 係分別為 $-O[CH(CH_3)-CH_2-O]_p-R_e$ 。

【0093】在一實施樣態中， R_e 係甲基、丙基或丁基。

【0094】在一實施樣態中， $q1$ 係 2。

【0095】在一實施樣態中， $-O-(CH_2)_{q1}-O-$ 係 1 個以上的位置被 Y 所取代。在一實施樣態中， $-O-(CH_2)_{q1}-O-$ 係 1 個位置被 Y 所取代。

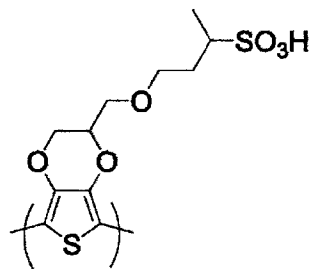
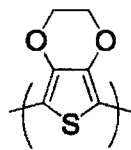
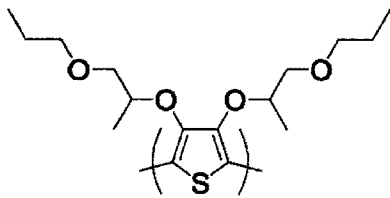
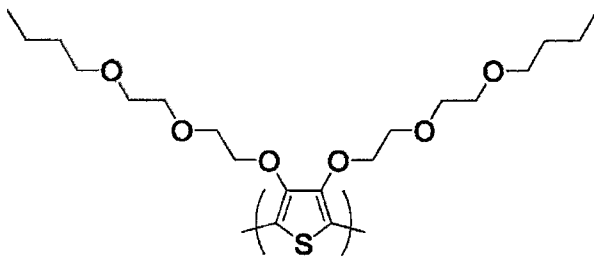
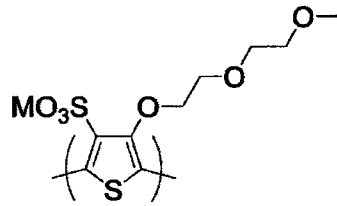
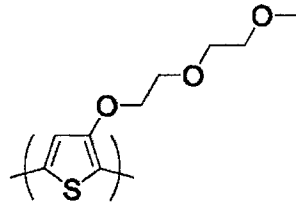
【0096】在一實施樣態中， $q1$ 係 2，Y 係 3-磺基丁氧基

甲基。此情形時，若 $-O-(CH_2)_2-O-$ 基係 1 個位置被 3-磺基丁氧基甲基所取代時為較佳。

【0097】 在一實施樣態中，聚噻吩包含由下述式所表示之基及該等的組合所成之群中所選出之重複單位：

【0098】

【化14】

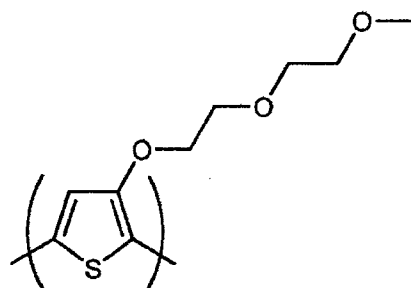


(式中，M係H、鹼金屬、銨、單烷基銨、二烷基銨或三烷基銨)。

【0099】對於該所屬技術領域中具有通常知識者而言應為明瞭的是，下述式所表示之重複單位：

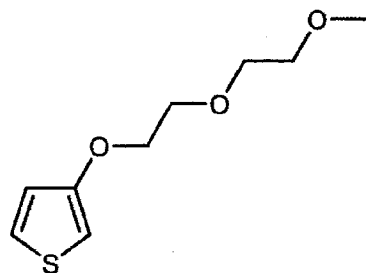
【0100】

【化15】



【0101】是由以下述式：

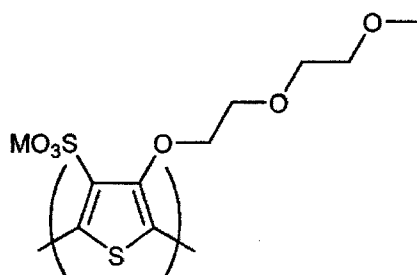
【化16】



3-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)噻吩[本說明書中稱為3-MEET]所示之構造所表示之單體所衍生的。

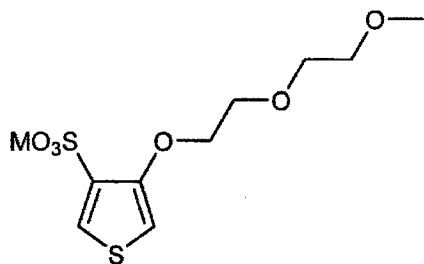
下述式所表示之重複單位：

【化17】



是由以下述式：

【化18】

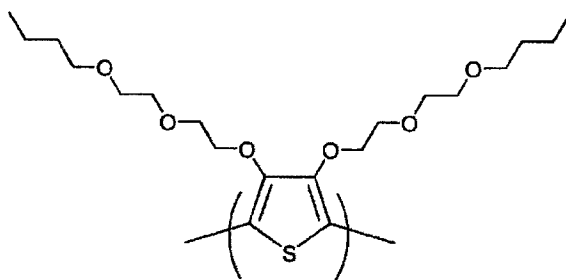


(式中，M係H、鹼金屬、銨、單烷基銨、二烷基銨或三烷基銨)

磺化3-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)噻吩[本說明書中稱為磺化3-MEET]所示之構造所表示之單體所衍生的。

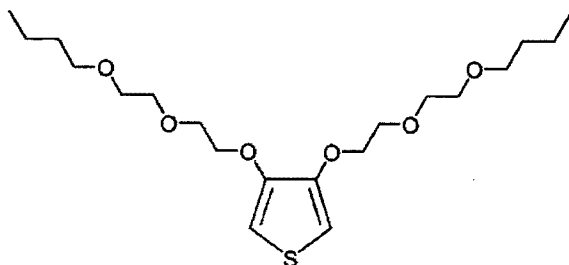
【0102】下述式所表示之重複單位：

【化19】



【0103】是由以下述式：

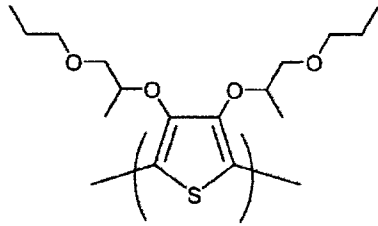
【化20】



3,4-雙(2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基)噻吩[本說明書中稱為3,4-二BEET]所示之構造所表示之單體所衍生的。

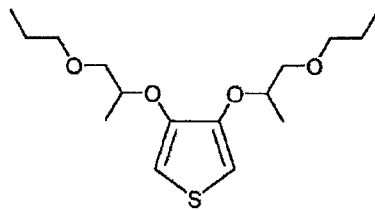
【0104】下述式所表示之重複單位：

【化21】



【0105】是由以下述式：

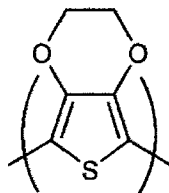
【化22】



3,4-雙((1-丙氧基丙烷-2-基)氧)噻吩[本說明書中稱為3,4-二PPT]所示之構造所表示之單體所衍生的。

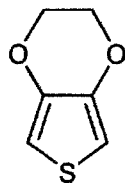
下述式所表示之重複單位：

【化23】



是由以下述式：

【化24】

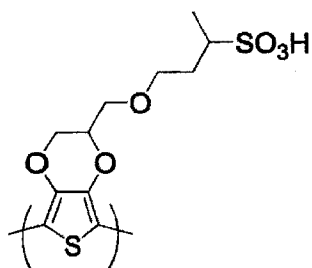


3,4-伸乙二氧噻吩

所示之構造所表示之單體所衍生的。

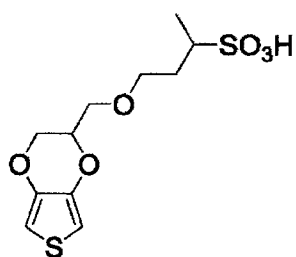
又，下述式所表示之重複單位：

【化25】



是由以下述式：

【化26】



所示之構造所表示之單體所衍生的。

【0106】 3,4-二取代噻吩單體(包含由該單體所衍生的聚合物)可為市售、或可藉由對該所屬技術領域中具有通常知識者為周知的方法來製造。例如，3,4-二取代噻吩單體，可藉由將3,4-二溴噻吩與式： $\text{HO-[Z-O]}_p\text{-R}_e$ 或 HOR_f [式中，Z、 R_e 、 R_f 及p係與本說明書中為同義]所表示的化合物的金屬鹽(典型而言為鈉鹽)進行反應來生成。

【0107】 3,4-二取代噻吩單體的聚合，首先，可藉由使3,4-二取代噻吩單體的2及5位予以溴化，來形成對應的3,4-二取代噻吩單體的2,5-二溴衍生物來實施。接下來，在鎳觸媒的存在下，藉由3,4-二取代噻吩的2,5-二溴衍生物的GRIM(Grignard複分解反應)聚合，而可得到聚合物。如此般的方法係被記載於例如美國專利第8,865,025號中，此係依據其全部內容為參考並引用至本說明書中。聚合噻

吩單體之其他的已知方法，係使用2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌(DDQ)之類的不含金屬的有機氧化劑、或使用例如氯化鐵(III)、氯化鉬(V)及氯化釷(III)之類的過渡金屬鹵化物來作為氧化劑之氧化聚合。

【0108】金屬鹽，典型而言為可轉換成鈉鹽，又能夠使用於生成3,4-二取代噻吩單體之具有式： $\text{HO-[Z-O]}_p\text{-R}_e$ 或 HOR_f 的化合物之例，係包含有三氟乙醇、乙二醇單己基醚(己基溶纖劑)、丙二醇單丁基醚(Dowanol PnB)、二乙二醇單乙基醚(乙基卡必醇)、二丙二醇n-丁基醚(Dowanol DPnB)、二乙二醇單苯基醚(苯基卡必醇)、乙二醇單丁基醚(丁基溶纖劑)、二乙二醇單丁基醚(丁基卡必醇)、二丙二醇單甲基醚(Dowanol DPM)、二異丁基甲醇、2-乙基己醇、甲基異丁基甲醇、乙二醇單苯基醚(Dowanol Eph)、丙二醇單丙基醚(Dowanol PnP)、丙二醇單苯基醚(Dowanol PPh)、二乙二醇單丙基醚(丙基卡必醇)、二乙二醇單己基醚(己基卡必醇)、2-乙基己基卡必醇、二丙二醇單丙基醚(Dowanol DPnP)、三丙二醇單甲基醚(Dowanol TPM)、二乙二醇單甲基醚(甲基卡必醇)及三丙二醇單丁基醚(Dowanol TPnB)，但並非被限定於該等。

【0109】本揭示的具有符合式(I)之重複單位的聚噻吩，在藉由聚合使其形成之後，可進而來進行改質。例如，具有由3-取代噻吩單體所衍生之1種以上之重複單位的聚噻吩，氫係能夠被藉由經磺化之磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)之類的取代基所取代，亦可具有1個以上的部位。

【0110】於本說明書中所使用時，有關聚噻吩聚合物的「磺化」之類用語，係指其聚噻吩包含1個以上的磺酸基(-SO₃H)(該聚噻吩亦可稱為「磺化聚噻吩」)。

典型而言，-SO₃H基的硫原子係與聚噻吩聚合物的基本骨架直接鍵結，而不與側基鍵結。本揭示的目的中，側基係一價基，其即使理論上或實際上從聚合物脫離，也不會縮短聚合物鏈的長度。磺化聚噻吩聚合物及/或共聚物，可使用對該所屬技術領域中具有通常知識者為周知的任意方法來製造。例如，聚噻吩係可藉由將聚噻吩與例如發煙硫酸、乙醯硫酸鹽、吡啶SO₃等之類的磺化試劑反應，來進行磺化。就其他的例子而言係使用磺化試劑來將單體磺化，接下來，可藉由習知的方法及/或本說明書中記載的方法來進行聚合。對於該所屬技術領域中具有通常知識者而言應為明瞭的是，磺酸基係在鹼性化合物(例如，鹼金屬氫氧化物、氨及烷基胺(例如，單-、二-及三烷基胺，例如三乙基胺等))的存在下，會導致對應的鹽或加成物的形成。據此，有關聚噻吩聚合物的「磺化」之類用語，係指包括該聚噻吩可包含1個以上的-SO₃M基(於此，M係可以是鹼金屬離子(例如，Na⁺、Li⁺、K⁺、Rb⁺、Cs⁺等)、銨(NH₄⁺)、單-、二-及三烷基銨(三乙基銨等))。

【0111】共軛聚合物的磺化及磺化共軛聚合物(包含磺化聚噻吩)係被記載於Seshadri等的美國專利第8,017,241號中，此係依據其全部內容為參考並引用至本說明書中。

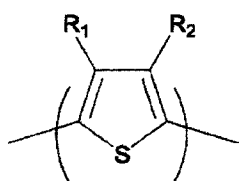
又，關於磺化聚噻吩係被記載於國際公開第

2008/073149號及國際公開第2016/171935號中，此係依據其全部內容為參考並引用至本說明書中。

【0112】在一實施樣態中，聚噻吩係被磺化。

在一實施樣態中，磺化聚噻吩係包含符合式(I)之重複單位的b聚噻吩：

【化27】



(I)

[式中， R_1 及 R_2 係分別獨立為H、烷基、氟烷基、烷氧基、芳氧基或 $-O-[Z-O]_p-R_e$ (式中，Z係視情況為被鹵化的伸氫基，p係1以上，又， R_e 係H、烷基、氟烷基或芳基)。但， R_1 及 R_2 中的任一係 $-SO_3M$ (M係H、鹼金屬離子、銨、單烷基銨、二烷基銨或三烷基銨)]。

在一實施樣態中，各自的 R_1 及 R_2 係分別獨立為H、氟烷基、 $-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e$ 、 $-OR_f$ ；於此，各自的 R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 係分別獨立為H、烷基、氟烷基或芳基； R_e 係H、烷基、氟烷基或芳基；p係1、2或3；又， R_f 係烷基、氟烷基或芳基。

在一實施樣態中， R_1 係 $-SO_3M$ ，又， R_2 係不為 $-SO_3M$ 。

在一實施樣態中， R_1 係 $-SO_3M$ ，又， R_2 係 $-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e$ 或 $-OR_f$ 。

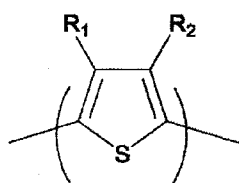
在一實施樣態中， R_1 係 $-SO_3M$ ，又， R_2 係 $-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e$ 。

在一實施樣態中， R_1 係 $-\text{SO}_3\text{M}$ ，又， R_2 係 $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ 。

【0113】在一實施樣態中，磺化聚噻吩係藉由包含符合式(I)之重複單位的聚噻吩之磺化而得到：

【0114】

【化28】



(I)

[式中， R_1 及 R_2 係分別獨立為H、烷基、氟烷基、烷氧基、芳氧基或 $-\text{O}-[\text{Z}-\text{O}]_p-\text{R}_e$ (式中，Z係視情況為被鹵化的伸氫基，p係1以上，又， R_e 係H、烷基、氟烷基或芳基)]。

【0115】在一實施樣態中， R_1 及 R_2 係分別獨立為H、氟烷基、 $-\text{O}[\text{C}(\text{R}_a\text{R}_b)-\text{C}(\text{R}_c\text{R}_d)-\text{O}]_p-\text{R}_e$ 、 $-\text{OR}_f$ ；於此，各自的 R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 係分別獨立為H、烷基、氟烷基或芳基； R_e 係H、烷基、氟烷基或芳基；p係1、2或3；又， R_f 係烷基、氟烷基或芳基。

【0116】在一實施樣態中， R_1 係H，又， R_2 係不為H。如此般的實施樣態中，重複單位係由3-取代噻吩所衍生。

【0117】磺化聚噻吩係由能夠成為區域無規型或區域規則型化合物的聚噻吩而得到。由於其非對稱構造，從3-取代噻吩的聚合產生了在重複單位之間含有3種可能性的

區域化學鍵的聚噻吩構造的混合物。若鍵結2個噻吩環時，能夠利用的該3種配向為2,2'、2,5'及5,5'偶合。2,2'(即，頭-頭)偶合及5,5'(即，尾-尾)偶合係被稱為區域無規型偶合。對照之下，2,5'(即，頭-尾)偶合係被稱為區域規則型偶合。區域規則性(regioregularity)的程度，可例如約0~100%、或約25~99.9%、或約50~98%。區域規則性係可藉由使用例如NMR分光法等對於該所屬技術領域中具有通常知識者為周知的標準法來決定。

【0118】3-取代噻吩單體(包含由該單體所衍生的聚合物)，可為市售、或可藉由對該所屬技術領域中具有通常知識者為周知的方法來製造。包含具有側基的區域規則型聚噻吩、合成方法、摻雜法及聚合物特性評估，可例如McCullough等的美國專利第6,602,974號及McCullough等的美國專利第6,166,172號中所提供。共軛聚合物的磺化及磺化共軛聚合物(包含磺化聚噻吩)係被記載於Seshadri等的美國專利第8,017,241號中。

【0119】在一實施樣態中， R_1 係H，又， R_2 係 $-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e$ 或 $-OR_f$ 。在一實施樣態中， R_1 係H，又， R_2 係 $-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e$ 。

【0120】在一實施樣態中，各自的 R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 係分別獨立為H、 (C_1-C_8) 烷基、 (C_1-C_8) 氟烷基或苯基； R_e 及 R_f 係分別獨立為H、 (C_1-C_8) 烷基、 (C_1-C_8) 氟烷基或苯基。

【0121】在一實施樣態中， R_2 係 $-O[CH_2-CH_2-O]_p-R_e$ 。在一實施樣態中， R_2 係 $-OR_f$ 。

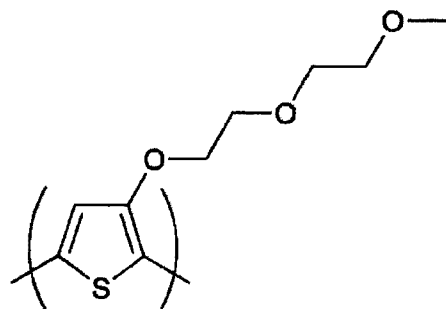
【0122】金屬鹽，典型而言為可轉換成鈉鹽，又可與噻吩單體鍵結來形成3-取代噻吩(接下來，使用此者來生成應磺化的聚噻吩)之具有式： $-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e$ 或 HOR_f 的化合物之例，係包含有三氟乙醇、乙二醇單己基醚(己基溶纖劑)、丙二醇單丁基醚(Dowanol PnB)、二乙二醇單乙基醚(乙基卡必醇)、二丙二醇n-丁基醚(Dowanol DPnB)、二乙二醇單苯基醚(苯基卡必醇)、乙二醇單丁基醚(丁基溶纖劑)、二乙二醇單丁基醚(丁基卡必醇)、二丙二醇單甲基醚(Dowanol DPM)、二異丁基甲醇、2-乙基己醇、甲基異丁基甲醇、乙二醇單苯基醚(Dowanol Eph)、丙二醇單丙基醚(Dowanol PnP)、丙二醇單苯基醚(Dowanol PPh)、二乙二醇單丙基醚(丙基卡必醇)、二乙二醇單己基醚(己基卡必醇)、2-乙基己基卡必醇、二丙二醇單丙基醚(Dowanol DPnP)、三丙二醇單甲基醚(Dowanol TPM)、二乙二醇單甲基醚(甲基卡必醇)及三丙二醇單丁基醚(Dowanol TPnB)，但並非被限定於該等。

【0123】在一實施樣態中， R_e 係H、甲基、丙基或丁基。在一實施樣態中， R_f 係 CH_2CF_3 。

【0124】在一實施樣態中，磺化聚噻吩係由包含下述式所表示之重複單位的噻吩而得到：

【0125】

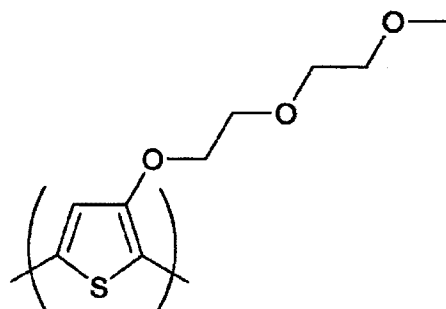
【化29】



【0126】對於該所屬技術領域中具有通常知識者而言應為明瞭的是，下述式所表示之重複單位：

【0127】

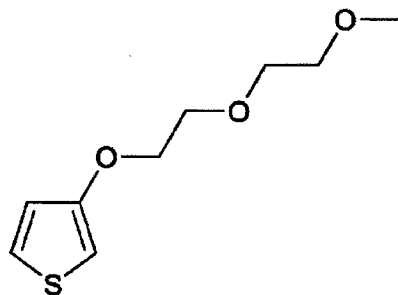
【化30】



是由以下述式：

【0128】

【化31】



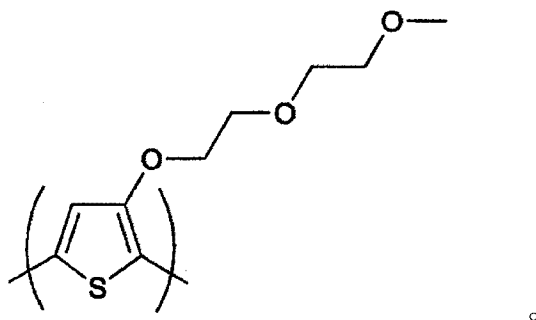
3-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)噻吩[本說明書中被稱為3-MEET]所示之構造所表示之單體所衍生的。

【0129】因此，藉由包含下述式所表示之重複單位的

聚噻吩之磺化，從而產生磺化聚(3-MEET)：

【0130】

【化32】



【0131】在一實施樣態中，聚噻吩係磺化聚(3-MEET)。

【0132】本揭示中所使用的聚噻吩聚合物係可以是均聚物或共聚物(統計上為包含無規、梯度及嵌段共聚物)。作為包含單體A及單體B之聚合物，嵌段共聚物係包含例如A-B二嵌段共聚物、A-B-A三嵌段共聚物及 $-(AB)_n$ -多嵌段共聚物。聚噻吩可包含由其他型的單體(例如，噻吩并噻吩、噻吩、噻吩、吡咯、呋喃、噻吩、苯胺、芳基胺及伸芳基(例如，伸苯基、伸苯基伸乙烯及芴等)等)所衍生的重複單位。

【0133】在一實施樣態中，聚噻吩包含符合式(I)之重複單位，其量以重複單位的總重量而言為大於50重量%，典型為大於80重量%，更典型為大於90重量%，更加典型為大於95重量%。

【0134】對於該所屬技術領域中具有通常知識者而言應為明瞭的是，因應聚合中所使用的起始單體化合物的純

度，所形成的聚合物係可含有由雜質所衍生的重複單位。於本說明書中所使用時，所謂「均聚物」的用語，係指包含由1種類型的單體所衍生之重複單位之聚合物，但亦可含有由雜質所衍生之重複單位。在一實施樣態中，聚噻吩係均聚物且基本上所有的重複單位都為符合式(I)之重複單位。

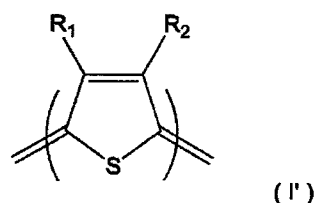
【0135】 聚噻吩聚合物，典型而言係具有在約1,000~1,000,000g/mol之間的數平均分子量。更典型而言，該共軛聚合物係約5,000~100,000g/mol，更加典型而言係具有在約10,000~約50,000g/mol之間的數平均分子量。數平均分子量，可藉由例如凝膠透過層析法之類的對該所屬技術領域中具有通常知識者為周知的方法來決定。

【0136】 本發明中，可將前述之聚噻吩利用還原劑進行處理後來使用。

聚噻吩，在構成該等之重複單位的一部份中，該化學構造有成為被稱為「醌型構造」之氧化型的構造之情形。用語「醌型構造」係相對於用語「苯環型構造」而被使用者，相對於包含芳香環構造的後者，前者係其芳香環內的雙鍵移動至環外(其結果芳香環為消失)、並與環內所殘留的其他雙鍵形成共軛的2個環外雙鍵的構造。對該所屬技術領域中具有通常知識者而言，該等的兩構造之關係可容易從苯醌與氫醌的構造關係來理解。關於各種的共軛聚合物之重複單位的醌型構造，對於該所屬技術領域中具有通常知識者而言為周知。作為一例，將前述式(I)所表示之聚

噻吩之重複單位所對應的醜型構造表示於下述式(I')。

【化33】



[式中， R_1 及 R_2 係如式(I)中所定義般]。

【0137】該醜型構造係藉由前述之摻雜反應所產生，來形成對聚噻吩賦予電荷傳輸性的被稱為「極化子構造」及「雙極子構造」的構造之一部份。該等的構造為周知。有機EL元件的製作中，「極化子構造」及/或「雙極子構造」的導入為必須的，實際上在有機EL元件製作時，將由電荷傳輸性清漆所形成的電荷傳輸性薄膜進行燒成處理時，有目的地引起前述之摻雜反應，從而來達成此者。之所以在引起該摻雜反應前的聚噻吩中會包含醜型構造，認為是聚噻吩在其製造過程(若為磺化聚噻吩之情形時，特別是其中的磺化步驟)中引起了與摻雜反應同等的未預期的氧化反應之緣故。

【0138】聚噻吩中所包含的醜型構造的量，與聚噻吩對於有機溶劑的分散性之間為具有關聯性，若醜型構造的量變多時則分散性會降低。因此，在由塗料組成物來形成電荷傳輸性薄膜後再導入醜型構造時，雖然並不會產生問題，但因為前述之未預期的氧化反應，而在聚噻吩中會被過量地導入醜型構造，對塗料組成物的製造將造成妨礙。聚噻吩係已知對於有機溶劑的分散性為具有差異，但其原

因之一係認為因前述之未預期的氧化反應而被導入至聚噻吩中的醜型構造的量，會因各自的聚噻吩的製造條件之差異而有所變動。

因此，若將聚噻吩進行使用還原劑之還原處理時，即使是醜型構造被過量地導入至聚噻吩中，由於經還原而致使醜型構造減少，使得聚噻吩對於有機溶劑的分散性為提升，故將能夠穩定地製造可賦予均質性為優異的電荷傳輸性薄膜的良好的塗料組成物。

【0139】該還原處理中使用的還原劑，只要是還原前述醜型構造並轉換成非氧化型的構造(即，前述苯環型構造)即可(例如，前述式(I)所表示之聚噻吩中，將前述式(I')所表示之醜型構造轉換成前述式(I)所表示之構造)，並無特別限制，以使用例如氨水、肼等為較佳。還原劑的量，相對於應處理的聚噻吩100重量份，通常為0.1~10重量份，較佳為0.5~2重量份。

【0140】還原處理的方法及條件並無特別限制。例如，可藉由在適當的溶劑的存在下或非存在下，單純地使聚噻吩與還原劑接觸從而來進行該處理。通常，藉由將聚噻吩在28%氨水中進行攪拌(例如在室溫下整夜)等的較溫和的條件下的還原處理，來充分提升聚噻吩對於有機溶劑的分散性。

磺化聚噻吩之情形時，因應所需，將磺化聚噻吩轉換成對應的銨鹽(例如，三烷基銨鹽(磺化聚噻吩胺加成物))後再進行還原處理亦可。

【0141】尚，藉由該還原處理使得聚噻吩對於溶劑的分散性產生變化之結果，於處理之開始時未溶解在反應系中的聚噻吩，於處理之結束時將會有溶解之情形。如此般之情形時，將聚噻吩與非相溶性的有機溶劑(磺化聚噻吩之情形時為丙酮、異丙醇等)添加至反應系中，使聚噻吩產生沉澱，並藉由進行過濾等的方法而可回收聚噻吩。

【0142】本揭示的塗料組成物，視情況亦可進而包含其他的電洞載體化合物。

【0143】任選的電洞載體化合物，包含例如低分子量化合物或高分子量化合物。任選的電洞載體化合物，可以是非聚合物亦可以是聚合物。非聚合物電洞載體化合物係包含交聯性低分子及未交聯的低分子，但並非被限定於該等。非聚合物電洞載體化合物之例子，包含有：N,N'-雙(3-甲基苯基)-N,N'-雙(苯基)聯苯胺(CAS#65181-78-4)；N,N'-雙(4-甲基苯基)-N,N'-雙(苯基)聯苯胺；N,N'-雙(2-萘基)-N,N'-雙(苯基)聯苯胺(CAS#139255-17-1)；1,3,5-參(3-甲基二苯胺基)苯(亦被稱為m-MTDAB)；N,N'-雙(1-萘基)-N,N'-雙(苯基)聯苯胺(CAS#123847-85-8、NPB)；4,4',4''-參(N,N-苯基-3-甲基苯胺基)三苯基胺(亦被稱為m-MTDATA、CAS#124729-98-2)；4,4',N,N'-二苯基咔唑(亦被稱為CBP、CAS#58328-31-7)；1,3,5-參(二苯胺基)苯；1,3,5-參(2-(9-乙基咔唑基-3)乙烯)苯；1,3,5-參[(3-甲基苯基)苯基胺基]苯；1,3-雙(N-咔唑基)苯；1,4-雙(二苯胺基)苯；4,4'-雙(N-咔唑基)-1,1'-聯苯；4,4'-雙(N-咔唑基)-

1,1'-聯苯；4-(二苄基胺基)苯甲醛-N,N-二苯基脞；4-(二乙基胺基)苯甲醛二苯基脞；4-(二甲基胺基)苯甲醛二苯基脞；4-(二苄基胺基)苯甲醛二苯基脞；9-乙基-3-咪唑羧醛二苯基脞；銅(II)酞青素；N,N'-雙(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基聯苯胺；N,N'-二[(1-萘基)-N,N'-二苯基]-1,1'-聯苯)-4,4'-二胺；N,N'-二苯基-N,N'-二-p-甲苯基苯-1,4-二胺；四-N-苯基聯苯胺；鈦酞青素；三-p-甲苯基胺；參(4-咪唑-9-基苯基)胺；及參[4-(二乙基胺基)苯基]胺，但並非被限定於該等。

【0144】任選的聚合物電洞載體化合物，包含有：聚[(9,9-二己基芴基-2,7-二基)-alt-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)-alt-co-(N,N'-雙{p-丁基苯基}-1,1'-伸聯苯-4,4'-二胺)]；聚(9,9-二辛基芴-co-N-(4-丁基苯基)二苯基胺)(亦被稱為TFB)及聚[N,N'-雙(4-丁基苯基)-N,N'-雙(苯基)-聯苯胺](一般稱為聚-TPD)，但並非被限定於該等。

【0145】其他任選的電洞載體化合物係被記載於例如2010年11月18日公開的美國專利公開2010/0292399號；2010年5月6日公開的2010/010900號；及2010年5月6日公開的2010/0108954號中。本說明書所記載的任選的電洞載體化合物係在該領域中為周知，且又為市售中。

【0146】在一實施樣態中，包含符合式(I)之重複單位的聚噻吩係以摻雜劑來被摻雜。摻雜劑係在該領域中為周知。參考例如美國專利第7,070,867號；美國公開2005/0123793

號；及美國公開2004/0113127號。摻雜劑係可以是離子性化合物。摻雜劑係可包含陽離子及陰離子。為了摻雜包含符合式(I)之重複單位的聚噻吩，故可使用1種以上的摻雜劑。

【0147】離子性化合物的陽離子，可以是例如V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt或Au。

【0148】離子性化合物的陽離子，可以是例如金、鋁、銻、鐵及銀陽離子。

【0149】在一些實施樣態中，摻雜劑係可以包含包括烷基、芳基及雜芳基磺酸鹽或羧酸鹽的磺酸鹽或羧酸鹽。於本說明書中所使用時，所謂「磺酸鹽」係指 $-\text{SO}_3\text{M}$ 基(於此，M係可以是 H^+ 或鹼金屬離子(例如 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 等)；或銨(NH_4^+))。於本說明書中所使用時，所謂「羧酸鹽」係指 $-\text{CO}_2\text{M}$ 基(於此，M係可以是 H^+ 或鹼金屬離子(例如 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 等)；或銨(NH_4^+))。磺酸鹽及羧酸鹽摻雜劑之例子，包含苯甲酸鹽化合物、七氟丁酸鹽、甲烷磺酸鹽、三氟甲烷磺酸鹽、p-甲苯磺酸鹽、五氟丙酸鹽及聚合物磺酸鹽類、含有全氟磺酸鹽的多離子聚合物類等，但並非被限定於該等。

【0150】在一些實施樣態中，摻雜劑不包含磺酸鹽或羧酸鹽。

【0151】在一些實施樣態中，摻雜劑係可包含磺醯亞胺(例如雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺等)；銻酸鹽(例如六氟銻

酸鹽等)；砷酸鹽(例如六氟砷酸鹽等)；磷化合物(例如六氟磷酸鹽等)；及硼酸鹽(例如四氟硼酸鹽、四芳基硼酸鹽及三氟硼酸鹽等)。四芳基硼酸鹽類之例子係包含肆五氟苯基硼酸鹽(TPFB)之類的鹵化四芳基硼酸鹽類，但並非被限定於該等。三氟硼酸鹽類之例係包含(2-硝基苯基)三氟硼酸鹽、苯并呋咕-5-三氟硼酸鹽、嘓啖-5-三氟硼酸鹽、吡啖-3-三氟硼酸鹽及2,5-二甲基噻吩-3-三氟硼酸鹽，但並非被限定於該等。

【0152】 摻雜劑可以是例如將與共軛聚合物進行例如1個以上的電子轉移反應，從而生成被摻雜的聚噻吩的一材料。以能提供適當的電荷均衡的相對陰離子(counter anion)之方式來選擇摻雜劑。如該領域中周知般，藉由聚噻吩與摻雜劑的混合，而能引起反應。例如，摻雜劑係可進行從聚合物到陽離子-陰離子摻雜劑(金屬鹽等)的自發性電子轉移，使共軛聚合物以陰離子呈會合的該氧化型之形態下來與遊離金屬一起殘留。參考例如Lebedev等的Chem. Mater., 1998, 10, 156-163。如本說明書所揭示般，所謂聚噻吩及摻雜劑，有稱其為藉由進行反應從而形成被摻雜的聚合物之成份之情形。摻雜反應係可以是生成電荷載體的電荷移動反應，且該反應係可以是可逆的或不可逆的。在一些實施樣態中，銀離子係可進行到銀金屬及被摻雜的聚合物或來自該等的電子轉移。

【0153】 在最終調配物中，組成物係可以明顯地與原始成分的組合為不同(即，聚噻吩及/或摻雜劑係可採用與

混合前相同的形態來存在於最終組成物中或不採用與混合前相同的形態來存在於最終組成物中)。

作為摻雜劑係可使用無機酸、有機酸、有機或無機氧化劑等。作為有機酸係可使用聚合物有機酸及/或低分子有機酸(非聚合物有機酸)。

在一實施形態中，有機酸係磺酸，亦可以是該鹽(-SO₃M(於此，M係鹼金屬離子(例如，Na⁺、Li⁺、K⁺、Rb⁺、Cs⁺等)、銨(NH₄⁺)、單-、二-及三烷基銨(三乙基銨等))。該磺酸之中以芳基磺酸為較佳。

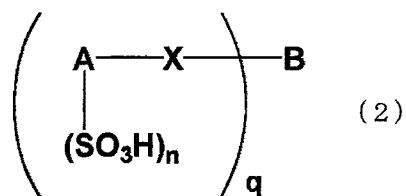
【0154】在一些實施樣態中，作為摻雜劑之具體例，可舉出氯化氫、硫酸、硝酸、磷酸等的無機強酸；氯化鋁(III)(AlCl₃)、四氯化鈦(IV)(TiCl₄)、三溴化硼(BBr₃)、三氟化硼醚錯合體(BF₃·OEt₂)、氯化鐵(III)(FeCl₃)、氯化銅(II)(CuCl₂)、五氯化銻(V)(SbCl₅)、五氟化砷(V)(AsF₅)、五氟化磷(PF₅)、參(4-溴苯基)鋁六氯銻酸鹽(TBPAH)等的路易斯酸；聚苯乙烯磺酸等的聚合物有機酸；苯磺酸、對甲苯磺酸、樟腦磺酸、羥基苯磺酸、5-磺柳酸、十二烷基苯磺酸、國際公開第2005/000832號所記載的1,4-苯并二噁烷二磺酸衍生物、國際公開第2006/025342號所記載的芳基磺酸衍生物、日本特開2005-108828號公報所記載的二壬基萘磺酸衍生物等的低分子有機酸(非聚合物有機酸)；7,7,8,8-四氰基醌二甲烷(TCNQ)、2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌(DDQ)、碘、雜多酸化合物等的有機或無機氧化劑，但並非被限定於該等。

【0155】 在一些實施樣態中，摻雜劑包含由芳基磺酸化合物、雜多酸化合物、包含屬於長週期型週期表的第13族或第15族的元素的離子化合物所成之群中所選出之至少1種。

作為特佳的摻雜劑，可舉出聚苯乙烯磺酸等的聚合物有機酸、5-磺柳酸、十二烷基苯磺酸、國際公開第2005/000832號所記載的1,4-苯并二噁烷二磺酸衍生物、日本特開2005-108828號公報所記載的二壬基萘磺酸衍生物等的低分子有機酸(非聚合物有機酸)。又，下述式(2)所表示之磺酸衍生物也可適合使用。

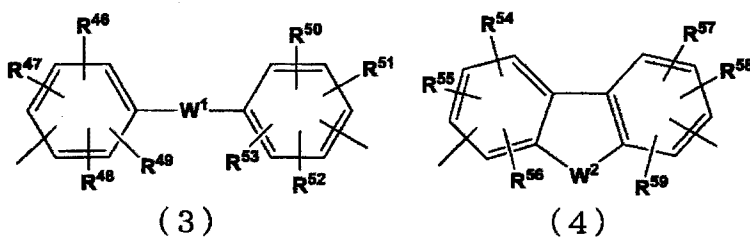
【0156】

【化34】



[式中，X係表示O、S或NH，A係表示可具有X及n個的(SO₃H)基以外的取代基的萘環或蔥環，B係表示未取代或取代的烴基、1,3,5-三嗪基或未取代或取代的下述式(3)或者(4)所表示之基，

【化35】



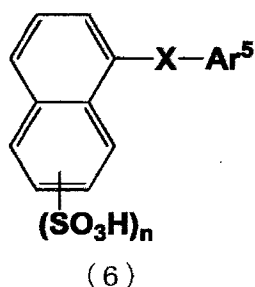
(式中，W¹及W²係分別獨立為O、S、S(O)基、S(O₂)

基或未取代或取代基鍵結的 N、Si、P、P(O) 基， W^1 係可以是單鍵， $R^{46} \sim R^{59}$ 係分別獨立表示氫原子或鹵素原子)， n 係表示與 A 鍵結的磺酸基數並滿足 $1 \leq n \leq 4$ 的整數， q 係表示 B 與 X 的鍵結數並滿足 $1 \leq q$ 的整數]。

【0157】式(3)或(4)的 $R^{46} \sim R^{59}$ 係較佳為氟原子，又較佳為全部為氟原子。式(3)之 W^1 係以單鍵為較佳。最佳為：式(3)中的 W^1 為單鍵、 $R^{46} \sim R^{53}$ 全部為氟原子。

【0158】本發明相關之芳基磺酸化合物，亦可進而使用下述式(6)所表示者。

【化 3 6】

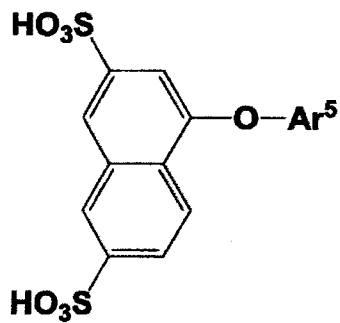


(式中，X 係表示 O、S 或 NH， Ar^5 係表示芳基， n 係表示磺酸基數並滿足 1~4 的整數)。

【0159】前述式(6)中，X 係表示 O、S 或 NH，但就容易合成而言，特別以 O 為較佳。

n 係表示與萘環鍵結的磺酸基數，且滿足 1~4 的整數，但若考量對該化合物賦予高電子接受性及高溶解性時，以 $n=1$ 或 2 為較佳。其中，以下述式(7)所表示之化合物為適合。

【化37】



(7)

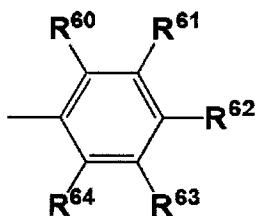
(式中， Ar^5 係表示芳基)。

【0160】作為式(6)及式(7)中的芳基，可舉出苯基、二甲苯基、甲苯基、聯苯基、萘基等的芳基，該等的芳基係可具有取代基。

作為該取代基，可舉出羥基、胺基、矽烷醇基、硫醇基、羧基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、醯胺基、硝基、氰基、一價烴基、有機氧基、有機胺基、有機矽基、有機硫基、醯基、磺酸基、鹵素原子等，但並非被限定於該等。

該等的芳基中，特別以下述式(8)所表示之芳基為適合使用。

【化38】



(8)

(式中， $\text{R}^{60}\sim\text{R}^{64}$ 係互相獨立表示氫原子、鹵素原子、硝基、碳數1~10的烷基、碳數1~10的鹵化烷基、碳數2~10

的鹵化烯基)。

【0161】式(8)中，作為鹵素原子係可以是氯、溴、氟、碘原子中任一，但本發明中係特別以氟原子為適合。

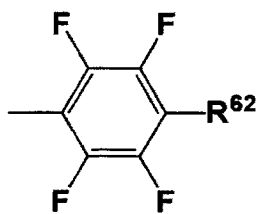
作為碳數1~10的烷基，可舉出甲基、乙基、n-丙基、i-丙基、n-丁基、i-丁基、t-丁基、n-戊基、n-己基、n-庚基、n-辛基、n-壬基、2-乙基己基、n-癸基、環戊基、環己基等。

作為碳數1~10的鹵化烷基，可舉出三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、1,1,2,2,2-五氟乙基、3,3,3-三氟丙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、1,1,2,2,3,3,3-七氟丙基、4,4,4-三氟丁基、3,3,4,4,4-五氟丁基、2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基、1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟丁基等。

作為碳數2~10的鹵化烯基，可舉出全氟乙烯基、全氟丙烯基(烯丙基)、全氟丁烯基等。

該等之中，若考量對於有機溶劑之更高的溶解性時，特別以使用下述式(9)所表示之芳基為較佳。

【化39】



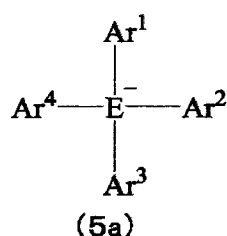
(9)

(式中，R⁶²係表示氫原子、鹵素原子、硝基、碳數1~10的烷基、碳數1~10的鹵化烷基、碳數2~10的鹵化烯基)。

【0162】式(9)中， R^{62} 係特別以鹵化烷基、鹵化炔基、硝基為較佳，以三氟甲基、全氟丙炔基、硝基為又較佳。

【0163】進而，下述式(5a)或 Z^1 所表示之陰離子，與其相對陽離子(counter cation)所成的離子化合物，亦適合使用作為摻雜劑。

【化40】



(式中，E係表示長週期型週期表的第13族或第15族的元素， $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ 係各自獨立表示為可具有取代基的芳香族烴基或可具有取代基的芳香族雜環基)。

【0164】式(5a)中，E係屬於長週期型週期表的第13族或第15族的元素中，以硼、鎵、磷、銻為較佳，以硼為又較佳。

【0165】式(5a)中，作為芳香族烴基、芳香族雜環基之示例，可舉出5或6員環的單環或源自2~4縮合環的1價基。其中，就化合物的穩定性、耐熱性之方面而言，以源自苯環、萘環、吡啶環、吡嗪環、嗒咩環、嘧啶環、三嗪環、喹啉環、異喹啉環的1價基為較佳。

進而， $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ 之中至少1個基係以具有1個或2個以上的氟原子或氯原子來作為取代基為又較佳。特別以 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ 的氫原子全部被氟原子所取代的全氟芳基為最

佳。作為全氟芳基之具體例，可舉出五氟苯基、七氟-2-萘基、四氟-4-吡啶基等。

【0166】作為 Z^1 ，可舉出下述式(5b)所表示之離子、氫氧化物離子、氟化物離子、氯化物離子、溴化物離子、碘化物離子、氰化物離子、硝酸離子、亞硝酸離子、硫酸離子、亞硫酸離子、過氯酸離子、過溴酸離子、過碘酸離子、氯酸離子、亞氯酸離子、次氯酸離子、磷酸離子、亞磷酸離子、次亞磷酸離子、硼酸離子、異氰酸離子、氫硫化物離子、四氟硼酸離子、六氟磷酸離子、六氯銻酸離子；乙酸離子、三氟乙酸離子、苯甲酸離子等的羧酸離子；甲烷磺酸、三氟甲烷磺酸離子等的磺酸離子；甲氧基離子、t-丁氧基離子等的烷氧基離子等。

【化41】



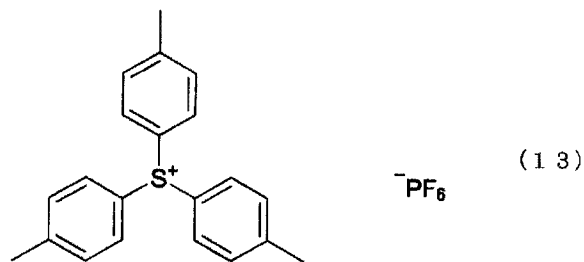
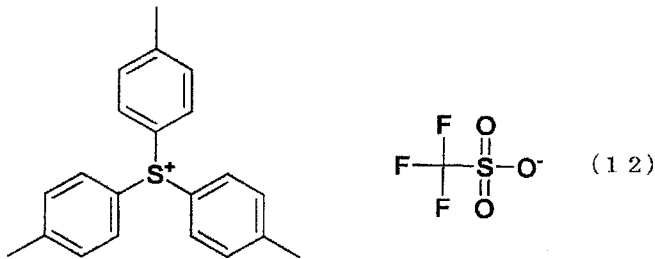
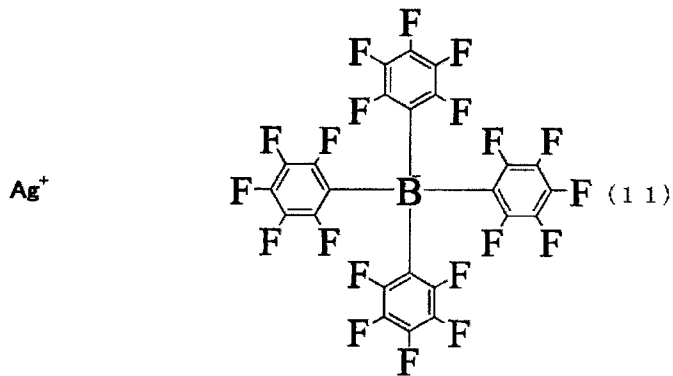
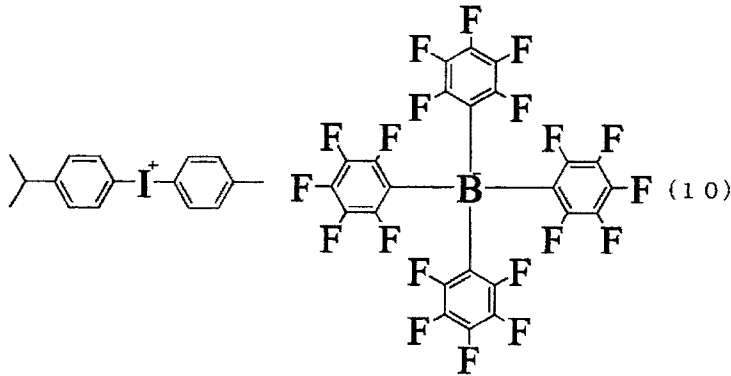
(式中， E^2 係表示屬於長週期型週期表的第15族的元素， X 係表示氟原子、氯原子、溴原子等的鹵素原子)。

【0167】式(5b)中， E^2 係以磷原子、砷原子、銻原子為較佳，就化合物的穩定性、合成及純化之容易度、毒性之方面而言，以磷原子為較佳。

就化合物的穩定性、合成及純化之容易度之方面而言， X 係以氟原子、氯原子為較佳，以氟原子為最佳。

【0168】上述之中，可適合使用下述式(10)、(11)、(12)、(13)所表示之陰離子與陽離子的組合的離子化合物(參考日本專利第5381931號(專利文獻5))：

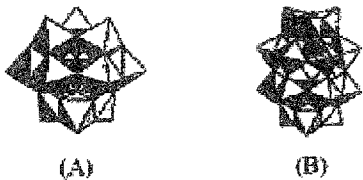
【化42】



【0169】又，作為摻雜劑，雜多酸化合物亦為特佳。雜多酸化合物之代表，係以式(A)所表示之Keggin型或式(B)所表示之Dawson型的化學構造來表示，具有雜原子位於分子的中心的構造，且由鈮(V)、鉬(Mo)、鎢(W)等的含氧酸的同素聚合酸、與不同種類元素的含氧酸進行縮合而

成的聚酸。作為如此般的不同種類元素的含氧酸，可舉出主要為矽(Si)、磷(P)、砷(As)的含氧酸。

【化43】



【0170】作為雜多酸化合物之具體例，可舉出磷鉬酸、矽鉬酸、磷鎢酸、磷鎢鉬酸、矽鎢酸等，但若考量具備所得之薄膜的有機EL元件的特性時，以磷鉬酸、磷鎢酸、矽鎢酸為適合，以磷鎢酸為又較佳。

尚，該等的雜多酸化合物係可藉由周知的合成法來合成並使用，但也能夠取得市售品。例如磷鎢酸(Phosphotungstic acid hydrate、或12-Tungstophosphoric acid n-hydrate，化學式： $H_3(PW_{12}O_{40}) \cdot nH_2O$)、或磷鉬酸(Phosphomolybdic acid hydrate、或12-Molybdo(VI)phosphoric acid n-hydrate，化學式： $H_3(PMo_{12}O_{40}) \cdot nH_2O (n \cong 30)$)係能夠從關東化學(股)、和光純藥(股)、Sigma-Aldrich Japan(股)、日本無機化學工業(股)、日本新金屬(股)等的廠商來取得。

【0171】在一些實施樣態中，亦可從摻雜製程中將反應副產物除去。例如銀之類的金屬係可藉由過濾來除去。

【0172】例如為了除去鹵素及金屬，可將材料進行純化。鹵素係包含例如氯化物、溴化物及碘化物。金屬係包含從例如摻雜劑的陽離子(包含摻雜劑的陽離子的還原型)、或觸媒或起始劑殘留物所留下的金屬。金屬係包含例如銀、鎳及鎂。量係可以是例如未滿100ppm、或未滿

10ppm、或未滿1ppm。

【0173】包含銀含量的金屬含量，特別是若超過50ppm的濃度時，可藉由ICP-MS來進行測定。

【0174】在一實施樣態中，將聚噻吩以摻雜劑來摻雜時，藉由將聚噻吩與摻雜劑進行混合，從而形成被摻雜的聚合物組成物。混合係可使用對該所屬技術領域中具有通常知識者為周知的任意方法而能夠達成。例如，可將包含聚噻吩的溶液與包含摻雜劑的其他溶液進行混合。為了溶解聚噻吩及摻雜劑而使用的溶劑，可以是1種以上的本說明書所記載的溶劑。如該領域中周知般，藉由聚噻吩與摻雜劑的混合而能引起反應。所產生的被摻雜的聚噻吩組成物，以組成物而言，包含約40重量%~75重量%的聚合物及約25重量%~55重量%的摻雜劑。在其他的實施樣態中，被摻雜的聚噻吩組成物，以組成物而言，包含約50重量%~65重量%的聚噻吩及約35重量%~50重量%的摻雜劑。典型而言，聚噻吩的重量係大於摻雜劑的重量。典型而言，摻雜劑係可以是約0.25~0.5m/ru的量的如肆(五氟苯基)硼酸銀之類的銀鹽(於此，m係銀鹽的莫耳量，又，ru係聚合物重複單位的莫耳量)。

【0175】被摻雜的聚噻吩係藉由對該所屬技術領域中具有通常知識者為周知的方法來進行分離(例如，藉由溶劑的旋轉蒸發等)，從而可得到乾燥或實質乾燥材料(粉末等)。殘留溶劑的量，以乾燥或實質乾燥材料而言，可以是例如10重量%以下、或5重量%以下、或1重量%以下。

乾燥或實質乾燥粉末係可再分散或再溶解於1種以上的新的溶劑中。

【0176】本揭示的塗料組成物係包含1種以上的金屬氧化物奈米粒子。

【0177】於本說明書中所使用時，「半金屬」之類用語係指具有金屬與非金屬之化學及/或物理性質之中間的性質或混合物的性質的元素。本說明書中，「半金屬」之類用語係指硼(B)、矽(Si)、鍺(Ge)、砷(As)、銻(Sb)及碲(Te)。

本說明書中，所謂「金屬氧化物」係指錫(Sn)、鈦(Ti)、鋁(Al)、銦(Zr)、鋅(Zn)、鈮(Nb)、鉭(Ta)及W(鎢)等的金屬及上述之半金屬中的1種或2種以上的組合的氧化物。

【0178】於本說明書中所使用時，「奈米粒子」之類用語係指奈米級的粒子，且其初級粒子的數平均徑典型而言為500nm以下的粒子。初級粒子的平均徑，可利用例如從穿透型電子顯微鏡法(TEM)、或藉由BET法之比表面積來換算之方法等。

【0179】藉由TEM之粒子徑的測定法，可藉由從使用影像處理軟體處理奈米粒子的投影影像，來求出等面積直徑(area-equivalent diameter/此係以具有與奈米粒子相同面積之圓之直徑來定義)的方法來測定粒子徑。典型而言，使用與TEM(例如，透過型電子顯微鏡HT7700(經Hitachi-High Technologies股份有限公司而能夠取得))一

起提供之 TEM 的製造銷售商所製作的影像處理軟體，來進行前述之投影影像的處理。平均粒子徑係能以等值圓直徑 (equivalent circle diameter) 的數平均來求出。

【0180】本說明書中記載的金屬氧化物奈米粒子，初級粒子的數平均粒徑係 500nm 以下；250nm 以下；100nm 以下；或 50nm 以下；或 25nm 以下。典型而言為金屬氧化物奈米粒子係具有約 1nm~約 100nm，更典型而言係具有約 2nm~約 30nm 的數平均粒徑。

【0181】作為適合於本揭示所使用的金屬氧化物奈米粒子，可舉出硼 (B)、矽 (Si)、鍺 (Ge)、砷 (As)、銻 (Sb)、碲 (Te)、錫 (Sn)、鈦 (Ti)、鋁 (Al)、鋯 (Zr)、鋅 (Zn)、鈮 (Nb)、鉭 (Ta) 及 W (鎢) 等的氧化物、或包含該等的混合氧化物。適當的金屬氧化物奈米粒子之非限定的特定例子，係包含含有 B_2O_3 、 B_2O 、 SiO_2 、 SiO 、 GeO_2 、 GeO 、 As_2O_4 、 As_2O_3 、 As_2O_5 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_5 、 TeO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 及該等的混合物的奈米粒子，但並非被限定於該等。

【0182】在一實施樣態中，本揭示的塗料組成物包含含有 B_2O_3 、 B_2O 、 SiO_2 、 SiO 、 GeO_2 、 GeO 、 As_2O_4 、 As_2O_3 、 As_2O_5 、 SnO_2 、 SnO 、 Sb_2O_3 、 TeO_2 、或該等的混合物之 1 種以上的金屬氧化物奈米粒子。

【0183】在一實施樣態中，本揭示的塗料組成物包含含有 SiO_2 之 1 種以上的金屬氧化物奈米粒子。

【0184】金屬氧化物奈米粒子係可包含 1 種以上的有

機封端基(organic capping group)。如此般的有機封端基係可以是反應性亦可以是非反應性。反應性有機封端基係在例如UV線或自由基起始劑的存在下可進行交聯的有機封端基。

【0185】在一實施樣態中，金屬氧化物奈米粒子包含1種以上的有機封端基。

【0186】適當的金屬氧化物奈米粒子之例子，包含經Nissan Chemical以ORGANOSILICASOL(商標)所銷售之可利用作為各種溶劑(例如，甲基乙基酮、甲基異丁基酮、N,N-二甲基乙醯胺、乙二醇、異丙醇、甲醇、乙二醇單丙基醚及丙二醇單甲基醚乙酸酯等)中的分散液的SiO₂奈米粒子。

【0187】本說明書記載的塗料組成物中所使用的金屬氧化物奈米粒子的量，可相對於金屬氧化物奈米粒子與被摻雜的、或未被摻雜的聚噻吩之總計重量而以重量百分率來進行調節及測定。在一實施樣態中，相對於金屬氧化物奈米粒子與被摻雜的、或未被摻雜的聚噻吩之總計重量，金屬氧化物奈米粒子的量為1重量%~98重量%，典型而言為約2重量%~約95重量%，更典型為約5重量%~約90重量%，更加典型為約10重量%~約90重量%。在一實施樣態中，相對於金屬氧化物奈米粒子與被摻雜的、或未被摻雜的聚噻吩之總計重量，金屬氧化物奈米粒子的量為約20重量%~約98%，典型而言為約25重量%~約95重量%。

【0188】本揭示的塗料組成物，視情況亦可進而包含

在電洞注入層(HIL)或電洞傳輸層(HTL)中為已知有用的1種以上的基質化合物。

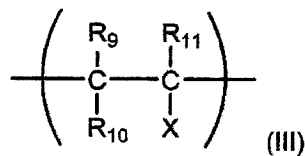
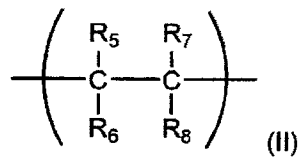
【0189】 任選的基質化合物(matrix compound)，可以是低分子量或高分子量化合物，又，與本說明書中記載的聚噻吩為不同。基質化合物係可以是例如與聚噻吩不同的合成聚合物。參考例如2006年8月10日所公開的美國專利公開2006/0175582號。合成聚合物係可包含例如碳基本骨架。在一些實施樣態中，合成聚合物係具有至少1個包含氧原子或氮原子的聚合物側基。合成聚合物係可以是路易斯鹼。典型而言，合成聚合物係包含碳基本骨架、又具有超過25°C的玻璃轉移點。合成聚合物又可以是具有25°C以下的玻璃轉移點及/或超過25°C的熔點的半結晶性或結晶性聚合物。合成聚合物可包含1種以上的酸性基，例如磺酸基。

【0190】 在一實施樣態中，合成聚合物係包含1個以上的重複單位的聚合物酸，該重複單位包含至少1個的烷基或烷氧基，該烷基或烷氧基係被至少1個的氟原子及至少1個的磺酸(-SO₃H)殘基所取代，且視情況被至少1個的醚鍵(-O-)基所中斷。

【0191】 在一實施樣態中，聚合物酸包含符合式(II)之重複單位及符合式(III)之重複單位，

【0192】

【化 4 4】



[式中，各自的 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 及 R_{11} 係獨立為H、鹵素、氟烷基或全氟烷基；又，X係 $-[OC(R_h R_i)-C(R_j R_k)]_q-O-[CR_1 R_m]_z-SO_3H$ 、且各自的 R_h 、 R_i 、 R_j 、 R_k 、 R_1 及 R_m 係獨立為H、鹵素、氟烷基或全氟烷基；q係0~10；又，z係1~5]。

【0193】在一實施樣態中，各自的 R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 係獨立為Cl或F。在一實施樣態中，各自的 R_5 、 R_7 及 R_8 係F，又， R_6 係Cl。在一實施樣態中，各自的 R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 係F。

【0194】在一實施樣態中，各自的 R_9 、 R_{10} 及 R_{11} 係F。

【0195】在一實施樣態中，各自的 R_h 、 R_i 、 R_j 、 R_k 、 R_1 及 R_m 係獨立為F、 (C_1-C_8) 氟烷基或 (C_1-C_8) 全氟烷基。

【0196】在一實施樣態中，各自的 R_1 及 R_m 係F；q係0；又，z係2。

【0197】在一實施樣態中，各自的 R_5 、 R_7 及 R_8 係F，又， R_6 係Cl；又，各自的 R_1 及 R_m 係F；q係0；又，z係2。

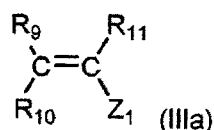
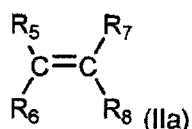
【0198】在一實施樣態中，各自的 R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 係F；又，各自的 R_l 及 R_m 係F； q 係0；又， z 係2。

【0199】符合式(II)之重複單位的數(「 n 」)與符合式(III)之重複單位的數(「 m 」)之比並無特別限定。 $n:m$ 之比，典型而言為 $9:1\sim 1:9$ ，更典型為 $8:2\sim 2:8$ 。在一實施樣態中， $n:m$ 之比係 $9:1$ 。在一實施樣態中， $n:m$ 之比係 $8:2$ 。

【0200】適合於本揭示所使用的聚合物酸，可使用對該所屬技術領域中具有通常知識者為周知的方法來合成、或從商業上供給商來得到。例如，包含符合式(II)之重複單位及符合式(III)之重複單位的聚合物，係將以式(IIa)所表現之單體與以式(IIIa)所表現的單體：

【0201】

【化45】



[式中， Z_1 係 $-[OC(R_hR_i)-C(R_jR_k)]_q-O-[CR_lR_m]_z-SO_2F$ ，且 R_h 、 R_i 、 R_j 、 R_k 、 R_l 及 R_m 、 q 及 z 係與本說明書中為同義]，藉由周知的聚合方法來進行共聚合，接下來藉由經磺醯氟化物基的水解來轉換成磺酸基而能夠被製造。

【0202】例如，四氟乙烯(TFE)或氯三氟乙烯(CTFE)係能夠與包含磺酸的前驅物基的1種以上的氟化單體(例

如， $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-SO_2F$ ； $F_2C=CF-[O-CF_2-CR_{12}F-O]_q-CF_2-CF_2-SO_2F$ (於此， R_{12} 係F或 CF_3 ，又 q 係1~10)； $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-CF_2-SO_2F$ ；及 $F_2C=CF-OCF_2-CF_2-CF_2-CF_2-SO_2F$ 等)進行共聚合。

【0203】聚合物酸的當量，係以聚合物酸中存在的酸基每1莫耳的聚合物酸的質量(公克)來定義。聚合物酸的當量係約400~約15,000g聚合物/mol酸，典型而言為約500~約10,000g聚合物/mol酸，更典型為約500~8,000g聚合物/mol酸，更加典型為約500~2,000g聚合物/mol酸，更進一步典型而言為約600~約1,700g聚合物/mol酸。

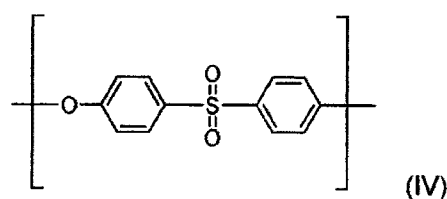
【0204】如此般的聚合物酸係例如經E. I. DuPont以商品名NAFION(註冊商標)所銷售者，經Solvay Specialty Polymers以商品名AQUIVION(註冊商標)所銷售者，或經Asahi Glass Co.以商品名FLEMION(註冊商標)所銷售者。

【0205】在一實施樣態中，合成聚合物係包含1個以上的重複單位的聚醚磺，其包含至少1個的磺酸($-SO_3H$)殘基。

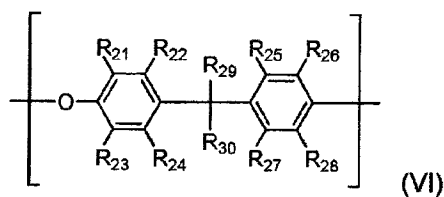
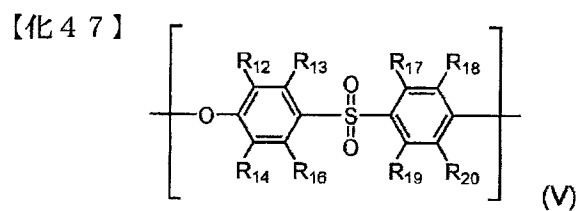
【0206】在一實施樣態中，聚醚磺包含由符合式(IV)之重複單位、以及符合式(V)之重複單位及符合式(VI)之重複單位所成之群中所選出之重複單位。

【0207】

【化46】



【 0208 】



[式中， $R_{12}\sim R_{20}$ 係分別獨立為H、鹵素、烷基或 SO_3H ，但 $R_{12}\sim R_{20}$ 之至少1個為 SO_3H ；又， $R_{21}\sim R_{28}$ 係分別獨立為H、鹵素、烷基或 SO_3H ，但 $R_{21}\sim R_{28}$ 之至少1個為 SO_3H ，又， R_{29} 及 R_{30} 係分別為H或烷基]。

【0209】在一實施樣態中， R_{29} 及 R_{30} 係分別為烷基。
在一實施樣態中， R_{29} 及 R_{30} 係分別為甲基。

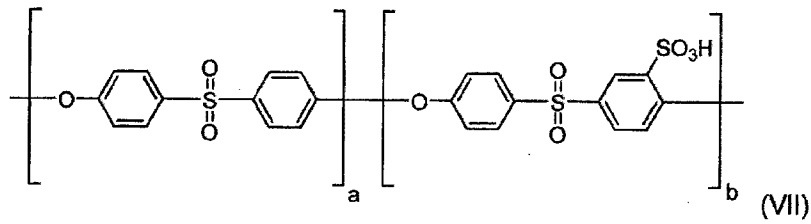
【0210】在一實施樣態中， $R_{12}\sim R_{17}$ 、 R_{19} 及 R_{20} 係分別為H，又， R_{18} 係 SO_3H 。

【0211】在一實施樣態中， $R_{21}\sim R_{25}$ 、 R_{27} 及 R_{28} 係分別為H，又， R_{26} 係 SO_3H 。

【0212】在一實施樣態中，聚醚磺係以式(VII)來表示：

【 0213 】

【化48】



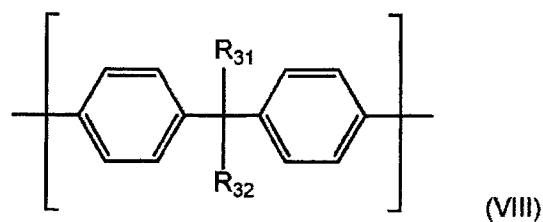
[式中，a係0.7~0.9，又b係0.1~0.3]。

【0214】聚醚磺係可以被磺化亦可以不被磺化，且進而可包含其他的重複單位。

【0215】例如，聚醚磺可包含以式(VIII)所表示之重複單位：

【0216】

【化49】

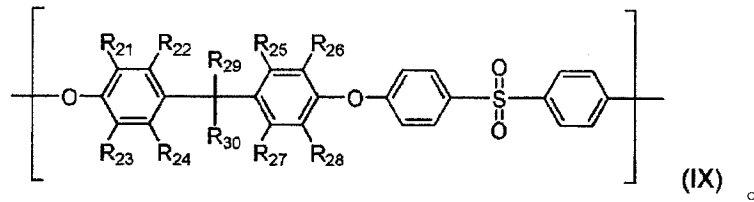


[式中，R₃₁及R₃₂係分別獨立為H或烷基]。

【0217】本說明書中記載的任意的2個以上的重複單位係可一起形成重複單位，又，聚醚磺可包含如此般的重複單位。例如，符合式(IV)之重複單位係與符合式(VI)之重複單位組合，而能提供符合式(IX)之重複單位，

【0218】

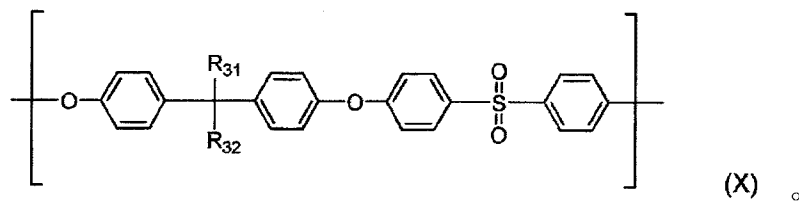
【化50】



【0219】 相同地，例如，符合式(IV)之重複單位係與符合式(VIII)之重複單位組合，而能提供符合式(X)之重複單位，

【0220】

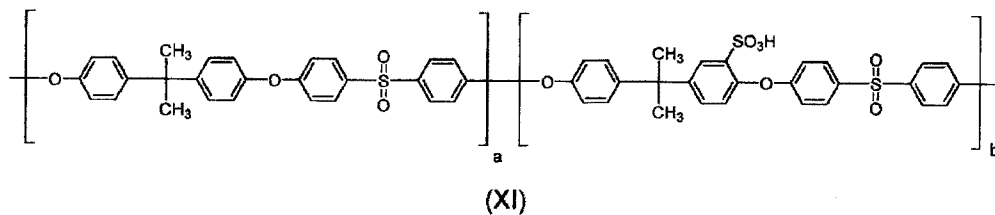
【化51】



【0221】 在一實施樣態中，聚醚磺係以式(XI)來表示：

【0222】

【化52】



[式中，a係0.7~0.9，又b係0.1~0.3]。

【0223】 市售的，包含1個以上的重複單位的聚醚磺且該重複單位為包含至少1個的磺酸(-SO₃H)殘基，例如，經 Konishi Chemical Ind. Co., Ltd.以 S-PES來銷售的磺化聚醚磺。

【0224】任選的基質化合物係可以是平坦化劑。基質化合物或平坦化劑係可由例如有機聚合物(例如聚(苯乙烯)或聚(苯乙烯)衍生物；聚(乙酸乙烯酯)或該衍生物；聚(乙二醇)或該衍生物；聚(乙烯-co-乙酸乙烯酯)；聚(吡咯啉酮)或該衍生物(例如，聚(1-乙基吡咯啉酮-co-乙酸乙烯酯))；聚(乙基吡啶)或該衍生物；聚(甲基丙烯酸甲酯)或該衍生物；聚(丙烯酸丁酯)；聚(芳基醌酮)；聚(芳基砜)；聚(酯)或該衍生物；或該等的組合等)之類的聚合物或寡聚物所成。

【0225】在一實施樣態中，基質化合物係聚(苯乙烯)或聚(苯乙烯)衍生物。

【0226】在一實施樣態中，基質化合物係聚(4-羥基苯乙烯)。

【0227】任選的基質化合物或平坦化劑係可由例如至少1種的半導體基質成分所成。該半導體基質成分係與本說明書中記載的聚噻吩為不同。半導體基質成分係可以是半導體低分子或半導體聚合物，其典型而言由在主鏈及/或側鏈中包含電洞運送單位的重複單位所成。半導體基質成分係可以是中性型、或可以是摻雜，且典型而言為對於有機溶劑(例如甲苯、氯仿、乙腈、環己酮、苯甲醚、氯苯、o-二氯苯、苯甲酸乙酯及該等的混合物等)具有可溶性及/或分散性。

【0228】任選的基質化合物的量，可相對於被摻雜的或未摻雜的聚噻吩的量而以重量百分率來進行調節及測

定。在一實施樣態中，相對於被摻雜的或未被摻雜的聚噻吩的量，任選的基質化合物的量為0~約99.5重量%，典型而言為約10重量%~約98重量%，更典型為約20重量%~約95重量%，更加典型為約25重量%~約45重量%。在0重量%的實施樣態中，該塗料組成物係不含基質化合物。

【0229】 本揭示的塗料組成物，視情況為包含1種以上的胺化合物。

適合於本揭示的塗料組成物中使用的胺化合物，係包含乙醇胺類及烷基胺類，但並非被限定於該等。

【0230】 適當的乙醇胺類之例子係包含二甲基乙醇胺 $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ 、三乙醇胺 $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]$ 及 N-tert-丁基二乙醇胺 $[\text{t-C}_4\text{H}_9\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]$ 。

【0231】 烷基胺類係包含第1級、第2級及第3級烷基胺類。第1級烷基胺類之例子係包含例如乙基胺 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]$ 、n-丁基胺 $[\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2]$ 、t-丁基胺 $[\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2]$ 、2-乙基己基胺、n-己基胺 $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2]$ 、n-癸基胺 $[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_2]$ 及乙二胺 $[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]$ 。第2級烷基胺類係包含例如二乙基胺 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]$ 、二(n-丙基胺) $[(\text{n-C}_3\text{H}_9)_2\text{NH}]$ 、二(異丙基胺) $[(\text{i-C}_3\text{H}_9)_2\text{NH}]$ 及二甲基乙二胺 $[\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3]$ 。第3級烷基胺類係包含例如三甲基胺 $[(\text{CH}_3)_3\text{N}]$ 、三乙基胺 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}]$ 、三(n-丁基)胺 $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}]$ 及四甲基乙二胺 $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 。

【0232】 在一實施樣態中，胺化合物係第3級烷基胺。在一實施樣態中，胺化合物係三乙基胺。

【0233】在一實施樣態中，胺化合物係第三級烷基胺化合物、與第三級烷基胺化合物以外的胺化合物的混合物。在一實施樣態中，第三級烷基胺化合物以外的胺化合物係第一級烷基胺化合物。作為該第一級烷基胺化合物，以2-乙基己基胺或n-丁基胺為較佳，以2-乙基己基胺為又較佳。

【0234】胺化合物的量，可相對於塗料組成物的總量而以重量百分率來進行調節及測定。在一實施樣態中，相對於塗料組成物的總量，胺化合物的量係至少為0.01重量%、至少為0.10重量%、至少為1.00重量%、至少為1.50重量%、或至少為2.00重量%。在一實施樣態中，相對於塗料組成物的總量，胺化合物的量係約0.01~約2.00重量%，典型而言為約0.05重量%~約1.50重量%，更典型為約0.1重量%~約1.0重量%。若使用磺化聚噻吩之情形時，該胺化合物之至少一部份係能以與磺化共軛聚合物的銨鹽(例如三烷基銨鹽(磺化聚噻吩胺加成物))之形態下存在。

【0235】尚，通常，該胺化合物係在調製最終的塗料組成物時來進行添加使用，但亦可在該時間點以前予以預先添加使用。例如，若使用磺化聚噻吩之情形時，如前述般，可將胺化合物添加於磺化聚噻吩中，來轉換成對應的銨鹽，例如，三烷基銨鹽(磺化聚噻吩胺加成物)。若有需要時，可將該銨鹽進行還原處理，或在經還原處理的磺化聚噻吩的溶液中添加胺化合物(例如三乙基胺)，並將磺化聚噻吩以銨鹽(例如三乙基銨鹽)、粉末的形態下使其沉

澱，再回收此者亦可。

如此般的處理的方法並無特別限制，能夠採用例如在經還原處理的磺化聚噻吩中加入水及三乙基胺來溶解，將此者在加熱下(例如60°C)進行攪拌後，在所得之溶液中添加異丙醇及丙酮，從而使磺化共軛聚合物的三乙基銨鹽產生沉澱，再過濾並回收此者等的方法。

【0236】 本揭示的塗料組成物中所使用的液體載體，其係包含1種以上的有機溶劑。在一實施樣態中，塗料組成物係本質上由1種以上的有機溶劑所成、或由其所成。液體載體係可以是有機溶劑、或可以是包含2種以上的有機溶劑的溶劑混合物(其係適用在如陽極或發光層之類的裝置中的與其他層的使用及加工)。

【0237】 適合使用於液體載體有機溶劑，係包含脂肪族及芳香族酮類、二甲基亞砜(DMSO)及2,3,4,5-四氫噻吩-1,1-二氧化物(四亞甲基砜；環丁砜)之類的有機硫溶劑；四氫呋喃(THF)、四氫吡喃(THP)、四甲基脲(TMU)、N,N'-二甲基丙烯基脲、烷基化苯類(二甲苯及該異構體等)、鹵化苯類、N-甲基吡咯酮(NMP)、二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基乙醯胺(DMAc)、二氯甲烷、乙腈、二噁烷類、乙酸乙酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸甲酯、碳酸二甲酯、碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、3-甲氧基丙腈、3-乙氧基丙腈、或該等的組合，但並非被限定於該等。

【0238】 脂肪族及芳香族酮類係包含丙酮、丙酮基丙酮、甲基乙基酮(MEK)、甲基異丁基酮、甲基異丁烯基

酮、2-己酮、2-戊酮、苯乙酮、乙基苯基酮、環己酮及環戊酮，但並非被限定於該等。在一些實施樣態中，避免使用環己酮、甲基乙基酮及丙酮之類的在位於相對於酮的 α 位的碳上具有質子的酮類。

【0239】亦會考量其他的有機溶劑，來使聚噻吩完全或部分地可溶化、或使聚噻吩聚合物膨潤。如此般的其他溶劑，為了調節如濕潤性、黏度、形態控制之類的塗料特性，可依各種的量來包含在液體載體中。液體載體可進而包含發揮作為聚噻吩聚合物的非溶劑作用的1種以上的有機溶劑。

【0240】適合使用於本揭示的其他有機溶劑，包含醚(例如，苯甲醚)、乙氧基苯、二甲氧基苯及二醇二醚(二醇二醚類)(例如，乙二醇二醚(1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷及1,2-二丁氧基乙烷等)；二乙二醇二醚(二乙二醇二甲基醚及二乙二醇二乙基醚等)；丙二醇二醚(丙二醇二甲基醚、丙二醇二乙基醚及丙二醇二丁基醚等)；二丙二醇二醚(二丙二醇二甲基醚、二丙二醇二乙基醚及二丙二醇二丁基醚等)；以及本說明書中所言及之乙二醇及丙二醇醚的更高級類似物(即，三-及四-類似物，例如，三乙二醇二甲基醚、三乙二醇丁基甲基醚、四乙二醇二甲基醚等)。

【0241】進而可考量其他溶劑，如乙二醇單醚乙酸酯及丙二醇單醚乙酸酯等(二醇酯醚類)，於此，醚係可由例如甲基、乙基、n-丙基、異-丙基、n-丁基、sec-丁基、

tert-丁基及環己基中所選出。又，包含上述列舉的更高級二醇醚類似物(二-、三-及四-等)。

例子係包含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、乙二醇單甲基醚乙酸酯、二乙二醇單甲基醚乙酸酯，但並非限定於此。

【0242】進而可考量其他溶劑，如乙二醇二乙酸酯等(二醇二酯類)，又包含更高級二醇醚類似物(二-、三-及四-等)。

例子係包含乙二醇二乙酸酯、三乙二醇二乙酸酯、丙二醇二乙酸酯，但並非限定於此。

【0243】例如，甲醇、乙醇、三氟乙醇、n-丙醇、異丙醇、n-丁醇、t-丁醇及仲烷基二醇單醚(二醇單醚類)等的醇，亦可考量使用於液體載體中。適合的二醇單醚類之例子係包含乙二醇單丙基醚、乙二醇單己基醚(己基溶纖劑)、丙二醇單丁基醚(Dowanol PnB)、二乙二醇單乙基醚(乙基卡必醇)、二丙二醇n-丁基醚(Dowanol DPnB)、乙二醇單丁基醚(丁基溶纖劑)、二乙二醇單丁基醚(丁基卡必醇)、二丙二醇單甲基醚(Dowanol DPM)、二異丁基甲醇、2-乙基己醇、甲基異丁基甲醇、丙二醇單丙基醚(Dowanol PnP)、二乙二醇單丙基醚(丙基卡必醇)、二乙二醇單己基醚(己基卡必醇)、2-乙基己基卡必醇、二丙二醇單丙基醚(Dowanol DPnP)、三丙二醇單甲基醚(Dowanol TPM)、二乙二醇單甲基醚(甲基卡必醇)及三丙二醇單丁基醚(Dowanol TPnB)，但並非限定於此。

【0244】如本說明書中所揭示般，本說明書中所揭示的有機溶劑為了改善例如基板濕潤性、溶劑除去的容易性、黏性、表面張力及出射性等的塗料特性，在液體載體中可依各種的比例來使用。

【0245】在一些實施樣態中，使用非質子非極性溶劑可提供附加利益，該附加利益係可延長具備對質子為敏感性的射極技術的裝置(例如，PHOLED等)的壽命。

【0246】在一實施樣態中，液體載體包含二甲基亞砷、乙二醇(二醇類)、四甲基脲或該等之混合物。

適合的二醇類之例子並無限定，但可舉出乙二醇、二乙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、丙二醇、三乙二醇等。

【0247】將上述二醇二醚類、二醇酯醚類、二醇二酯類、二醇單醚類及二醇類等總稱作為「二醇系溶劑」。即，本發明中所謂「二醇系溶劑」係指以式 $R^1-O-(R-O)_n-R^2$ (式中，分別的R係各自獨立為直鏈狀 C_2-C_4 未取代伸烷基， R^1 及 R^2 係各自獨立為氫原子、直鏈狀、分支狀或環狀 C_1-C_8 未取代烷基或者直鏈狀或分支狀 C_1-C_8 未取代脂肪族醯基，n係1~6的整數)來表示的不具有1種以上的芳香族構造有機溶劑。前述R係以 C_2 或 C_3 未取代伸烷基為特佳。又前述n係以1~4的整數為特佳。作為前述烷基係以直鏈狀、分支狀或環狀 C_1-C_6 未取代烷基為較佳，以直鏈狀 C_1-C_4 未取代烷基為又較佳，以甲基及n-丁基為特佳。作為前述醯基係以直鏈狀或分支狀 C_2-C_6 未取代脂肪族醯基為較佳，以直鏈狀 C_2-C_4 未取代醯基為又較佳，以乙醯基及丙

醯基為特佳。該二醇系溶劑係包含例如以下的溶劑。

- 乙二醇、丙二醇或其寡聚物(2聚體~4聚體，例如二乙二醇)之二醇類

- 前述二醇類的單烷基醚的二醇單醚類
- 前述二醇類的二烷基醚的二醇二醚類
- 前述二醇類的脂肪族羧酸單酯的二醇單酯類
- 前述二醇類的脂肪族羧酸二酯的二醇二酯類
- 前述二醇單醚類的脂肪族羧酸單酯的二醇酯醚類

若考量藉由噴墨法之塗佈性時，以使用包含二醇系溶劑的液體載體為較佳。

以後的記載中，出於方便，將前述二醇系溶劑與不相當於此者的有機溶劑來進行對比，而以(A)來表示前者，以(B)來表示後者。

在一實施樣態中，液體載體係由1種以上的二醇系溶劑(A)所成的液體載體。

在一實施樣態中，液體載體係包含1種以上的二醇系溶劑(A)、與二醇系溶劑以外的1種以上的有機溶劑(B)而成的液體載體。

【0248】作為前述二醇系溶劑(A)，可舉出較佳為二醇二醚類、二醇單醚類或二醇類，該等亦可混合。

例子並非限定，但可舉出混合二醇二醚類與二醇類。

作為具體例係可舉出上述之二醇二醚類及二醇類的具體例，較佳以作為二醇二醚類，可舉出三乙二醇二甲基醚、三乙二醇丁基甲基醚，作為二醇類，可舉出乙二醇、

二乙二醇。

作為前述有機溶劑(B)，較佳為可舉出腈類、醇類、芳香族醚類、芳香族烴類。

例子並非限定，但作為腈類可舉出甲氧基丙腈、乙氧基丙腈，作為醇類可舉出苄基醇、2-(苄氧基)乙醇，作為芳香族醚類可舉出甲基苯甲醚、二甲基苯甲醚、乙基苯甲醚、丁基苯基醚、丁基苯甲醚、戊基苯甲醚、己基苯甲醚、庚基苯甲醚、辛基苯甲醚、苯氧基甲苯，作為芳香族烴類可舉出戊基苯、己基苯、庚基苯、辛基苯、壬基苯、環己基苯或四磷。

該等之中，以醇類為又較佳，醇類之中以2-(苄氧基)乙醇為又較佳。

藉由在二醇系溶劑(A)中添加有機溶劑(B)，於藉由噴墨塗佈之成膜時，能以保持塗料固形分的溶解性之狀態下來適當地控制金屬氧化物奈米粒子的凝集，從而可形成更平坦的膜。

【0249】若在二醇系溶劑(A)中添加有機溶劑(B)之情形時，前述二醇系溶劑(A)的含量：wtA(重量)、與前述有機溶劑(B)的含量(重量)：wtB(重量)係以滿足式(1-1)為較佳，以滿足式(1-2)為又較佳，以滿足式(1-3)為最佳。

$$0.05 \leq \text{wtB} / (\text{wtA} + \text{wtB}) \leq 0.50 \quad (1-1)$$

$$0.10 \leq \text{wtB} / (\text{wtA} + \text{wtB}) \leq 0.40 \quad (1-2)$$

$$0.15 \leq \text{wtB} / (\text{wtA} + \text{wtB}) \leq 0.30 \quad (1-3)$$

(本發明的組成物中，若二醇系溶劑(A)含有2種以上

之情形時，wtA係表示二醇系溶劑(A)的合計含量(重量)，若有機溶劑(B)含有2種以上之情形時，wtB係表示有機溶劑(B)的合計含量(重量))。

【0250】本揭示的塗料組成物中的液體載體的量，相對於塗料組成物的總量為約50重量%~約99重量%，典型而言為約75重量%~約98重量%，更典型為約90重量%~約95重量%。

【0251】本揭示的塗料組成物中的全固形分(%TS)，相對於塗料組成物的總量為約0.1重量%~約50重量%，典型而言為約0.3重量%~約40重量%，更典型為約0.5重量%~約15重量%，更加典型為約1重量%~約5重量%。

【0252】本說明書中的塗料組成物，可藉由對該所屬技術領域中具有通常知識者為周知的任意適當的方法來進行調製。例如，在1種的方法中，藉由將本說明書中記載的聚噻吩的水性分散液，與聚合物酸的水性分散液、因應所需的其他的基質化合物、及因應所需追加的溶劑進行混合來調製最初的水性混合物。將包含混合物中的水的溶劑，典型而言為藉由蒸發而接著進行除去。將所產生的乾燥生成物溶解或分散至如二甲基亞碲之類的1種以上的有機溶劑中，藉由在加壓下進行過濾從而生成混合物。在如此般的混合物中，視情況亦可加入胺化合物。將該混合物接下來藉由與金屬氧化物奈米粒子的分散液進行混合，從而生成最終的塗料組成物。

【0253】在其他的方法中，本說明書中的塗料組成物

係可從原液來進行調製。例如，本說明書中記載的聚噻吩的原液，可藉由從水性分散液中將聚噻吩以乾燥狀態下(典型而言為蒸發)予以分離後來進行調製。接下來將經乾燥的聚噻吩與1種以上的有機溶劑及視情況與胺化合物來混合。因應所需，本說明書中記載的聚合物酸的原液，可藉由從水性分散液中將聚合物酸以乾燥狀態下(典型而言為蒸發)予以分離後來進行調製。接下來經乾燥的聚合物酸與1種以上的有機溶劑來混合。其他任選的基質材料的原液，可相同地進行製造。金屬氧化物奈米粒子的原液，可藉由例如將市售的分散液以1種以上的有機溶劑進行稀釋來製造，且該有機溶劑與市售的分散液中所包含的溶劑(單一或多數)可為相同或相異。接下來將各原液以所期望的量進行混合，藉此來形成本揭示的塗料組成物。

【0254】 進而在其他的方法中，本說明書中的塗料組成物係如本說明書中記載般，使各別的成分以乾燥狀態下予以分離，但替代調製原液，亦可藉由將乾燥狀態的成分混合，接下來溶解在1種以上的有機溶劑中而提供NQ塗料組成物來進行調製。

【0255】 本揭示的塗料組成物係可在基板上以薄膜形式來進行注模及退火。

【0256】 據此，本揭示係又為電洞運送薄膜之形成方法、且包含關於下述之方法：

1)利用本說明書中所揭示的塗料組成物來塗佈至基板上；及

2)藉由將基板上的塗佈進行退火，從而形成電洞運送薄膜。

【0257】 基板上的塗料組成物的塗佈，可藉由該領域中周知的方法來實施，包含例如旋轉注模、旋塗塗佈、浸漬注模、浸漬塗佈、狹縫式塗佈、噴墨印刷、凹版塗佈、刮刀法及用於製作例如有機電子裝置之該領域中周知的任意其他方法。

【0258】 基板係可以是可撓性也可以是剛性，可以有機也可以是無機。適當的基板化合物係包含例如玻璃(包含例如顯示器玻璃)、陶瓷、金屬及塑膠薄膜。

【0259】 於本說明書中所使用時，「退火」(annealing)之類用語係指在本揭示的塗料組成物所塗佈的基板上，用於形成硬化層(典型而言為薄膜)之任意的一般製程。一般的退火製程係對該所屬技術領域中具有通常知識者為周知。典型而言係從利用塗料組成物所塗佈的基板中來除去溶劑。溶劑的除去可藉由例如下述般而達成：將經塗佈的基板置於未滿大氣壓的壓力下，且/或藉由將層合至基板的塗佈加熱到一定溫度(退火溫度)，維持該溫度一定期間(退火時間)，又，接下來將所產生的層(典型而言為薄膜)緩緩冷卻至室溫。

【0260】 退火的步驟，可藉由將利用塗料組成物所塗佈的基板以使用對該所屬技術領域中具有通常知識者為周知的任意方法進行加熱(例如在烘箱中或加熱板上進行加熱)來實施。退火係可在惰性環境下來實施，例如氮環境

或稀有氣體(例如氬氣體等)環境下。退火亦可在空氣環境下來實施。

【0261】在一實施樣態中，退火溫度係約 25°C ~約 350°C ，典型而言為 150°C ~約 325°C ，更典型為約 200°C ~約 300°C ，更加典型為約 230 ~約 300°C 。

【0262】退火時間係退火溫度所維持的時間。退火時間係約 3 ~約 40 分鐘，典型而言為約 15 ~約 30 分鐘。

【0263】在一實施樣態中，退火溫度係約 25°C ~約 350°C ，典型而言為 150°C ~約 325°C ，更典型為約 200°C ~約 300°C ，更加典型為約 250 ~約 300°C ，又退火時間為約 3 ~約 40 分鐘，典型而言為約 15 ~約 30 分鐘。

【0264】本揭示係關於藉由本說明書記載的方法所形成的電洞運送薄膜。

【0265】可見光的透過是重要的，又，在薄膜的厚度越厚的地方的良好的透過係特別重要(低吸光)。例如，藉由本揭示的方法所製造的薄膜對具有約 380 ~ 800nm 波長的光，可展現出至少約 85% 的透過率，典型而言為至少 90% 的透過率(典型而言為伴隨著基板)。在一實施樣態中，透過率係至少約 90% 。

【0266】在一實施樣態中，藉由本揭示的方法所製造的薄膜係具有約 5nm ~約 500nm ，典型而言為具有約 5nm ~約 150nm ，更典型為具有約 50nm ~ 120nm 的厚度。

【0267】在一實施樣態中，藉由本揭示的方法所製造的薄膜係展現出至少約 90% 的透過率，又，具有約 5nm ~約

500nm(典型而言為約5nm~約150nm，更典型為約50nm~120nm)的厚度。在一實施樣態中，藉由本揭示的方法所製造的薄膜係展現出至少約90%的透過率(%T)，又，具有約50nm~120nm的厚度。

【0268】 藉由本揭示的方法所製造的薄膜可於下述基板上來進行製造，所述基板係視情況含有為了使最終裝置的電子特性提升而使用的電極或追加的層。所得之薄膜，對於1種以上的有機溶劑為具有惰性之情形，該等的溶劑在之後的製作裝置中被用於塗佈或所堆積的層而能夠成為作為塗料中的液體載體來使用的溶劑。薄膜係例如對於甲苯為惰性，故甲苯係能夠成為在之後的製作裝置中被用於塗佈或所堆積的層之塗料中的溶劑。

【0269】 本揭示係又關於包含藉由本說明書中記載的方法所調製的薄膜之裝置。本說明書中記載的裝置，可藉由包含例如溶解法之該領域中為周知的方法來製造。可依據標準法來適用塗料，然後將溶劑除去。藉由本說明書中記載的方法所調製的薄膜，可以是裝置中的HIL及/或HTL層。

【0270】 方法係可在該領域中為周知，又，可利用用於製作包含例如OLED及OPV裝置的有機電子裝置。在該領域中為周知的方法係可利用用於測定輝度、效率及壽命。有機發光二極體(OLED)係例如美國專利第4,356,429號及4,539,507號(Kodak)中所記載。發光的導電性聚合物係例如美國專利第5,247,190號及5,401,827號(Cambridge

Display Technologies)所記載。裝置架構、物理性原理、溶解法、多層化、混合、以及化合物的合成及調配係 Kraft等“Electroluminescent Conjugated Polymers-Seeing Polymers in a New Light,”*Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, 402-428中所記載，依據參考而將內容全部併入本說明書中。

【0271】可使用在該領域為周知且市售的發光體，包含能從 Sumation 取得的化合物、從 Merck Yellow、Merck Blue、American Dye Sources(ADS)、從 Kodak(例如，A1Q3等)及實際上能從 Aldrich 取得的化合物(BEHP-PPV等)之類的各種的導電性聚合物、及進而有機分子。如此般的有機電致發光化合物之例子係包含如下：

(i)在聚(p-伸苯基伸乙烯)及伸苯基殘基上之各種的位置上被取代的該衍生物；

(ii)在聚(p-伸苯基伸乙烯)及伸乙烯基殘基上之各種的位置上被取代的該衍生物；

(iii)在聚(p-伸苯基伸乙烯)及伸苯基殘基上之各種的位置上被取代、然後又在伸乙烯基殘基上之各種的位置上被取代的該衍生物；

(iv)聚(伸芳基伸乙烯基)，其中伸芳基可以是萘、蒽、伸呋喃基、伸噻吩基、噁二唑等之類的殘基之聚(伸芳基伸乙烯基)；

(v)聚(伸芳基伸乙烯基)的衍生物，其中伸芳基可以是與上述(iv)中相同、又進而在伸芳基上之各種的位置上具

有取代基之衍生物；

(vi)聚(伸芳基伸乙烯基)的衍生物，其中伸芳基可以是與上述(iv)中相同、又進而在伸乙烯基上之各種的位置上具有取代基之衍生物；

(vii)聚(伸芳基伸乙烯基)的衍生物，其中伸芳基可以是與上述(iv)中相同、又進而在伸芳基上之各種的位置上具有取代基及在伸乙烯基上之各種的位置上具有取代基之衍生物；

(viii)如(iv)、(v)、(vi)及(vii)中的化合物般之伸芳基伸乙烯基寡聚物與非共軛寡聚物的共聚物；以及

(ix)在聚(p-伸苯基)及伸苯基殘基上之各種的位置上被取代的該衍生物(包含聚(9,9-二烷基芴)等之類的梯形聚合物衍生物)；

(x)聚(伸芳基)，其中伸芳基可以是萘、蒽、伸呋喃基、伸噻吩基、噁二唑等之類的殘基；及在伸芳基殘基上之各種的位置上被取代的該衍生物；

(xi)如(x)中的化合物般的寡伸芳基與非共軛寡聚物之共聚物；

(xii)聚噻啉及該衍生物；

(xiii)聚噻啉與p-伸苯基之共聚物，其中該p-伸苯基係在伸苯基上被例如烷基或烷氧基所取代，以提供可溶性；

(xiv)如聚(p-伸苯基-2,6-苯并雙噻唑)、聚(p-伸苯基-2,6-苯并雙噁唑)、聚(p-伸苯基-2,6-苯并咪唑)及該衍生物之類的剛性棒狀聚合物、以及該衍生物；

(xv)具有聚芴單位的聚芴聚合物及共聚物。

【0272】較佳的有機發光聚合物係包含發射綠色、紅色、藍色、或白色光的SUMATION的發光聚合物(Light Emitting Polymers)(「LEP」)或其家族、共聚物、衍生物、或該等的混合物；SUMATION的LEP係可從Sumation KK來取得。其他的聚合物係包含可從Covion Organic Semiconductors GmbH, Frankfurt, Germany(現今屬於Merck(註冊商標)所有)來取得的聚螺芴狀聚合物。

【0273】或是除了聚合物以外，發射螢光或磷光的有機低分子係可使用作為有機電致發光層。低分子有機電致發光化合物之例子，包含(i)參(8-羥基喹啉)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-雙(2-甲基-8-喹啉)鋁；(iv)雙(2-甲基-8-羥基喹啉)鋁；(v)雙(羥基苯并喹啉)鈹(BeQ₂)；(vi)雙(二苯基乙烯基)伸聯苯(DPVBI)；及芳基胺取代的二苯乙烯基伸芳基(DSA胺)。

【0274】如此般的聚合物及低分子化合物係在該領域中為周知，又，例如美國專利第5,047,687號中所記載。

【0275】大多數的情形下，可使用藉由例如溶解法或真空法、進而是印刷法及圖型形成法所調製的多層構造來製作裝置。詳細為可有效地實施利用用於電洞注入層(HIL)之本說明書中記載的實施樣態，即調配本組成物以用於作為電洞注入層的使用之實施樣態。

【0276】裝置中的HIL之例係包含如下：

1) 包含 PLED 及 SMOLED 的 OLED 中的電洞注入；例如，對於 PLED 中的 HIL，可使用所有分類的共軛聚合物發光體，其中共軛涉及碳或矽原子。SMOLED 中的 HIL 係有以下為例：含有螢光發光體的 SMOLED；含有磷光發光體的 SMOLED；除了 HIL 層外還包含 1 種以上的有機層的 SMOLED；及低分子層藉由溶液或氣溶膠噴霧、或任意的其他處理方法來進行處理的 SMOLED。進而，其他例子係包含如下：樹枝狀或寡聚物有機半導體系的 OLED 中的 HIL；雙極發光 FET，其中 HIL 係用於調節電荷注入或使用作為電極之 FET 中的 HIL；

2) OPV 中的電洞提取層；

3) 電晶體中的通道材料；

4) 包含如邏輯閘極般的電晶體組合的電路中的通道材料；

5) 電晶體中的電極材料；

6) 電容器中的閘極層；

7) 化學感測，其中由待感測種類與導電性聚合物之間的關係而達成摻雜水平的調節；

8) 電池中的電極或電解質材料。

【0277】 在 OPV 裝置中可使用各種的光活性層。太陽能裝置係可藉由包含與例如導電性聚合物混合的富勒烯衍生物的光活性層來調製，例如美國專利第 5,454,880 號；6,812,399 號；及 6,933,436 號所記載般。光活性層係可包含導電性聚合物的混合物、導電性聚合物與半導體奈米粒

子的混合物、及酞青素、富勒烯及卟啉之類的低分子的雙層。

【0278】一般為可使用電極化合物及基板、進而是使用封裝化合物。

【0279】在1個實施樣態中，陰極係包含Au、Ca、Al、Ag或該等的組合。在1個實施樣態中，陽極係包含氧化銦錫。在1個實施樣態中，發光層係包含至少1種的有機化合物。

【0280】可使用例如中間層之類的界面改質層及光學間隔件層。

【0281】可使用電子傳輸層。

【0282】本揭示係又關於本說明書中記載的裝置的製造方法。

【0283】在一實施樣態中，裝置的製造方法係包含如下：提供基板；將例如氧化銦錫之類的透明導電體層合至基板上；提供本說明書中記載的塗料組成物；藉由在透明導電體上層合塗料組成物，從而形成電洞注入層或電洞傳輸層；在電洞注入層或電洞傳輸層(HTL)上層合活性層；及在活性層上層合陰極。

【0284】如本說明書所記載般，基板係可以是可撓性也可以是剛性，可以有機也可以是無機。適當的基板化合物係包含例如玻璃、陶瓷、金屬及塑膠薄膜。

【0285】在其他的實施樣態中，裝置的製造方法係包含將本說明書中記載的塗料組成物適用作為OLED、太陽

能裝置、ESD、SMOLED、PLED、感測器、超電容器、陽離子轉換器、藥物釋放裝置、電致變色元件、電晶體、場效應電晶體、電極改性劑、有機電場電晶體用的電極改性劑、驅動器、或透明電極中的HIL或HTL層的一部份。

【0286】用於形成HIL或HTL層的塗料組成物的層合，可藉由在該領域中為周知的方法(包含例如旋轉注模、旋塗塗佈、浸漬注模、浸漬塗佈、狹縫式塗佈、噴墨印刷、凹版塗佈、刮刀法及用於製作例如有機電子裝置之該領域中周知的任意其他方法)來實施。

【0287】在1個實施樣態中，HIL層係被熱退火。在1個實施樣態中，HIL層係在約25°C~約350°C(典型為在150°C~約325°C)的溫度下被熱退火。在1個實施樣態中，HIL層係在約25°C~約350°C(典型為在150°C~約325°C)的溫度下被熱退火約3~約40分鐘(典型為約15~約30分鐘)。

【0288】藉由本揭示可調製HIL或HTL，其係對具有約380~800nm波長的光，可展現出至少約85%的透過率，典型而言為至少約90%的透過率(典型而言為伴隨著基板)。在一實施樣態中，透過率係至少約90%。

【0289】在1個實施樣態中，HIL層係具有約5nm~約500nm，典型而言為具有約5nm~約150nm，更典型為具有約50nm~120nm的厚度。

【0290】在一實施樣態中，HIL層係展現出至少約90%的透過率，又，具有約5nm~約500nm(典型而言為約5nm~約150nm，更典型為約50nm~120nm)的厚度。在一實

施樣態中，HIL層係展現出至少約90%的透過率(%T)，又，具有約50nm~120nm的厚度。

【0291】藉由以下的非限定例子來進一步說明本揭示的塗料、方法及製程、薄膜、以及裝置。

[實施例]

【0292】將以下的實施例中所使用的成分彙整於以下的表1中。

[表1]

S-聚(3-MEET)	被磺化的聚(3-MEET)
EG-ST	乙二醇中的20~21%(重量)矽石分散物 (ORGANOSILICASOL(商標EG-ST、 能夠從Nissan Chemical取得))
氨水	28%氨水溶液
2-EHA	2-乙基己基胺
BA	n-丁基胺
EG	乙二醇
DEG	二乙二醇
TEDGME	三乙二醇二甲基醚
2-BOE	2-(苄氧基)乙醇

【0293】

[1]電荷傳輸性物質的調製

[製造例1]S-聚(3-MEET)胺加成物的調製

藉由將S-聚(3-MEET)的水性分散液(水中0.598%固形物)500g與三乙基胺0.858g進行混合來調製。藉由旋轉蒸發將生成的混合物進行乾燥凝固，然後，接下來利用真空烘箱以50℃進而乾燥一晚。分離出作為生成物的黑色粉末3.8g。

【0294】

[實施例 1]

將製造例 1 所得之 S-聚(3-MEET)胺加成物 2.00g 溶解在 28% 氨水(純正化學(股)製) 100mL 中，並以室溫下使其攪拌整夜。以丙酮 1500mL 使反應液進行再沉澱，將析出物以過濾進行回收。將所得之析出物再次以水 20mL 及三乙基胺(東京化成工業(股)製) 7.59g 進行溶解，並以 60°C 攪拌 1 小時。將反應液冷卻後，以異丙醇 1000mL 及丙酮 500mL 的混合溶劑進行再沉澱，將析出物以過濾進行回收。將所得之析出物以 0mmHg、50°C 下真空乾燥 1 小時，而得到經氨水處理的 S-聚(3-MEET)-A 1.30g。

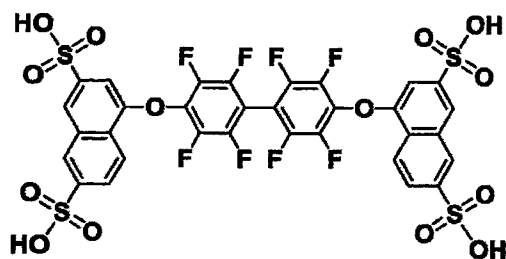
【 0295 】

[2] 摻雜劑的調製

[實施例 2-1] 摻雜劑 A 的合成

根據國際公開第 2006/025342 號所記載的方法，合成下述式所表示之磺酸化合物(摻雜劑 A)。

【化 5 3】

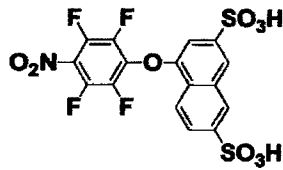


【 0296 】

[實施例 2-2] 摻雜劑 B 的合成

根據國際公開第 2015-111654 號所記載的方法，合成下述式所表示之磺酸化合物(摻雜劑 B)。

【化 5 4】



【 0297】

[3]電荷傳輸性清漆的調製

[實施例 3-1]

首先，將藉由實施例 1 所得之電荷傳輸性物質的 S-聚(3-MEET)-A 0.030g，溶解在乙二醇(關東化學(股)製) 0.46g、二乙二醇(關東化學(股)製)1.45g、三乙二醇二甲基醚(東京化成工業(股)製)4.83g、2-(苄氧基)乙醇(關東化學(股)製)1.93g 及 2-乙基己基胺(東京化成工業(股)製)0.049g 中。溶液的調製係使用熱攪拌器，以 350rpm、80℃ 使其攪拌 1 小時。接下來，作為摻雜劑添加藉由實施例 2-1 所得之摻雜劑 A 0.015g，並使用熱攪拌器以 350rpm、80℃ 使其攪拌 1 小時。最後，加入 EG-ST 1.24g，使用熱攪拌器以 350 rpm、30℃ 使其攪拌 10 分鐘，並利用孔徑 0.2μm 的 PP 針筒過濾器來過濾所得之溶液，從而得到 3wt% 的電荷傳輸性清漆 A。

【 0298】

[實施例 3-2]

除了使用藉由實施例 2-2 所得之摻雜劑 B 來替代摻雜劑 A，以作為摻雜劑以外，採用與實施例 3-1 相同的方法從而得到電荷傳輸性清漆 B。

【0299】

[實施例 3-3]

除了使用磷鎢酸(關東化學(股)製)來替代摻雜劑 A，以作為摻雜劑以外，採用與實施例 3-1 相同的方法從而得到電荷傳輸性清漆 C。

【0300】

[實施例 3-4]

將藉由製造例 1 所得之 S-聚(3-MEET)胺加成物 0.032 g，溶解在乙二醇(關東化學(股)製)0.73g、二乙二醇(關東化學(股)製)1.93g、BA(東京化成(股)製)0.047g、三乙二醇二甲基醚(東京化成工業(股)製)4.83g 及、2-(苄氧基)乙醇(關東化學(股)製)0.97g 中。溶液的調製係使用熱攪拌器，並以 350rpm、80℃ 使其攪拌 2 小時。回復至室溫後，最後，作為摻雜劑添加已預先調製的藉由實施例 2-1 所得之摻雜劑 A 的 10%EG 溶液 0.32g 及 EG-ST 1.16g，並使用熱攪拌器以 350rpm、30℃ 使其攪拌 30 分鐘。利用孔徑 0.2 μ m 的 PP 針筒過濾器來過濾所得之溶液，從而得到 3wt% 的電荷傳輸性清漆 D。

【0301】

[比較例 3-1]

將藉由實施例 1 所得之電荷傳輸性物質的 S-聚(3-MEET)-A 0.135g，溶解在乙二醇(關東化學(股)製)1.50g、二乙二醇(關東化學(股)製)1.50g、三乙二醇二甲基醚(東京化成工業(股)製)5.00g、2-(苄氧基)乙醇(關東化學(股)

製)2.00g及2-乙基己基胺(東京化成工業(股)製)0.216g中。溶液的調製係使用熱攪拌器，並以350rpm、80℃使其攪拌1小時。接下來，作為摻雜劑添加藉由實施例2-1所得之摻雜劑A 0.069g，並使用熱攪拌器，以350rpm、80℃使其攪拌1小時，使用孔徑0.2 μ m的PP針筒過濾器來過濾所得之溶液，從而得到3wt%的電荷傳輸性清漆D。

【0302】

[4]薄膜的製作與評估

藉由旋塗塗佈將實施例3-1及比較例3-1所得之各電荷傳輸性清漆A及D成膜在石英基板上，並在大氣中藉由加熱板以120℃乾燥1分鐘，再以230℃進行15分鐘的加熱燒成，從而製作薄膜A及D。所製作的薄膜的膜厚：100nm的可見區域(波長：400nm~800nm)的平均透過率係薄膜A為99.0%、薄膜D為54.7%。由該結果可得知，薄膜A係因為含有金屬氧化物奈米粒子，相較於不含有金屬氧化物奈米粒子的薄膜D，則呈現非常的高透明。

【0303】

[5]有機EL元件的製作及特性評估

[實施例5-1]

使用旋塗塗佈機，將藉由實施例3-1所得之清漆A塗佈至ITO基板上後，在大氣下以120℃乾燥1分鐘，再以230℃進行15分鐘的加熱燒成，從而在ITO基板上形成50nm的薄膜。作為ITO基板，使用在表面上將銻錫氧化物(ITO)以膜厚150nm圖型化的25mm \times 25mm \times 0.7t的玻璃基板，在使用

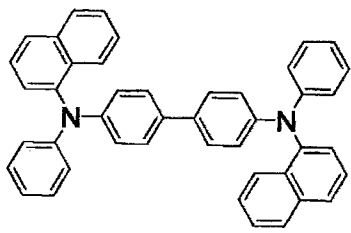
前藉由O₂電漿洗淨裝置(150W、30秒鐘)來除去表面上的雜質。

接下來，對於已形成薄膜的ITO基板，使用蒸鍍裝置(真空度 1.0×10^{-5} Pa)、以0.2nm/秒來成膜30nm的 α -NPD(N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基聯苯胺)。接下來，成膜10nm的關東化學公司製的電子阻斷材料HTEB-01。接下來，共蒸鍍新日鐵住金化學公司製的發光層主體材料NS60與發光層摻雜劑材料Ir(PPy)₃。共蒸鍍係以Ir(PPy)₃的濃度成為6%之方式來控制蒸鍍速率，並使層合40nm。接下來，依序層合Alq₃、氟化鋰及鋁的薄膜從而得到有機EL元件。此時，蒸鍍速率係分別以關於Alq₃及鋁為0.2nm/秒、關於氟化鋰為0.02nm/秒的條件下來進行，膜厚係分別設為20nm、0.5nm及80nm。

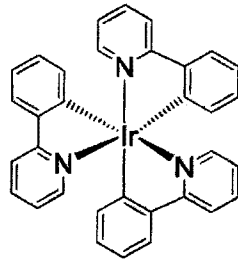
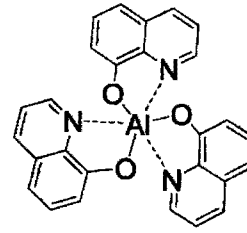
尚，為了防止因空氣中的氧、水等的影響而導致特性劣化，將有機EL元件以密封基板進行密封後來評估其特性。密封係依以下的程序來進行。在氧濃度2ppm以下、露點-76℃以下的氮環境中，將有機EL元件收納至密封基板之間，藉由接著劑(((股)MORESCO製、MORESCO MOISTURE CUT WB90US(P))來使密封基板貼合。此時，將乾燥劑(Dynic(股)製、HD-071010W-40)與有機EL元件一起收納至密封基板內。對於貼合的密封基板照射(波長：365nm、照射量：6,000mJ/cm²)的UV光後，以80℃進行1小時退火處理後使接著劑硬化。

【0304】

【化 5 5】



NPB

Ir(ppy)₃Alq₃

【 0305】

[實施例 5-2]

除了使用電荷傳輸性清漆 B 來替代電荷傳輸性清漆 A 以外，採用與實施例 5-1 相同的方法來製作有機 EL 元件。

【 0306】

[實施例 5-3]

除了使用電荷傳輸性清漆 C 來替代電荷傳輸性清漆 A 以外，採用與實施例 5-1 相同的方法來製作有機 EL 元件。

【 0307】

[實施例 5-4]

除了使用電荷傳輸性清漆 D，並以大氣下、60°C 乾燥 5 分鐘，再以 230°C 進行 15 分鐘的加熱燒成來替代電荷傳輸性清漆 A 以外，採用與實施例 5-1 相同的方法來製作有機 EL 元件。

【 0308】對於實施例 5-1~5-4 的元件，測定以輝度 1000cd/m²來進行驅動之情形時之驅動電壓、電流密度、電流效率及外部量子效率。將結果表示於表 2。

[表 2]

實施例	驅動電壓 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	電流效率 (cd/A)	外部量子效率 (%)
1	4.8	1.7	60.3	17.3
2	4.9	1.7	58.6	16.8
3	5.1	1.7	59.3	17.0
4	4.8	1.7	57.7	16.6

【0309】如表2所表示般，具備本發明的電荷傳輸性薄膜的EL元件係展現出優異的電流效率及外部量子效率。該等的結果係認為是：因為含有金屬氧化物奈米粒子故本發明的電荷傳輸性薄膜展現出高的透明度，即，反映出對於可見光的低吸光度。

【發明申請專利範圍】

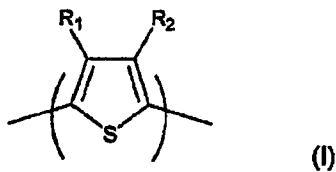
【第 1 項】

一種非水系塗料組成物，包含：

- (a) 聚噻吩化合物；
- (b) 1 種以上的金屬氧化物奈米粒子；
- (c) 1 種以上的摻雜劑；及
- (d) 包含 1 種以上的有機溶劑的液體載體。

【第 2 項】

如請求項 1 的非水系塗料組成物，其中，前述聚噻吩化合物 (a) 包含下述式 (I) 所表示之重複單位，



[式中， R_1 及 R_2 係分別獨立為 H、烷基、氟烷基、烷氧基、氟烷氧基、芳氧基、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 或 $-\text{O}-[\text{Z}-\text{O}]_p-\text{R}_e$ ，或是 R_1 及 R_2 一起形成 $-\text{O}-\text{Z}-\text{O}-$ ，

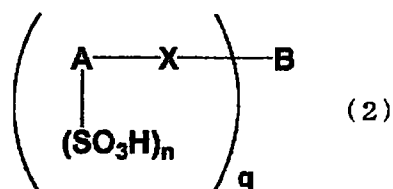
(式中，M 係 H、鹼金屬、銨、單烷基銨、二烷基銨或三烷基銨，Z 為可被鹵素或 Y 所取代的伸烴基 (hydrocarbylene)(於此，Y 係碳數 1~10 的直鏈或支鏈的烷基或烷氧基烷基，該烷基或烷氧基烷基的任意位置可被磺酸基所取代)，p 係 1 以上的整數，又， R_e 係 H、烷基、氟烷基或芳基)]。

【第 3 項】

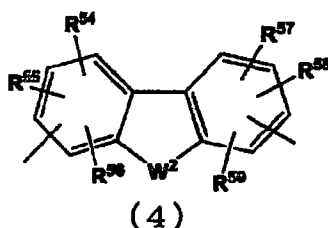
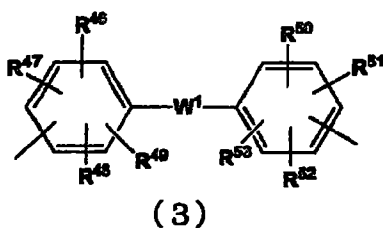
如請求項1或2的非水系塗料組成物，其中，前述摻雜劑物質包含由芳基磺酸化合物、雜多酸化合物、包含屬於長週期型週期表的第13族或第15族的元素的離子化合物所成之群中所選出之至少1種。

【第4項】

如請求項1或2的非水系塗料組成物，其中，前述摻雜劑物質係式(2)所表示之芳基磺酸化合物，



[式中，X係表示O、S或NH，A係表示可具有X及n個的(SO₃H)基以外的取代基的萘環或蔥環，B係表示未取代或取代的烴基、1,3,5-三嗪基或未取代或取代的下述式(3)或者(4)所表示之基，

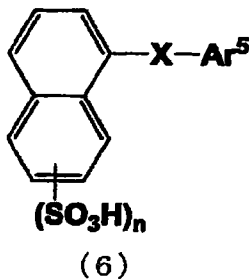


(式中，W¹係表示單鍵、O、S、S(O)基、S(O₂)基或未取代或取代基鍵結的N、Si、P、P(O)基，W²係表示O、S、S(O)基、S(O₂)基或未取代或取代基鍵結的N、Si、P、P(O)基，R⁴⁶~R⁵⁹係分別獨立表示氫原子或鹵素原子)，n係

表示與 A 鍵結的磺酸基數並滿足 $1 \leq n \leq 4$ 的整數，q 係表示 B 與 X 的鍵結數並滿足 $1 \leq q$ 的整數]。

【第 5 項】

如請求項 1 或 2 的非水系塗料組成物，其中，前述摻雜劑物質係式 (6) 所表示之芳基磺酸化合物，



(式中，X 係表示 O、S 或 NH， Ar^5 係表示芳基，n 係表示磺酸基數並滿足 1~4 的整數)。

【第 6 項】

如請求項 1 或 2 的非水系塗料組成物，其中，前述摻雜劑物質係雜多酸化合物。

【第 7 項】

如請求項 2 的非水系塗料組成物，其中， R_1 及 R_2 係分別獨立為 H、氟烷基、 $-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e$ 、 $-OR_f$ ；於此，各自的 R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 係分別獨立為 H、鹵素、烷基、氟烷基或芳基； R_e 係 H、烷基、氟烷基或芳基；p 係 1、2 或 3；又， R_f 係烷基、氟烷基或芳基。

【第 8 項】

如請求項 2 的非水系塗料組成物，其中， R_1 係 H，又，

R_2 係不為 H。

【第 9 項】

如請求項 2 的非水系塗料組成物，其中， R_1 及 R_2 係兩者皆不為 H。

【第 10 項】

如請求項 9 的非水系塗料組成物，其中， R_1 及 R_2 係分別獨立為 $-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e$ 或 $-OR_f$ ，或是 R_1 及 R_2 一起形成 $-O-(CH_2)_{q1}-O-$ ；於此，各自的 R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 係分別獨立為 H、鹵素、烷基、氟烷基或芳基； R_e 係 H、烷基、氟烷基或芳基； p 、 $q1$ 係 1、2 或 3；又， R_f 係烷基、氟烷基或芳基。

【第 11 項】

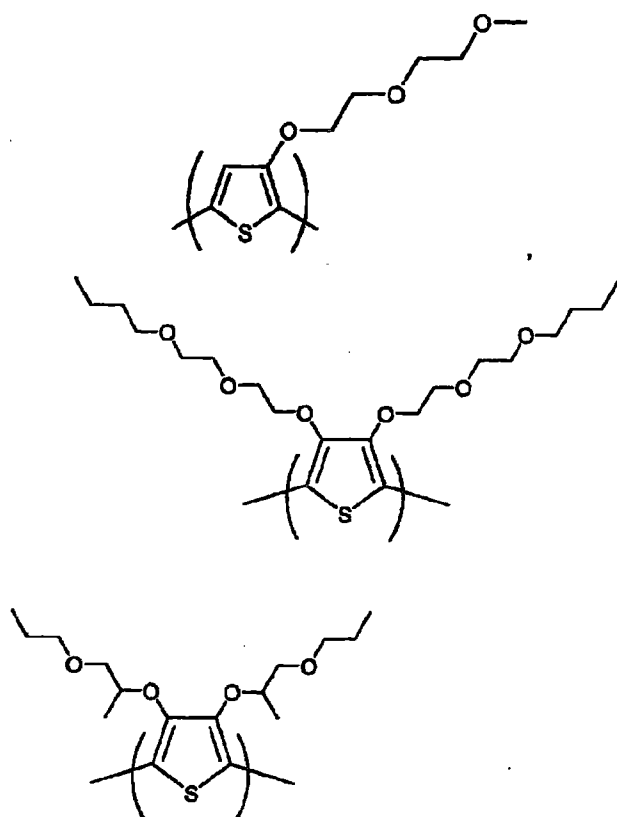
如請求項 9 的非水系塗料組成物，其中， R_1 及 R_2 係兩者皆為 $-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e$ ；於此，各自的 R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 係分別獨立為 H、鹵素、烷基、氟烷基或芳基； R_e 係 H、烷基、氟烷基或芳基； p 係 1、2 或 3。

【第 12 項】

如請求項 7 的非水系塗料組成物，其中，各自的 R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 係分別獨立為 H、 (C_1-C_8) 烷基、 (C_1-C_8) 氟烷基或苯基；又， R_e 係 (C_1-C_8) 烷基、 (C_1-C_8) 氟烷基或苯基。

【第 13 項】

如請求項 2 的非水系塗料組成物，其中，聚噻吩包含由下述式所表示之基及該等的組合所成之群中所選出之重複單位，



【第 14 項】

如請求項 2 的非水系塗料組成物，其中，聚噻吩係磺化聚(3-MEET)。

【第 15 項】

如請求項 2 的非水系塗料組成物，其中，聚噻吩包含符合式(I)之重複單位，其量以重複單位的總重量而言為大於 50 重量%。

【第 16 項】

如請求項 1 或 2 的非水系塗料組成物，其中，金屬氧化物奈米粒子包含 B₂O₃、B₂O、SiO₂、SiO、GeO₂、GeO、As₂O₄、As₂O₃、As₂O₅、Sb₂O₃、TeO₂、SnO₂、SnO 或該等

的混合物。

【第17項】

如請求項16的非水系塗料組成物，其中，金屬氧化物奈米粒子包含 SiO_2 。

【第18項】

如請求項1或2的非水系塗料組成物，其中，進而包含1種以上的胺化合物。

【第19項】

如請求項18的非水系塗料組成物，其中，胺化合物係包含第三級烷基胺化合物、與第三級烷基胺化合物以外的胺化合物而成的胺化合物。

【第20項】

如請求項19的非水系塗料組成物，其中，第三級烷基胺化合物以外的胺化合物係第一級烷基胺化合物。

【第21項】

如請求項20的非水系塗料組成物，其中，第一級烷基胺化合物係由乙基胺、n-丁基胺、t-丁基胺、2-乙基己基胺、n-己基胺、n-癸基胺及乙二胺所成之群中所選出之至少1種。

【第22項】

如請求項21的非水系塗料組成物，其中，第一級烷基胺化合物係2-乙基己基胺或n-丁基胺。

【第23項】

如請求項1或2的非水系塗料組成物，其中，前述液體

載體係包含 1 種以上的二醇系溶劑(A)、與二醇系溶劑以外的 1 種以上的有機溶劑(B)而成的液體載體。

【第 24 項】

如請求項 23 的非水系塗料組成物，其中，前述二醇系溶劑(A)係二醇醚類、二醇單醚類或二醇類。

【第 25 項】

如請求項 23 的非水系塗料組成物，其中，前述有機溶劑(B)係腈類、醇類、芳香族醚類或芳香族烴類。

【第 26 項】

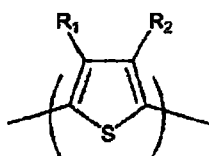
如請求項 23 的非水系塗料組成物，其中，前述二醇系溶劑(A)的含量：wtA(重量)，與前述有機溶劑(B)的含量(重量)：wtB(重量)係滿足式(1-1)，

$$0.05 \leq \text{wtB} / (\text{wtA} + \text{wtB}) \leq 0.50 \quad (1-1)。$$

【第 27 項】

一種非水系塗料組成物，其包含：

(a) 聚噻吩，其係包含式(I)所表示之重複單位的聚噻吩，



(I)

[式中，R₁及R₂係分別獨立為H、烷基、氟烷基、烷氧基、氟烷氧基、芳氧基、-SO₃M或-O-[Z-O]_p-R_e，或是R₁及R₂一起形成-O-Z-O-，

(式中，M係H、鹼金屬、銨、單烷基銨、二烷基銨或三烷基銨，Z為可被鹵素或Y所取代的伸烴基(於此，Y係碳數1~10的直鏈或支鏈的烷基或烷氧基烷基，該烷基或烷氧基烷基的任意位置可被磺酸基所取代)，p係1以上的整數，又，R_e係H、烷基、氟烷基或芳基)]；

(b)1種以上的金屬氧化物奈米粒子；

(c)1種以上的摻雜劑；

(d)包含1種以上的有機溶劑的液體載體；及

(e)1種以上的胺化合物。