



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1777648 B

(45) 授权公告日 2011.06.08

(21) 申请号 200480010798.2

(22) 申请日 2004.04.22

(30) 优先权数据

60/464,370 2003.04.22 US

10/669,494 2003.09.24 US

10/802,704 2004.03.17 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2005.10.21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/012564 2004.04.22

(87) PCT申请的公布数据

W02004/094501 EN 2004.11.04

(73) 专利权人 E. I. 内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 C·H·修 Y·曹 S·H·金

D·D·莱克洛克斯 H·李

C·D·麦克弗森 C·张

H·斯库拉森

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 朱黎明

(51) Int. Cl.

C08L 65/00(2006.01)

C08G 61/00(2006.01)

C08G 61/12(2006.01)

H01L 51/00(2006.01)

H01L 51/30(2006.01)

(56) 对比文件

US 6391481 B1, 2002.05.21, 参见说明书第 1-2 栏; 实施例 1-2

说明书第 3 栏第 59 行-第 62 行

说明书第 3 栏第 46 行-第 52 行.

审查员 李丽

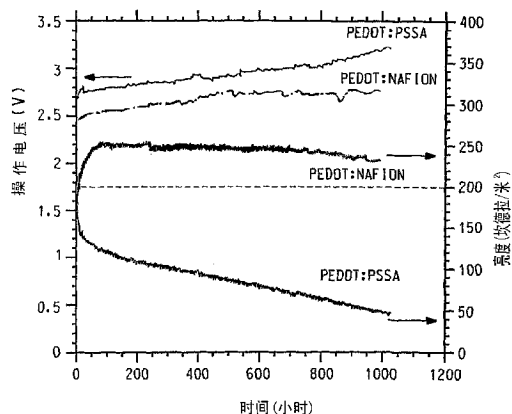
权利要求书 2 页 说明书 26 页 附图 15 页

(54) 发明名称

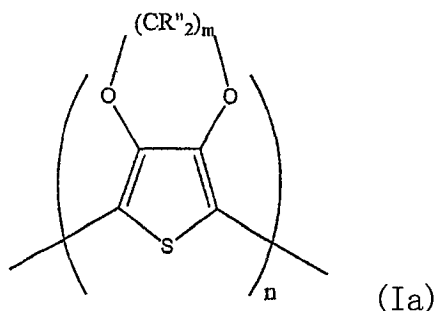
由聚合物酸性胶体制备的水分散性聚噻吩

(57) 摘要

提供了组合物, 该组合物包含具有式 I(a) 或式 I(b) 的均聚物或共聚物的聚噻吩和至少一种形成胶体的聚合物酸的水分散体。还提供了制备所述组合物并将其用于有机电子器件的方法。



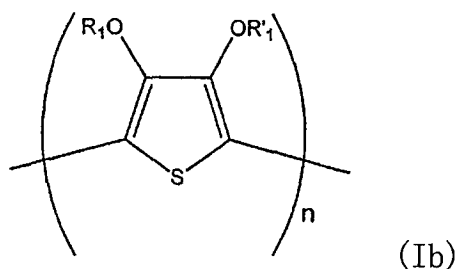
1. 一种组合物,该组合物包含至少一种聚噻吩和至少一种形成胶体的氟化的聚合物磺酸的水分散体,所述水分散体的 pH 值为 3-4.95,所述聚噻吩具有式 I(a) 或式 I(b):



式中:

R'' 各自存在时是相同或不同的,并选自氢、烷基、杂烷基、链烯基、杂链烯基、醇、酰氨基磺酸根、苯甲基、羧酸根、醚、醚羧酸根、醚磺酸根、磺酸根和氨基甲酸酯,条件是至少一个 R'' 不是氢,

m 是 2 或 3, 和
n 至少为 4 ;或



式中:

R₁' 和 R₁ 独立地选自氢或烷基, 或

R₁' 和 R₁ 一起形成具有 1 至 4 个碳原子的亚烷基链, 它可任选地被具有 1 至 12 个碳原子的烷基或芳基取代, 或形成 1,2-亚环己基, 和
n 至少为 4。

2. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,所述水分散体的 pH 为 3-4。

3. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,所述聚合物磺酸是全氟化的。

4. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,还包含一种附加材料,该附加材料选自聚合物、形成胶体的聚合物酸、染料、碳纳米管、金属纳米丝、金属纳米颗粒、碳纳米颗粒、碳纤维、碳颗粒、石墨纤维、石墨颗粒、涂料助剂、有机导电油墨、有机导电糊料、无机导电油墨、无机导电糊料、电荷输运材料、半导体无机氧化物纳米颗粒、绝缘无机氧化物纳米颗粒、压电纳米颗粒、热电纳米颗粒、铁电氧化物纳米颗粒、光电导氧化物纳米颗粒、分散剂、交联剂及其组合中的至少一种。

5. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,还包含至少一种助分散液。

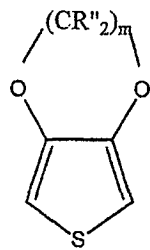
6. 如权利要求 5 所述的组合物,其特征在于,所述助分散液选自醚、环醚、醇、醇醚、酮、腈、硫醚、亚砷、酰胺、胺、羧酸及其组合。

7. 如权利要求 5 所述的组合物,其特征在于,所述助分散液是选自正丙醇、异丙醇、甲醇、丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、二甲基乙酰胺、n-甲基吡啶、1,4-二噁烷、四氢呋喃、四氢吡

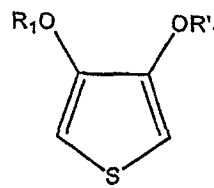
喃、4-甲基-1,3-二噁烷、4-苯基-1,3-二噁烷、1,3-二氧戊环、2-甲基-1,3-二氧戊环、1,3-二噁烷、2,5-二甲氧基四氢呋喃、2,5-二甲氧基-2,5-二氢呋喃、1-甲基吡咯烷、1-甲基-2-吡咯烷酮、二甲亚砷及其组合中的至少一种。

8. 如权利要求4所述的组合物,其特征在于,所述聚合物选自压电聚合物、热电聚合物、铁电氧化物聚合物和光电导聚合物。

9. 一种生产至少一种聚噻吩的水分散体的方法,所述水分散体的pH为3-4.95,该方法包括使至少一种噻吩单体在至少一种形成胶体的氟化的聚合物磺酸、一种氧化剂和一种催化剂的存在下聚合,其中,所述噻吩单体具有式II(a)或II(b):



(IIa)



(IIb)

式中:

R''各自存在时是相同或不同的,并选自氢、烷基、杂烷基、链烯基、杂链烯基、醇、酰氨基磺酸根、苯甲基、羧酸根、醚、醚羧酸根、醚磺酸根和氨基甲酸酯,条件是至少一个R''不是氢, m是2或3;

R₁'和R₁独立地选自氢或烷基,或

R₁和R₁'一起形成具有1至4个碳原子的亚烷基链,它可任选地被具有1至12个碳原子的烷基或芳基取代,或形成1,2-亚环己基。

由聚合物酸性胶体制备的水分散性聚噻吩

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请是 2003 年 9 月 24 日提交的序列号为 10/669494 的申请的后续部分,并要求 2003 年 4 月 22 日提交的美国临时申请 60/464370 的优先权。

[0003] 发明领域

[0004] 本发明涉及噻吩导电聚合物的水分散体,其中导电聚合物是在聚合物酸胶体存在下合成的。

[0005] 发明背景

[0006] 导电聚合物已经用于各种有机电子器件,包括在研制电致发光 (“EL”) 器件中用于发光显示器。关于 EL 器件,如包含导电聚合物的有机发光二极管 (OLED),该器件通常具有下述构造:

[0007] 阳极 / 缓冲层 / EL 材料 / 阴极

[0008] 阳极一般是透明的、并具有向 EL 材料注入空穴的能力的任何材料,例如,如铟 / 锡氧化物 (ITO)。阳极任选地载在玻璃或基片上。EL 材料包括荧光染料、荧光和磷光金属配合物、共轭聚合物或其混合物。阴极一般是任何具有向 EL 材料注入电子能力的材料 (例如,如 Ca 或 Ba)。

[0009] 缓冲层一般是导电聚合物,它便于将空穴从阳极注入 EL 材料层中。缓冲层也可称为“空穴注入”层、空穴输运层,或称为双层阳极的部分。作为缓冲层的典型的导电聚合物包括聚苯胺和聚二氧噻吩 (polydioxothiophene),如聚 (3,4-亚乙基二氧噻吩) (PEDT)。这些材料可通过在水溶性聚合物酸,如聚 (苯乙烯磺酸) (PSS) 存在下在水溶液中聚合苯胺或二氧噻吩单体制备,如题目为“聚噻吩分散体、其生产和用途”的美国专利 5,300,575 所述。一种公知的 PEDT/PSS 材料是 Baytron[®]-P,购自 H. C. Starck, GmbH (莱沃库森,德国)。

[0010] 用水溶性聚合物磺酸合成的导电聚合物的水分散体具有不良的低 pH 水平。该低 pH 水平可促使含有该缓冲层的 EL 器件应力寿命降低,并促使器件内部的腐蚀。因此,需要制备具有改进性能的组合物和层。

[0011] 当施加低电压时具有承载大电流能力的导电聚合物,也具有作为电子器件电极的效用,如薄膜场效应晶体管。在该晶体管中,对电子和 / 或空穴电荷载流子具有高迁移率的有机半导体薄膜,被放在源极和漏极之间。门极置于半导体聚合物层的对面。为可用于电极应用,导电聚合物和分散或溶解导电聚合物的液体必须与半导体聚合物和半导体聚合物的溶剂相容,以避免导电聚合物或半导体聚合物的再溶解。由导电聚合物制成的电极电导率应高于 10 西门子 / 厘米 (其中西门子是欧姆的倒数)。然而,由聚合物酸制备的导电聚噻吩提供的电导率一般在 $\sim 10^{-3}$ 西门子 / 厘米或更低的范围。为了增加电导率,可在聚合物中加入导电添加剂。然而,该添加剂的存在可有害地影响导电聚噻吩的加工性。因此,需要改进的导电聚噻吩。

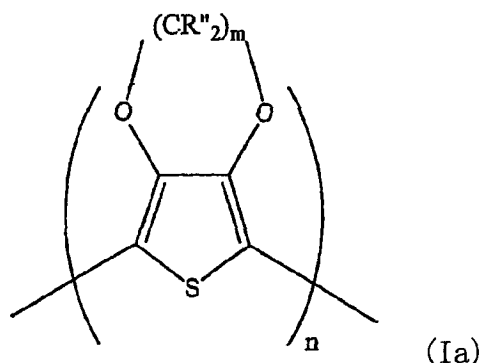
[0012] 发明概述

[0013] 本文提供了一种新组合物,该新组合物包含至少一种聚噻吩和至少一种形成胶体的聚合物酸水分散体,所述聚噻吩具有式 I(a) 或式 I(b):

[0014] 其中

[0015] 关于式 I(a) :

[0016]



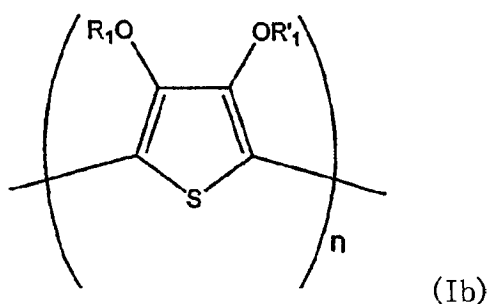
[0017] R'' 各自存在时是相同或不同的,并选自氢、烷基、杂烷基、链烯基、杂链烯基、醇、酰氨基磺酸根、苯甲基、羧酸根、醚、醚羧酸根、醚磺酸根和氨基甲酸酯,条件是至少一个 R'' 不是氢。

[0018] m 是 2 或 3, 和

[0019] n 至少约为 4 ;

[0020] 关于式 I(b) :

[0021]



[0022] R₁' 和 R₁ 独立地选自氢或烷基, 或

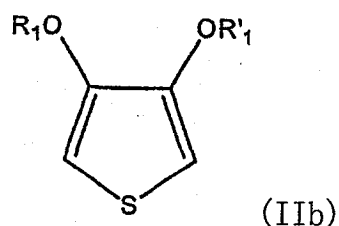
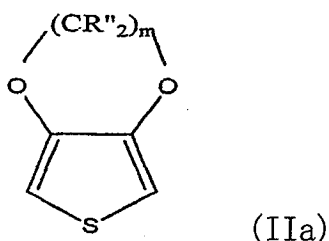
[0023] R₁' 和 R₁ 一起形成具有 1 至 4 个碳原子的亚烷基链, 它可任选地被具有 1 至 12 个碳原子的烷基或芳基取代, 或形成 1,2-亚环己基, 和

[0024] n 至少约为 4。

[0025] 在另一实施方式中, 提供了合成至少一种聚噻吩和至少一种形成胶体的聚合物酸的水分散体的方法, 聚噻吩具有含式 I(a) 或式 I(b) 中的至少一种。一种生产聚噻吩和至少一种形成胶体的聚合物酸的水分散体的方法包括 :

[0026] (a) 提供水和至少一种噻吩单体的均一水性混合物, 所述噻吩具有式 II(a) 或 II(b) :

[0027]



[0028] 其中 R'' 、 R'_1 和 R_1 以及 m 的定义如上；

[0029] (b) 提供一种形成胶体的聚合物酸的水分散体；

[0030] (c) 将噻吩混合物与形成胶体的聚合物酸的水分散体混合，和

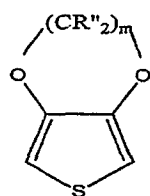
[0031] (d) 在混合步骤 (c) 之前或之后，将一种氧化剂和一种催化剂，以任意顺序与形成胶体的聚合物酸的水分散体混合。

[0032] 在另一实施方式中，提供了新组合物，该组合物包含至少一种聚噻吩，至少一种形成胶体的聚合物酸和至少一种助分散液体，其中聚噻吩如前所述，具有式 I(a) 或式 I(b)。

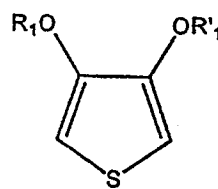
[0033] 在另一实施方式中，提供了包含至少一层的电子器件，该至少一层包含该新组合物。

[0034] 在一个较好实例中，本文提供一种生产至少一种聚噻吩的水分散体的方法，所述水分散体的 pH 为 3-4.95，该方法包括使至少一种噻吩单体在至少一种形成胶体的氟化的聚合物磺酸、一种氧化剂和一种催化剂的存在下聚合，其中，所述噻吩单体具有式 II(a) 或 II(b)：

[0035]



(IIa)



(IIb)

[0036] 式中：

[0037] R'' 各自存在时是相同或不同的，并选自氢、烷基、杂烷基、链烯基、杂链烯基、醇、酰氨基磺酸根、苯甲基、羧酸根、醚、醚羧酸根、醚磺酸根和氨基甲酸酯，条件是至少一个 R'' 不是氢，

[0038] m 是 2 或 3；

[0039] R'_1 和 R_1 独立地选自氢或烷基，或

[0040] R_1 和 R'_1 一起形成具有 1 至 4 个碳原子的亚烷基链，它可任选地被具有 1 至 12 个碳原子的烷基或芳基取代，或形成 1,2-亚环己基。

[0041] 前面总的描述和后面的详述都只是示例和解释性的，并不限制由所附权利要求限定的本发明。

[0042] 附图简要说明

[0043] 本发明通过实施例的方式进行说明，并不受附图限制。

[0044] 图 1 是包含缓冲层的电子器件的截面图，该缓冲层含有所述新组合物的一种实施方式。

[0045] 图 2 是薄膜场效应晶体管的截面图，该晶体管含有一种包含所述新组合物的电极。

[0046] 图 3 说明聚噻吩 / FSA 胶态水分散体®膜的电导率随聚合反应中氧化剂与单体比例而变化的情况。

[0047] 图 4 说明聚噻吩 / FSA 胶态水分散体®膜的电导率随聚合反应中 FSA 与单体比例而变化的情况。

[0048] 图 5 说明含有发射绿光的聚合物的 OLED 器件的运行寿命。

[0049] 图 6 说明含有发射红光的聚合物的 OLED 器件的运行寿命。

[0050] 图 7 说明含有发射蓝光的聚合物的 OLED 器件的运行寿命。

[0051] 图 8(a) 至图 8(d) 说明 PEDT/PSSA 缓冲层的 pH 值对 OLED 器件性能的影响。

[0052] 图 9(a) 至图 9(c) 说明聚噻吩 /FSA 胶态水分散体缓冲层的 pH 值对 OLED 器件性能的影响。

[0053] 图 10 说明当浸入聚噻吩 /FSA 胶态水分散体体系或 PEDT/PSSA 分散体中时,ITO 厚度的变化。

[0054] 图 11 说明器件亮度和电压与时间的关系。

[0055] 发明详述

[0056] 在一个实施方式中,提供了组合物,该组合物包含至少一种具有式 I(a) 或式 I(b) 的聚噻吩和至少一种形成胶体的聚合物酸的水分散体。

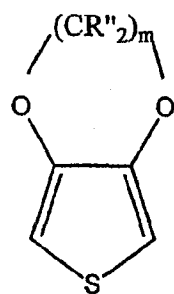
[0057] 至少一种聚噻吩和至少一种形成胶体的聚合物酸的新水分散体,可由至少一种具有式 II(a) 或式 II(b) 的噻吩单体在形成胶体的聚合物酸存在下化学聚合而制备,所述水分散体包含至少一种具有式 I(a) 或式 I(b) 的聚噻吩。

[0058] 另外发现在制备具有式 II(a) 或式 II(b) 的聚噻吩水分散体中使用非水溶性聚合物酸会产生一种具有优质电导率能的组合物。在一个实施方式中,新组合物的水分散体包含稳定于水相介质且使用前的长时间内不会形成分散相的导电微粒。在一个实施方式中,包含该新组合物的层一旦在电子器件制作中干燥成薄膜或层就不会重分散了。

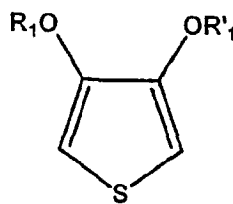
[0059] 根据该新组合物的一个实施方式,该组合物包含一连续水相,其中分散了至少一种聚噻吩和至少一种形成胶体的聚合物酸。

[0060] 预期用于该新组合物的聚噻吩是由至少一种具有下式 II(a) 或式 II(b) 的单体形成均聚物或共聚物而制得,其中:

[0061]



(IIa)



(IIb)

[0062] R'' 各自存在时是相同或不同的,并选自氢、烷基、杂烷基、链烯基、杂烯基、醇、酰氨基磺酸根、苯甲基、羧酸根、醚、醚羧酸根、醚磺酸根、磺酸根和氨基甲酸酯,条件是至少一个 R'' 不是氢。

[0063] R₁' 和 R₁ 独立地选自氢或烷基,或

[0064] R₁ 和 R₁' 一起形成具有 1 至 4 个碳原子的亚烷基链,它可任选地被具有 1 至 12 个碳原子的烷基或芳基取代,或形成 1,2-亚环己基。

[0065] 该新组合物的噻吩具有相同的如上所述的通用结构,其中 R₁ 和 R₁' 取代“OR₁”和“OR₁'”取代基。

[0066] 该新组合物的聚噻吩可以是均聚物,或也可以是两种或多种噻吩单体的共聚物。聚噻吩和形成胶体的聚合物酸的水分散体可包含一种或一种以上的聚噻吩聚合物和一种

或一种以上的形成胶体的聚合物酸。

[0067] 本文使用的术语“分散体”指一种包含微粒悬浮体的连续液体介质。“连续介质”包含水性液体。这里使用的“水性”指含有大量水,在一个实施方式中至少约 40 重量%是水的液体。本文使用的术语“胶体”指悬浮在该连续介质中的微粒,所述微粒具有纳米级的粒度。本文使用的术语“形成胶体”指当分散在水溶液中形成微粒的物质,即“形成胶体”的聚合物酸是不溶于水的。

[0068] 本文使用的术语“助分散液”指一种在室温下是液体并且与水溶混的物质。本文使用的术语“溶混”指助分散液(在对各具体助分散液所述的浓度下)能与水混合形成基本上均匀地溶液。

[0069] 本文使用的术语“层”或“薄膜”指覆盖所需区域的涂层。该区域可以大至整个器件或小至具体功能区域如实际的可见显示,或小至一个亚像素(sub-pixel)。薄膜可通过任何常规淀积技术形成,包括气相淀积和液体淀积。典型的液体淀积技术包括,但不限于,连续淀积技术,如旋涂、凹版式涂布、幕式淋涂、浸涂、狭缝模头涂布、喷涂布和连续喷嘴涂布;不连续淀积技术如喷墨印刷、凹版印刷和丝网印刷。

[0070] 本文使用的术语“烷基”指衍生自脂肪烃的一类基团,包括未取代或取代的直链、支链、环状基团。术语“杂烷基”意指一种烷基,该烷基中的一个或多个碳原子已被其它原子取代,如氮、氧、硫等。术语“亚烷基”指具有两个连接点的烷基。

[0071] 本文使用的术语“链烯基”指衍生自脂肪烃的、具有至少一个碳-碳双键的基团,包括未取代或取代的直链、支链、环状基团。术语“杂链烯基”意指一种链烯基,该链烯基中的一个或多个碳原子被其它原子取代,如氮、氧、硫等。术语“亚链烯基”指具有两个连接点的链烯基。

[0072] 下面给出了本文使用的取代基术语所指的结构式:

[0073] “醇” $-R^3-OH$

[0074] 酰氨基磺酸根 $-R^3-C(O)N(R^6)R^4-SO_3Z$

[0075] “苯甲基” $-CH_2-C_6H_5$

[0076] “羧酸根” $-R^3-C(O)O-Z$

[0077] “醚” $-R^3-O-R^5$

[0078] “醚羧酸根” $-R^3-O-R^4-C(O)O-Z$

[0079] “醚磺酸根” $-R^3-O-R^4-SO_3Z$

[0080] “磺酸根” $-R^3-SO_3Z$

[0081] “氨基甲酸酯” $-R^3-O-C(O)O-N(R^6)_2$

[0082] 其中所有“R”基各自存在时,都是相同或不同的,和

[0083] R^3- 是单键或亚烷基

[0084] R^4- 是亚烷基

[0085] R^5- 是烷基

[0086] R^6- 是氢或烷基

[0087] Z 是氢、碱金属、碱土金属、 $N(R^5)_4$ 或 R^5 。

[0088] 任一上述基团可进一步取代或不取代,任何基团可含有取代一个或多个氢的氟,包括全氟化基团。

[0089] 本文使用的术语“包含”、“包括”、“含有”、“具有”或它们的任何其它变化形式,用来包括非排他性的包括。例如,一种包含一系列组成部分的工艺、方法、制品或器件不必限制为仅含那些组成部分,而可以包括其他未明确列出的组成部分或该工艺、方法、制品或器件所固有的组成部分。另外,除非明确指出,“或”指包括性或而非排他性或。例如,条件 A 或 B 满足下面的任一陈述:A 是真(或存在)则 B 是假(或不存在),A 是假(或不存在)则 B 是真(或存在),和 A 和 B 都是真(或存在)。

[0090] 也用“一个”来描述本发明的组成部分和组分。这只是为了方便和给出本发明的大体意思。此描述应被视为包括一个或至少一个,并且单数也包括复数除非它明显具有其它意思。

[0091] 在一个实施方式中,聚噻吩具有式 I(a),其中 m 是 2,一个 R”是多于 5 个碳原子的烷基,所有其它 R”是氢。

[0092] 在式 I(a) 的一个实施方式中,至少一个 R”基含有至少一个氟取代基。

[0093] 在式 I(a) 的一个实施方式中,噻吩上稠合脂环的 R”取代基应改善单体的水溶性并在聚合物酸胶体存在下促进聚合。在另一实施方式中,得到的聚噻吩/胶体聚合物酸组合物具有减小的粒度和分散稳定性。

[0094] 在一个实施方式中,聚噻吩是聚[(磺酸-亚丙基-醚-亚甲基-3,4-二氧亚乙基)噻吩]。在一个实施方式中,聚噻吩是聚[(丙基-醚-亚乙基-3,4-二氧亚乙基)噻吩]。

[0095] 在一个实施方式中,聚噻吩具有式 I(b),其中 R₁ 和 R₁' 一起形成具有 1-4 个碳原子的亚烷基链。在另一实施方式中,聚二氧噻吩是聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)。

[0096] 预期在新组合物中使用的形成胶体的聚合物酸是非水溶性的,当分散至水介质中时形成胶体。聚合物酸一般的分子量范围是约 10,000 至约 4,000,000。

[0097] 在一个实施方式中,该聚合物酸的分子量范围是约 100,000 至约 2,000,000。聚合物酸胶体粒度一般在 2 纳米(nm)到约 140 纳米范围内。在一个实施方式中,该胶体粒度为 2 纳米(nm)到约 30 纳米。

[0098] 分散于水时形成胶体的任何聚合物酸都适用于制备该新组合物。在一个实施方式中,形成胶体的聚合物酸包含至少一种选自聚合物磺酸、聚合物磷酸、聚合物膦酸、聚合物羧酸、聚合物丙烯酸和其混合物的聚合物酸。在另一实施方式中,聚合物磺酸是氟化的。在另一实施方式中,形成胶体的聚合物磺酸是全氟化的。在另一实施方式中,形成胶体的聚合物磺酸包含全氟化烯烃磺酸。

[0099] 在另一实施方式中,形成胶体的聚合物酸包含高度氟化的磺酸聚合物(“FSA 聚合物”)。“高度氟化”指聚合物中卤素和氢原子总数的至少约 50%是氟原子,在一个实施方式中至少约 75%,在另一实施方式中至少约 90%是氟原子。在一个实施方式中,聚合物是全氟化的。术语“磺酸根官能团”或指磺酸基或指磺酸基盐,在一个实施方式中为碱金属或铵盐。该官能团由式 -SO₃X 表示,其中 X 是阳离子,也称为“抗衡离子”。X 可以是 H、Li、Na、K 或 N(R₁)(R₂)(R₃)(R₄),R₁、R₂、R₃、R₄ 相同或不同,它们在一个实施方式中是 H、CH₃ 或 C₂H₅。在另一实施方式中,X 是 H,在这种情况下,该聚合物被称为“酸形式”。X 也可以是多化合价的,用如 Ca⁺⁺ 和 Al⁺⁺⁺ 这样的离子表示。本领域技术人员清楚,在通常以 Mn⁺ 表示的多价抗衡离子的情况下,每个抗衡离子的磺酸根官能团的数量等于化合价“n”。

[0100] 在一个实施方式中，FSA 聚合物包含带有连接到主链上的重复侧链的聚合物主链，该侧链带有阳离子交换基团。聚合物包括均聚物或两个或更多单体的共聚物。共聚物一般由非官能单体和带有阳离子交换基团或其前体的第二单体形成，所述前体如磺酰氟基(-SO₂F)，它后来可水解为磺酸根官能团。例如，可以使用第一氟化乙烯基单体与具有磺酰氟基(-SO₂F)的第二氟化乙烯基单体的共聚物。可能的第一单体包括四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯、氟乙烯、偏二氟乙烯、三氟乙烯、三氟氯乙烯、全氟(烷基乙烯基醚)和其组合。TFE 是优选的第一单体。

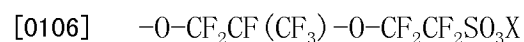
[0101] 在其它实施方式中，一个其它单体包括具有磺酸根官能团或前体基团的氟化乙烯基醚，它可为聚合物提供所需的侧链。如果需要，包括乙烯、丙烯和 R-CH=CH₂ 在内的附加单体可以引入这些聚合物中，上式中的 R 是 1 至 10 个碳原子的全氟化烷基。该聚合物可以是本文说明的无规共聚物类型，它是在尽可能将共聚单体的相对浓度保持不变情况下聚合制备的共聚物，这样单体单元在聚合物链上的分布是按照它们的相对浓度和相对活性。也可使用在聚合过程中变化的单体相对浓度制备的低无规共聚物。也可以使用一类称为嵌段共聚物，如欧洲专利申请 1026152A1 公开的聚合物。

[0102] 在一个实施方式中，在该新组合物中使用的 FSA 聚合物包括高度氟化的、在一个实施方式中全氟化的碳主链和由下式表示的侧链：



[0104] 其中 R_f 和 R'_f 独立地选自 F、Cl 或具有 1 至 10 个碳原子的全氟化烷基，a = 0、1 或 2，X 是 H、Li、Na、K 或 N(R₁)(R₂)(R₃)(R₄)，R₁、R₂、R₃、R₄ 相同或不同，它们在一个实施方式中是 H、CH₃ 或 C₂H₅。在另一实施方式中，X 是 H。如上所述，X 也可多价。

[0105] 在一个实施方式中，FSA 聚合物包括，例如美国专利 3,282,875 和美国专利 4,358,545 和 4,940,525 中公开的聚合物。优选 FSA 聚合物的一个例子包括全氟化碳主链和由下式表示的侧链：



[0107] 其中 X 定义如上。此类 FSA 聚合物公开于美国专利 3,282,875，可通过四氟乙烯(TFE)和全氟乙烯基醚 CF₂=CF-O-CF₂CF(CF₃)-O-CF₂CF₂SO₂F、全氟(3,6-二噁-4-甲基-7-辛烯磺酰氟)(PDMOF)共聚，再通过将磺酰氟基水解转化为磺酸基团，并按需进行离子交换以将它们转化为所需离子形式制备。公开于美国专利 4,385,545 和 4,940,525 的聚合物类型的实例具有侧链 -O-CF₂CF₂SO₃X，其中 X 定义如上。该聚合物可通过四氟乙烯(TFE)和全氟乙烯基醚 CF₂=CF-O-O-CF₂CF₂SO₂F、全氟(3-噁-4-戊烯磺酰氟)(POPF)共聚，然后水解，并进一步按需进行离子交换制备。

[0108] 在一个实施方式中，用于该新组合物的 FSA 聚合物一般具有的离子交换率小于约 33。在本申请中，将“离子交换率”或“IXR”定义为相对于阳离子交换基团的聚合物主链上的碳原子数目。在小于约 33 的范围内，IXR 可按具体应用的需要变化。在一个实施方式中，IXR 约为 3 至 33，在另一实施方式中约为 8 至 23。

[0109] 聚合物的阳离子交换容量经常由当量(EW)表示。在本申请中，将当量(EW)定义为中和一当量氢氧化钠所需的聚合物酸形式的重量。在具有全氟碳主链，侧链是 -O-CF₂CF(CF₃)-O-CF₂-CF₂-SO₃H(或其盐)的磺酸根聚合物的情况下，相当于 IXR 约为 8 至 23 的当量范围约是 750EW 至 1500EW。该聚合物的 IXR 可用公式 50IXR+344 = EW 与

当量关联。虽然公开于美国专利 4,385,545 和 4,940,525 的磺酸根聚合物（如含有侧链 $-O-CF_2CF_2SO_3H$ （或其盐）的聚合物）使用了相同的 IXR 范围，但其当量稍低，因为包含阳离子交换基团的单体单元的分子量较低。对于优选 IXR 范围约为 8 至 23，其相应的当量范围约是 575EW 至 1325EW。该聚合物的 IXR 可用公式 $50IXR+178 = EW$ 与当量关联。

[0110] FSA 聚合物的合成是公知的。FSA 聚合物可制备为胶态水分散体。它们也可呈在于其它介质，例如包括醇、水溶性醚如四氢呋喃、水溶性醚的混合物或其组合中的分散形式。在制备该分散体时，聚合物可以酸形式使用。美国专利 4,433,082、6,150,426 和 W003/006537 公开了制备水分散体的方法。制备该分散体后，可通过本领域已知方法调节浓度和分散液组成。

[0111] 在一个实施方式中，包括 FSA 聚合物的形成胶体的聚合物酸的水分散体具有尽可能小的粒度和 EW，只要形成稳定胶体即可。

[0112] FSA 聚合物的水分散体可以 Nafion[®] 分散体购自 E. I. du Pont de Nemours and Company（美国特拉华州威尔明顿）。

[0113] 在一个实施方式中，具有式 II(a) 或式 II(b) 的噻吩单体在包含至少一种聚合物酸胶体的水中氧化聚合。一般，噻吩单体与包含聚合催化剂、氧化剂和其中分散的胶体聚合物酸微粒的水分散体混合，或将该单体加入后者中。在该实施方式中，如果当氧化剂和催化剂与单体混合时，存在至少部分形成胶体的聚合物酸，则可以改变混合或加入的顺序。在一个实施方式中，反应混合物还可包含助分散剂、辅酸（co-acid）或其混合物。

[0114] 在一个实施方式中，形成胶体的聚合物酸是 FSA，在噻吩单体聚合之前或之后任选地去除 FSA 水分散体的助分散液。

[0115] 在一个实施方式中，以可控加入速率分配噻吩单体，同时连续搅拌反应混合物以在反应混合物中形成弯液面，通过这种方法将噻吩单体与水性反应混合物混合，该水性反应混合物包含形成胶体的聚合物酸微粒、氧化剂和催化剂。

[0116] 在一个实施方式中，以可控加入速率分配氧化剂溶液，同时连续搅拌反应混合物，将预先溶解于水的氧化剂与含有形成胶体的聚合物酸微粒、噻吩单体和催化剂的水性反应混合物混合。

[0117] 在一个实施方式中，氧化剂和噻吩单体以同样或不同的可控加入速率，分开和同时加入反应混合物中，达到氧化剂的最终所需量，以便按氧化聚合反应的可控速率消耗单体。

[0118] 在一个实施方式中，加入噻吩单体的控制速率是根据使用材料的量确定的，目的在于控制从分配机构加入单体的速率以保证在反应混合物中的迅速溶解。通过控制加入，聚合和氧化化学反应平稳而一致地进行。分配机构的例子包括使用管道、注射器、吸液管、喷枪、喷雾器、软管、导管等，但不限于此。在一个实施方式中，一个多孔末端，如固定在上述器件上的烧结玻璃板或小直径管道被用来在反应混合物中产生弯液面。

[0119] 加入速率取决于反应体系的量，溶液搅拌的速度和分配机构管口的分配端的几何形状和数量。在一个实施方式中，分配机构的分配端浸没在含有水性形成胶体的聚合物酸的反应混合物中。例如对于反应混合物量为 100-500 克水性形成胶体的聚合物酸组合物，可以使用的噻吩单体的加入速率约为 1-1000 微升 / 小时。在一个实施方式中，对于约 500 克水性形成胶体的聚合物酸，加入速率约为 5 至 100 微升 / 小时。对于其它数量的反应混

合物（更大或更小），加入速率适当地按线性比例确定。

[0120] 在一个实施方式中，至少一种助分散液在噻吩单体聚合终止前加入反应混合物中。在另一实施方式中，至少一种助分散液在噻吩聚合终止后加入反应混合物中。在另一实施方式中，部分的至少一种助分散液在噻吩聚合终止前加入反应混合物中，另一量的至少一种助分散液在噻吩聚合终止后加入反应混合物中。

[0121] 聚合催化剂包括硫酸铁、氯化铁、其它比这些氧化剂氧化电势高的材料，和它们的混合物，但不限于此。

[0122] 氧化剂包括过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵等，也包括它们的混合物，但不限于此。在一个实施方式中，氧化聚合产生包含带正电荷的导电聚噻吩的水分散体，该聚噻吩被胶体中所包含的带负电荷的聚合物酸侧链电荷平衡，例如磺酸根阴离子、羧酸根阴离子、乙酰化物阴离子、磷酸根阴离子、膦酸根阴离子、其组合等。

[0123] 在一个实施方式中，制备包含至少一种具有式 I(a) 或式 I(b) 的聚噻吩和至少一种形成胶体的聚合物酸的新组合物的方法包括：(a) 提供一种聚合物酸的水分散体；(b) 向步骤 (a) 的分散体中加入氧化剂；(c) 向步骤 (b) 的分散体中加入催化剂；和 (d) 向步骤 (c) 的分散体中加入噻吩单体。上述方法的替代实施方式包括在加入氧化剂之前将噻吩单体加入聚合物酸的水分散体中。另一实施方式形成水和具有式 II(a) 或式 II(b) 的噻吩的均匀水性混合物，噻吩的浓度一般约在 0.5 重量%至 2.0 重量%的范围内，并将此噻吩混合物加入聚合物酸的水分散体中，然后加入氧化剂和催化剂。

[0124] 聚合可在与水溶混的助分散液存在下进行。适合的助分散液的例子包括醚、醇、醇醚、环醚、酮、腈、亚砷及其组合，但不限于此。在一个实施方式中，助分散液的量应少于约 30 体积%。在一个实施方式中，助分散液的量应该少于约 60 体积%。在一个实施方式中，助分散液的量应该在约 5%至 50 体积%。在一个实施方式中，助分散液包括一种醇。在一个实施方式中，助分散液包含选自正丙醇、异丙醇、叔丁醇、甲醇、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺，N-甲基吡咯烷酮中的至少一种。

[0125] 聚合可在辅酸的存在下进行。该酸可以是无机酸，如 HCl、硫酸等，或有机酸，如对甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、甲磺酸、三氟甲磺酸、樟脑磺酸、醋酸等。或者，辅酸可以是水溶性聚合物酸如聚（苯乙烯磺酸）、聚（2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸）等，或如上所述的第二形成胶体的酸。也可使用辅酸的组合。

[0126] 辅酸可在最后加入氧化剂或者噻吩单体之前在反应过程的任一时刻加入反应混合物中。在一个实施方式中，辅酸在噻吩单体和形成胶体的聚合物酸两者之前加入，氧化剂最后加入。在一个实施方式中，辅酸在加入噻吩单体之前、加入形成胶体的聚合物酸之后加入，氧化剂最后加入。

[0127] 助分散液可以在噻吩聚合之前、期间、之后的任一时刻加入反应混合物中。

[0128] 在一个实施方式中，提供包含聚二氧噻吩、形成胶体的聚合物酸和至少一种助分散液的水分散体的组合物。至少一种助分散液在聚合后加入聚二氧噻吩和形成胶体的聚合物酸的水分散体中，可导致具有聚合物分散体较佳润湿性、加工性、可加工粘度、大大降低的大颗粒数量、改善的分散体稳定性、改善的喷墨性能、提高的电导率或其组合。令人惊讶的是，发现具有由所述分散体系制备的缓冲层的 OLED 器件也具有较高效率和较长寿命。

[0129] 预计用于该新组合物的助分散液通常是极性、水溶混的有机液体。合适类型的助

分散液的实例包括醚、环醚、醇、醇醚、酮、腈、硫醚、亚砷、酰胺、胺、羧酸等和其中任何两个或更多个的组合,但不限于此。

[0130] 预计用于该新组合物的醚助分散液的示例包括二乙醚、乙基丙基醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、甲基叔丁醚、甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、苯甲基甲醚、异色满、2-苯基乙基甲醚、正丁基乙醚、1,2-二乙氧基乙烷、仲丁醚、二异丁醚、乙基基正丙醚、乙基异丙醚、正己基甲醚、正丁基甲醚、甲基正丙醚等和其中任何两个或更多个的组合,但不限于此。

[0131] 预计用于该新组合物的环醚助分散液的示例包括 1,4-二噁烷、四氢呋喃、四氢吡喃、4-甲基-1,3-二噁烷、4-苯基-1,3-二噁烷、1,3-二氧戊环、2-甲基-1,3-二氧戊环、1,3-二噁烷、2,5-二甲氧基四氢呋喃、2,5-二甲氧基-2,5-二氢呋喃等和其中任何两个或更多个的组合,但不限于此。在一个实施方式中,环醚助分散液是四氢呋喃、四氢吡喃或 1,4-二噁烷。

[0132] 预计用于该新组合物的醇助分散液的示例包括甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇(即异丙醇)、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇(即异丁醇)、2-甲基-2-丙醇(即叔丁醇)、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2,2-二甲基-1-丙醇、1-己醇、环戊醇、3-甲基-1-丁醇、3-甲基-2-丁醇、2-甲基-1-丁醇、2,2-二甲基-1-丙醇、3-己醇、2-己醇、4-甲基-2-戊醇、2-甲基-1-戊醇、2-乙基丁醇、2,4-二甲基-3-戊醇、3-庚醇、4-庚醇、2-庚醇、1-庚醇、2-乙基-1-己醇、2,6-二甲基-4-庚醇、2-甲基环己醇、3-甲基环己醇、4-甲基环己醇等和其中任何两个或更多个的组合,但不限于此。在一个实施方式中,醇助分散液是甲醇、乙醇或异丙醇。

[0133] 预计用于该新组合物的醇醚助分散液的示例包括 2-丁氧基乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、1-甲氧基-2-丁醇、乙二醇一异丙醚、1-乙氧基-2-丙醇、3-甲氧基-1-丁醇、乙二醇一异丁醚、乙二醇一正丁醚、3-甲氧基-3-甲基丁醇、乙二醇一叔丁醚等和其中任何两个或更多个的组合,但不限于此。在一个实施方式中,醇醚助分散液是 1-甲氧基-2-丙醇、2-甲氧基乙醇或 2-丁氧基乙醇。

[0134] 预计用于该新组合物的酮助分散液的示例包括丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、异丙基甲基酮、2-戊酮、3-戊酮、3-己酮、二异丙基酮、2-己酮、环戊酮、4-庚酮、异戊基甲基酮、3-庚酮、2-庚酮、4-甲氧基-4-甲基-2-戊酮、5-甲基-3-庚酮、2-甲基环己酮、二异丁基酮、5-甲基-2-辛酮、3-甲基环己酮、2-环己烯基-1-酮、4-甲基环己酮、环庚酮、4-叔丁基环己酮、异佛尔酮、苯甲基丙酮等和其中任何两个或更多个的组合,但不限于此。

[0135] 预计用于该新组合物的腈助分散液的示例包括乙腈、丙烯腈、三氯乙腈、丙腈、新戊腈、异丁腈、正丁腈、甲氧基乙腈、2-甲基丁腈、异戊腈、正戊腈、正己腈、3-甲氧基丙腈、3-乙氧基丙腈、3,3'-氧二丙腈、正庚腈、乙醇腈、苄腈、3-羟基丙腈、丁二腈、2-甲基-2-羟基丙腈、3-正丁氧基丙腈等和其中任何两个或更多个的组合,但不限于此。

[0136] 预计用于该新组合物的亚砷助分散液的示例包括二甲亚砷(DMSO)、二正丁基亚砷、四亚甲基亚砷、甲基苯基亚砷等和其中任何两个或更多个的组合,但不限于此。

[0137] 预计用于该新组合物的酰胺助分散液的示例包括二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺、酰胺、2-乙酰氨基乙醇、N,N-二甲基-间甲苯甲酰胺、三氟乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基十二酰胺、 ϵ -己内酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、N-叔丁基甲酰胺、甲酰胺、新

戊酰胺、N-丁酰胺、N,N-二甲基乙酰乙酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N-甲酰基乙胺、乙酰胺、N,N-二异丙基甲酰胺、1-甲酰基哌啶、N-甲基-N-甲酰苯胺等和其中任何两个或更多的组合,但不限于此。

[0138] 预计用于该新组合物的胺助分散液的示例包括一、二和三烷基胺、环胺(如吡咯烷)、芳香胺(如吡啶)等和其中任何两个或更多的组合,但不限于此。在一个实施方式中,胺助分散液是吡啶。

[0139] 预计用于该新组合物的羧酸助分散液的示例包括 C_1 至约 C_6 的直链或支链羧酸和其中任何两个或更多的组合,但不限于此。在一个实施方式中,羧酸助分散液是甲酸。

[0140] 在一个实施方式中,助分散液包括一种选自正丙醇、异丙醇、甲醇、丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、二甲基乙酰胺、n-甲基吡啶、1,4-二噁烷、四氢呋喃、四氢吡喃、4-甲基-1,3-二噁烷、4-苯基-1,3-二噁烷、1,3-二氧戊环、2-甲基-1,3-二氧戊环、1,3-二噁烷、2,5-二甲氧基四氢呋喃、2,5-二甲氧基-2,5-二氢呋喃、1-甲基吡咯烷(pyrrolidine)、1-甲基-2-吡咯烷酮(pyrrolidinone)、二甲亚砜和其中任何两个或更多的组合的液体。

[0141] 在一个实施方式中,任一上述方法完成和聚合反应完成之后,使合成(as-synthesized)的水分散体与至少一种离子交换树脂接触,接触在适合去除已分解物质、副反应产物、未反应单体和离子杂质的条件下进行,并调整 pH。合成的水分散体可在助分散液加入之前或之后与至少一种离子交换树脂接触。在一个实施方式中,合成的水分散体与第一离子交换树脂和第二离子交换树脂接触。

[0142] 在另一实施方式中,第一离子交换树脂是一种酸性、阳离子交换树脂,如前面提到的磺酸阳离子交换树脂,第二离子交换树脂是一种碱性、阴离子交换树脂,如叔胺或季胺交换树脂。

[0143] 离子交换是一种可逆化学反应,其中液体介质(如水分散体)中的离子被附着在不溶于该液体介质的固定固体颗粒上的带有相似电荷的离子交换。本文使用的术语“离子交换树脂”指所有这类物质。因为聚合载体的交联特性,赋予该树脂不溶性,在聚合物载体上附着了离子交换基团。离子交换树脂分为酸性、阳离子交换树脂,它含有带正电荷的可交换的移动离子,还有碱性、阴离子交换树脂,它的可交换离子是带负电荷的。

[0144] 酸性、阳离子交换树脂和碱性、阴离子交换树脂,都被考虑用于该新方法。在一个实施方式中,酸性、阳离子交换树脂是一种有机酸、阳离子交换树脂,如磺酸阳离子交换树脂。预计用于该新组合物的磺酸阳离子交换树脂包括,例如磺化苯乙烯-二乙烯基苯共聚物,磺化的交联苯乙烯聚合物,苯酚-甲醛-磺酸树脂、苯-甲醛-磺酸树脂和其混合物。在另一实施方式中,酸性、阳离子交换树脂是一种有机酸、阳离子交换树脂,例如羧酸、丙烯酸或磷酸阳离子交换树脂。另外,也可使用不同阳离子交换树脂的混合物。在很多情况下,可用碱性离子交换树脂来调整 pH 至所需水平。在一些情况下,可用碱性水溶液,如氢氧化钠、氢氧化铵等的溶液来进一步调整 pH。

[0145] 在另一实施方式中,碱性、阴离子交换树脂是一种叔胺阴离子交换树脂。预计用于该新组合物的叔胺阴离子交换树脂包括,例如叔胺化的苯乙烯-二乙烯基苯共聚物,叔胺化的交联苯乙烯聚合物,叔胺化的苯酚-甲醛树脂、叔胺化的苯-甲醛树脂和其混合物。在另一实施方式中,碱性、阴离子交换树脂是季胺阴离子交换树脂或这些树脂和其它交换树脂的混合物。

[0146] 第一和第二离子交换树脂可以或同时、或连续地接触合成的水分散体。例如，在一个实施方式中，两种树脂同时加入合成的导电聚合物的水分散体，并使其保持接触该分散体至少 1 小时，如约 2 小时至约 20 小时。然后通过过滤将该离子交换树脂从分散体中去除。选择过滤器大小从而使相对较大的离子交换颗粒会被去除而相对较小的分散颗粒可以通过。如果不希望受限于理论，相信离子交换树脂能猝灭聚合并从合成的水分散体中有效去除离子和非离子杂质、以及大部分未反应单体。而且，碱性、阴离子交换和 / 或酸性、阳离子交换树脂使酸性位点碱化，导致分散体的 pH 升高。通常，约每 1 克形成胶体的聚合物酸使用至少 1 克的离子交换。在其它实施方式中，离子交换树脂是在最高至约 5 克离子交换树脂对聚噻吩 / 聚合物酸胶体的比例下使用，并取决于需要达到的 pH。在一个实施方式中，每克具有式 I(a) 或式 I(b) 的聚噻吩和至少一种形成胶体的聚合物酸的组合物，使用约 1 克 Lewatit®MP62 WS，即 Bayer GmbH 生产的一种弱碱性阴离子交换树脂和约 1 克 Lewatit®MonoPlus S100，即 Bayer GmbH 生产的一种强酸性、钠阳离子交换树脂。

[0147] 在一个实施方式中，在氟化聚磺酸胶体的情况下，由具有式 II(a) 或式 II(b) 的噻吩聚合产生水分散体是首先将生成氟化聚合物的水分散体加入反应器中。然后向形成胶体的聚合物酸的水分散体中依次加入氧化剂、催化剂和噻吩单体；或依次加入噻吩单体、氧化剂和催化剂。然后搅拌该混合物，并使反应在控制温度下进行。当聚合完成时，用强酸阳离子树脂和碱性阴离子交换树脂猝灭反应，搅拌并过滤。或者，在加入 Nafion®分散体之前可将具有式 II(a) 或式 II(b) 的噻吩加入水中，并搅拌使该混合物均化，然后加入氧化剂和催化剂。氧化剂：单体的比例通常在 0.5 至 2.0 的范围内。氟化聚合物：噻吩单体的比例通常在 1 至 4 的范围内。全部固体含量通常在 1.5% 至 6% 的范围内；在一个实施方式中是 2% 至 4.5%。反应温度通常在 5°C 至 50°C 范围内；在一个实施方式中是 20°C 至 35°C。反应时间通常在 1 至 30 小时范围内。

[0148] 具有式 I(a) 或式 I(b) 的聚噻吩和聚合物酸胶体的水分散体可具有宽的 pH 范围，并一般可调整至 1 至 8 之间，通常 pH 约是 3-4。经常需要它具有较高 pH，因为酸性是腐蚀性的。发现 pH 可用已知技术调节，例如离子交换或用碱溶液滴定。

[0149] 在另一实施方式中，通过向具有式 I(a) 或式 I(b) 的聚噻吩和形成胶体的聚合物酸的水分散体中加入高电导率添加剂形成更导电的分散体。在一个实施方式中，可形成具有相对高的 pH 的新组合物，并进一步包含在分散体中不被酸腐蚀的导电添加剂，尤其是金属添加剂。而且，因为聚合物酸具有胶体特性，酸性基团在其表面占优势，所以导电聚噻吩在胶体表面形成。

[0150] 在一个实施方式中，该新组合物进一步包含至少一种导电添加剂，其重量百分含量达到渗流阈。合适的导电添加剂的例子包括导电聚合物、金属颗粒和纳米微粒、金属纳米丝、碳纳米管、碳纳米颗粒、石墨纤维或颗粒、碳颗粒及其组合，但不限于此。可包含分散剂以便于导电添加物的分散。

[0151] 在一个实施方式中，淀积新组合物以形成导电层或半导体层，它们单独或与其它电活性材料组合使用，电活性材料如电极、电活性元件、光活性元件或生物活性元件。这里使用的术语“电活性元件”、“光活性元件”和“生物活性元件”指随刺激物而显示出指定活性的元件，刺激物如电磁场，电势、太阳能辐射和生物刺激场。

[0152] 在一个实施方式中，淀积新组合物以在电子器件中形成缓冲层。本文使用的术语

“缓冲层”意指导电层或半导体层,它们可被用在阳极和活性有机材料之间。据信,缓冲层在有机电子器件中完成一个或多个功能,包括使下层平整、空穴输运、空穴注入、清除杂质如氧和金属离子、在其它方面有助于或改进有机电子器件的性能,但不限于此。

[0153] 在一个实施方式中,提供由包含具有式 I(a) 或式 I(b) 的聚噻吩和氟化聚合物酸胶体的水分散体淀积的缓冲层。在另一实施方式中,氟化聚合物酸胶体是氟化的聚合物磺酸胶体。在另一实施方式中,由包含具有式 I(a) 或式 I(b) 的聚噻吩和全氟乙烯磺酸胶体淀积缓冲层。

[0154] 在另一实施方式中,提供由包含至少一种具有式 I(a) 或式 I(b) 的聚噻吩、至少一种形成胶体的聚合物酸和至少一种助分散液的水分散体淀积的缓冲层。在一个实施方式中,该助分散液选自正丙醇、异丙醇、叔丁醇、甲醇二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、乙二醇及其混合物。

[0155] 在一个实施方式中,具有式 I(a) 或式 I(b) 的聚噻吩和聚合物酸胶体如氟化聚合物磺酸胶体的干燥层不能再分散于水。在一个实施方式中,包含至少一层含有该新组合物的层的有机器件是由多个薄层组成。在一个实施方式中,该层可进一步涂敷一层不同的水溶性或水分散性的材料,而并不显著损害有机电子器件中该层的功能或性能。

[0156] 在另一实施方式中,提供由包含至少一种具有式 I(a) 或式 I(b) 的聚噻吩和至少一种形成胶体的聚合物酸,并掺入其它水溶性或水分散性材料的水分散体淀积的缓冲层。取决于材料的最终应用,可加入的附加水溶性或水分散性材料类型的例子包括聚合物,染料,涂料助剂,碳纳米管,金属纳米丝和纳米颗粒,有机和无机导电油墨和糊料,电荷输运材料,压电的、热电的或铁电氧化物的纳米颗粒或聚合物,光电导氧化物纳米颗粒或聚合物,分散剂,交联剂及其组合,但不限于此。该材料可以是简单的分子或聚合物。合适的其它水溶性或水分散性聚合物的例子包括聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚(2-乙烯基吡啶)、聚(乙酸乙烯酯)、聚(乙烯基甲醚)、聚(乙烯吡咯烷酮)、聚(乙醇缩丁醛)、聚(苯乙烯磺酸),和导电聚合物如聚噻吩、聚苯胺、聚胺、聚吡咯、聚乙炔、形成胶体的聚合物酸及其组合,但不限于此。

[0157] 在另一实施方式中,提供包含至少一个由该新组合物制成的导电层或半导体层的电子器件。有机电子器件可得益于具有一或多层包含至少一种具有式 I(a) 或式 I(b) 的聚噻吩和至少一种形成胶体的聚合物酸的组合物层,该有机电子器件包括 (1) 将电能转化为辐射的器件(如发光二极管、发光二极管显示器或二极管激光器), (2) 通过电子方法检测信号的器件(如光电探测器(如光电池、光敏电阻器、光控开关、光电晶体管、光电管)、IR 探测器), (3) 将辐射转化为电能的器件,(如光伏器件或太阳能电池),和 (4) 包括一个或多个电子组件的器件,电子组件包括一或多层有机半导体层(如晶体管或二极管),但不限于此。其它该新组合物的用途包括记忆存储器件的涂布材料、抗静电涂层、生物传感器、电致变色器件、固体电解质电容器、能量储存器件如充电电池、和电磁屏蔽应用。

[0158] 在一个实施方式中,有机电子器件包含位于两层电接触层之间的电活性层,器件中至少一层包括该新缓冲层。一个实施例在一类 OLED 器件中进行说明,如图 1 所示,它是一个具有阳极层 110、缓冲层 120、场致发光层 130 和阴极层 150 的器件。与阴极层 150 邻近的是任意的电子注入/输运层 140。在缓冲层 120 和阴极层 150(或任意电子注入/输运层 140)之间是场致发光层 130。

[0159] 该器件可包括支承物或基片（未指出），它可以邻近阳极层 110 或阴极层 150。大多数情况下，支承物临近于阳极层 110。支承物可以是柔性或刚性的，有机或无机的。通常，玻璃或柔性有机薄膜被用作支承物。阳极层 110 是比阴极层 150 在注入空穴方面更有效的电极。阳极可包括含有金属、混合金属、合金、金属氧化物或混合氧化物的材料。合适的材料包括第 2 族元件（如 Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra）的混合氧化物，第 11 族元件，第 4、5、6 族元件和第 8-10 族过渡元件。如果阳极层 110 是透光的，那么可使用第 12、13 和 14 族元件的混合氧化物，如铟锡氧化物。这里使用的短语“混合氧化物”指具有两种或更多种选自第 2 族元件或第 12、13 和 14 族元件的不同阳离子的氧化物。一些非限制性、具体的用于阳极层 110 的材料例子包括铟锡氧化物 (ITO)、铝锡氧化物、金、银、铜和镍，但不限于此。阳极也可包含有机材料，如聚苯胺、聚噻吩或聚吡咯。全部使用 IUPAC 编号系统，其中元件周期表的族从左至右编号为 1-18 (CRC 化学和物理手册，第 81 版，2000 年)。

[0160] 阳极层 110 可用化学或物理气相淀积方法或旋涂法形成。化学气相淀积法可以等离子体增强的化学气相淀积法（“PECVD”）或金属有机化学气相淀积法（“MOCVD”）进行。物理气相淀积法可包括所有形式的溅射法，包括离子束溅射、以及电子束蒸发和电阻蒸发。物理气相淀积法的具体形式包括射频磁控管溅射和感应耦合等离子体物理气相淀积（“IMP-PVD”）。这些淀积方法在半导体制造领域已为大家公知。

[0161] 阳极层 110 可在光刻操作中形成图案。该图案可按需变化。这些层可以通过下述方法以图案形成，例如在施加第一电子接触层材料之前将带图案的掩模或抗蚀膜置于第一柔性复合阻挡结构上。或者，这些层可以以整层（也称为均厚淀积）的形式施涂，然后用，例如带图案的抗蚀膜和湿式化学或干式蚀刻技术形成图案。也可使用其它本领域已知的形成图案方法。当电子器件位于在一系列之中时，阳极层 110 一般会形成基本平行的条带，在基本相同的方向上延伸其长度。

[0162] 缓冲层 120 可用任何本领域技术人员已知的技术淀积在基片上。

[0163] 场致发光 (EL) 层 130 一般可以是任何有机 EL 材料，包括荧光染料、荧光和磷光金属配合物、共轭聚合物及其混合物，但不限于此。荧光染料的例子包括芘、苝、红荧烯、它们的衍生物及其混合物，但不限于此。金属配合物的例子包括金属螯合啉星 (oxinoid) 化合物，如三 (8-羟基喹啉根) 合铝 (Alq_3)；环金属化的铱和铂场致发光化合物，如铱和苯基吡啶、苯基喹啉或苯基嘧啶配体的配合物，如 Petrov 等公布的 PCT 申请 W002/02714 所公开的，和在例如公布的美国申请 2001/0019782、欧洲申请 1191612、WO 申请 05/15645 和欧洲申请 1191614 中所述的有机金属配合物；及其混合物，但不限于此。Thompson 等在美国专利 6,303,238 中、Burrows 和 Thompson 在公布的 PCT 申请 W000/70655 和 W001/41512 中描述了包含载带电荷主材料和金属配合物的场致发光发射层。共轭聚合物的实例包括聚（亚苯基亚乙烯基）、聚芴、聚（螺二芴）、聚噻吩、聚（对亚苯基），它们的共聚物及其混合物，但不限于此。

[0164] 具体选择的材料取决于特定的应用，操作过程中使用的电位或其它因素。包含场致发光有机材料的 EL 层 130 可使用任何技术施加，包括气相淀积、溶液处理工艺或热转移。在另一实施方式中，EL 聚合物前体可施涂，然后一般通过加热或其它类型的外部能源（如可见光或紫外辐射）转化为聚合物。

[0165] 任选层 140 可起便于电子注入 / 运输的作用，并也可用作限制层以避免在层界面

上反应猝灭。更具体说,如果层 130 和 150 用其他方法直接接触,则层 140 可促进电子迁移率并减少反应猝灭的可能性。任选层 140 的材料实例包括金属螯合的噻星化合物(如 Alq3 等);基于菲咯啉的化合物(如 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(“DDDA”)、4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(“DPA”)等);吡咯类化合物(如 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(“PBD”等)、3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(“TAZ”等));其它类似化合物;或其中任何一个或多个的组合,但不限于此。或者,任选层 140 可为无机的,包含 BaO、LiF、Li₂O 等。

[0166] 阴极层 150 是对注入电子或负电荷载流子特别有效的电极。阴极层 150 可以是任何比第一电子接触层(这里是指阳极层 110)具有更低功函数的金属或非金属。本文使用的术语“更低功函数”意指其功函数不高于约 4.4eV 的材料。这里使用的术语“更高功函数”意指其功函数至少约 4.4eV 的材料。

[0167] 阴极层的材料可选自 1 族碱金属(如 Li、Na、K、Rb、Cs)、2 族金属(如 Mg、Ca、Ba 等)、12 族金属、镧系元素(如 Ce、Sm、Eu 等)和锕系(如 Th、U 等)。也可以使用下列材料,如铝、铟、钇及其组合。阴极层 150 的材料的具体非限制性实例包括钡、锂、铈、铯、铊、铷、钕、钇、镁、钐和其合金及组合,但不限于此。

[0168] 阴极层 150 通常由化学或物理气相淀积方法形成。通常,会使阴极层形成图案,如上述有关阳极层 110 的讨论。如果器件处于一阵列内,则有图案的阴极层 150 可制成基本平行的条带,阴极层条带的长度在基本相同的方向上延伸,并基本垂直于阳极层条带的长度。称为像素的电子元件在交点(从平面图或顶视图观察时,该阵列阳极层条带与阴极层条带相交之处)形成。

[0169] 在其它实施方式中,附加层可存在于有机电子器件中。例如,在缓冲层 120 和 EL 层 130 之间的层(未显示)可以便于正电荷输运、层的带隙匹配、用作保护层等。类似地,EL 层 130 和阴极层 150 之间的附加层(未显示)可以便于负电荷输运、层的带隙匹配、用作保护层等。可使用本领域已知的层。另外,任何上述层可由两层或更多层构成。或者,可对一些或所有无机阳极层 110、缓冲层 120、EL 层 130 和阴极层 150 进行表面处理以提高电荷载流子输运效率。可以通过平衡提供一种高效率器件的目的和制造成本、制造复杂性或可能的其它因素来确定对每个组成层的材料的选择。

[0170] 不同层可具有任意合适的厚度。在一个实施方式中,无机阳极层 110 通常不大于约 500 纳米,例如约 10-200 纳米;缓冲层 120 通常不大于约 250 纳米,例如约 50-200 纳米;EL 层 130 通常不大于 100 纳米,例如约 50-80 纳米;任选层 140 通常不大于约 100 纳米,例如约 20-80 纳米;阴极层 150 通常不大于约 100 纳米,例如约 1-50 纳米。如果阳极层 110 或阴极层 150 需要透射至少一些光线,该层的厚度就不可超过约 100 纳米。

[0171] 在有机发光二极管(OLED)中,电子和空穴分别由阴极层 150 和阳极层 110 注入 EL 层 130,在聚合物中形成带负电荷或正电荷的极性离子。这些极性离子在施加的电场作用下迁移,形成带有相反电荷的极性离子激子,然后进行辐射复合。可向该器件施加的阳极和阴极之间足够的电位差,通常小于约 12 伏,在很多情况下不大于约 5 伏。实际电位差可取决于该器件在较大电子部件中的使用。在很多实施方式中,在电子器件运行期间,阳极层 110 偏向于正电压,阴极层 150 基本上是大地电位或零伏。电池或其它电源可作为电路部分电连接至该电子器件上,但在图 1 中并未显示。

[0172] 在一个实施方式中,已发现,包含至少一层缓冲层的 OLED 具有更长的寿命,所述缓冲层由包含至少一种具有式 I(a) 或式 I(b) 的聚噻吩和至少一种形成胶体的聚合物酸的水分散体淀积而得。该缓冲层可由包含至少一种具有式 I(a) 或式 I(b) 的聚噻吩和氟化聚磺酸胶体的水分散体淀积而得;在一个实施方式中,缓冲层是用任意溶液处理技术淀积,并且是 pH 已调节到约 3.5 以上的水分散体。

[0173] 在一个实施方式中,将一种 pH 中性的组合物用于电子器件的至少一层。在一个 OLED 实施方式中,调节 pH 以减少器件制造期间 ITO 层的蚀刻,因此浓度低得多的 In 和 Sn 离子扩散到 OLED 的聚合物层中。因为 In 和 Sn 离子被怀疑是降低操作寿命的原因之一,所以这是一项重要改进。较低的酸性也降低制造和长期储存期间显示器(如电子接触焊接区)金属元件的腐蚀。PEDT/PSSA 残留物将与向显示器内释放酸的残余水分反应,因而减慢腐蚀。

[0174] 用来分配酸性 PEDT/PSSA 的设备需要特别设计,以对付 PEDT/PSSA 的强酸性。例如,据发现,将 PEDT/PSSA 涂布至 ITO 基片的镀铬狭缝涂布模头因为 PEDT/PSSA 的酸性被腐蚀。这使该模头不能使用,因为该涂布薄膜受到铬颗粒的污染。同时,特定的喷墨印刷头因为 OLED 显示器的制造也引起大家的兴趣。它们用于将缓冲层和发光聚合物层分配在显示器上的精确位置。这些印刷头包含镍网过滤器,作为油墨颗粒的内部捕集器。这些镍过滤器被酸性 PEDT/PSSA 分解,并使其不能使用。这些腐蚀问题用酸性降低的、该新组合物的聚噻吩水分散体都不会发生。

[0175] 另发现,特定的发光聚合物对酸环境敏感,如果接触酸性缓冲层,它们的发光能力就会降低。使用该新组合物的水分散体形成缓冲层就有利,因为能够将 pH 调节至低酸性或中性。

[0176] 在一个实施方式中,如果每种发光材料要求不同的阴极材料以优化性能,用两种或更多不同发光材料制造全色或部分色显示器的制造就变得复杂了。显示器件由发射光的许多像素构成。在彩色器件中,至少有两种不同类型、发不同颜色光的发光像素(有时称为亚像素)。亚像素是用不同发光材料构建的。最好具有单一的阴极材料,它在所有发光体的情况下都能得到良好器件性能。这使器件制造的复杂性减至最小。当缓冲层是由新组合物的聚噻吩水分散体制备时,就可能在彩色器件中使用普通阴极,同时保持对于每个颜色均良好的器件性能。阴极可由上面讨论的任意材料制成;可以是钡,其镀上了更惰性的金属,如铝。

[0177] 有机电子器件中包含新组合物的层可进一步包含一层导电聚合物,它是由水相溶液或溶剂涂布而成。该导电聚合物可促进电荷转移并提高可涂布性。合适的导电聚合物的实例包括聚苯胺、聚噻吩、聚二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸、如序列号为 10/669577 的同时待审申请所公开的聚苯胺/聚合物-酸-胶体、如序列号为 10/669494 的同时待审申请所公开的聚噻吩/聚合物-酸-胶体、聚吡咯、聚乙炔,及其组合,但不限于此。包含所述层的组合物可进一步包含导电聚合物,也可包含染料,碳纳米管,碳纳米颗粒,金属纳米丝,金属纳米颗粒,碳纤维和颗粒,石墨纤维和颗粒,涂料助剂、有机和无机导电油墨和糊料,电荷输运材料,半导体或绝缘无机氧化物颗粒,压电的、热电的或铁电的氧化物纳米颗粒或聚合物,光电导氧化物纳米颗粒或聚合物,分散剂,交联剂及其组合。可在单体聚合之前或之后,和/或用至少一种离子交换树脂处理之前或之后将这些材料加入新组合物中。

[0178] 在一个实施方式中,提供包含电极的薄膜场效应晶体管,该电极包括具有式 I(a) 或式 I(b) 中的至少一种的聚噻吩和至少一种形成胶体的聚合物磺酸。为了在薄膜场效应晶体管中用作电极,导电聚合物和分散或溶解导电聚合物的液体必须与导电聚合物和导电聚合物的溶剂相容,以避免导电聚合物或导电聚合物的再溶解。由导电聚合物制成的薄膜场效应晶体管电极应具有大于 10 西门子/厘米的电导率。然而,用水溶性聚合物磺酸制成的导电聚合物仅提供 $\sim 10^{-3}$ 西门子/厘米或更低的电导率。因此,在一个实施方式中,电极包括具有式 I(a) 或式 I(b) 中的至少一种的聚噻吩和氟化形成胶体的聚合物磺酸,并结合了导电增强物质,如金属纳米丝、金属纳米颗粒、碳纳米管等。该新组合物可用于薄膜场效应晶体管,作为门极、漏极或源极。

[0179] 用于该新组合物的另一图示是薄膜场效应晶体管,如图 2 所示。在这个图示中,电介质聚合物或电介质氧化物薄膜 210 的一面上是门极 220,另一面上分别是漏极 230 和源极 240。在漏极和源极之间,淀积了有机半导体膜 250。对于门极、漏极和源极的施涂来说,包含纳米丝或碳纳米管的新水分散体是理想的材料,因为它们在溶液薄膜淀积中,与有机基的电介质聚合物和导电聚合物是相容的。因为新组合物作为胶体分散体,需要较小重量百分比的导电填料(相对于包含水溶性聚合物磺酸的组合物)来达到所需或高电导率的渗流阈。

[0180] 在另一实施方式中,提供了包含一层具有式 I(a) 或式 I(b) 的至少一种聚噻吩和至少一种形成胶体的聚合物磺酸的层的场效应电阻器件。当施加脉冲的门电压时,该场效应电阻器件在导电聚合物膜中进行可逆的电阻变化,如《现代应用物理》,2002 年第 2 期,第 339-343 页所述。

[0181] 在另一实施方式中,提供了包含至少一层具有式 I(a) 或式 I(b) 的至少一种聚噻吩和至少一种形成胶体的聚合物磺酸的层的电致变色显示器。对薄膜材料施加电压时,电致变色显示器利用颜色变化。在一个实施方式中,因为该分散体的高 pH,由该分散体制成的干燥固体膜的低吸湿性以及不分散于水的性质,新组合物的导电聚噻吩/聚合物磺酸胶体对于该应用是优良材料。

[0182] 在另一实施方式中,提供了包含硅片的记忆存储器件,该硅片上面涂布有包括具有式 I(a) 或式 I(b) 的至少一种聚噻吩和至少一种形成胶体的聚合物磺酸的组合物。例如,一次写入-多次读出(WORM)的存储器在本领域是已知的(《自然》,2003 年第 426 卷,第 166-169 页)。当记录信息时,在硅片电路网络的特定位点上的高电压破坏在那些位点的聚噻吩以建立“零”比特数据。在未受影响的位点,聚噻吩保持其电导率并成为“1”比特数据。

[0183] 在另一实施方式中,包含具有式 I(a) 或式 I(b) 的至少一种聚噻吩和至少一种形成胶体的聚合物磺酸的新水分散体被用来形成生物传感器、电致变色、抗静电、抗腐蚀、固体电解质电容器或电磁屏蔽应用中的涂层。。

[0184] 在另一实施方式中,该新组合物可用于塑料和阴极射线管的抗静电涂层、固体电解质电容器的电极材料、金属抗腐蚀涂层、印刷电路板的通孔电镀、光电二极管、生物传感器、光电探测器、充电电池、光伏器件和光电二极管。另外,该新组合物的其它应用实例参见,例如,高级材料(Advanced Materials),2000 年第 12 卷,第 7 期,第 490 至 491 页。

[0185] 在另一实施方式中,提供生产具有式 I(a) 或式 I(b) 的聚噻吩和至少一种形成胶

体的聚合物酸的水分散体的方法,该方法包括在聚合物磺酸胶体的存在下,使具有式 II(a) 或式 II(b) 噻吩单体聚合。该聚合在水存在下进行。生成的反应混合物可用离子交换树脂处理,以去除反应副产物并调节分散体的 pH。现在,将通过参考下述非限制性实施例,更详细地描述该新组合物及其用途。

[0186] 实施例

[0187] 实施例 1

[0188] 本实施例阐明在 Nafion[®] 存在下,(磺酸-亚丙基-醚-亚甲基-3,4-二氧亚乙基)噻吩的聚合。用类似美国专利 6,150,426,实施例 1,第 2 部分的步骤制备 EW 为 990 的 25% (w/w) 全氟乙烯磺酸的胶态水分散体,不同之处在于温度约为 270°C。用水稀释该分散体以形成 12.5% (w/w) 的聚合分散体。

[0189] 将 63.87 克 (8.06 毫摩尔 Nafion[®] 单体单元) Nafion[®] 胶态水分散体,234.47 克去离子水倒入 500 毫升的有夹套三颈圆底烧瓶中。在加入硫酸铁和过硫酸钠之前,将混合物搅拌 45 分钟。用去离子水先将 0.0141 克硫酸铁水合物 (97%, Aldrich 目录号 30,771-8) 溶解至总重 3.6363 克制备硫酸铁储存液。在混合物搅拌时,向反应烧瓶中加入 0.96 克 (0.0072 毫摩尔) 硫酸铁储存液和 0.85 克 (3.57 毫摩尔) 过硫酸钠 (Fluka, 目录号 71899)。然后,在加入 0.8618 克 (2.928 毫摩尔) (磺酸-亚丙基-醚-亚甲基-3,4-二氧亚乙基) 噻吩单体之前,将混合物搅拌 3 分钟。然后,在搅拌的同时向反应混合物中加入单体。聚合在约 20°C、搅拌下进行,温度由循环液体控制。16 小时内,通过加入 8.91 克 Lewatit[®] S100 和 7.70 克 Lewatit[®] MP62WS 终止聚合, Lewatit[®] S100 是宾夕法尼亚州匹兹堡市的 Bayer 公司的商品名,是交联聚苯乙烯的磺酸钠; Lewatit[®] MP62WS 是宾夕法尼亚州匹兹堡市的 Bayer 公司的商品名,是交联聚苯乙烯的叔/季胺的游离碱/氯化物。两种树脂在用前先用去离子水分开洗涤,直到水中没有颜色为止。树脂处理要进行 5 小时。然后通过 Whatman 54 号滤纸吸滤产生的浆液。

[0190] 实施例 2

[0191] 本实施例阐明在 Nafion[®] 存在下,(丙基-醚-亚乙基-3,4-二氧亚乙基)噻吩的聚合。Nafion[®] 与实施例 1 相同。

[0192] 将 63.87 克 (8.06 毫摩尔 Nafion[®] 单体单元) Nafion[®] 胶态水分散体,234.47 克去离子水倒入 500 毫升的有夹套三颈圆底烧瓶中。在加入硫酸铁和过硫酸钠之前,将混合物搅拌 45 分钟。用去离子水先将 0.0141 克硫酸铁水合物 (97%, Aldrich 目录号 30,771-8) 溶解至总重 3.6363 克制备硫酸铁储存液。在混合物搅拌时,向反应烧瓶中加入 0.96 克 (0.0072 毫摩尔) 硫酸铁储存液和 0.85 克 (3.57 毫摩尔) 过硫酸钠 (Fluka, 目录号 71899)。然后,在加入 0.6685 克 (2.928 毫摩尔) (丙基-醚-亚乙基-3,4-二氧亚乙基) 噻吩单体之前,将混合物搅拌 3 分钟。然后,在搅拌的同时向反应混合物中加入单体。聚合在约 20°C、搅拌下进行,温度由循环液体控制。16 小时后,通过加入 8.91 克 Lewatit[®] S100 和 7.70 克 Lewatit[®] MP62WS 终止聚合, Lewatit[®] S100 是宾夕法尼亚州匹兹堡市

的 Bayer 公司的商品名,是交联聚苯乙烯的磺酸钠;Lewatit[®] MP62WS 是宾夕法尼亚州匹兹堡市的 Bayer 公司的商品名,是交联聚苯乙烯的叔/季胺的游离碱/氯化物。两种树脂在用前先用去离子水分开洗涤,直到水中没有颜色为止。树脂处理要进行 5 小时。然后通过 Whatman 54 号滤纸吸滤产生的浆液。

[0193] 实施例 3

[0194] 本实施例阐明向包含硫酸铁(III)催化剂、水、Nafion[®]和 HCl 辅酸的反应混合物中缓慢注入亚乙基二氧噻吩(“EDT”)单体和氧化剂溶液。所用的 Nafion[®]与实施例 1 相同。

[0195] 在 2000 毫升反应釜中,放入 715 克 12% 固体含量的 Nafion[®]水分散体(82 毫摩尔 SO₃H 基)、1470 克水、0.5 克(0.98 毫摩尔)硫酸铁(III)(Fe₂(SO₄)₃)和 1406 微升 37% HCl(18.1 毫摩尔)。用装有两级螺旋桨型叶片的高架搅拌器将反应混合物在 200RPM 下搅拌 15 分钟,然后加入溶解在 60 毫升水中的 7.78 克(32.8 毫摩尔)过硫酸钠(Na₂S₂O₈)和 3.17 毫升亚乙基二氧噻吩(“EDT”)。由分开的注射器开始加入,加入速率分别为,Na₂S₂O₈/水 0.9 毫升/小时,EDT 50 微升/小时;加入在 200RPM 连续搅拌下进行。将单体放入连接至 Teflon[®]管的注射器完成 EDT 的加入,Teflon[®]管直接导入反应混合物中。连接 Na₂S₂O₈/水溶液的 Teflon[®]管的末端置于反应混合物之上,以使注入由管末端一滴滴落下,逐渐注入。完成加入单体 2 小时后,通过加入 170 克 Lewatitu[®] P62WS 和 Lewatit[®] S Monoplus S100 离子交换树脂结束反应,再向反应混合物中加入 225 克正丙醇,继续在 150RPM 下搅拌 4 小时。最后,用 Whatman54 号滤纸滤出离子交换树脂。该分散体的 pH 为 4,由此分散体获得的干燥膜在室温下的电导率为 1.4×10^{-4} 西门子/厘米。

[0196] 通过原子力显微镜(AFM)分析旋涂分散体至 ITO 基片上而形成的膜揭示出,所有膜中颗粒高度均小于 60 纳米(50×50 微米扫描)。相比之下,用所有单体均以一份形式迅速加入的方法所制得的分散体旋转形成的膜,其中大量颗粒的高度高达 200 纳米,宽度高达 500 纳米。

[0197] 有机发光二极管(OLED)通过下述说明制造:用氧等离子体(300W)清洁包含有图案的铟锡氧化物阳极的 6×6”基片 10 分钟。然后,旋涂约 75 纳米厚的缓冲膜,之后在 130°C 的热板上烘烤 10 分钟。冷却至室温后,在空气中用约 75 纳米厚的 Dow 化学公司的 Lumination Green 1303(1% w/v 的对二甲苯溶液)场致发光聚合物膜旋涂该板。将该场致发光膜在 130°C 的真空烘箱中烘烤 40 分钟后,在小于 10^{-6} 托的压力下,热蒸发包含 4 纳米 Ba 和 500 纳米铝的阴极。用可紫外固化的环氧树脂将载玻片粘合至该器件背部,以此完成该器件的封装。

[0198] 得到的器件(300mm²有效面积中共 16 个器件)在室温下、在 1000 坎德拉/米²下的效率为 19.2 ± 0.5 坎德拉/A, ± 0.5 伏下的整流比率为 1000。在 80°C 下,向五个器件施加 16.2 毫安(约 900 坎德拉/米²)的恒定电流。1000 小时后,光输出平均减少了 32%,或 ~ 600 坎德拉/米²。

[0199] 实施例 4

[0200] 本实施例阐明向包含硫酸铁(III)催化剂、水、Nafion[®]和H₂SO₄辅酸的反应混合物中缓慢注入EDT单体和氧化剂溶液。Nafion[®]与实施例1相同。

[0201] 在2000毫升反应釜中,放入715克12%固体含量的Nafion[®]水分散体(82毫摩尔SO₃H基)、1530克水、0.5克(0.98毫摩尔)硫酸铁(III)(Fe₂(SO₄)₃)和1011微升浓硫酸(18.1毫摩尔)。用装有两级螺旋桨型叶片的高架搅拌器将反应混合物在276RPM下搅拌15分钟,然后加入溶解在60毫升水中的8.84克(37.1毫摩尔)过硫酸钠(Na₂S₂O₈)和3.17毫升亚乙基二氧噻吩(EDT)。由分开的注射器开始加入,加入速率分别为,Na₂S₂O₈/水4.2毫升/小时,EDT224微升/小时;加入在276RPM连续搅拌下进行。将单体放入连接至Teflon[®]管的注射器完成EDT的加入,Teflon[®]管直接导入反应混合物中。连接Na₂S₂O₈/水溶液的Teflon[®]管的末端置于反应混合物之上,以使注入由管末端一滴滴落下。完成加入单体7小时后,通过加入170克Lewatit[®]MP62WS和Lewatit[®]S Monoplus S100离子交换树脂停止反应,再向反应混合物中加入225克正丙醇,继续在130RPM下搅拌7小时。最后,用Whatman54号滤纸滤出离子交换树脂。该分散体的pH为~4,由此分散体获得的干燥膜在室温下的电导率为2.6×10⁻⁵西门子/厘米。

[0202] 有机发光二极管(OLED)通过下述说明制造:在紫外-臭氧炉中清洁包含有图案的铟锡氧化物阳极的6×6"基片10分钟,该阳极部分覆盖有用于该器件的限定区域的600纳米厚的光致抗蚀剂材料。然后,用上面制得的PEDOT/Nafion[®]旋涂约75纳米厚的缓冲层膜,之后置于130°C的热板上烘烤10分钟。冷却至室温后,在空气中用约75纳米厚的Dow化学公司的Lumination Green 1303(1% w/v的对二甲苯溶液)场致发光聚合物膜旋涂该板。将该场致发光膜在130°C的真空烘箱中烘烤40分钟后,在小于10⁻⁶毛的压力下,热蒸发包含4纳米Ba和500纳米铝的阴极。用可紫外固化的环氧树脂将载玻片粘合至该器件背部,以此完成该器件的封装。

[0203] 得到的器件(25mm²有效面积)在1000坎德拉/米²下的效率为20±1坎德拉/A,±0.5伏下的整流比率为13000。在25°C下,向六个器件施加50毫安/厘米²(约8,000坎德拉/米²)的恒定电流。220小时后,亮度下降至初始值的一半。

[0204] 实施例5

[0205] 本实施例阐明加入乙二醇对合成的PEDOT/Nafion[®]电导率的影响。

[0206] 本实施例使用的PEDOT/Nafion[®]通过下述步骤制备:

[0207] 在20°C下,将0.309毫升(2.902毫摩尔)H. C. Starck GmbH(德国莱沃库森)生产的Baytron-M(3,4-亚乙基二氧噻吩的商品名)预先溶解于229.12克去离子水中,该溶解步骤在500毫升装有搅拌器的有夹套三颈圆底烧瓶中进行一小时,搅拌速度175RPM。然后将69.52克(8.0毫摩尔Nafion[®]单体单位)DE1021(E. I. du Pont deNemours and Company(美国特拉华州威尔明顿);EW:999克/摩尔酸)Nafion[®]倒入混合物。Nafion[®]一加入,就向反应容器内加入预先溶解于10克去离子水的0.84克(3.538毫摩尔)过硫酸

钠。然后加入 0.95 克 (7.1 毫摩尔) 的硫酸铁储存液。用去离子水先将 0.0141 克硫酸铁水合物 (97%, Aldrich 目录号 30,771-8) 溶解至总重 3.6363 克制备硫酸铁储存液。聚合在约 20°C、搅拌下进行, 温度由循环液体控制。聚合液体 13 分钟之内开始变蓝。14 小时内, 加入 11.03 克 Lewatit[®] S100 和 11.03 克 Lewatit[®] MP62 WS 终止聚合反应, Lewatit[®] S100 是宾夕法尼亚州匹兹堡市的 Bayer 公司的商品名, 是交联聚苯乙烯的磺酸钠; Lewatit[®] MP62 WS 是宾夕法尼亚州匹兹堡市的 Bayer 公司的商品名, 是交联聚苯乙烯的叔/季胺的游离碱/氯化物。两种树脂临用前先用去离子水分开洗涤, 直到水中没有颜色为止。树脂处理要进行约 6 小时。然后通过 Whatman 54 号滤纸吸滤产生的浆液。浆液很快通过滤纸。产物 268 克。以加入的聚合组分计, 固体%约为 2.8% (w/w)。通过 Corning 公司 (Corning, 美国纽约) 生产的 315pH/ 离子计测定的水性 PEDT/Nafion[®] 的 pH 为 4.64。

[0208] 将几滴上述制备的分散体涂在显微镜载片上, 环境条件下干燥, 然后置入温度设置为 90°C 的真空烘箱 30 分钟。烘箱内不断通入少量流动的氮气。一旦烘烤完成, 厚度为 ~ 2 微米的干燥膜画上约 0.4 厘米的平行垂直线, 每两根平行线之间的距离约 0.15 厘米。用 Surface Profier (型号 Alpha-Step 500, Tencor 仪器公司, 美国加州圣何塞) 测量厚度。然后, 在环境温度下, 用 Keithley 2420 Source Meter, 通过施加 1 至 -1 伏之间的电压测量电阻。五个样品的平均电导率为 1.1×10^{-5} 西门子/厘米。应该指出, 用于测量电阻的膜并不重新分散于水。

[0209] 将 9.5021 克水分散体 (包含 0.226 克固体和 9.2361 克水) 与 0.499 克乙二醇 (Across Organics, 目录号 295530010) 混合并搅拌 3 小时。形成均匀分散体, 其包含 2.7% (w/w) PEDOT/Nafion[®] 和 5.0% (w/w) 乙二醇。将几滴上述制备的分散体涂在显微镜载片上。将该膜置于设置在 ~ 50°C 的热板上, 环境条件下干燥, 然后置于设置在 90°C 的真空烘箱中 50 分钟。烘箱内不断通入少量流动的氮气。一旦烘烤完成, 厚度为 ~ 6 微米的干燥膜画上约 0.4 厘米的平行垂直线, 每两根平行线之间的距离约 0.15 厘米。然后, 在环境温度下, 通过施加 1 至 -1 伏之间的电压测量电阻。四个样品的平均电导率为 2.9×10^{-4} 西门子/厘米。其电导率是由合成 PEDT/Nafion[®] 制成的膜的电导率的约 30 倍。

[0210] 将 7.9981 克水分散体 (包含 0.2239 克固体和 7.7742 克水) 与 2.0154 克乙二醇 (Across Organics, 目录号 295530010) 混合并搅拌 3 小时。形成均匀分散体, 其包含 2.2% (w/w) PEDOT/Nafion[®] 和 20.1% (w/w) 乙二醇。膜制备和电阻如 5% 乙二醇所述。一旦烘烤完成, 厚度为 ~ 3 微米的干燥膜画上约 0.4 厘米的平行垂直线, 每两根平行线之间的距离约 0.152 厘米。然后, 在环境温度下, 通过施加 1 至 -1 伏之间的电压测量电阻。四个样品的平均电导率为 4.6×10^{-4} 西门子/厘米。其电导率是由合成 PEDT/Nafion[®] 制成的膜的电导率的约 46 倍。

[0211] 实施例 6

[0212] 本实施例阐明一种加入乙二醇的 PEDOT/Nafion[®] 的喷墨应用:

[0213] 下面描述了制备四个大批量 (1,700 克) 之一的 PEDOT/Nafion[®] 水分散体, 将该

分散体混合,使其微流化以减小粒度。聚合所用的Nafion[®]与实施例1相同,EW为1050。

[0214] 将366.1克(46.13毫摩尔Nafion[®]单体单位)Nafion[®]胶态水分散体和1693.7克去离子水倒入2000毫升的有夹套三颈圆底烧瓶中。在搅拌速度为425RPM下,搅拌混合物2小时,然后加入硫酸铁和过硫酸钠。用去离子水先将0.1017克硫酸铁水合物(97%,Aldrich目录号30,771-8)溶解至总重19.4005克制备硫酸铁储存液。然后在混合物搅拌时,向反应烧瓶中加入4.07克(0.0413毫摩尔)硫酸铁储存液和4.88克(40.99毫摩尔)过硫酸钠(Fluka,目录号71899)。将混合物搅拌4分钟,然后,在搅拌的同时向反应混合物加入1.790毫升(16.796毫摩尔)Baytron-M(H.C.Starck德国莱沃库森生产的3,4-亚乙基二氧噻吩的商品名)。聚合在约20℃、搅拌下进行,温度由循环液体控制。聚合液体在13分钟之内开始变蓝。7小时之内,通过加入44.17克Lewatit[®]S100和48.80克Lewatit[®]MP62 WS终止聚合反应,Lewatit[®]S100是宾夕法尼亚州匹兹堡市的Bayer公司的商品名,是交联聚苯乙烯的磺酸钠;Lewatit[®]MP62 WS是宾夕法尼亚州匹兹堡市的Bayer公司的商品名,是交联聚苯乙烯的叔/季胺的游离碱/氯化物。两种树脂临用前先用去离子水分开洗涤,直到水中没有颜色为止。树脂处理要进行5小时。然后通过Whatman 54号滤纸吸滤产生的浆液。浆液很快通过滤纸。固体%约为3.0%(w/w)。将通过上述方法制备的四批样品混合并用微流化处理机M-110Y(Microfluidics,美国马萨诸塞)微流化,所用条件为在5,000-7,000psi的压力下五次通过。第一压力室和第二压力室的直径为200微米(H30Z型)。

[0215] 对于喷墨印刷来说,粘度和表面张力是两个最重要的物理性质。它们影响液滴形成,喷墨稳定性,基片湿润、扩散和均涂以及干燥现象。在60rpm下,3%的PEDOT/Nafion[®]的粘度约为1.9厘泊;同样在在60rpm下,1%的PEDOT/Nafion[®]的粘度约为0.9厘泊。获得的印刷表面不很平滑。对有效的喷墨印刷来说,此粘度太低,而表面张力太大。因此,如下所述,加入乙二醇应该能够如实施例5所述提高PEDOT/Nafion[®]的电导率,并增加其粘度,降低其表面张力。

[0216] 将8.0毫升(密度~1.008克/毫升)的微流化水分散体加入14毫升去离子水和4.0毫升乙二醇(密度~1.113克/毫升;Acros Organics,目录号295530010)中。该组合物包含0.91%(w/w)的PEDOT/Nafion[®],16.9%的乙二醇。混匀后,通过HV过滤器过滤该油墨。据测量,在60rpm下该油墨的粘度为2.45厘泊。

[0217] 将Microfab(单鼻系统)用于喷墨印刷。用去离子水反冲30微米尖端,并用N₂吹干。安装喷墨头,用15伏45微秒停留时间获得稳定和洁净的液滴。将全细滴1微米切去下部的板(5206)用紫外-臭氧处理15分钟,然后用CF₄等离子体处理3分钟。然后,在室温下将该板置于印刷阶段上。印刷了显示器1、2、3、4。对显示器1来说,第1排至第5排每像素印刷7液滴,第6排至第10排每像素印刷8液滴,第16排至第20排每像素印刷9液滴,第21排至第25排每像素印刷10液滴。对显示器4来说,第11排至第15排每像素印刷11液滴,第21排至第25排每像素印刷12液滴,第26排至第30排每像素印刷13液滴,

第 31 排至第 35 排每像素印刷 14 液滴。然后将该板加热至 40℃。显示器 5、6 和 7 每像素分别印刷了 8 液滴、10 液滴、12 液滴。印刷后的板在 130℃真空下烘烤 30 分钟。

[0218] 含 16.9% 乙二醇的 0.91% PEDOT/Nafion[®] 的粘度 (60rpm 下 2.45 厘泊) 比 1% PEDOT/Nafion[®] 水性油墨 (60rpm 下 0.9 厘泊) 高。0.91% PEDOT/Nafion[®] /EG 油墨比 1% 水性 Nafion[®] 水性系统的可印刷性好。用低电压 (15 伏) 就能容易获得没有卫星点的稳定和洁净的液滴。通过加入 16.9% 乙二醇, 也提高了鼻稳定性。用 PEDOT/Nafion[®] /EG 油墨能获得平滑的表面。

[0219] 实施例 7

[0220] 本实施例阐明制备 PEDOT/Nafion[®] 的水分散体及加入甲醇对电导率和粒度的影响。

[0221] 将 73.46 克 (8.81 毫摩尔) Nafion[®] 胶态水分散体和 224.8 克去离子水倒入 500 毫升的有夹套三颈圆底烧瓶中。Nafion[®] DE 1020 (, E. I. du Pont de Nemours and Company 工业的全氟乙烯基磺酸, 美国特拉华州威尔明顿) 是 11.4% (w/w) 的胶态水分散体, 其 EW 为 951 克 / 酸当量。在 20℃ 下搅拌混合物 30 分钟。向 Nafion[®] / 水混合物中加入 0.469 毫升 (4.40 毫摩尔) Baytron-M (H. C. Starck 美国马萨诸塞生产的 3,4-亚乙基二氧噻吩的商品名), 在加入硫酸铁和过硫酸钠之前搅拌 15 分钟或更长时间。首先将 1.10 克 (4.62 毫摩尔) 过硫酸钠 (Fluka, 目录号 71899) 溶解在装有 5 克去离子水的玻璃管中, 然后转移至正在搅拌的定量混合物中。先用去离子水将 0.0141 克硫酸铁水合物 (97%, Aldrich 目录号 30,771-8) 溶解至总重 3.6363 克制备硫酸铁储存液。加入硫酸铁储存液后, 迅速向反应烧瓶中加入 1.44 克 (0.0108 毫摩尔) 硫酸铁储存液。聚合在约 20℃、搅拌下进行, 温度由循环液体控制。聚合液体在 13 分钟之内开始变蓝。12 小时内, 通过加入 9.61 克 Lewatit[®] S100 和 9.61 克 Lewatit[®] MP62WS 终止聚合, Lewatit[®] S100 是宾夕法尼亚州匹兹堡市的 Bayer 公司的商品名, 是交联聚苯乙烯的磺酸钠; Lewatit[®] MP62 WS 是宾夕法尼亚州匹兹堡市的 Bayer 公司的商品名, 是交联聚苯乙烯的叔 / 季胺的游离碱 / 氯化物。两种树脂临用前先用去离子水开洗涤, 直到水中没有颜色为止。树脂处理要进行 10 小时。然后通过含有两张 Whatman 4 号滤纸的布氏漏斗吸滤产生的浆液。浆液很快通过滤纸。产物 290 克。以加入的聚合组分计, 固体 % 约为 3.0% (w/w)。通过 Corning 公司 (Corning, 美国纽约) 生产的 315pH / 离子计测定的水性 PEDT/Nafion[®] 的 pH 为 4.95。经双探针电阻测量技术测定, 该制备的分散体的电导率为 2.6×10^{-6} 西门子 / 厘米。取出该分散体的一小部分, 向其中加入 10% (w/w) 甲醇。测定其电导率为 3.8×10^{-6} 西门子 / 厘米, 这显示加入甲醇后, 电导率仍相似。然而, 如表 1 所示, 对粒度计数有显著影响, 粒度计数用 Accusizer (780A 型, 加州圣芭芭拉的粒度测量系统公司产品) 进行, 该仪器分别显示了每毫升分散体中, 大于 0.75 微米、1.51 微米和 2.46 微米粒度的颗粒数目。该数据清楚地显示了甲醇不仅稳定

PEDT/Nafion[®] 颗粒,也大大减少大颗粒的数量。

[0222]

表 1

甲醇(10%)	>0.75 微米	>1.51 微米	>2.46 微米
不含(类制备)	355,488	57,448	17,983
不含(14天)	400,122	69,948	21,849
含(3小时)	262,795	38,816	10,423
含(27小时)	245,573	34,586	9,477
含(14天)	18,864	8,252	4,233

[0223] 实施例 8

[0224] 本实施例阐明制备 PEDOT/Nafion[®] 的水分散体及加入正丙醇对粒度的影响。所用的 Nafion[®] 与实施例 1 相同。

[0225] 在 500 毫升反应釜中,放入 85.9 克 12% 固体含量的 Nafion[®] 水分散体 (9.8 毫摩尔 SO₃H 基)、313 克水、1.86 克 (7.8 毫摩尔) 过硫酸钠 (Na₂S₂O₈) 和 0.084 克 (0.125 毫摩尔) 硫酸铁 (III) (Fe₂(SO₄)₃)。用螺旋桨叶片将反应混合物在 180RPM 下搅拌 15 分钟,然后开始加入 0.695 毫升 (6.5 毫摩尔) 亚乙基二氧噻吩 (EDT),所用的加入速率为 20 微升/小时,加入在 180RPM 连续搅拌下进行。将单体放入连接至 Teflon[®] 管的注射器完成 EDT 的加入,Teflon[®] 管直接导入反应混合物中。加入单体 36 小时后,通过向反应混合物中加入各 25 克 Lewatit[®] MP62WS 和 Lewatit[®] S Monoplus S100 离子交换树脂并在 180RPM 下搅拌 3 小时停止反应。离子交换树脂最终用 Whatman54 号滤纸滤出。取出部分该分散体,按 10% w/w 的比例用正丙醇稀释。60 小时后,在加入正丙醇之前和之后,用 Accusizer (780A 型,加州圣芭芭拉的粒度测量系统公司产品) 对分散体中的 PEDOT/Nafion[®] 颗粒进行颗粒计数,如表 II 和图 1 所示。该数据清楚地显示了正丙醇——一种低沸点液体——大大减少了 PEDT/Nafion[®] 大颗粒的数量。

[0226]

表 2

正丙醇(10%)	>0.75 微米	>1.51 微米	>2.46 微米
不含	2,430,000	593,000	100,000
含	211,000	33,000	8000

[0227] 实施例 9

[0228] 本实施例阐明了 PEDOT/Nafion[®] 的水分散体的制备。所用的 Nafion[®] 与实施

例 1 相同。

[0229] 将 63.89 克 (8.07 毫摩尔 Nafion[®] 单体单元) Nafion[®] (990EW) 胶态水分散体 (12.5%, w/w) 和 234.79 克去离子水倒入 500 毫升的有夹套三颈圆底烧瓶中。在加入硫酸铁和过硫酸钠之前, 将混合物搅拌 45 分钟。用去离子水先将 0.0135 克硫酸铁水合物 (97%, Aldrich 目录号 30, 771-8) 溶解至总重 3.5095 克制备硫酸铁储存液。在混合物搅拌时, 向反应烧瓶中加入 0.97 克 (0.0072 毫摩尔) 硫酸铁储存液和 0.85 克 (3.57 毫摩尔) 过硫酸钠 (Fluka, 目录号 71899)。然后, 在向反应混合物中加入 0.312 毫升 (2.928 毫摩尔) Baytron-M (Bayer 生产的 3,4-亚乙基二氧噻吩的商品名, 美国宾夕法尼亚州匹兹堡) 之前, 将混合物搅拌 3 分钟。聚合在约 20°C、搅拌下进行, 温度由循环液体控制。半小时内, 聚合液体变为中蓝黑色。19.6 小时后, 通过加入 8.97 克 Lewatit[®] S100 和 7.70 克 Lewatit[®] MP62WS 终止反应, Lewatit[®] S100 是宾夕法尼亚州匹兹堡市的 Bayer 公司的商品名, 是交联聚苯乙烯的磺酸钠; Lewatit[®] MP62WS 是宾夕法尼亚州匹兹堡市的 Bayer 公司的商品名, 是交联聚苯乙烯的叔/季胺的游离碱/氯化物。两种树脂临用前先用去离子水分开洗涤, 直到水中没有颜色为止。树脂处理要进行 5 小时。然后通过 Whatman 54 号滤纸吸滤产生的浆液。浆液容易地通过滤纸。产物 273.7 克。以加入的聚合组分计, 固体% 约为 3.1% (w/w)。

[0230] 实施例 10

[0231] 本实施例阐明加入助分散液对 PEDOT/Nafion[®] 分散体的表面张力的影响。

[0232] 用 FTA T10 张力计 1000IUD 型 (KSV 仪器公司, 芬兰) 测量不含任何助分散液的实施例 9 的水性 PEDOT/Nafion[®] 的表面张力, 19.5°C 时的测定结果为 73 毫牛/米。

[0233] 为了测定助分散液对表面张力的影响, 将 25.436 毫升实施例 1 的 PEDOT/Nafion[®] 与 1.4781 毫升正丙醇 (n-PA) 和 2.051 毫升 1-甲氧基-2-丙醇 (1M2P) 混合, 则其含有 87.8V% PEDOT/Nafion[®]、5.1V% n-PA 和 7.1% 1M2P。该分散体和助分散液的混合非常均匀, 没有任何沉淀的迹象。据测定, 该含助分散液的分散体的表面张力为 42.24 毫牛/米。此新分散体较低的表面张力表明其湿润性增加, 且更容易涂布。

[0234] 实施例 11

[0235] 本实施例阐明助分散液对发光二极管性能的影响。

[0236] 对实施例 9 制备的 PEDOT/Nafion[®] 水分散体和实施例 10 中描述的助分散液的混合物, 测试了它们的发光性。清洁 ITO 厚度为 100 至 150 纳米的玻璃/ITO 基片 (30 毫米 × 30 毫米) 和 15 毫米 × 20 毫米的 ITO 发光面积, 然后用氧等离子体处理。将含有或不含助分散液的 PEDOT/Nafion[®] 水分散体旋涂于 ITO/玻璃基片。含有或不含分散液的厚度均为 75 纳米。将涂布了 PEDOT/Nafion[®] 的 ITO/玻璃基片置于 90°C 真空干燥 30 分钟。然后在 PEDOT/Nafion[®] 层上表面再涂布 Covion 有机半导体 GmbH (德国法兰克福) 生产的

HS670 发蓝光聚合物。EL 层的厚度约 75 纳米。膜厚度是用 TENCOR 500Surface Profiler 测量的。然后将该表面涂布了 HS670 的结构置于 100℃真空烘烤 10 分钟。在 1×10^{-6} 托的真空下将 Ba 和 Al 层气相淀积于 EL 层之上。Ba 层的最终厚度为 30 埃；Al 层的厚度为 4000 埃。由含有助分散液的 PEDOT/Nafion[®] 制成的器件相比水性 PEDOT/Nafion[®] 中不含助分散液制备的器件, 虽然具有相似电压 (~ 4.2 伏), 但具有更高的效率 (前者为 6.0Cd/安, 后者为 4.5Cd/安)。图 11 显示器件的亮度和电压与时间的关系。用包含助分散液的新分散体制成的器件相比只由水性 PEDOT/Nafion[®] 制成的器件, 在 80℃下具有更长的半衰期, 前者为 100 小时, 后者为 50 小时。

[0237] 虽然本发明通过上述特定的优选实施例进行详细描述, 但是应理解, 可以在本发明说明书和权利要求的精神和范围内进行各种改进和变动。

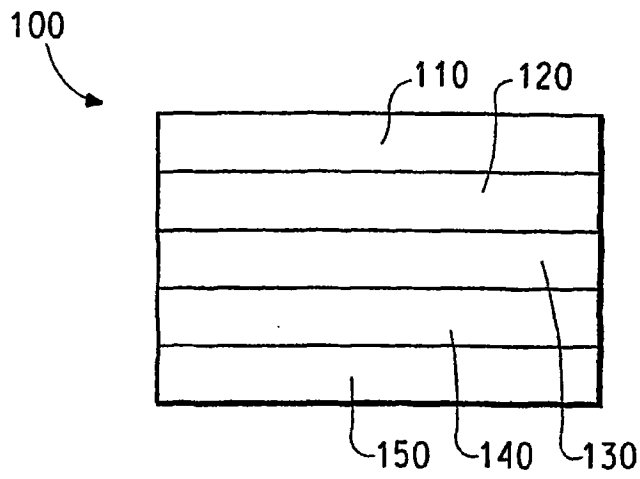


图 1

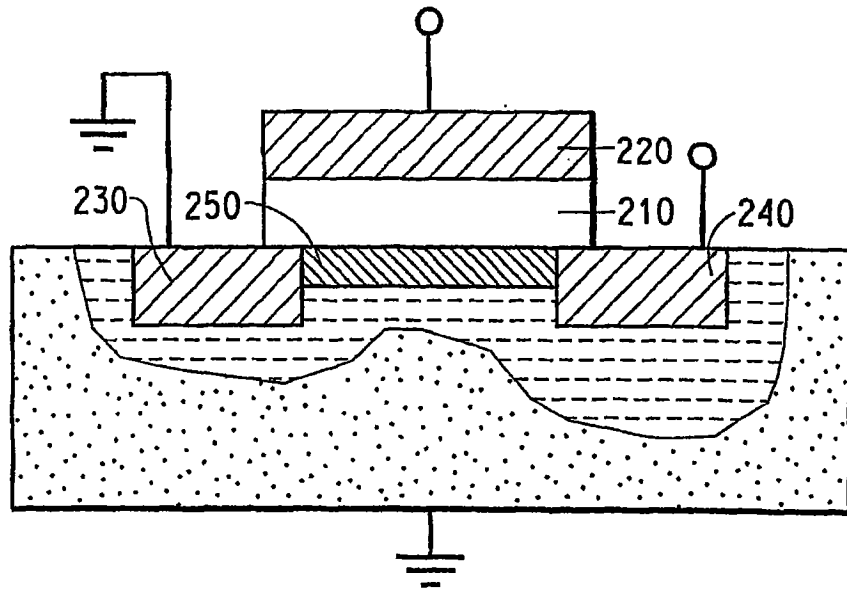


图 2

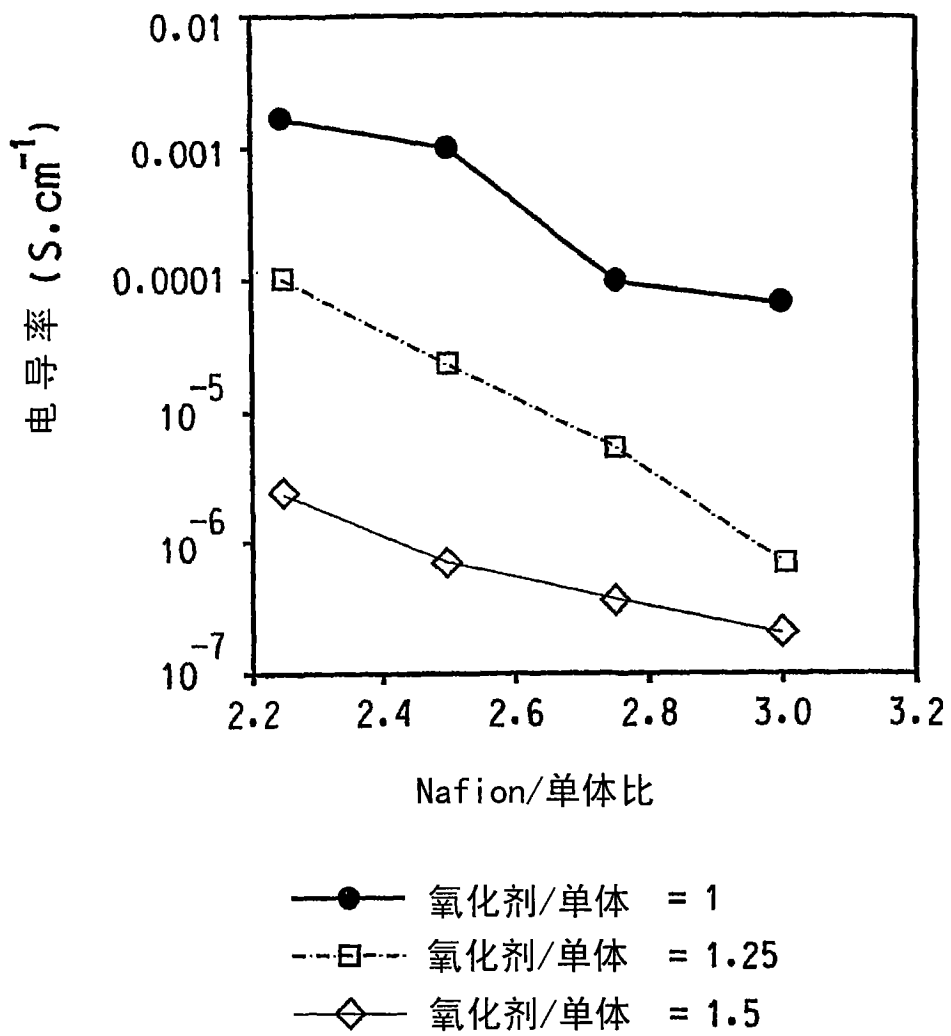


图 3

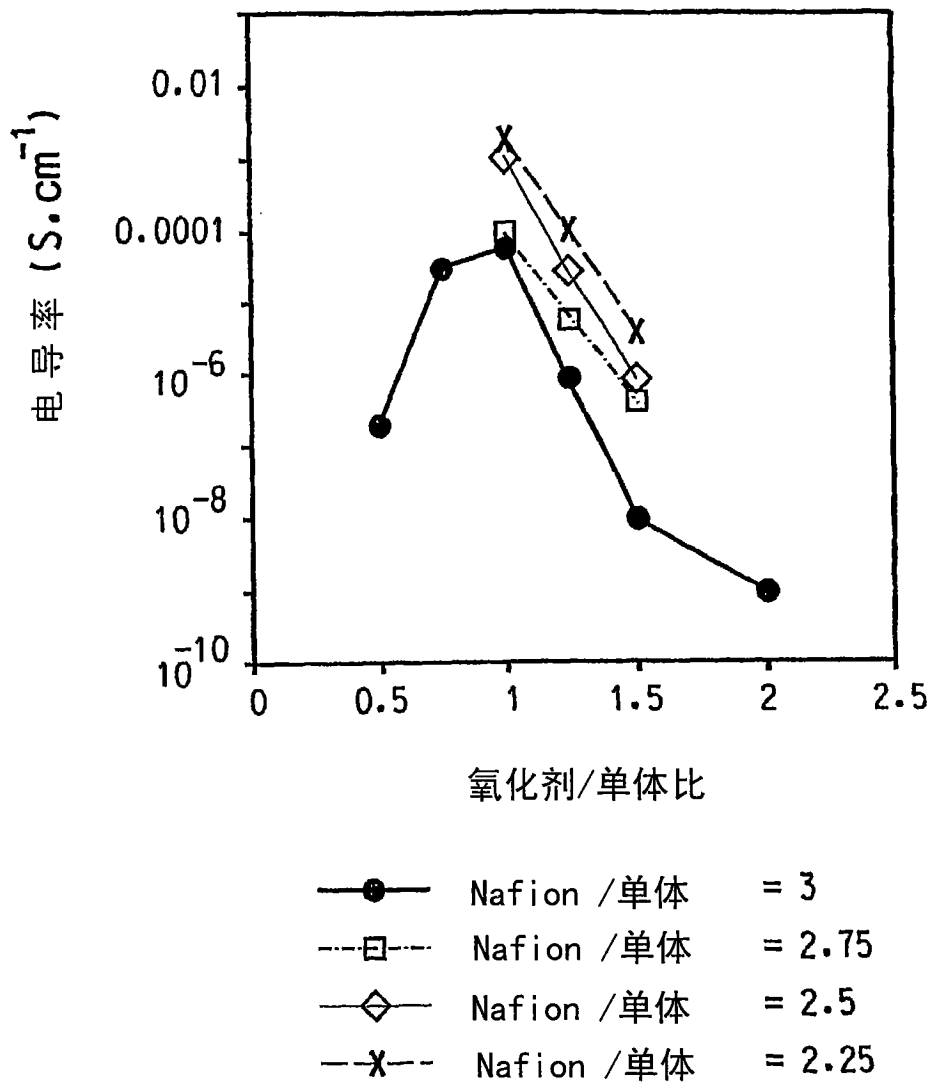


图 4

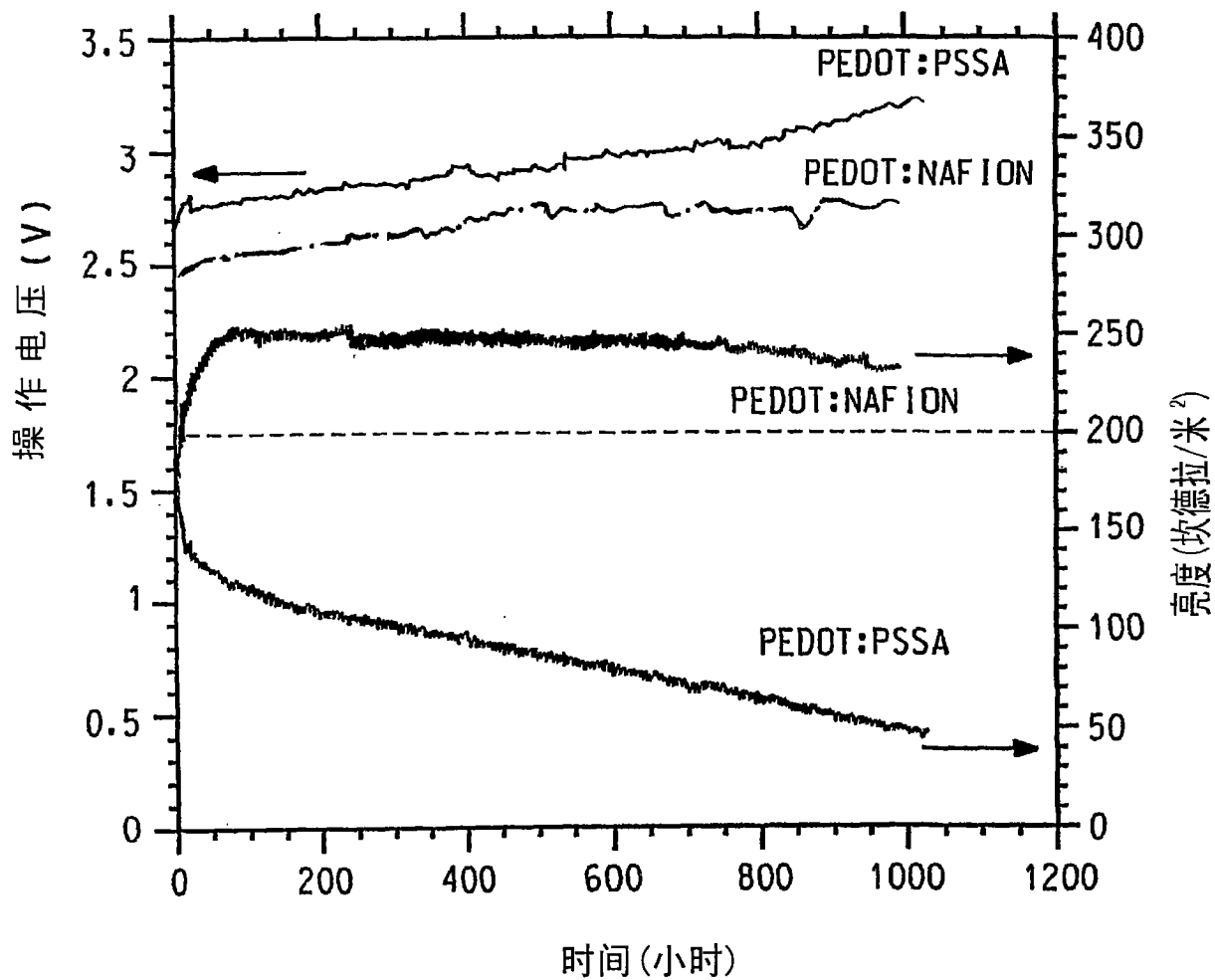


图 5

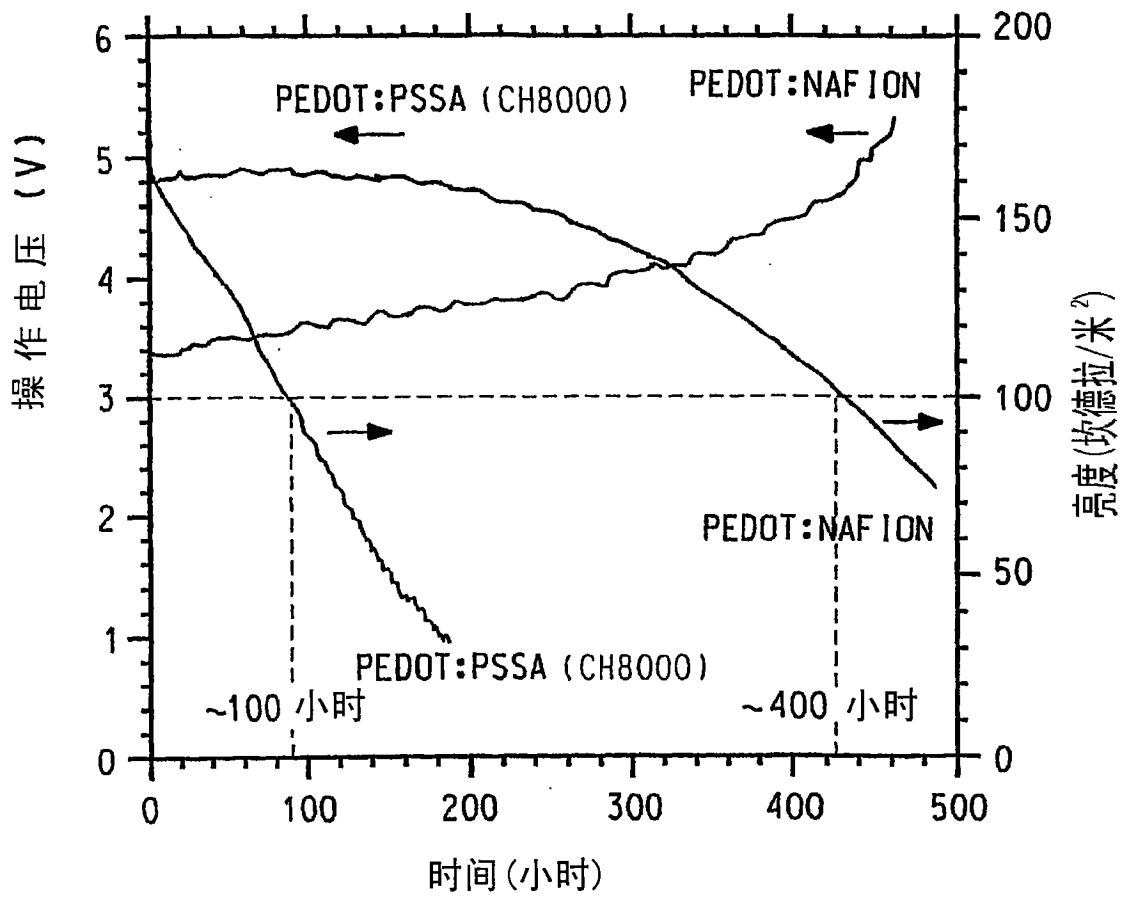


图 6

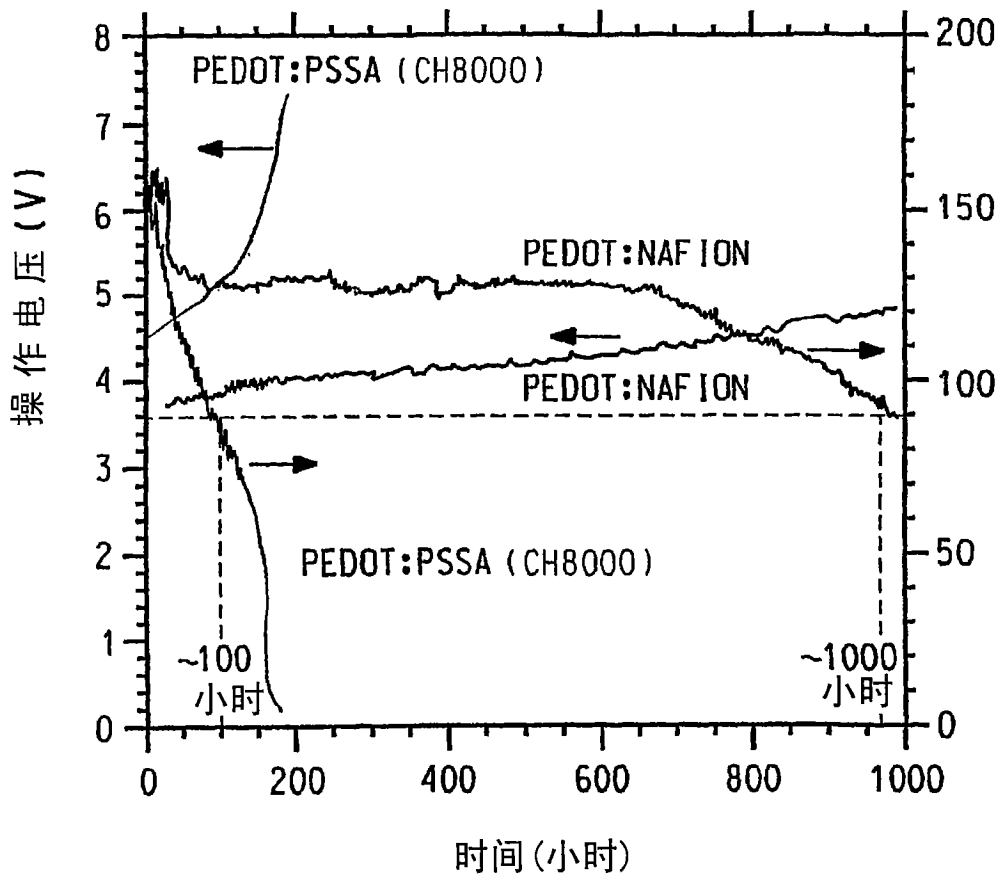


图 7

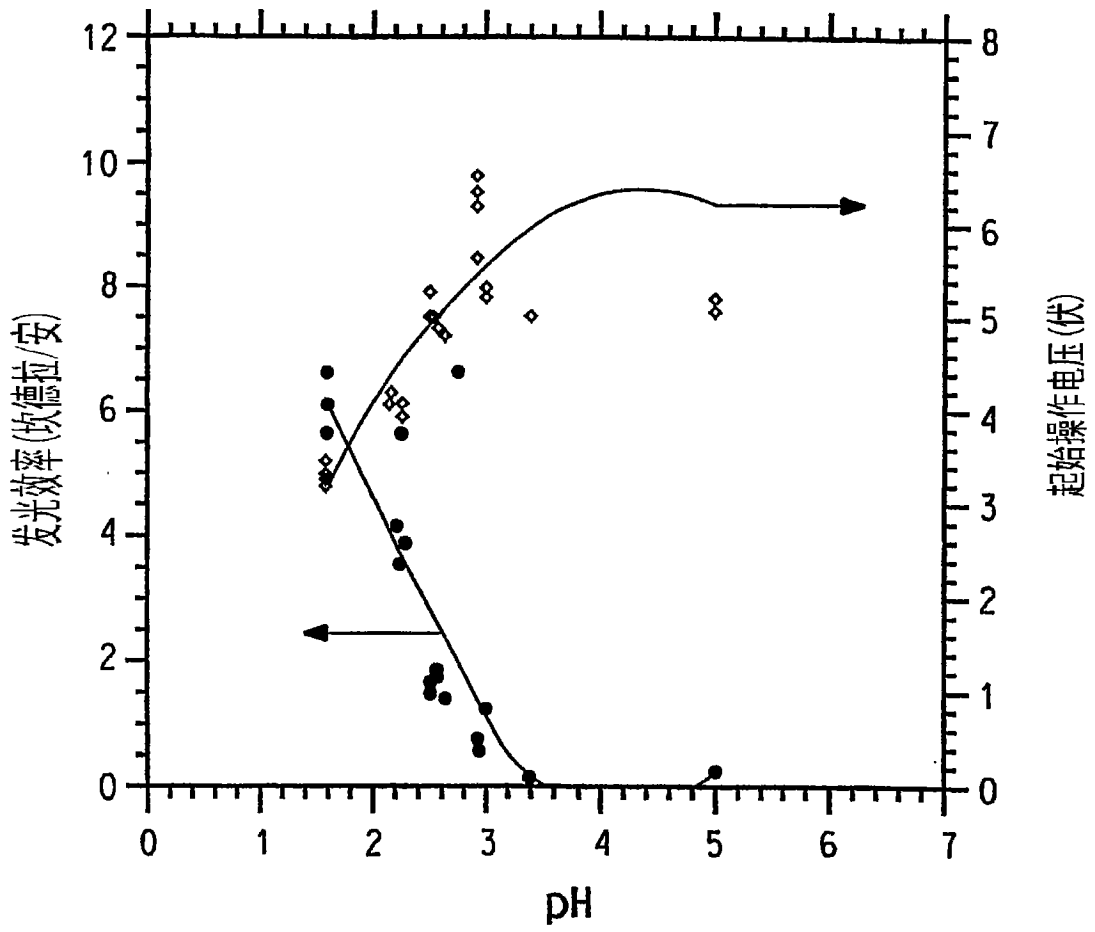


图 8A

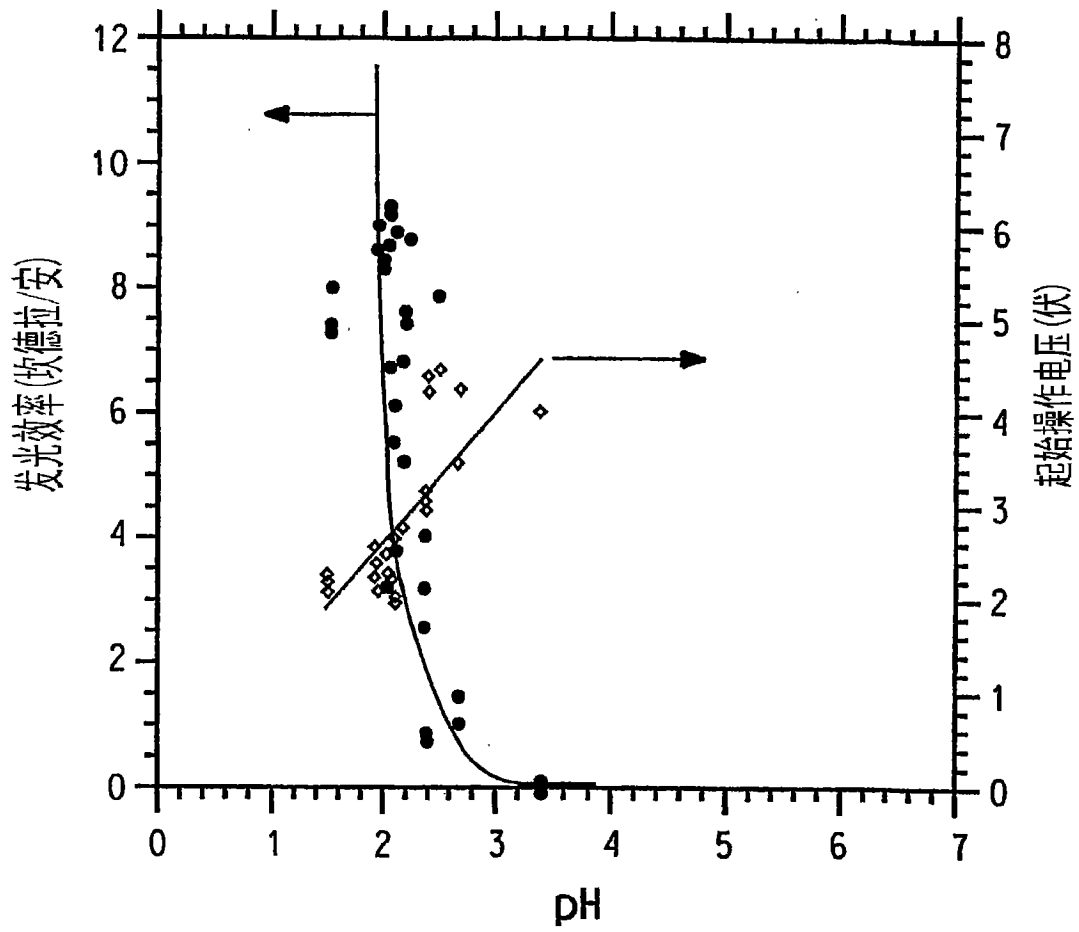


图 8B

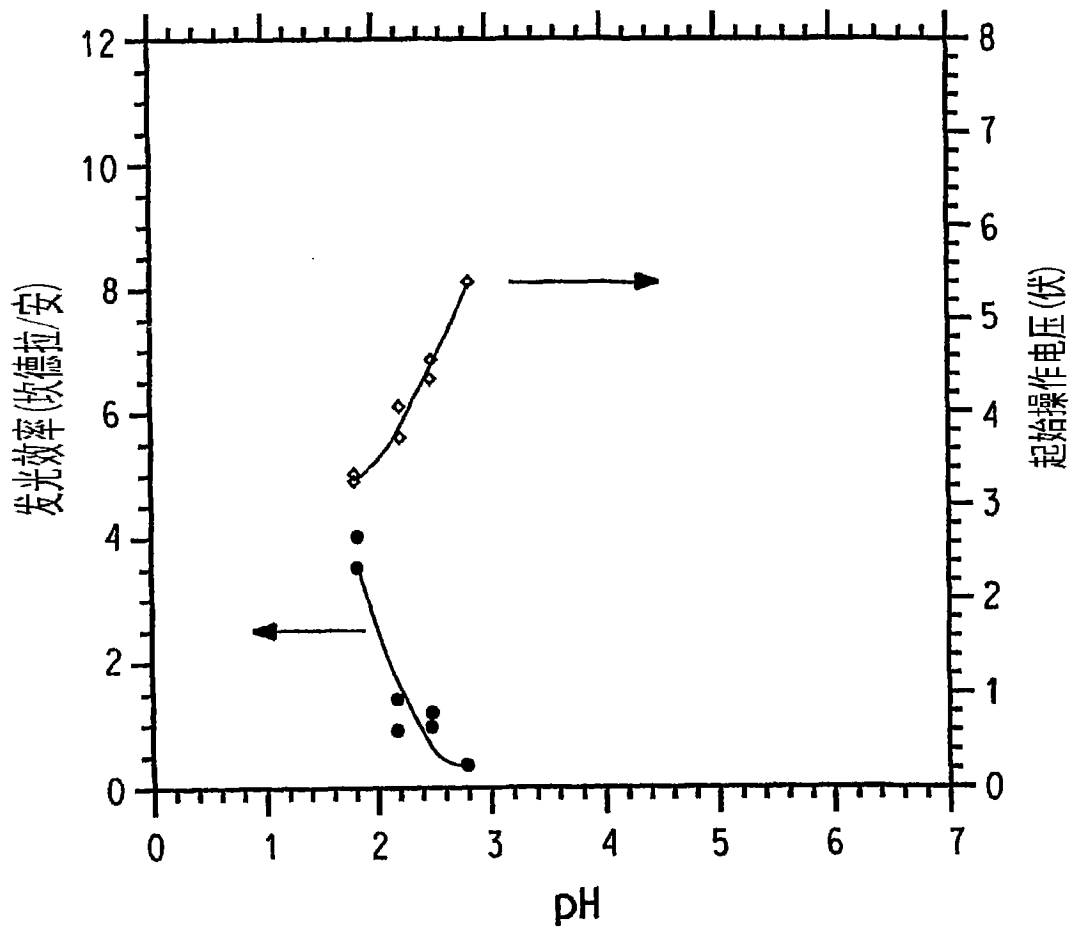


图 8C

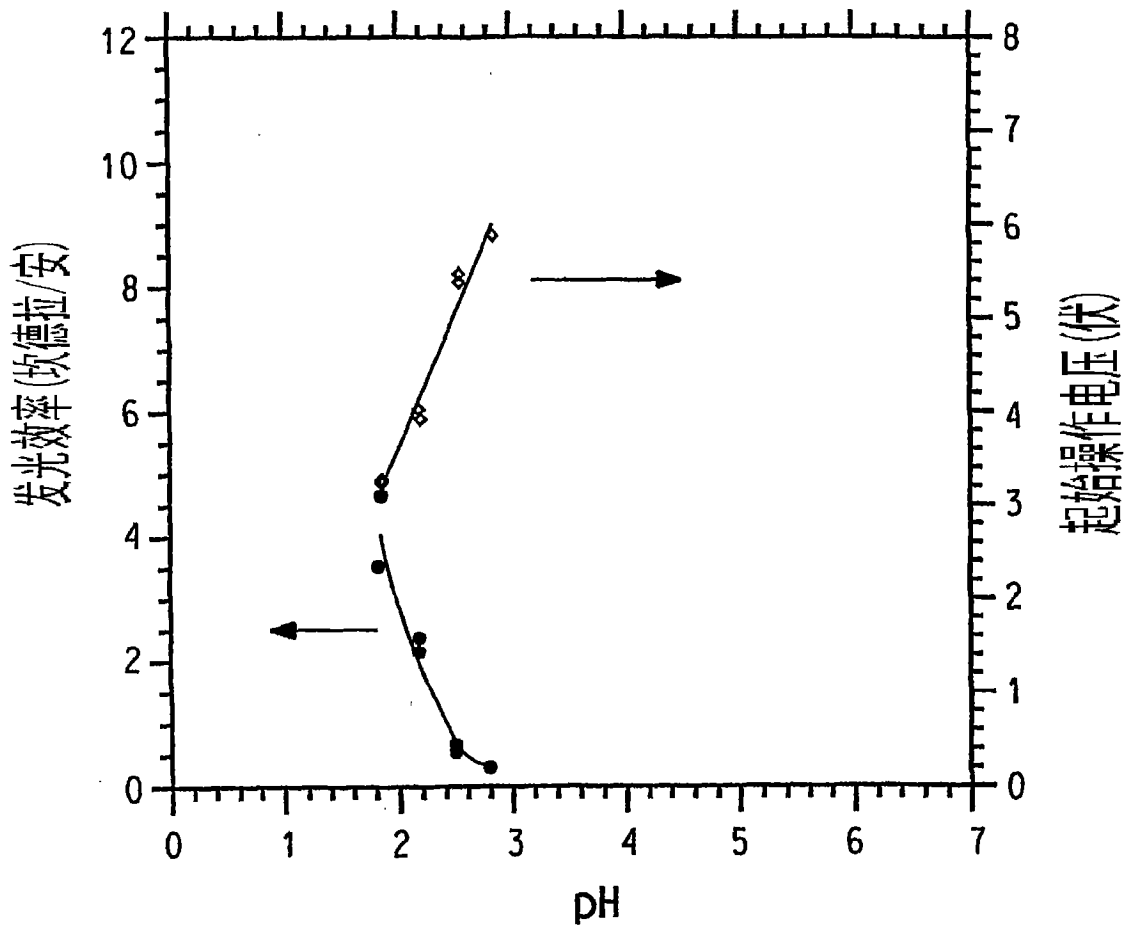


图 8D

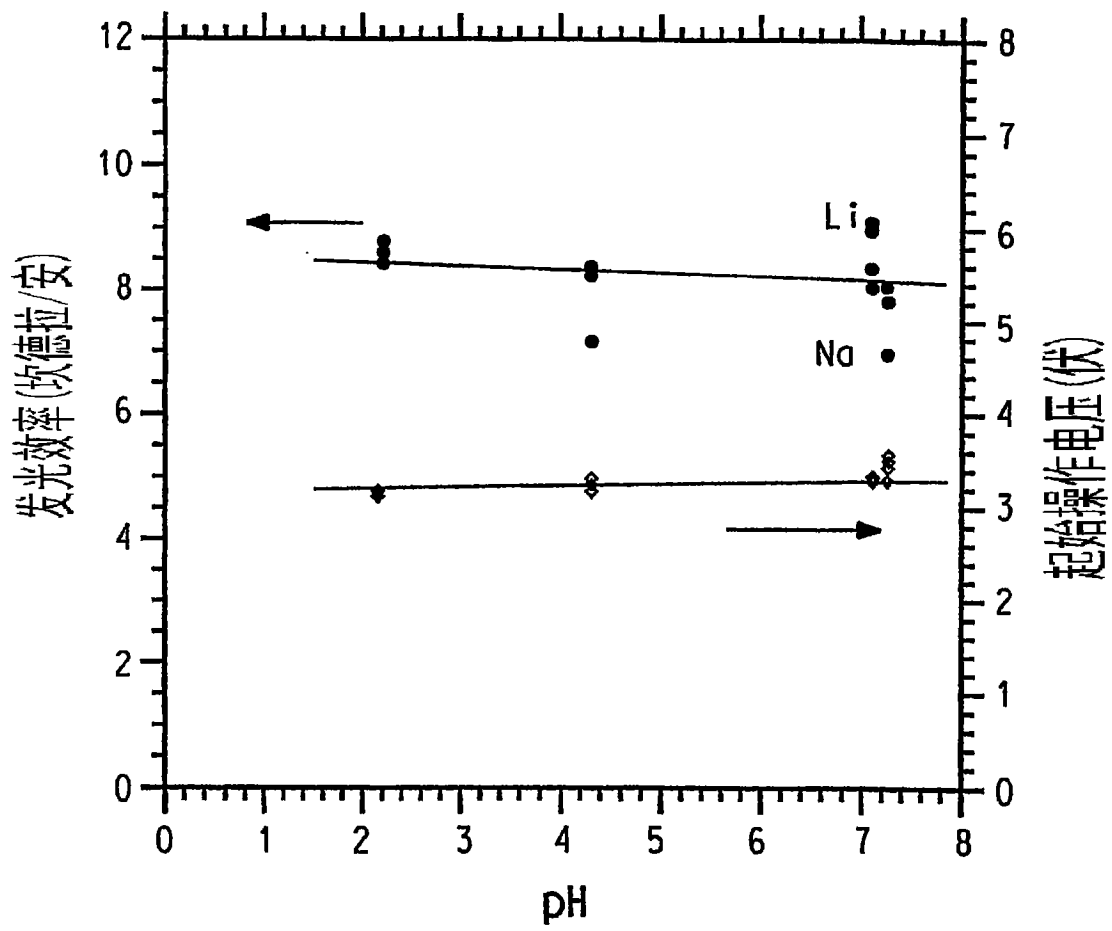


图 9A

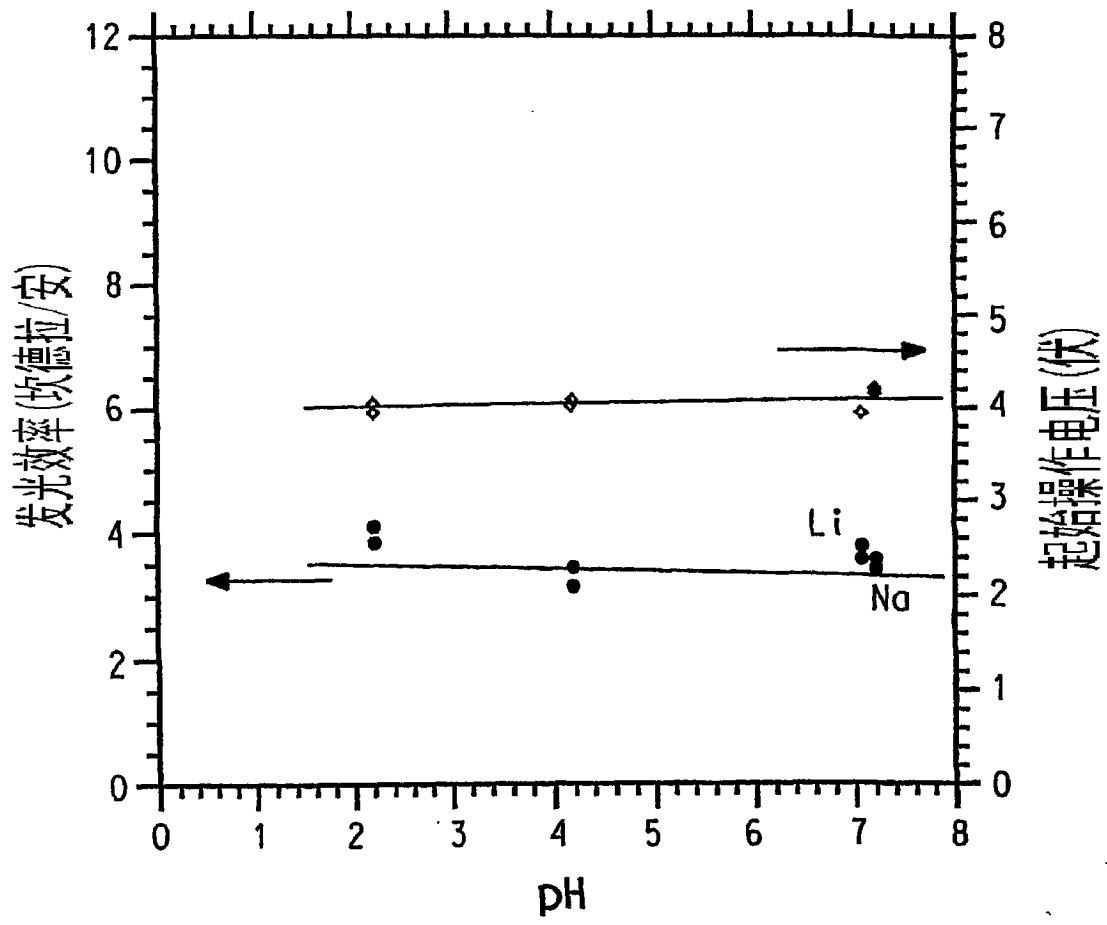


图 9B

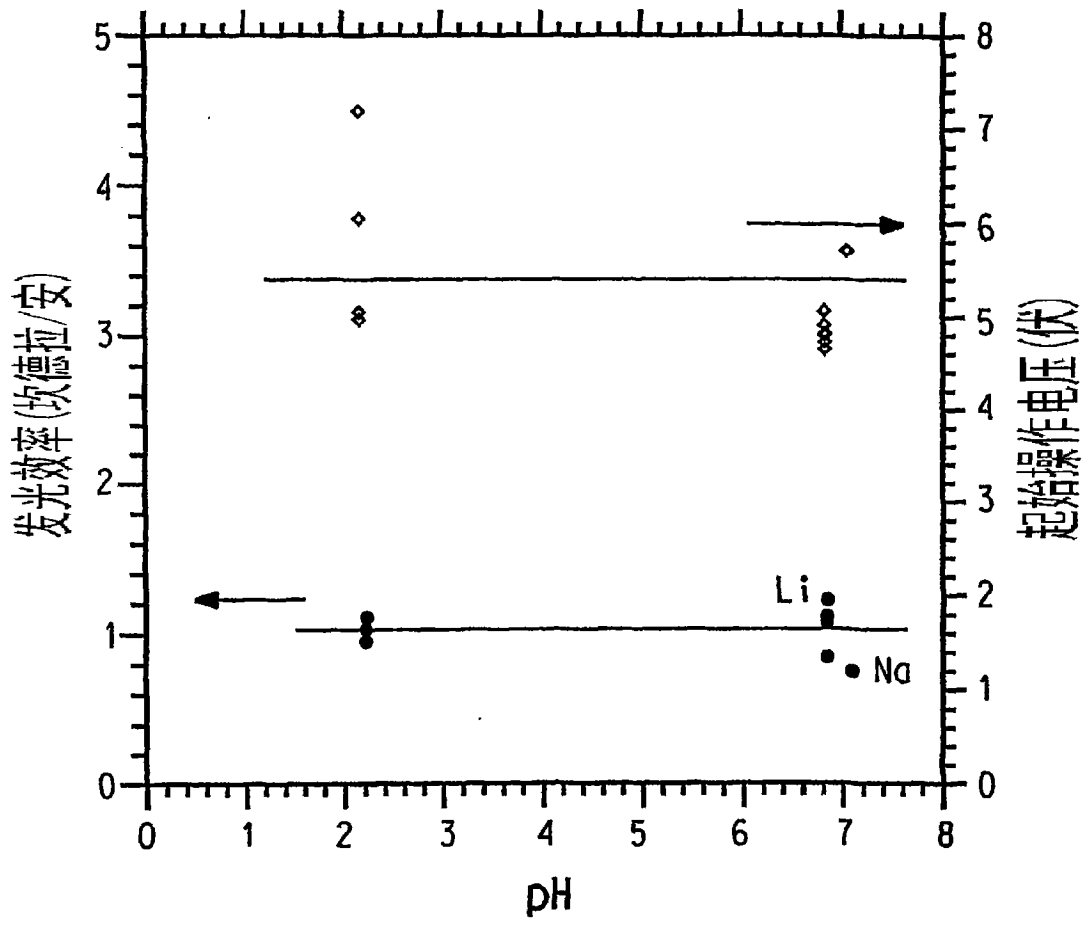


图 9C

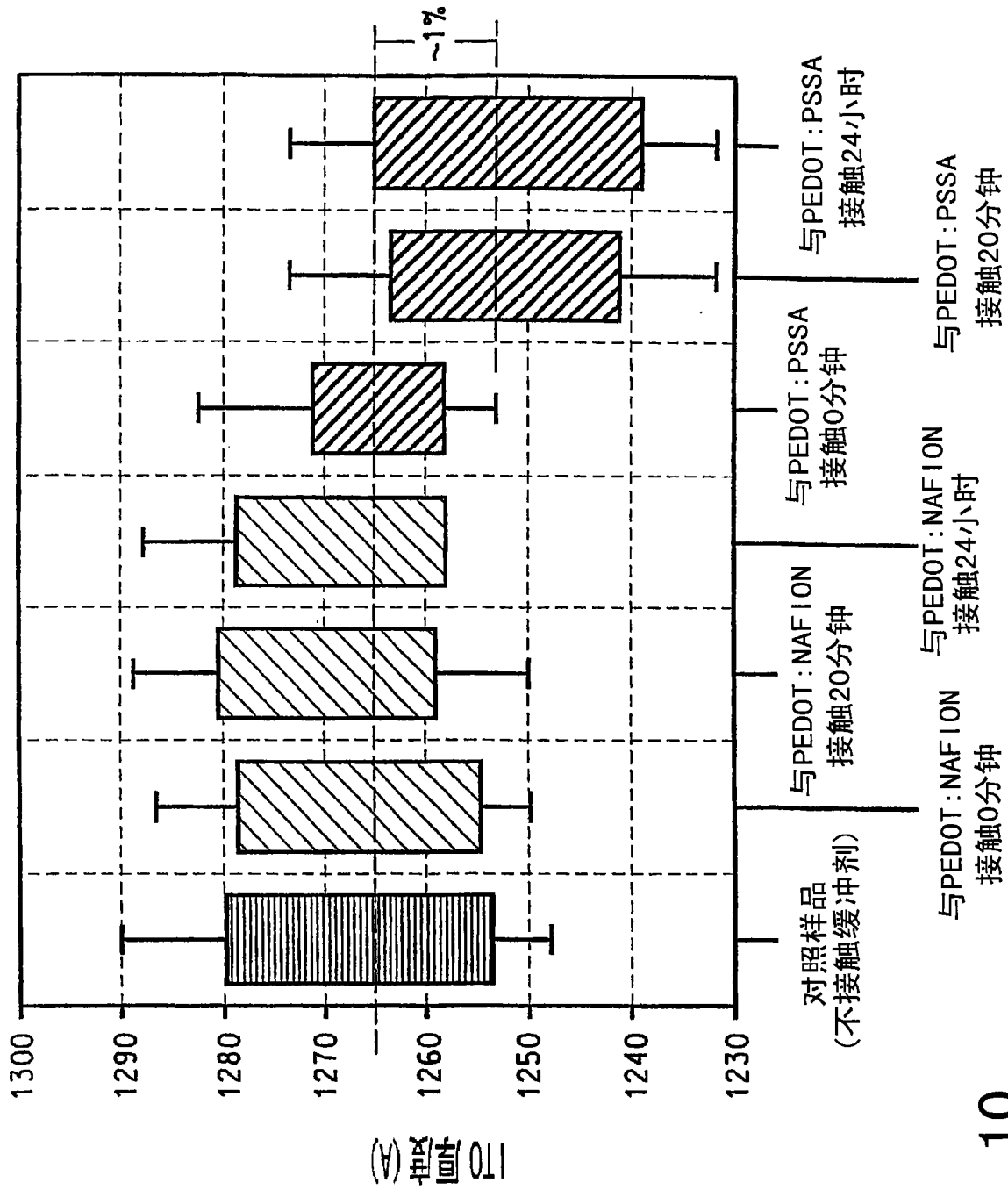


图 10

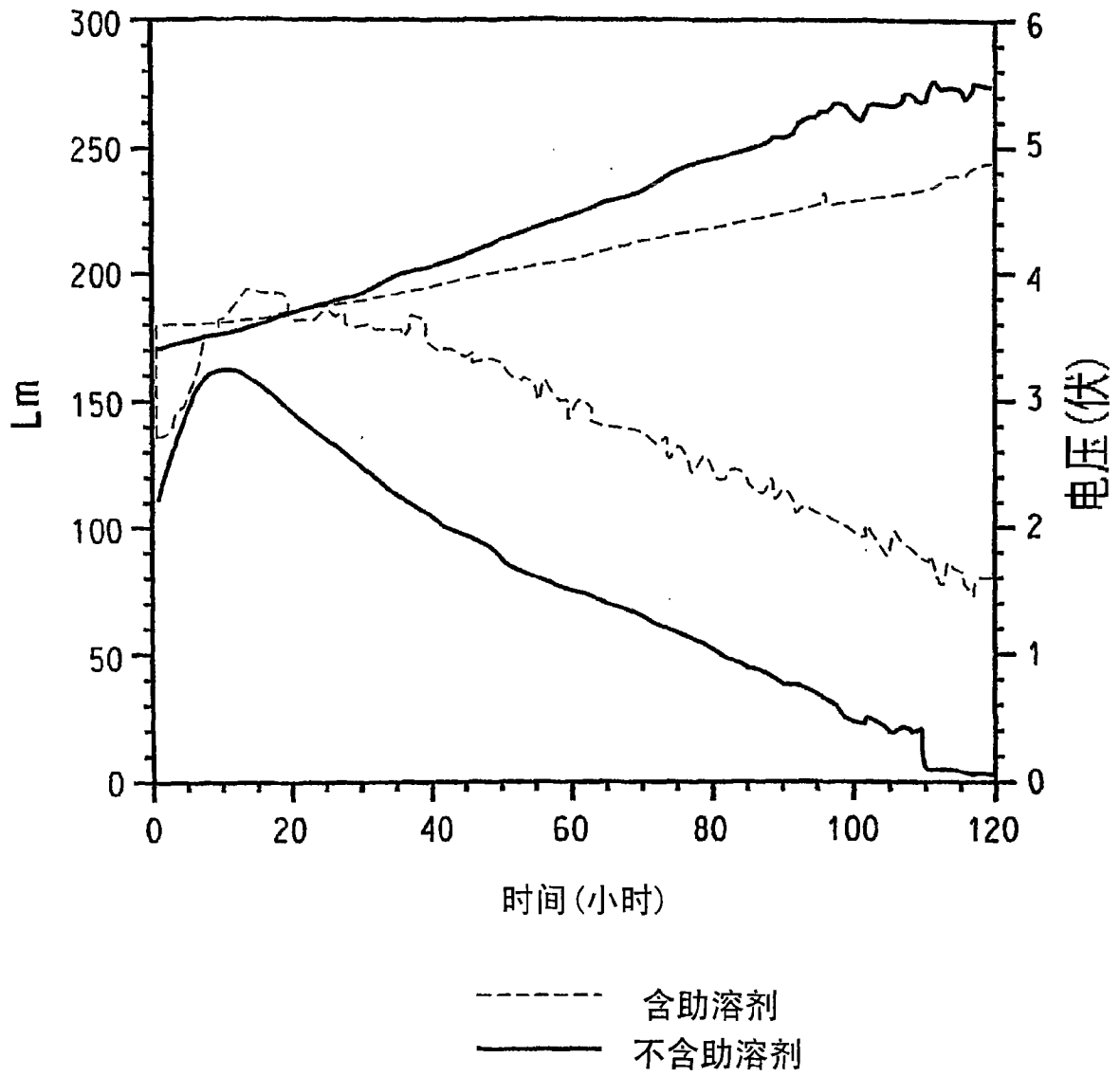


图 11