



(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 I400306B1

(45)公告日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：097141252

(22)申請日：中華民國 97 (2008) 年 10 月 27 日

(51)Int. Cl. : *C09D11/00 (2006.01)* *C08G61/12 (2006.01)*
C08L65/00 (2006.01) *C08L27/12 (2006.01)*
C08K5/053 (2006.01) *H01B1/12 (2006.01)*
H01L51/00 (2006.01)

(30)優先權：2007/10/31 美國 60/984,102
 2008/10/09 美國 12/248,098

(71)申請人：氣體產品及化學品股份公司(美國) AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. (US)
 美國

(72)發明人：漢 艾迪貝庫 甘 克里斯 HAN-ADEBEKUN, GANG CHRIS (US)；馬克雷 湯
 瑪斯 約翰 MARKLEY, THOMAS JOHN (US)；羅萊 麥克 史考特 LOWRY,
 MICHAEL SCOTT (US)

(74)代理人：陳展俊；林聖富

(56)參考文獻：

CN 1972979A

審查人員：陳澄安

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：1 共 0 頁

(54)名稱

導電聚合物的成膜添加物配方

FILM FORMING ADDITIVE FORMULATIONS OF CONDUCTIVE POLYMERS

(57)摘要

一種水性分散液，它包括部分氟化分散劑、導電聚合物和成膜添加劑。成膜添加劑具有高於約 85°C (185°F) 的沸點。另外，成膜添加劑的濃度低於該添加劑在水中的溶解度極限。包括成膜添加劑在 100ms 表面齡的分散液的動態表面張力小於約 60 達因/cm。一種成形導電聚合物薄膜的方法以及一種包括導電聚合物薄膜的裝置亦被揭示。

An aqueous dispersion including a partially fluorinated dispersant, an electrically conductive polymer and a film forming additive. The film for forming additive includes a boiling temperature greater than about 85 °C (185°F). In addition, the concentration of the film forming additive is less than the solubility limit of the additive in water. The dynamic surface tension of the dispersion including the film forming additive is less than about 60 dynes/cm at 100 ms surface age. A method for making an electrically conductive polymer film and devices including electrically conductive polymer film are also disclosed.

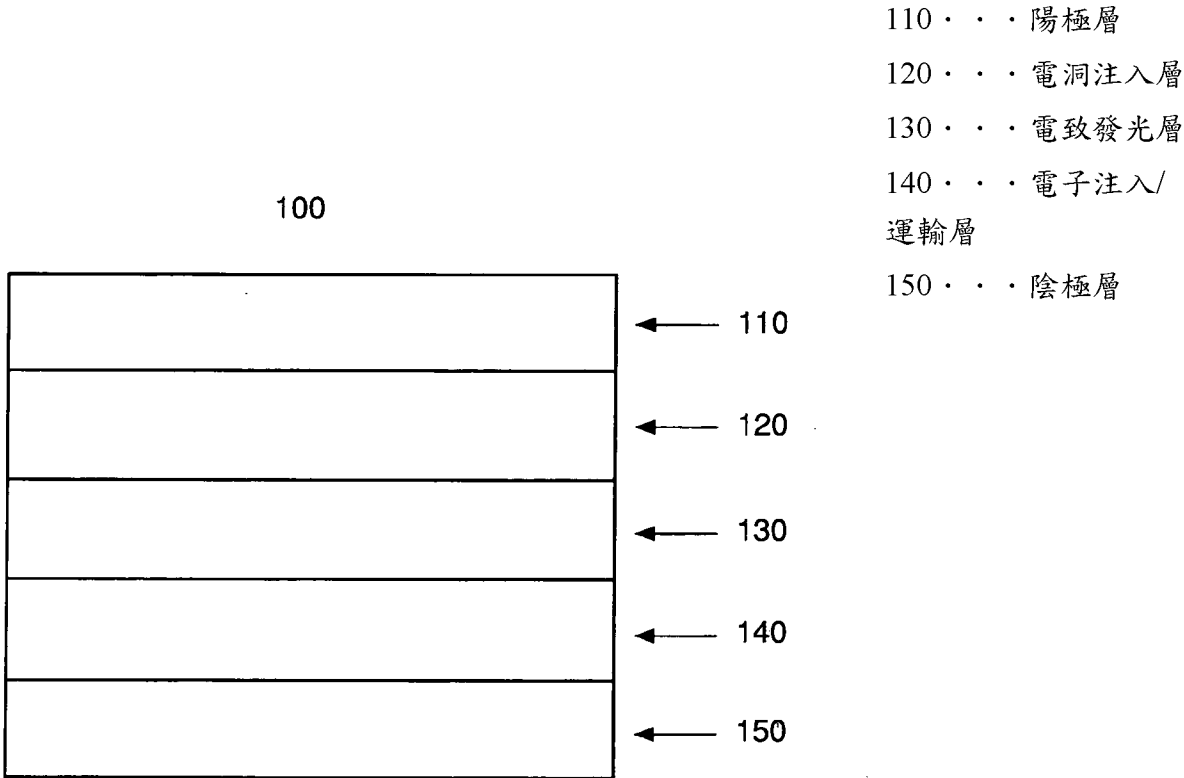


圖 1

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 97141252

09011/00. (2006.01)

※申請日： 97.10.27

※IPC 分類：

08G 61/12. (2006.01)

08L 65/00. (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

27/12. (2006.01)

導電聚合物的成膜添加物配方

08K 57/03. (2006.01)

Film Forming Additive Formulations of Conductive Polymers

H01B 1/12. (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01)

二、中文發明摘要：

一種水性分散液，它包括部分氟化分散劑、導電聚合物和成膜添加劑。成膜添加劑具有高於約 85°C (185°F) 的沸點。另外，成膜添加劑的濃度低於該添加劑在水中的溶解度極限。包括成膜添加劑在 100 ms 表面齡的分散液的動態表面張力小於約 60 達因/cm。一種成形導電聚合物薄膜的方法以及一種包括導電聚合物薄膜的裝置亦被揭示。

三、英文發明摘要：

An aqueous dispersion including a partially fluorinated dispersant, an electrically conductive polymer and a film forming additive. The film for forming additive includes a boiling temperature greater than about 85 °C (185°F). In addition, the concentration of the film forming additive is less than the solubility limit of the additive in water. The dynamic surface tension of the dispersion including the film forming additive is less than about 60 dynes/cm at 100 ms surface age. A method for making an electrically conductive polymer film and devices including electrically conductive polymer film are also disclosed.

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：

110..陽極層

120..電洞注入層

130..電致發光層

140..電子注入/運輸層

150..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：

六、發明說明：

相關申請

本申請要求 2007-10-31 提交的臨時申請號 60/984,102 的權益。在此將該臨時申請的公開內容全文收作參考。

發明所屬之技術領域

本發明涉及導電聚合物材料、製造聚合物材料的方法以及該導電聚合物材料的應用。

先前技術

導電聚合物被應用於各種不同有機電子裝置，包括發光顯示器用電致發光(EL)裝置的發展。就 EL 裝置如含有導電聚合物的有機發光二極體(OLED)而言，這樣的裝置通常具有以下構型：

陽極/電洞注入層/EL 層/陰極

陽極一般地說是任何能向 EL 層所用半導體材料中的否則為注滿的 π -帶中注入電洞的材料，例如，銦/錫氧化物(ITO)。陽極任選地由玻璃或塑膠基材支撐。典型 EL 層是半導體共軛有機材料，包括：共軛半導體聚合物如聚(對亞苯基亞乙烯基)、聚萘、螺聚萘或其他 EL 聚合物材料，小分子螢光染料如 8-羥基喹啉合鋁(Alq_3)、小分子磷光染料如 *fac* 三(2-苯基吡啶)合銻(III)、樹枝狀大分子(dendrimer)、接枝了磷光染料的共軛聚合物、包含上面提到的材料的共混物及組合。EL 層也可以是無機量子點(inorganic quantum

dots)，或半導體有機材料與無機量子點的共混物。陰極一般地說是任何能向 EL 層內半導體有機材料的不然的話便是空的 π^* -帶中注入電子的材料(例如，Ca 或 Ba)。

電洞注入層(HIL)通常是導電聚合物並且促使電洞從陽極注入到 EL 層中的半導體有機材料中。電洞注入層也可稱作電洞運輸層、電洞注入/運輸層，或陽極緩衝層，或者可證明為雙層陽極的一部分。作為電洞注入層使用的典型導電聚合物包括聚苯胺和聚二氧噻吩如聚(3,4-亞乙基二氧基噻吩)(PEDOT)。這些材料可通過苯胺或二氧噻吩單體在水溶液中在水溶性聚合酸(polymeric acid)，例如，聚(苯乙烯磺酸)(PSSA)的存在下聚合來製備，正如在，例如，題為“聚噻吩分散液、其製備及其應用 (Polythiophene dispersions, their production and their use)”的美國專利 5,300,575 中描述的，在此將其全文收作參考。一種熟知的 PEDOT/PSSA 材料是 Baytron®-P，可由 H.C. Starck 公司 (Leverkusen，德國)購得。

導電聚合物也被用於將輻射能轉換為電能的光伏裝置中。此種裝置一般具有以下構型：

正電極/電洞抽出層/光捕獲層/負電極

正電極和負電極可選自上面提到的 EL 裝置的陽極和陰極所使用的材料。電洞抽出層一般是促使電洞從光捕獲層抽出以便收集在正電極的導電聚合物。1 或多個光捕獲層一般由能在介面吸收光輻射並產生單獨電荷的有機或無機半導體組成。

導電聚合物又具有作為電極用於電子裝置，例如，薄膜場效電晶體，的用途。在此種電晶體中，有機半導體薄膜存在於源與吸極之間。要可用於電極領域，導電聚合物和分散或溶解導電聚合物用的液體必須與半導體聚合物和半導體聚合物用的溶劑相容，以避免導電聚合物或半導體聚合物的再溶解。由導電聚合物製作的電極的導電度應大於 10 S/cm (其中 S 是 Ω 的倒數)。然而，由聚合酸製備的導電聚噻吩所提供的導電度一般介於約 10^{-3} S/cm 或更低。為了提高導電度，可以在聚合物中加入導電添加劑。然而，此類添加劑的存在可能對導電聚噻吩的加工性產生負面影響。

為改善導電聚合物薄膜的性能，曾做過若干努力。例如，美國專利 7,250,461 B2，在此全文收作參考，公開在用氟化聚合酸膠體製備的導電聚合物中加入有機溶劑的做法，以便增加薄膜導電度。然而，該公開中使用的溶劑未能改善配製的分散液的表面張力，從而導致向基材上沉積期間潤濕性能不佳的問題。

另外，WO 2006/123167A1 (WO '167 公開)，在此將其全文收作參考，公開一種噴墨油墨配方，包含聚(3,4-亞乙基二氧基噻吩)/聚苯乙烯磺酸(PEDOT/PSSA)分散液，其中多元醇被用作潤濕劑，連同少量二醇醚作為界面活性劑。WO'167 公開的配方的缺點在於，它使用膠體-生成分散劑 PSSA，後者並非至少部分氟化的分散劑，在基材上形成的導電聚合物層會不可心地從環境中吸收潮濕。這可能導致

脫層並最終縮短裝置的壽命時間。

由 Jiang 等人所做較早研究(SPIE 2006 論文集)，題為“利用聚(噻吩并[3,4-b]噻吩)為基礎的導電聚合物延長聚合物發光二極體的壽命(Enhanced Lifetime of Polymer Light-Emitting Diodes Using Poly(thieno[3,4-b]thiophene) base Conductive Polymers))”，得出結論：具有包括高度氟化磺酸聚合物("FSA 聚合物")的膠體-生成聚合酸的導電聚合物具有，與具有水溶性膠體-生成聚合酸如聚(苯乙烯磺酸)(PSSA)的導電聚合物相比，較好熱穩定性和低殘餘含濕量。這很可能是導致較長裝置壽命，尤其在高溫和高濕條件下，的關鍵因素之一。

然而，單單包括高度氟化磺酸聚合物作為分散聚合物的導電聚合物分散液，例如，NAFION®，將帶來下面 2 個重大加工缺點：a)分散液的疏水本性導致在基材(例如，ITO/玻璃，ITO/PET)上的潤濕不良並且常常對相鄰層如 LEP 層附著不良。b)高度氟化磺酸聚合物可分散於水中但在水中的溶解度有限。結果，只使用高度氟化磺酸聚合物的聚合物分散液具有較低本體粘度。這限制了薄膜沉積步驟期間的加工操作選擇。

目前需要的是這樣一種導電聚合物和由導電聚合物成形的裝置，它容易加工，生成適用於電子元件的高品質導電薄膜，卻不具有現有技術的缺點。

前面提到的專利和專利申請在此一律收作參考。

發明內容

本發明通過提供一種導電聚合物組合物(例如，分散液)解決與傳統材料相聯繫的種種問題，該組合物具有改善的加工性並可提供可用於，例如，電子元件，的高品質導電薄膜。

包括至少部分氟化的分散劑的導電聚合物在廣泛的電子應用領域，例如，發光二極體和光伏裝置用的電洞注入層中，表現出裝置性能的優勢。為改善沉積階段期間材料加工性，在導電聚合物分散液中加入成膜添加劑。成膜添加劑的引入使得能夠控制薄膜厚度，改善基材的潤濕和使沉積方法的相容性更寬。

本公開的一個方面包括一種水性分散液，它包括部分氟化分散劑、導電聚合物和成膜添加劑。成膜添加劑包括高於約 85°C (185°F) 的沸點。另外，成膜添加劑的濃度低於該添加劑在水中的溶解度極限。包括成膜添加劑的分散液的動態表面張力小於約 60 達因(dyne)/cm，在 100 ms 表面齡(surface age)。

本公開另一個方面包括一種成形導電聚合物薄膜的方法。該方法包括提供基材和提供聚合物分散液。該聚合物分散液包括水性分散液，後者包括部分氟化的分散劑、導電聚合物和成膜添加劑。成膜添加劑包括高於約 85°C(185°F)的沸點。另外，成膜添加劑的濃度低於該添加劑在水中的溶解度極限。包括成膜添加劑的分散液的動態表面張力小於約 60 達因/cm，在 100 ms 表面齡(surface

age)。該方法還包括乾燥該分散液以形成導電聚合物薄膜。

本公開又一個方面包括一種包括導電聚合物薄膜的裝置。該導電薄膜具有 $10\text{E}-6 \sim 300 \text{ S/cm}$ 的導電度。該薄膜是由包括部分氟化分散劑、導電聚合物和成膜添加劑的分散液成形的。成膜添加劑包括高於約 85°C (185°F) 的沸點。另外，成膜添加劑的濃度低於該添加劑在水中的溶解度極限。包括成膜添加劑的分散液的動態表面張力小於約 60 達因/cm，在 100 ms 表面齡。

本發明其他特徵和優點，在研讀了下面關於本發明某些方面或實施方案的更詳細描述，並參考僅作為對本發明原則舉例說明的附圖之後，就會明白。

實施方式

本公開涉及導電聚合物的水性分散液、施塗此種分散液的方法以及包括含導電聚合物的薄膜的裝置。本發明導電聚合物分散液可包括雜環稠合(的)環單體單元，例如但不限於，聚噻吩并噻吩，包括聚(噻吩并[3,4-b]噻吩)。分散液還包括至少部分氟化的聚合物。這裏所使用的術語“分散液”是指包括微小膠體顆粒的懸浮體的液態介質。按照本發明，“液態介質”一般是水性液體，例如，去離子水。這裏所使用的術語“水性”是指具有相當一部分的水的液體，在一種實施方案中，它至少為約 40 wt% 的水。這裏所使用的術語“膠體”是指懸浮在液態介質中的微小顆粒，所述顆粒具有最大約 $1 \mu\text{m}$ (例如，約 $20 \text{ nm} \sim 800 \text{ nm}$ ，一般約 30

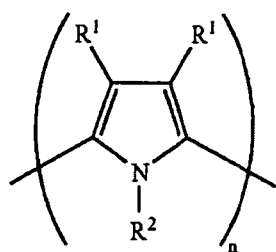
～約 500 nm)的粒度。

這裏所使用的術語“包含”、“含有”、“包括”、“具有”或任何其他變換形式，意在涵蓋非排他性內容。例如，包括一系列元素的過程、方法、製品或設備不一定僅局限於那些元素，而可能包括沒有明確列舉的或過程、方法、製品或設備所固有的其他元素。另外，除非明確相反指出，“或(者)”指的是包含性(inclusive)的或者，而不是排他性的或者。例如，條件 A 或 B 被下列中任何一種滿足：A 為真(或存在)並且 B 為假(或不存在)，A 為假(或不存在)並且 B 為真(或存在)，以及 A 與 B 都為真(或存在)。

還有，“a”或“an”(一種)被用於描述本發明的要素和組份。這樣的描述僅僅是為了方便而為之，旨在給出本發明的一般含義。這樣的描述應解讀為包括 1 或至少 1 個，並且該單數還包括多數，除非明顯應作另外解釋。

該導電聚合物可包括雜環稠合環單體單元的聚合單元。導電聚合物可以是聚苯胺、聚吡咯或聚噻吩及它們的衍生物或其組合。

設想用於該新型組合物的聚吡咯具有通式 I



I

其中在通式 I 中，n 至少為約 4；R¹ 獨立地選擇為每次出現

時相同或不同，並且選自氫、烷基、鏈烯基、烷氧基、烷
 醯基、烷硫基、芳氧基、烷硫基烷基、烷芳基、芳烷基、
 胺基、烷胺基、二烷基胺基、芳基、烷基亞磺醯、烷氧基
 烷基、烷基磺醯、芳硫基、芳基亞磺醯、烷氧羰基、芳基
 磺醯、丙烯酸、磷酸、膦酸、鹵素、硝基、氰基、羥基、
 環氧、矽烷、矽氧烷、醇、醯胺基磺酸鹽/酯
 (amidosulfonate)、苄基、羧酸鹽/酯(carboxylate)、醚、醚
 羧酸鹽/酯(ether carboxylate)、醚磺酸鹽/酯(ether sulfonate)
 和胺基甲酸乙酯(urethane); 或者 2 個 R^1 基團合在一起可構
 成亞烷基或亞烯基鏈，從而構成完整的 3、4、5、6 或 7-
 元芳環或脂環，該環可任選地包括 1 或多個二價氮、硫或
 氧原子；並且 R^2 獨立地選擇成在每次出現時相同或不同，
 並選自氫、烷基、鏈烯基、芳基、烷醯基、烷硫基烷基、
 烷芳基、芳烷基、胺基、環氧、矽烷、矽氧烷、醇、醯胺
 基磺酸鹽/酯(amidosulfonate)、苄基、羧酸鹽/酯
 (carboxylate)、醚、醚羧酸鹽/酯(ether carboxylate)、醚磺
 酸鹽/酯(ether sulfonate)、磺酸鹽/酯(sulfonate)和胺基甲酸
 乙酯(urethane)。

在一種實施方案中， R^1 在每次出現時相同或不同，並
 獨立地選自氫、烷基、鏈烯基、烷氧基、環烷基、環烯基、
 醇、醯胺基磺酸鹽/酯(amidosulfonate)、苄基、羧酸鹽/酯
 (carboxylate)、醚、醚羧酸鹽/酯(ether carboxylate)、醚磺
 酸鹽/酯(ether sulfonate)、磺酸鹽/酯(sulfonate)、胺基甲酸
 乙酯(urethane)、環氧、矽烷、矽氧烷，以及取代上磺酸、

羧酸、丙烯酸、磷酸、膦酸、鹵素、硝基、氰基、羥基、環氧、矽烷或矽氧烷部分之一或多種的烷基。

在一種實施方案中， R^2 選自氫、烷基，和取代上磺酸、羧酸、丙烯酸、磷酸、膦酸、鹵素、氰基、羥基、環氧、矽烷或矽氧烷部分之一或多種的烷基。

在一種實施方案中，聚吡咯是未取代的並且 R^1 和 R^2 都是氫。

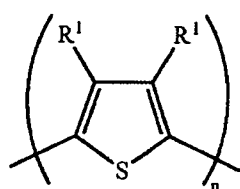
在一種實施方案中，2 個 R^1 合在一起構成 6-或 7-元脂環，後者進一步取代上選自烷基、雜烷基、醇、鹽胺基磺酸鹽/酯(amidosulfonate)、苄基、羧酸鹽/酯(carboxylate)、醚、醚羧酸鹽/酯(ether carboxylate)、醚磺酸鹽/酯(ether sulfonate)、磺酸鹽/酯(sulfonate)和胺基甲酸乙酯(urethane)的基團。這些基團能改善單體和所生成的聚合物的溶解性。在一種實施方案中，2 個 R^1 合在一起構成 6-或 7-元脂環，後者進一步取代上烷基基團。在一種實施方案中，2 個 R^1 合在一起構成 6-或 7-元脂環，後者進一步取代上具有至少 1 個碳原子的烷基基團。

在一種實施方案中，2 個 R^1 合在一起構成 $--O--(CHY)_m--O--$ ，其中 m 是 2 或 3，且 Y 在每次出現時相同或不同並且選自氫、烷基、醇、鹽胺基磺酸鹽/酯(amidosulfonate)、苄基、羧酸鹽/酯(carboxylate)、醚、醚羧酸鹽/酯(ether carboxylate)、醚磺酸鹽/酯(ether sulfonate)、磺酸鹽/酯(sulfonate)和胺基甲酸乙酯(urethane)。在一種實施方案中，至少 1 個 Y 基團不是氫。

在一種實施方案中，至少 1 個 Y 基團是其至少一個氫被 F 取代的取代基。在一種實施方案中，至少一個 Y 基團是全氟化的。

在一種實施方案中，用於新型組合物中的聚吡咯是帶正電的導電聚合物，其中正電荷被膠體聚合酸陰離子所平衡。

設想用於新型組合物的聚噻吩具有以下通式 II：



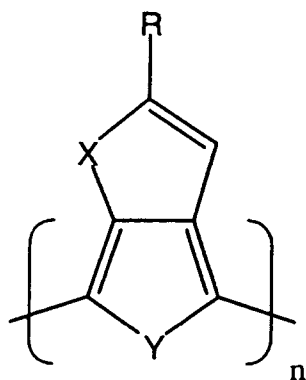
II

其中：R¹ 獨立地選擇成在每次出現時相同或不同並且選自氫、烷基、鏈烯基、烷氧基、烷醯基、烷硫基、芳氧基、烷硫基烷基、烷芳基、芳烷基、胺基、烷胺基、二烷基胺基、芳基、烷基亞磺醯(alkylsulfinyl)、烷氧基烷基、烷基磺醯、芳硫基、芳基亞磺醯、烷氧羰基、芳基磺醯、丙烯酸、磷酸、磷酸、鹵素、硝基、氰基、羥基、環氧、矽烷、矽氧烷、醇、醯胺基磺酸鹽/酯(amidosulfonate)、苄基、羧酸鹽/酯(carboxylate)、醚、醚羧酸鹽/酯(ether carboxylate)、醚磺酸鹽/酯(ether sulfonate)和胺基甲酸乙酯(urethane)；或者 2 個 R¹ 基團在一起可構成亞烷基或亞烯基鏈，從而構成完整的 3、4、5、6 或 7-元芳環或脂環，該環可任選地包括 1 或多個二價氮、硫或氧原子，並且 n 至少為約 4。

在一種實施方案中，2 個 R^1 合在一起構成 $--O--(CHY)_m--O--$ ，其中 m 是 2 或 3，且 Y 在每次出現時相同或不同並且選自氫、烷基、醇、鹼胺基磺酸鹽/酯 (amidosulfonate)、苄基、羧酸鹽/酯 (carboxylate)、醚、醚羧酸鹽/酯 (ether carboxylate)、醚磺酸鹽/酯 (ether sulfonate) 和胺基甲酸乙酯 (urethane)。在一種實施方案中，所有的 Y 都是氫。在一種實施方案中，聚噻吩是聚(3,4-亞乙基二氧基噻吩)。在一種實施方案中，至少一個 Y 基團不是氫。在一種實施方案中，至少 1 個 Y 基團是其至少一個氫被 F 取代的取代基。在一種實施方案中，至少一個 Y 基團是全氟化的。

在一種實施方案中，聚噻吩是聚(磺酸-亞丙基-醚-亞甲基-3,4-二氧基亞乙基)噻吩]。在一種實施方案中，聚噻吩是聚(丙基-醚-亞乙基-3,4-二氧基亞乙基)噻吩]。

在本發明的一種實施方案中，本發明提供具有以下通式 P1 的重複單元的單體、寡聚物和聚合物組合物：



P1

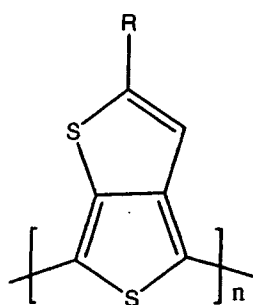
其中 X 是 S 或 Se ， Y 是 S 或 Se ， R 是取代基基團。 n 大於約 2 並小於 20，且一般約 4~約 16。 R 可以是任何能鍵合

到 P1 的環結構上的取代基基團。R 可包括氫或其同位素、羥基、烷基，包括 C₁-C₂₀ 第一、第二或第三烷基基團，芳烷基、鏈烯基、全氟烷基、全氟芳基、芳基、烷氧基、環烷基、環烯基、烷醯基、烷硫基、芳氧基、烷硫基烷基、炔基、烷芳基、芳烷基、醯胺基、烷基亞磺醯(alkylsulfinyl)、烷氧基烷基、烷基磺醯、芳基、芳基胺基、二芳基胺基、烷基胺基、二烷基胺基、芳基芳基胺基、芳硫基、雜芳基、芳基亞磺醯、烷氧羰基、芳基磺醯、羧基、鹵素、硝基、氰基、磺酸，或取代上 1 或多個磺酸(或其衍生物)、磷酸(或其衍生物)、羧酸(或其衍生物)、鹵素、胺基、硝基、羥基、氰基或環氧部分的烷基或苯基。在某些實施方案中，R 可包括 α 反應部位，其中可生成含硒(selenium)環結構的支化低聚、聚合或共聚結構。在某些實施方案中，R 可包括氫、烷芳基、芳烷基、芳基、雜芳基、C₁-C₁₂ 第一、第二或第三烷基基團，後者可 1 或多次取代上 F、Cl、Br、I 或 CN，且其中 1 或多個非-相鄰 CH₂ 基團可獨立地被 -O-, -S-, -NH-, -NR', -SiR'R'', -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH- 或 -C $\equiv$ C- 替代，以便使 O 和 / 或 S 原子彼此不直接連接，苯基和取代的苯基，環己基、萘基(naphthalenic)、羥基、烷基醚、全氟烷基、全氟芳基、羧酸、酯和磺酸基團，全氟、SF₅，或 F。R' 和 R'' 彼此獨立地是氫、芳基或烷基，具有 1-12 個碳原子。聚合物可包括獨立地選自官能或非官能端基的端基。按照本發明的重複結構可基本上相同，從而生成均聚物，或者可通過選擇適合共聚的單體而具有共聚的本性。重複單元可

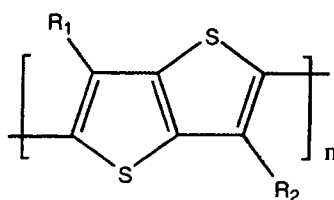
以任何技術上公知適當的方式終止，並可包括官能或非官能端基。另外，分散液和溶液包含 P1 和 P1 的聚合酸摻雜組合物。在一種實施方案中，該組合物包括按照 P1 的聚合酸摻雜的聚合物的水性分散液。

在本公開的一個方面，當包括噻吩并[3,4-b]噻吩單體的噻吩并噻吩單體在至少一種部分氟化聚合酸存在下化學聚合時，可製成包括導電聚噻吩并噻吩如聚(噻吩并[3,4-b]噻吩)的水性分散液。本發明聚噻吩并噻吩分散液包括成膜添加劑。該成膜添加劑具有高於約 85°C (185°F) 的沸點，並提供小於 60°/cm 的 100 毫秒下的動態表面張力。成膜添加劑的總濃度低於添加劑在水中的溶解度極限。

本發明一種實施方案的組合物包括連續水相，其中分散著聚(噻吩并[3,4-b]噻吩)和形成分散液的部分氟化聚合酸。可用於本發明的聚(噻吩并[3,4-b]噻吩)可具有結構(1)和(2)：



1



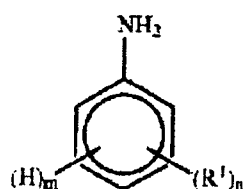
2

其中 R 選自氫、1-8 個碳原子的烷基、苯基、取代的苯基， C_mF_{2m+1} ，F、Cl 和 SF_5 ，並且 n 大於 2 且小於約 20，一般約 4~約 16。

可用於本發明組合物中的噻吩并噻吩還可具有上面提供的結構(2)，其中 R_1 和 R_2 獨立地選自上面的清單。在一種特定實施方案中，聚噻吩并噻吩包括聚(噻吩并[3,4-b]噻吩)，其中 R 包括氫。

本發明另一個方面包括導電聚合物聚(硒吩并(selenolo)[2,3-c]噻吩)。用於本公開的聚合物可包括另外還包括電活性單體的聚合單元的共聚物。電活性單體可選自噻吩、噻吩并[3,4-b]噻吩、噻吩并[3,2-b]噻吩、取代的噻吩、取代的噻吩并[3,4-b]噻吩、取代的噻吩并[3,2-b]噻吩、二噻吩并[3,4-b:3',4'-d]噻吩、硒吩(selenophene)、取代的硒吩(selenophene)、吡咯、並噻吩(bithiophene)、取代的吡咯、亞苯基(phenylene)、取代的亞苯基(phenylene)、萘(naphthalene)、取代的萘(naphthalene)、聯苯和三聯苯、取代的三聯苯、亞苯基亞乙烯基(phenylene vinylene)、取代的亞苯基亞乙烯基(phenylene vinylene)、萘、取代的萘。除了電活性單體之外，本發明共聚物還可包括非電活性單體的聚合單元。

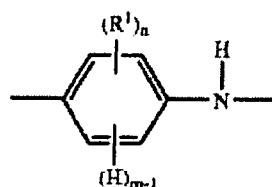
可用於本發明的聚苯胺化合物可由具有以下通式 III 的苯胺單體獲得：



III

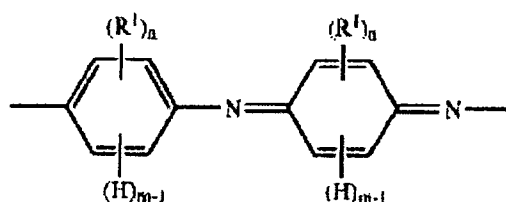
其中 n 是 0-4 的整數； m 是 1-5 的整數，條件是， $n+m=5$ ；並且 R^1 獨立地選擇成在每次出現時相同或不同並選自烷基、鏈烯基、烷氧基、環烷基、環烯基、烷醯基、烷硫基、芳氧基、烷硫基烷基、烷芳基、芳烷基、胺基、烷胺基、二烷基胺基、芳基、烷基亞磺醯(alkylsulfinyl)、烷氧基烷基、烷基磺醯、芳硫基、芳基亞磺醯、烷氧羰基、芳基磺醯、羧酸、鹵素、氰基，或取代上磺酸、羧酸、鹵素、硝基、氰基或環氧部分之一或多種的烷基；或者任何 2 個 R^1 基團合在一起可構成亞烷基或亞烯基鏈，從而構成完整的 3、4、5、6 或 7 元芳環或脂環，該環可任選地包括 1 或多個二價氮、硫或氧原子。

該聚合材料包括苯胺單體單元，每個苯胺單體單元選自下式 IV：



IV

或下式 V：



V

其中 n 、 m 和 R^1 如上面所定義。另外，聚苯胺可以是均聚

物或 2 或更多種苯胺單體單元的共聚物。

本發明組合物不限於上面的均聚物結構，可包括雜聚物或共聚物結構。共聚物結構可以是以下的任何組合：交替共聚物(例如，交替的 A 和 B 單元)、週期共聚物(例如， $(A-B-A-B-B-A-A-A-A-B-B-B)_n$)，無規共聚物(例如，單體 A 和 B 的無規順序)、統計共聚物(例如，遵守統計法則的聚合物順序)、和/或團聯共聚物(例如，由共價鍵連接的 2 或更多個均聚物亞單元)。共聚物可以是支化或連接的，只要生成的共聚物保持導電的性質。

設想用於實施本發明的分散聚合酸不溶於水，並且當分散到適當水介質中時可形成膠體。該聚合酸的分子量一般介於約 10,000～約 4,000,000。在一種實施方案中，聚合酸的分子量介於約 50,000～約 2,000,000。其他可接受的聚合酸包括聚合物磷酸、聚合物羧酸和聚丙烯酸及其混合物，包括具有部分氟化聚合酸的混合物，當中至少之一。在另一種實施方案中，聚磺酸包括氟化的酸。在又一種實施方案中，該膠體-生成聚磺酸包括全氟化的化合物。在又一種實施方案中，膠體-生成聚磺酸包括全氟亞烷基磺酸。

在又一種實施方案中，膠體-生成聚合酸包括高度氟化的磺酸聚合物("FSA 聚合物")。“高度氟化”是指，聚合物中鹵素和氫原子總數的至少約 50%是氟原子，在一種實施方案中，至少約 75%，在另一種實施方案中，至少約 90%。在一種實施方案中，聚合物包括至少一種全氟化的化合物。

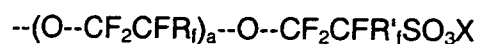
聚合酸可包括磺酸根(sulfonate)官能團。術語“磺酸根

(sulfonate)官能團”是指磺酸基團或磺酸基團的鹽，並在一種實施方案中，包括鹼金屬或銨鹽的至少之一。官能團由通式 $--SO_3X$ 表示，其中 X 包括陽離子，亦稱作“相反離子”。 X 可包括選自由 H 、 Li 、 Na 、 K 或 $N(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)$ 組成的組中的至少一種元素，並且 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 相同或不同，而在一種實施方案中，是 H 、 CH_3 或 C_2H_5 。在另一種實施方案中， X 包括 H ，在此情況中聚合物被稱作處於“酸形式”。 X 還可以是多價的，正如諸如 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之類的離子表示的。在通常用 M^{n+} 代表的多價相反離子的情況中，每個相反離子的磺酸根(sulfonate)官能團的數目將等於化合價“ n ”。

在一種實施方案中，FSA 聚合物包括聚合物主鏈，重複側鏈連接到主鏈上，側鏈帶有陽離子交換基團。聚合物包括均聚物或 2 或更多種單體的共聚物。共聚物一般由非官能單體和帶有陽離子交換基團或其前驅物，例如，隨後可水解成磺酸根(sulfonate)官能團的磺醯氟基團($--SO_2F$)的第二單體生成。例如，可使用包括第一氟化乙烯基單體連同具有磺醯氟基團($--SO_2F$)的第二氟化乙烯基單體的共聚物。合適的第一單體的例子包括選自四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯、氟乙烯、偏二氟乙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯、全氟(烷基乙烯基醚)及其組合當中至少之一。TFE 是可心的第一單體。

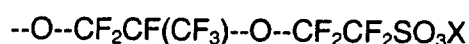
在其他實施方案中，第二單體的例子包括至少一個帶有磺酸根(sulfonate)官能團或能在聚合物中提供要求的側

鏈的前驅物基團的氟化的乙烯基醚。附加單體包括乙烯。在一種實施方案中，用於本發明的 FSA 聚合物包括至少一種高度氟化的 FSA，而在一種實施方案中，由下式表示的全氟化的、碳主鏈和側鏈：



其中 R_f 和 R'_f 獨立地選自 F、Cl 或全氟化的烷基基團，具有 1-10 個碳原子， $a=0$ 、1 或 2，並且 X 包括 H、Li、Na、K 或 $\text{N(R}_1\text{)(R}_2\text{)(R}_3\text{)(R}_4\text{)}$ 至少之一，且 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 相同或不同，而在一種實施方案中是 H、 CH_3 或 C_2H_5 。在另一種實施方案中，X 包括 H。如上所述，X 也可以是多價的。

在另一種實施方案中，FSA 聚合物包括，例如，美國專利 3,282,875、4,358,545 和 4,940,525(在此將其全文收作參考)中公開的聚合物。有用的 FSA 聚合物的例子包括全氟烴主鏈和由下式表示的側鏈，

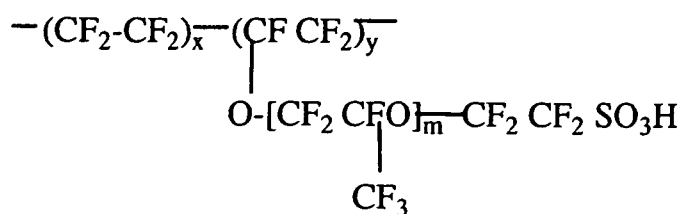


其中 X 如上面所定義。此類型 FSA 聚合物公開在美國專利 3,282,875 中，可這樣製備：共聚四氟乙烯(TFE)和全氟化的乙烯基醚 $\text{CF}_2=\text{CF--O--CF}_2\text{CF(CF}_3\text{)--O--CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、全氟(3,6-二氧雜-4-甲基-7-辛烯磺醯氟)(PDMOF)，隨後通過磺醯氟基團的水解轉化為磺酸根(sulfonate)基團並根據需要施以離子交換以便將它們轉化為要求的離子形式。美國專利 4,358,545 和 4,940,525 中公開的那類聚合物的例子具有側鏈 $\text{--O--CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{X}$ ，其中 X 如上面所定義。該聚合物可通過四氟乙烯(TFE)和全氟化的乙烯基醚

$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、全氟(3-氧雜-4-戊烯磺醯氟)(POPF)的共聚，隨後進行水解並根據需要進一步離子交換來製備。

在另一種實施方案中，FSA 聚合物包括，例如，US 2004/0121210 A1 中公開的聚合物；在此將其全文收作參考。有用的 FSA 聚合物的例子可這樣製備：共聚四氟乙烯(TFE) 和全氟化的乙烯基醚 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ，隨後通過磺醯氟基團的水解轉化為磺酸根(sulfonate)基團並根據需要施以離子交換，以便將氟化物(fluoride)基團轉化為要求的離子形式。在另一種實施方案中，FSA 聚合物包括，例如，US 2005/0037265 A1 中公開的聚合物；在此將其全文收作參考。有用的 FSA 聚合物的例子可通過 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 和四氟乙烯的共聚，隨後通過磺醯氟基團的 KOH 水解轉化為磺酸根(sulfonate)基團，並與酸進行離子交換從而將鉀離子鹽轉化為酸形式來製備。

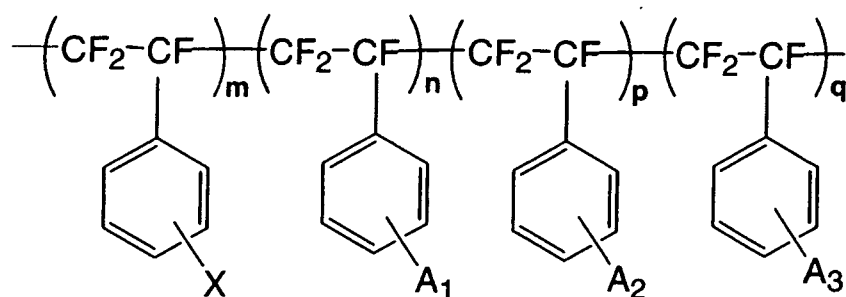
包括膠體-生成聚合酸，其包括 FSA 聚合物，的水性分散液通常具有盡可能小的粒度，以便形成穩定膠體。FSA 聚合物的水性分散液可按商品名 NAFION®分散液從 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, Del.)購得。合適的 FSA 聚合物的例子包括具有以下結構的共聚物：



該共聚物包括四氟乙烯和全氟(4-甲基-3,6-二氧雜-7-辛烯-1-磺酸)，其中 $m=1$ 。

US 2004/0121210 A1 或 US 2005/0037265 A1 的 FSA 聚合物水性分散液可採用美國專利 6,150,426 中公開的方法製備；在此將該前面指出的美國專利和專利申請的公開內容全文收作參考。

其他合適的 FSA 聚合物公開在美國專利 5,422,411 中；在此將其全文收作參考。一種可用作聚噻吩并噻吩的相反離子/分散劑的這種合適的聚合酸可具有以下結構：



其中 m 、 n 、 p 和 q 至少之二是大於 0 的整數； A_1 、 A_2 和 A_3 選自烷基、鹵素、 $\text{C}_y\text{F}_{2y+1}$ ，其中 y 是大於 0 的整數， O-R (其中 R 選自烷基、全氟烷基和芳基部分)， CF=CF_2 、 CN 、 NO_2 和 OH ；並且 X 選自 SO_3H 、 PO_2H_2 、 PO_3H_2 、 $\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 COOH 、 OPO_3H_2 、 OSO_3H 、 OArSO_3H ，其中 Ar 是芳族部分， NR_3^+ (其中 R 選自烷基、全氟烷基和芳基部分) 和

CH_2NR_3^+ (其中 R 選自烷基、全氟烷基和芳基部分)。A₁、A₂、A₃ 和 X 取代基可位於鄰、間和/或對位。共聚物也可以是二元、三元或四元的。

本發明組合物不限於上面的均聚物結構，可包括雜聚物或共聚物結構。共聚物結構可以是以下的任意組合：交替共聚物(例如，交替的 A 和 B 單元)、週期共聚物(例如，(A-B-A-B-B-A-A-A-A-B-B-B)_n)，無規共聚物(例如，單體 A 和 B 的無規順序)、統計共聚物(例如，遵守統計法則的聚合物順序)、和/或團聯共聚物(例如，由共價鍵連接的 2 或更多個均聚物亞單元)。共聚物可以是支化或連接的，只要生成的共聚物維持導電的性質。共聚物結構可由單體、寡聚物或聚合化合物生成。例如，適合用於共聚物體系的單體可包括單體諸如噻吩、取代噻吩、取代噻吩并[3,4-b]噻吩、二噻吩并[3,4b:3',4'-d]噻吩、吡咯、並噻吩(bithiophene)、取代的吡咯、亞苯基、取代的亞苯基、萘(naphthalene)、取代的萘(naphthalene)、聯苯和三聯苯、取代的三聯苯、亞苯基亞乙烯基和取代的亞苯基亞乙烯基。

除了噻吩并噻吩或噻吩并[3,4-b]噻吩單體之外，其他噻吩或硒吩(selenophene)單體化合物也可用於本發明，只要所生成的聚合物是導電的並包括被調節到約 3~約 10 之間數值的 pH 即可。

在某些情況中，分散液可包括至少一種金屬(例如，至少一種離子)。可加入或存在於分散液中的金屬的例子包括選自由 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 K^+ 和 Na^+ 及其組合組成的組的至少一種

元素。氧化劑:單體摩爾比一般介於約 0.05~約 10,一般在約 0.5~約 5 的範圍。(例如,在本發明聚合步驟期間)。要求的話,可通過令分散液暴露於陽離子和離子交換樹脂來降低或去除金屬數量。

導電聚合物的單體聚合可在通常與水混溶的共-分散液體的存在下實施。合適的共-分散液體的例子包含選自醚、醇、醚、環狀醚、酮、腈、亞砷及其組合當中的至少之一。在一種實施方案中,共-分散液體的用量小於約 30% (體積)。在一種實施方案中,共-分散液體的用量小於約 60% (體積)。在一種實施方案中,共-分散液體的用量介於約 5% ~約 50% (體積)。在一種實施方案中,共-分散液體包括至少一種醇。在一種實施方案中,共-分散液體包括選自正丙醇、異丙醇、第三丁醇、甲醇、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯烷酮中的至少一種。共-分散液體可包括有機酸如選自對-甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、甲磺酸、三氟甲磺酸、樟腦磺酸、乙酸、其混合物以及諸如此類當中的至少一種。替代地,該酸可包括水溶性聚合酸如聚(苯乙烯磺酸)、聚(2-丙烯醯胺基-2-甲基-1-丙磺酸)或諸如此類,或者第二膠體-生成酸,正如上面所述。酸的組合也可使用。

在另一種實施方案中,本發明涉及一種電子裝置,它包括位於 2 個電接觸層之間的至少一個電活性層(一般為半導體共軛的小分子或聚合物),其中裝置的層中的至少一個包括本發明電洞注入層。本發明的一種實施方案由如圖 1 中所示的 OLED 裝置來說明。現在來看圖 1,圖 1 畫出一

種裝置，它包括陽極層 110、電洞注入層 120、電致發光層 130，和陰極層 150。與陰極層 150 相鄰的是任選的電子注入/運輸層 140。介於電洞注入層 120 與陰極層 150(或任選的電子注入/運輸層 140)之間的是電致發光層 130。替代地，電洞運輸層和/或電子阻斷層，通常被稱之為中間層，可插入到電洞注入層 120 與電致發光層 130 之間。

該裝置可包括基片或基材(未畫出)，它可與陽極層 110 或陰極層 150 相鄰。最常見的是，基片與陽極層 110 相鄰。基片可以是柔性或者是剛性的，有機或無機的。一般而言，玻璃或柔性有機薄膜被用作基片(例如，包括聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚 2,6-萘二甲酸乙二醇酯和聚砜的柔性有機薄膜)。陽極層 110 包括這樣的電極，與陰極層 150 相比，較高效地注入電洞。陽極可包括含有金屬、混合金屬、合金、金屬氧化物或混合氧化物的材料。合適的材料包括選自族 2 元素(例如，Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra)，族 11 元素，族 4、5 和 6 的元素以及族 8~10 過渡元素(全文採用 IUPAC 排序制，其中週期表的各個族從左至右排列為 1~18 [CRC 化學物理手冊，第 81 版，2000])的混合氧化物當中至少一種。如果陽極層 110 是透光的，則可使用族 12、13 和 14 元素的混合氧化物，例如，銦錫氧化物。這裏所使用的術語“混合氧化物”是指這樣的氧化物，它具有 2 或更多種不同陽離子，選自族 2 元素或族 12、13 或 14 元素。用於陽極層 110 的材料的某些非限制性具體例子包括，選自銦錫氧化物("ITO")、鋁錫氧化物、摻雜的氧化鋅、金、銀、銅

和鎳當中的至少一種。陽極也可包括導電有機材料，例如，聚苯胺、聚噻吩或聚吡咯。

陽極層 110 可通過化學或物理蒸汽(或氣相)沉積法或旋塗-澆鑄(spin-cast)法成形。化學蒸汽沉積可按照電漿增強化學氣相沉積("PECVD")或金屬有機化學氣相沉積("MOCVD")實施。物理氣相沉積可包括所有形式的濺射(sputtering)，包括離子束濺射，以及電子束蒸發和電阻蒸發。物理氣相沉積的具體形式包括 RF 磁控管濺射和感應-耦合電漿物理氣相沉積("IMP-PVD")。這些沉積技術在半導體製造技術圈內是熟知的。

陽極層 110 可在光微影(lithographic)操作期間被成形為圖案。該圖案可根據要求變化。各層可成形為圖案，例如，將帶圖案的遮罩或光微影膠(resist)鋪置在第一柔性複合阻隔結構上，然後再施塗第一電接觸層材料。替代地，各層可先施塗為全覆蓋的層(overall layer)(也稱作均厚沉積(blanket deposit))，然後成圖，例如利用成圖的光微影膠層和濕法化學或乾法蝕刻技術。也可採用技術上熟知的其他成圖方法。當電子裝置位於某一陣列內部時，陽極層 110 通常成形為基本平行的條紋，其全長沿基本相同方向延伸。

電洞注入層 120 一般利用為本領域技術人員熟知的各種各樣技術澆鑄到基材上去。典型的澆鑄技術包括，例如，溶液澆鑄(solution casting)、滴塗(drop casting)、幕塗(curtain casting)、旋塗(spin-coating)、網印(screen printing)、噴墨印刷(inkjet printing)，其中，當電洞注入層

利用旋塗施塗時，可利用分散液的粘度和固體含量以及旋轉速率來調節成膜的厚度。旋塗所施塗的薄膜一般是連續和無圖案的。替代地，電洞注入層可利用多種多樣沉積方法成圖，例如，噴墨印刷如美國專利 6,087,196 中描述的，在此收作參考。

電致發光(EL)層 130 通常為共軛聚合物，例如，聚(對亞苯基亞乙烯基)，簡寫為 PPV，聚萘、螺聚萘或其他 EL 聚合物材料。EL 層還可包括相對較小的分子螢光或磷光染料，例如，8-羥基喹啉合鋁(Alq_3)和三(2-(4-甲基)苯基吡啶)銦(III)，樹枝狀大分子(dendrimer)，包含上述材料的共混物及組合。EL 層還可包括無機量子點，或半導體有機材料與無機量子點的共混物。具體選擇的材料可隨著具體用途、操作期間採用的電位，或其他因素而變化。含有電致發光有機材料的 EL 層 130 可由溶液出發採用任何傳統技術，包括旋塗、澆鑄和印刷，來施塗。EL 有機材料可採用氣相沉積法直接施塗，具體取決於材料的本性。在另一種實施方案中，可施塗 EL 聚合物前驅物，然後轉化為聚合物，典型方法利用加熱或其他外部能量源(例如，可見光或紫外輻射)。

任選層 140 既可起促進電子注入/運輸的作用，又可起限制層(confinement layer)的作用以防止在層介面發生猝滅反應。就是說，層 140 可提高電子遷移率並減少當層 130 與 150 直接接觸時可能發生的猝滅反應的可能性。任選層 140 材料的例子包括選自金屬螯合的 8-羥基喹啉類(oxinoid)

化合物(例如, Alq₃ 等); 二氮雜菲基(phenanthroline-based)化合物(例如, 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-二氮雜菲)("DDPA")、4,7-二苯基-1,10-二氮雜菲("DPA"), 或諸如此類; 唑類(azole)化合物(例如, 2-(4-聯苯基)-5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑("PBD"或諸如此類)、3-(4-聯苯基)-4-苯基-5-(4-第三丁基苯基)-1,2,4-三唑("TAZ"或諸如此類); 其他類似化合物; 或其任何一或多種組合。替代地, 任選層 140 可以是無機的, 並包括 BaO、CaO、LiF、CsF、NaCl、Li₂O, 其混合物, 等等。

陰極層 150 包括這樣的電極, 其特別高效地注入電子或負電荷載體。陰極層 150 可包括任何合適的金屬或非金屬, 其功函低於第一電接觸層(在此種情況中, 陽極層 110)。這裏使用的術語“較低功函”意指功函不大於約 4.4 eV 的材料。這裏使用的術語“較高功函”意指功函至少為約 4.4 eV 的材料。

陰極層用的材料可選自族 1 鹼金屬(例如, Li、Na、K、Rb、Cs)、族 2 金屬(例如, Mg、Ca、Ba 或諸如此類)、族 12 金屬、鑰系元素(例如, Ce、Sm、Eu 或諸如此類), 以及鈾系元素(例如, Th、U 或諸如此類)。材料如鋁、銦、釷及其組合, 也可使用。陰極層 150 用的材料的具體非限制性例子包括選自鈣、鋇、鋰、銻、鉍、鎢、銻、釷、鎂、鈾, 及其合金和組合當中的至少一種。當使用活性低功函金屬如 Ca、Ba 或 Li 時, 可利用較為惰性的金屬外層, 例如, 銀或鋁, 來保護活性金屬和降低陰極電阻。

陰極層 150 一般用化學或物理氣相沉積法成形。一般而言，陰極層被圖案化，正如上面提到陽極層 110 時所討論的。如果裝置被置於某一陣列內部，則陰極層 150 可圖案化為基本平行的條紋，其中陰極層條紋的長度沿基本相同方向延伸並且基本上垂直於陽極層條紋的長度。在交叉點(當從俯視圖(plan/top view)觀看時，陽極層條紋與陰極層條紋相交的地方)成形被稱作像素的電子要素。就頂面發射裝置而言，可採用非常薄的低功函金屬如 Ca 和 Ba 的層與較厚透明導體如 ITO 層組合起來作為透明陰極。頂面發射裝置在有源陣列顯示器(active matrix display)中是有益的，因為可實現較大孔徑比(aperture ratio)。此類裝置的例子描述在“有機 LED 和無定形 Si TFT 在撓性和輕質金屬箔基材上面的積體 (Integration of Organic LED's and Amorphous Si TFT's onto Flexible and Lightweight Metal Foil Substrates)”中；作者 C.C. Wu 等人；IEEE Electron Device Letters, 第 18 卷, No.12, 1997, 12 月，在此收作參考。

在其他實施方案中，附加層可存在於有機電子裝置內。例如，介於電洞注入層 120 與 EL 層 130 之間的層(未畫出)能促進正電荷的運輸、層與層之間能階的匹配、起保護層作用，以及其他功能。類似地，介於 EL 層 130 與陰極層 150 之間的層(未畫出)可促進負電荷的運輸、層間能階匹配，起保護層作用，以及其他功能。還可包括技術上公知的層。另外，任何上面描述的層可由 2 或更多層製成。

替代地，無機陽極層 110、電洞注入層 120、EL 層 130 和陰極層 150 中的某些或全部可接受表面處理以提高電荷載體運輸效率。每種組份層用的材料的選擇可通過權衡給裝置提供高裝置效率和較長的裝置壽命的目標與製造成本、製造複雜性，或其他潛在因素來確定。

不同的層可具有任何合適的厚度。無機陽極層 110 一般不大於約 500 nm，例如，約 10~200 nm；電洞注入層 120，一般不大於約 300 nm，例如，約 30~200 nm；EL 層 130 一般不大於約 1000 nm，例如，約 30~500 nm；任選層 140 一般不大於約 100 nm，例如，約 20~80 nm；而陰極層 150 一般不大於約 300 nm，例如，約 1~150 nm。如果陽極層 110 或陰極層 150 需要透射至少某些光，則該層的厚度可能不超過約 150 nm。

視電子裝置的用途而定，EL 層 130 可以是通過信號啟動的發光層(例如，在發光二極體中)，或者對輻射能做出回應並產生信號(帶或不帶外加電位)的材料層(如探測器或光伏電池)。發光材料可分散在另一種材料的基質中，可加或不加添加劑，並可單獨形成層。EL 層 130 的厚度一般介於約 30~500 nm。

其他可由於具有 1 或多個包括用聚合酸膠體製備的含有聚噻吩并噻吩水性分散液的層而受益的有機電子裝置的例子包括：(1)將電能轉化為輻射的裝置(例如，發光二極體、發光二極體顯示器，或二極體雷射器)，(2)通過電子過程探測信號的裝置(例如，光探測器(例如，光電導管

(photoconductive cell)、光敏電阻(photoresistor)、光控開關、光電電晶體、光電管)、IR 探測器，(3)將輻射轉變為電能的裝置，(例如，光伏裝置或太陽能電池)，以及(4)包括 1 或多個電子元件的裝置，所述電子元件包括 1 或多個有機半導體層(例如，電晶體或二極體)。

有機發光二極體(OLED)將電子和電洞分別從陰極 150 和陽極 110 層注入到 EL 層 130，並在聚合物中形成帶負和正電荷的極化子(polaron)。這些極化子在外加電場的影響下遷移，於是帶相反電荷的極化子形成激發子(exciton)，隨後經歷輻射複合。在裝置上可加上，於陽極和陰極之間足夠的電位差，一般小於約 12 V，在許多情況下不大於約 5 V。實際電位差可依賴於裝置在較大電子元件中的用途。在許多實施方案中，在電子裝置操作期間，陽極層 110 帶有正偏壓，而陰極層 150 則處於基本上地電位或 0 V。可將電池(battery)或其他電源(未畫出)電氣連接到電子裝置上使之成為電路的一部分。

本發明一個方面涉及至少一種添加劑在包括氟化的膠體-生成聚合分散劑的導電聚合物分散液中的應用，以便使下列性能至少之一能夠得以滿足：

1. 添加劑的沸點高於約 85°C，在 760 mmHg 下
2. 導電聚合物分散液具有小於約 60 達因/cm 的動態表面張力，在約 100 ms 表面齡，
3. 添加劑在分散液中所占重量百分數小於添加劑在水中的溶解度極限。

可用於本發明的添加劑可包括通常被證明為溶劑/潤濕劑的有機液體。這些包括但不限於：

(1) 醇，例如，甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇、第三丁醇、異丁醇、糠醇和四氫糠醇；

(2) 多羥基醇，例如，乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、丙二醇、聚乙二醇、甘油、2-甲基-2,4-戊二醇、1,2,6-己三醇、2-乙基-2-羥甲基-1,3-丙二醇、1,5-戊二醇、1,2-己二醇和硫代甘醇(thioglycol)；

(3) 由多羥基醇衍生的低級單-和二烷基醚；

(4) 含氮化合物，例如，2-吡咯烷酮(pyrrolidone)、N-甲基-2-吡咯烷酮，和1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(imidazolidinone)；以及

(5) 含硫化合物，例如，2,2'-硫代雙乙醇(thiodiethanol)、二甲基亞砷(dimethyl sulfoxide)和環丁砜(tetramethylene sulfone)，

(6) 酮、醚和酯。

適用於成膜添加劑的多羥基醇的例子包括但不限於，乙二醇、二甘醇(DEG)、三甘醇、丙二醇、四甘醇、聚乙二醇、甘油、2-甲基-2,4-戊二醇、2-乙基-2-羥甲基-1,3-丙二醇(EHMP)、1,5-戊二醇、1,2-己二醇、1,2,6-己三醇和硫代甘醇。由多羥基醇衍生的低級烷基單-或二-醚的例子包括但不限於，乙二醇單甲醚或單乙醚、二甘醇單甲醚或單乙醚、丙二醇單甲醚、單乙醚和丙醚，三甘醇單甲醚、單乙醚或單丁醚(TEGMBE)，二甘醇二甲醚或二乙醚、聚乙二醇

單丁醚(PEGMBE)、二甘醇單丁醚(DEGMBE)和丙二醇甲基醚乙酸酯。此類化合物的市售例子包括 Dow P-系列和 E-系列二醇醚，屬 Carbitol™和 Dowanol®產品類，由陶氏化學公司，Midland，密歇根，供應。

適用於成膜添加劑的酮或酮醇的例子包括但不限於，丙酮、甲乙酮和雙丙酮醇。醚的例子包括但不限於，四氫呋喃和二噁烷，酯的例子包括但不限於，乳酸乙酯、碳酸乙二酯(ethylene carbonate)和碳酸丙二酯(propylene carbonate)。

可用於本發明的成膜添加劑還可包括至少一種界面活性劑。該界面活性劑可以是陰離子、陽離子、兩性或非離子的並以油墨組合物的 0.005~2%的用量使用。有用的界面活性劑的例子包括但不限於，美國專利 5,324,349；4,156,616 和 5,279,654 中公開的那些，在此將它們全文收作參考，以及許多其他在印刷(printing)和塗料(coating)技術中公知的界面活性劑。市售界面活性劑包括 Surfynols™, Dynol™, 獲自 Air Products, Zonyls™, 獲自 DuPont 和 Fluorads™(現 Novec™), 獲自 3M。矽界面活性劑的例子可由 BYK-Chemie 以商品名 BYK 界面活性劑，由 Crompton 公司以 Silwet™界面活性劑購得。市售供應的氟化界面活性劑可以是 Zonyls™, 獲自 DuPont 和 Fluorads™(現 Novec™), 獲自 3M，它們可單獨使用或者與其他界面活性劑組合使用。

成膜添加劑的組合也可使用。成膜添加劑可在以下設

計範圍內選擇(粘度改性劑、表面張力改性劑)，以提供可心的成膜性質。這可以允許本發明分散液被電子裝置製造商在廣泛的領域使用，包括發光顯示器、固態照明、光伏電池和薄膜電晶體。

1. 添加劑的沸點高於約 85°C ，在約 760 mmHg 下
2. 導電聚合物分散液具有小於約 60 達因/cm 的動態表面張力，在約 100 ms 表面齡，
3. 添加劑在分散液中所占重量百分數小於添加劑在水中的溶解度極限。

成膜添加劑的沸點一般與分散液在基材上沉積成薄膜時的加工性有關，因為它將影響到蒸發速率。例如，在典型旋塗過程中一般有 3 個順序階段：1)沉積，2)旋上(spin up)，和 3)旋離(spin off)。蒸發階段發生在整個過程的始終，因此在接近終點將成為主要減薄手段。蒸發是一種複雜過程，據此一部分多餘溶劑被吸收到氣氛中。如果過早地大量蒸發，則在流體表面形成固體硬皮，這將阻礙被窩藏在該硬皮下的溶劑的蒸發，而當受到旋轉基材的離心力作用時，將造成塗層缺陷。因此，為達到良好薄膜成形，分散液中添加劑的沸點應加以考慮。就其他沉積方法而言，例如，棒塗(rod coating)、噴墨印刷、凹印塗布(gravure coating)、逆向塗布(reverse coating)、噴塗(spray coating)等，沉積步驟期間發生的物理過程可能不同，但根據某種沸點標準選擇添加劑的重要性依然存在。

在本發明的一個方面，添加劑的沸點範圍高於 85°C ，

在 760 mm Hg。當添加劑與水形成共沸混合物時，2 種沸點（共沸混合物的沸點或添加劑的沸點）中較低者有用的是高於 85°C，在 760 mm Hg。

導電聚合物油墨的動態表面張力是另一個決定薄膜成形沉積過程期間液體在基材上潤濕行為的參數。這是因為在諸如印刷或塗布之類的過程中介面的產生速度相對快。在此種過程中，不光是介面張力的平衡數值有影響，而且介面形成的動力學也起作用。使用的添加劑的分子遷移率 (mobility) 是影響表面張力形成的一個因素。例如，在印刷機上，油墨被以一定速度旋轉的滾筒從油墨盤上拾起，轉過許多度數，直至油墨沉積在基材（紙、塑膠等）上。油墨從油墨盤到基材所需要的時間是此種印刷條件的過程時間。在此時間尺度期間表面張力會影響到油墨與基材的潤濕。更具體地說，當油墨動態表面張力低於基材的表面能時，產生正的展布係數 (spreading coefficient)。如果提高印刷機速度，以便縮短界面活性劑的遷移時間，於是印刷機將運轉在動態曲線上更高的區域，於是現在油墨的動態表面張力便可高於基材的表面能，導致相對不良的印刷品質。

已知，潤濕是流體與表面之間的接觸。當液體具有高表面張力（強內部鍵合）時，它趨於在表面形成液滴。而當液體具有低表面張力時，它趨於沿較大面積展開（鍵合到表面上）。另一方面，如果固體表面具有高表面能（或表面張力），則液滴將展開，或潤濕該表面。如果固體表面具有低表面能，則將形成液滴。此種現象是介面能最小化的結果。

決定潤濕性的主要度量方法是接觸角的測定。它測定液滴表面與它所在固體表面之間的角度。

在本發明的一個方面，加入添加劑後的導電聚合物分散液在 100 ms 表面齡的動態表面張力小於 60 達因/cm。在某些情況中，小於 50 達因/cm，或小於 40 達因/cm，或小於 35 達因/cm，或小於 30 達因/cm。

溶解度(溶解性)是指給定物質，即溶質，溶解在溶劑中的能力的化學性質。溶解度利用溶質溶解在溶劑中達到平衡時的最大數量來測量。鑒於導電聚合物分散液中的主要載體是水，故有用的是，添加劑能在配製的油墨中形成均一溶液。達到這一點的一個途徑是限制加入到油墨中的添加劑的數量，以便使油墨中的添加劑重量百分比維持在添加劑在水中的溶解度極限以下。

在本發明的某些方面，添加劑在油墨中的加入量(wt%)是最大溶解度的 95%。要求的話，在油墨中添加的添加劑的 wt%是最大溶解度的 90%，或者在油墨中添加的添加劑的 wt%是最大溶解度的 80%。

採用本公開的分散液形成的裝置包括導電聚合物薄膜，和沉積在基材上的導電聚合物薄膜。本發明的薄膜通常被施加在製品上。該薄膜可利用技術上公知用於施加聚合物薄膜的任何合適的技術沉積。該薄膜的施加和製造方法包括但不限於，旋塗(spin coating)、刮刀塗布(doctor blade coating)、噴墨印刷、網印、熱轉移印刷(thermal transfer printing)，微接觸印刷(microcontact printing)或噴

射印刷(nozzle printing)，如 Dainippon Screen 製造公司在美國專利 7,040,945 B2 中公開的，在此將其全文收作參考。薄膜的厚度可介於 2 nm~1000 nm，或 20 nm~500 nm，或者 50 nm~200 nm。從分散液出發沉積成薄膜後，薄膜可在空氣中乾燥或在 50°C~250°C，或者要求的話，在 100°C~200°C 的溫度加熱，以除掉殘餘溶劑或其他揮發分，而在某些場合在惰性氣氛中進行。

在某些實施方案中，薄膜被沉積在基材表面並進行乾燥。在裝置內的導電薄膜可包括約 10^{-6} S/cm~約 300 S/cm 的導電度(conductivity)。“乾燥”及其變換表述包括對聚合物薄膜的空氣乾燥、強制通風乾燥、高溫乾燥以及退火。“退火”、“退火的”及其各種變換表述包括在足夠溫度對固體材料加熱足夠時間，其中的部分或全部溶劑和/或水將揮發。

按照其他實施方案，本公開涉及有機電子裝置，包括電致發光裝置，其包括本發明組合物的電洞注入層。另外，本發明允許製造具有可接受壽命性能的多層裝置。所謂“壽命”指的是連續操作裝置(例如，PLED)的初始亮度降低至目標應用可接受的初始亮度比(例如，初始亮度的 50%)所需要的時間長度。

實施例

導電聚合物分散液 D1(聚(噻吩并[3,4-b]噻吩(PTT)/NAFION® 18:1)

1700 g 去離子水加入到 3 L 夾套反應器中。600 g 12%

NAFION®在水中的分散液(DuPont Co.)加入到該反應器中並利用頂部攪拌器混合 5 分鐘。調節帶夾套燒瓶以維持 22°C 的反應溫度。4 g (28.6 mmol) 噻吩并 [3,4-b] 噻吩與 17.7 g (34.2 mmol) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在 350 g 去離子水中的溶液被分別地同時送入到該反應器中。在 20 分鐘內，反應物從淺綠變成翠綠，再到深藍。讓聚合反應在引入單體和氧化劑以後進行 4 h。生成的分散液隨後通過將反應器物料加入到裝有 94.0 g Amberlite® IR-120 陽離子交換樹脂(Sigma-Aldrich 化學公司)和 94.0 g Lewatit® MP-62 陽離子交換樹脂(Fluka, Sigma-Aldrich 化學公司)的 4 L Nalgene® 瓶中進行純化，從而獲得一種不透明、深藍色聚(噻吩并 [3,4-b] 噻吩/NAFION®水性分散液。該分散液順序地通過 5、0.65 和 0.45 μm 孔徑的過濾器進行過濾。利用 ICP-MS 分析分散液中的殘餘金屬離子，檢測到以下離子：Al (<1 ppm); Ba (<1 ppm); Ca (<20 ppm); Cr (<1 ppm); Fe (<37 ppm); Mg (<1 ppm); Mn (<1 ppm); Ni (<1 ppm); Zn (<1 ppm); Na (<=6 ppm); K (<1 ppm)。最終分散液的固體含量為 2.86%，NAFION:TT 重量比 18:1，粘度 2.1 mPa.s，以及 pH 值 2.4。

導電聚合物分散液 D2 (PTT/NAFION 12:1)

1700 g 去離子水加入到 3 L 夾套反應器中。600 g 12% NAFION®在水中的分散液(DuPont Co.)加入到該反應器中並利用頂部攪拌器混合 5 分鐘。調節帶夾套燒瓶以維持

22°C 的反應溫度。6 g (42.9 mmol) 噻吩并 [3,4-b] 噻吩與 26.6 g (51.4 mmol) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在 525 g 去離子水中的溶液被分別地同時送入到該反應器中。在 20 分鐘內，反應物從淺綠變成翠綠，再到深藍。讓聚合反應在引入單體和氧化劑以後進行 4 h。生成的分散液隨後通過將反應器物料加入到裝有 141 g Amberlite® IR-120 陽離子交換樹脂 (Sigma-Aldrich 化學公司) 和 141 g Lewatit® MP-62 陽離子交換樹脂 (Fluka, Sigma-Aldrich 化學公司) 的 4 L Nalgene® 瓶中進行純化，從而獲得一種不透明、深藍色聚(噻吩并 [3,4-b] 噻吩 / NAFION® 水性分散液。該分散液順序地通過 5、0.65 和 0.45 μm 孔徑的過濾器進行過濾。利用 ICP-MS 分析分散液中的殘餘金屬離子，檢測到以下離子：Al (<1 ppm); Ba (<1 ppm); Ca (<20 ppm); Cr (<1 ppm); Fe (<29 ppm); Mg (<1 ppm); Mn (<1 ppm); Ni (<1 ppm); Zn (<1 ppm); Na (<=6 ppm); K (<1 ppm)。最終分散液的固體含量為 3.17%，NAFION:TT 重量比 12:1，粘度 2.4 mPa.s，以及 pH 值 2.5。

導電聚合物分散液 D3(PTT/PSSA)

分散液 D3 是一種聚(噻吩并 [3,4-b] 噻吩) 的分散液，系按照美國專利申請公開號 US 2005-0151122-A1，在此將其全文收作參考，採用聚苯乙烯磺酸作為聚合物相反離子/摻雜劑/分散劑製備的。最終分散液的固體含量為 2.36%，PSSA:TT 重量比 16:1，粘度 3.2 mPa.s，以及 pH 值 2.1。

實施例 A：導電聚合物分散液油墨，採用改善基材潤濕和薄膜成形的某些設計參數的添加劑

導電聚合物油墨 I-A1(本發明)

為製備導電聚合物油墨 I-A1，4.73 g 導電聚合物分散液 D2 (3.17 wt%固體)、1.5 g 丙二醇丙醚(Aldrich 化學公司)連同蒸餾水一起混合，從而使油墨的最終重量是 10.0 g。最終油墨含有 1.5 wt%導電聚合物和 15 wt%丙二醇丙醚。

導電聚合物油墨 I-A2(本發明)

導電聚合物油墨 I-A2 按照類似於 I-A1 製備，不同的是，加入 2.5 g 丙二醇丙醚。最終油墨含有 1.5 wt%導電聚合物和 25 wt%丙二醇丙醚。

導電聚合物油墨 I-A3(本發明)

導電聚合物油墨 I-A3 按照類似於 I-A1 製備，不同的是，加入乙二醇單丁醚(Aldrich 化學公司)以替代丙二醇丙醚。最終油墨含有 1.5 wt%導電聚合物和 15 wt%乙二醇單丁醚。

導電聚合物油墨 I-A4(本發明)

導電聚合物油墨 I-A4 按照類似於 I-A3 製備，不同的是，加入 2.5 g 乙二醇單丁醚。最終油墨含有 1.5 wt%導電聚合物和 25 wt%乙二醇單丁醚。

導電聚合物油墨 I-A5(本發明)

導電聚合物油墨 I-A5 按照類似於 I-A1 製備，不同的是，加入丙二醇甲基醚乙酸酯(Aldrich 化學公司)以替代丙

二醇丙醚。最終油墨含有 1.5 wt%導電聚合物和 15 wt%丙二醇甲基醚乙酸酯。

導電聚合物油墨 I-A6(本發明)

導電聚合物油墨 I-A6 按照類似於 I-A4 製備，不同的是，另外加入 0.5 g 1%Dynol 604(空氣產品化學公司)界面活性劑儲備溶液。最終油墨含有 1.5 wt%導電聚合物、25 wt%乙二醇單丁醚和 0.05 wt%Dynol 604。

導電聚合物油墨 I-A7(本發明)

導電聚合物油墨 I-A7 按照類似於 I-A1 製備，不同的是，加入 0.5 g 丙二醇丁醚(Aldrich 化學公司)以替代丙二醇丙醚。最終油墨含有 1.5 wt%導電聚合物和 5 wt%丙二醇丁醚。

導電聚合物油墨 C-A1(對照例)

導電聚合物油墨 C-A1 按照類似於 I-A2 製備，不同的是，加入異丙醇(Aldrich 化學公司)以替代丙二醇丙醚。最終油墨含有 1.5 wt%導電聚合物和 25 wt%異丙醇。

導電聚合物油墨 C-A2(對照例)

導電聚合物油墨 C-A2 按照類似於 I-A2 製備，不同的是，加入二甘醇(Aldrich 化學公司)以替代丙二醇丙醚。最終油墨含有 1.5 wt%導電聚合物和 25 wt%二甘醇。

導電聚合物油墨 C-A3(對照例)

導電聚合物油墨 C-A3 按照類似於 I-A1 製備，不同的是，加入 0.5 g 環己醇(Aldrich 化學公司)以替代丙二醇丙醚。最終油墨含有 1.5 wt%導電聚合物和 5 wt%環己醇。

導電聚合物油墨 C-A4(對照例)

導電聚合物油墨 C-A4 按照類似於 I-A1 製備，不同的是，加入 0.17 g 1% Dynol 604(空氣產品化學公司)界面活性劑儲備溶液，和 6.78 g 導電聚合物分散液 D1。最終油墨含有 2.15 wt% 導電聚合物和 0.017 wt% Dynol 604。

導電聚合物油墨 C-A5(對照例)

導電聚合物油墨 C-A5 按照類似於 I-A1 製備，不同的是，僅加入水以便稀釋分散液。最終油墨含有 1.5 wt% 導電聚合物。

有關本發明的 3 種關鍵設計參數證明如下：

沸點是物質從液體變為氣體的狀態改變時的溫度。較嚴格的沸點定義是物質的液體和蒸汽(氣體)相能夠以平衡存在時的溫度。當對液體加熱時，液體的溫度升高，直至液體的蒸汽壓等於周圍的氣體的壓力。在此點，溫度將不再升高，所供給的附加熱量作為將液體轉變為氣體的蒸發潛熱被吸收。添加劑在 760 mm Hg 的沸點是從標準物理性質資料庫獲得的。

導電油墨的動態表面張力採用 Kruss Bubble Pressure Tensiometer BP2 測定，它採用最大鼓泡壓力法測量液體的動態表面張力。測量期間，在樣品液體中以精確規定的鼓泡發生速率，因而也就是規定表面齡時間，產生氣泡。該氣泡穿過半徑已知的毛細管進入液體。在此過程期間，壓力經過最大值，該數值被儀器記錄下來。為簡單計，我們選擇在 100 ms 表面齡的表面張力作為油墨的動態表面張力

值。

添加劑在水中的溶解度是從供應商提供的標準物理性質資料庫獲得的。

就油墨性能而言，考察了 3 項關鍵性質：a)在基材上的潤濕 b)薄膜均一性 c)油墨作為溶液的均一性。

在本發明中，在基材(ITO/玻璃或 ITO/塑膠)上的沉積油墨的潤濕能力，當接觸角是 90° 或更大時被定義為“不良”，而當接觸角小於 90° 時，則為“優良”。

薄膜均一性是根據對沉積在基材(例如，1"x1" ITO/玻璃，由 Colorado Concept Coatings LLC 提供)上的薄膜品質的檢測取得的。就當前實施例而言，旋塗法被用於所有的油墨。選擇特定旋轉速度，以達到 50~100 nm 之間的厚度。另外，對樣品 I-A1、I-A2、I-A3、I-A5 和 I-A7 而言，也採用滾筒澆鑄($T=25^\circ\text{C}$ ，相對濕度=42%)作為替代薄膜沉積方法。具體地說，按如下所述實施滾筒澆鑄：將包括未處理玻璃顯微鏡載玻片(3"x1")、UV/臭氧處理的 ITO/玻璃(1"x1")、UV/臭氧處理的玻璃/ITO (1"x1"，即 ITO/玻璃載玻片的玻璃一側)以及清潔和乾燥的 ITO/PET (2"x1")在內的一系列基材置於真空盤上，將少量過濾、配製的物料施塗到每片上去，並滾動 0.8 mil 線纏棒(wire-wound rod)(#8，不銹鋼，Paul N, Gardner 公司)。

開發出一種簡單評定制度的以評估薄膜的均一性：“優良”，當均勻塗層覆蓋 $> 80\%$ 的表面面積而沒有重大可見缺陷如連環(comic)/星形斑點時；“尚可”，當均一塗層覆蓋 60

～80%表面面積，某些可見缺陷可以看出時；“不良”，當覆蓋度小於60%基材，帶有重大可見缺陷時。為區分出表現的差異，本實施例中使用的ITO/玻璃基材未經以O₃/UV或電漿表面處理。

油墨溶液的均一性是添加劑與導電聚合物分散液溶液的相容性的評價。當添加劑在溶液中的加入量超過在載體介質(在本情況中，為水)中的溶解度時，會觀察到相分離。視密度差而定，可在溶劑與載體之間看到明顯的層。這表明油墨溶液均一性“不良”。否則，油墨溶液的均一性被認為“優良”。

表 A. 實施例 A 的添加劑設計參數和油墨/薄膜性質

導電聚合物油墨	油墨中 添加劑 的 wt%	添加劑設計參數			油墨/薄膜性質		
		動態表面張力 (達因/cm)	添加劑沸點 T(°C)	添加劑溶解度 極限	在基材上的潤濕性	薄膜均一性	油墨溶液均一性
I-A1	15%	38	149	100%	優良	優良	優良
I-A2	25%	38	149	100%	優良	優良	優良
I-A3	15%	40	171	100%	優良	優良	優良
I-A4	25%	41	171	100%	優良	優良	優良
I-A5	15%	44	209	16%	優良	優良	優良
I-A6	25%	41	171	100%	優良	優良	優良
I-A7	5%	31	171	5.5%	優良	優良	優良
C-A1	25%	37	82.4	100%	優良	尚可	優良
C-A2	25%	64	244	100%	不良	不良	優良
C-A3	5%	37	161	4%	N/A	N/A	不良
C-A4	0.02%	72	>250	>0.1%	不良	不良	優良
C-A5	25%	72	100	100%	不良	不良	優良

表 A 中的資料清楚地表明，被製成滿足設計參數的油墨表現出多種優點的組合，包括在基材上的優良潤濕性；油墨沉積在基材上以後均一的薄膜，以及優良油墨溶液均一性。然而，任何偏離設計範圍的情況都可能導致對所考

察的性質中 1 或多項的不利影響。

實施例 B：裝置性能和加工性俱佳的導電聚合物分散液油墨

導電聚合物油墨 I-B1 (本發明)

為製備導電聚合物油墨 I-B1，7.34 g 導電聚合物分散液 D1 (2.86 wt% 固體)、2.5 g 丙二醇丙醚 (Aldrich 化學公司) 與蒸餾水一起混合，以便使油墨的最終重量是 10.0 g。該最終油墨包含 2.15 wt% 導電聚合物和 25 wt% 丙二醇丙醚。

導電聚合物油墨 I-B2 (本發明)

導電聚合物油墨 I-B2 按照類似於 I-B1 製備，不同的是，加入乙二醇丁醚 (Aldrich 化學公司) 以替代丙二醇丙醚。該最終油墨包含 2.15 wt% 導電聚合物和 25 wt% 乙二醇丁醚。

導電聚合物油墨 C-B1 (對照例)

導電聚合物油墨 C-B1 與導電聚合物分散液 D3 相同。

導電聚合物油墨 C-B2 (對照例)

導電聚合物油墨 C-B2 是市售導電聚合物 Baytron CH8000 (PEDOT/PSSA 分散液)，可由 H.C Starks 購得。

導電聚合物油墨 C-B3 (對照例)

導電聚合物油墨 C-B3 與導電聚合物分散液 D1 相同。

導電聚合物油墨 C-B4 (對照例)

為製備導電聚合物油墨 C-B4，7.5 g 導電聚合物分散液 D3 (2.36 wt% 固體)、2.5 g 丙二醇丙醚 (Aldrich 化學公司)

與蒸餾水一起混合，以便使油墨的最終重量是 10.0 g。該最終油墨包含 1.77 wt%導電聚合物和 25 wt%丙二醇丙醚。

採用本發明油墨 I-B1 和 I-B2 實施類似於實施例 A 的評估。如表 B 所示，2 種油墨都滿足 3 種添加劑設計參數並表現出優良的油墨和薄膜性質。

另外，針對實施例 B 實施附加的評估。這些評估可總括如下。

油墨的粘度利用 ARES 控制的-應變流變儀(TA 儀器公司，New Castle, DE, 前 Rheometric Scientific)測量。溫度借助循環水浴控制在 25°C。氣氛以水蒸氣飽和，以便儘量減少試驗期間水的蒸發。採用 Couette 幾何法；錘(bob)和杯都由鈦製成。錘的直徑 32 mm，長度 33.3 mm；杯的直徑 34 mm。每次試驗使用約 10 mL 樣品。加入樣品後，對樣品施加 5 分鐘 100 s^{-1} 的預剪切，以便消除載入歷史的影響。經過 15 分鐘延時之後，在 $1\sim 200\text{ s}^{-1}$ 之間的剪切速率下測定粘度。

除了如實施例 A 中展示的基材潤濕性之外，沉積階段期間成形可調節薄膜厚度的能力也是最佳裝置性能的重要參數。根據基本裝置物理學，裝置中導電聚合物層的膜厚能顯著影響裝置性能，包括功率效率和壽命。因此，最佳膜厚控制是本發明表現出的性能屬性之一。發光裝置中電洞注入層的可心膜厚介於 60~100 nm。另外，當採用旋塗機在基材上沉積薄膜時，可心的是令旋轉速度大於 1000 rpm，以達到較好薄膜成形。因此，當旋轉速度介於 1000

~3000 rpm 範圍，薄膜厚度大於 60 nm 時，我們判定它對膜厚控制是“優良”的，因此達到具有可微調的薄膜成形的優良加工性。類似地，當旋轉速度介於 1000~3000 rpm 範圍，薄膜厚度小於 60 nm 時，我們判定它對膜厚控制“不良”，因此薄膜成形的加工性不良。要知道，對於旋塗之外的沉積方法(例如，凹印塗布(gravure coating)、縫塗(slits coating)、膠印塗布(flexo coating)等)而言，可確定膜厚控制的類似標準。所有的膜厚都是在 KLA Tencor P-15 Profiler 上測定的。

裝置製作和試驗是這樣實施的：發光裝置在 $10\text{-}1512\ \Omega/\text{m}^2$ (Ω/square) 的圖案化的銦錫氧化物塗布的玻璃基材(來自 Colorado Concept Coatings LLC)上製作。該 ITO 基材用去離子水、洗滌劑、甲醇和丙酮的組合洗淨。隨後，ITO 基材在 SPI Prep II 電漿蝕刻機上以氧電漿處理約 10 分鐘。隨後，ITO 基材用導電聚合物油墨以選擇的旋轉速度進行旋塗，以便獲得約 70~100 nm 的膜厚。旋塗長度，在 Laurell 型號 WS-400-N6PP 旋塗臺上，被編程為 1 分鐘。所有導電聚合物油墨在旋塗前都經過 0.45 μm PVDF 過濾器的過濾。獲得均一薄膜。隨後，ITO 基材在 180~200°C 退火 15 分鐘。退火後，由甲苯溶液旋塗約 80 nm 厚的發綠光的聚合物的層。隨後，樣品在熱板上、 N_2 保護下在 130°C 烘烤 20 分鐘。然後，樣品轉移到真空蒸發器的腔內，蒸發器位於氬氣手套箱內。真空沉積一層 Ba，隨後是一層 Ag。隨後，裝置在氬氣手套箱中用玻璃蓋和可 UV 硬化環氧(樹

脂)進行包封。裝置的活性面積為約 6.2 mm^2 。隨後，將該 LED 裝置從手套箱中取出以便在室溫空氣中進行測試。厚度在 KLA Tencor P-15 Profiler 上測定。電流-電壓特性在 Keithley 2400 SourceMeter 上測定。裝置的電致發光(EL)譜則利用 Oriel InstaSpec IV CCD 照相機測定，此法圖示於美國專利申請 US 2006 0076557 A1 的圖 3 中，在此將其全文收作參考。EL 發光的功率利用 Newport 2835-C 多功能光學計配合標定的 Si 光電二極體進行測定。亮度採用 EL 正向輸出功率以及裝置的 EL 譜來計算，假定 EL 發光的 Lambertian 分佈，並用 Photo Research PR650 色度計來驗證。PLED 裝置的壽命在 Elipse™ PLED 壽命測試儀(來自 Cambridge Display Technology)在室溫和恒定電流驅動條件下驗證。驅動電流按照達到用 Si 光電二極體測定的初始亮度所需要的電流密度來設定。就這一組實驗而言，我們選擇 5000 nits 作為初始裝置亮度，並將裝置壽命時間規定為亮度達到初始值的 50%所花費的時間。鑒於多個裝置是採用同樣油墨組合物製備的，故將來自 IVB 測定的最大電流效率和來自壽命試驗機的裝置的壽命時間分別作為在表 C 中的一個列給出。

表 B. 實施例 B 的添加劑設計參數和油墨/薄膜性質

導電聚合物油墨	油墨中添加劑的 wt%	添加劑設計參數			油墨/薄膜性質		
		動態表面張力 (達因/cm)	添加劑沸點 T(°C)	添加劑溶解度極限	在基材上的潤濕性	薄膜均一性	油墨溶液均一性
I-B1	25%	38	149	100%	優良	優良	優良
I-B2	25%	41	171	100%	優良	優良	優良

表 C. 實施例的導電聚合物油墨的加工性和裝置性能

導電聚合物油墨	黏度 mPa.s	薄膜厚度			可調節薄膜形成	壽命時間 (hrs)	最大電流效率 (Cd/A)
		1000 rpm	2000 rpm	3000 rpm			
I-B1	11.8	92nm	66nm		是	450-500	10.9-11.3
I-B2	12.0	97nm	70nm		是	450-500	10.4-11.2
C-B1	4.2	109nm	74nm	62nm	是	20-50	8.7-9.3
C-B2	9.0	175nm	136nm	120nm	是	20-50	8.3-8.5
C-B3	2.1	60nm	34nm		否	450-500	11.0-11.3
C-B4	15.0	120nm	80nm	64nm	是	50	10-10.5

表 C 中的資料清楚地說明，本發明的油墨，與純導電聚合物分散液油墨(C-B3)相比，表現出明顯改善的薄膜成

形過程的膜厚控制。此前，這樣的特徵只可能通過選擇含有非-氟化膠體-生成分散基團的導電聚合物油墨(C-B2、C-B3 和 C-B4)來達到。更重要的是，本發明的油墨保持了優異的裝置性能，而這是通過在導電聚合物中結合進氟化膠體-生成分散基團實現的。採用導電聚合物油墨 I-B1 和 I-B2 的裝置表現出，與採用不帶氟化膠體-生成分散基團的導電聚合物(例如，PSSA)作為電洞注入層(C-B1、C-B2 和 C-B4)相比，明顯較長的壽命和較好的最大電流效率。

雖然已參考某些方面或實施方案描述了本發明，但本領域技術人員懂得，在不偏離本發明範圍的條件下可做出各種各樣變換並且各個要素可用等價物替代。另外，可根據具體情況或材料對本發明做出許多因地制宜的修改，而不致偏離其本質的範圍。因此，要說明的是，本發明不局限於作為實施本發明所設想的最佳模式公開的具體實施方案，而是，本發明將包括所有落在所附申請專利範圍內的實施方案。

圖式簡單說明

圖 1 畫出一種包括按照本公開一種實施方案的電洞注入層的電子裝置的正視剖面圖。

主要元件符號說明

110..陽極層	120.. 電洞注入層	130..電致發光層
140..電子注入/運輸層	150..陰極層	

七、申請專利範圍：

102 年 3 月 6 日修正本 P.52~58

1. 一種水性分散液，包括：

水；

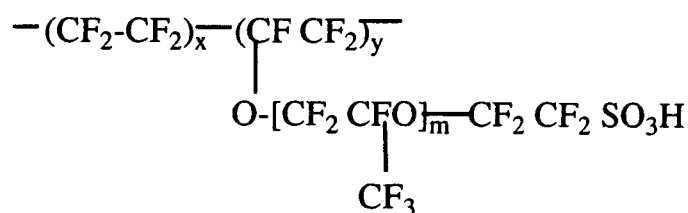
至少一種氟化分散劑；

至少一種導電聚合物；以及

至少一種成膜添加劑，該成膜添加劑包括至少一醚

其中該成膜添加劑包括選自由二甘醇單甲醚或二甘醇單乙醚或二甘醇單丙醚或二甘醇單丁醚，丙二醇丙醚或丙二醇丁醚，三甘醇單甲醚或三甘醇單乙醚或三甘醇單丁醚，二甘醇二甲醚或二甘醇二乙醚，聚乙二醇單丁醚，丙二醇甲基醚乙酸酯及其組合所組成的群組的至少一種化合物；且該成膜添加劑的量是該添加劑在水中的最大溶解度極限的至少 80%。

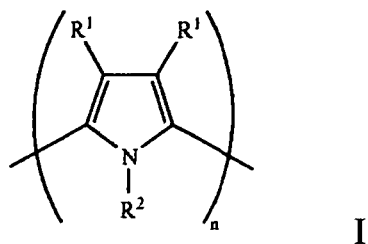
2. 如申請專利範圍第 1 項的分散液，其中該分散劑包括至少一種具有以下通式的共聚物：



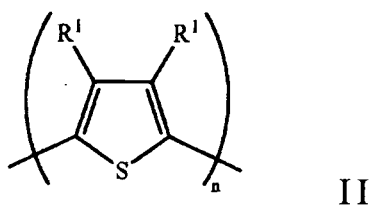
其中 $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, 且 $x + y = 1$, 及 $m = 1$ 。

3. 如申請專利範圍第 1 項的分散液，其中該導電聚合物包括選自由聚苯胺，聚吡咯，聚噻吩，聚苯胺、聚吡咯或聚噻吩的衍生物及其組合所組成的群組的聚合物。

4. 如申請專利範圍第 3 項的分散液，其中所述聚吡咯具有通式 I：



或所述聚噻吩具有通式 II：



其中在通式 I 和通式 II 中： R^1 獨立地選擇為每次出現時相同或不同，並且選自氫、烷基、鏈烯基、烷氧基、烷醯基、烷硫基、芳氧基、烷硫基烷基、烷芳基、芳烷基、胺基、烷胺基、二烷基胺基、芳基、烷基亞磺醯、烷氧基烷基、烷基磺醯、芳硫基、芳基亞磺醯、烷氧羰基、芳基磺醯、丙烯酸、磷酸、膦酸、鹵素、硝基、氰基、羥基、環氧、矽烷、矽氧烷、醇、醯胺基磺酸鹽/酯、苄基、羧酸鹽/酯、醚、醚羧酸鹽/酯、醚磺酸鹽/酯和胺基甲酸乙酯；或者 2 個 R^1 基團合在一起可構成亞烷基或亞烯基鏈，從而構成完整的 3、4、5、6 或 7-元芳環或脂環，該環可任選地包括 1 或多個選自二價氮、硫和氧原子的原子；並且 n 至少是 4；其中在通式 I 中： R^2 獨立地選擇成在每次出現時相同或不同，並選自氫、烷基、鏈烯基、芳基、烷醯基、烷硫基烷

基、烷芳基、芳烷基、胺基、環氧、矽烷、矽氧烷、醇、
鹽胺基磺酸鹽/酯、苄基、羧酸鹽/酯、醚、醚羧酸鹽/酯、
醚磺酸鹽/酯、磺酸鹽/酯和胺基甲酸乙酯。

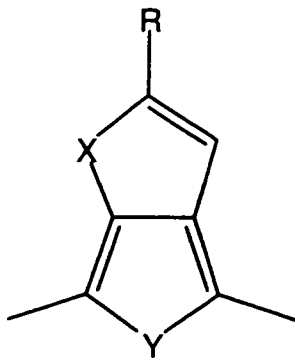
5. 如申請專利範圍第 4 項的分散液，其中該聚合物是具有通式 I 的聚吡咯並且 R^1 和 R^2 是氫。

6. 如申請專利範圍第 4 項的分散液，其中 2 個 R^1 合在一起構成 6-或 7-元脂環，後者進一步取代上選自烷基、雜烷基、醇、鹽胺基磺酸鹽/酯、苄基、羧酸鹽/酯、醚、醚羧酸鹽/酯、醚磺酸鹽/酯、磺酸鹽/酯和胺基甲酸乙酯的基團。

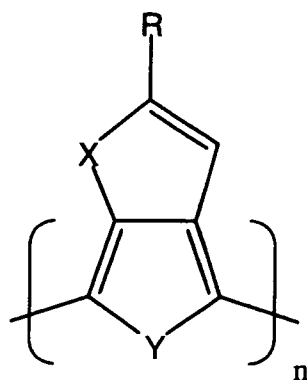
7. 如申請專利範圍第 4 項的分散液，其中該聚合物是具有通式 II 的聚噻吩， R^1 合在一起構成 $--O--(CHY)_m--O--$ ，其中 m 是 2 或 3，且 Y 在每次出現時相同或不同並且選自氫、烷基、醇、鹽胺基磺酸鹽/酯、苄基、羧酸鹽/酯、醚、醚羧酸鹽/酯、醚磺酸鹽/酯、磺酸鹽/酯和胺基甲酸乙酯。

8. 如申請專利範圍第 3 項的分散液，其中聚合物是至少一種選自由下列所組成的群組的元素：

包含以下通式重複單元的化合物：



X 是 S 或 Se，Y 是 S 或 Se，且 R 是取代基基團或 α 位；以及



其中 X 是 S 或 Se，Y 是 S 或 Se，R 是取代基基團並且 n 是大於 2 且小於 20 的整數。

9. 如申請專利範圍第 8 項的分散液，其中 R 包括選自由下列所組成的群組的元素：氫、氫的同位素、羥基、烷基、芳烷基、鏈烯基、全氟烷基、全氟芳基、芳基、烷氧基、環烷基、環烯基、烷醯基、烷硫基、芳氧基、烷硫基烷基、炔基、烷芳基、芳烷基、醯胺基、烷基亞磺醯、烷氧基烷基、烷基磺醯、芳基、芳基胺基、二芳基胺基、烷基胺基、二烷基胺基、芳基芳基胺基、芳硫基、雜芳基、芳基亞磺醯、烷氧羰基、芳基磺醯、羧基、鹵素、硝基、氰基、磺酸，以及取代上 1 或多個磺酸、磺酸衍生物、磷

酸、磷酸衍生物、羧酸、羧酸衍生物、鹵素、胺基、硝基、羥基、氰基、環氧部分及其組合的烷基和苯基。

10. 如申請專利範圍第 8 項的分散液，其中 R 包括選自由下列組成的組的元素：氫、烷芳基、芳烷基、芳基、雜芳基、 C_1 - C_{12} 第一、第二或第三烷基基團，後者可 1 或多次取代上 F、Cl、Br、I 或 CN，且其中 1 或多個非相鄰 CH_2 基團可獨立地被 -O-, -S-, -NH-, -NR', -SiR'R'', -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH- 或 -C≡C- 替代以便使 O 和 / 或 S 原子彼此不直接連接，苯基和取代的苯基，環己基、萘基、羥基、烷基醚、全氟烷基、全氟芳基、羧酸、酯和磺酸基團，全氟， SF_5 ，F 和其組合，其中 R' 和 R'' 彼此獨立地是氫、芳基或烷基，具有 1-12 個碳原子。

11. 如申請專利範圍第 1 項的分散液，其進一步包括包括選自由醇、多元醇、衍生自多元醇的低級單-和二-烷基醚，含氮化合物、含硫化合物、酮、醚、酯、界面活性劑及其組合所組成的群組的至少一種元素。

12. 如申請專利範圍第 11 項的分散液，其中該元素包括選自由甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇、第三丁醇、異丁醇、糠醇、四氫糠醇及其組合所組成的群組的至少一種化合物。

13. 如申請專利範圍第 11 項的分散液，其中該元素包括選自由乙二醇、二甘醇(DEG)、三甘醇、丙二醇、四甘醇、聚乙二醇、甘油、2-甲基-2,4-戊二醇、2-乙基-2-羥甲基-1,3-丙二醇(EHMP)、1,5-戊二醇、1,2-己二醇、1,2,6-己三醇、硫代甘醇及其組合所組成的群組的至少一種化合物。

14. 如申請專利範圍第 11 項的分散液，其中該元素包括選自由 2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、2,2'-硫代雙乙醇、二甲基亞砷、環丁砷及其組合組成的組的至少一種化合物。

15. 如申請專利範圍第 1 項的分散液，其進一步包括選自由陰離子界面活性劑、陽離子界面活性劑、兩性界面活性劑、非離子界面活性劑及其組合組成的組的至少一種化合物。

16. 如申請專利範圍第 1 項的分散液，其中該成膜添加劑的沸點高於 85°C。

17. 如申請專利範圍第 1 項的分散液，其中該分散液在 100 ms 表面齡的動態表面張力小於 60 達因/cm。

18. 如申請專利範圍第 1 項的分散液，其中該醚包括

丙二醇丙醚。

19. 如申請專利範圍第 1 項的分散液，其中該醚包括丙二醇甲基醚乙酸酯。

20. 如申請專利範圍第 1 項的分散液，其中該醚包括丙二醇丁醚。

21. 如申請專利範圍第 1 項的分散液，其中該醚的量是該分散液的至少 15 重量%。

22. 如申請專利範圍第 1 項的分散液，其中該成膜添加劑的量是該添加劑在水中的最大溶解度極限的至少 95%。

23. 如申請專利範圍第 1 項的分散液，其進一步包括一界面活性劑。

24. 如申請專利範圍第 1、3 或 22 項的分散液，其中該導電聚合物包括聚噻吩。

100

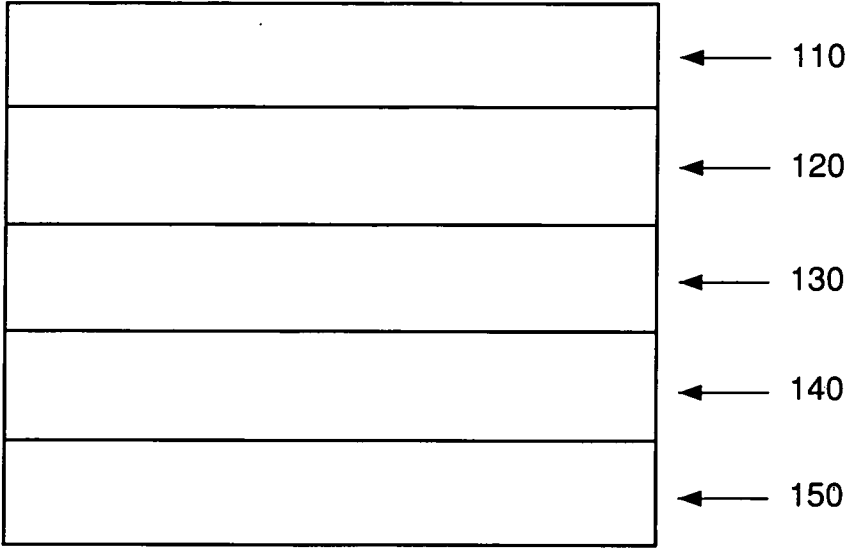


圖 1