



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201100481 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：099112652

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 21 日

(51)Int. Cl.：

C08L101/12 (2006.01)

C08L101/04 (2006.01)

C08K3/36 (2006.01)

C08K9/04 (2006.01)

H01B1/14 (2006.01)

C09D5/24 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

(30)優先權：2009/04/21 美國

61/171,174

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
美國

(72)發明人：許奇翔 HSU, CHE-HSIUNG (US)

(74)代理人：黃章典

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：29 項 圖式數：1 共 63 頁

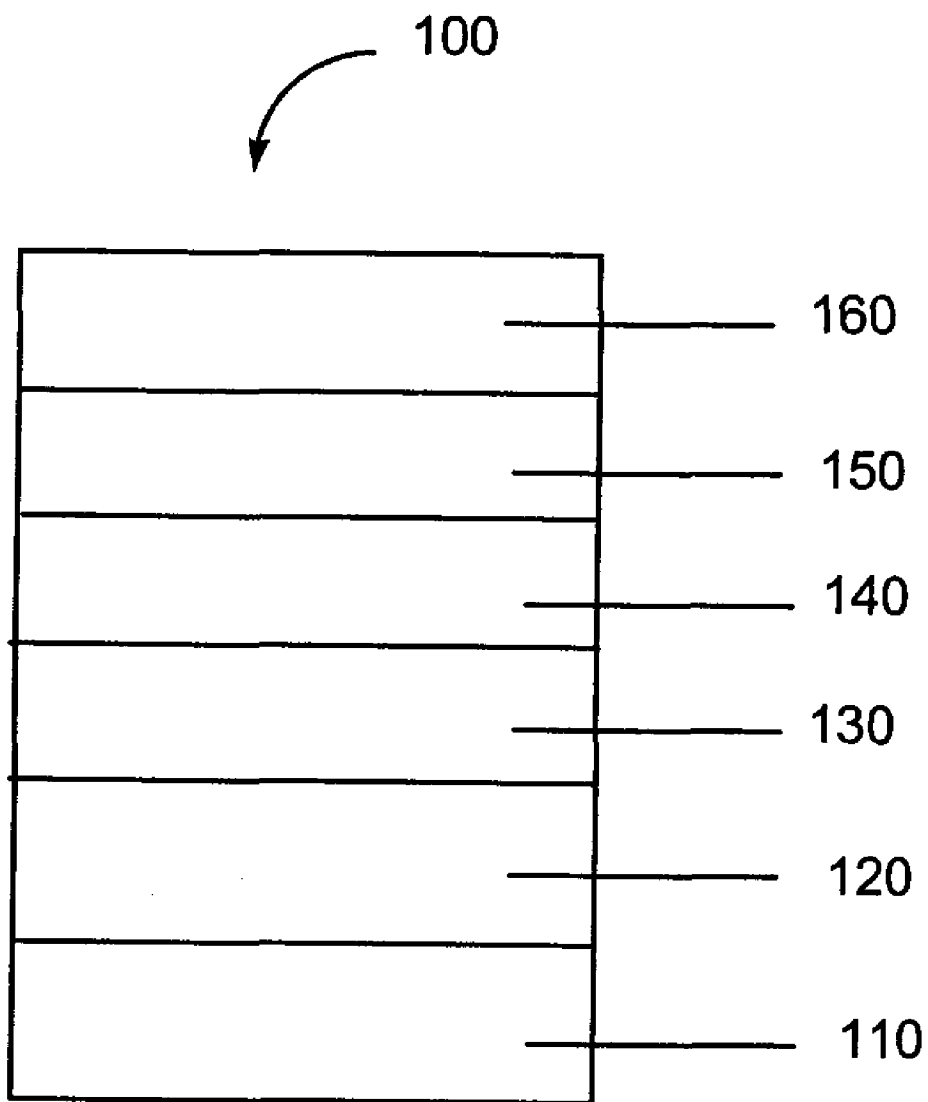
(54)名稱

導電性聚合物組合物及由其製備之膜

ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITIONS AND FILMS MADE THEREFROM

(57)摘要

本發明涉及導電聚合物組成物，以及其在電子裝置中的使用。該組成物為水性分散液，其包括：(i)至少一導電聚合物，其摻雜非氟化聚合性酸；(ii)至少一高度氟化之酸聚合物；(iii)至少一相容於水之高沸點有機溶劑；以及(iv)電絕緣性無機氧化物奈米粒子。



- 100：裝置
- 110：陽極層
- 120：電洞注入層
- 130：電洞傳輸層
- 140：電活性層
- 150：電子注入/傳輸層
- 160：陰極層



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201100481 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：099112652

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 21 日

(51)Int. Cl.：

C08L101/12 (2006.01)

C08L101/04 (2006.01)

C08K3/36 (2006.01)

C08K9/04 (2006.01)

H01B1/14 (2006.01)

C09D5/24 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

(30)優先權：2009/04/21 美國

61/171,174

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
美國

(72)發明人：許奇翔 HSU, CHE-HSIUNG (US)

(74)代理人：黃章典

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：29 項 圖式數：1 共 63 頁

(54)名稱

導電性聚合物組合物及由其製備之膜

ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITIONS AND FILMS MADE THEREFROM

(57)摘要

本發明涉及導電聚合物組成物，以及其在電子裝置中的使用。該組成物為水性分散液，其包括：(i)至少一導電聚合物，其摻雜非氟化聚合性酸；(ii)至少一高度氟化之酸聚合物；(iii)至少一相容於水之高沸點有機溶劑；以及(iv)電絕緣性無機氧化物奈米粒子。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明一般涉及導電聚合物之水性分散液，以及其在電子裝置中的使用，該分散液含有溶劑與添加物。

【相關申請案】

本專利申請案依據35 U.S.C. § 119(e)主張於2009年4月21日所提出之美國臨時專利申請案第61/171,174號之優先權，其以引用方式全文併入本說明書中。

【先前技術】

電子裝置定義為一種包含有活性層的產品類別。有機電子裝置具有至少一種有機活性層。此類裝置將電能轉換為輻射如發光二極體、透過電子程序偵測訊號、將輻射轉換為電能如光伏打電池或包括一種或多種有機半導體層。

有機發光二極體(OLED)係有機電子裝置，其包括能夠電致發光的有機層。包含導電聚合物的有機發光二極體(OLED)可具有下列配置：

陽極/電洞注入層/EL材料/陰極，且在電極間具有額外層。陽極通常為任何具有將電洞注入EL材料之能力的材料，例如銦/錫氧化物(ITO)。視需要，可將該陽極支撐在一玻璃或塑膠基板上。EL材料包括螢光化合物、螢光與磷光金屬錯合物、共軛聚合物與其混合物。陰極通常為任何具有將電子注入EL材料之能力的材料(如Ca或Ba)。具有低導電度範圍在 10^{-3} 至 10^{-7} S/cm間的導電聚合物通常使用作為電洞注入層，其直接接觸導電無機氧化物陽極如ITO。

導電聚合物當其在承受低電壓下仍具有攜帶高電流的能力時，則可作為電子裝置的電極之用。然而，許多導電聚合物的導電度仍太低而不足以作為電極使用，例如作為OLEDs的陽極。再者，它們的功函數通常太低，而在作為陽極時無法有效注入電洞。具有高導電度與高功函數者亦可作為陰極，例如在鈮/ Ta_2O_5 或鋁/ Al_2O_3 電容器中。而且，由這些聚合物所製成的薄膜無論是具有自支撐性(self-standing)或在一基板上，其機械強度皆不足以作為電極應用。此外，這些材料的折射率一般不高。

因此，對於改良之有機導電材料仍持續有需求。

【發明內容】

本發明提供一種水性分散液，其包含：(i)至少一導電聚合物，其摻雜至少一非氟化聚合性酸；(ii)至少一高度氟化之酸聚合物；(iii)至少一相容於水之高沸點有機溶劑；以及(iv)電絕緣性無機氧化物奈米粒子。

在另一實施例中，提供由上述分散液所形成的薄膜。

在另一實施例中，提供包含至少一層的電子裝置，該層包含上述薄膜。

【實施方式】

本發明提供一種水性分散液，其包含：(i)至少一導電聚合物，其摻雜至少一非氟化聚合性酸；(ii)至少一高度氟化之酸聚合物；(iii)至少一相容於水之高沸點有機溶劑；以及(iv)電絕緣性無機氧化物奈米粒子。上述分散液在本文中稱為「新穎複合分散液」。

本文中描述許多態樣與實施例，且其僅為例示性而非限制性。在閱讀本說明書後，熟悉該項技術者將瞭解在不偏離本發明之範疇下，亦可能有其他態樣與實施例。

根據下述之詳細說明與申請專利範圍，易使該等實施例中之一個或多個實施例的其他特徵及益處更加彰顯。詳細說明部分首先指出術語的定義與闡明，隨後介紹經摻雜導電聚合物、高度氟化之酸聚合物、溶劑、電絕緣性無機氧化物奈米粒子、額外之添加物、新穎複合分散液之製備、電洞注入層、電子裝置，且最後為實例。

1. 使用於說明書與申請專利範圍中之術語的定義與闡明

在提出下述實施例之細節前，先對某些術語加以定義或闡明。

術語「酸聚合物」係指具有酸性基團的聚合物。

術語「酸性基團」係指能夠離子化以供給氫原子至布忍斯特鹼的基團。

術語「水性」係指液體其顯著部分為水，且在一實施例中其以重量計至少約60%為水。

術語「傳導」或「導電性」當用於指稱材料時，係意指材料固有地或本身能具有導電性，而無須添碳黑或導電金屬粒子。

術語「導體」及其變型意指具有電性質的層材料、構件或結構，該電性質使電流通過該層材料、構件或結構時不會有顯著的電位下降。此術語意欲包含半導體。在某些實施例中，導體形成具有至少 10^{-1} S/cm之導電度的層。

術語「經摻雜」當用於指稱導電聚合物時，係意指該導電聚合物具有聚合性相對離子(polymeric counterion)以平衡該導電聚合物的電荷。

術語「經摻雜導電聚合物」係意指該導電聚合物以及與其相關之該聚合性相對離子。

術語「電絕緣性」當用於指稱無機氧化物奈米粒子時，係意指添加任何量之該類奈米粒子至組成物或薄膜時，均不增加該組成物或薄膜的導電度。

術語「電子傳輸」當用於指稱層、材料、構件或結構時，意指該層、材料、構件或結構促進或有利於負電荷遷移通過該層、材料、構件或結構，而至另一層、材料、構件或結構中。

前綴語「氟」表示一個或以上可用之氫原子係經氟原子所取代。術語「完全氟化」與「全氟化」係可互換使用，且係指化合物中全部可用之氫原子(鍵結至碳上)皆經氟所取代。術語「高度氟化」係指化合物中至少80%可用之氫原子(鍵結至碳上)係經氟所取代。該類材料係稱之為至少80%氟化。術語「非氟化」係指化合物中少於25%可用之氫原子(鍵結至碳上)係經氟所取代。該類材料係稱之為少於25%氟化。

術語「高沸點」係指在室溫為液體且具有沸點高於120°C之有機化合物。

當術語「電洞傳輸」指層、材料、構件或結構時，係意指該層、材料、構件或結構有利於正電荷以相對有效率與

低電荷損失的遷移通過該層、材料、構件或結構之厚度。

術語「層」及術語「薄膜」可互換使用，且係指覆蓋於所欲區域之塗層。該術語不受尺寸限制。該區域可與一整個裝置一樣大或與一特定功能區域(例如，實際視覺顯示)一樣小，或者與一單一次像素一樣小。可藉由任何習知沉積技術，包括氣相沉積、液相沉積(連續及非連續式技術)及熱轉移，來形成層及薄膜。

術語「奈米粒子」係指材料其粒徑在累積50%體積分布為小於50 nm。

術語「有機電子裝置」意欲表示一包括一個或以上之半導體層或材料的裝置。有機電子裝置包括但不限於：(1)將電能轉換為輻射的裝置(例如一發光二極體、發光二極體顯示器、二極體雷射或發光板)；(2)透過電子程序偵測信號的裝置(例如光偵測器光導電池、光敏電阻、光控開關、光敏電晶體或光電管、紅外線(「IR」)偵測器或生物感測器)；(3)將輻射轉換為電能的裝置(例如一光伏打裝置或太陽能電池)以及(4)包括一個或以上之電子組件的裝置，該等組件包括一個或以上之有機半導體層(例如一電晶體或二極體)。

術語「極性」係指具有永久電偶極之分子。

術語「聚合物」係意指具有至少一重複單體單元之材料。此術語包括僅具有單一種類或物種之單體單元的同元聚合物，以及具有兩種或以上之不同單體單元的共聚合物，包括由不同物種之單體單元所形成的共聚合物。

術語「半導體性」係意指具有半導體特性之材料；其導電度高於絕緣體但低於良導體。

當術語「相容於水」用於指稱溶劑時，意指該溶劑係相當程度可溶於、可互溶於或可分散於水中，而可形成均勻混合物。

術語「可濕性」用於指稱薄膜時，意指有機溶劑可均勻散布於該薄膜之表面上。

術語「功函數」意指將電子從傳導或半導體性材料移至距離其表面無限遠之點所需的最低能量。功函數可得自UPS(紫外光光發射光譜法)、凱文探針(Kelvin-probe)接觸電位差量測或低強度X-射線光發射光譜法(LIXPS)。

雖然發光材料亦可以具有某些電荷傳輸特性，但術語「電洞傳輸層、材料、構件或結構」與「電子傳輸層、材料、構件或結構」且不意欲包括其主要功能為發光之層、材料、構件或結構。

如本文所用之術語「包含」、「包括」、「具有」或其任何其他變型意欲涵蓋非排他性的包括物。例如，含有清單列出的複數元件的一製程、方法、製品或裝置不一定僅限於清單上所列出的這些元件而已，而是可以包括未明確列出但卻是該製程、方法、製品或設裝置固有的其他元件。此外，除非另有明確相反陳述，否則「或」係指包含性的「或」，而不是指排他性的「或」。例如：以下任一者即滿足條件A或B之情況：A是真(或存在的)且B是偽(或不存在的)，A是偽(或不存在的)且B是真(或存在的)，以及A和B

都是真(或存在的)。

又，使用「一」或「一個」來描述本文中所述的元件和組件。這樣做僅僅是為了方便，且對本發明範疇提供一般性的意義。除非很明顯地另指他意，這種描述應被理解為包括一個或至少一個，且該單數也同時包括複數。

對應於元素週期表中之行的族編號使用如 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 第81版(2000-2001)中記載之「新符號」慣用語。

除非另有定義，本文所用之所有技術與科學術語均與本發明所屬技術領域具有一般知識者所通常理解的意義相同。在式中，字母Q、R、T、W、X、Y、與Z係用以標示其中所定義的原子或基團。所有其他字母係用以標示習知的原子符號。對應於元素週期表中之行的族編號使用如 *CRC Handbook of Chemistry and Physics*，第81版(2000)中記載之「新符號」協定。

在本文未描述之範圍內，許多關於特定材料、加工行為(processing act)及電路的細節係習知的，且可在有機發光二極體顯示器、光偵測器、光伏打及半導體構件技術領域的教科書及其他來源中找到。

2. 經摻雜導電聚合物

該經摻雜導電聚合物具有一聚合性相對離子以平衡該導電聚合物的電荷。

a. 導電聚合物

任何導電聚合物可用於該新穎複合分散液。在某些實施

例中，該導電聚合物形成具有導電度大於0.1 S/cm的薄膜。因此，本文中所述之該新穎複合分散液可用以形成具有導電度大於100 S/cm的薄膜。

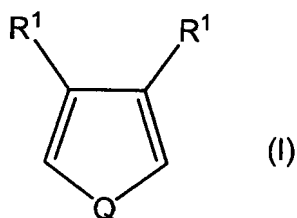
適用於該新穎複合分散液之導電聚合物係由至少一單體所製成，該單體在單獨聚合時形成導電同元聚合物。該單體在本文中係稱之為「導電前驅物單體」。在單獨聚合時形成不導電同元聚合物的單體係稱之為「電絕緣性前驅物單體」。該導電聚合物可為同元聚合物或共聚合物。適用於該新穎複合分散液之導電共聚合物可由兩種或以上之導電前驅物單體所製成，亦可由一種或多種之導電前驅物單體與一種或多種之電絕緣性前驅物單體的組合所製成。

在某些實施例中，該導電聚合物係由至少一導電前驅物單體所製成，該單體係選自噻吩、吡咯、苯胺與多環芳族。術語「多環芳族」係指具有多於一個芳環的化合物。該等環可藉由一個或以上之鍵結而結合，亦可稠合在一起。術語「芳環」意欲包括雜芳環。「多環雜芳族」化合物具有至少一雜芳環。

在某些實施例中，該導電聚合物係由至少一前驅物單體所製成，該單體係選自噻吩、硒吩、碲吩、吡咯、苯胺與多環芳族。由這些單體所製成的聚合物在本文中係分別稱之為聚噻吩、聚硒吩、聚碲吩、聚吡咯、聚苯胺與多環芳族聚合物。術語「多環芳族」係指具有多於一個芳環的化合物。該等環可藉由一個或以上之鍵結而結合，亦可稠合在一起。術語「芳環」意欲包括雜芳環。「多環雜芳族」

化合物具有至少一雜芳環。在某些實施例中，該多環芳族聚合物係為聚(噻吩并噻吩)(poly(thienothiophenes))。

在某些實施例中，考慮用以形成該新穎複合分散液中之導電聚合物的單體係包含下列式I：



其中：

Q 係選自由 S、Se 與 Te 所組成之群組；

R¹ 在每次出現時獨立地選擇為相同或不同，且係選自氫、烷基、烯基、烷氧基、烷醯基、烷硫基、芳氧基、烷硫烷基、烷芳基、芳烷基、胺基、烷胺基、二烷胺基、芳基、烷亞磺醯基、烷氧烷基、烷磺醯基、芳硫基、芳亞磺醯基、烷氧羰基、芳磺醯基、丙烯酸、磷酸、膦酸、鹵素、硝基、氰基、羥基、環氧基、矽烷、矽氧烷、醇、苄基、羧酸根、醚、醚羧酸根、醯胺磺酸根、醚磺酸根、酯磺酸根與胺酯；或者 R¹ 基團兩者一起可形成伸烷基或伸烯基鏈，該鏈係完成 3、4、5、6 或 7-員芳環或脂環，該環可視需要地包括一個或多個二價氮、硒、碲、硫或氧原子。

如本文中所用者，術語「烷基」係指衍生自脂族烴的基團，且包括線性、支鏈與環狀基團，其可為未經取代或經取代。術語「雜烷基」係意指烷基，其中該烷基上的一或

多個碳原子已由其他原子所替代，例如氮、氧、硫與類似者。術語「伸烷基」係指具有兩個結合點的烷基基團。

如本文中所用者，術語「烯基」係指衍生自具有至少一個碳-碳雙鍵之脂族烴的基團，且包括線性、支鏈與環狀基團，其可為未經取代或經取代。術語「雜烯基」意指烯基，其中該烯基中的一或多個碳原子已由其他原子所替代，例如氮、氧、硫與類似者。術語「伸烯基」係指具有兩個結合點的烯基基團。

如本文中所用者，下列用於取代基團之術語係由以下給出的式來表示：

「醇」	$-R^3-OH$
「醯胺基」	$-R^3-C(O)N(R^6)R^6$
「醯胺磺酸根」	$-R^3-C(O)N(R^6)R^4-SO_3Z$
「苺基」	$-CH_2-C_6H_5$
「羧酸根」	$-R^3-C(O)O-Z$ 或 $-R^3-O-C(O)-Z$
「醚」	$-R^3-(O-R^5)_p-O-R^5$
「醚羧酸根」	$-R^3-O-R^4-C(O)O-Z$ 或 $-R^3-O-R^4-O-C(O)-Z$
「醚磺酸根」	$-R^3-O-R^4-SO_3Z$
「酯磺酸根」	$-R^3-O-C(O)-R^4-SO_3Z$
「磺醯亞胺」	$-R^3-SO_2-NH-SO_2-R^5$
「胺酯」	$-R^3-O-C(O)-N(R^6)_2$

其中所有「R」基團在每次出現時為相同或不同且：

R^3 為單鍵或伸烷基基團

R^4 為伸烷基基團

R^5 為烷基基團

R^6 為氫或烷基基團

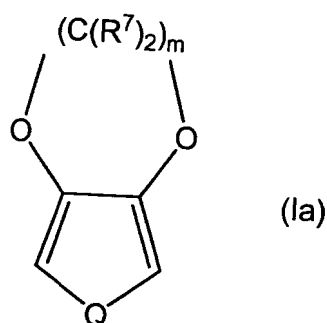
p 係 0 或由 1 至 20 的整數

Z 係 H、鹼金屬、鹼土金屬、 $N(R^5)_4$ 或 R^5

任何以上基團可進一步為未經取代或經取代，且任何基團可經 F 取代一個或多個氫，包括全氟化基團。在某些實施例中，該烷基與伸烷基基團具有 1 至 20 個碳原子。

在某些實施例中，單體中之 R^1 兩者一起形成 $-W-(CY^1Y^2)_m-W-$ ，其中 m 為 2 或 3， W 為 O、S、Se、PO、 NR^6 ， Y^1 在每次出現時為相同或不同且為氫或氟，以及 Y^2 在每次出現時為相同或不同且係選自氫、鹵素、烷基、醇、鹽胺磺酸根、苄基、羧酸根、醚、醚羧酸根、醚磺酸根、酯磺酸根與胺酯，其中該 Y 基團可為部分或全氟化。在某些實施例中，所有 Y 皆為氫。在某些實施例中，該聚合物為聚(3,4-伸乙二氧噻吩)(「PEDOT」)。在某些實施例中，至少一 Y 基團非為氫。在某些實施例中，至少一 Y 基團為具有經 F 取代至少一個氫之取代基。在某些實施例中，至少一 Y 基團為全氟化。

在某些實施例中，該單體具有式 I(a)：



其中：

Q 係選自由 S、Se 與 Te 所組成之群組；

R^7 在每次出現時為相同或不同且係選自氫、烷基、雜烷基、烯基、雜烯基、醇、鹼胺磺酸根、苄基、羧酸根、醚、醚羧酸根、醚磺酸根、酯磺酸根與胺酯，惟至少一個 R^7 非為氫，且

m 為 2 或 3。

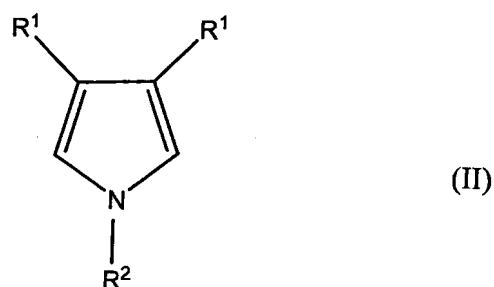
在式 I(a) 的某些實施例中，m 為 2，一個 R^7 為多於 5 個碳原子的烷基基團，且所有其他 R^7 為氫。

在式 I(a) 的某些實施例中，至少一個 R^7 基團為經氟化。在某些實施例中，至少一 R^7 基團具有至少一氟取代基。在某些實施例中，該 R^7 基團為全氟化。

在式 I(a) 的某些實施例中，該在單體之稠合脂環上的 R^7 取代基改善了單體在水中的溶解度，且於氟化酸聚合物的存在下有助於聚合反應。

在式 I(a) 的某些實施例中，m 為 2，一個 R^7 為磺酸-伸丙基-醚-亞甲基，且所有其他 R^7 為氫。在某些實施例中，m 為 2，一個 R^7 為丙基-醚-伸乙基，且所有其他 R^7 為氫。在某些實施例中，m 為 2，一個 R^7 為甲氧基，且所有其他 R^7 為氫。在式 I(a) 的某些實施例中，一個 R^7 為磺酸二氟亞甲基酯亞甲基 ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$)，且所有其他 R^7 為氫。

在某些實施例中，考慮用以形成該新穎複合分散液中之導電聚合物的吡咯單體係包含下列式 II。



其中式 II：

R^1 在每次出現時獨立地選擇為相同或不同，且係選自氫、烷基、烯基、烷氧基、烷醯基、烷硫基、芳氧基、烷硫烷基、烷芳基、芳烷基、胺基、烷胺基、二烷胺基、芳基、烷亞磺醯基、烷氧烷基、烷磺醯基、芳硫基、芳亞磺醯基、烷氧羰基、芳磺醯基、丙烯酸、磷酸、膦酸、鹵素、硝基、氰基、羥基、環氧基、矽烷、矽氧烷、醇、苄基、羧酸根、醚、醯胺磺酸根、醚羧酸根、醚磺酸根、酯磺酸根與胺酯；或者 R^1 基團兩者一起形成伸烷基或伸烯基鏈，該鏈係完成 3、4、5、6 或 7 員芳環或脂環，該環視需要地包括一個或多個二價氮、硫、硒、碲或氧原子；以及

R^2 在每次出現時獨立地選擇為相同或不同，且係選自氫、烷基、烯基、芳基、烷醯基、烷硫烷基、烷芳基、芳烷基、胺基、環氧基、矽烷、矽氧烷、醇、苄基、羧酸根、醚、醚羧酸根、醚磺酸根、酯磺酸根與胺酯。

在某些實施例中， R^1 在每次出現時為相同或不同，且係獨立地選自氫、烷基、烯基、烷氧基、環烷基、環烯基、

醇、苄基、羧酸根、醚、鹽胺磺酸根、醚羧酸根、醚磺酸根、酯磺酸根、胺酯、環氧基、矽烷、矽氧烷以及經一個或多個之磺酸、羧酸、丙烯酸、磷酸、膦酸、鹵素、硝基、氰基、羥基、環氧基、矽烷或矽氧烷部分(moieties)所取代的烷基。

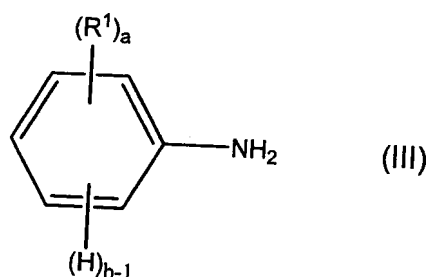
在某些實施例中， R^2 係選自氫、烷基與經一個或多個之磺酸、羧酸、丙烯酸、磷酸、膦酸、鹵素、氰基、羥基、環氧基、矽烷或矽氧烷部分所取代的烷基。

在某些實施例中，該吡咯單體係未經取代且 R^1 與 R^2 兩者皆為氫。未經取代的聚吡咯在本文中係簡寫為「PPy」。

在某些實施例中， R^1 兩者一起形成6或7員脂環，其進一步經基團所取代，該基團係選自烷基、雜烷基、醇、苄基、羧酸根、醚、醚羧酸根、醚磺酸根、酯磺酸根與胺酯。這些基團可改善單體與所得聚合物的溶解度。在某些實施例中， R^1 兩者一起形成6或7員脂環，其進一步經烷基基團所取代。在某些實施例中， R^1 兩者一起形成6或7員脂環，其進一步經具有至少1個碳原子之烷基基團所取代。

在某些實施例中， R^1 兩者一起形成 $^-\text{O}^-(\text{CHY})_m^-\text{O}^-$ ，其中 m 為2或3，且 Y 在每次出現時為相同或不同且係選自氫、烷基、醇、苄基、羧酸根、鹽胺磺酸根、醚、醚羧酸根、醚磺酸根、酯磺酸根與胺酯。在某些實施例中，至少一 Y 基團非為氫。在某些實施例中，至少一 Y 基團為經 F 取代至少一個氫之取代基。在某些實施例中，至少一 Y 基團為全氟化。

在某些實施例中，考慮用以形成該新穎複合分散液中之導電聚合物的苯胺單體係包含下列式 III。



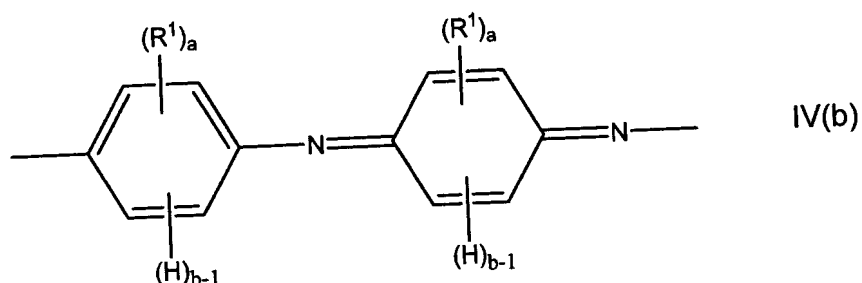
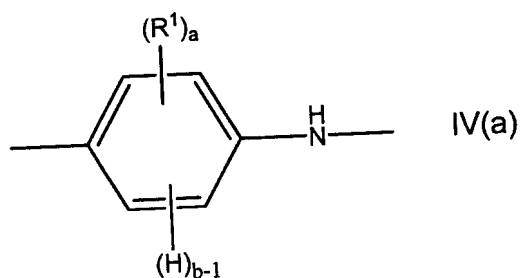
其中：

a 為 0 或由 1 至 4 的整數；

b 為由 1 至 5 的整數，惟 $a + b = 5$ ；以及

R^1 在每次出現時獨立地選擇為相同或不同，且選自氫、烷基、烯基、烷氧基、烷醯基、烷硫基、芳氧基、烷硫烷基、烷芳基、芳烷基、胺基、烷胺基、二烷胺基、芳基、烷亞磺醯基、烷氧烷基、烷磺醯基、芳硫基、芳亞磺醯基、烷氧羰基、芳磺醯基、丙烯酸、磷酸、膦酸、鹵素、硝基、氰基、羥基、環氧基、矽烷、矽氧烷、醇、苄基、羧酸根、醚、醚羧酸根、醯胺磺酸根、醚磺酸根、酯磺酸根與胺酯；或者 R^1 基團兩者一起可形成伸烷基或伸烯基鏈，該鏈係完成 3、4、5、6 或 7 員芳環或脂環，該環選擇性地包括一個或以上之二價氮、硫或氧原子。

在聚合時，該苯胺單體單元可具有下列式 IV(a) 或式 IV(b)，或者該兩式的組合。

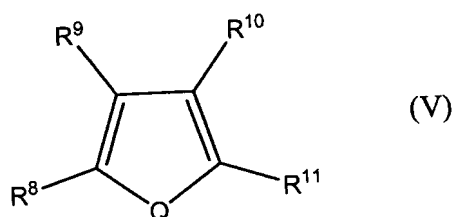


其中 a 、 b 與 R^1 係如上述所定義者。

在某些實施例中，該苯胺單體係未經取代且 $a=0$ 。

在某些實施例中， a 非為 0 且至少一 R^1 為經氟化。在某些實施例中，至少一 R^1 為全氟化。

在某些實施例中，考慮用以形成該新穎複合分散液之導電聚合物的稠合多環雜芳族單體具有兩個或以上之稠合芳環，至少一者為雜芳族。在某些實施例中，該稠合多環雜芳族單體具有式 V：



其中：

Q 為 S、Se、Te 或 NR^6 ；

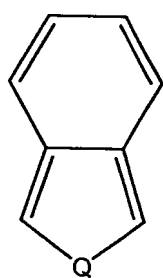
R^6 為氫或烷基；

R^8 、 R^9 、 R^{10} 與 R^{11} 在每次出現時獨立地選擇為相同或不

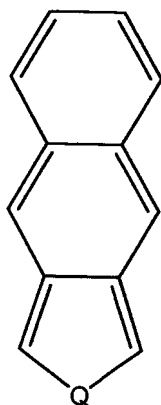
同，且係選自氫、烷基、烯基、烷氧基、烷醯基、烷硫基、芳氧基、烷硫烷基、烷芳基、芳烷基、胺基、烷胺基、二烷胺基、芳基、烷亞磺醯基、烷氧烷基、烷磺醯基、芳硫基、芳亞磺醯基、烷氧羰基、芳磺醯基、丙烯酸、磷酸、磷酸、鹵素、硝基、腈、氰基、羥基、環氧基、矽烷、矽氧烷、醇、苄基、羧酸根、醚、醚羧酸根、醯胺磺酸根、醚磺酸根、酯磺酸根與胺酯；以及

R^8 與 R^9 、 R^9 與 R^{10} 以及 R^{10} 與 R^{11} 中之至少一對一起形成伸烯基鏈，該鏈係完成5或6員芳環，該環可視需要地包括一個或多個之二價氮、硫、硒、碲或氧原子。

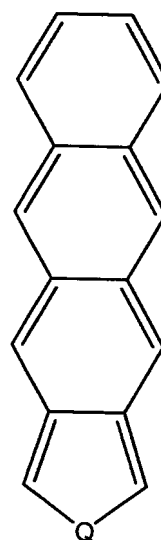
在某些實施例中，該稠合多環雜芳族單體具有式係選自由式V(a)、V(b)、V(c)、V(d)、V(e)、V(f)、V(g)、V(h)、V(i)、V(j)與V(k)所組成之群組：



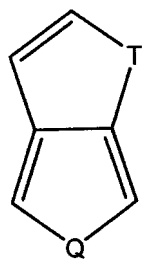
(Va)



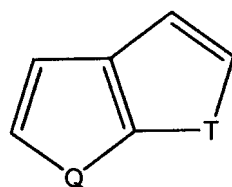
(Vb)



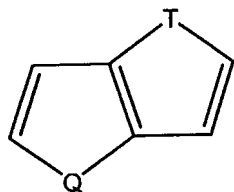
(Vc)



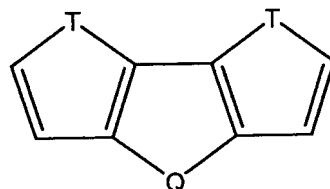
(Vd)



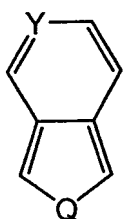
(Ve)



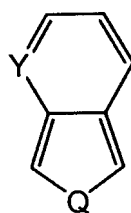
(Vf)



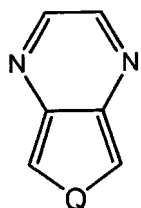
(Vg)



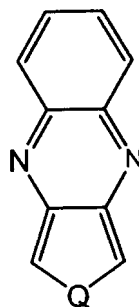
(Vh)



(Vi)



(Vj)



(Vk)

其中：

Q 為 S、Se、Te 或 NH；以及

T 在每次出現時為相同或不同且選自 S、NR⁶、O、
SiR⁶₂、Se、Te 與 PR⁶；

Y 為 N；以及

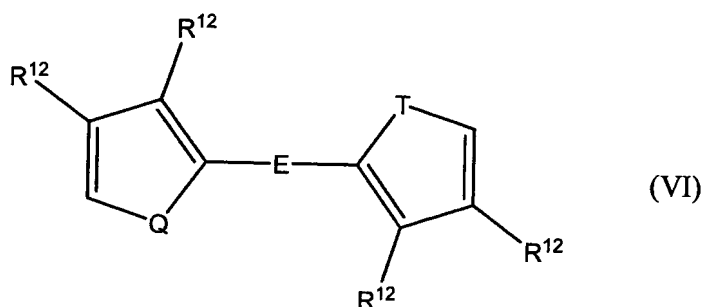
R⁶ 為氫或烷基。

該稠合多環雜芳族單體可進一步經基團所取代，該等基團係選自烷基、雜烷基、醇、苄基、羧酸根、醚、醚羧酸根、醚磺酸根、酯磺酸根與胺酯。在某些實施例中，該等

取代基團為經氟化。在某些實施例中，該等取代基團為全氟化。

在某些實施例中，該稠合多環雜芳族單體係噻吩并(噻吩)(thieno(thiophene))。該類化合物已討論於如 *Macromolecules*, 34, 5746-5747 (2001)；以及 *Macromolecules*, 35, 7281-7286 (2002)。在某些實施例中，該噻吩并(噻吩)係選自噻吩并(2,3-b)噻吩、噻吩并(3,2-b)噻吩與噻吩并(3,4-b)噻吩。在某些實施例中，該噻吩并(噻吩)單體進一步經至少一基團所取代，該基團係選自烷基、雜烷基、醇、苄基、羧酸根、醚、醚羧酸根、醚磺酸根、酯磺酸根與胺酯。在某些實施例中，該等取代基團為經氟化。在某些實施例中，該等取代基團為全氟化。

在某些實施例中，考慮用以形成該新穎複合分散液中之聚合物的多環雜芳族單體係包含下列式 VI：



其中：

Q 為 S、Se、Te 或 NR^6 ；

T 係選自 S、 NR^6 、O、 SiR_2^6 、Se、Te 與 PR^6 ；

E 係選自伸烯基、伸芳基與伸雜芳基；

R^6 為氫或烷基；

R^{12} 在每次出現時為相同或不同，且係選自氫、烷基、烯基、烷氧基、烷醯基、烷硫基、芳氧基、烷硫烷基、烷芳基、芳烷基、胺基、烷胺基、二烷胺基、芳基、烷亞磺醯基、烷氧烷基、烷磺醯基、芳硫基、芳亞磺醯基、烷氧羰基、芳磺醯基、丙烯酸、磷酸、膦酸、鹵素、硝基、腈、氰基、羥基、環氧基、矽烷、矽氧烷、醇、苄基、羧酸根、醚、醚羧酸根、醯胺磺酸根、醚磺酸根、酯磺酸根與胺酯；或者 R^{12} 基團兩者一起可形成伸烷基或伸烯基鏈，該鏈係完成3、4、5、6或7員芳環或脂環，該環可視需要地包括一個或多個之二價氮、硫、硒、碲或氧原子。

在某些實施例中，該導電聚合物為前驅物單體與至少一第二單體之共聚合物。任何類型之第二單體皆可使用，只要其不會對該共聚合物之所欲性質造成不利影響。在某些實施例中，以單體單元的總數為基準，該第二單體包含不超過該聚合物的50%。在某些實施例中，以單體單元的總數為基準，該第二單體包含不超過30%。在某些實施例中，以單體單元的總數為基準，該第二單體包含不超過10%。

第二單體之示範性類型包括但不限於烯基、炔基、伸芳基與伸雜芳基。第二單體之實例包括但不限於萸、噁二唑、噻二唑、苯并噻二唑、伸苯伸乙烯基(phenylenevinylene)、

伸苯伸乙炔基 (phenyleneethynylene)、吡啶、二嗪 (diazines) 與三嗪 (triazines)，所有上述者可進一步經取代。

在某些實施例中，該等共聚合物的製成係先形成具有結構 A-B-C 的中間前驅物單體，其中 A 與 C 代表可為相同或不同之前驅物單體，而 B 代表第二單體。該 A-B-C 中間前驅物單體可使用標準合成有機技術而製備，例如 Yamamoto、Stille、Grignard 金屬置換 (metathesis)、Suzuki 與 Negishi 偶合。該共聚合物而後藉由該中間前驅物單體本身之氧化聚合，或與一個或多個之額外前驅物單體之氧化聚合而形成。

在某些實施例中，該導電聚合物係選自由聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺、聚合性稠合多環雜芳族、其共聚合物以及其組合所組成之群組。

在某些實施例中，該導電聚合物係選自由聚(3,4-伸乙二氧噻吩)、未經取代聚吡咯、未經取代聚苯胺、聚(4-胺基吡啶)、聚(7-胺基吡啶)、聚(噻吩并(2,3-b)噻吩)、聚(噻吩并(3,2-b)噻吩)與聚(噻吩并(3,4-b)噻吩)所組成之群組。

b. 非氟化聚合性酸

任何可摻雜該導電聚合物之非氟化聚合性酸皆可用以製成該新穎複合分散液。在某些實施例中，該非氟化聚合性酸係低於 10% 氟化；在某些實施例中，係低於 1% 氟化。在某些實施例中，該非氟化聚合性酸係不含氟。

將該類酸用於導電聚合物如聚噻吩、聚苯胺與聚吡咯係

所屬技術領域中的習知技術。酸性基團之實例包括但不限於羧酸基團、磺酸基團、磺醯亞胺基團、磷酸基團、膦酸基團與其組合。該等酸性基團可全部為相同，或者該聚合物可具有多於一種類型的酸性基團。

在一實施例中，該酸為非氟化聚合性磺酸。該酸的某些非限定性實例為聚苯乙烯磺酸(「PSSA」)、聚(2-丙烯醯胺-2-甲基-1-丙磺酸)(「PAAMPSA」)與其混合物。

非氟化聚合性酸通常以超過所需的量存在，以抗衡(counterbalance)該導電聚合物的電荷。在某些實施例中，非氟化聚合性酸的酸當量與導電聚合物的莫耳當量之比例在1至5的範圍。

經摻雜導電聚合物在該新穎複合分散液中的量，以該分散液的總重量為基準，通常為至少0.1 wt.%。在某些實施例中，該wt.%為由0.2至5。

由該經摻雜聚合物所製成之薄膜的導電度應至少為0.1 S/cm。

c. 經摻雜導電聚合物的製備

該經摻雜導電聚合物係在水性介質中、於非氟化聚合性酸的存在下，藉由氧化聚合該前驅物單體而形成。該類單體的氧化聚合已為習知技術。可使用的氧化劑如過硫酸鈉或過硫酸鉀。在某些情況下，亦可使用催化劑如硫酸鐵。所得產物為該經摻雜導電聚合物之水性分散液。

某些經摻雜導電聚合物為市售可得。實例包括PEDOT/PSSA，由H.C.Starck以Clevios™(先前已知為

Baytron-P) 之名販售，以及由 Aldrich Chemical 販售之 PPy/PSSA。

3. 高度氟化之酸聚合物

該高度氟化酸之聚合物(「HFAP」)係用以提高由該新穎複合分散液所製成之薄膜的功函數。該 HFAP 可為任何高度氟化之聚合物，且具有帶酸性質子的酸性基團。該酸性基團提供可離子化質子。在某些實施例中，該酸性質子之 pK_a 小於 3。在某些實施例中，該酸性質子之 pK_a 小於 0。在某些實施例中，該酸性質子之 pK_a 小於 -5。該酸性基團係直接附接於該聚合物之主鏈(backbone)，或者其可附接於該聚合物主鏈的側鏈。酸性基團之實例包括但不限於羧酸基團、磺酸基團、磺醯亞胺基團、磷酸基團、膦酸基團與其組合。該等酸性基團可全部為相同，或者該聚合物可具有多於一種類型的酸性基團。在某些實施例中，該等酸性基團係選自由磺酸基團、磺醯胺基團與其組合所組成之群組。

在某些實施例中，該 HFAP 係至少 90% 經氟化；在某些實施例中，係至少 95% 經氟化。在某些實施例中，係全氟化。

在某些實施例中，該 HFAP 為可溶於水。在某些實施例中，該 HFAP 為可分散於水中。在某些實施例中，該 HFAP 為有機溶劑可濕性。

合適之聚合性主鏈實例包括但不限於聚烯烴、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚醯亞胺、聚醯胺、聚芳醯胺

(polyamides)、聚丙烯醯胺、聚苯乙烯與其共聚合物，所有上述者皆為高度氟化；在某些實施例中，係全氟化。

在一實施例中，該酸性基團為磺酸基團或磺醯亞胺基團。磺醯亞胺基團具有下式：



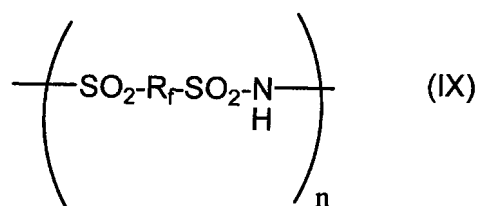
其中R為烷基基團。

在一實施例中，該酸性基團係位於經氟化的側鏈。在一實施例中，該經氟化側鏈係選自烷基基團、烷氧基基團、醯胺基基團、醚基團與其組合，所有上述者皆為全氟化。

在一實施例中，該HFAP具有高度氟化之烯烴主鏈，帶有側接之高度氟化烷基磺酸根、高度氟化醚磺酸根、高度氟化酯磺酸根或高度氟化醚磺醯亞胺基團。在一實施例中，該HFAP為具有全氟-醚-磺酸側鏈之全氟烯烴。在一實施例中，該聚合物為1,1-二氟乙烯(1,1-difluoroethylene)與2-(1,1-二氟-2-(三氟甲基)烯丙氧基)-1,1,2,2-四氟乙磺酸(2-(1,1-difluoro-2-(trifluoromethyl)allyloxy)-1,1,2,2-tetrafluoroethanesulfonic acid)之共聚合物。在一實施例中，該聚合物為乙烯(ethylene)與2-(2-(1,2,2-三氟乙烯基氧基)-1,1,2,3,3,3-六氟丙氧基)-1,1,2,2-四氟乙磺酸之共聚合物。這些共聚合物可製成為相應之磺醯氟聚合物，而後可轉換為該磺酸型態。

在一實施例中，該HFAP為氟化或部分磺化之聚(伸芳醚砜)的同元聚合物或共聚合物。該共聚合物可為嵌段共聚合物。

在一實施例中，該 HFAP 為磺醯亞胺聚合物且具有式 IX：



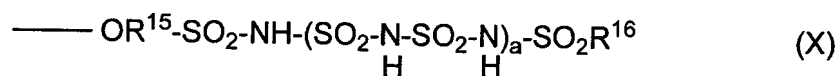
其中：

R_f 係選自高度氟化伸烷基、高度氟化伸雜烷基、高度氟化伸芳基與高度氟化伸雜芳基，其可經一個或多個之醚氧所取代；以及

n 至少為 4。

在式 IX 的一實施例中， R_f 為全氟烷基基團。在一實施例中， R_f 為全氟丁基基團。在一實施例中， R_f 含有醚氧。在一實施例中， n 為大於 10。

在一實施例中，該 HFAP 包含高度氟化聚合物主鏈與具有式 X 之側鏈：



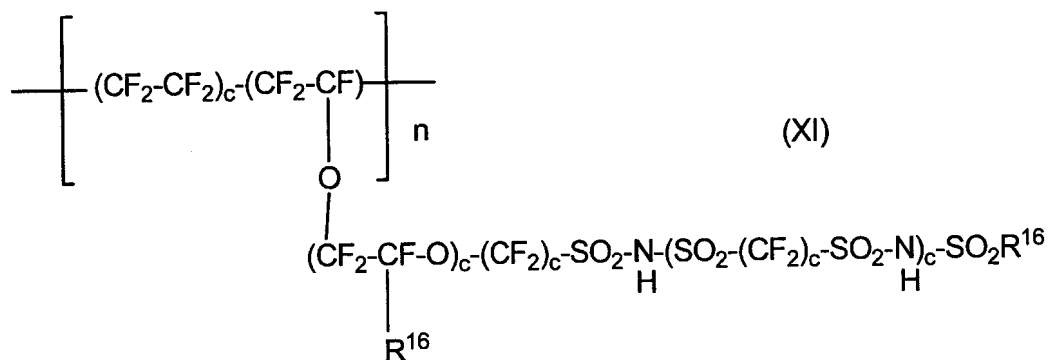
其中：

R^{15} 為高度氟化伸烷基基團或高度氟化伸雜烷基基團；

R^{16} 為高度氟化烷基基團或高度氟化芳基基團；以及

a 為 0 或由 1 至 4 的整數。

在一實施例中，該 HFAP 具有式 XI：



其中：

R^{16} 為高度氟化烷基或高度氟化芳基基團；

c 分別為0或由1至3的整數；以及

n 為至少4。

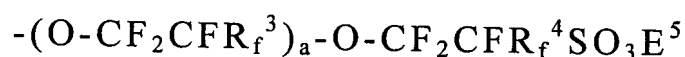
HFAPs的合成已描述於如 A. Feiring et al., J. Fluorine Chemistry 2000, 105, 129-135 ; A. Feiring et al., Macromolecules 2000, 33, 9262-9271 ; D. D. Desmarteau, J. Fluorine Chem. 1995, 72, 203-208 ; A. J. Appleby et al., J. Electrochem. Soc. 1993, 140(1), 109-111 ; 以及 Desmarteau 之美國專利第5,463,005號。

在一實施例中，該HFAP亦包含衍生自至少一個高度氟化乙烯系(ethylenically)不飽和化合物之重複單元。該全氟烯烴包含2至20個碳原子。代表性的全氟烯烴包括但不限於四氟乙烯、六氟丙烯、全氟-(2,2-二甲基-1,3-二氧雜環戊烯)(perfluoro-(2,2-dimethyl-1,3-dioxole))、全氟-(2-亞甲基-4-甲基-1,3-二氧雜環戊烷)(perfluoro-(2-methylene-4-methyl-1,3-dioxolane))、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_t\text{CF}=\text{CF}_2$ ，其中 t 為1或2，且 $\text{R}_f''\text{OCF}=\text{CF}_2$ 其中 R_f'' 為1至約10個碳原子之飽和全氟烷基基團。在一實施例中，該共單體為四氟乙烯。

在一實施例中，該HFAP為膠體形成聚合性酸。如本文中所使用者，術語「膠體形成」係指不溶於水的材料，且當其分散於水性介質中時形成膠體。該膠體形成聚合性酸通常具有約10,000至約4,000,000的分子量範圍。在一實施例中，該聚合性酸具有約100,000至約2,000,000的分子量。膠體粒徑範圍通常在由2奈米(nm)至約140 nm間。在一實施例中，該膠體粒徑為2 nm至約30 nm。可使用任何具有酸性質子之高度氟化膠體形成聚合性材料。

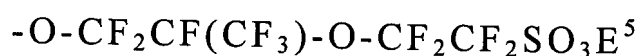
上述的某些聚合物可以非酸型態形成，例如鹽、酯或磺基氟化物。該等聚合物可轉換為酸型態而用以製備導電組成物，如下所述。

在某些實施例中，HFAP包括高度氟化之碳主鏈與側鏈，其由下式所表示



其中 R_f^3 與 R_f^4 獨立地選自F、Cl或具有1至10個碳原子的高度氟化烷基基團， $a=0$ 、1或2，及 E^5 。在某些情況下， E^5 可為陽離子如Li、Na或K，且可轉換為該酸型態。

在某些實施例中，該HFAP可為揭露於美國專利第3,282,875號與美國專利第4,358,545號與4,940,525號中的聚合物。在某些實施例中，該HFAP包含全氟碳主鏈與側鏈，其由下式所表示



其中 E^5 係定義如上。此類HFAPs係揭露於美國專利第3,282,875號且可由四氟乙烯(TFE)與該全氟化乙烯基醚

$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、全氟(3,6-二氧雜-4-甲基-7-辛烯磺醯基氟化物)(PDMOF)的共聚合反應而製成，然後藉由該磺醯基氟化物基團的水解而轉換為磺酸基團，且必要時進行離子交換以將其轉換為所欲的酸型態。該類聚合物之一實例揭露於美國專利第4,358,545號與4,940,525號，其具有側鏈 $-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{E}^5$ ，其中 E^5 係定義如上。此聚合物可由四氟乙烯(TFE)與該全氟化乙烯基醚 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、全氟(3-氧雜-4-戊烯磺醯基氟化物)(POPF)的共聚合反應而製成，然後進行水解與必要時進一步之離子交換。

一種市售可得之HFAP為水性Nafion®分散液，來自E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE)。

在本文所述之新穎複合分散液中，HFAP的酸當量與非氟化摻雜酸的酸當量之比例至少為0.1，且不大於2；在某些實施例中，係不大於1。

在某些實施例中，該HFAP可溶於或分散於該高沸點之溶劑中。

4. 溶劑

該溶劑為相容於水之高沸點有機液體。該溶劑之沸點在常壓下為至少 120°C 。在某些實施例中，該沸點係大於 150°C ；在某些實施例中，該沸點係大於 170°C 。

溶劑之實例包括但不限於乙二醇、二乙二醇、丙二醇、甘油、二甲亞砷、丙二醇單丙基醚、二甲基乙醯胺與N-甲基吡咯啉酮。熟悉該項技術者可判定具有以上性質的合適

溶劑。亦可使用溶劑的混合物。

存在於該新穎複合分散液中的溶劑總量，以該分散液之總重量為基準，通常為由1至30 wt.%。在某些實施例中，為由5至20 wt.%，在某些實施例中，為由2.5至10%。

5. 電絕緣性無機氧化物奈米粒子

該無機氧化物奈米粒子為電絕緣性且具有不大於50 nm的粒徑。該氧化物的導電度在壓粉型態下為小於 1×10^{-10} S/cm。

在某些實施例中，其粒徑不大於20 nm；在某些實施例中，不大於10 nm；在某些實施例中，不大於5 nm。

該氧化物可為單純氧化物或者兩種或以上之氧化物的混合物。該奈米粒子形狀可為如球狀、長條狀、鏈狀、針狀、芯殼奈米粒子或其組合。

電絕緣性無機氧化物之實例包括但不限於氧化矽、氧化鈦、氧化鋯、三氧化鉬、氧化釩、氧化鋁、氧化鋅、氧化鈔、氧化釷、氧化鈹、氧化銅、氧化錫、氧化銻、氧化鉍與類似者。可使用兩種或以上之氧化物奈米粒子的組合。在某些實施例中，該電絕緣性無機氧化物奈米粒子係選自由氧化矽、氧化鈦與其組合所組成之群組。

該氧化物奈米粒子可由所選擇之氧化物與多成分氧化物的蒸發而製成，或者由無機化合物如四氯化矽的氣相水解而製成。其亦可藉由溶膠-凝膠化學法而製備，該法係使用可水解之金屬化合物，特別是不同元素的烷氧化物，且藉由水解與聚縮合反應以形成多成分及多維網路氧化物。

該電絕緣性無機氧化物奈米粒子在該新穎分散液中的重量百分比，以該分散液之總量為基準，為1至20 wt.%的範圍；在某些實施例中，為5至15 wt%。該電絕緣性無機氧化物奈米粒子相對於其他固體加總(經摻雜導電聚合物、HFAP與視需要之添加物)的重量比例為至少1.0；在某些實施例中，為至少1.5。該電絕緣性無機氧化物奈米粒子與導電聚合物的重量比例為1至15的範圍；在某些實施例中，為5至10。

6. 視需要之添加物

在某些實施例中，該新穎分散液進一步包含電半導體性無機氧化物奈米粒子。可添加該半導體性無機氧化物奈米粒子以增加由該分散液所製成之薄膜的導電度。在某些實施例中，該半導體性氧化物的導電度在壓粉型態下為大於 1×10^{-3} S/cm。

電半導體性氧化物之實例包括但不限於銻錫氧化物與銻酸鋅以進一步提高導電度。銻酸鋅可以Celnax®之名得自Nissan Chemical, Inc.，其為氧化鋅與五氧化銻的混合物且具有ZnO/Sb₂O₅配製比例為由0.8至1.2。可使用兩種或以上之半導體性氧化物奈米粒子的組合。

該電半導體性氧化物之存在量，以無機氧化物奈米粒子的總重量為基準，為不大於50重量%。在某些實施例中，為不大於25重量%。

7. 新穎複合分散液與薄膜的製備

在以下討論中，會用單數形來指稱該經摻雜導電聚合

物、HFAP、溶劑、電絕緣性無機氧化物奈米粒子與視需要之添加物。然而，應理解可使用多於一種之任何或全部這些物質。

該新穎複合分散液之製備係先形成該經摻雜導電聚合物，然後以任何順序添加該HFAP、該溶劑、該電絕緣性無機氧化物奈米粒子與視需要之添加物。

該經摻雜導電聚合物通常係在水性介質中、於該非氟化聚合性酸的存在下，藉由氧化聚合該前驅物單體而形成。許多這些材料為市售可得。該HFAP可先溶於或分散於該溶劑或溶劑/水之混合物中。該電絕緣性無機氧化物奈米粒子可類似地分散於水或溶劑/水之混合物中。然後這些混合物可添加至該經摻雜導電聚合物之水性分散液中。該電絕緣性無機氧化物奈米粒子亦可用該HFAP或該經摻雜導電聚合物加以分散。

或者，該電絕緣性無機氧化物奈米粒子可直接以固體的型態添加至該經摻雜導電聚合物分散液中。該溶劑與HFAP可添加至此混合物中。

若存在有視需要之添加物，則可在任何時點添加。該添加物在添加時可為水分散液或溶劑/水混合物，或者其可直接以固體的型態添加。

在某些實施例中，在添加該電絕緣性氧化物奈米粒子以及視需要地添加該添加物之前或之後，係將pH提高。在添加該電絕緣性無機氧化物以及視需要地添加該添加物之前，可藉由用陽離子交換樹脂與/或鹼性樹脂處理而調整

pH。在某些實施例中，藉由添加鹼性水溶液而調整pH。該鹼的陽離子可為但不限於鹼金屬、鹼土金屬、銨與烷基銨。在某些實施例中，鹼金屬係較鹼土金屬陽離子為佳。

在某些實施例中，該新穎複合分散液係主要由以下物質所組成：(i)至少一導電聚合物，其摻雜至少一非氟化聚合性酸；(ii)至少一高度氟化之酸聚合物；(iii)至少一相容於水之高沸點有機溶劑；(iv)電絕緣性無機氧化物奈米粒子；以及(v)水。

在某些實施例中，該新穎複合分散液係主要由以下物質所組成：(i)至少一導電聚合物，其摻雜至少一非氟化聚合性酸；(ii)至少一高度氟化之酸聚合物；(iii)至少一相容於水之高沸點有機溶劑；(iv)電絕緣性無機氧化物奈米粒子；(v)水；以及(vi)電半導體性無機氧化物奈米粒子。

本文中所述之由該新穎複合水性分散液所製成的薄膜，以下稱之為「本文中所述之該新穎薄膜」。該薄膜可用任何液相沉積技術製備，包括連續式與非連續式技術。連續式沉積技術包括但不限於旋轉塗佈、凹版塗布、簾式塗布、浸漬塗布、狹縫模具式塗布、噴灑塗布及連續噴嘴塗布。非連續式沉積技術包括但不限於噴墨印刷、凹版印刷及網版印刷。

然後該薄膜形成為平滑且相對透明。在結合無機氧化物奈米粒子後，該薄膜仍具有導電度大於10 S/cm；在某些實施例中，係大於50 S/cm；在某些實施例中，係大於100 S/cm。

含有高度氟化材料之薄膜通常具有非常低的表面能，且無法用有機溶劑沾濕。但令人驚奇而且不可預期的是，本文中所述之該新穎薄膜係可用有機溶劑沾濕。在某些實施例中，該新穎薄膜可用非極性有機溶劑在小於 50° 的接觸角沾濕。在某些實施例中，該新穎薄膜可用甲苯或對二甲苯在不大於 40° 的接觸角下沾濕；在某些實施例中，係不大於 35° 。在某些實施例中，該新穎薄膜可用苯甲醚在不大於 50° 的接觸角下沾濕；在某些實施例中，係不大於 45° 。量測接觸角的方法係為習知技術。

本文中所述之該新穎薄膜具有高功函數。在某些實施例中，該功函數係大於5.2；在某些實施例中，係大於5.4。樣本為低導電度或對光子輻射敏感時，在決定樣本之功函數上，低強度X-射線光發射光譜儀(LIXPS)已顯示為非常有用的技術，其如Y. Yi, et. al., Journal of Applied Physics 100, 093719 (2006)所述者。相較於紫外光光發射光譜儀(UPS)這種傳統的功函數量測技術，此技術使用非常低強度之x射線(較用於元素分析之XPS中的典型x射線低一個數量級，較UPS中的商業UV源低兩至三個數量級)來避免光輻射(例如充電或光化反應)所導致的假影，而能夠精確量測功函數。

8. 電洞注入層

有機發光二極體(OLEDs)係有機電子裝置，其包括能夠電致發光的有機層。OLEDs可具有下列配置：

陽極/電洞注入層/EL材料/陰極，且在電極間具有額外

層。具有低導電度範圍在 10^{-3} 至 10^{-7} S/cm間的導電聚合物通常使用作為電洞注入層，其直接接觸導電無機氧化物陽極如ITO。然而，該新穎複合分散液之薄膜的導電度係大於10 S/cm，而可兼具作為陽極與電洞注入層之功能。

在本發明的另一實施例中，則提供自複合水性分散液所沉積的電洞注入層。術語「電洞注入層」或「電洞注入材料」意指導電性或半導體性有機材料且可在有機電子裝置內具有一種或多種功能，包括但不限於使其下之層平坦化、電荷傳送與/或電荷注入性質、清除雜質如氧或金屬離子、以及其他利於或可增進該有機電子裝置性能的態樣。術語「層」及術語「薄膜」可互探使用，且係指覆蓋於所欲區域之塗層。該術語不受尺寸限制。該區域可與一整個裝置一樣大或與一特定功能區域(例如實際視覺顯示)一樣小，或者與一單一次像素一樣小。可藉由任何習知沉積技術，包括氣相沉積、液相沉積(連續及非連續式技術)及熱轉移來形成層及薄膜。連續式沉積技術包括但不限於旋轉塗布、凹版塗布、簾式塗布、浸漬塗布、狹縫模具式塗布、噴灑塗布及連續噴嘴塗布。不連續式沉積技術包括但不限於噴墨印刷、凹版印刷及網版印刷。

9. 電子裝置

本文中所述之該新穎薄膜可用於電子裝置，其中該高導電度與高功函數與透明度組合係為該電子裝置所欲者。在某些實施例中，該薄膜係用作為電極。在某些實施例中，該薄膜係用作為透明導電塗層。

有機電子裝置包括但不限於：(1)轉換電能為輻射之裝置(例如發光二極體、發光二極體顯示器、二極體雷射或照明面板)，(2)利用電子程序偵測訊號之裝置(例如光偵測器、光導電池、光敏電阻器、光控開關、光電晶體、光管、紅外線(「IR」)偵測器或生物感測器)，(3)轉換輻射為電能之裝置(例如光伏裝置或太陽能電池)，(4)包括一個或多個電子組件之裝置，該組件包含一個或多個之有機半導體層(例如電晶體或二極體)，(5)電解電容器，或者項目(1)至(5)之裝置的任何組合。

在某些實施例中，本文中所述之該新穎薄膜係可用作為導電聚合物陽極，例如在鈮/ Ta_2O_5 或鋁/ Al_2O_3 電容器中。

在某些實施例中，提供包含至少一個電活性層之電子裝置，該電活性層係位於兩電接觸層間，其中該裝置進一步包括該新穎電洞注入層。術語「電活性」當用於指稱層或材料時，意指呈現電子或電輻射性質的層或材料。電活性層材料可發射輻射，或者在接收輻射時，呈現電子-電洞對之濃度改變。

如圖1所示，裝置100之一個實施例具有陽極層110、電活性層140與陰極層160。圖中亦顯示三個視需要之層：電洞注入層120；電洞傳輸層130；以及電子注入/傳輸層150。

該裝置可包含支架或基板(未顯示)，其可緊鄰於該陽極層110或該陰極層160。最常見的是，該支架係緊鄰於該陽極層110。該支架可為撓性或剛性，有機或無機。支架材

料之實例包括但不限於玻璃、陶瓷、金屬與塑膠薄膜。

該陽極層 110 相較於該陰極層 160，為對於注入電洞為更有效之電極。因此，該陽極相較於該陰極具有較高之功函數。如本文中所述之此發明的該新穎薄膜特別適合作為該陽極層，因為其具有高導電度與高功函數。在某些實施例中，該新穎薄膜具有導電度為 100 S/cm 或更高。在某些實施例中，其具有導電度為 200 S/cm 或更高。該薄膜係使用對於熟悉該項技術者係為習知的不同技術來沉積。典型沉積技術包括液相沉積(連續與非連續式技術)與熱轉移。

在某些實施例中，本文中所述之該新穎薄膜係單獨用作為陽極而無視需要之電洞注入層 120。在此實施例中，此發明之該新穎薄膜兼具陽極層與電洞注入層的功能。

在某些實施例中，本文中所述之該新穎薄膜在雙層或多層之陽極中係用作為頂層。其他陽極層可包括含有金屬、混合金屬、合金、金屬氧化物或混合氧化物之材料。合適材料包括第 2 族元素(亦即 Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra)、第 11 族元素、第 4、5 與 6 族元素以及第 8 至 10 族過渡元素之混合氧化物。若該陽極層 110 需為具光穿透性，則可使用第 12、13 與 14 族元素之混合氧化物。如本文中所用者，術語「混合氧化物」係指具有兩種或以上之不同陽離子的氧化物，該陽離子係選自第 2 族元素或第 12、13 或 14 族元素。合適材料之實例包括但不限於銦錫氧化物(「ITO」)、銦鋅氧化物(「IZO」)、鋁錫氧化物(「ATO」)、鋁鋅氧化物(「AZO」)、鋅錫氧化物(「ZTO」)、金、銀、銅與鎳。

在某些實施例中，該混合氧化物層係經圖型化。該圖型可依需要加以變化。該層可藉由使用非連續式沉積技術來形成圖型。或者，該層可施用為全面層(亦稱作包覆沉積)，隨後使用如經圖型化光阻層及濕式化學或乾式蝕刻技術加以圖型化。亦可使用其他該領域中所習知的圖型化方法。

視需要之電洞注入層120可緊鄰於該陽極層110。術語「電洞注入層」或「電洞注入材料」意指導電或半導體性材料，具有導電度範圍通常在 10^{-3} 至 10^{-7} S/cm間，但較高導電度可用於某些裝置幾何。該電洞注入層在有機電子裝置中可具有一種或多種功能，包括但不限於其下之層的平坦化、電荷傳輸與/或電荷注入性質、清除雜質如氧或金屬離子、以及其他有利於或可增進有機電子裝置效能的態樣。

在某些實施例中，該電洞注入層120包含本文中所述之該新穎薄膜，其導電度為 10^{-3} S/cm或更低。

在某些實施例中，視需要之電洞傳輸層130係存在於陽極層110與電活性層140間。在某些實施例中，視需要之電洞傳輸層係存在於電洞注入層與120與電活性層140間。用於電洞傳輸層之電洞傳輸材料實例已總結於如下列文獻：Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Vol. 18, p. 837-860, 1996, by Y. Wang。電洞傳輸小分子及聚合物兩者皆可使用。一般使用的電洞傳輸分子包括但不限於：4,4',4"-參(N,N-二苯基-胺基)-三苯基胺

(TDATA)；4,4',4''-參(N-3-甲基苯基-N-苯基-胺基)-三苯基胺(MTDATA)；N,N'-二苯基-N,N'-雙(3-甲基苯基)-[1,1'-聯苯基]-4,4'-二胺(TPD)；4,4'-雙(咔唑-9-基)聯苯(CBP)；1,3-雙(咔唑-9-基)苯(mCP)；1,1-雙[(二-4-甲基苯基胺基)苯基]環己烷(TAPC)；N,N'-雙(4-甲基苯基)-N,N'-雙(4-乙基苯基)-[1,1'-(3,3'-二甲基)聯苯基]-4,4'-二胺(ETPD)；肆-(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-伸苯基二胺(PDA)； α -苯基-4-N,N-二苯基胺基苯乙烯(TPS)；對(二乙基胺基)苯甲醛二苯基脒(DEH)；三苯基胺(TPA)；雙[4-(N,N-二乙基胺基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷(MPMP)；1-苯基-3-[對-(二乙基胺基)苯乙烯基]-5-[對-(二乙基胺基)苯基]吡唑啉(PPR或DEASP)；1,2-反-雙(9H-咔唑-9-基)環丁烷(DCZB)；N,N,N',N'-肆(4-甲基苯基)-(1,1'-聯苯基)-4,4'-二胺(TTB)；N,N'-雙(萘-1-基)-N,N'-雙-(苯基)聯苯胺(α -NPB)；以及紫質(porphyrinic)化合物如銅酞菁。一般使用的電洞傳輸聚合物包括但不限於聚乙烯咔唑(polyvinylcarbazole)、(苯基甲基)聚矽烷((phenylmethyl)polysilane)、聚(二氧基噻吩)、聚苯胺以及聚吡咯。藉由將像上述那些的電洞傳輸分子摻雜至如聚苯乙烯及聚碳酸酯之聚合物中，亦可能獲得電洞傳輸聚合物。在某些情況下，係使用三芳基胺聚合物，特別是三芳基胺-第共聚合物。在某些情況下，該聚合物與共聚物為可交聯的。可交聯的電洞傳輸聚合物可見諸如美國公開第2005-0184287號專利申請案與公開之PCT申請案第WO 2005/052027號。在某些實施例中，該電洞傳

輸層係摻雜 p 型摻雜物，如四氟四氰對醌二甲烷 (tetrafluorotetracyanoquinodimethane) 與芘 -3,4,9,10- 四羧酸 -3,4,9,10- 二酐 (perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic-3,4,9,10-dianhydride)。

取決於該裝置的應用，該電活性層 140 可藉由外加電壓激發而為發光層 (例如在發光二極體或發光電化學電池中)，在有或無外加偏壓的情況下，回應輻射能量且產生信號之材料層 (例如在光偵測器中)。在一實施例中，該電活性材料為有機電致發光 (「EL」) 材料。任何 EL 材料皆可使用於該裝置中，包括但不限於小分子有機螢光化合物、螢光與磷光金屬錯合物、共軛聚合物與其混合物。螢光化合物之實例包括但不侷限於卞 (chrysenes)、芘、芘、紅螢烯、香豆素、蔥、噻二唑、其衍生物及其混合物。金屬錯合物之實例包括但不限於金屬螯合𪔐辛 (oxinoid) 化合物，如參 (8-羥基喹啉) 鋁 (tris(8-hydroxyquinolato)aluminum, Alq3)；環金屬化 (cyclometalated) 銦與鉑電致發光化合物，例如 Petrov et al. 之美國專利第 6,670,645 號和公開之 PCT 申請案第 WO 03/063555 及 WO 2004/016710 號所揭露之銦與苯基吡啶、苯基喹啉或苯基嘧啶配位基之錯合物，以及例如在公開之 PCT 申請案第 WO 03/008424、WO 03/091688 及 WO 03/040257 號所述之有機金屬錯合物以及上述物質之混合物。在某些情況下，該小分子螢光或有機金屬材料係與主體材料沉積作為摻雜物，以增進加工與/或電子性質。共軛聚合物之實例包括但不限於聚(伸苯基

伸乙烯)(poly(phenylenevinylenes))、聚萘(polyfluorenes)、聚(螺二萘)(poly(spirobifluorenes))、聚噻吩、聚(對伸苯)、其共聚物以及其混合物。

視需要之層 150 可兼具有助於電子注入/傳輸兩者之作用，且亦可作為圍阻層以於層界面預防淬滅反應(quenching reactions)。更具體地，層 150 可促進電子移動率與降低淬滅反應的可能性，因為層 140 若與 160 直接接觸則可能發生淬滅反應。可用於該選擇性電子傳輸層 150 之電子傳輸材料實例包括金屬螯合羧辛化合物，包括金屬氧喹啉(quinolate)衍生物如參(8-羥基喹啉)鋁(AlQ)、雙(2-甲基-8-喹啉)(對-苯基酚)鋁(bis(2-methyl-8-quinolinolato)(p-phenylphenolato)aluminum, BAlq)、肆-(8-羥基喹啉)鈦(HfQ)與肆-(8-羥基喹啉)鋇(ZrQ)；以及唑化合物如 2-(4-聯苯基)-5-(4-三級丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)、3-(4-聯苯基)-4-苯基-5-(4-三級丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ)與 1,3,5-三(苯基-2-苯并咪唑)苯(TPBI)；喹噁啉衍生物如 2,3-雙(4-氟苯基)喹噁啉；啡啉如 4,7-二苯基-1,10-啡啉(DPA)與 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-啡啉(DDPA)；以及其混合物。在某些實施例中，該電子傳輸層進一步包含 n 型摻雜物。n 型摻雜物之實例包括但不限於 Cs 或其他鹼金屬。

該陰極層 160 為對於注入電子或負電荷載體特別有效之電極。該陰極層 160 可為任何金屬或非金屬，而具有較該第一電接觸層(在此情況中為該陽極層 110)為低之功函數。該陰極 160 為對於注入電子或負電荷載體特別有效之電

極。該陰極可以是任何具有比該陽極低之功函數的金屬或非金屬。用於該陰極的材料可選自第1族的鹼金屬(例如Li、Cs)、第2族(鹼土)金屬、第12族金屬，包括稀土元素與鑰族元素以及銅族元素。可使用像鋁、銦、鈣、鋇、釷及鎂以及其組合之材料。可將含Li有機金屬化合物、LiF、Li₂O、含Cs有機金屬化合物、CsF、Cs₂O與Cs₂CO₃沉積在該有機層與該陰極層間，以降低工作電壓。此層可稱之為電子注入層。

該陰極160通常由化學或物理氣相沉積方法而形成。在某些實施例中，該陰極層可加以圖型化，如參照上述該陽極層110所討論者。

該裝置中之其他層在考慮該等層所能發揮之功能的情況下，可用任何已知有用於該等層之任何材料製成。

在某些實施例中，封裝層(未顯示)係沉積於該接觸層160上，以預防不欲之成分(例如水與氧氣)進入該裝置100。該等成分對於有機層140可造成有害之影響。在一實施例中，該封裝層為障壁層或薄膜。在一實施例中，該封裝層為玻璃蓋。

雖未描繪出，但應理解該裝置100可包括額外之層。可使用為該技術領域所習知之其他層或不同層。此外，任何該上述層可包括兩種或以上之次層或可形成層合結構。或者，某些或全部陽極層110、該電洞注入層120、該電洞傳輸層130、該電子傳輸層150、陰極層160與其他層可為經處理的，特別是經表面處理的，以增加電荷載體傳輸效率

或該裝置之其他物理性能。各成分層之材料選擇較佳為藉由平衡下述目標而決定，即在考量裝置操作壽命下提供高裝置效能、生產時間與複雜度因素以及其他為熟悉該項技術領域者所理解之考量。應理解的是對於該項技術領域中具有通常知識者而言，決定最適成分、成分配置與組成性質為常規工作。

在一實施例中，該等不同層具有下列厚度範圍：陽極110，500至5000 Å，在一實施例中，1000至2000 Å；視需要之電洞注入層120，50至2000 Å，在一實施例中，200至1000 Å；視需要之電洞傳輸層130，50至2000 Å，在一實施例中，100至1000 Å；電活性層140，10至2000 Å，在一實施例中，100至1000 Å；視需要之電子傳輸層150，50至2000 Å，在一實施例中，100至1000 Å；陰極160，200至10000 Å，在一實施例中，300至5000 Å。各層之相對厚度可影響電子-電洞複合區之位置，以及因而影響該裝置之發射光譜。因此，應選擇該電子傳輸層之厚度，以使該電子-電洞複合區係位在該發光層中。所欲之層厚度比例取決於所用之材料的確切性質。

在操作中，來自合適之電力供應器(未顯示)之電壓係外加至裝置100。電流因而通過裝置100之層。電子進入該有機聚合物層而釋放光子。在某些稱作主動矩陣OLED顯示器之OLEDs中，光活性有機薄膜之個別沉積可由電流通過而加以激發，導致個別像素的光發射。在某些稱作被動矩陣OLED顯示器之OLEDs中，光活性有機薄膜之沉積可由

電接觸層之行與列而加以激發

儘管類似或等效於本文所述者之方法及材料可用於實施或測試本發明，但適當之方法及材料描述如下。本文中所提及之所有公開案、專利申請案、專利及其他參考文獻以引用的方式全文併入本文中。在發生衝突的情況下，以包括定義在內之本說明書為準。此外，該等材料、方法與實例僅係說明性質，而非意欲為限制拘束。

應理解，揭示上述與下述之不同實施例內容(為清楚說明起見)中之本發明的某些特徵，也可加以組合而提供於單一實施例中。相反地，本發明為簡潔起見，許多特徵敘述於同一實施例中，亦可分別提供或提供於任何次組合中。此外，範圍內描述的相關數值包括所述範圍內的各個及每個值。

實例

量測功函數的一般程序：

在旋轉塗布各個描述於比較例與實例中之樣本前，首先將1 cm×1 cm之ITO以水與異丙醇清潔而後以UV-臭氧處理5分鐘。將三滴各個分散液樣本施用於各ITO基板上，而後在旋轉塗布機上於0.8秒內加速至4,000 rpm，且維持此速度一分鐘。經塗布之樣本而後在空氣中於140℃烘烤7分鐘。樣本在空氣中冷卻後，將樣本以一次一個的方式置入低強度X-射線光發射光譜儀(LIXPS)的腔室中。將該樣本固定於鈦樣本托座上且在層流通風櫥(通空氣)中。藉由歐姆計針探在該樣本托座上之該樣品的表面(在角落上)以確

認電接觸。然後該樣本&托座在該腔室鎖定負載(loadlock)的情況下由常壓減壓至UHV。將該樣本移動至分析室，該分析室具有具有基礎壓力約 2×10^{-11} Torr，以及工作壓力約 1×10^{-10} 至 2×10^{-10} Torr。

本申請案中所實施的LIXPS實驗係在一市售可得之整合式超高真空表面分析系統(SEPCS, Berlin, Germany)中進行，且使用具有Mg陽極(Mg K α , 1253.6 eV，發射槍至樣本距離約6 cm)之XR50 X-射線源在3 W(全功率為200 W)下操作。

量測電阻與計算導電度的一般程序：

將一滴之各個分散液散布於3"×1"顯微鏡玻片上，且覆蓋該玻片的2/3區域。將多餘液體移至該玻片之邊緣且用拭紙吸除。在確認已形成平滑均勻之液體層後，將該玻片置於平面上以在室溫進行初步之乾燥。然後將該玻片置於加熱板且在180°C保持10分鐘。全部操作皆在空氣中進行。將含有該薄膜之玻片從該加熱板上移去，且用剃刀片將該薄膜修整為長條體。該條體之寬度範圍在0.2 cm至0.7 cm間，且長度為約3 cm。然後將銀膏以垂直於該條體長邊的方式塗抹以形成四個電極。兩個內側平行電極之間距為約0.3至0.5 cm，且連接至Keithley 616型靜電計以量測電壓，此時Keithley 225型電流源供應已知電流至其他兩個平行電極上。在室溫記錄一系列所得之相應電流/電壓數據，以觀察是否符合歐姆定律。所有在實例與比較例中的樣本皆符合歐姆定律，其對於相應電流/電壓數據提供大

致相同的電阻。一旦量測完成，使用輪廓儀量測兩內側電極間之區域的厚度。因為電阻、厚度、兩內側電極之間距以及該薄膜條體之寬度皆為已知，則導電度即可計算出來。導電度單位係以S/cm(每公分之國際電導單位)表示。

量測接觸角的一般程序：

將製備於實例中之數滴各組成物液體置放於3"×2"顯微鏡玻片上以覆蓋其表面的三分之二。該液體在空氣中乾燥以形成平滑薄膜，而後在空氣中於120℃烘烤10分鐘。將一滴對二甲苯或苯甲醚滴至該薄膜上。將該液體與該薄膜表面的接觸情況擷取至顯示螢幕，且使用軟體程式以決定該接觸角。

量測奈米粒子粒徑的一般程序：

使用基於動態光散射技術之Microtrac Nanoprac儀器，在不同濃度下量測分散於液體中之奈米粒子。該粒徑係以體積分布的累積%加以歸納。

比較例 A

此比較例說明導電聚合物之性質，該聚合物係摻雜非氟化聚合性酸。

Baytron-P PH500為PEDOT-PSSA之分散液，其係來自H. C. Starck GmbH (Leverkusen, Germany)。PEDOT/PSSA為摻雜有聚苯乙烯磺酸(非氟化聚合性酸)之聚(3,4-伸乙基-二氧基噻吩)的縮寫。根據產品目錄，PEDOT與Baytron-P之PSSA的重量比例為1:2.5。重量分析顯示Baytron-P含有1.0%(w/w)水。將一小滴Baytron-P PH500製成薄膜以量測

導電度，其係測出為0.85 S/cm。因為該導電聚合物不具有氟化成分，該表面非常容易用甲苯沾濕。測得該功函數為5.14 eV。

比較例B

此比較例說明導電聚合物之性質，該聚合物係摻雜非氟化聚合性酸聚合物且結合高度氟化酸聚合物。

在此比較例中，該經摻雜導電聚合物為 Baytron-P PH500，如比較例A中所述者。該HFAP為一四氟乙烯(TFE)與全氟-3,6-二氧雜-4-甲基-7-辛烯磺酸(PSEPVE)之共聚合物，稱為對(TFE-PSEPVE)。用於混摻之該對(TFE-PSEPVE)為水性膠態分散液，其酸當量(EW)為1000。該EW係指每一個磺酸基團之聚合物重量克數。對(TFE-PSEPVE)於水中之25% (w/w)分散液係使用類似於美國專利第6,150,426號之實例1, Part 2的程序製成，除了溫度為約270°C以外。將該分散液以水稀釋以形成10.93% (w/w)分散液以供進一步使用。

將0.7146 g的對(TFE-PSEPVE)分散液添加至10.0037 g的 Baytron-P pH500中。所得分散液混合物為均勻且沒有分離的跡象。該混合物含有0.93%(w/w)之PEDOT-PSSA，0.73%(w/w)之對(TFE-PSEPVE)，其中對(TFE-PSEPVE)與PSSA間之酸當量比例為0.2。本文中所用之「當量比例」，意指對(TFE-PSEPVE)聚合物的酸當量數目與PSSA的酸當量數目之比例。將該PEDOT-PSSA/對(TFE-PSEPVE)分散液數滴製成薄膜。測得該功函數為5.85 eV，且在室溫測得

該導電度為 0.1 S/cm。與對二甲苯之接觸角為 51 度，與苯甲醚為 61 度。與這兩個有機溶劑之接觸角均相當高，表示其表面無法用這兩個溶劑沾濕。置放於該薄膜表面上的一滴甲苯會四處滾動而不散開，即顯示其表面亦無法用甲苯沾濕。相較於比較例 1 所示之導電度，其導電度仍為甚低，表示添加對 (TFE-PSEPVE) 僅提高功函數，但未增加導電度或使其表面具可沾濕性。

實例 1

本實例說明一種導電聚合物之水性分散液的性質，該導電聚合物摻雜非氟化聚合性酸、高度氟化之酸聚合物、電絕緣性無機氧化物奈米粒子以及相容於水之高沸點有機溶劑。

將製備於比較例 B 中之 5.3584 g 的 PEDOT-PSSA/對 (TFE-PSEPVE) 添加 0.7737 g 的 21.2% (w/w) 在乙二醇(「EG」)中之二氧化矽。該在乙二醇中之二氧化矽係以 EG-ST 之名由位在 Houston, Texas 之 Nissan Chemical Company 販售。乙二醇在常壓的沸點為 $\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。該 PEDOT-PSSA/對 (TFE-PSEPVE)/二氧化矽/EG 分散液含有 4.07% (w/w) 之總固體，其中 1.40% (w/w) 為二氧化矽而其餘 2.67% (w/w) 為 PEDOT-PSSA/對 (TFE-PSEPVE)。二氧化矽對於總固體之 wt.% 為 34.4%。該分散液亦含有 9.94% (w/w) 的乙二醇。EG 沸點為 197.3°C 且可以任何比例溶於水中。

將數滴該 PEDOT-PSSA/對 (TFE-PSEPVE)/二氧化矽/EG 分散液製成薄膜，且測得其功函數為 5.68 eV。對於 OLED

應用中作為電洞注入層而言，該功函數仍為相當高。測得該薄膜之導電度為117 S/cm，此較比較例B中之薄膜約高出四個數量級。與對二甲苯之接觸角由51°下降至24°，而與苯甲醚則由61°下降至41°。接觸角明顯降低，代表薄膜表面在添加二氧化矽奈米粒子後，可用這兩個有機溶劑沾濕。

表1顯示在乙二醇中之二氧化矽分散液於三種濃度的粒徑。其在累積50%體積分布的情況下具有粒徑為約3.9奈米，表示二氧化矽有50%體積為粒徑在3.9 nm或以下。

表1.粒徑分布

樣本ID	操作#	5%	16%	50%	84%	95%
EG-ST (21.2%之二氧化矽)	操作1	3.310	3.500	4.000	4.650	5.150
	操作2	3.300	3.470	3.920	4.460	4.860
	操作3	3.270	3.410	3.770	4.210	4.430
	平均	3.293	3.460	3.897	4.440	4.813
EG-ST (10.6%之二氧化矽)	操作1	3.270	3.410	3.790	4.260	4.530
	操作2	3.260	3.390	3.720	4.140	4.360
	操作3	3.260	3.380	3.700	4.120	4.340
	平均	3.263	3.393	3.737	4.173	4.410
EG-ST (5.3%之二氧化矽)	操作1	3.270	3.410	3.780	4.270	4.560
	操作2	3.270	3.420	3.800	4.280	4.590
	操作3	3.270	3.410	3.780	4.260	4.550
	平均	3.270	3.413	3.787	4.270	4.567

比較例 C

此比較例說明一種導電聚合物之水性分散液的性質，該

導電聚合物摻雜非氟化聚合性酸、高度氟化之酸聚合物以及相容於水之高沸點有機溶劑。

將 0.1493 g 之乙二醇添加至 1.4372 g 之 PEDOT-PSSA/對 (TFE-PSEPVE) 分散液中，該分散液為比較例 B 中所製備者。其形成均勻分散液，其中含有 0.84% (w/w) 之 PEDOT-PSSA、0.66% (w/w) 之對 (TFE-PSEPVE) 以及 9.41% (w/w) 之乙二醇。將一滴甲苯置放於膜表面。甲苯僅會四處滾動而不散開，顯示其表面無法用非極性有機溶劑沾濕。此結果清楚說明實例 1 中所呈現之可濕性且非由乙二醇所造成，而是二氧化矽的奈米粒子。

比較例 D

此比較例說明一種導電聚合物之水性分散液的性質，該導電聚合物摻雜非氟化聚合性酸，且混摻高度氟化之酸聚合物。

將比較例 B 中所述的 1.4631 g 之該對 (TFE-PSEPVE) 分散液添加至 10.0160 g 之 Baytron-P pH500 中。所得分散液混合物為均勻且沒有分離的跡象。該混合物含有 0.89% (w/w) 之 PEDOT-PSSA、1.39% (w/w) 之對 (TFE-PSEPVE)，其中對 (TFE-PSEPVE) 與 PSSA 間之酸當量比例為 0.41。將數滴該 PEDOT-PSSA/對 (TFE-PSEPVE) 分散液製成薄膜。測得其功函數為 5.98 eV，且在室溫測得導電度為 0.2 S/cm。此外，其與對二甲苯之接觸角為 50°，與苯甲醚為 58°。與這兩個有機溶劑之接觸角均相當高，表示其表面無法用這兩個溶劑沾濕。置放於該薄膜表面上的一滴甲苯會四處滾動

而不散開，即顯示其表面亦無法用甲苯沾濕。相較於比較例A所示之導電度，其導電度仍為甚低，表示添加對(TFE-PSEPVE)僅提高功函數，但未使其表面具可沾濕性。

實例2

本實例說明一種導電聚合物之水性分散液的性質，該導電聚合物摻雜非氟化聚合性酸、高度氟化之酸聚合物、電絕緣性無機氧化物奈米粒子以及相容於水之高沸點有機溶劑。

將製備於比較例D中的5.7313 g之PEDOT-PSSA/對(TFE-PSEPVE)添加1.1016 g的21.2% (w/w)在乙二醇中之二氧化矽。該在乙二醇中之二氧化矽係以EG-ST之名由位在Houston, Texas之Nissan Chemical Company販售。該PEDOT-PSSA/對(TFE-PSEPVE)/二氧化矽分散液含有5.33% (w/w)之總固體，其中3.42% (w/w)為二氧化矽而其餘1.91% (w/w)為PEDOT-PSSA/對(TFE-PSEPVE)。二氧化矽對於總固體之wt.%為64.2%。該分散液亦含有12.7% (w/w)的乙二醇。

將數滴該PEDOT-PSSA/對(TFE-PSEPVE)/二氧化矽/EG分散液製成薄膜，且測得其功函數為5.75 eV，相較於比較例D中所製成之薄膜，其功函數在含有二氧化矽的情況下僅下降0.23 eV。對於OLED應用中作為電洞注入層而言，該功函數仍為相當高。測得該薄膜之導電度為100.3 S/cm，其較比較例D中所製成之薄膜高出約四個數量級，而比較例D中係無乙二醇，其為用以提高導電度之高沸點

有機液體。與對二甲苯之接觸角由 50° 下降至 29° ，而與苯甲醚則由 58° 下降至 43° 。接觸角明顯降低，代表薄膜表面在添加二氧化矽奈米粒子後，可用這兩個有機溶劑沾濕。

所有實例的歸納結果係示於下表2。

表2.性質歸納

實例	二氧化矽 wt%	酸 當量 比例	EG wt. %	導電度 S/cm	Wf EV	可濕性		
						甲苯	對二甲苯	苯甲醚
比較例A	無	--	無	0.85	5.14	沾濕	沾濕	
比較例B	無	0.2	無	0.1	5.85		CA= 51°	CA= 61°
比較例C	無	0.2	9.41			不沾濕		
比較例D	無	0.41	無	0.2	5.98		CA= 50°	CA= 58°
實例1	34.4	0.2	9.94	117	5.68		CA= 24°	CA= 41°
實例2	64.2	0.41	12.7	100.3	5.75		CA= 29°	CA= 43°

二氧化矽 wt% 係基於總固體；酸當量比例為對 (TFE-PSEPVE) 與 PSSA 的酸當量比例；EG wt% 係基於分散液總重量；Cond. 為導電度；Wf 為功函數；CA 為接觸角。

應留意的是，且非上文一般性描述或實例中所述之動作都是必要的，特定動作之一部分可能且非需要的，且除了所描述之動作外，可進一步執行一或多個其他動作。此外，所列動作之次序不必然是執行該等步驟之次序。

在上述說明中，已描述關於特定實施例之概念。然而，該項技藝之一般技術人士中之一理解在不脫離下面申請專利範圍所述之本發明的範疇下可進行各種修訂和變更。因此，應將本說明書與圖示視為說明性而非限制性之觀念，

且意欲將所有這類修改涵括於本發明之範疇中。

前文已針對特定實施例之效益、其他優點及問題解決方案加以闡述。然而，不可將效益、優點、問題解決方案以及任何可使這些效益、優點或問題解決方案更為突顯的特徵解讀為是任何或所有專利申請範圍之關鍵、必需或必要特徵。

應當理解為了清楚說明起見，本文所述之各實施例內容中的某些特徵，亦可以組合之方式於一單獨實施例中加以提供。相反地，簡潔起見，本文所述許多特徵於同一實施例中，其亦可分別提供或提供於任何次組合中。

本文中所指定之不同範圍的數值使用係以近似值的方式描述，猶如所述範圍中的最小值與最大值皆加上「約」之用字表示。在此種表示方式下，略高或略低於所述範圍之變化皆可用以實質上達成如同範圍內數值的相同結果。且，這些範圍之揭露意欲成為一連續範圍，其包括最小與最大平均值間的各個數值，各個數值包括當一些具有某值之成分與其他不同值之成分混合時所產生的分數值。再者，當揭露較寬與較窄的範圍時，本發明之規劃包含使某一範圍之最小值配合另一範圍之最大值，且反之亦然。

【圖式簡單說明】

隨附的圖式係以範例的方式圖解本發明，且非作為限制。

圖1係為一有機電子裝置的示意圖。

熟悉該項技術者可理解圖式中的物件用於使說明簡單明

白，且不必然依原尺寸繪製。例如，該等圖式中之某些物件的尺寸相對於其他物件可能有所放大，以有助於對實施例的瞭解。

【主要元件符號說明】

100	裝置
110	陽極層
120	電洞注入層
130	電洞傳輸層
140	電活性層
150	電子注入/傳輸層
160	陰極層

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 99112652

※ 申請日： 99.4.21

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

導電聚合物組成物與由該組成物所製成的薄膜

ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITIONS AND
FILMS MADE THEREFROM

二、中文發明摘要：

本發明涉及導電聚合物組成物，以及其在電子裝置中的使用。該組成物為水性分散液，其包括：(i)至少一導電聚合物，其摻雜非氟化聚合性酸；(ii)至少一高度氟化之酸聚合物；(iii)至少一相容於水之高沸點有機溶劑；以及(iv)電絕緣性無機氧化物奈米粒子。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to electrically conductive polymer compositions, and their use in electronic devices. The compositions are an aqueous dispersion including: (i) at least one electrically conductive polymer doped with a non-fluorinated polymeric acid; (ii) at least one highly-fluorinated acid polymer; (iii) at least one water-compatible high-boiling organic solvent; and (iv) electrically insulative inorganic oxide nanoparticles.

七、申請專利範圍：

1. 一種水性分散液，其包含：
 - (i) 至少一導電聚合物，其摻雜一非氟化聚合性酸；
 - (ii) 至少一高度氟化之酸聚合物；
 - (iii) 至少一相容於水之高沸點有機溶劑，以及
 - (iv) 電絕緣性無機氧化物奈米粒子。
2. 如申請專利範圍第1項所述之分散液，其中該導電聚合物係選自由聚噻吩、聚(硒吩)、聚(碲吩)、聚吡咯、聚苯胺、多環芳族聚合物、其共聚合物以及其組合所組成之群組。
3. 如申請專利範圍第2項所述之分散液，其中該導電聚合物係選自由一聚苯胺、一聚噻吩、一聚吡咯、一聚合性稠合多環雜芳族、其共聚合物以及其組合所組成之群組。
4. 如申請專利範圍第1項所述之分散液，其中該導電聚合物係選自由未經取代聚苯胺、聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)、未經取代聚吡咯、聚(4-胺基吡咯)、聚(7-胺基吡咯)、聚(噻吩并(2,3-b)噻吩)、聚(噻吩并(3,2-b)噻吩)以及聚(噻吩并(3,4-b)噻吩)所組成之群組。
5. 如申請專利範圍第1項所述之分散液，其中該高度氟化之酸聚合物為至少90%氟化。
6. 如申請專利範圍第1項所述之分散液，其中該高度氟化之酸聚合物係選自一磺酸以及一磺鹽亞胺。
7. 如申請專利範圍第1項所述之分散液，其中該高度氟化

之酸聚合物為一具有全氟-醚-磺酸側鏈之全氟烯烴。

8. 如申請專利範圍第1項所述之分散液，其中該高度氟化之酸聚合物係選自由1,1-二氟乙烯與2-(1,1-二氟-2-(三氟甲基)烯丙氧基)-1,1,2,2-四氟乙磺酸之一共聚合物以及乙烯與2-(2-(1,2,2-三氟乙氧基)-1,1,2,3,3,3-六氟丙氧基)-1,1,2,2-四氟乙磺酸之共一聚合物所組成之群組。
9. 如申請專利範圍第1項所述之分散液，其中該高度氟化之酸聚合物係選自四氟乙烯與全氟(3,6-二氧雜-4-甲基-7-辛烯磺酸)之一共聚合物以及四氟乙烯與全氟(3-氧雜-4-戊烯磺酸)之一共聚合物所組成之群組。
10. 如申請專利範圍第1項所述之分散液，其中該高度氟化之酸聚合物與該非氟化聚合性酸之酸當量比例為不大於1。
11. 如申請專利範圍第1項所述之分散液，其中該溶劑沸點在常壓為大於120°C。
12. 如申請專利範圍第1項所述之分散液，其中該溶劑之存在量，以該分散液之總重量為基準，為由1至30 wt.%。
13. 如申請專利範圍第1項所述之分散液，其中該溶劑係選自由乙二醇、丙二醇、二乙二醇、甘油、二甲亞碲、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮以及其混合物所組成之群組。
14. 如申請專利範圍第1項所述之分散液，其中該電絕緣性無機氧化物奈米粒子具有不大於50 nm的粒徑。
15. 如申請專利範圍第1項所述之分散液，其中該電絕緣性

無機氧化物係選自由氧化矽、氧化鈦、氧化鋯、三氧化鉬、氧化鈮、氧化鋁、氧化鋅、氧化釷、氧化釷、氧化鈾、氧化銅、氧化錫、氧化銻、氧化鉍以及其組合所組成之群組。

16. 如申請專利範圍第1項所述之分散液，其中該電絕緣性無機氧化物係選自由氧化矽、氧化鈦與其組合所組成之群組。
17. 如申請專利範圍第1項所述之分散液，其中該電絕緣性無機氧化物奈米粒子之存在量，以該分散液之總重量為基準，為由1至20 wt.%。
18. 如申請專利範圍第1項所述之分散液，其中該電絕緣性無機氧化物奈米粒子與導電聚合物之重量比例為1至15的範圍。
19. 如申請專利範圍第1項所述之分散液，其進一步包含半導體性無機氧化物奈米粒子。
20. 如申請專利範圍第19項所述之分散液，其中該半導體性氧化物係選自由銻錫氧化物、銻酸鋅以及其組合所組成之群組。
21. 一種由申請專利範圍第1項所述之分散液所製成的薄膜。
22. 如申請專利範圍第21項所述之薄膜，其具有導電度為至少100 S/cm。
23. 如申請專利範圍第21項所述之薄膜，其具有功函數為大於5.2 eV。

24. 如申請專利範圍第21項所述之薄膜，其功函數為大於5.4 eV。
25. 一種電子裝置，其包含由申請專利範圍第1項所述之分散液所製成之至少一層。
26. 如申請專利範圍第25項所述之裝置，其中該層為一電洞注入層。
27. 如申請專利範圍第25項所述之裝置，其中該層為一陽極。
28. 如申請專利範圍第25項所述之裝置，其中該層為一陰極位於一鈮/ Ta_2O_5 電容器或一鋁/ Al_2O_3 電容器中。
29. 如申請專利範圍第28項所述之裝置，其中該陰極層係沉積在一選自由 Ta_2O_5 與 Al_2O_3 所組成之群組的層上。

八、圖式：

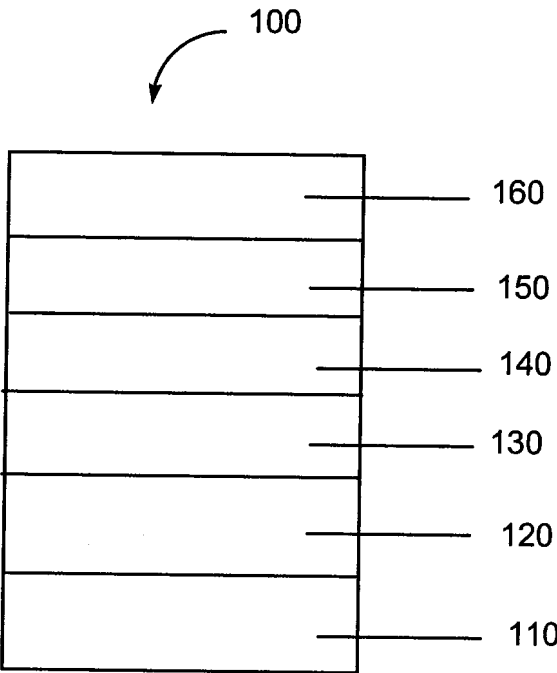


圖 1

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100	裝置
110	陽極層
120	電洞注入層
130	電洞傳輸層
140	電活性層
150	電子注入/傳輸層
160	陰極層

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)