



(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 I710607 B

(45) 公告日：中華民國 109 (2020) 年 11 月 21 日

(21) 申請案號：105121705

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 07 日

(51) Int. Cl. : C09D11/00 (2006.01)

C09D11/52 (2014.01)

C09D11/03 (2014.01)

C08G61/12 (2006.01)

C09D11/106 (2014.01)

C08F216/12 (2006.01)

C08F214/26 (2006.01)

H01L51/00 (2006.01)

(30) 優先權：2015/07/17 美國

62/194,000

(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：迪凱伯 弗洛安 DECAMPO, FLORYAN (FR)；莎莎拉 米歇爾 SASALA, MITCHELL (US)；希娜 埃琳娜 SHEINA, ELENA E. (KZ)；斯威爾 羅伯特 SWISHER, ROBERT (US)；王菁 WANG, JING (CN)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

TW 201100480A1

TW 201329196A1

US 8017241B2

US 2005/0124784A1

WO 2009/111339A1

審查人員：謝岡典

申請專利範圍項數：23 項 圖式數：5 共 54 頁

(54) 名稱

含有電洞載子化合物和聚合物酸的組成物，以及其用途

(57) 摘要

在此描述了包含電洞載子化合物，典型地共軛聚合物和聚合物酸的油墨組成物，以及它們的用途，例如，在有機電子裝置中。

Described herein are ink compositions comprising hole carrier compounds, typically conjugated polymers, and polymeric acids, and uses thereof, for example, in organic electronic devices.

指定代表圖：

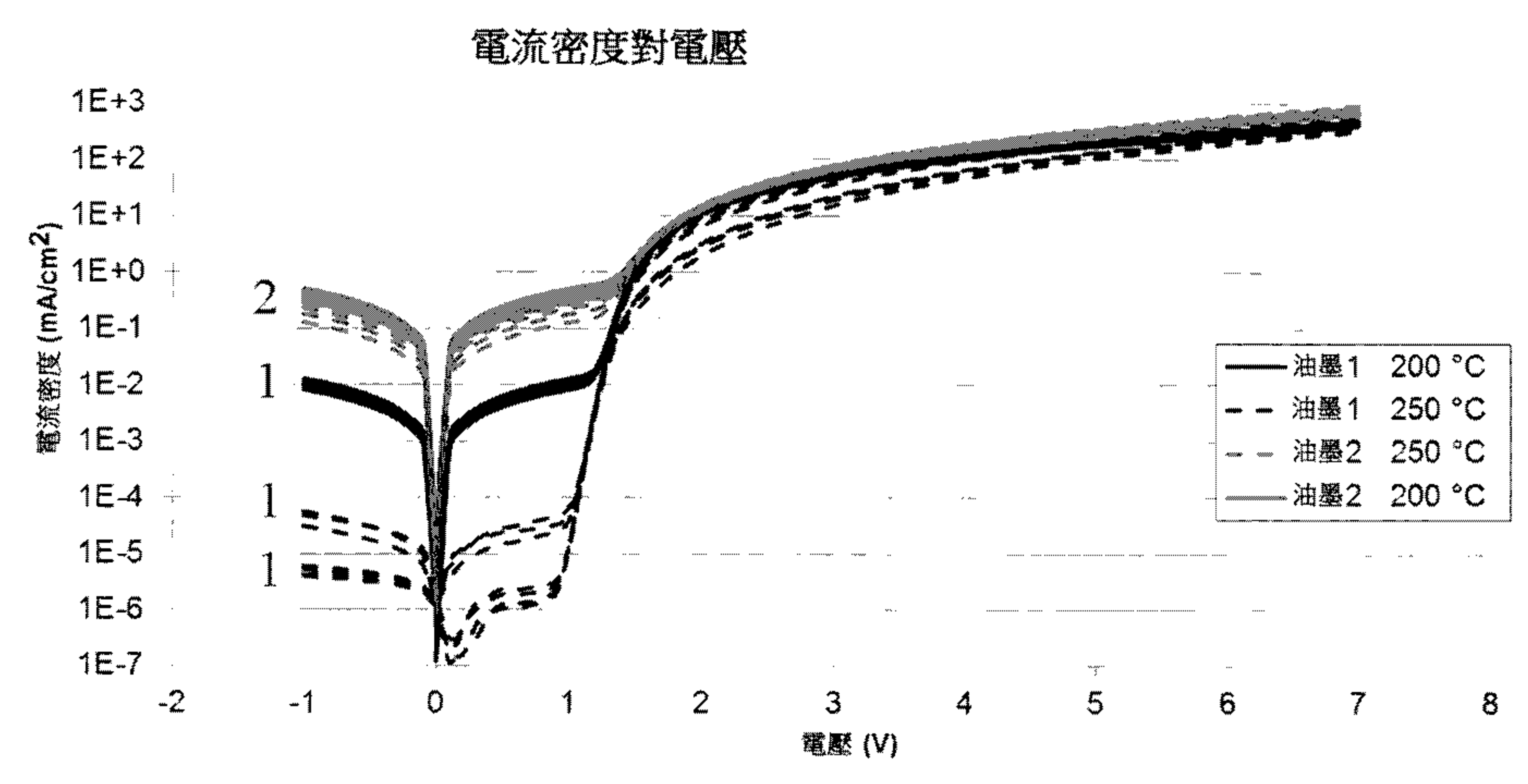


圖 4

發明摘要

公告本

※申請案號：105121705

※申請日：105年07月07日

※IPC分類：

C09D 11/00 (2006.01)
C09D 11/52 (2014.01)
C09D 11/03 (2014.01)
C08G 61/12 (2006.01)
C09D 11/106 (2014.01)
C08F 216/12 (2006.01)
C08F 214/26 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

含有電洞載子化合物和聚合物酸的組成物，以及其用途

Compositions containing hole carrier compounds and polymeric acids,
and uses thereof

【中文】

在此描述了包含電洞載子化合物，典型地共軛聚合物和聚合物酸的油墨組成物，以及它們的用途，例如，在有機電子裝置中。

【英文】

Described herein are ink compositions comprising hole carrier compounds, typically conjugated polymers, and polymeric acids, and uses thereof, for example, in organic electronic devices.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(4)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：
無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

含有電洞載子化合物和聚合物酸的組成物，以及其用途

Compositions containing hole carrier compounds and polymeric acids,
and uses thereof

[相關申請的交叉引用]

[0001] 本申請要求於 2015 年 7 月 17 日提交的美國臨時申請案號 No. 62/194,000 的優先權。將該申請的全部內容藉由引用明確結合在此。

【技術領域】

[0002] 本揭露涉及包含電洞載子化合物，典型地共軛聚合物 (conjugated polymer) 和聚合物酸的油墨組成物，以及它們，例如，在有機電子裝置中之用途。

【先前技術】

[0003] 雖然在例如像基於有機物的有機發光二極體 (OLED)、聚合物發光二極體 (PLED)、磷光有機發光二極體 (PHOLED) 和有機光伏裝置 (OPV) 的節能裝置方面正在取得有益的進展，但是在提供用於商業化的更好的材料加工和裝置性能方面仍然需要進一步的改進。例如，在有機電子設備中使用的一類有前景的材料係包括例

如聚噻吩的導電聚合物。然而，可能出現聚合物的純度、可加工性、以及呈其中性和／或導電狀態的不穩定性問題。此外，對各種裝置的構造的交替層中使用的聚合物的溶解度（例如，在特定裝置構造中的相鄰層之間的正交的或交替的溶解度特性）具有非常好的控制係重要的。該等層，例如，也稱為電洞注入層（HIL）和電洞傳輸層（HTL），鑒於競爭性需求以及對於非常薄的、但高品質的薄膜的需要可能提出難題。

[0004] 對於控制電洞注入和傳輸層的特性，諸如溶解性、熱/化學穩定性，以及電子能級，如 HOMO 和 LUMO 的良好的平臺系統存在持續的未解決的需要，使得該等化合物可適配於不同的應用並且與不同的化合物起作用，如發光層、光活性層和電極。良好的溶解性、不易處理性（intractability）、以及熱穩定性特性係重要的。還重要的是調整 HIL 電阻率和 HIL 層厚度同時保持高透明度和低操作電壓的能力。配製用於特定應用的系統並且提供所需的此類特性的平衡的能力也是重要的。

【發明內容】

[0005] 在第一方面中，本揭露涉及一種非水性油墨組成物，其包含：

(a) 至少一種電洞載子化合物；以及

(b) 至少一種包含一個或多個重複單元的聚合物酸，該等重複單元包含至少一個被至少一個氟原子所取代

的烷基或烷氧基以及至少一個磺酸 (-SO₃H) 部分 (moiety)，其中該烷基或烷氧基係隨意地被至少一個醚鍵 (-O-) 基團打斷 (interrupt)；以及

(c) 包含至少一種有機溶劑的液體載體。

[0006] 在第二方面中，本揭露涉及一種用於形成攜帶電洞的膜之方法，該方法包含：

- 1) 以在此揭露的非水性油墨組成物塗覆基材；並且
- 2) 使在該基材上的塗覆退火，由此形成該攜帶電洞的膜。

[0007] 在第三方面中，本揭露涉及一種裝置，其包含根據在此描述的方法製備的膜，其中該裝置係 OLED、OPV、電晶體、電容器、感測器、轉換器 (transducer)、藥物釋放裝置、電致變色裝置 (electrochromic display)、或電池裝置。

[0008] 本發明的目的係提供調整在包含此處描述的組成物的裝置中的 HIL 的電特性 (如電阻率) 的能力。

[0009] 本發明的另一個目的係提供在包含此處描述的組成物的裝置中調整膜厚度並保留高透明度或在可見光譜中的低吸光度 (透射率 > 90%T) 的能力。

【圖式簡單說明】

[0010] 圖 1 示出了在退火前後由具有不同 % 總固體含量的本發明的油墨 1 製成的膜的 UV-vis 光譜。

[0011] 圖 2A 和 2B 示出了在 500x 放大倍率下分別在

玻璃上形成的膜和在 ITO 上形成的膜的圖像。

[0012] 圖 3A 和 3B 示出了在 500x 放大倍率下分別在玻璃上形成的膜和在 ITO 上形成的膜的圖像。

[0013] 圖 4 示出了對於在 200°C 和 250°C 下退火的由本發明的油墨 1 和 2 製成的 HIL 的電流密度隨電壓變化的曲線圖。

[0014] 圖 5 示出了對於在 200°C 和 250°C 下退火的由本發明的油墨 3 和 4 製成的 HIL 的電流密度隨電壓變化的曲線圖。

【實施方式】

[詳細說明]

[0015] 如在此使用的，術語“一個/一種 (a/an)”、或“該 (the)”意指“一個或多個”或“至少一個”，除非另外說明。

[0016] 如在此使用的，術語“包含”囊括了“主要由……組成”和“由……組成”。術語“包含著”囊括了“主要由……組成”和“由……組成”。

[0017] 短語“不含”意思係不存在由該短語修飾的材料的外部添加並且不存在可以藉由熟練技術人員已知的分析技術觀察到的可檢測量的材料，該等技術例如像，氣相或液相色譜法、分光光度計法、光學顯微鏡等。

[0018] 貫穿本揭露，不同出版物可以藉由引用結合。如果藉由引用結合的此類出版物中的任何語言的含義

與本揭露的語言的含義相衝突，則本揭露的語言的含義應該優先，除非另外指明。

[0019] 如在此使用的，關於有機基團的術語“(C_x-C_y)”，其中 *x* 和 *y* 各自為整數，意指該基團每個基團可以含有從 *x* 個碳原子至 *y* 個碳原子。

[0020] 如在此所使用，術語“烷基”意指單價直鏈或支鏈的飽和烴基，更典型地為單價直鏈或支鏈的飽和(C₁-C₄₀)烴基，例如像甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、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(tricontyl)、以及四十烷基。

[0021] 如在此使用的，術語“氟烷基”意指被一個或多個氟原子取代的如在此定義的烷基，更典型地(C₁-C₄₀)烷基。氟烷基的實例包括，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、以及-CH₂CF₃。

[0022] 如在此使用的，術語“烷氧基”係指表示為-O-烷基的單價基團，其中該烷基係如在此定義的。烷氧基的實例包括但不限於甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基和三級丁氧基。

[0023] 如在此使用的，烷基和/或烷氧基的烷基部分可隨意地被一個或多個醚鍵(-O-)基團打斷。

[0024] 如在此使用的，術語“芳基”係指包含一個或多個六員碳環的單價不飽和烴基，其中不飽和度可以由

三個共軛雙鍵表示。芳基包括單環芳基以及多環芳基。多環芳基係指含有多於一個六員碳環的單價不飽和烴基，其中不飽和度可以由三個共軛雙鍵表示其中相鄰環可藉由一個或多個鍵或二價橋連基團彼此連接或可以稠合在一起。芳基的實例包括但不限於，苯基、蔥基、萘基、菲基、蒽基、以及芘基。

[0025] 在此描述的任何取代基可以可隨意地在一個或多個碳原子上被一個或多個、相同的或不同的、在此描述的取代基取代。例如，烷基可以被芳基或另一個烷基進一步取代。在此描述的任何取代基可以可隨意地在一個或多個碳原子上被一個或多個選自下組的取代基取代，該組由以下各項組成：鹵素，例如像，F、Cl、Br、以及 I；硝基(NO_2)、氰基(CN)、以及羥基(OH)。

[0026] 如在此使用的，術語“電洞載子化合物”係指例如，在電子裝置中能夠促進電洞的移動（即，正電荷載子）和／或阻斷電子的移動的任何化合物。電洞載子化合物包括在電子裝置，典型地有機電子裝置，例如像，有機發光裝置的層（HTL）、電洞注入層（HIL）和電子阻擋層（EBL）中有用的化合物。

[0027] 如在此使用的，術語“摻雜的”提及電洞載子化合物，例如，共軛聚合物，意指該電洞載子化合物已經經歷藉由摻雜劑促進的化學轉化，典型地氧化或還原反應，更典型地氧化反應。如在此使用的，術語“摻雜劑”係指氧化或還原（典型地氧化）電洞載子化合物，例如，

共軛聚合物的物質。在此，其中電洞載子化合物經歷藉由摻雜劑促進的化學轉化，典型地氧化或還原反應，更典型地氧化反應的方法被稱為“摻雜反應”或簡單地“摻雜”。摻雜改變該共軛聚合物的特性，該等特性可以包括，但可能不限於，電氣特性（如電阻率和功函數）、機械特性、以及光學特性。在摻雜反應的過程中，該電洞載子化合物變為帶電荷的，並且該摻雜劑，作為摻雜反應的結果，變為用於該摻雜的電洞載子化合物的帶相反電荷的平衡離子。如在此使用的，物質必須化學起反應、氧化或還原（典型地氧化）電洞載子化合物以被稱為摻雜劑。不與該電洞載子化合物反應但可以充當抗衡離子的物質被認為不是根據本揭露的摻雜劑。因此，提及電洞載子化合物，例如共軛聚合物，術語“未摻雜的”意指該電洞載子化合物未經歷如在此所描述的摻雜反應。

[0028] 本揭露涉及一種非水性油墨組成物，該組成物包含：

(a) 至少一種電洞載子化合物；以及

(b) 至少一種包含一個或多個重複單元的聚合物酸，該等重複單元包含至少一個被至少一個氟原子所取代的烷基或烷氧基以及至少一個磺酸(-SO₃H)部分，其中該烷基或烷氧基係可隨意地被至少一個醚鍵(-O-)基團打斷；以及

(c) 包含至少一種有機溶劑的液體載體。

[0029] 電洞載子化合物係本領域中已知的並且是可

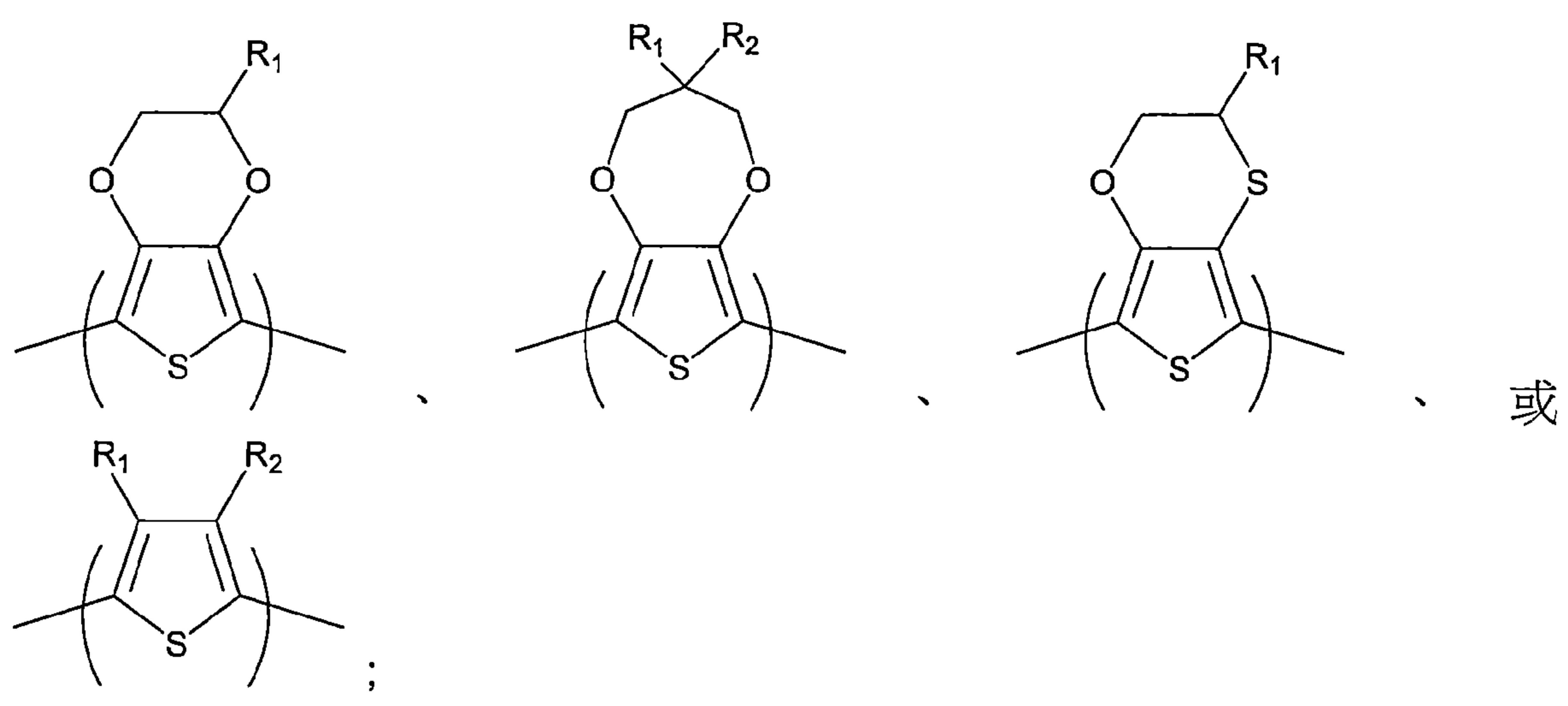
商購的。電洞載子化合物可以是，例如，低分子量化合物或高分子量化合物。電洞載子化合物可以是非聚合的或聚合的。非聚合的電洞載子化合物包括，但不限於，可交聯的和非交聯的小分子。非聚合的電洞載子化合物的實例包括，但不限於，N,N'-雙(3-甲基苯基)-N,N'-雙(苯基)聯苯胺(CAS 編號 65181-78-4)；N,N'-雙(4-甲基苯基)-N,N'-雙(苯基)聯苯胺；N,N'-雙(2-萘基)-N,N'-雙(苯基)聯苯胺(CAS 編號 139255-17-1)；1,3,5-三(3-甲基二苯胺基)苯(也稱為 m-MTDAB)；N,N'-雙(1-萘基)-N,N'-雙(苯基)聯苯胺(CAS 編號 123847-85-8, NPB)；4,4',4''-三(N,N-苯基-3-甲基苯胺基)三苯胺(也稱為 m-MTDATA, CAS 編號 124729-98-2)；4,4',N,N'-二苯基咔唑(也稱為 CBP, CAS 編號 58328-31-7)；1,3,5-三(二苯胺基)苯；1,3,5-三(2-(9-乙基咔唑-3)伸乙基)苯；1,3,5-三[(3-甲基苯基)苯胺基]苯；1,3-雙(N-咔唑基)苯；1,4-雙(二苯胺)苯；4,4'-雙(N-咔唑基)-1,1'-聯苯；4,4'-雙(N-咔唑基)-1,1'-聯苯；4-(二苯胺基)苯甲醛-N,N-二苯胺；4-(二乙胺基)苯甲醛二苯胺；4-(二甲胺基)苯甲醛二苯胺；4-(二苯胺基)苯甲醛二苯胺；9-乙基-3-咔唑甲酰二苯胺；銅酞菁(II)；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'-聯苯基)-4,4'-二胺；N,N'-二苯基-N,N'-二-對-甲苯基苯-1,4-二胺；四-N-苯基聯苯胺；鈦氧基酞菁；三-對-甲苯基胺；三(4-咔唑-

9-基苯基)胺；以及三[4-(二乙胺基)苯基]胺。

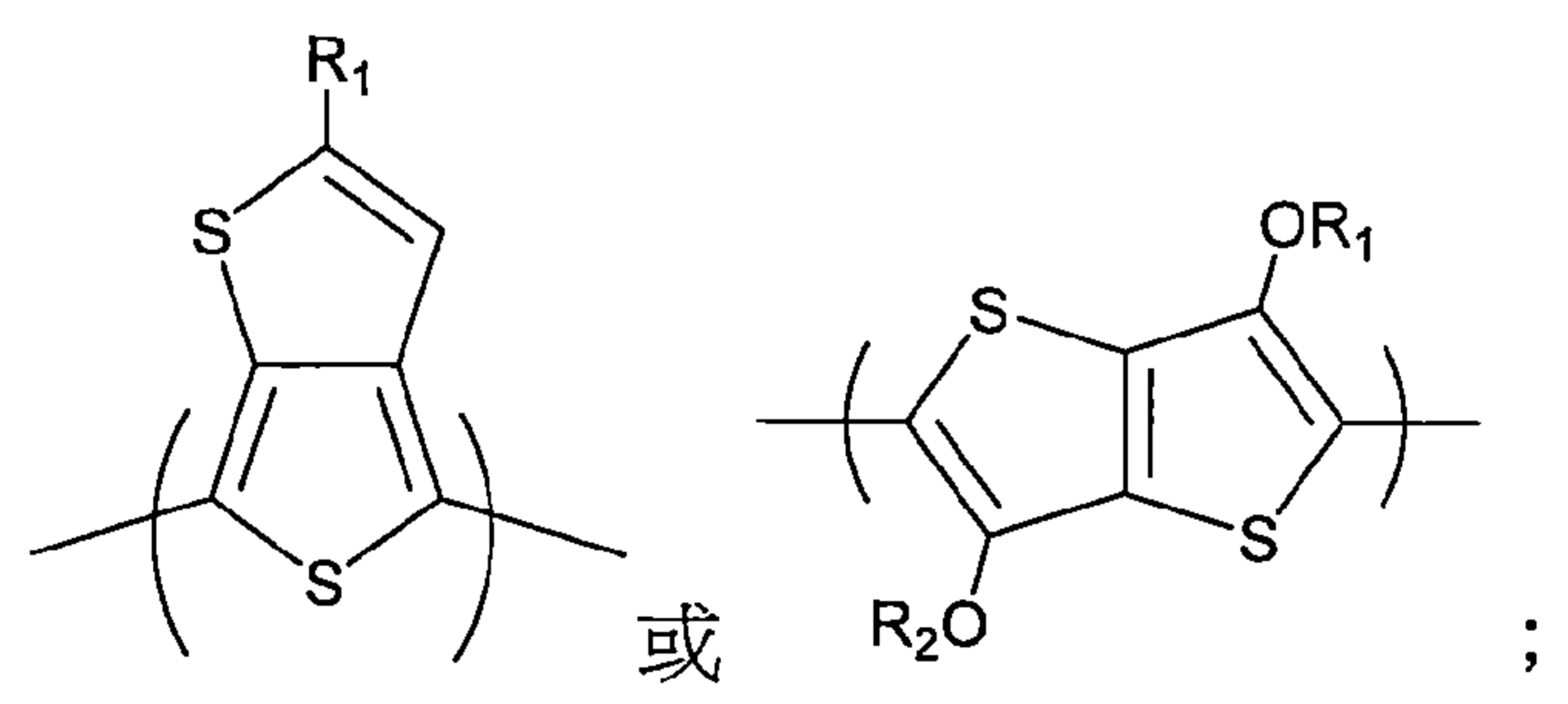
[0030] 在實施方式中，該至少一種電洞載子化合物係聚合的。聚合的電洞載子化合物包括但不限於，在主鏈或側鏈包括電洞載子部分的聚合物，以及共軛聚合物，例如像，線性共軛聚合物或共軛聚合物刷。如在此使用的，“共軛聚合物”係指具有包括 sp^2 -雜化原子的連續系統的骨架的任何聚合物，在該連續系統內 π 電子可以離域。

[0031] 在實施方式中，該至少一種電洞載子化合物係共軛聚合物。共軛聚合物係本領域中已知的，包括其在有機電子裝置中之用途。根據本揭露使用的共軛聚合物可以是均聚物，共聚物，包括統計的、無規的、梯度的、以及嵌段的共聚物。對於包含單體 A 和單體 B 的聚合物，嵌段共聚物包括，例如，A-B 二嵌段共聚物、A-B-A 三嵌段共聚物、以及 $-(AB)_n$ -多嵌段共聚物。合成方法、摻雜、以及聚合物表徵，包括具有側基的區域規則的聚噻吩，提供於，例如，McCullough 等人的美國專利案號 6,602,974 以及 McCullough 等人的美國專利案號 6,166,172 中，其全部內容藉由引用結合在此。

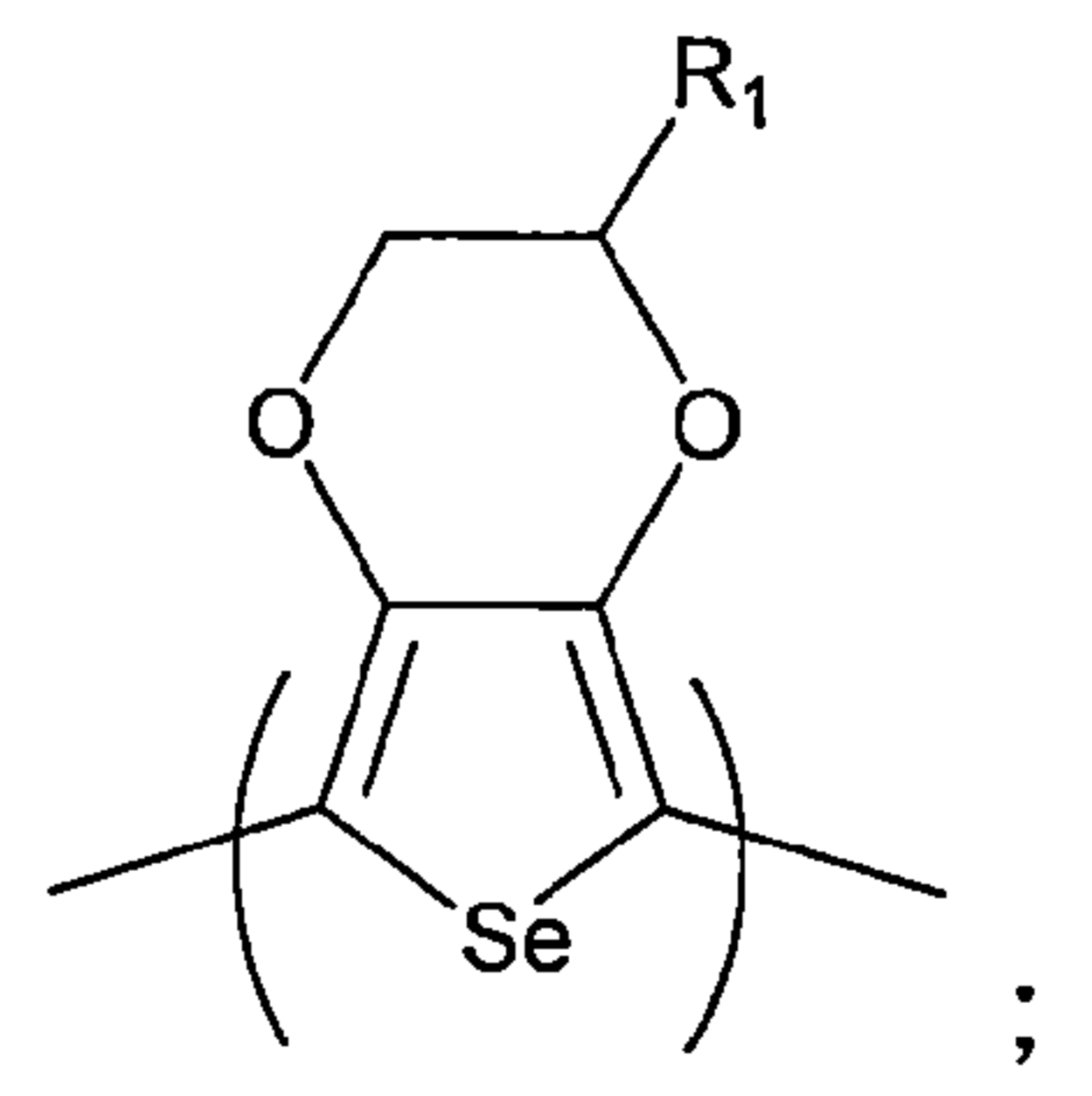
[0032] 共軛聚合物的實例包括，但不限於：
包括以下重複單元的聚噻吩，例如像，



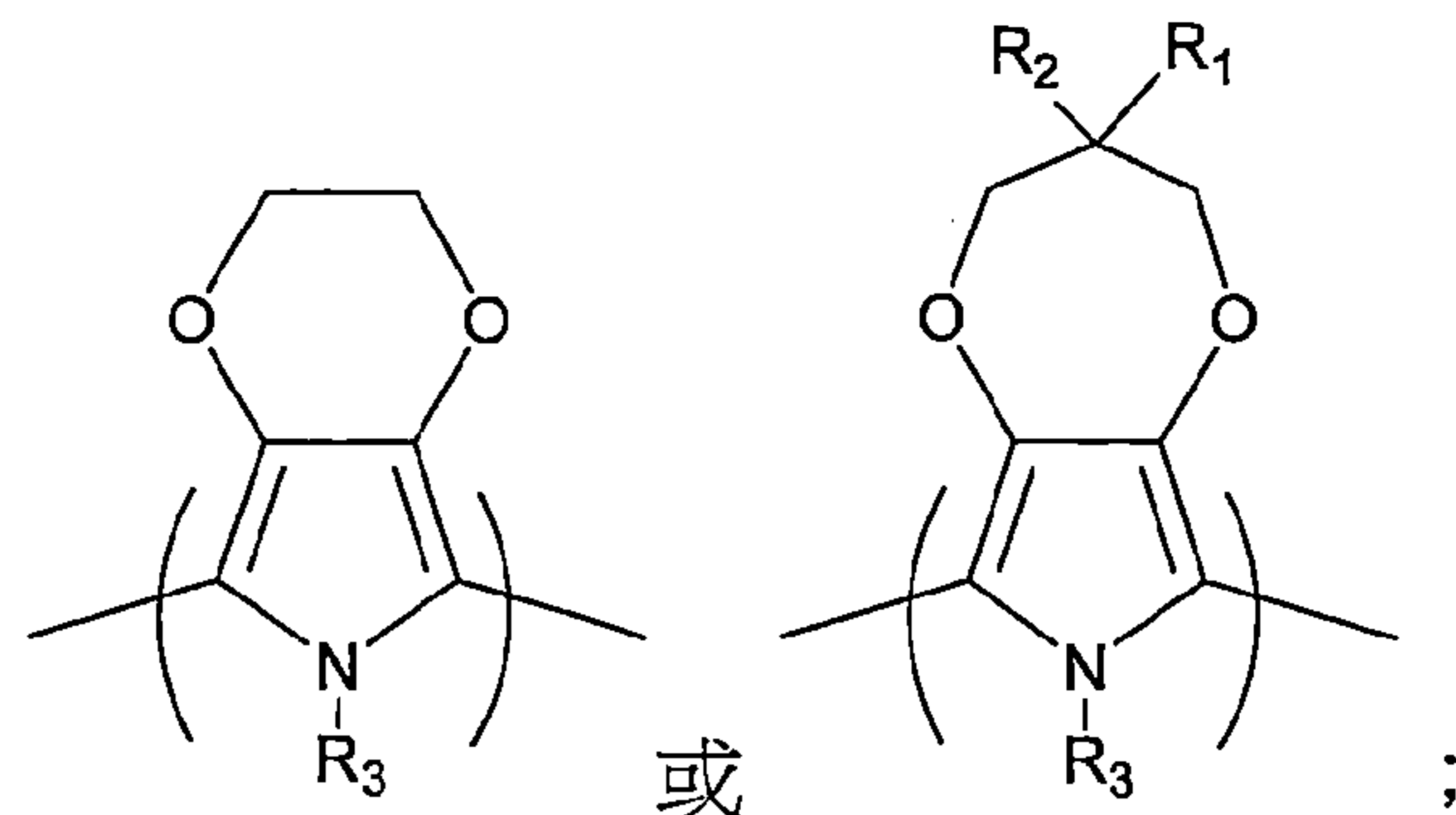
包括以下重複單元的聚噻吩並噻吩，例如像，



包括以下重複單元的聚硒吩，例如像，



包括以下重複單元的聚吡咯，例如像，

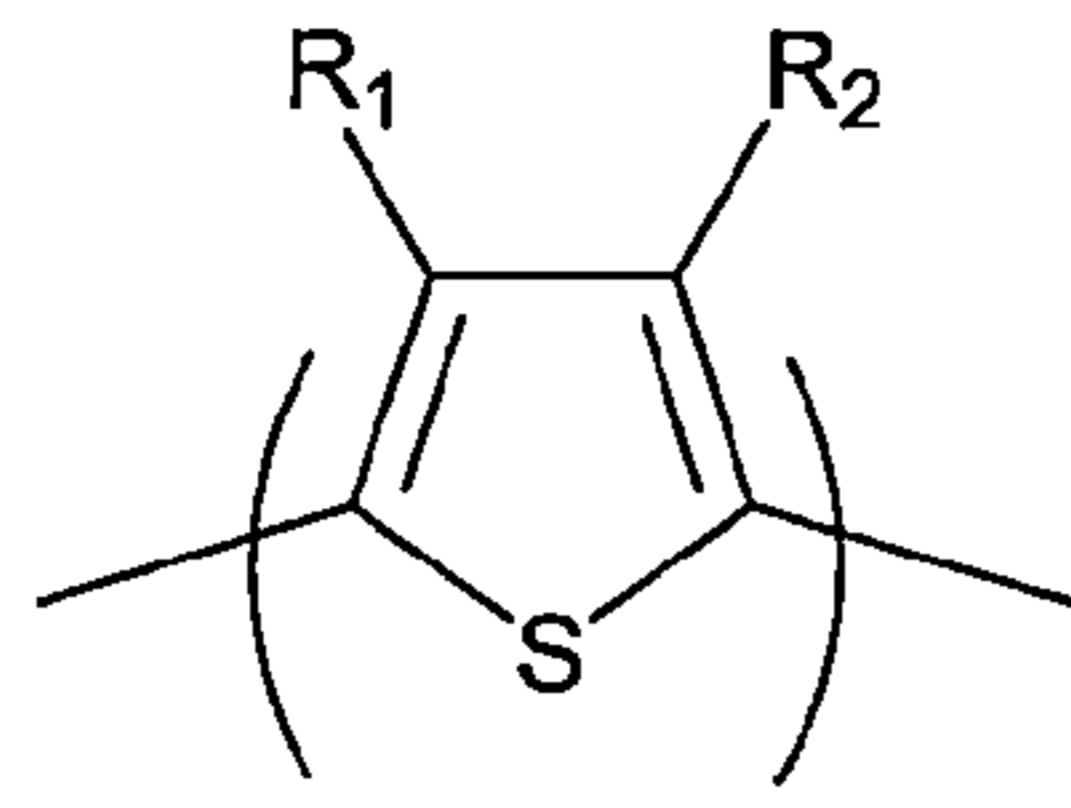


聚吡喃、聚噻吩、聚苯胺、聚芳胺、和聚伸芳基物 (polyarylene) (例如，聚伸苯基物、聚伸苯基乙烯、以及聚萘。在以上結構中，基團 R_1 、 R_2 、和 R_3 彼此獨立地可以是可任選取代的 C_1 - C_{25} 基團、典型地 C_1 - C_{10} 基團、更典型地 C_1 - C_8 基團，包括烷基、氟烷基、烷氧基、以及聚醚基團。基團 R_1 和 / 或 R_2 還可以是氫(H)。該等基團可以是吸電子的或釋放電子的基團。該等側基可以提供溶解性。在此描述的並且說明的結構可以被結合到聚合物骨架或側鏈中。

[0033] 附加的適合的聚合的電洞載子化合物包括，但不限於，聚[(9,9-二己基萘基-2,7-二基)-交替-共-(N,N'-雙{對-丁基苯基}-1,4-二胺基苯撐)]；聚[(9,9-二辛基萘基-2,7-二基)-交替-共-(N,N'-雙{對-丁基苯基}-1,1'-亞聯苯基-4,4'-二胺)]；聚(9,9-二辛基萘-共-N-(4-丁基苯基)二苯胺) (也稱為 TFB) 和聚[N,N'-雙(4-丁基苯基)-N,N'-雙(苯基)-聯苯胺] (通常稱為聚-TPD)。

[0034] 在實施方式中，該共軛聚合物係聚噻吩。

[0035] 在實施方式中，該聚噻吩包含符合式 (I) 的重複單元



(I)

其中 R_1 和 R_2 各自獨立地是 H、烷基、氟烷基、聚醚、或烷氧基。

[0036] 在實施方式中， R_1 和 R_2 各自獨立地是 H、氟烷基、 $-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e$ 、 $-OR_f$ ；其中每次出現的 R_a 、 R_b 、 R_c 、以及 R_d ，各自獨立地是 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；並且 R_f 係烷基、氟烷基、或芳基。

[0037] 在實施方式中， R_1 係 H 並且 R_2 不是 H。在這樣一個實施方式中，該重複單元係衍生自 3-取代的噻吩。

[0038] 聚噻吩可以是區域無規的或區域規則的化合物。由於其不對稱結構，3-取代的噻吩的聚合產生包含在重複單元之間的三個可能的區域化學鍵的聚噻吩結構的混合物。當連接兩個噻吩環時可獲得的三種取向係 2,2'；2,5'、和 5,5' 聯接。2,2'（或頭接頭）聯接和 5,5'（或尾接尾）聯接被稱為區域無規的聯接。相比之下，2,5'（或頭接尾）聯接被稱為區域規則的聯接。區域規則性的程度可以是，例如，約 0 至 100%、或約 25% 至 99.9%、或約 50% 至 98%。區域規則性可以藉由熟習該項技術者已知的標準方法確定，例如像，使用 NMR 波譜法。

[0039] 在實施方式中，該聚噻吩係區域規則的。在一些實施方式中，該聚噻吩的區域規則性可以是至少約 85%、典型地至少約 95%、更典型地至少約 98%。在一些

實施方式中，區域規則性的程度可以是至少約 70%、典型地至少約 80%。在又其他實施方式中，該區域規則的聚噻吩具有至少約 90%的程度的區域規則性、典型地至少約 98%的程度的區域規則性。

[0040] 3-取代的噻吩單體，包括衍生自此類單體的聚合物，是可商購的或可以藉由熟習該項技術者已知的方法來製造。合成方法、摻雜、以及聚合物表徵，包括具有側基的區域規則的聚噻吩，提供於，例如，McCullough 等人的美國專利案號 6,602,974 以及 McCullough 等人的美國專利案號 6,166,172 中。

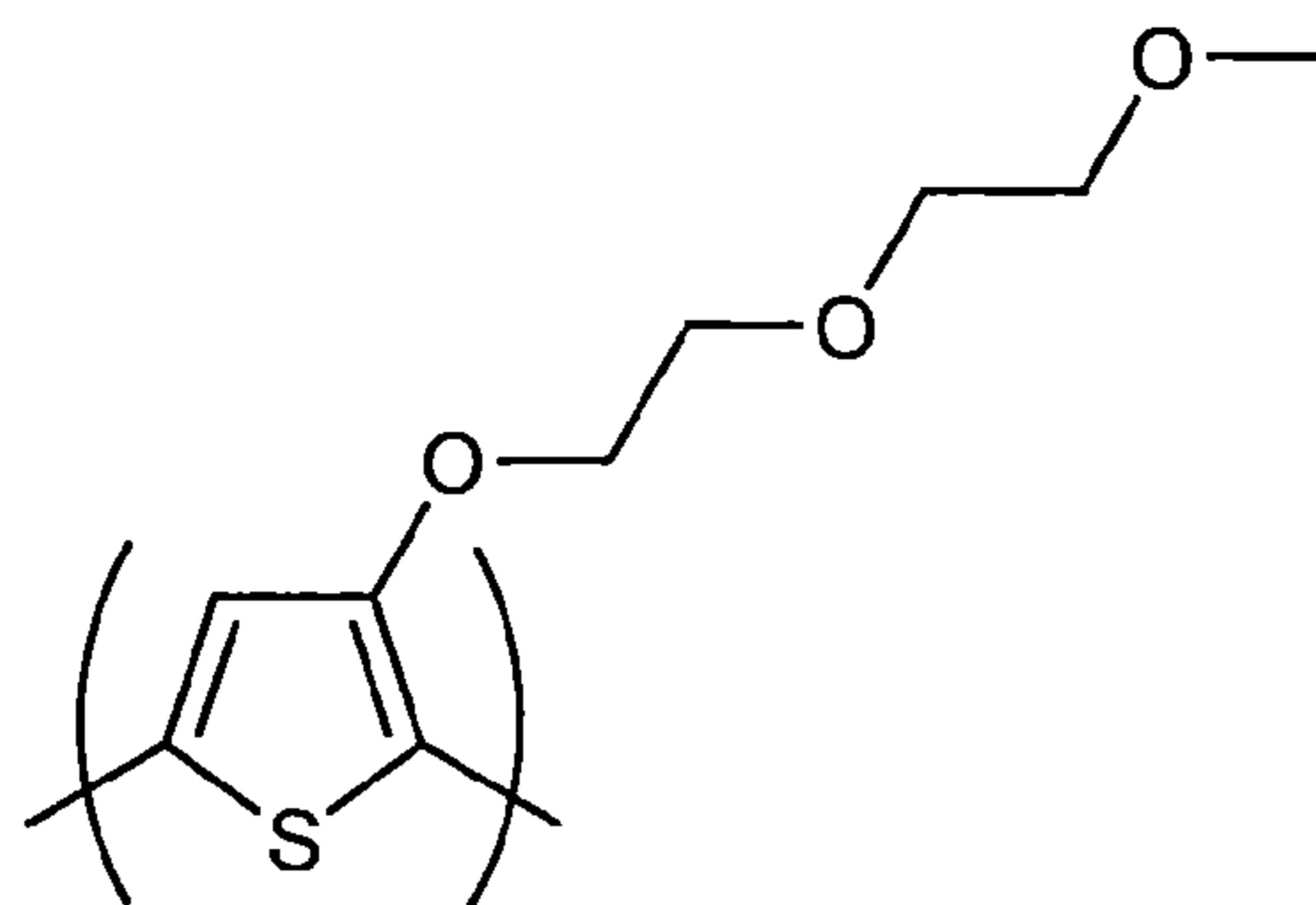
[0041] 在實施方式中， R_1 係 H 並且 R_2 係 $-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e$ 或 $-OR_f$ 。在實施方式中， R_1 係 H 並且 R_2 係 $-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e$ 。

[0042] 在實施方式中，每次出現的 R_a 、 R_b 、 R_c 、以及 R_d ，各自獨立地是 H、(C₁-C₈) 烷基、(C₁-C₈) 氟烷基、或苯基；並且 R_e 和 R_f 各自獨立地是 H、(C₁-C₈) 烷基、(C₁-C₈) 氟烷基、或苯基。

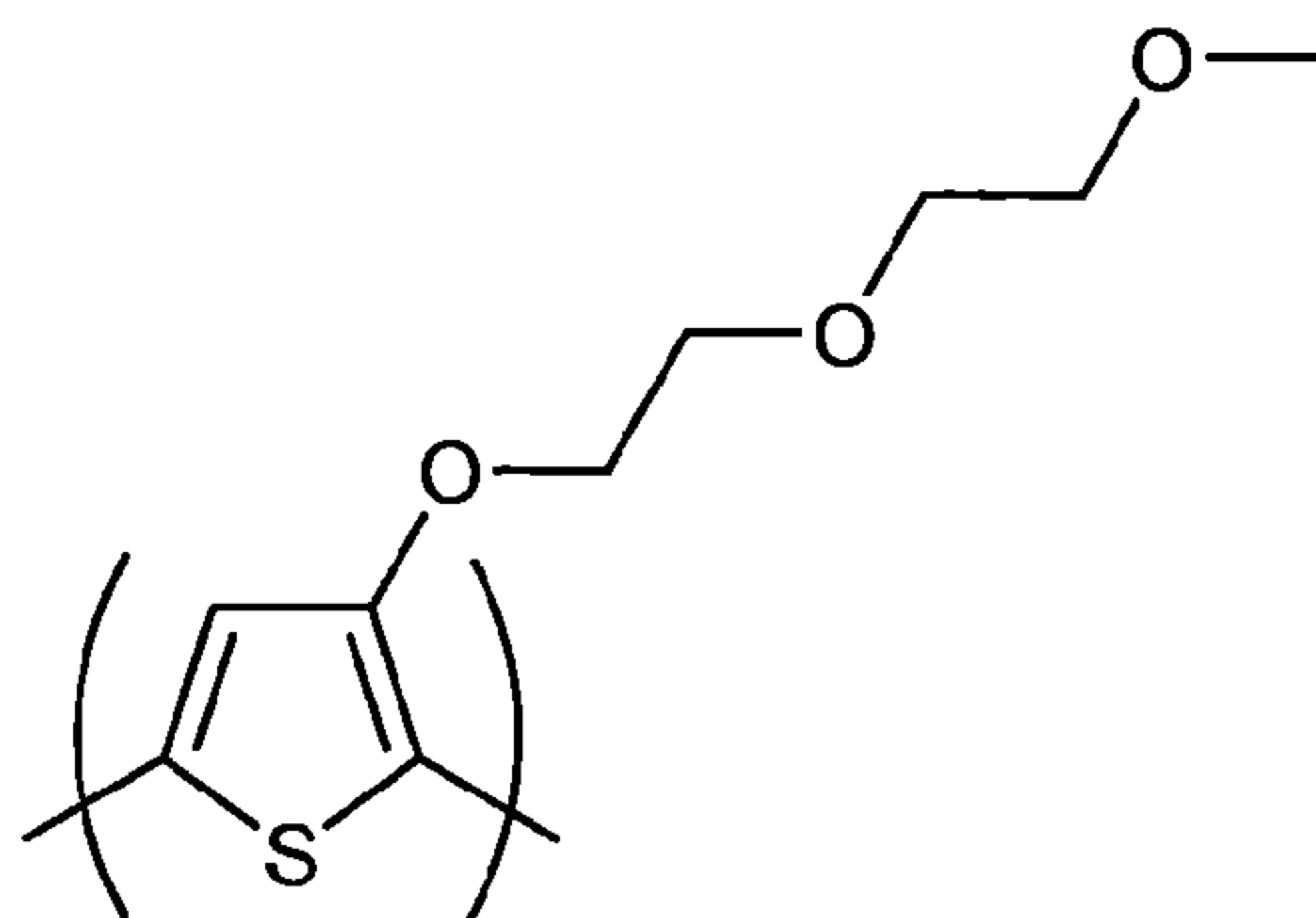
[0043] 在實施方式中， R_2 係 $-O[CH_2-CH_2-O]_p-R_e$ 。在實施方式中， R^2 係 $-OR_f$ 。

[0044] 在實施方式中， R_e 係 H、甲基、丙基、或丁基。在實施方式中， R_f 係 $-CH_2CF_3$ 。

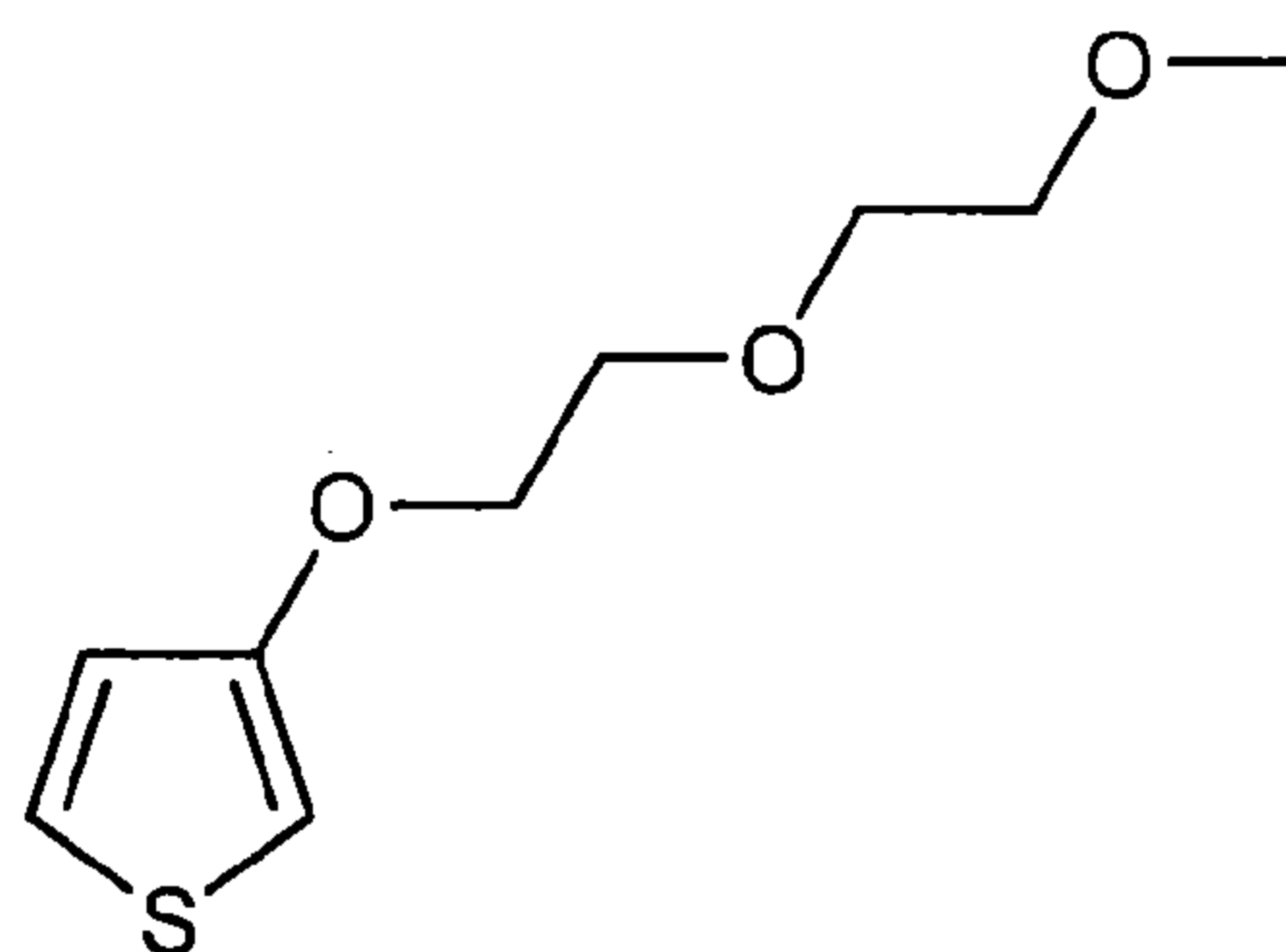
[0045] 在實施方式中，該聚噻吩包含以下重複單元



[0046] 普通的熟練技術人員將理解的是該重複單元



係衍生自由以下結構表示的單體



3- (2- (2-甲氧基乙氧基) 乙氧基) 噻吩 [在此被稱為 3-MEET]

[0047] 在另一個實施方式中， R_1 和 R_2 二者都不是 H。在這樣一個實施方式中，該重複單元係衍生自 3,4-雙取代的噻吩。

[0048] 在實施方式中， R_1 和 R_2 各自獨立地是 $-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e$ 或 $-OR_f$ 。

[0049] 在實施方式中， R_1 和 R_2 二者都是

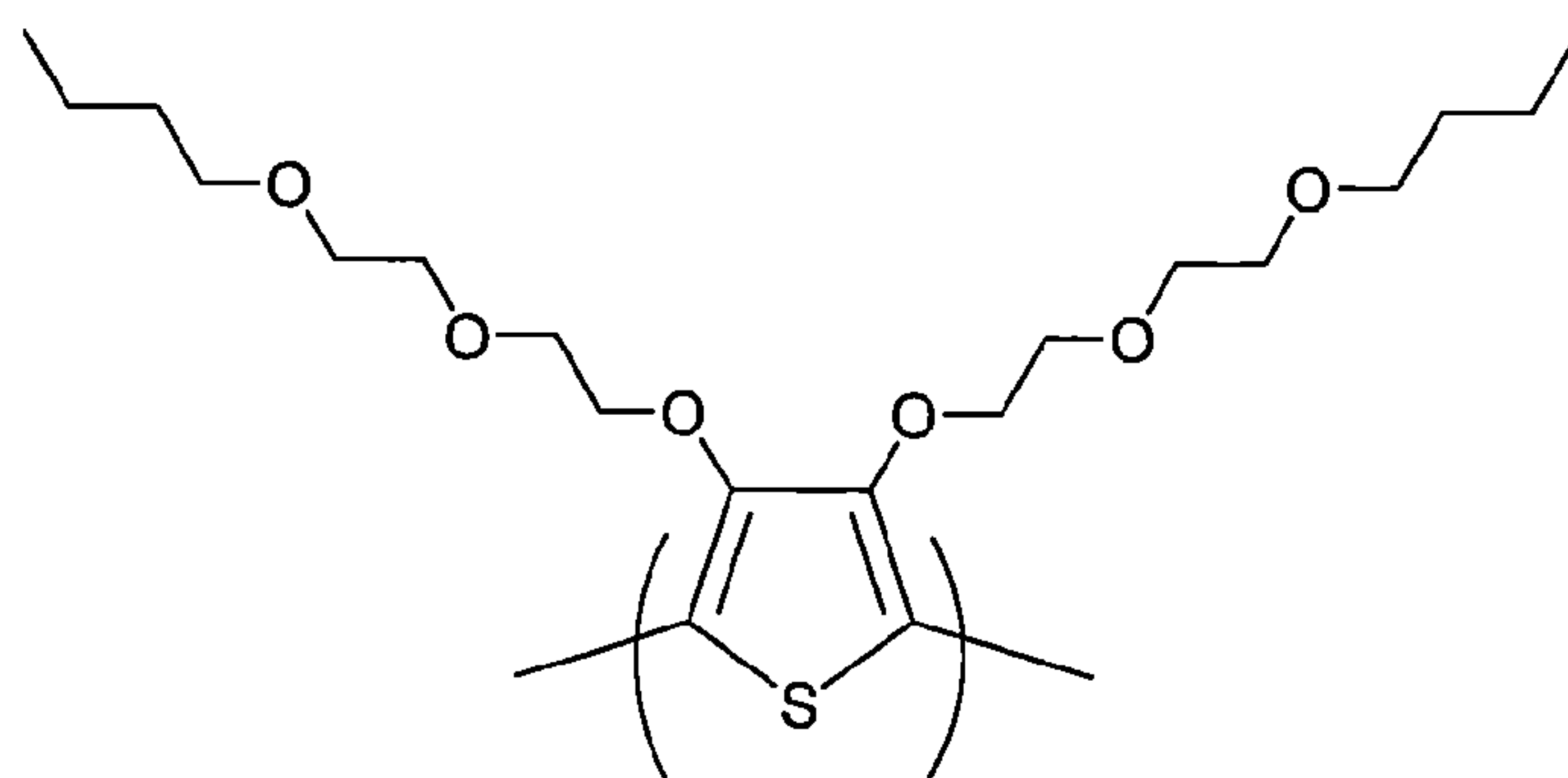
$-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e$ 。在實施方式中， R_1 和 R_2 二者都是 $-OR_f$ 。 R_1 和 R_2 可以是相同或不同的。

[0050] 在實施方式中，每次出現的 R_a 、 R_b 、 R_c 、以及 R_d ，各自獨立地是 H、(C₁-C₈) 烷基、(C₁-C₈) 氟烷基、或苯基；並且 R_e 和 R_f 各自獨立地是 H、(C₁-C₈) 烷基、(C₁-C₈) 氟烷基、或苯基。

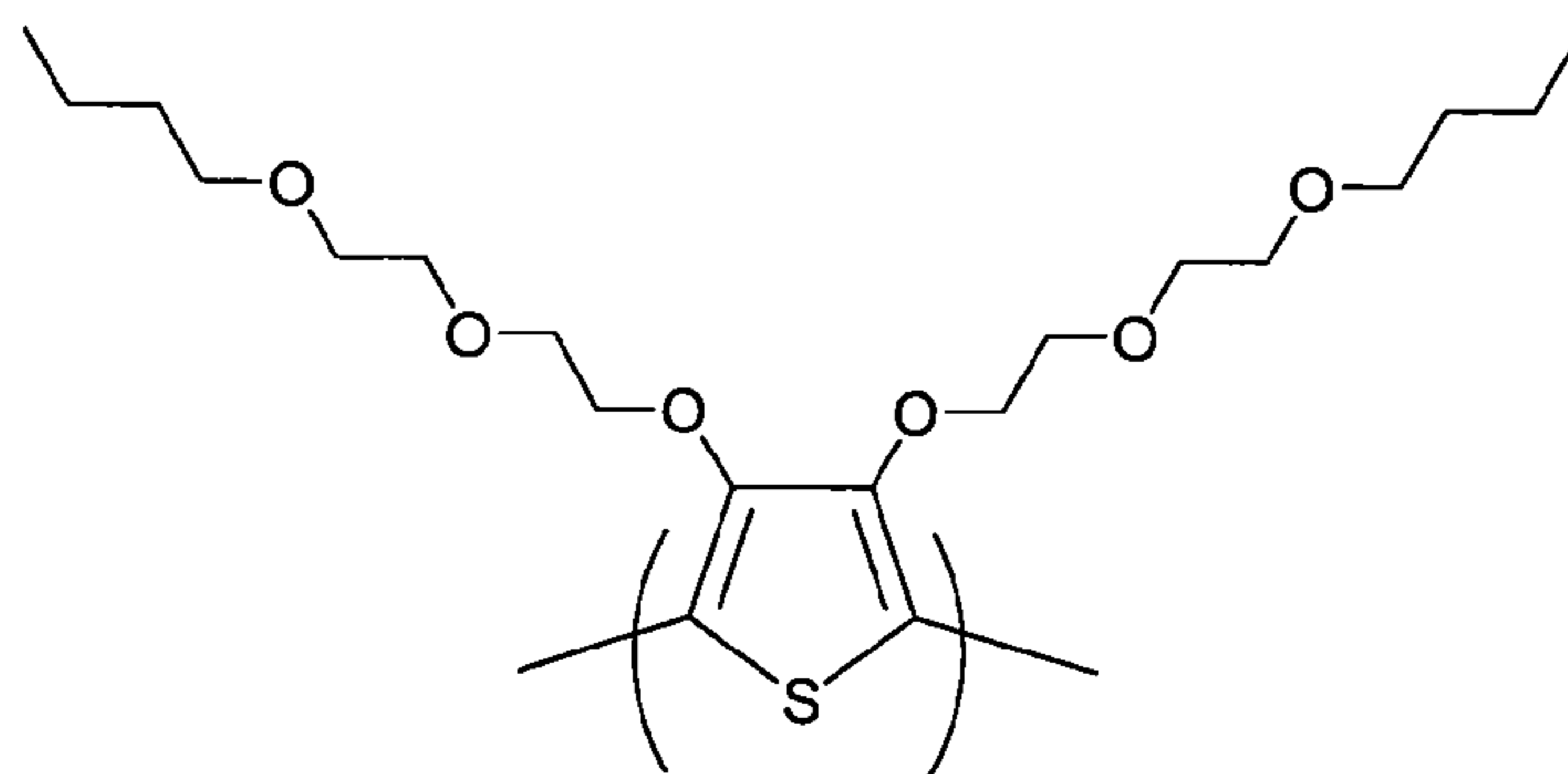
[0051] 在實施方式中， R_1 和 R_2 各自是 $-O[CH_2-CH_2-O]_p-R_e$ 。在實施方式中， R_1 和 R_2 各自是 $-O[CH(CH_3)-CH_2-O]_p-R_e$ 。

[0052] 在實施方式中， R_e 係 H、甲基、丙基、或丁基。在實施方式中， R_f 係 $-CH_2CF_3$ 。

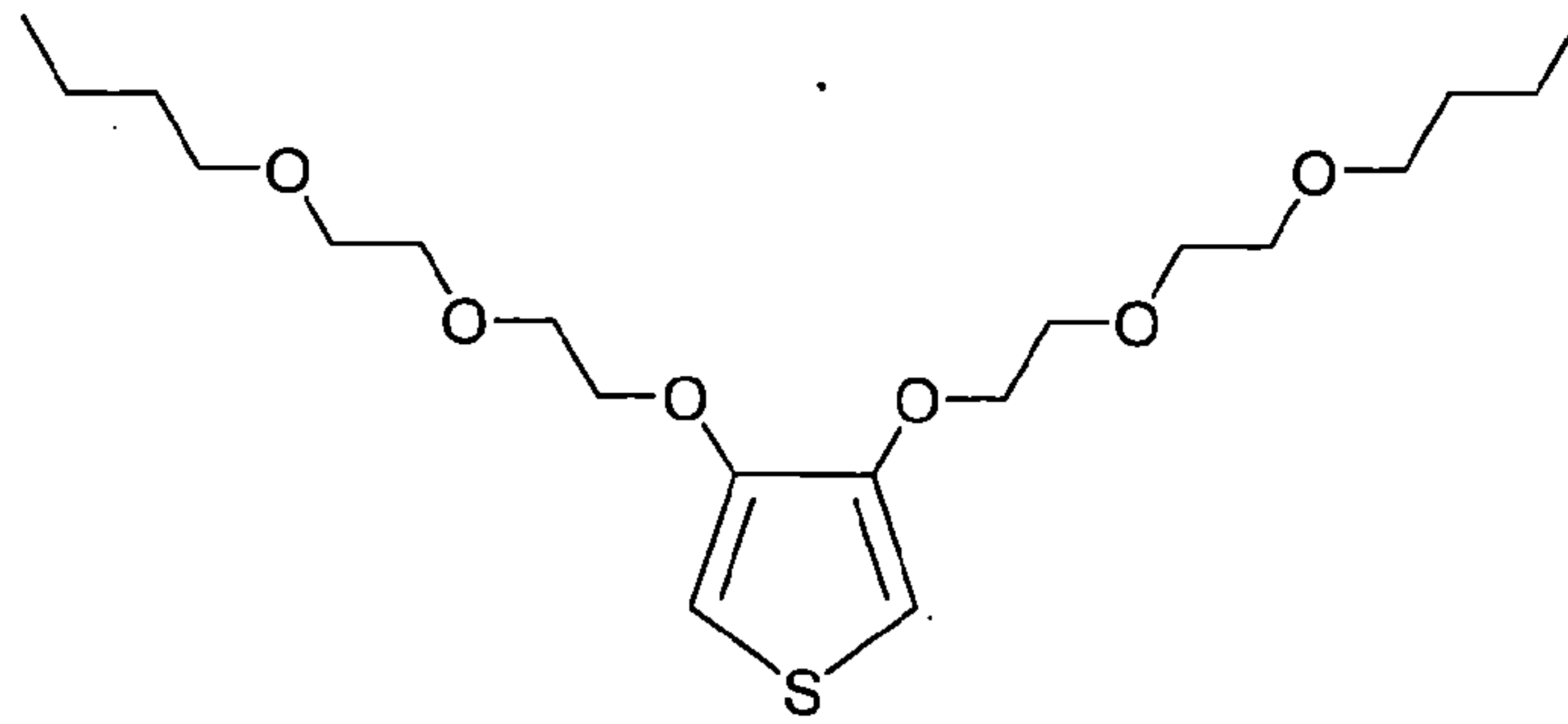
[0053] 在實施方式中，該聚噻吩包含以下重複單元



[0054] 普通的熟練技術人員將理解的是該重複單元



係衍生自由以下結構表示的單體



3,4-雙（2-（2-丁氧基乙氧基）乙氧基）噻吩[在此被稱為 3,4-二 BEET]。

[0055] 對於熟習該項技術者將明顯的是該聚噻吩聚合物可以是包括衍生自 3-取代的噻吩單體和 3,4-雙取代的噻吩單體二者的重複單元的共聚物。

[0056] 3,4-雙取代的噻吩單體，包括衍生自此類單體的聚合物，是可商購的或可以藉由熟習該項技術者已知的方法來製造。例如，3,4-雙取代的噻吩單體可以藉由使 3,4-二溴噻吩與藉由式 $\text{HO}[\text{C}(\text{R}_a\text{R}_b)-\text{C}(\text{R}_c\text{R}_d)-\text{O}]_p-\text{R}_e$ 或 HOR_f 給出的化合物的金屬鹽、典型地鈉鹽反應來生產，其中 R_a-R_f 和 p 係如在此所定義的。

[0057] 3,4-雙取代的噻吩單體的聚合可以藉由首先溴化該 3,4-雙取代的噻吩單體的 2 和 5 位置以形成該 3,4-雙取代的噻吩單體的相應的 2,5-二溴衍生物進行。該聚合物然後可以藉由在鎳催化劑的存在下該 3,4-雙取代的噻吩的 2,5-二溴衍生物的 GRIM（格氏複分解）聚合獲得。此種方法係描述於例如 US 專利 8,865,025 中，其全文藉由引用結合在此。聚合噻吩單體的另一種已知的方法係藉由使

用含有有機非金屬的氧化劑，如 2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌 (DDQ)，或使用過渡金屬鹵化物，例如像，氯化鐵 (III)、氯化鉬 (V)、以及氯化鈦 (III) 作為氧化劑的氧化聚合。

[0058] 可被轉化成金屬鹽 (典型地鈉鹽) 並且用於生產 3,4-雙取代的噻吩單體的具有式

$\text{HO}[\text{C}(\text{R}_a\text{R}_b)-\text{C}(\text{R}_c\text{R}_d)-\text{O}]_p-\text{R}_e$ 或 HOR_f 的化合物的實例包括，但不限於，三氟乙醇、乙二醇單己醚 (己基賽珞蘇)、丙二醇單丁醚 (Dowanol PnB)、二乙二醇單乙醚 (乙基卡必醇)、二丙二醇正丁醚 (Dowanol DPnB)、二乙二醇單苯醚 (苯基卡必醇)、乙二醇單丁醚 (丁基賽珞蘇)、二乙二醇單丁醚 (丁基卡必醇)、二丙二醇單甲醚 (Dowanol DPM)、二異丁基甲醇、2-乙基己醇、甲基異丁基甲醇，乙二醇單苯醚 (Dowanol Eph)、丙二醇單丙醚 (Dowanol PnP)、丙二醇單苯醚 (Dowanol PPh)、二乙二醇單丙醚 (丙基卡必醇)、二乙二醇單己醚 (己基卡必醇)、2-乙基己基卡必醇、二丙二醇單丙醚 (Dowanol DPnP)、三丙二醇單甲醚 (Dowanol TPM)、二乙二醇單甲醚 (甲基卡必醇)、以及三丙二醇單丁醚 (Dowanol TPnB)。

[0059] 共軛聚合物，典型地聚噻吩，根據本揭露在其藉由聚合形成之後可以進一步改性。例如，具有一個或多個衍生自 3-取代的噻吩單體的重複單元的聚噻吩可以具有一個或多個位點，在該等位點處氫可以被取代基，如磺

酸基團(-SO₃H)藉由磺化取代。磺化可以使用熟習該項技術者已知的方法來完成。例如，該磺化可以藉由使該聚合物與磺化試劑例如像發煙硫酸、乙醯基硫酸鹽、吡啶SO₃、或類似物反應來進行。在實施方式中，然而，在此描述的油墨組成物的共軛聚合物，典型地聚噻吩係不含磺酸基團。

[0060] 根據本揭露使用的共軛聚合物可以是均聚物，共聚物，包括統計的、無規的、梯度的、以及嵌段的共聚物。對於包含單體 A 和單體 B 的聚合物，嵌段共聚物包括，例如，A-B 二嵌段共聚物、A-B-A 三嵌段共聚物、以及-(AB)_n-多嵌段共聚物。該共軛聚合物可以包括衍生自其他類型的單體的重複單元，例如像，噻吩並噻吩、硒吩、吡咯、呋喃、碲吩、苯胺、芳基胺、和芳撐，例如像，苯撐、伸苯基乙烯撐，以及萸。

[0061] 在一個實施方式中，該聚噻吩包含符合式 (I) 的重複單元，其量以該等重複單元之總重量計係大於 70 重量%、典型地大於 80 重量%、更典型地大於 90 重量%、甚至更典型地大於 95 重量%。

[0062] 熟習該項技術者將清楚的是取決於在聚合反應中使用的一種或多種起始單體化合物的純度，所形成的聚合物可以包含衍生自雜質的重複單元。如在此使用的，術語“均聚物”旨在係指包括衍生自一種類型的單體的重複單元的聚合物，但是可以含有衍生自雜質的重複單元。在實施方式中，該聚噻吩係其中基本上所有的重複單元係

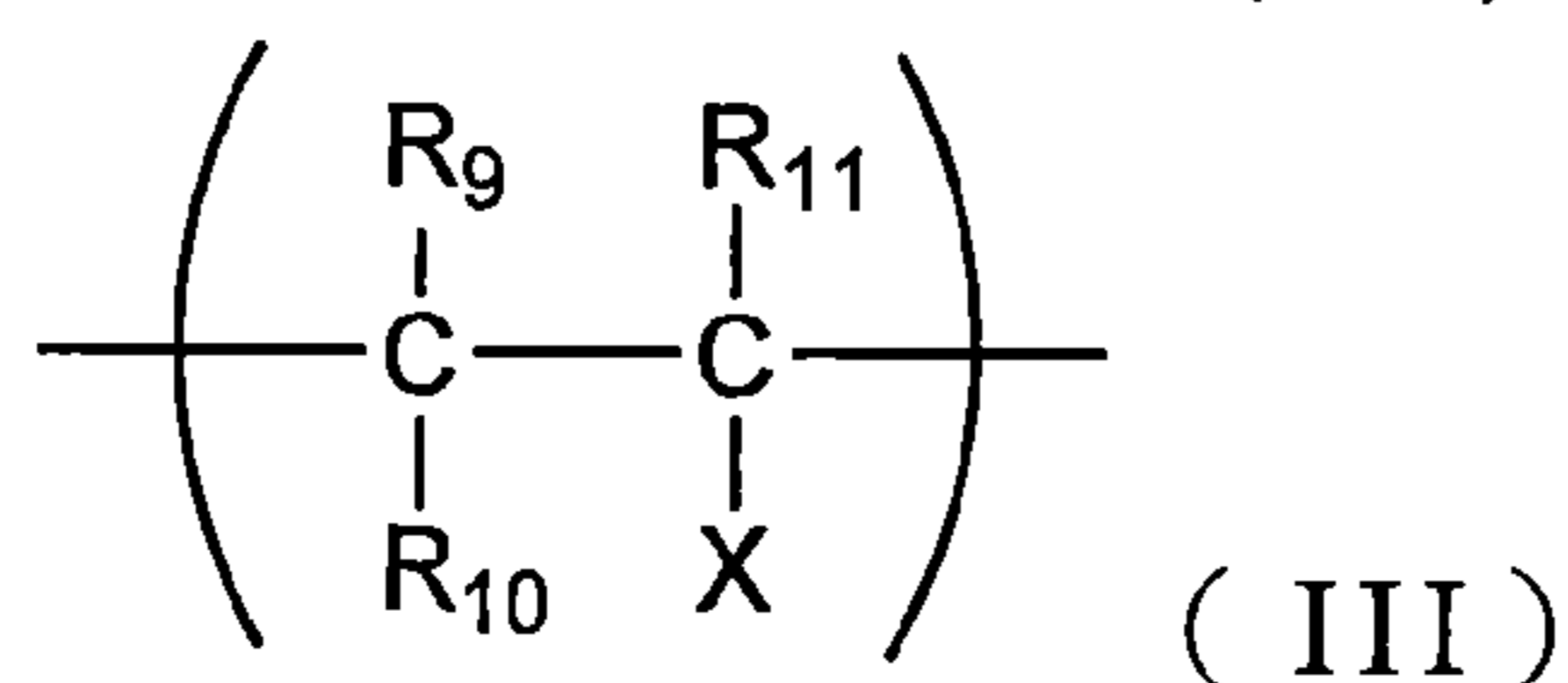
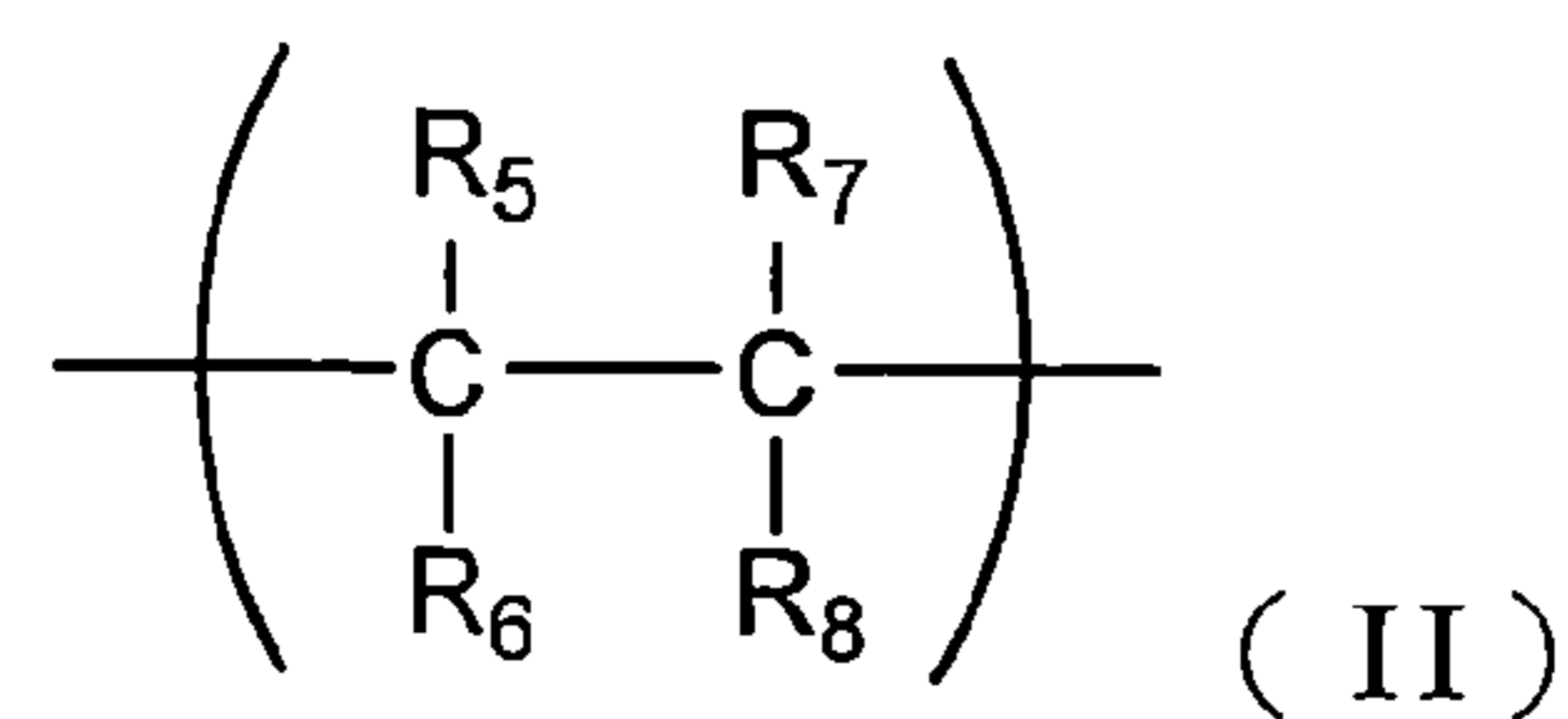
符合式 (I) 的重複單元的均聚物。

[0063] 該共軛聚合物典型地具有在約 1,000 與 1,000,000 g/mol 之間的數均分子量。更典型地，該共軛聚合物具有在約 5,000 與 100,000 g/mol 之間的數均分子量、甚至更典型地約 10,000 至約 50,000 g/mol。數均分子量可以根據熟習該項技術者已知的方法確定，例如像，藉由凝膠滲透色譜法。

[0064] 附加的電荷載子化合物還描述於，例如，2010 年 11 月 18 日公開的美國專利公開 2010/0292399；2010 年 5 月 6 日公開的 2010/010900；以及 2010 年 5 月 6 日公開的 2010/0108954。

[0065] 適合於根據本揭露使用的聚合物酸係包括一個或多個重複單元的聚合物酸，該等重複單元包含至少一個被至少一個氟原子取代的烷基或烷氧基以及至少一個磺酸 (-SO₃H) 部分，其中所述烷基或烷氧基係可隨意地被至少一個醚鍵 (-O-) 基團打斷。

[0066] 在實施方式中，該至少一種聚合物酸包含符合式 (II) 的重複單元和符合式 (III) 的重複單元



其中每次出現的 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、以及 R_{11} 獨立地是 H、鹵素、氟烷基、或全氟烷基；並且 X 係 $-\text{[OC}(R_hR_i)\text{-C}(R_jR_k)]_q\text{-O-[CR}_1R_m\text{]}_z\text{-SO}_3\text{H}$ ，其中每次出現的 R_h 、 R_i 、 R_j 、 R_k 、 R_1 和 R_m 獨立地是 H、鹵素、氟烷基、或全氟烷基； q 係 0 至 10；並且 z 係 1-5。

[0067] 在實施方式中，每次出現的 R_5 、 R_6 、 R_7 、以及 R_8 獨立地是 Cl 或 F。在實施方式中，每次出現的 R_5 、 R_7 、以及 R_8 係 F，並且 R_6 係 Cl。在實施方式中，每次出現的 R_5 、 R_6 、 R_7 、以及 R_8 係 F。

[0068] 在實施方式中，每次出現的 R_9 、 R_{10} 、以及 R_{11} 係 F。

[0069] 在實施方式中，每次出現的 R_h 、 R_i 、 R_j 、 R_k 、 R_1 和 R_m 獨立地是 F、(C₁-C₈) 氟烷基、或 (C₁-C₈) 全氟烷基。

[0070] 在實施方式中，每次出現的 R_1 和 R_m 係 F； q 係 0；並且 z 係 2。

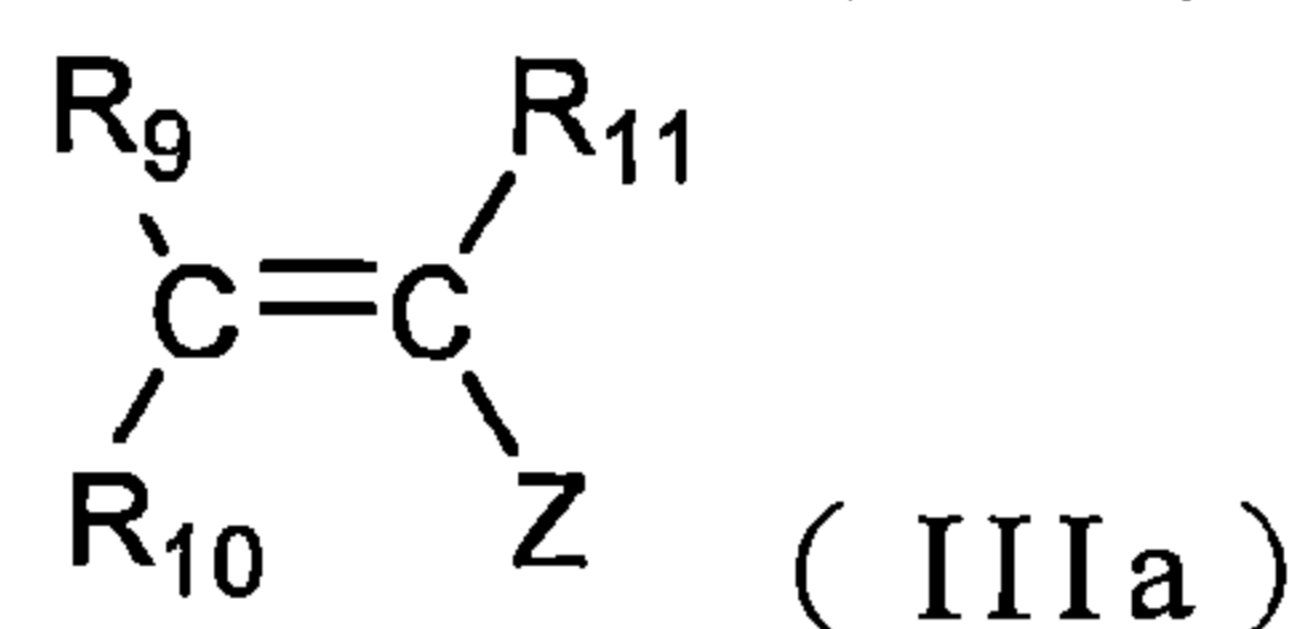
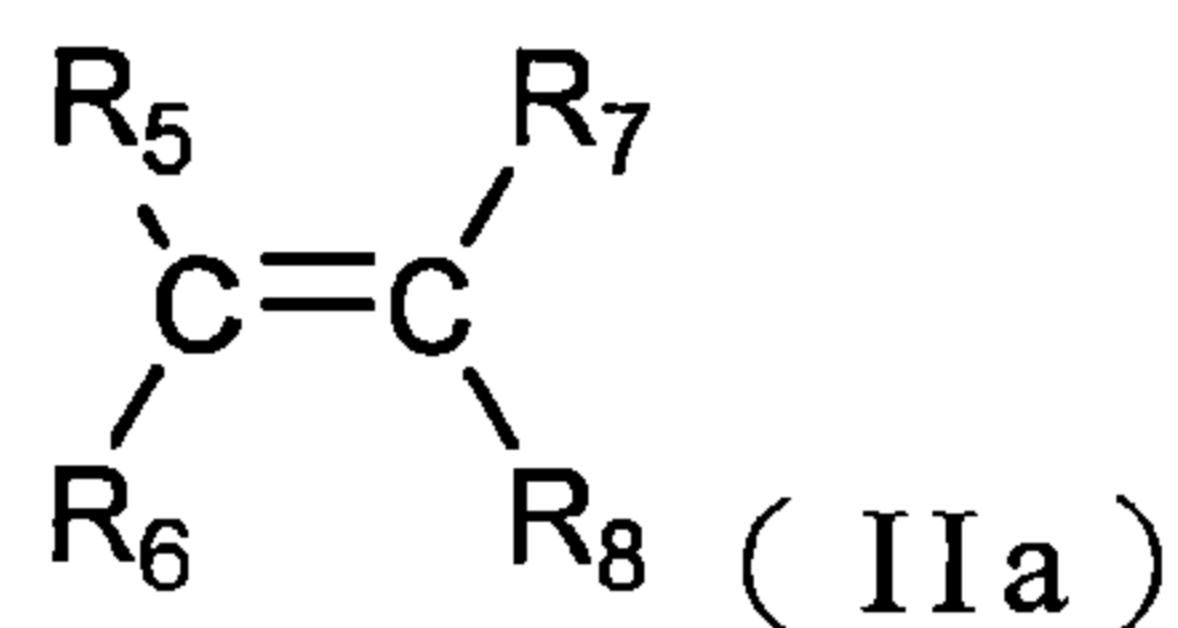
[0071] 在實施方式中，每次出現的 R_5 、 R_7 、以及 R_8 係 F，並且 R_6 係 Cl；並且每次出現的 R_1 和 R_m 係 F； q 係 0；並且 z 係 2。

[0072] 在實施方式中，每次出現的 R_5 、 R_6 、 R_7 、以及 R_8 係 F；並且每次出現的 R_1 和 R_m 係 F； q 係 0；並且 z 係 2。

[0073] 符合式 (II) 的重複單元的數目 (“n”) 與符合式 (III) 的重複單元的數目 (“m”) 的比率不受特

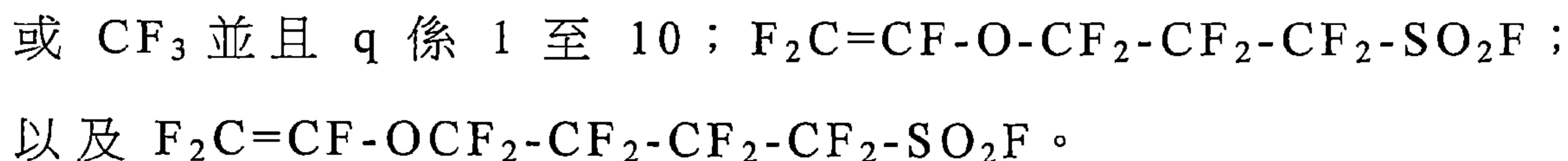
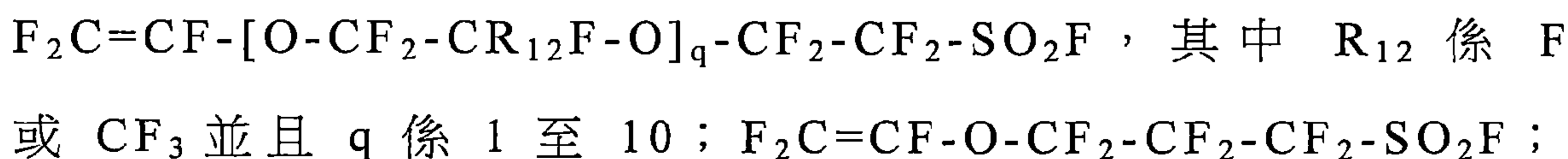
別限制。該 n:m 比率典型地是從 9:1 至 1:9，更典型地 8:2 至 2:8。在實施方式中，該 n:m 比率係 9:1。在實施方式中，該 n:m 比率係 8:2。

[0074] 適合於根據本揭露使用的聚合物酸可以使用熟習該項技術者已知的方法合成或從可商購來源獲得。例如，包括符合式 (II) 的重複單元和符合式 (III) 的重複單元的聚合物可以藉由使由式 (IIa) 表示的單體與由式 (IIIa) 表示的單體



其中 Z 係 $-\text{[OC}(\text{R}_h\text{R}_i)\text{-C}(\text{R}_j\text{R}_k)\text{]}_q\text{-O-}[\text{CR}_l\text{R}_m]_z\text{-SO}_2\text{F}$ ，其中 R_h 、 R_i 、 R_j 、 R_k 、 R_l 和 R_m 、q、和 z 係如在此所定義的，根據已知的聚合方法，隨後藉由磺醯基氟化物基團的水解轉化為磺酸基團。

[0075] 例如，四氟乙烯 (TFE) 或三氟氯乙烯 (CTFE) 可以與一種或多種包括用於磺酸的先質基團的氟化單體共聚，該等先質基團例如像，



[0076] 該聚合物酸的當量重量被定義為每莫耳的存在於該聚合物酸中的酸性基團該聚合物酸的以克計的質量。該聚合物酸的當量重量係從約 400 至約 15,000 g 聚合物/mol 酸、典型地從約 500 至約 10,000 g 聚合物/mol 酸、更典型地從約 500 至 8,000 g 聚合物/mol 酸、甚至更典型地從約 500 至 2,000 g 聚合物/mol 酸、還更典型地從約 600 至約 1,700 g 聚合物/mol 酸。

[0077] 適合的聚合物酸係例如由杜邦公司 (E.I. DuPont) 以商品名 NAFION® 銷售的那些、由蘇威特種聚合物公司 (Solvay Specialty Polymers) 以商品名 AQUIVION® 銷售的那些、或由旭硝子公司 (Asahi Glass Co.) 以商品名 FLEMION® 銷售的那些。

[0078] 在根據本揭露的油墨組成物中，該電洞載子化合物比聚合物酸 (電洞載子化合物：聚合物酸比率)，按重量計，是從 10:90 至 90:10、典型地從 20:80 至 80:20、更典型地從 35:65 至 65:35。在實施方式中，電洞載子化合物：聚合物酸比率，按重量計，是從 10:90 至 25:75。在另一個實施方式中，電洞載子化合物：聚合物酸比率，按重量計，是從 35:65 至 40:60。在又另一個實施方式中，電洞載子化合物：聚合物酸比率，按重量計，是從 45:55 至 50:50。

[0079] 在實施方式中，根據本揭露的油墨組成物進一步包含一種或多種可隨意的已知在電洞注入層 (HIL) 或電洞傳輸層 (HTL) 中有用的基質化合物 (matrix

compound)。

[0080] 該基質化合物可以是較低或較高分子量的化合物，且不同於在此描述的共軛聚合物和／或聚合物酸。該基質化合物可以是，例如，不同於共軛聚合物和／或聚合物酸的合成聚合物。參見，例如，2006年8月10日公開的美國專利公開號 2006/0175582。該合成聚合物可以包括，例如，碳骨架。在一些實施方式中，該合成聚合物具有至少一個包括氧原子或氮原子的聚合物側基。該合成聚合物可以是路易士鹼。典型地，該合成聚合物包括碳骨架並且具有大於 25°C 的玻璃化轉變溫度。該合成聚合物還可以是具有等於或低於 25°C 的玻璃化轉變溫度和／或高於 25°C 的熔點的半結晶的或結晶的聚合物。該合成聚合物可以包括酸性基團。

[0081] 該基質化合物可以是平坦化劑。基質化合物或平坦化劑可以包含，例如，聚合物或低聚物如有機聚合物，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（芳砜）；聚（酯）或其衍生物；或其組合。

[0082] 該基質化合物或平坦化劑可以包含，例如，至少一種半導體基質組分。該半導體基質組分係不同於在

此描述的共軛聚合物和／或聚合物酸。該半導體基質組分可以是典型地在主鏈中和／或在側鏈中包括含有攜帶電洞的單元的重複單元的半導體小分子或半導體聚合物。該半導體基質組分可以呈中性形式或可以是摻雜的，並且典型地是在有機溶劑中可溶的和／或可分散的，該等有機溶劑例如甲苯、氯仿、乙腈、環己酮、苯甲醚、氯苯、鄰-二氯苯、苯甲酸乙酯以及它們的混合物。

[0083] 該可隨意的基質化合物的量可以被控制並且相對於該組合的電洞載子化合物和聚合物酸的量以重量百分比測量。在實施方式中，該可隨意的基質化合物的量係從 0 至 99.5 wt.%、典型地從約 10wt.至約 98 wt.%、更典型地從約 20 wt.%至約 95 wt.%、還更典型地約 25 wt.%至約 45 wt.%。在具有 0 wt.%的實施方式中，該油墨組成物不含基質化合物。

[0084] 本揭露的油墨組成物係非水性的。如在此使用的，“非水性的”意味著在本揭露的油墨組成物中的一種或多種質子溶劑的總量相對於該液體載體的總量係從 0 至 5 % wt.。典型地，該油墨組成物中的一種或多種質子溶劑的總量係相對於該液體載體的總量從 0 至 2 % wt、更典型地從 0 至 1% wt。如在此使用的，質子溶劑係具有一個或多個官能團的溶劑其中氫原子被鍵合至氧原子並且所述氧原子被鍵合至另一個氫原子或 sp^3 -雜化的碳原子。質子溶劑包括但不限於，水和醇，包括多元醇，如二元醇和三元醇。質子溶劑避免在本揭露的油墨組成物中，因為質

子溶劑與聚合物酸的磺酸基團組合的存在導致，例如，油墨組成物的腐蝕性，從油墨組成物製成的膜的劣化，和／或包括這種膜的裝置的降低的壽命。在實施方式中，本揭露的油墨組成物不含任何一種或多種質子溶劑。

[0085] 在根據本揭露的油墨組成物中使用的液體載體包括至少一種有機溶劑。在實施方式中，該油墨組成物主要由至少一種有機溶劑組成或由至少一種有機溶劑組成。該液體載體可以是被適配為在如陽極或發光層的裝置中與其他層一起使用並且處理的有機溶劑或包含兩種或更多種有機溶劑的溶劑摻合物。

[0086] 適合於在該液體載體中使用的有機溶劑包括但不限於，脂肪族和芳香族的酮、四氫呋喃（THF）、四氫吡喃（THP）、氯仿、烷基化苯、鹵代苯、N-甲基吡咯啉酮（NMP）、二甲基甲醯胺（DMF）、二甲基乙醯胺（DMAc）、二甲亞砜（DMSO）、二氯甲烷、乙腈、二噁烷、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、或其組合。共軛聚合物和／或聚合物酸在該等溶劑中是典型地高度可溶的且高度可加工的。

[0087] 脂肪族和芳香族的酮包括，但不限於，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、以及環戊酮。在一些實施方式中，避免了在位於相對於酮 α 的碳上具有質子的酮，如環己酮、甲基乙

基酮、以及丙酮。

[0088] 還可以考慮溶解該共軛聚合物、溶脹該共軛聚合物、或者甚至充當該共軛聚合物的非溶劑的其他有機溶劑。此類其他溶劑可以以變化的量包括在該液體載體中以改變油墨特性如浸潤、黏度、形態控制。

[0089] 適合於根據本揭露使用的其他有機溶劑包括醚，諸如苯甲醚、乙氧基苯、二甲氧基苯和二醇醚，如，乙二醇二醚，如 1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、和 1,2-二丁氧基乙烷；二乙二醇二醚如二乙二醇二甲醚，以及二乙二醇二乙醚；丙二醇二醚如丙二醇二甲醚，丙二醇二乙醚、以及丙二醇二丁醚；二丙二醇二醚，如二丙二醇二甲醚、二丙二醇二乙醚、以及二丙二醇二丁醚；以及在此提及的乙二醇醚以及丙二醇醚的高級類似物（即，三-和四-類似物）。

[0090] 還可以考慮其他溶劑，如乙二醇單醚乙酸鹽和丙二醇單醚乙酸鹽，其中該醚可以選自，例如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、二級丁基、三級丁基、以及環己基。以及，以上清單的高級二醇醚類似物如二-、三-和四-。實例包括，但不限於，丙二醇甲醚乙酸酯，2-乙氧基乙基乙酸酯，2-丁氧基乙基乙酸酯。

[0091] 如在此揭露的，在此揭露的有機溶劑可以以變化的比例在該液體載體中使用，例如，以改進油墨特徵如底物浸潤性、易於溶劑去除、黏度、表面張力、以及噴射性。

[0092] 在一些實施方式中，非質子非極性溶劑的使用可以提供具有對於質子敏感的發射體技術的裝置（例如像，PHOLED）的增加的壽命的另外的益處。

[0093] 在根據本揭露的油墨組成物中的總固體含量（% TS）係相對於油墨組成物的總量從約 0.1 wt.%至約 50 wt.%、典型地從約 0.3 wt.%至約 40 wt.%、更典型地從約 0.5 wt.%至約 10 wt.%、還更典型地從約 0.6 wt.%至約 5 wt.%。在實施方式中，在該油墨組成物中的總固體含量相對於油墨組成物的總量係從約 5 wt.%至約 40 wt.%。

[0094] 在根據本揭露的油墨組成物中的液體載體的量係相對於油墨組成物的總量從約 50 wt.%至約 99 wt.%、典型地從約 75 wt.%至約 98 wt.%、還更典型地從約 90 wt.%至約 95 wt.%。

[0095] 本揭露的油墨組成物可以根據熟習該項技術者已知的任何方法來製備。例如，該油墨組成物可以藉由在容器中混合一定量的電洞載子化合物、聚合物酸、溶劑或溶劑的摻合物中的每一種來製備。可替代地，可以混合電洞載子化合物在第一溶劑或溶劑摻合物中的溶液和聚合物酸在第二溶劑或溶劑摻合物中的溶液，該第二溶劑或溶劑摻合物與該第一溶劑或溶劑摻合物可以是相同的或不同的，以獲得本揭露的油墨組成物。

[0096] 根據本揭露的油墨組成物可以被流延並退火為基材上的膜。

[0097] 因此，本揭露還涉及一種用於形成攜帶電洞

的膜之方法，該方法包括：

- 1) 用在此揭露的非水性油墨組成物塗覆基材；並且
- 2) 使在該基材上的塗層退火，由此形成該攜帶電洞的膜。

[0098] 油墨組成物在基材上的塗覆可以藉由本領域中已知的方法進行，該等方法包括，例如，旋轉流延、旋塗、浸漬流延、浸塗、狹縫塗覆、噴墨印刷、凹版塗覆、刮刀塗覆、以及本領域中已知的用於製造，例如，有機電子裝置的任何其他方法。

[0099] 該基材可以是柔性的或剛性的，有機的或無機的。適合的基材化合物包括，例如，玻璃，包括，例如，顯示玻璃，陶瓷，金屬，以及塑膠膜。

[0100] 如在此使用的，術語“退火”係指將層疊在基材上的塗層加熱至某一溫度（退火溫度），保持該溫度持續一定的時間段（退火時間），並且然後允許得到的層（典型地膜）緩慢冷卻至室溫的過程。退火的過程可以藉由，例如，減少或除去內部應力和應變、減少或除去缺陷、並調整聚合物鏈以改進結構排序來改進聚噻吩聚合物和／或聚合物酸的機械和／或電特性。普通的熟練技術人員將理解的是該液體載體可以在退火工藝的過程期間部分地或完全地蒸發。

[0101] 退火的步驟可以藉由使用熟習該項技術者已知的任何方法加熱塗覆有該油墨組成物的基材進行，例如，藉由在烘箱中或在熱板上加熱。退火可以在惰性環境

(例如氮氣氣氛)或稀有氣體氣氛(例如像氬氣)下進行。退火可以在空氣氣氛中進行。

[0102] 在該退火步驟中使用的退火溫度係對於在此描述的聚合物酸摻雜該電洞載子化合物有效的溫度。摻雜劑總體上是本領域中已知的。參見例如 US 專利 7,070,867; US 公開 2005/0123793; 以及 US 公開 2004/0113127。然而,在此描述的油墨組成物係不含任何與在此描述的聚合物酸不同的摻雜劑。

[0103] 摻雜該電洞載子化合物有效的溫度可以藉由觀察在退火之前的濕膜和在退火之後的膜的 UV-vis 光譜確定。在退火之前,該電洞載子化合物將顯示出特徵吸光度。在退火之後,該電洞載子化合物的特徵吸光度將衰減或消失,分別指示部分摻雜或完全摻雜。在實施方式中,摻雜該電洞載子化合物有效的溫度係從約 25°C 至約 300°C,典型地 150°C 至約 250°C。

[0104] 該退火時間係其中保持該退火溫度的時間。該退火時間係從約 5 至約 40 分鐘,典型地從約 15 至約 30 分鐘。

[0105] 在實施方式中,該退火溫度係從約 25°C 至約 300°C、典型地約 150°C 至約 250°C,並且該退火時間係從約 5 至約 40 分鐘,典型地持續約 15 至約 30 分鐘。

[0106] 本揭露涉及藉由在此描述的方法形成的攜帶電洞的膜。

[0107] 可見光的透射率係重要的,並且在較高膜厚

度下的良好透射率（低吸收）係特別重要的。例如，根據本揭露的方法製成的膜可以呈現出對於具有約 380-800 nm 的波長的光的至少約 85%、典型地至少約 90% 的透射率（典型地，具有基材）。在一個實施方式中，該透射率係至少約 90%。

[0108] 在實施方式中，根據本揭露的方法製成的膜具有從約 5 nm 至約 500 nm、典型地從約 5 nm 至約 150 nm、更典型地從約 50 nm 至 120 nm 的厚度。

[0109] 在實施方式中，根據本揭露的方法製成的膜呈現出至少約 90% 的透射率並且具有從約 5 nm 至約 500 nm、典型地從約 5 nm 至約 150 nm、更典型地從約 50 nm 至 120 nm 的厚度。在實施方式中，根據本揭露的方法製成的膜呈現出至少約 90% 的透射率（%T）並且具有從約 50 nm 至 120 nm 的厚度。

[0110] 根據本揭露的方法製成的膜可以在可隨意地含有電極或用於改進最終裝置的電子特性的附加的層的基材上製造。所得的膜可以是對一種或多種有機溶劑不受影響的（intractable），該等溶劑可以是在裝置的製造過程中在用於隨後塗覆的或沉積的層的油墨中用作液體載體的一種或多種溶劑。該等膜可以是對，例如，甲苯不受影響的，甲苯可以是在裝置的製造過程中在用於隨後塗覆的或沉積的層的油墨中的溶劑。

[0111] 本揭露還涉及一種包括根據在此描述的方法製備的膜的裝置。在此描述的裝置可以藉由本領域已知的

方法包括，例如，溶液加工製成。油墨可以藉由標準方法施用和溶劑去除。根據在此描述的方法製備的膜可以是裝置中的 HIL 和 / 或 HTL 層。

[0112] 方法係本領域中已知的並且可以用於製造有機電子裝置包括，例如，OLED 和 OPV 裝置。本領域中已知的方法可以用於測量亮度、效率、和壽命。有機發光二極體 (OLED) 係，例如，在美國專利 4,356,429 和 4,539,507 (柯達 (Kodak)) 中描述的。發光的導電聚合物係，例如，在美國專利 5,247,190 和 5,401,827 (劍橋顯示技術 (Cambridge Display Technologies)) 中描述的。裝置構造、物理原理、溶液加工、多層、摻合物、和化合物合成和配製係在 Kraft 等人， “電致發光共軛聚合物—以新的見解看聚合物 (Electroluminescent Conjugated Polymers-Seeing Polymers in a New Light) ，” 德國應用化學國際版 (Angew. Chem. Int. Ed.) ， 1998, 37, 402-428 中描述，其藉由引用以其全文結合在此。

[0113] 可以使用本領域中已知的並且可商購的光發射體包括不同的導電聚合物以及有機分子，如從 Sumation，默克黃 (Merck Yellow) ，默克藍 (Merck Blue) ，美國染料源 (American Dye Sources) (ADS) ，柯達 (例如，A1Q3 以及類似物) ，以及甚至奧德里奇 (Aldrich) ，如 BEHP-PPV 可獲得的化合物。此類有機電致發光化合物的實例包括：

(i) 聚 (對伸苯基伸乙烯基) 及其在伸苯基部分上

的不同位置處取代的衍生物；

(ii) 聚(對伸苯基伸乙烯基)及其在伸乙烯基部分上的不同位置處取代的衍生物；

(iii) 聚(對伸苯基伸乙烯基)及其在伸苯基部分上的不同位置處取代的以及還有在伸乙烯基部分上的不同位置處取代的衍生物；

(iv) 聚(伸芳基伸乙烯基)，其中該伸芳基可以是如萘、蔥、伸呋喃基(furylene)、伸噻吩基(thienylene)、喹二啉、以及類似物的此類部分；

(v) 聚(伸芳基伸乙烯基)的衍生物，其中該伸芳基可以是如以上(iv)中，並且另外在該伸芳基上的不同位置處具有取代基；

(vi) 聚(伸芳基伸乙烯基)的衍生物，其中該伸芳基可以是如以上(iv)中，並且另外在該伸乙烯基上的不同位置處具有取代基；

(vii) 聚(伸芳基伸乙烯基)的衍生物，其中該伸芳基可以是如以上(iv)中，並且另外具有在該伸芳基上的不同位置處的取代基和在該伸乙烯基上的不同位置處的取代基；

(viii) 伸芳基伸乙烯基低聚物，如(iv)、(v)、(vi)、以及(vii)中的那些與非共軛低聚物的共聚物；以及

(ix) 聚(對伸苯基)及其在該伸苯基部分上的不同位置處取代的衍生物，包括梯形聚合物衍生物如聚(9,9-

二烷基萸) 以及類似物；

(x) 聚(伸芳基) 其中該伸芳基可以是如萘、蔥、伸呋喃基(furylene)、伸噻吩基(thienylene)、喹二唑、以及類似物的此類部分；以及它們在該伸芳基部分上的不同位置處取代的衍生物；

(xi) 低聚伸芳基諸如(x)中的那些與非共軛低聚物的共聚物；

(xii) 聚喹啉及其衍生物；

(xiii) 聚喹啉與用例如烷基或烷氧基在伸苯基上取代以提供溶解度的對伸苯基的共聚物；以及

(xiv) 剛性棒狀聚合物，如聚(對伸苯基-2,6-苯並雙噻唑)、聚(對伸苯基-2,6-苯並雙噁唑)，聚(對伸苯基-2,6-苯並咪唑)，以及其衍生物；

(xv) 聚萸聚合物和具有聚萸單元的共聚物。

[0114] 較佳的有機發射聚合物包括發射綠色、紅色、藍色、或白色光的 SUMATION 發光聚合物(“LEP”)或其家族、其共聚物、衍生物、或混合物；SUMATION LEP 係從 Sumation 株式會社(Sumation KK)可獲得的。其他聚合物包括從德國法蘭克福 Covion 有機半導體有限公司(Organic Semiconductors GmbH, Frankfurt, Germany) (現在由 Merck®擁有)可獲得的聚螺萸狀聚合物。

[0115] 可替代地，不是聚合物，藉由螢光或藉由磷光發射的小有機分子可以用作有機電致發光層。小分子有機電致發光化合物的實例包括：(i) 三(8-羥基喹啉

合) 鋁 (Alq) ; (ii) 1,3-雙 (N,N-二甲基胺基苯基) - 1,3,4-喹二唑 (OXD-8) ; (iii) -氧代-雙 (2-甲基-8-喹啉合) 鋁 ; (iv) 雙 (2-甲基-8-羥基喹啉合) 鋁 ; (v) 雙 (羥基苯並喹啉合) 鈹 (BeQ₂) ; (vi) 雙 (二苯基乙炔基) 亞聯苯基 (DPVBI) ; 以及 (vii) 芳胺取代的二苯乙炔基伸芳基 (DSA 胺) 。

[0116] 此類聚合物和小分子化合物係本領域眾所周知的並且描述於，例如，美國專利 5,047,687 中。

[0117] 該等裝置可以在許多情況下使用多層結構製造，該等結構可以藉由，例如，溶液或真空處理、連同印刷和圖案化方法製備。具體地，可以有效地進行在此對於電洞注入層 (HIL) 描述的實施方式的使用，其中該組成物被配製為用作電洞注入層。

[0118] 在裝置中的 HIL 的實例包括：

1) 在 OLED (包括 PLED 和 SMOLED) 中的電洞注入；例如，對於 PLED 中的 HIL，可以使用其中共軛涉及碳或矽原子的所有種類的共軛聚合物發射體。對於 SMOLED 中的 HIL，以下是實例：含有螢光發射體的 SMOLED；含有磷光發射體的 SMOLED；除了該 HIL 層外包括一個或多個有機層的 SMOLED；和其中該小分子層從溶液或氣溶膠噴霧或任何其他處理方法處理的 SMOLED。此外，其他實例包括樹狀聚合物或基於低聚有機半導體的 OLED 中的 HIL；雙極性發光 FET 中的 HIL，其中該 HIL 被用於修飾電荷注入或作為電極；

- 2) OPV 中的電洞提取層；
- 3) 電晶體中的通道材料；
- 4) 包括電晶體的組合（如邏輯門）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) 化學感測器，其中由於待感應的物種與導電聚合物之間的締合作用實現了摻雜程度的修飾；
- 8) 電池中的電極或電解質材料。

[0119] 多個光活性層可以在 OPV 裝置中使用。光電裝置可以用混合有，例如，如在美國專利 5,454,880；6,812,399；和 6,933,436 中描述的導電聚合物的包含富勒烯衍生物的光活性層來製備。光活性層可以包括導電聚合物的摻合物，導電聚合物和半導體奈米顆粒的摻合物、以及小分子例如酞菁、富勒烯和卟啉的雙分子層。

[0120] 可以使用常見的電極化合物和基材，連同封裝化合物。

[0121] 在一個實施方式中，該陰極包括 Au、Ca、Al、Ag、或其組合。在一個實施方式中，該陽極包括銻錫氧化物。在一個實施方式中，該光發射層包括至少一種有機化合物。

[0122] 可以使用介面修飾層，例如像夾層，以及光學分隔層。

[0123] 可以使用電子傳輸層。

[0124] 本揭露還涉及一種製造在此描述的裝置的方法。

[0125] 在一個實施方式中，該製造裝置的方法包括：提供基材；在該基材上分層堆放透明半導體，例如像，銻錫氧化物；提供在此描述的油墨組成物；在該透明導體上分層堆放該油墨組成物以形成電洞注入層或電洞傳輸層；在該電洞注入層或電洞傳輸層（HTL）上分層堆放活性層；並且在該活性層上分層堆放陰極。

[0126] 如在此所描述的，該基材可以是柔性的或剛性的，有機的或無機的。適合的基材化合物包括，例如，玻璃，陶瓷，金屬，以及塑膠膜。

[0127] 在另一個實施方式中，製造裝置的方法包括施用如在此描述的油墨組成物作為在 OLED、光伏裝置、ESD、SMOLED、PLED、感測器、超級電容器、陽離子感測器、藥物釋放裝置、電致變色裝置、電晶體、場效應電晶體、修飾電極（electrode modifier）、用於有機場電晶體的修飾電極、致動器、或透明電極中的 HIL 或 HTL 層的一部分。

[0128] 分層堆放該油墨組成物以形成 HIL 或 HTL 層可以藉由本領域中已知的方法進行，該等方法包括，例如，旋轉流延、旋塗、浸漬流延、浸塗、狹縫塗覆、噴墨印刷、凹版塗覆、刮刀塗覆、以及本領域中已知的用於製造，例如，有機電子裝置的任何其他方法。

[0129] 在一個實施方式中，該 HIL 層係用熱的方法

退火的。在一個實施方式中，該 HIL 層係在約 25°C 至約 300°C，典型地 150°C 至約 250°C 的溫度下用熱的方法退火的。在一個實施方式中，該 HIL 層係在約 25°C 至約 300°C，典型地 150°C 至約 250°C 的溫度下持續約 5 至約 40 分鐘，典型地持續約 15 至約 30 分鐘用熱的方法退火的。

[0130] 根據本揭露，可以製備可以呈現出對於具有約 380-800 nm 的波長的光的至少約 85%、典型地至少約 90% 的透射率（典型地，具有基材）的 HIL 或 HTL。在一個實施方式中，該透射率係至少約 90%。

[0131] 在一個實施方式中，該 HIL 層具有從約 5 nm 至約 500 nm、典型地從約 5 nm 至約 150 nm、更典型地從約 50 nm 至 120 nm 的厚度。

[0132] 在實施方式中，該 HIL 層呈現出至少約 90% 的透射率並且具有從約 5 nm 至約 500 nm、典型地從約 5 nm 至約 150 nm、更典型地從約 50 nm 至 120 nm 的厚度。在實施方式中，該 HIL 層呈現出至少約 90% 的透射率（%T）並且具有從約 50 nm 至 120 nm 的厚度。

[0133] 根據本揭露的油墨、方法和過程、膜、以及裝置藉由以下非限制性實例進一步說明。

[0134] 實例 1. 非水性（NQ）油墨組成物的製備

[0135] 下列實例中所使用的組分總結於表 1 中。

[0136]

表1.組分的總結

| | |
|-----------|---|
| 聚合物A | 聚(3,4-二BEET) |
| 聚合物B | 聚(3-MEET) |
| CTFE-VEFS | 具有 1624 g 聚合物/mol 酸的當量重量的CTFE-VEFS共聚物（從首威公司（Solvay）作為AQUIVION® CTFE-VEFS可獲得的）；n:m = 9:1 |

[0137] 根據本揭露的非水性油墨組成物係藉由在小瓶在中在惰性氣氛下混合特定量的聚噻吩、聚合物酸和溶劑，緊接著在振動器中在 70°C 下攪拌 >1 小時製備的。在表 2 中總結了該等非水性油墨組成物。在表 2 中使用的“wt%”指的是相對於該共軛聚合物和該聚合物酸的組合重量，該共軛聚合物的重量百分比。如在表 2 中使用的，AP21 指的是苯甲醚/3-甲氧基丙腈摻合物（按重量計 2:1）並且 NMP 指的是 N-甲基吡咯啉酮。AP21/NMP 指的是 1:1 溶劑摻合物。

[0138]

表2.NQ油墨組成物

| 油墨 | 聚噻吩 | 聚噻吩的量 (wt%) | 聚合物酸 | 溶劑 |
|----|------|----------------|-----------|----------|
| 1 | 聚合物A | 10 | CTFE-VEFS | NMP |
| 2 | 聚合物A | 25 | CTFE-VEFS | NMP |
| 3 | 聚合物B | 10 | CTFE-VEFS | NMP |
| 4 | 聚合物B | 25 | CTFE-VEFS | NMP |
| 5 | 聚合物A | 10 | CTFE-VEFS | AP21/NMP |
| 6 | 聚合物A | 25 | CTFE-VEFS | AP21/NMP |

[0139] 實例 2.膜形成和特徵

[0140] 實例 1 的油墨 1 係以 2.5% 總固體含量 (TS)，在此表示為油墨 1a 和以 5.0% TS，在此表示為油墨 1b 配製的。油墨 1a 和 1b 各自通過 0.45 μm 注射器過濾器過濾並且然後在惰性氣氛中以 1.000 RPM 旋塗在基材上持續 90 秒，除非另外說明。獲得了濕膜的 UV-vis 光譜。然後將濕膜在 200°C 下在惰性氣氛中退火，在此之後再次獲得了退火的膜的 UV-vis 光譜。UV-vis 光譜結果在圖 1 中示出。

[0141] 如圖 1 中所示，從油墨 1a 和 1b 製備的濕膜二者都顯示出未摻雜的聚合物 A 的吸光度 (大約 550 nm) 特徵。然而，在 200°C 下在惰性氣氛中退火之後，沒有檢測到是未摻雜的聚合物 A 的特徵的吸光度，指示聚合物 A 係摻雜的。

[0142] 從本發明的油墨形成的退火的膜的進一步分析揭示了 500 $\Omega\cdot\text{cm}$ 的電阻率和 -5.31 eV 的功函數。還藉由光學顯微鏡在 500x 和 1000x 放大倍率下檢查了從本發明的油墨形成的膜。圖 2A 和 2B 示出了在 500x 放大倍率下分別在玻璃上形成的膜和在 ITO 上形成的膜的圖像。圖 3A 和 3B 示出了在 500x 放大倍率下分別在玻璃上形成的膜和在 ITO 上形成的膜的圖像。

[0143] 實例 3.單極性裝置的製造和測試

[0144] 在此描述的單極性、單電荷載子裝置係在沉積在玻璃基材上的銻錫氧化物 (ITO) 表面上製造的。將

該 ITO 表面預圖案化以限定 0.05 cm^2 的圖元面積。在基材上沉積 HIL 油墨組成物之前，進行基材的預調節。裝置基材首先藉由超音波破碎在不同的溶液或溶劑中清洗。裝置基材在稀釋的皂溶液中、隨後蒸餾水、然後丙酮、並且然後異丙醇中超音波破碎，每個持續約 20 分鐘。在氮氣流下乾燥該等基材。隨後，將裝置基材然後轉移到設定在 120°C 的真空烘箱中並且保持在部分真空（用氮氣吹掃）中直到準備使用。將裝置基材在 300 W 下操作的 UV-臭氧腔室中處理 20 分鐘，之後立即使用。

[0145] 在將該 HIL 油墨組成物沉積到 ITO 表面上之前，進行該油墨組成物通過 PTFE $0.45\text{-}\mu\text{m}$ 過濾器的過濾。

[0146] 該 HIL 藉由旋塗在裝置基材上形成。通常，在旋塗到 ITO-圖案化的基材上之後的該 HIL 的厚度係藉由若干參數如旋轉速度、旋轉時間、基材尺寸、基材表面的質量、以及旋塗器的設計確定的。獲得某一塗層厚度的通用規則係熟習該項技術者已知的。旋塗後，將該 HIL 層在熱板上乾燥，典型地在從 150°C 至 250°C 的溫度（退火溫度）下持續 15-30 分鐘。

[0147] 將包含本發明的 HIL 層的基材然後轉移到在真空室，在那裡借助於物理氣相沉積來沉積裝置堆疊的剩餘層。

[0148] 在塗覆和乾燥過程中的所有步驟係在惰性氣氛中完成的，除非另外說明。

[0149] 將 N,N'-雙(1-萘基)-N,N'-雙(苯基)聯苯胺(NPB)作為電洞傳輸層沉積在該 HIL 的頂部，緊接著金(Au)或鋁(Al)陰極。對於單極性裝置，典型的裝置堆疊，包括目標膜厚度，是 ITO(220 nm)/HIL(100 nm)/NPB(150 nm)/Al(100 nm)。這係其中研究了 HIL 到 HTL 的僅電洞注入效率的單極性裝置。

[0150] 該單極性裝置包括在玻璃基材上的圖元其電極延伸到包含圖元的發光部分的裝置的封裝面積外部。每個圖元的典型的面積係 0.05 cm^2 。該等電極與電流源計如 Keithley 2400 源計接觸，其中向該 ITO 電極施加偏壓同時金或鋁電極接地。這導致僅帶正電的載子(電洞)被注入該裝置(僅電洞裝置)。

[0151] 僅電洞裝置係使用在表 3 中總結的油墨和退火溫度製造的。

[0152]

表3.本發明的HIL

| Ex. | 油墨 | 退火溫度(°C) | 電流密度對於電壓 |
|-----|----|----------|----------|
| 3.1 | 1 | 200 | 圖4 |
| 3.2 | 1 | 250 | |
| 3.3 | 2 | 200 | |
| 3.4 | 2 | 250 | |
| 3.5 | 3 | 200 | 圖5 |
| 3.6 | 3 | 250 | |
| 3.7 | 4 | 200 | |
| 3.8 | 4 | 250 | |

[0153] 包括從本揭露的本發明的油墨製成的 HIL 的

僅電洞裝置的電流密度隨電壓變化的曲線圖在圖 4 和圖 5 中示出。

申請專利範圍

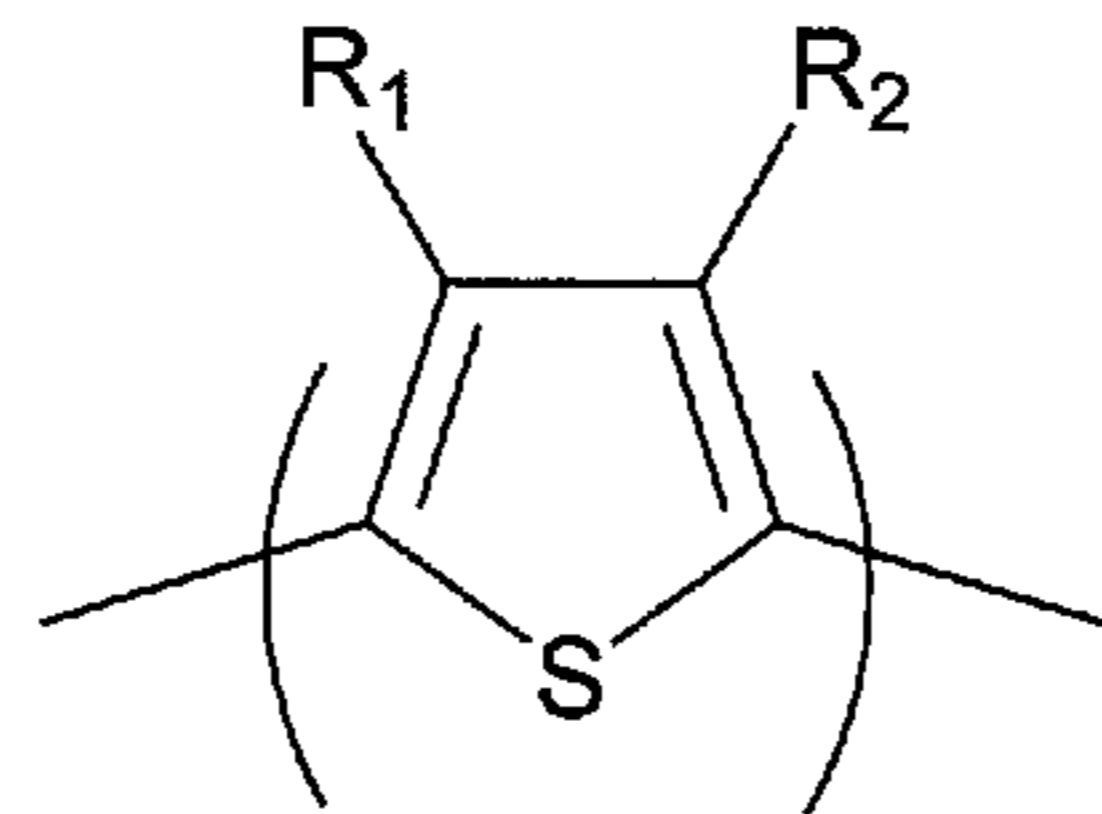
1. 一種非水性油墨組成物，其包含：

(a) 至少一種電洞載子化合物；以及

(b) 至少一種包含一個或多個重複單元的聚合物酸，該等重複單元包含至少一個被至少一個氟原子所取代的烷基或烷氧基以及至少一個磺酸 (-SO₃H) 部分 (moiety)，其中該烷基或烷氧基係隨意地被至少一個醚鍵 (-O-) 基團打斷 (interrupt)；以及

(c) 包含至少一種有機溶劑的液體載體，

其中該電洞載子化合物係聚噻吩，包含符合式 (I) 的重複單元



(I)

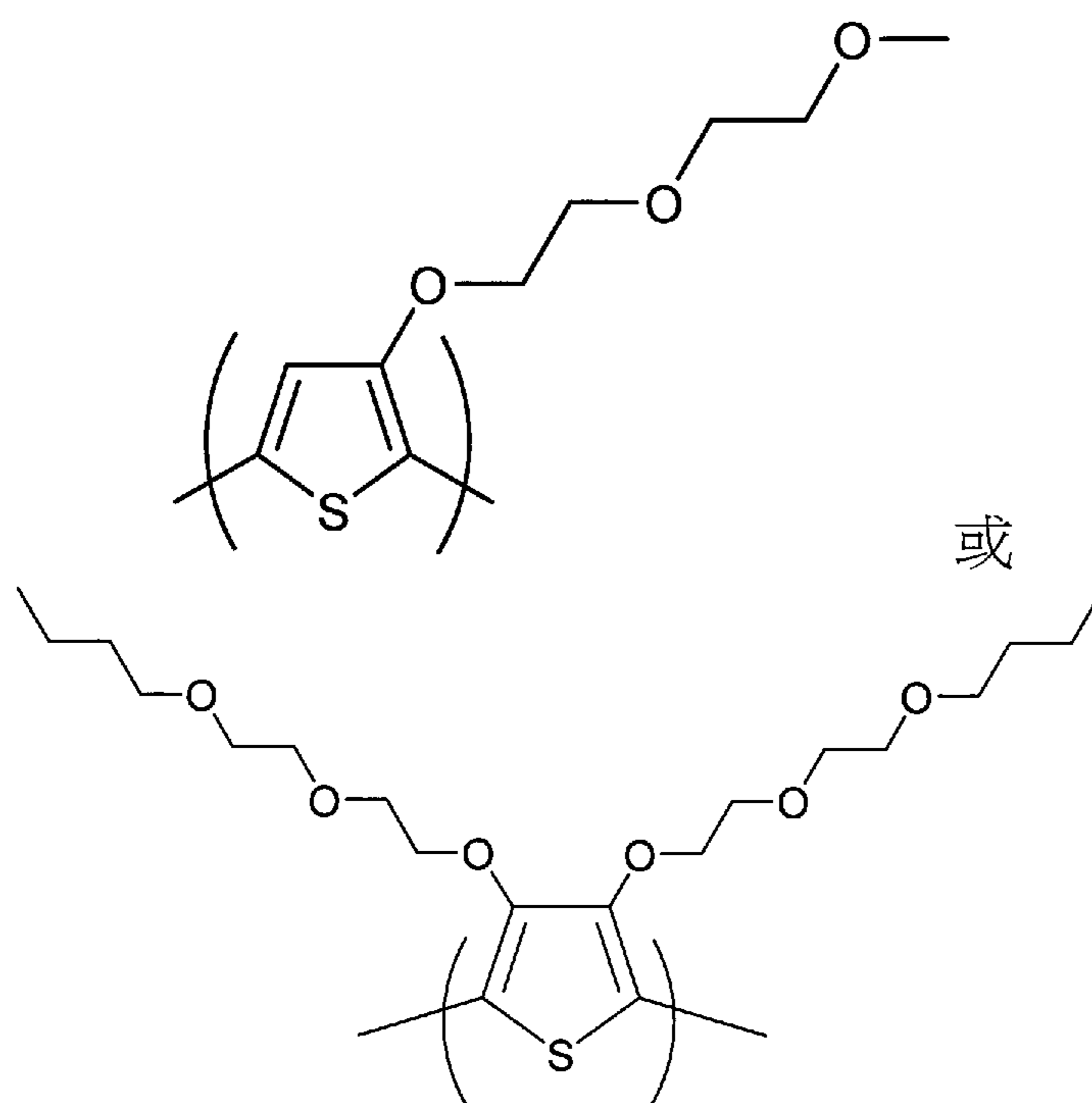
其中 R₁ 和 R₂ 各自獨立地是 H、氟烷基、

-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e、-OR_f；其中每次出現的 R_a、R_b、R_c、以及 R_d，各自獨立地是 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；並且 R_f 係烷基、氟烷基、或芳基，惟 R₁ 及 R₂ 不同時為 H。

2. 如申請專利範圍第 1 項之非水性油墨組成物，其中 R₁ 係 H 或 -O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e 並且 R₂ 係 -O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e。

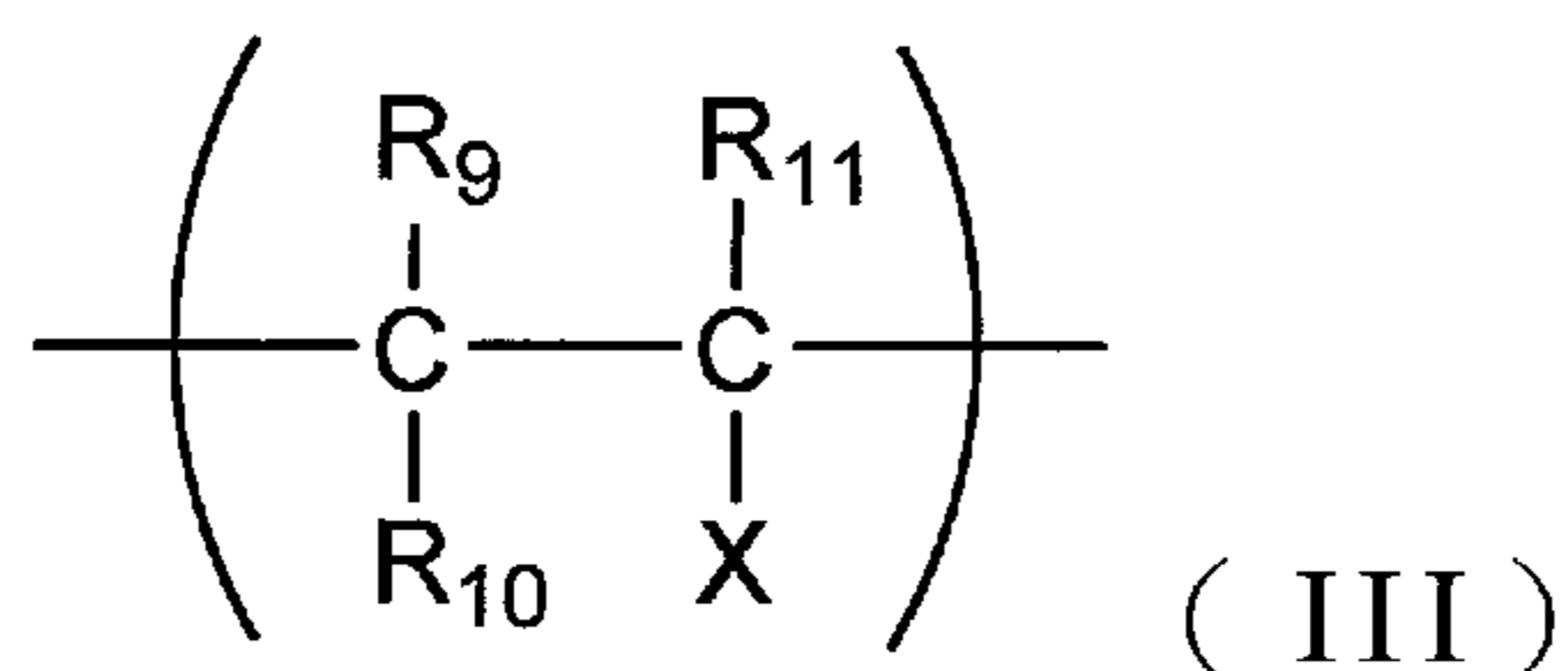
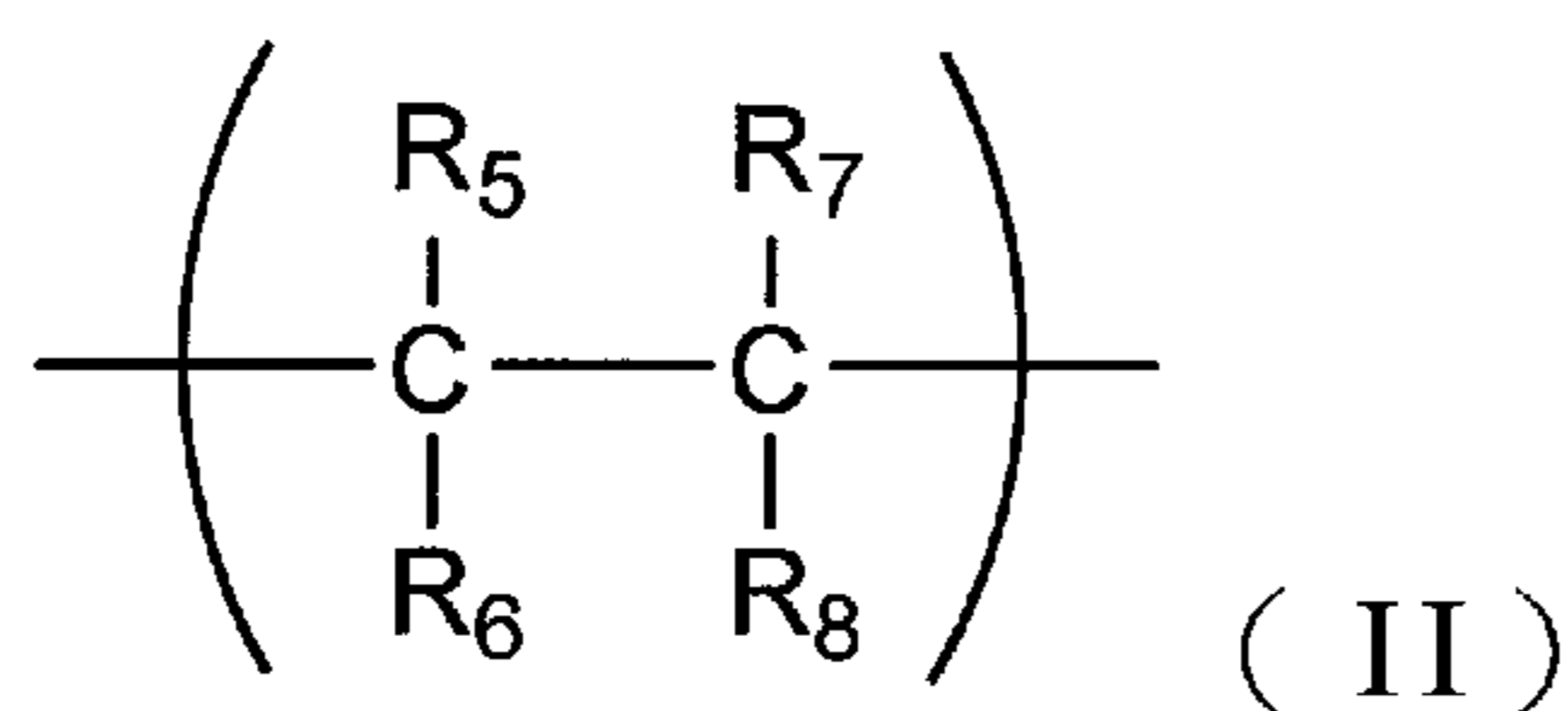
3. 如申請專利範圍第 2 項之非水性油墨組成物，其

中該聚噻吩包含以下重複單元



4. 如申請專利範圍第 1 項之非水性油墨組成物，其中該聚噻吩包含符合式 (I) 的重複單元，其量以該等重複單元之總重量計係大於 70 重量%。

5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之非水性油墨組成物，其中該至少一種聚合物酸包含符合式 (II) 的重複單元和符合式 (III) 的重複單元



其中

每次出現的 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、以及 R_{11} 獨立地是 H、鹵素、氟烷基、或全氟烷基；以及

X 係 $-[OC(R_hR_i)-C(R_jR_k)]_q-O-[CR_lR_m]_z-SO_3H$ ，

其中每次出現的 R_h 、 R_i 、 R_j 、 R_k 、 R_l 和 R_m 獨立地是 H、鹵素、氟烷基、或全氟烷基；

q 係 0 至 10；以及

z 係 1-5。

6. 如申請專利範圍第 5 項之非水性油墨組成物，其中每次出現的 R_5 、 R_6 、 R_7 、以及 R_8 獨立地是 Cl 或 F。

7. 如申請專利範圍第 6 項之非水性油墨組成物，其中每次出現的 R_5 、 R_7 、以及 R_8 係 F，並且 R_6 係 Cl。

8. 如申請專利範圍第 6 項之非水性油墨組成物，其中每次出現的 R_5 、 R_6 、 R_7 、以及 R_8 係 F。

9. 如申請專利範圍第 5 項之非水性油墨組成物，其中每次出現的 R_9 、 R_{10} 、以及 R_{11} 係 F。

10. 如申請專利範圍第 5 項之非水性油墨組成物，其中每次出現的 R_h 、 R_i 、 R_j 、 R_k 、 R_l 和 R_m 獨立地是 F、 (C_1-C_8) 氟烷基、或 (C_1-C_8) 全氟烷基。

11. 如申請專利範圍第 5 項之非水性油墨組成物，其中每次出現的 R_l 和 R_m 係 F；q 係 0；並且 z 係 2。

12. 如申請專利範圍第 5 項之非水性油墨組成物，其中每次出現的 R_5 、 R_7 、以及 R_8 係 F，並且 R_6 係 Cl；並且每次出現的 R_l 和 R_m 係 F；q 係 0；並且 z 係 2。

13. 如申請專利範圍第 5 項之非水性油墨組成物，其

中每次出現的 R_5 、 R_6 、 R_7 、以及 R_8 係 F ；並且每次出現的 R_1 和 R_m 係 F ； q 係 0；並且 z 係 2。

14. 如申請專利範圍第 5 項之非水性油墨組成物，其中符合式 (II) 的重複單元的數目 (“n”) 與符合式 (III) 的重複單元的數目 (“m”) 的比率 ($n:m$) 係 9:1。

15. 如申請專利範圍第 5 項之非水性油墨組成物，其中符合式 (II) 的重複單元的數目 (“n”) 與符合式 (III) 的重複單元的數目 (“m”) 的比率 ($n:m$) 係 8:2。

16. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之非水性油墨組成物，其中該電洞載子化合物:聚合物酸比率，按重量計，是從 10:90 至 90:10。

17. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之非水性油墨組成物，進一步包含一種或多種基質化合物 (matrix compound)。

18. 一種用於形成攜帶電洞的膜之方法，該方法包含：

1) 以如申請專利範圍第 1 至 17 項中任一項之非水性油墨組成物塗覆基材；並且

2) 使在該基材上的塗覆退火，由此形成該攜帶電洞的膜。

19. 如申請專利範圍第 18 項之方法，其中該退火溫度係對於該聚合物酸摻雜該電洞載子化合物有效的溫度。

20. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中摻雜該電洞載子化合物有效的該溫度係從約 25°C 至約 300°C。

21. 如申請專利範圍第 18 至 20 項中任一項之方法，其中該退火時間係從約 5 至約 40 分鐘。

22. 一種攜帶電洞之膜，其藉由如申請專利範圍第 18 至 21 項中任一項之方法所形成。

23. 一種裝置，其包含如申請專利範圍第 22 項之膜，其中該裝置係 OLED、OPV、電晶體、電容器、感測器、轉換器（transducer）、藥物釋放裝置、電致變色裝置（electrochromic display）、或電池裝置。

圖式

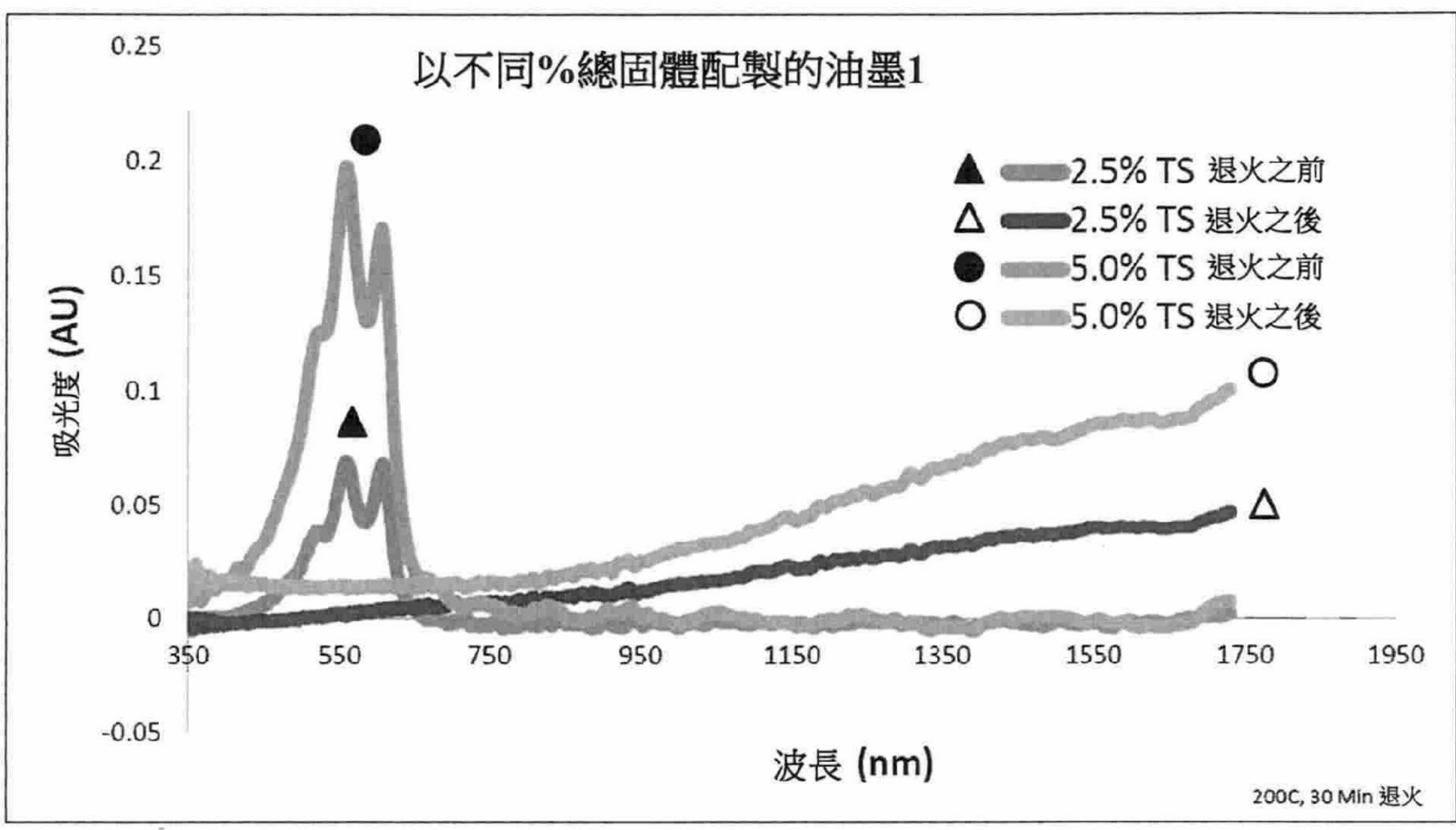


圖 1

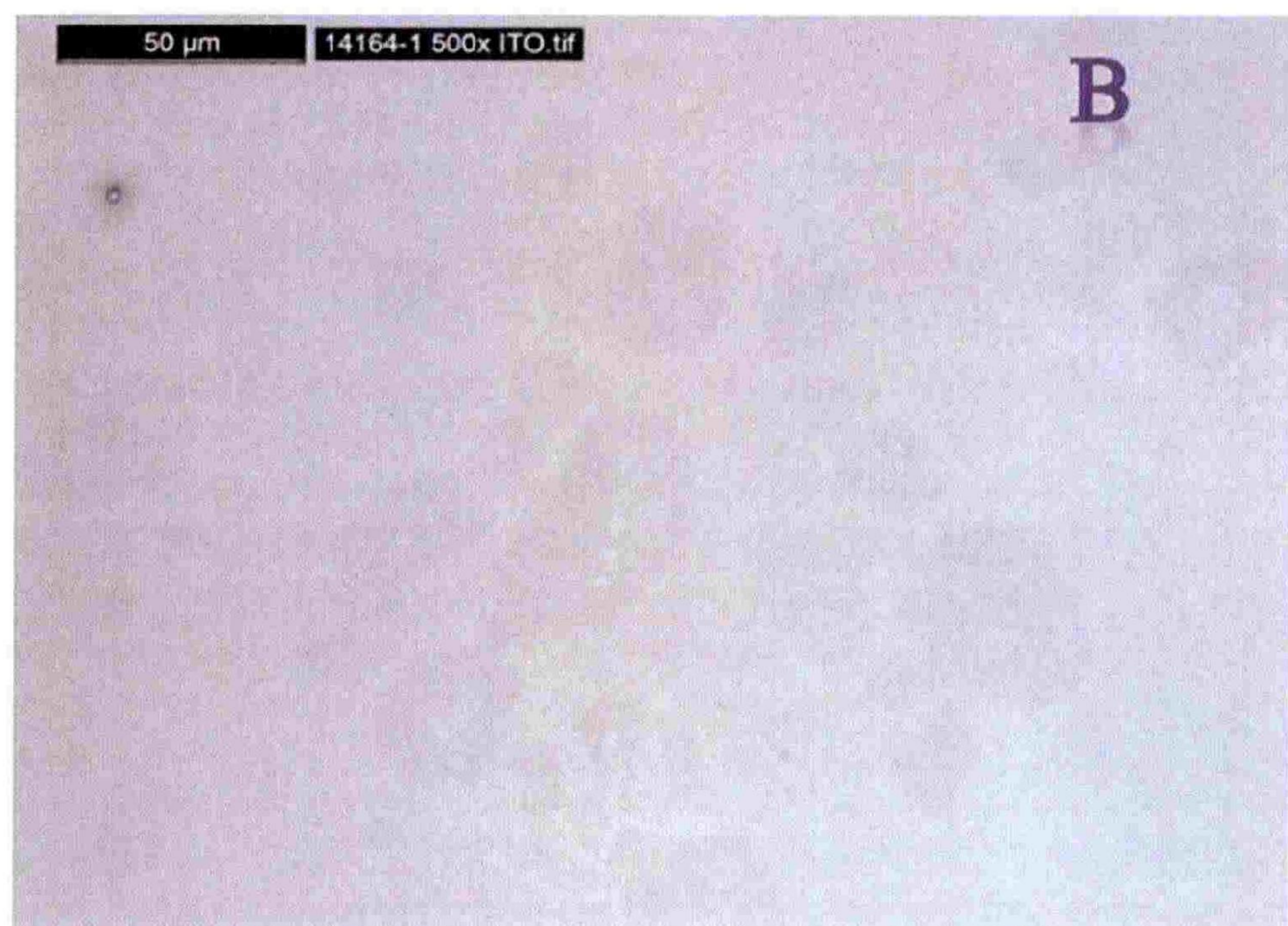
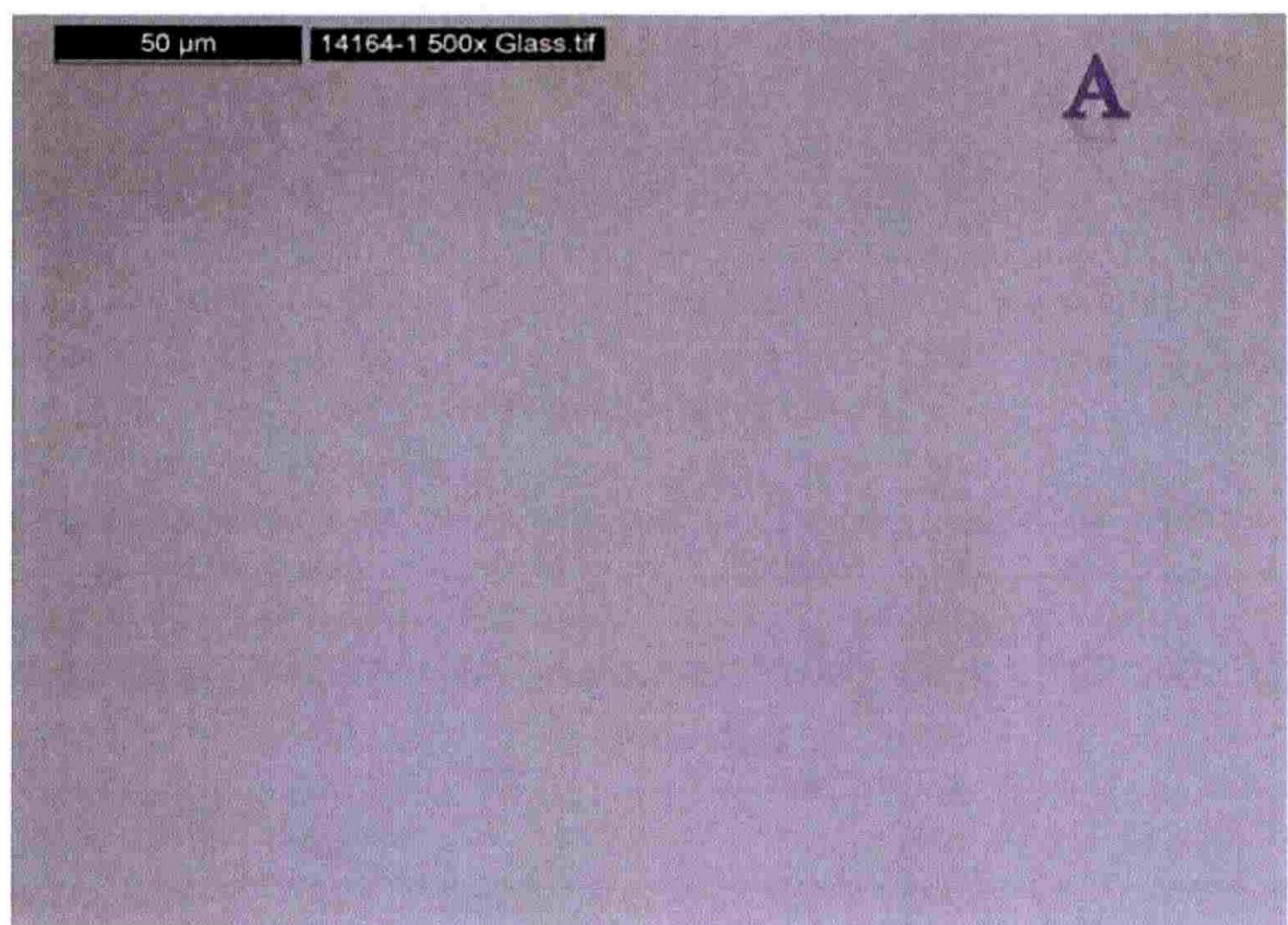


圖 2

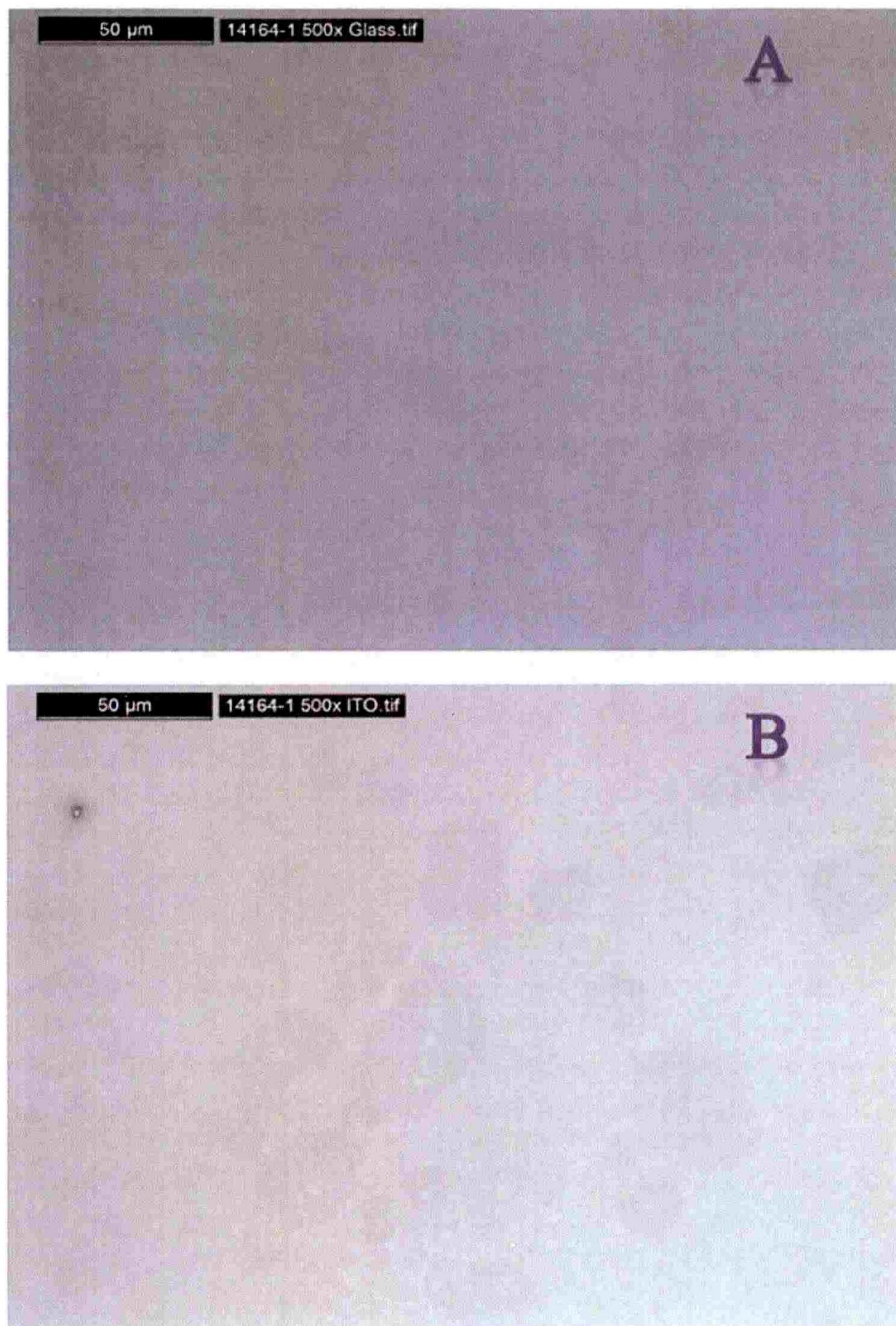


圖 3

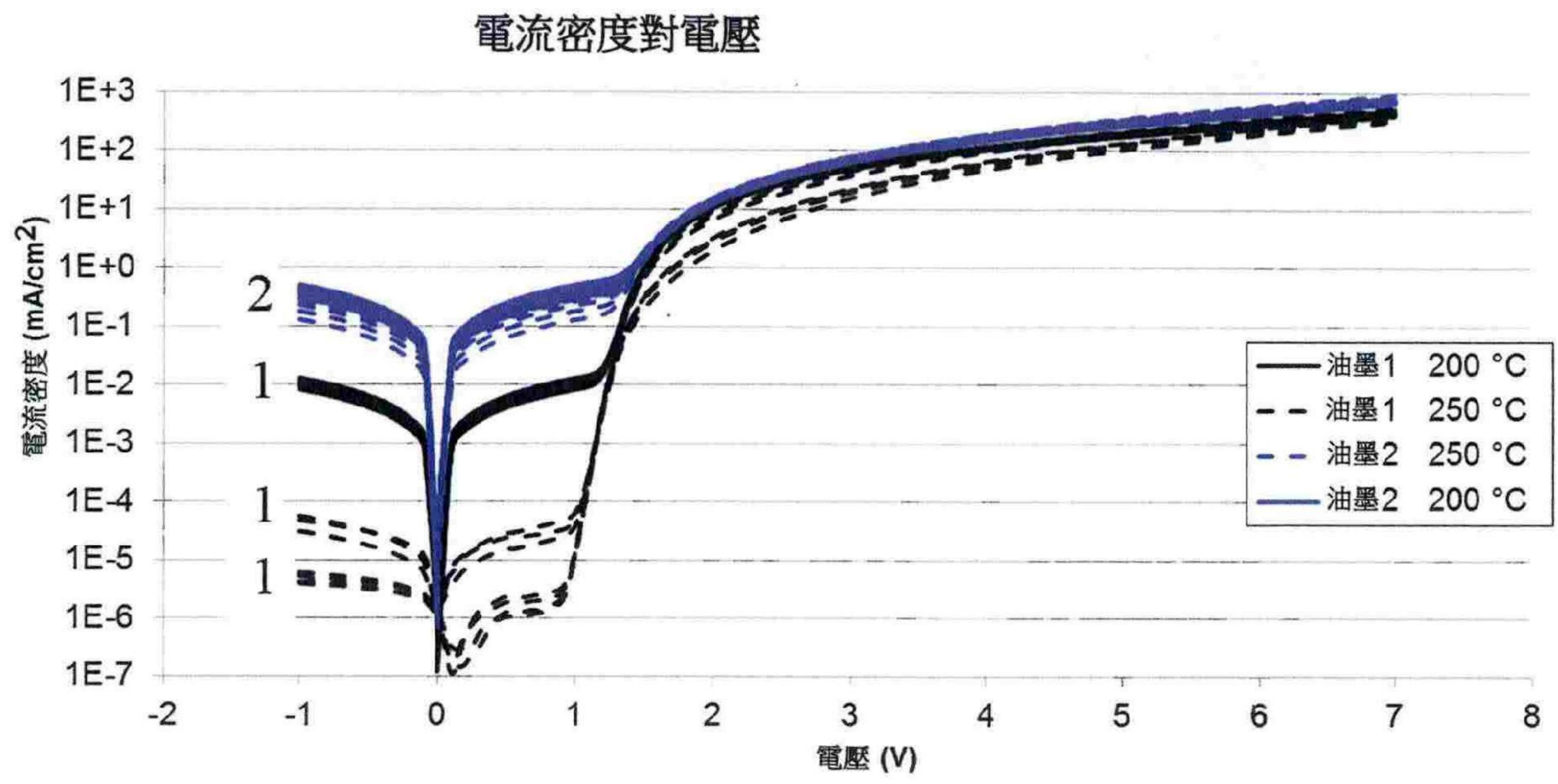


圖 4

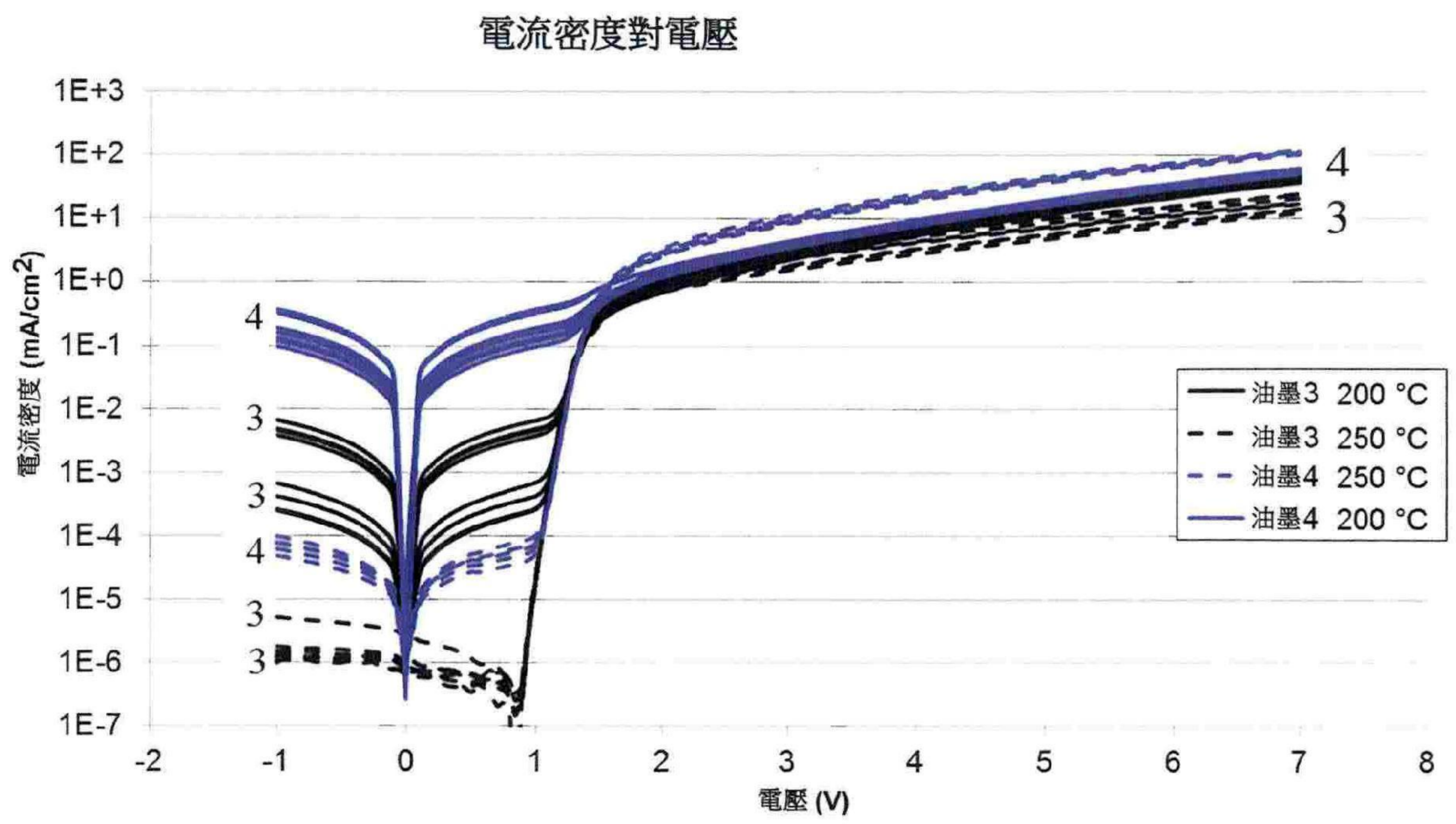


圖 5