



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101379162 B

(45) 授权公告日 2013. 04. 03

(21) 申请号 200780004265. 7

(22) 申请日 2007. 02. 02

(30) 优先权数据

60/765, 031 2006. 02. 03 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 08. 01

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/002858 2007. 02. 02

(87) PCT申请的公布数据

W02007/092296 EN 2007. 08. 16

(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·苏 E·M·史密斯

D·D·勒克罗克斯 S·耶丝理

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.

C09K 11/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2005209388 A1, 2005. 09. 22, 说明书第 3、25、43、44、49、52、53、54、56、60、61、62、65、82、83、90、92、110、115、122 段, 权利要求 1-23, 实施例 2, 说明书附图 1.

W0 2005003083 A1, 2005. 01. 13, 权利要求 1-58.

审查员 刘宏伟

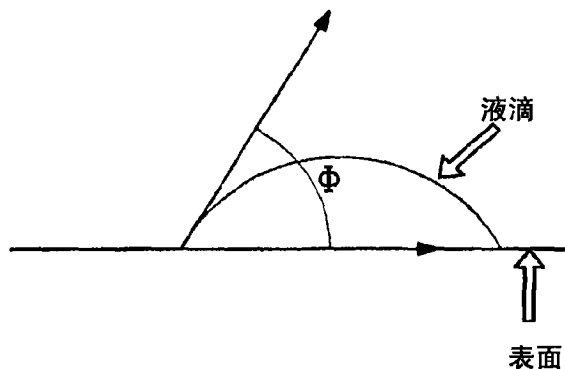
权利要求书 3 页 说明书 21 页 附图 1 页

(54) 发明名称

具有高功函的透明复合物导体

(57) 摘要

提供一种透明复合导体。该复合导体具有包含透明导电材料的第一层和包含氟化酸聚合物的第二层。



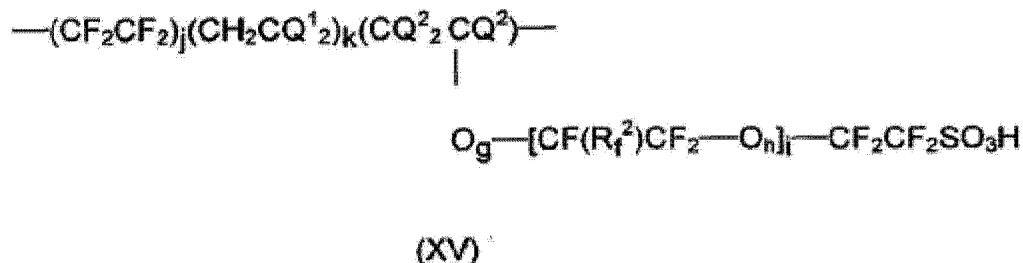
1. 一种功函大于 5.0eV 的复合导体, 该复合导体包含:

含透明导电材料的第一层, 和

由氟化酸聚合物组成的第二层;

所述氟化酸聚合物选自:

(i) 具有结构式 (XV) 的氟化酸聚合物:



其中 $j \geq 0$, $k \geq 0$, $4 \leq (j+k) \leq 199$,

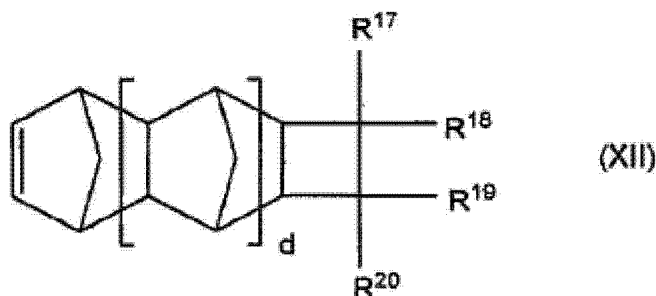
Q^1 和 Q^2 是 F 或 H,

R_f^2 是 F 或者是具有 1-10 个碳原子的全氟烷基, 所述全氟烷基是未取代的, 或者被一个或多个醚氧原子取代,

$h=0$ 或 1, $i=0-3$, $g=0$ 或 1,

E^4 是 H 或碱金属;

(ii) 包含至少一个源自具有式 (XII) 烯键式不饱和化合物的重复单元的氟化酸聚合物:



其中, d 是 0、1 或 2;

R^{17} 至 R^{20} 独立地是 H、卤素、有 1-10 个碳原子的烷基或烷氧基、 Y 、 $C(R_f') (R_f') OR^{21}$ 、 R^4Y 或 OR^4Y ;

Y 是 COE^2 、 SO_2E^2 或磺酰亚胺;

R^{21} 是氢或对酸不稳定的保护基团;

R_f' 在各自存在时是相同或不同的, 是有 1-10 个碳原子的氟代烷基, 或者一起形成 $(CF_2)_e$, 其中 e 为 2-10;

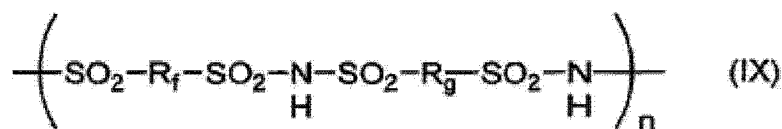
R^4 是亚烷基;

E^2 是 OH、卤素或 OR^7 ; 和

R^5 是烷基;

前提是: R^{17} – R^{20} 中的至少一个是 Y 、 R^4Y 或 OR^4Y , 且 R^4 、 R^5 和 R^{17} – R^{20} 可任选地被卤素或醚氧取代;

(iii) 具有结构式 IX 的磺酰亚胺聚合物:

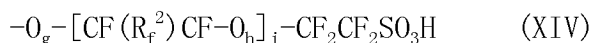


其中：

R_f 选自氟代亚烷基、氟代杂亚烷基、氟代亚芳基或氟代杂亚芳基；

R_g 选自氟代亚烷基、氟代杂亚烷基、氟代亚芳基、氟代杂亚芳基、亚芳基或杂亚芳基；且 n 至少为 4；和

(iv) 具有氟化主链和结构式 (XIV) 所示侧基的氟化酸聚合物：



其中， R_f^2 是 F 或有 1-10 个碳原子的全氟烷基，该烷基未被取代或被一个或多个醚氧原子取代；

$h=0$ 或 1, $i=0-3$, $g=0$ 或 1。

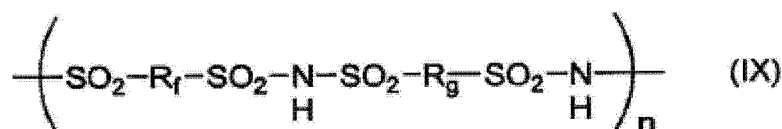
2. 如权利要求 1 所述的复合导体，其特征在于，所述导电材料选自以下：第 12, 13 和 14 族元素的混合氧化物；金属和导电聚合物。

3. 如权利要求 2 所述的复合导体，其特征在于，所述导电材料选自以下：氧化铟-锡、氧化铟-锌、氧化铝-锡和氧化镉-锌。

4. 如权利要求 2 所述的复合导体，其特征在于，所述导电材料选自以下：金、银、铜和镍。

5. 如权利要求 2 所述的复合导体，其特征在于，导电材料选自以下：噻吩、吡咯、苯胺以及多环芳香族化合物的均聚物和共聚物，它们的任意一种可以被取代或未被取代。

6. 如权利要求 1 所述的复合导体，其特征在于，所述氟化酸聚合物是具有式 IX 的磺酰亚胺聚合物：



式中：

R_f 选自氟代亚烷基、氟代杂亚烷基、氟代亚芳基或氟代杂亚芳基；

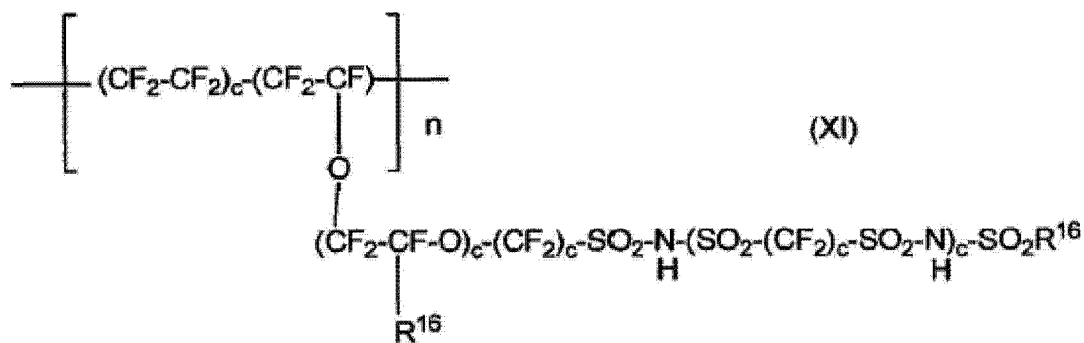
R_g 选自氟代亚烷基、氟代杂亚烷基、氟代亚芳基、氟代杂亚芳基、亚芳基或杂亚芳基；和 n 至少为 4。

7. 如权利要求 6 所述的复合导体，其特征在于， R_f 和 R_g 是全氟亚烷基。

8. 如权利要求 6 所述的复合导体，其特征在于， R_f 和 R_g 包含醚氧。

9. 如权利要求 6 所述的复合导体，其特征在于， n 大于 20。

10. 如权利要求 1 所述的复合导体，其特征在于，所述氟化酸聚合物具有式 XI：



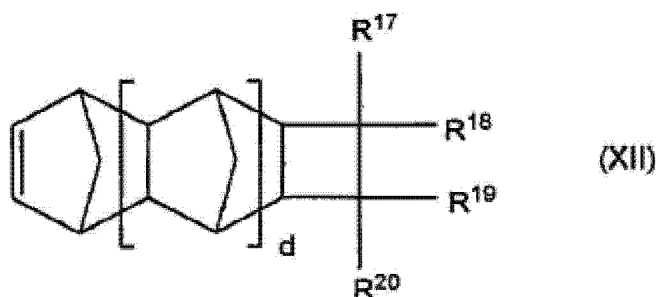
式中：

R^{16} 是氟化的烷基或氟化的芳基；

c 在各自存在的情况是相同或不同的，独立地为 0 或 1-4 的整数；

n 至少为 4。

11. 如权利要求 1 所述的复合导体，其特征在于，所述氟化酸聚合物包含至少一个源自具有式 XII 的烯键式不饱和化合物的重复单元：



其中， d 是 0、1 或 2；

R^{17} 至 R^{20} 独立地是 H、卤素、有 1-10 个碳原子的烷基或烷氧基、 Y 、 $\text{C}(\text{R}_f')(\text{R}_f')\text{OR}^{21}$ 、 R^4Y 或 OR^4Y ；

Y 是 COE^2 、 SO_2E^2 或磺酰亚胺；

R^{21} 是氢或对酸不稳定的保护基团；

R_f' 在各自存在时是相同或不同的，是有 1-10 个碳原子的氟代烷基，或者一起形成 $(\text{CF}_2)_e$ ，其中 e 为 2-10；

R^4 是亚烷基；

E^2 是 OH、卤素或 OR^7 ；和

R^5 是烷基；

前提是： R^{17} - R^{20} 中的至少一个是 Y 、 R^4Y 或 OR^4Y ，且 R^4 、 R^5 和 R^{17} - R^{20} 可任选地被卤素或醚氧取代。

12. 如权利要求 1 所述的复合导体，其特征在于，所述氟化酸聚合物选自以下：聚(PSEPVE) 磺酸、聚(TFE/NBD-PSEPVE) 磺酸和聚(全氟亚乙基醚磺酸)。

13. 一种包含如权利要求 1-12 中任一项所述的复合导体的电子器件。

具有高功函的透明复合物导体

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 按照 35 U.S.C. § 1.19(e), 本申请要求对 Hsu 等于 2006 年 2 月 3 日提交的“具有高功函的透明复合物导体”、美国临时申请第 60/765,031 号的优先权, 该临时申请的全文通过参考结合于本文。

[0003] 背景信息

发明领域

[0004] 本发明一般涉及透明导体、含这种透明导体的电子器件。

背景技术

[0005] 过去使用的透明导体包括氧化铟-锡 (“ITO”), 氧化铟-锌, 银和碳纳米管。一般而言, 这些导体的功函低于 5.0 eV。在电子器件中, 需要具有较高功函的透明导体。

[0006] 发明概述

[0007] 提供一种功函大于 5.0 eV 的复合导体。这种复合导体包括含功函小于 5.0 eV 的透明导电材料的第一层, 以及包含氟聚合物酸或氟化聚磺酰亚胺的第二层。

[0008] 还提供一种包含上述透明复合导体的电子器件。

[0009] 前面的概括性描述和下面的详细描述都只是对本发明的示例和说明, 不构成对本发明的限制, 本发明由所附权利要求书限定。

[0010] 附图简述

[0011] 参照附图说明实施方式, 以更好地理解本文所述的概念。

[0012] 图 1 是说明接触角的图。

[0013] 图 2 示出一种有机电子器件。

[0014] 本领域技术人员应理解为了简化和清楚起见在附图中图示各物件, 这些物件不必按比例绘制。例如, 附图中某些物件的尺寸可以相对其它物件放大, 有助于更好理解这些实施方式。

[0015] 发明详述

[0016] 提供一种功函大于 5.0 eV 的复合导体。这种复合导体包括含透明导电材料的第一层, 以及包含氟化酸聚合物的第二层。

[0017] 在一个实施方式中, 第一层的功函小于 5.0 eV。

[0018] 在一个实施方式中, 第一层的厚度大于第二层的厚度。

[0019] 在一个实施方式中, 第二层的厚度小于 100 纳米。在一个实施方式中, 该层厚度小于 10 纳米。

[0020] 还提供一种包含上述透明复合导体的电子器件。

[0021] 本文描述了许多方面和实施方式, 它们都只是示范性而非限制性的。本领域技术人员阅读了本说明书之后将意识到, 在不偏离本发明的范围的情况下其他方面和实施方式也是可能的。

[0022] 由下面的详细描述以及由权利要求书,可以清楚地了解任何一个或多个实施方式的其他特征和益处。以下详细描述中首先提出对术语的定义和说明,然后是透明导电材料,氟化酸聚合物,制备复合导体的方法,有机电子器件,最后是实施例。

[0023] 1. 术语的定义和说明

[0024] 在提出下面描述的実施方式的细节之前,定义或说明一些术语。

[0025] 术语“导体”和其变体是用来表示具有一定电性能的层状材料、元件或结构,所述电性能能使电流流过这些层状材料、元件或结构,而电势基本上没有下降。该术语旨在包括半导体。在一个实施方式中,导体可以形成电导率至少为 10^{-6}S/cm 的层。

[0026] 术语“功函数”用来表示从材料上移动一个电子至离该表面无限远处所需要的最小能量。

[0027] 术语“氟化酸聚合物”指具有酸性基团的聚合物,其中,至少一个与碳原子相连的氢已被氟取代。该术语包括其中所有的 C-H 的氢都被氟取代的全氟化的化合物。术语“酸性基团”表示能够电离提供一个氢离子给布朗斯台德碱来形成盐的基团。

[0028] 术语“氟化聚磺酰亚胺”指具多个磺酰亚氨基的聚合物,其中,至少一个与碳原子相连的氢已被氟取代。该术语包括其中所有的 C-H 的氢都被氟取代的全氟化的化合物。

[0029] 术语“透明”用来表示通过使用的材料的厚度,该材料能透射至少 50% 的入射光(在 400-700 纳米范围)。在一个实施方式中,该材料能透射至少 80% 的入射光。应理解,一种材料在一个厚度处可以是透明的,在较大厚度处可以是不透明的。

[0030] 本文中所用的术语“包含”、“含有”、“包括”、“具有”、“有”或它们的任意其它变体,意图涵盖非排他性的包含。例如,包含一系列要素的过程、方法、制件或设备并不一定只限于那些要素,而是还可以包括没有明确列出的或者这些过程、方法、制件或设备所固有的其他要素。而且,除非明确表示相反含义,否则,“或”是指“包含或”而非“异或”。例如,以下任何一条件都满足条件 A 或 B:A 为真(或存在)且 B 为假(或不存在),A 为假(或不存在)且 B 为真(或存在),以及 A 和 B 都为真(或存在)。

[0031] 而且,使用“一个”或“一种”对本文所述的元件和组分进行描述。这种做法仅仅是为了方便,给出本发明范围内的普遍含义。这种描述应当理解为包括一个(种)或至少一个(种),单数也包括复数的情况,除非很明显其另有表示。

[0032] 元素周期表中对应于列的族的编号使用“新命名法”(New Notation)约定,参见 CRC Handbook of Chemistry and Physics,第 81 版(2000-2001)。

[0033] 除非另外定义,否则,本文中所使用的所有技术和科学术语都具有本发明所属领域普通技术人员通常所理解的同样含义。虽然在本发明的实施方式的实施或测试中可以采用类似于或等同于本文所述的那些方法和材料,但是,下面描述了合适的方法和材料。本文提及的所有出版物、专利申请、专利和其他文献都通过参考全文结合于此,除非引用的是具体段落。在抵触的情况,以本说明书包括定义为准(will control)。此外,材料、方法和例子都只是说明性的,并不构成限制。

[0034] 对本文中没有描述的内容,有关具体材料、处理作用和电路的许多细节是常规的并可以在有关有机发光二极管显示器、光电检测器、光生伏打和半导体元件领域的教科书和其他来源找到。

[0035] 2. 透明导体

[0036] 复合导体中的第一层包含透明导电材料。在一个实施方式中,第一层的功函小于 5.0eV。导电材料可以是金属,混合金属,合金,金属氧化物,混合氧化物,导电聚合物或碳纳米管。

[0037] 在一个实施方式中,所述导电材料选自第 12,13 和 14 族元素的混合氧化物。如本文所用,词语“混合氧化物”指具有两种或更多种选自第 2 族元素或第 12,13 或 14 族元素的不同阳离子的氧化物。导电混合氧化物的一些非选择性特定例子包括但不限于:氧化铟-锡 (“ITO”)、氧化铟-锌、氧化铝-锡和氧化铟-锡。在一个实施方式中,导电材料是 ITO。

[0038] 在一个实施方式中,导电材料是金属。按本文定义,金属层应足够薄成为透明的。在一个实施方式中,金属是金、银、铜或镍。在一个实施方式中,金属是银。

[0039] 在一个实施方式中,导电材料是导电聚合物。导电聚合物的一些非限制性的具体例子包括噻吩、吡咯、苯胺以及多环芳族化合物的均聚物和共聚物,它们可以被取代或未取代。术语“多环芳族化合物”表示具有超过一个芳环的化合物。这些环可以通过一个或多个键连接,或者它们可以稠合在一起。术语“芳环”用来包括杂芳环。“多环杂芳族”化合物具有至少一个杂芳环。

[0040] 3. 氟化酸聚合物

[0041] 氟化酸聚合物可以是被氟化并具有带酸性质子的酸性基团的任何聚合物。该术语包括部分氟化和全氟化的材料。在一个实施方式中,氟化酸聚合物是高度氟化的。术语“高度氟化”表示与碳连接的可用氢中的至少 50% 被氟代替。所述酸性基团提供一个可电离的质子。在一个实施方式中,酸性质子的 pKa 小于 3。在一个实施方式中,酸性质子的 pKa 小于 0。在一个实施方式中,酸性质子的 pKa 小于 -5。所述酸性基团可以直接与聚合物主链相连,或连接在聚合物主链的侧链上。酸性基团的例子包括但不限于羧酸基、磺酸基、磺酰亚氨基、磷酸基、膦酸基以及它们的组合。所述酸性基团可以都相同,或者所述聚合物可以具有超过一种酸性基团。

[0042] 在一个实施方式中,氟化酸聚合物是可水溶的。在一个实施方式中,氟化酸聚合物可分散在水中。

[0043] 在一个实施方式中,氟化酸聚合物是可以被有机溶剂润湿的。术语“可以被有机溶剂润湿的”表示形成膜后能够被有机溶剂润湿的材料。在一个实施方式中,可润湿的材料形成能够以不大于 40° 的接触角被苯基己烷润湿的膜。本文中使用术语“接触角”用来表示图 1 中所示的角 Φ 。对于一滴液体介质,角 Φ 通过表面平面与从液滴外缘到该表面的直线相交确定。而且,在液滴到达其所施加平面上的平衡位置之后测量角 Φ ,即“静态接触角”。将可以被有机溶剂润湿的氟化聚合酸的膜表示为所述表面。在一个实施方式中,所述接触角不超过 35°。在一个实施方式中,所述接触角不超过 30°。测量接触角的方法是众所周知的。

[0044] 在一个实施方式中,所述聚合物主链是氟化的。合适的聚合物主链的例子包括但不限于:聚烯烃、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚芳酰胺、聚丙烯酰胺、聚苯乙烯以及它们的共聚物。在一个实施方式中,所述聚合物主链是高度氟化的。在一个实施方式中,所述聚合物主链是完全氟化的。

[0045] 在一个实施方式中,所述酸性基团是磺酸基或磺酰亚氨基。磺酰亚氨基具有下

式：

[0046] $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}$

[0047] 其中 R 是烷基。

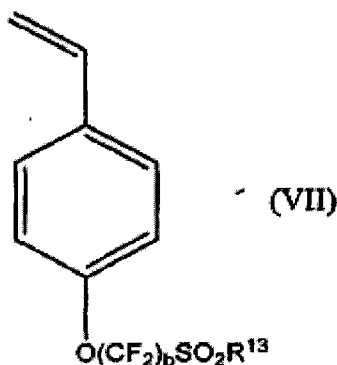
[0048] 在一个实施方式中,所述酸性基团位于氟化侧链上。在一个实施方式中,所述氟化侧链选自烷基、烷氧基、酰氨基、醚基以及它们的组合。

[0049] 在一个实施方式中,所述氟化酸聚合物具有氟化烯烃主链,以及氟化醚磺酸 / 根 / 酯侧基、氟化酯磺酸 / 根 / 酯侧基或氟化醚磺酰亚胺侧基。在一个实施方式中,所述聚合物是 1,1-二氟乙烯和 2-(1,1-二氟-2-(三氟甲基)烯丙氧基)-1,1,2,2-四氟乙磺酸的共聚物。在一个实施方式中,所述聚合物是乙烯和 2-(2-(1,2,2-三氟乙烯氧基)-1,1,2,3,3,3-六氟丙氧基)-1,1,2,2-四氟乙磺酸的共聚物。这些共聚物可以作为相应的磺酰氟聚合物的形式制备,然后可转化成磺酸形式。

[0050] 在一个实施方式中,所述氟化酸聚合物是氟化和部分磺化的聚(亚芳基醚砜)的均聚物或共聚物。所述共聚物可以是嵌段共聚物。共聚单体的例子包括但不限于:丁二烯、丁烯、异丁烯、苯乙烯以及它们的组合。

[0051] 在一个实施方式中,所述氟化酸聚合物是具有结构式 VII 的单体的均聚物或共聚物：

[0052]



[0053] 式中：

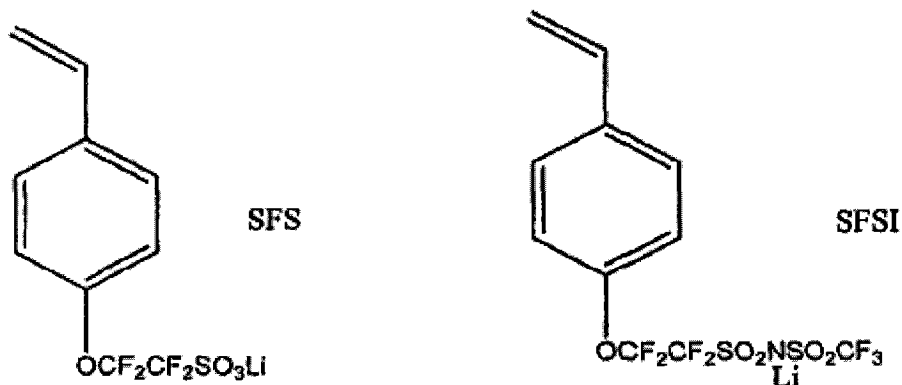
[0054] b 是 1-5 的整数，

[0055] R^{13} 是 OH 或 NHR^{14} ，且

[0056] R^{14} 是烷基、氟代烷基、磺酰基烷基或磺酰基氟代烷基。

[0057] 在一个实施方式中,所述单体是以下所示的“SFS”或“SFSI”：

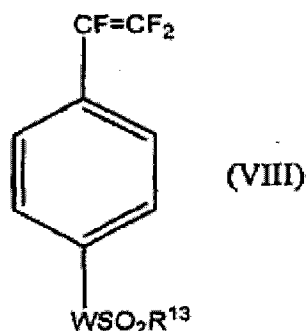
[0058]



[0059] 聚合之后,可以将聚合物转化成酸形式。

[0060] 在一个实施方式中,所述氟化酸聚合物是具有酸性基团的三氟苯乙烯的均聚物或共聚物。在一个实施方式中,所述三氟苯乙烯单体具有结构式 VIII :

[0061]



[0062] 其中 :

[0063] W 选自以下 : $(CF_2)_b$, $O(CF_2)_b$, $S(CF_2)_b$, $(CF_2)_bO(CF_2)_b$,

[0064] b 独立地是 1-5 的整数,

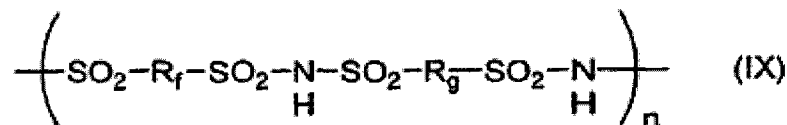
[0065] R^{13} 是 OH 或 NHR^{14} , 且

[0066] R^{14} 是烷基、氟代烷基、磺酰基烷基或磺酰基氟代烷基。

[0067] 在一个实施方式中,对含 W 等于 $S(CF_2)_q$ 的单体进行聚合,然后氧化,获得含 W 等于 $SO_2(CF_2)_q$ 的聚合物。在一个实施方式中,将含 R^{13} 等于 F 的聚合物转化为其酸形式,其中的 R^{13} 等于 OH 或 NHR^{14} 。

[0068] 在一个实施方式中,所述氟化酸聚合物是具有结构式 IX 的磺酰亚胺聚合物 :

[0069]



[0070] 其中 :

[0071] R_f 选自以下 : 氟代亚烷基、氟代杂亚烷基、氟代亚芳基或氟代杂亚芳基 ;

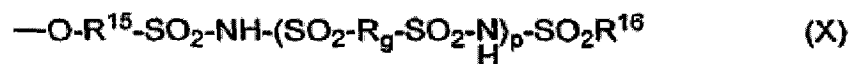
[0072] R_g 选自以下 : 氟代亚烷基、氟代杂亚烷基、氟代亚芳基、氟代杂亚芳基、亚芳基或杂亚芳基 ; 且

[0073] n 至少为 4。

[0074] 在结构式 IX 的一个实施方式中, R_f 和 R_g 是全氟亚烷基。在一个实施方式中, R_f 和 R_g 是全氟亚丁基。在一个实施方式中, R_f 和 R_g 包含醚氧。在一个实施方式中,n 大于 20。

[0075] 在一个实施方式中,氟化酸聚合物包含氟化聚合物主链和具有式 X 的侧链 :

[0076]



[0077] 式中 :

[0078] R^{15} 是氟代亚烷基或氟代杂亚烷基 ;

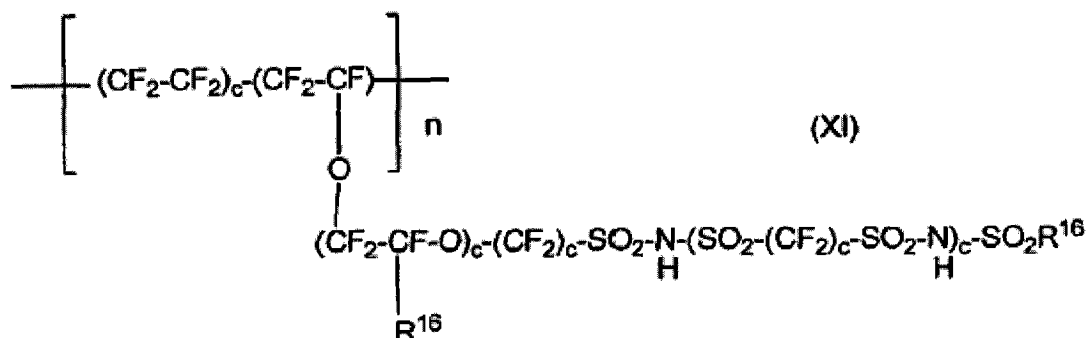
[0079] R^{16} 是氟代烷基或氟代芳基 ;

[0080] R_g 选自以下 : 氟化亚烷基、氟化杂亚烷基、氟化亚芳基、氟化杂亚芳基、亚芳基或杂亚芳基,

[0081] a 为 0 或 1-4 的整数。

[0082] 在一个实施方式中, 氟化酸聚合物具有结构式 XI :

[0083]



[0084] 式中 :

[0085] R^{16} 是氟代烷基或氟代芳基 ;

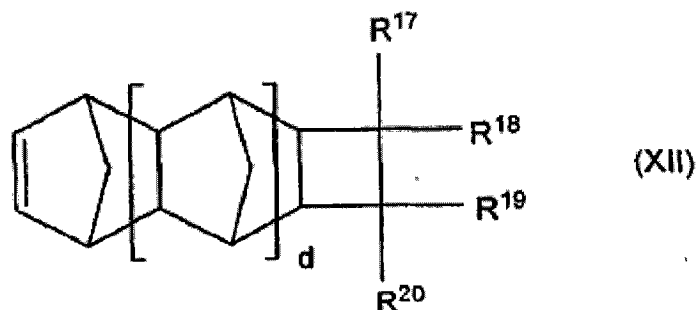
[0086] c 在各自存在时是相同或不同的, 独立地为 0 或 1-4 的整数 ;

[0087] n 至少为 4。

[0088] 已经在以下文献中描述了这些氟化酸聚合物的合成, 例如 :A. Feiring 等, J. Fluorine Chemistry 2000, 105, 129-135 ;A. Feiring 等, Macromolecules 2000, 33, 9262-9271 ;D. D. Desmarteau, J. Fluorine Chem. 1995, 72, 203-208 ;A. J. Appl eby 等, J. Electrochem. Soc. 1993, 140 (1), 109-111 ;和 Desmarteau, 美国专利 5463005。

[0089] 在一个实施方式中, 氟化酸聚合物包含至少一个源自具有结构式 XII 的烯键式不饱和化合物的重复单元 :

[0090]



[0091] 其中, d 是 0、1 或 2 ;

[0092] R^{17} 至 R^{20} 独立地是 H、卤素、有 1-10 个碳原子的烷基或烷氧基、Y、 $\text{C}(\text{R}_f')(\text{R}_f')\text{OR}^{21}$ 、 R^4Y 或 OR^4Y ;

[0093] Y 是 COE^2 、 SO_2E^2 或磺酰亚胺 ;

[0094] R^{21} 是氢或对酸不稳定的保护基团 ;

[0095] R_f' 在各自存在时是相同或不同的, 是有 1-10 个碳原子的氟代烷基, 或者一起形成 $(\text{CF}_2)_e$, 其中 e 为 2-10 ;

[0096] R^4 是亚烷基 ;

[0097] E^2 是 OH、卤素或 OR^7 ;

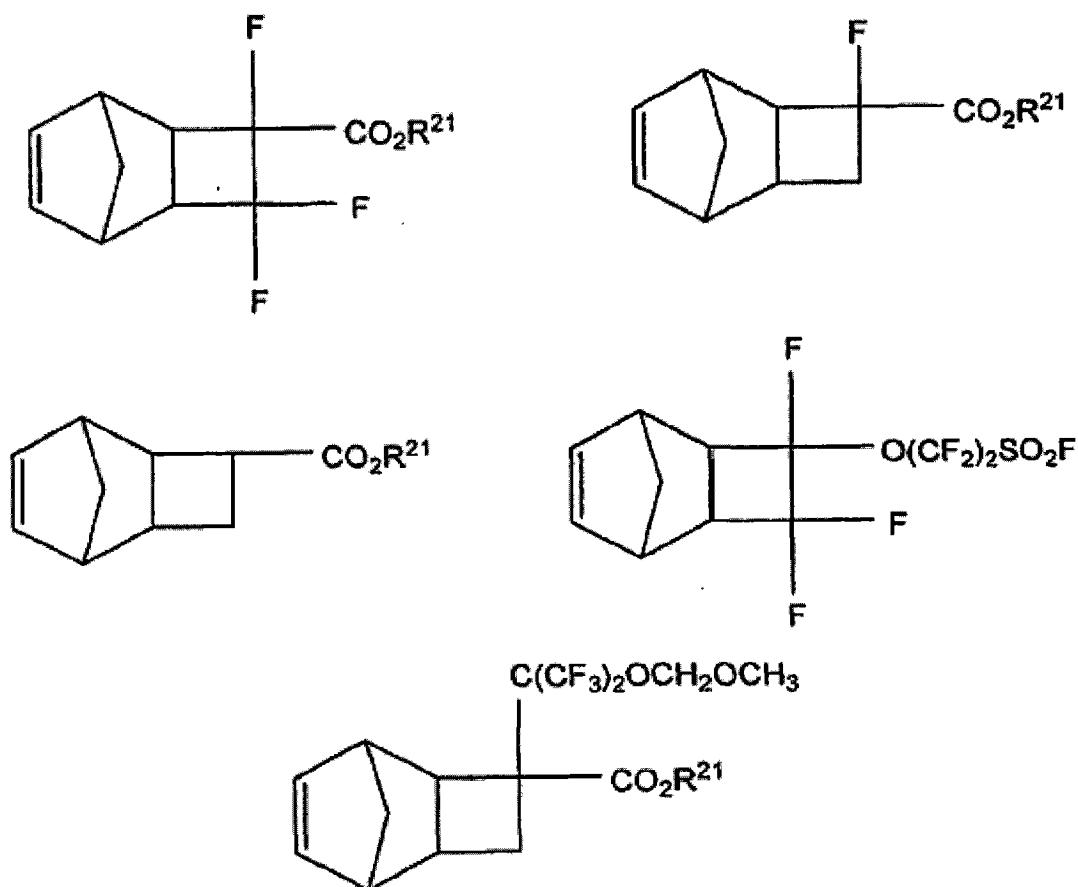
[0098] R^5 是烷基 ;

[0099] 前提是 : $\text{R}^{17}\text{-R}^{20}$ 中的至少一个是 Y、 R^4Y 或 OR^4Y , 并且 R^4 、 R^5 和 $\text{R}^{17}\text{-R}^{20}$ 可任选地被卤

素或醚氧取代。

[0100] 本发明范围之内, 结构式 (XII) 的代表性单体的一些说明性但非限制性的例子如下:

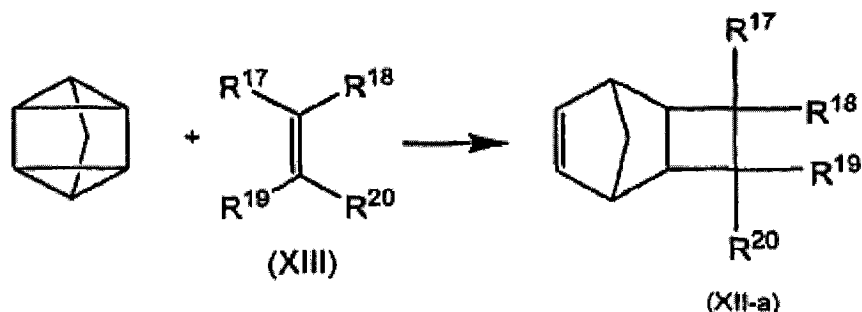
[0101]



[0102] 其中 R^{21} 是能够形成或重排成叔碳阳离子的基团, 更优选是有 1-20 个碳原子的烷基, 最优选是叔丁基。

[0103] 其中 $d = 0$ 的结构式 XII 的化合物 (即, 结构式 XII-a) 可以通过结构式 (XIII) 的不饱和化合物与四环烷烃 (quadricyclane) (四环 [2.2.1.0^{2,6}.0^{3,5}] 庚烷) 的环加成反应制备, 如以下反应式中所示。

[0104]



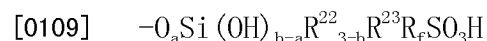
[0105] 所述反应可以在约 0-200℃、更优选在约 30-150℃ 的温度下进行, 此时可以不存在或是存在惰性溶剂例如二乙醚。对于在等于或高于一种或多种试剂或溶剂的沸点下进行的反应, 通常使用密闭式反应器来避免挥发性组分的损失。 d 值较高 (即, $d = 1$ 或 2) 的结构式 (XII) 的化合物可以通过 $d = 0$ 的结构式 (XII) 的化合物与环戊二烯的反应制备, 这

是本领域已知的。

[0106] 在一个实施方式中,氟化酸聚合物还包含源自至少一个烯键式不饱和化合物的重复单元,该烯键式不饱和化合物含有至少一个与烯键式不饱和碳相连的氟原子。所述氟代烯烃包含 2-20 个碳原子。代表性的氟代烯烃包括但不限于四氟乙烯、六氟丙烯、三氟氯乙烯、偏二氯乙烯、氟乙烯、全氟-(2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊烯)、全氟-(2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧杂环戊烷)、 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_t\text{CF} = \text{CF}_2$ (其中 t 是 1 或 2) 和 $\text{R}_f''\text{OCF} = \text{CF}_2$ (其中 R_f'' 是有 1-10 个碳原子的饱和氟代烷基)。在一个实施方式中,所述共聚单体是四氟乙烯。

[0107] 在一个实施方式中,所述氟化酸聚合物是形成胶体的聚合酸。本文使用的术语“形成胶体的”表示不溶于水、分散在水性介质中时形成胶体的物质。形成胶体的聚合酸的分子量通常在约 10,000-4,000,000 范围。在一个实施方式中,聚合酸的分子量通常约为 100,000-2,000,000。胶体的粒度通常在 2 纳米 (nm) 至约 140 纳米范围。在一个实施方式中,所述胶体的粒度约为 2-30 纳米。可以使用任何具有酸性质子的形成胶体的聚合物材料。在一个实施方式中,所述形成胶体的氟化聚合酸的酸性基团选自羧基、磺酸基和磺酰亚氨基。在一个实施方式中,所述形成胶体的氟化聚合酸是聚合磺酸。在一个实施方式中,所述形成胶体的聚合磺酸是全氟化的。在一个实施方式中,所述形成胶体的聚合磺酸是全氟亚烷基磺酸。

[0108] 在一个实施方式中,所述氟化酸聚合物的聚合物主链中具有包含硅氧烷磺酸的侧基。在一个实施方式中,所述硅氧烷侧基具有下式:



[0110] 式中:

[0111] a 为 1- b ;

[0112] b 为 1-3;

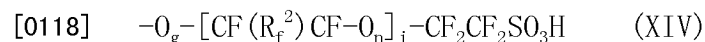
[0113] R^{22} 是不可水解的基团,独立地选自烷基、芳基和芳烷基;

[0114] R^{23} 是二配位的亚烷基,其可以被一个或多个醚氧原子取代,前提是 R^{23} 具有至少两个呈直链地位于 Si 和 R_f 之间的碳原子;且

[0115] R_f 是全氟亚烷基,其可以被一个或多个醚氧原子取代。

[0116] 在一个实施方式中,所述具有硅氧烷基侧基的氟化酸聚合物具有氟化主链。在一个实施方式中,该主链是全氟化的。

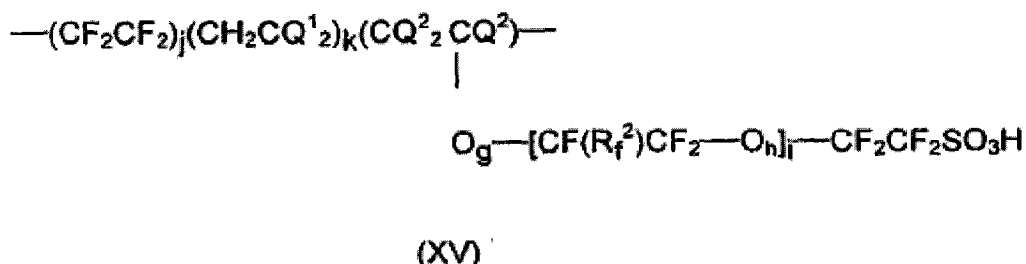
[0117] 在一个实施方式中,所述氟化酸聚合物具有氟化主链和结构式 (XIV) 所示的侧基:



[0119] 其中, R_f^2 是 F 或有 1-10 个碳原子的全氟烷基,该烷基未被取代或被一个或多个醚氧原子取代, $h = 0$ 或 1, $i = 0-3$, $g = 0$ 或 1。

[0120] 在一个实施方式中,氟化酸聚合物具有结构式 XV:

[0121]



[0122] 其中 $j \geq 0$, $k \geq 0$, $4 \leq (j+k) \leq 199$, Q^1 和 Q^2 是 F 或 H, R_f^2 是 F 或者是具有 1-10 个碳原子的全氟烷基, 所述全氟烷基可以是未取代的, 也可以被一个或多个醚氧原子取代, $h = 0$ 或 1, $i = 0-3$, $g = 0$ 或 1, E^4 是 H 或碱金属。在一个实施方式中, R_f^2 是 $-\text{CF}_3$, $g = 1$, $h = 1$, $i = 1$ 。在一个实施方式中, 存在的侧基的浓度为 3-10 摩尔%。

[0123] 在一个实施方式中, Q^1 是 H, $k \geq 0$, Q^2 是 F, 可以按照美国专利第 3, 282, 875 号 (Connolly 等) 揭示的内容进行合成。在另一个优选的实施方式中, Q^1 是 H, Q^2 是 H, $g = 0$, R_f^2 是 F, $h = 1$, $i = 1$, 可以按照在美国申请序列第 60/105, 662 号中揭示的内容进行合成。又一个实施方式可以按照 Drysdale 等的 W09831716 (A1) 以及共同待审查美国申请 W099/52954 (A1) 和 60/176, 881 (Choi 等) 揭示的内容进行合成。

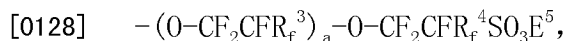
[0124] 在一个实施方式中, 所述形成胶体的聚合酸是高度氟化的磺酸聚合物 (“FSA 聚合物”)。“高度氟化”表示聚合物中卤素和氢原子的总数的至少约 50% 是氟原子, 在一个实施方式中, 至少约为 75%, 在另一个实施方式中, 至少约为 90%。在一个实施方式中, 所述聚合物是全氟化的。术语“磺酸 / 根官能团”表示磺酸基或磺酸基的盐, 在一个实施方式中, 是碱金属盐或铵盐。所述官能团用通式 $-\text{SO}_3\text{E}^5$ 表示, 其中 E^5 是阳离子, 也称为“抗衡离子”。 E^5 可以是 H、Li、Na、K 或 $\text{N}(\text{R}_1)(\text{R}_2)(\text{R}_3)(\text{R}_4)$, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是相同或不同的, 在一个实施方式中是 H、 CH_3 或 C_2H_5 。在另一个实施方式中, E^5 是 H, 这时称所述聚合物为“酸形式”。 E^5 还可以是多价的, 例如表示为 Ca^{++} 和 Al^{+++} 之类的离子。本领域技术人员很清楚, 对于一般表示为 M^{x+} 的多价抗衡离子的情况, 每个抗衡离子的磺酸 / 根官能团的数量等于价数 “x”。

[0125] 在一个实施方式中, 所述 FSA 聚合物的聚合物主链上连接有重复的侧链, 所述侧链带有阳离子交换基团。聚合物包括均聚物或者两种或更多种单体的共聚物。共聚物通常是由非官能单体和第二单体形成的, 所述第二单体带有阳离子交换基团或其前体, 例如磺酰氟基团 ($-\text{SO}_2\text{F}$), 其可以随后水解为磺酸 / 根官能团。例如, 可以使用第一氟化乙烯单体以及具有磺酰氟基团 ($-\text{SO}_2\text{F}$) 的第二氟化乙烯单体的共聚物。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) 以及它们的组合。优选的第一单体是 TFE。

[0126] 在其他实施方式中, 可能的第二单体包括具有磺酸 / 根官能团、或者能够在聚合物中提供需要的侧链的前体基团的氟化乙烯基醚。需要时可以在这些聚合物中结合其他的单体, 包括乙烯、丙烯和 $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$, 其中 R 是有 1-10 个碳原子的全氟烷基。所述聚合物可以是本文所称的无规共聚物种类, 即共聚时使共聚单体的相对浓度尽可能保持恒定、使得沿聚合物链的单体单元的分布与其相对浓度和相对活性一致而制得的共聚物。还可以使用无规程度较低的共聚物, 其通过改变聚合反应过程中单体的相对浓度而制备。还可以使用称为嵌段共聚物的那类聚合物, 例如欧洲专利申请第 1026152A1 号中揭示的那些。

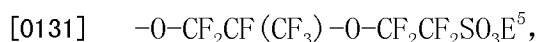
[0127] 在一个实施方式中, 用于本发明的 FSA 聚合物包括高度氟化的聚合物, 在一个实

施方式中,包括高度氟化的碳主链和由以下结构式表示的侧链:



[0129] 式中, R_f^3 和 R_f^4 独立地选自 F、Cl 或具有 1-10 个碳原子的全氟烷基, $a = 0, 1$ 或 2 , E^5 是 H、Li、Na、K 或 N(R1) (R2) (R3) (R4), R1、R2、R3 和 R4 是相同或不同的, 在一个实施方式中为 H、CH₃ 或 C₂H₅。在另一个实施方式中, E^5 是 H。如上所示, E^5 也可以是多价的。

[0130] 在一个实施方式中, 所述 FSA 聚合物包括例如美国专利 3282875、4358545 和 4940525 中所揭示的聚合物。优选的 FSA 聚合物的例子包含全氟碳主链和以下结构式表示的侧链:



[0132] 其中, E^5 按照上面定义。美国专利 3282875 中揭示了这类 FSA 聚合物, 可以通过四氟乙烯 (TFE) 和全氟乙烯基醚 $CF_2 = CF-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_2F$ 、全氟 (3,6-二氧杂-4-甲基-7-辛烯磺酰氟) (PDMOF) 共聚, 然后将磺酰氟基团水解转化成磺酸 / 根基团, 需要时进行离子交换将其转化成需要的离子形式而制备。美国专利第 4,358,545 和 4,940,525 号揭示的聚合物类型的一个例子具有侧链 $-O-CF_2CF_2SO_3E^5$, 其中 E^5 按照上面定义。该聚合物可以通过四氟乙烯 (TFE) 和全氟乙烯基醚 $CF_2 = CF-O-CF_2CF_2SO_2F$ 、全氟 (3-氧杂-4-戊烯磺酰氟) (POPF) 共聚, 然后水解并且需要时进一步进行离子交换而制备。

[0133] 在一个实施方式中, 用于本发明的 FSA 聚合物的离子交换比通常小于约 33。在本申请中, “离子交换比” 或 “IXR” 定义为相对于阳离子交换基团, 聚合物主链中的碳原子数。在小于约 33 的范围中, IXR 可以按照特定应用的需要进行变化。在一个实施方式中, IXR 约为 3-33, 在另一个实施方式中, 约为 8-23。

[0134] 聚合物的阳离子交换量通常用术语 “当量重量” (EW) 表示。对于本申请来说, “当量重量” (EW) 定义为中和 1 当量氢氧化钠需要的酸形式的聚合物的重量。对于磺酸盐聚合物的情况, 当聚合物具有全氟碳主链并且侧链为 $-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-SO_3H$ (或其盐) 时, 当量重量范围约为 750-1500EW, 对应于 IXR 约为 8-23。通过下式可以将该聚合物的 IXR 换算成当量重量: $50IXR+344 = EW$ 。虽然相同的 IXR 范围可用于美国专利 4,358,545 和 4,940,525 中揭示的磺酸盐聚合物, 如, 具有 $-O-CF_2CF_2SO_3H$ (或其盐) 侧链的聚合物, 但是, 当量重量略低, 原因是含阳离子交换基团的单体单元的分子量较低。对于约为 8-23 的优选 IXR 范围, 相应的当量重量范围约为 575-1325EW。通过下式可以将该聚合物的 IXR 换算成当量重量: $50IXR+178 = EW$ 。

[0135] 所述 FSA 聚合物可以作为胶体水性分散体制备。它们还可以是其他介质中的分散体的形式, 其他介质的例子包括但不限于醇、水溶性醚例如四氢呋喃、水溶性醚的混合物、以及它们的组合。制备分散体时, 所述聚合物可以以酸形式使用。美国专利 4433082、6150426 和 WO 03/006537 揭示了制备水性醇分散体的方法。制备了分散体之后, 可以通过本领域中已知的方法调节浓度和分散的液体组合物。

[0136] 所述形成胶体的聚合酸的水性分散体 (包括 FSA 聚合物) 的粒度通常尽可能小, EW 尽可能小, 只要能形成稳定的胶体即可。

[0137] FSA 聚合物的水性分散体可以从 E. I. 内穆尔杜邦公司 (E. I. du Pont de Nemours and Company) (Wilmington, DE) 作为 Nafion® 分散体购得。

[0138] 4. 制备复合导体的方法

[0139] 可以采用形成层的任何技术制造复合导体的第一层和第二层。在一个实施方式中,首先形成第一层,然后将第二层直接形成在第一层的至少一部分上。在一个实施方式中,在整个第一层之上直接形成第二层,并且第二层覆盖了整个第一层。在一个实施方式中,首先形成第二层,然后将第一层直接形成在第二层的至少一部分上。

[0140] 在一个实施方式中,通过气相沉积将第一层形成在一基材上。可以采用任何气相沉积技术,包括溅射、热蒸发、化学气相沉积等。化学气相沉积可以按等离子体增强的化学气相沉积(“PECVD”)或金属有机化学气相沉积(“MOCVD”)进行。物理气相沉积包括所有溅射形式,包括离子束溅射,以及电子束蒸发和电阻蒸发(resistance evaporation)。物理气相沉积的具体形式包括射频磁控管溅射和电感耦合等离子体物理气相沉积(“IMP-PVD”)。这些沉积技术是半导体制造领域众所周知的。在一个实施方式中,第一层包含导电金属,金属氧化物,或混合氧化物,并通过气相沉积形成。

[0141] 在一个实施方式中,第一层包含导电聚合物,并通过液相沉积由液体组合物形成在一基材上。术语“液体组合物”用来表示能将物质溶解形成溶液的一种液体介质,能将物质分散成分散体的一种液体介质,或能将物质悬浮形成悬浮液或乳液的一种液体介质。术语“液体介质”用来表示液体物质,包括纯液体,液体的组合,溶液,分散体,悬浮液和乳液。无论是否存在一种或多种溶剂,都可以使用液体介质。在一个实施方式中,液体介质是一种溶剂,或者是两种或更多种溶剂的组合。可以使用任何溶剂或溶剂的组合,只要能够形成导电聚合物的层即可。液体介质可包括其他物质,如涂布助剂。

[0142] 连续液体沉积技术包括但不限于:旋涂、凹版涂布、幕涂、浸涂、缝型模头涂布、喷涂和连续喷嘴涂布。非连续的液体沉积技术包括但不限于:喷墨印刷、凹版印刷、胶版印刷和丝网印刷。

[0143] 在一个实施方式中,第一层包含碳纳米管,并通过液相沉积由液体组合物形成。

[0144] 术语“基板”用来表示可以是刚性或柔性的基材,并可以包括一层或多层的一种或多种物质。基材包括但不限于:玻璃、聚合物、金属或陶瓷材料,或者它们的组合。基板可以包含或不包含电子部件、电路、导电元件,或其他材料层。

[0145] 在一个实施方式中,通过液相沉积,由液体组合物,直接在第一层的至少一部分上形成第二层。在一个实施方式中,液体组合物是水溶性氟化酸聚合物的溶液。

[0146] 第一层的厚度可以大到符合预计的用途的要求。在一个实施方式中,第一层是独立的层,不在基板之上。在一个实施方式中,第一层的厚度在 100 纳米至 200 微米范围。在一个实施方式中,第一层的厚度在 50-500 纳米范围。在一个实施方式中,第一层的厚度大于第二层的厚度。

[0147] 第二层的厚度可小至为单层。在一个实施方式中,该层厚度小于 100 纳米。在一个实施方式中,该层厚度小于 10 纳米。在一个实施方式中,该层厚度小于 1 纳米。

[0148] 在一个实施方式中,对氟化酸聚合物进行部分中和,然后沉积在第一层上,以提高 pH。如果第一层中的材料容易被酸腐蚀,则要求具有较高 pH 的材料。

[0149] 5. 电子器件

[0150] 在本发明的另一个实施方式中,提供包含所述复合导体的电子器件。在一个实施方式中,复合导体是电极。

[0151] 在一个实施方式中,所述电子器件包含至少一个位于两个电接触层之间的电活性

层,其中一个电接触层是新颖的复合导体。在一个实施方式中,新颖的复合导体是阳极。使用术语“电活性”表示层或材料时,是指该层或材料表现出电子或电辐射性质。电活性层材料可以发射辐射,或在接受辐射时改变电子-空穴对的浓度。在一个实施方式中,电子器件是有机电子器件,其中的活性层是有机的。

[0152] 有机电子器件的一个例子如图 2 所示。器件 100 具有阳极层 110、缓冲层 120、电活性层 130 和阴极层 150。与阴极层 150 相邻的是任性的电子注入/输运层 140。

[0153] 所述器件可以包括支承体或基片(未示出),所述支承体或基片可以与阳极层 110 或阴极层 150 相邻。最常见的情况是,所述支承体与阳极层 110 相邻。所述支承体可以是柔性的或是刚性的,是有机的或是无机的。支承体材料的例子包括但不限于玻璃、陶瓷、金属和塑料膜。

[0154] 与阴极层 150 相比,阳极层 110 是能更有效注入空穴的电极。阳极 110 可以是本文所述的新颖透明复合导体,具有包含功函数小于 5.0eV 的透明导电材料的第一层 111 以及包含氟化酸聚合物的第二层 112。

[0155] 复合导体 110 可以按照本文所述形成。在一个实施方式中,第一层是通过气相沉积方法形成的,第二层是通过液相沉积方法形成的。

[0156] 在一个实施方式中,阳极 110 在平版印刷操作中形成图案。所述图案可按照要求变化。通过例如将形成图案的掩模或光刻胶定位于第一挠性复合阻挡结构上,然后施涂第一电接触层材料,使所述的层形成图案。或者,将阳极层作为全层施涂(也称覆盖沉积(blanket deposit)),然后采用例如形成图案的光刻胶层和湿化学蚀刻或干蚀刻技术形成图案。还可以采用本领域众所周知的其他形成图案的方法。阳极可以通过以下方式进行图案化,即,形成第一层 111,对该层进行图案化,然后在第一层上施加第二层 112。施涂的第二层 112 可以完全覆盖第一层 111 和下层基片(未示出)。或者,只以图案方式将第二层施涂在第一层 111 上。在一个实施方式中,第一层 111 是选自下组的材料:氧化铟-锡(“ITO”)、氧化铟-锌、氧化铝-锡和氧化铟-锡。在一个实施方式中,第一层的厚度在 50-500 纳米范围。在一个实施方式中,第二层 112 是可以被有机溶剂润湿的。在一个实施方式中,第二层是水溶性的。一个实施方式中,第二层的厚度在 1-100 纳米范围。

[0157] 术语“缓冲层”或“缓冲材料”表示导电材料或半导体材料,并在有机电子器件中具有一种或多种功能,这些功能包括但不限于使下层平面化、电荷输运和/或电荷注入性质、清除氧或金属离子之类的杂质、以及促进或提高有机电子器件的性能的其他方面。缓冲材料可以是聚合物、低聚物或小分子,并且可以是溶液、分散体、悬浮液、乳液、胶态混合物,或其他组合物的形式。可采用为本领域技术人员皆知的各种技术,通常将缓冲层 120 沉积在基片上。常规的沉积技术如上所述,包括气相沉积、液相沉积(连续或不连续技术)以及热转移。

[0158] 在一个实施方式中,所述缓冲层可以包含空穴输运材料。

[0159] 在缓冲层 120 和电活性层 130 之间还可以存在任选的层(未示出)。这个任选的层中可以包含空穴输运材料。例如 Y. Wang 在 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第四版, 第 18 卷, 第 837-860 页, 1996 中汇总了用于缓冲层和/或层 120 的空穴输运材料的例子。空穴输运分子和聚合物都可以使用。常用的空穴输运分子包括但不限于: 4,4',4''-三(N,N'-二苯基-氨基)-三苯胺(TDATA)、4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯

基-氨基)-三苯胺(MTDATA)、N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺(TPD)、1,1-二[(二-4-甲基苯基氨基)苯基]环己烷(TAPC)、N,N'-二(4-甲基苯基)-N,N'-二(4-乙基苯基)-[1,1'-(3,3'-二甲基)联苯]-4,4'-二胺(ETPD)、四-(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-亚苯基二胺(PDA)、 α -苯基-4-N,N-二苯基氨基苯乙烯(TPS)、对-(二乙基氨基)苯甲醛二苯腙(DEH)、三苯胺(TPA)、二[4-(N,N-二乙基氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷(MPMP)、1-苯基-3-[对-(二乙基氨基)苯乙烯基]-5-[对-(二乙基氨基)苯基]吡啶啉(PPR或DEASP)、1,2-反-二(9H-咔唑-9-基)环丁烷(DCZB)、N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺(TTB)、N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二-(苯基)联苯胺(α -NPB)、以及卟啉化合物例如铜酞菁。常用的空穴输运聚合物包括但不限于聚(9,9-二辛基芴-N-(4-丁基苯基)二苯胺)共聚物等、聚乙炔基咔唑、(苯基甲基)聚硅烷、聚(二氧噻吩)、聚苯胺和聚吡咯。还可以通过将上述空穴输运分子掺杂到聚合物例如聚苯乙烯和聚碳酸酯中而获得空穴输运聚合物。

[0160] 在一个实施方式中,缓冲层由聚合物材料形成,如由聚苯胺(PANI)或聚亚乙基二氧噻吩(PEDOT)形成,这些聚合物材料经常掺杂有质子酸。质子酸例如可以是聚(苯乙烯磺酸)、聚(2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸)等。缓冲层120可以包含电荷输运化合物等,如铜酞菁和四硫富瓦烯-四氰基醌二甲烷体系(TTF-TCNQ)。在一个实施方式中,缓冲层120由导电聚合物以及形成胶体的聚合酸的分散体形成。这种材料已在公开的美国专利申请2004-0102577和2004-0127637中描述。

[0161] 根据器件的应用,所述电活性层130可以由施加电压激活的发光层(例如在发光二极管或发光电化学电池中)、对辐射能量作出响应并且在施加或不施加偏压的情况下都产生信号的材料层(例如在光电检测器中)。在一个实施方式中,电活性材料是有机电致发光("EL")材料。所述器件中可以使用任何EL材料,包括但不限于小分子有机荧光化合物、荧光和磷光金属配合物、共轭聚合物以及它们的混合物。荧光化合物的例子包括但不限于芘、芘(perylene)、红荧烯、香豆素、它们的衍生物、以及它们的混合物。金属配合物的例子包括但不限于:金属螯合的类噻星(oxinoid)化合物,例如三(8-羟基喹啉)铝(Alq₃),四(8-羟基喹啉)锆(ZrQ);环金属化的铱和铂电致发光化合物,例如Petrov等的美国专利6670645和公开的PCT申请WO 03/063555和WO2004/016710中揭示的铱与苯基吡啶、苯基喹啉或苯基嘧啶配体的配合物;例如公开的PCT申请WO 03/008424、WO 03/091688和WO 03/040257中揭示的有机金属配合物;以及它们的混合物。Thompson等在美国专利6303238、Burrows和Thompson在公开的PCT申请WO 00/70655和WO 01/41512中描述了包含带电荷的基质材料和金属配合物的电致发光发射层。共轭聚合物的例子包括但不限于: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、和它们的混合物。

[0162] 任选的层140可以起促进电子注入/输运的作用,并且还可作为密封层防止在层界面上使反应猝灭。更具体来说,层140可以促进电子迁移性,并且当层130和150直接接触时降低反应猝灭的可能性。任选的层140的材料例子包括但不限于:金属螯合的类噻星化合物,例如二(2-甲基-8-喹啉)(对-苯基-苯酚)铝(III)(BAIQ)、四(8-羟基喹啉)锆(ZrQ)和三(8-羟基喹啉)铝(Alq₃);吡咯化合物,例如2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)、3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑

(TAZ)、和 1,3,5-三(苯基-2-苯并咪唑)苯(TPBI);喹喔啉衍生物,例如 2,3-二(4-氟苯基)喹喔啉;菲咯啉衍生物,例如 9,10-二苯基菲咯啉(DPA)和 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DDPA);以及它们的任意一种或多种的组合。或者,任选的层 140 可以是无机的,包含 BaO、LiF、Li₂O 等。

[1063] 阴极层 150 是能够特别有效地注入电子或负电荷载流子的电极。所述阴极层 150 可以是功函数低于第一电接触层（在该情况中是阳极层 110）的任何金属或非金属。本文中所用术语“低功函”用来表示功函数不大于约 4.4eV 的材料。

[0164] 用于阴极层的材料可以选自第 1 族的碱金属（例如，Li、Na、K、Rb、Cs）、第 2 族的金属（例如，Mg、Ca、Ba 等）、第 12 族的金属、镧系（例如，Ce、Sm、Eu 等）以及锕系（例如，Th、U 等）。还可以使用铝、铟、铋以及它们的组合之类的材料。用于阴极层 150 的材料的不限制性具体例子包括但不限于：钡、锂、铯、铊、镉、铟、铋、镧、铈、铉、以及它们的合金和组合。

[0165] 所述阴极层 150 一般通过化学或物理气相沉积方法形成。在一些实施方式中,如以上关于阳极层 110 所讨论的,可以使阴极层形成图案。

[0166] 所述器件中的其他层可以考虑这些层的功能后由已知适合用于这些层的任何材料制造。

[1067] 在一些实施方式中,包封层(未示出)设置在接触层 150 上面,以防止如水和氧的不希望的组分进入器件 100 中。这些组分对有机层 130 具有有害作用。在一个实施方式中,包封层是阻挡层或膜。在一个实施方式中,所述包封层是玻璃盖。

[0168] 应当理解,所述器件 100 可以包括其他层,尽管这些层在图中未示出。可使用本领域已知或尚未知的其他层。另外,上述层中的任何层都可以包括两个或更多个亚层,或者可以形成叠层结构。或者,可以对阳极层 110、缓冲层 120、电子输运层 140、阴极层 150 和其他层中的一些或全部进行处理,具体来说是通过进行表面处理,从而增大电荷载流子输运效率或者所述器件的其他物理性质。对各组分层材料的选择优选是通过权衡为器件提供高器件效率和器件操作寿命的考虑因素、制造时间和复杂性因素、以及本领域技术人员考虑的其他因素这些目标而确定的。将会理解,确定最佳组分、组分结构和组成特性是本领域技术人员的常规工作。

[0169] 在一个实施方式中,不同的层具有以下厚度范围。阳极 110, 500-5000 埃,在一个实施方式中为 1000-2000 埃;缓冲层 120, 50-2000 埃,在一个实施方式中为 200-1000 埃;任选的空穴输运层, 50-2000 埃,在一个实施方式中为 100-1000 埃;光活性层 130, 10-2000 埃,在一个实施方式中为 100-1000 埃;任选的电子输运层 140, 50-2000 埃,在一个实施方式中为 100-1000 埃;阴极 150, 200-10000 埃,在一个实施方式中为 300-5000 埃。各层的相对厚度可以影响器件中电子-空穴复合区的位置,从而影响所述器件的发射光谱。因此,应当对电子输运层的厚度进行选择,使得电子-空穴复合区位于发光层中。需要的层厚度比值取决于所使用材料的确切性质。

[0170] 在工作中,对器件 100 施加来自适当电源(未描绘)的电压。因此,电流通过器件 100 的各层。电子进入有机聚合物层释放出光子。在一些称为“有源矩阵 OLED 显示器”的 OLED 中,单独沉积的光活性有机膜可以独立地因为电流通过而激发,导致各个像素发光。在一些称为“无源矩阵 OLED 显示器”的 OLED 中,沉积的光活性有机膜可以通过电接触层的行和列而激发。

[0171] 实施例

[0172] 由下面的实施例进一步描述本文中所述的原理,但是这些实施例不构成对权利要求书中所述的本发明范围的限制。

[0173] 样品制备和功函测定的常规方法

[0174] 将实施例和比较例中使用的聚合酸旋涂在表面上。在铟 / 锡半导体氧化物 (ITO) 的情况下,使用 30×30 毫米的玻璃 /ITO 基片。玻璃 /ITO 基片在中心处包含 15×20 毫米的 ITO 区,ITO 厚度为 100-150 纳米。在 15×20 毫米的 ITO 区的一个边角,ITO 膜表面延伸到玻璃 /ITO 基片的边缘用作与开尔文 (Kelvin) 探针电极的电接触。用各实施例和比较例中所示的聚合物溶液或分散体进行旋涂之前,对 ITO/ 玻璃基片进行清洁,然后用 UV- 臭氧对 ITO 面进行处理 10 分钟。用聚合酸进行旋涂后,用水润湿的棉签头去除沉积在延伸的 ITO 膜各角上的聚合物层。使露出的 ITO 垫与开尔文探针电极构成接触。然后,沉积的膜于约 120℃ 在空气中烘烤 10 分钟。将烘烤后的样品放置在玻璃气缸上,加盖之前通入氮气覆盖。

[0175] 为进行表面功函测定,首先测定环境老化的金膜作为参比,然后对样品进行测定。将在同样尺寸的玻璃片上的金膜放在一个方形钢制容器底部切出的空腔中。在空腔的侧面,有四个固定夹将样品片固定在位。其中一个固定夹与电线相连,用于与开尔文探针接触。金膜面向上,从钢盖中心突出的开尔文探针尖下降到金膜表面的中心上部。在四个角上将该盖旋紧在方形钢制容器上。方形钢制容器的侧面部分与管相连,以使氮气吹扫开尔文探针室,同时氮气出口用隔膜封盖,隔膜中插入一钢针用于保持环境压力。然后,设置探针的最佳定位,在整个测定过程中只改变探针尖的高度。将开尔文探针与 McAllister KP6500 开尔文探针仪相连,该探针仪具有以下参数:1) 频率:230;2) 振幅:20;3) DC 补偿:从样品至样品而变化;4) 上底板电势:2 伏;5) 下底板电势:-2 伏;6) 扫描速度:1;7) 触发延迟:0;8) 采集 (A)/ 数据 (D) 点:1024;9) A/D 速率 12405@19.0 循环;10) D/A:延迟:200;11) 定点梯度:0.2;12) 步长:0.001;13) 最大梯度偏移:0.001。一旦跟踪梯度达到稳定,以伏为单位记录金膜之间的接触电势差 (“CPD”)。然后,金的 CPD 证实探针尖为 (5.7-CPD)eV。5.7eV (电子伏特) 是环境老化的金膜表面的功函 (Surface Science, 316, (1994), 第 380 页)。在测定样品的 CPD 同时,周期性测定金的 CPD。按照与金膜样品相同的方式,用四个固定夹将各样品放入空腔中。使固定夹与样品达成电接触时,需小心,确保在一个角与露出的 ITO 垫达成良好的电接触。测定 CPD 时,小股氮气流从该室通过,没有干扰探针尖。记录了样品的 CPD 后,将样品的 CPD 加上 5.7eV 与金 CPD 的差,计算样品的功函。

[0176] 实施例 1

[0177] 本实施例说明制备聚 (全氟-2-(2-氟磺酰基乙氧基) 丙基乙烯基醚 (“PSEPVE”), 并使磺酰氟转化为磺酸。使用 ITO 作为第一层, PSEPVE 作为第二层,形成透明导电的复合导体。

[0178] a) 合成 PSEPVE 磺酰氟均聚物。

[0179] 在配备磁力搅拌棒和侧臂的一个 1500 毫升圆底烧瓶中加入 200 毫升 PSEPVE。

[0180] $[\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{C}_2\text{SO}_2\text{F}]$ 。该烧瓶顶部安装特氟隆套管,以把持 T 型装置。氮气从 T 型装置的一侧通入,从另一侧排出至矿物油扩散器,使该烧瓶中为氮气正压。烧瓶的侧臂装备有橡胶隔膜。长的注射器针向下刺穿该隔膜至烧瓶中 PSEPVE 液面之下。使用

注射器针,使氮气剧烈鼓泡通过 PSEPVE 持续 1 分钟,然后缓慢通过 3 小时,同时进行磁力搅拌。在保持氮气流继续通过烧瓶顶部的 T 型装置的同时,停止通过注射器针的氮气流。通过该橡胶隔膜,注入 3 毫升 0.037 摩尔 HFPO 二聚物过氧化物溶于 Vertrel XF 的溶液。再通过长注射器针通入快速氮气流,持续 1 分钟,之后,抽出注射器针,用铝箔封盖该橡胶隔膜。在第 2,4,7,9,11 和 13 天再注入 3ml 的 HFPO 二聚物过氧化物 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)(\text{C}=\text{O})\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3]$ 溶液。在第 16,18,20,23,25,27 和 30 天,注入另外 3 毫升的 0.167 摩尔 HFPO 二聚物过氧化物在 VertrelXF $[\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3]$ (由杜邦公司 (DuPont Company) 生产) 的溶液。在第 32 天,用注射器抽出 2.47 克反应混合物,在玻璃板上蒸发。得到 0.99 克的膜,在 70℃ 的真空烘箱中加热 4 天干燥后为 0.9 克。在第 37 天,将该反应混合物冲洗到 1 升的圆底烧瓶中,烧瓶中有约 20 毫升的 Vertrel XF。加入一些均沸片,用真空泵小心缓慢地抽出挥发性成份(严重起泡,然后尽管进行了磁力搅拌仍然发生鼓泡,而与磁力搅拌无关)。在泵真空条件下 3 天后,将该烧瓶倒置,将烧瓶内容物抽入衬有特氟隆的盘中,同时盘在 75℃ 真空烘箱中保持 2.5 天。

[0181] 冷却后,产物为 83.68 克的透明脆性,略带粘性的固体。1% 溶液在 Fluorinert FC-75 (3M 生产的电子溶剂,估计大约是全氟丁基四氢呋喃) 中,25℃ 的特性粘度为 0.0278 dL/g。DSC (差式扫描量热计) 显示在 N_2 中,以 10℃ / 分钟速度二次加热时的 T_g 为 6.4℃。SEC 发现,当在 Flutec PP 11 [全氟(十四氢菲)] 溶剂中进行,于 125℃,相对聚苯乙烯, M_n = 约 4300, M_w = 9900。在热重分析 (TGA) 中,在室温至 250℃ 之间观察到 2.8% 的失重,快速失重发生于约 300℃。

[0182] b) PSEPVE 磺酰氟均聚物水解转化为酸均聚物。

[0183] 磺酰氟均聚物按照以下顺序进行转化:

[0184] 1) 使用 15.36 克 (34.43 毫当量 SO_2F) 磺酰氟聚合物进行转化。

[0185] 2) 在该聚合物中加入 142.17 克 50 : 50 的甲醇 / 水 (v/v), 产生 9.75% w/w 聚合物 / 溶剂。该聚合物 / 溶剂混合物不是溶液。

[0186] 3) 加入 13.23 克 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (137.68 毫当量)。

[0187] 1) 加热油浴至 70℃, 直到反应混合物为透明和均质的。

[0188] 2) 取出少量样品进行干燥。 ^{19}F -NMR 显示不存在 $-\delta 40$, 表明磺酰氟发生水解而低于检测限度。

[0189] 6) 将混合物转移到一个瓶中,在其中缓慢加入 Amberlyst 15 树脂 (58.60 克, 275.42 毫当量)。对该浆料进行辗转约 2 小时。

[0190] 7) 该浆料通过粗熔结漏斗进行真空过滤。

[0191] 8) 将滤液转移回到预清洗的瓶中。

[0192] 9) 在该聚合物溶液中加入预漂洗 (根据需要) DOWEX Monosphere550A (OH) (56.02 克, 68.86 毫当量) 和 Amberlyst 15 树脂 (14.65 克, 68.86 毫当量)。

[0193] 10) 对形成的浆料辗转约 2 小时。

[0194] 11) 重复步骤 7 至 10。

[0195] 12) 该浆料通过粗熔结漏斗进行真空过滤。

[0196] 13) 将聚合物溶液转移回到预清洗的瓶子中,在其中加入 Amberlyst 15 树脂 (18.31 克, 86.06 毫当量)。对该浆料进行辗转约 2 小时。

[0197] 14) 该浆料通过粗熔结漏斗进行真空过滤。

[0198] 15) 将滤液转移至 3 升的大圆底烧瓶中,减压去除甲醇,只留下水溶液。

[0199] 制得最终浓度为 22.2% (w/w) 的磺酸 PSEPVE 均聚物水溶液。离子色谱显示,1 克水溶液只含有 14.5ppm(百万分之一份)的钠,5.9ppm 钾和 6.8ppm 钙。这些都是痕量杂质,很可能来自于容器。

[0200] 实施例 2

[0201] 本实施例说明具有 ITO 第一层和在第一层上旋涂的聚 (PSEPVE) 磺酸的复合导体。

[0202] 实施例 1 制备的 2.16% (w/w) 聚 (PSEPVE) 的磺酸溶液的 pH 为 1.1。通过 0.45 微米的 HV 过滤器过滤到经臭氧处理的 ITO 表面。以 3,000RPM 进行旋涂 60 秒。在 120℃,空气中烘烤该膜 10 分钟,测定为 16 纳米。将样品放入开尔文探针室。测得样品与探针尖之间的接触电势差 (CPD) 为 2.17V。然后,根据预测的金膜 CPD(为 0.69eV),计算该酸改性的表面的功函为 6.18eV。

[0203] 为确定磺酸均聚物是以胶体形式还是溶液存在,首先用氮气流干燥该含水磺酸 PSEPVE。干燥后的固体容易回到水中。将一部分干燥的固体放置在 120℃的真空烘箱内保持 2 小时,同时在该烘箱室通入小股的氮气流。烘烤后的固体也立刻在环境温度下回到水中。烘烤温度大大低于磺酸 PSEPVE 均聚物的分解温度(根据 TGA)。如果固体以胶体形式存在,烘烤会使胶体聚结,使该固体不溶于水。因为聚合物以水溶液存在,因此非常容易控制该层在透明导体或半导体上的层厚度。需要时,甚至能够在透明半导体或导体上形成单层。

[0204] 实施例 3

[0205] 本实施例说明具有 ITO 第一层和在第一层上旋涂的聚 (PSEPVE) 磺酸 (pH 已调节至 2.9) 的第二层的复合导体。

[0206] 用稀 NaOH/水溶液,将实施例 1 制备的聚 (PSEPVE) 磺酸的少量样品的 pH 调节至 2.9。pH 为 2.9 的溶液具有 7.5% 聚合酸和钠盐。通过 0.45 微米的 HV 过滤器过滤到经臭氧处理的 ITO 表面。以 3,000RPM 进行旋涂 60 秒。在 120℃,空气中烘烤该膜 10 分钟,测定为 48 纳米。将样品放入开尔文探针室。测得样品与探针尖之间的接触电势差 (CPD) 为 1.43V。然后,根据预测的金膜 CPD(为 0.69V),计算沉积有部分中和的聚 (PSEPVE) 酸的 ITO 表面的功函为 5.44eV。与实施例 1 相比,表明在聚 (PSEPVE) 磺酸均聚物中加入阳离子降低了增强功函的作用。但是,功函仍高于 ITO,ITO 示于比较例 1。

[0207] 比较例 A

[0208] 该比较例说明 ITO 的功函。

[0209] 用 UV-臭氧对用于表面改性的 ITO 基片处理 10 分钟。将样品放入开尔文探针室,使 ITO 面向开尔文探针尖。测得 ITO 与探针尖之间的接触电势差 (CPD) 为 0.69V。然后,根据预测的金膜 CPD(为 0.69V),计算该表面的功函为 4.9eV。ITO 的功函比用实施例 2 所述的磺酸 PSEPVE 均聚物改性的表面的功函 (6.18eV) 低得多。

[0210] 比较例 B

[0211] 该比较例说明旋涂了聚 (苯乙烯磺酸) [一种非氟化的聚合酸] 的 ITO 的功函。

[0212] 在本比较例中,使用聚 (苯乙烯磺酸),PSSA(从 PolySciences 购得,

Cata. #08770) 作为 ITO 表面上的面涂层。该涂料含有 30% (w/w) PSSA 的水溶液。用水稀释至 2.57% (w/w), 通过 0.45 微米 HV 过滤器过滤到经臭氧处理的 ITO 表面。以 3,000RPM 进行旋涂 60 秒。在 120°C, 空气中烘烤该膜 10 分钟, 测定为 30 纳米。将样品放入开尔文探针室。测得样品与探针尖之间的接触电势差 (CPD) 为 0.77V。然后, 根据预测的金膜 CPD (为 0.69V), 计算该酸改性的表面的功函为 4.8eV。其功函比用实施例 2 所述的磺酸 PVEPVE 均聚物改性的表面的功函 (6.18eV) 低得多。

[0213] 实施例 4

[0214] 本实施例说明制备四氟乙烯 (TFE) 和 3,3,4-三氟-4-(全氟磺酰基乙氧基)-三环 [4.2.1.0^{2,5}]-壬-7-烯 (NBD-PSEPVE) 的共聚物, 后者随后可以转化为磺酸形式。产生的聚合物可缩写为磺酸形式的“TFE/NBD-PSEPVE。”该酸聚合物将可用作复合导体中的第二层。

[0215] a) 合成 3,3,4-三氟-4-(全氟磺酰基乙氧基)-三环 [4.2.1.0^{2,5}]-壬-7-烯 (NBD-PSEVE) :

[0216] 在 1000 毫升 Hastelloy C276 反应容器中加入 2,5-降冰片二烯 (98%, 奥尔德里奇公司 (Aldrich), 100 克) 和氢醌 (0.5 克) 的混合物。将容器冷却至 -6°C, 抽真空至 -20psig, 并用氮气吹扫。压力再次降低至 -20PSIG, 加入 2-(1,2,2-三氟乙氧基)-1,1,2,2-四氟乙磺酰氟 (305 克)。搅拌该容器, 并加热至 190°C, 此时该容器内压为 126PSIG。反应温度在 190°C 保持 6 小时。压力降低至 47PSIG, 此时, 将容器放空, 并冷却至 25°C。

[0217] 使用旋带蒸馏塔蒸馏粗单体 (BP = 110-120°C, 40 托, 2100RPM), 获得 361 克包含异构体混合物的无色液体。由 GCMS 与 ¹⁹F 和 ¹H NMR 确定化学结构。MS :m/e 372 (M⁺), 353 (基准, M⁺-F), 289 (M⁺-SO₂F), 173 (C₉H₈F₃⁺)。

[0218] b) 合成 TFE 和 NBD-PSEVE 磺酰氟共聚物 :

[0219] 用氮气吹扫 400 毫升的压力容器, 并加入 74.4 克 (0.20 摩尔) 的 NBD-PSEVE、50 毫升的 Solkane 365mfc (1,1,1,3,3-五氟丁烷) 和 0.80 克 Perkadox[®] 16N。封闭该容器, 在干冰中冷却, 抽真空, 然后加入 30 克 (0.30 摩尔) 的 TFE。当内压从 194psi 下降至 164psi 时, 加热容器的内含物至 50°C, 并搅拌 18 小时。冷却该容器至室温, 放空至一个大气压。将容器的内含物缓慢加到过量的己烷中。过滤固体, 并用己烷洗涤, 在真空烘箱内于约 80°C 干燥。分离得到 32.3 克白色共聚物。其氟 NMR 谱图显示, 在 +44.7 (1F, SO₂F), -74 至 -87 (2F, OCF₂), -95 至 -125 (CF₂, 来自 NBD-PSEVE 的 4F 和来自 TFE 的 4F), -132.1 (1F, CF)。由 NMR 积分, 计算聚合物组成为 48% TFE 和 52% NBD-PSEVE。GPC 分析 :Mn = 9500, Mw = 17300, Mw/Mn = 1.82。DSC :Tg 在 207°C。分析发现 C, 33.83 ;H, 1.84 ;F, 45.57。

[0220] b) 对 TFE/NBD-PSEVE 磺酰氟共聚物进行水解, 以转化为酸共聚物 :

[0221] 按照以下顺序, 转化 TFE/NBD-PSEVE 的磺酰氟共聚物 :

[0222] 1) 使用 20.00 克 (31.33 毫当量 SO₂F) 聚合物进行转化。

[0223] 2) 在聚合物中加入 750 毫升 50 : 50 甲醇 / 水 (v/v)。该聚合物 / 溶剂混合物是溶液。

[0224] 3) 加入 12.04 克 (NH₄)₂CO₃ (125.30 毫当量)。

[0225] 4) 加热油浴至 70°C, 直到反应混合物为透明和均质的。

[0226] 5) 取出少量样品进行干燥。¹⁹F-NMR 显示不存在 -δ 40, 表明磺酰氟发生水解而低

于检测限度。

[0227] 6) 采用搅拌, N_2 气流和 $50^\circ C$ 的条件, 蒸发甲醇。这使聚合物发生胶凝。

[0228] 7) 加入去离子水, 试图再溶解该凝胶粒子。

[0229] 8) 将混合物转移回到预漂洗的瓶子中, 在聚合物 / 溶剂的溶液中加入预漂洗的 DOWEX Monosphere 550A(OH) (205.6 克, 252.7 毫当量)。对该浆料进行辗转约 4 小时。

[0230] 9) 该浆料通过粗熔结漏斗进行真空过滤。

[0231] 10) 将滤液转移到预清洗的瓶中。

[0232] 11) 在聚合物 / 溶剂的溶液中加入预漂洗的 DOWEX Monosphere 550A(OH) (212 克, 260.6 毫当量)。对该浆料进行辗转约 4 小时。

[0233] 12) 该浆料通过粗熔结漏斗进行真空过滤。

[0234] 13) 将滤液转移回到预清洗的瓶中。

[0235] 14) 在聚合物 / 溶剂的溶液中加入 Amberlyst 15 (67.83 克, 318.8 毫当量)。对该浆料辗转过夜。

[0236] 15) 该浆料通过粗熔结漏斗进行真空过滤。

[0237] 16) 将滤液转移回到预清洗的瓶中。

[0238] 17) 在聚合物 / 溶剂的溶液中加入 Amberlyst 15 (72.52 克, 340.8 毫当量)。对该浆料辗转过夜。

[0239] 18) 该浆料通过粗熔结漏斗进行真空过滤。

[0240] 19) 将滤液转移回到预清洗的瓶中。

[0241] 制得最终浓度为 4.10% (w/w) TFE/NBD-PSEVE 磺酸共聚物水溶液。离子色谱显示, 1 克该水性液体只含有 5.5ppm 的钙。这是痕量杂质, 很可能来自于容器。

[0242] 实施例 5

[0243] 本实施例说明具有 ITO 第一层和在第一层上旋涂的聚 (TFE/NBD-PSEPVE) 磺酸的复合导体的功函。

[0244] 将实施例 4 制备的 1.04% (w/w) 的聚 (TFE/NBD-PSEPVE) 磺酸通过 0.45 微米的 HV 过滤器过滤到经臭氧处理的 ITO 表面。以 3,000RPM 进行旋涂 60 秒。于 $120^\circ C$, 空气中烘烤该膜 10 分钟。ITO 上的该聚合物层太薄而不能测定。将样品放入开尔文探针室。测得样品与探针尖之间的接触电势差 (CPD) 为 2.12eV。然后, 根据预测的金膜 CPD (为 0.69eV), 计算该磺酸改性的表面的功函为 6.13eV。该功函与涂覆 16 纳米厚的 PSEPVE 均聚物磺酸的 ITO 的功函大致相同。比较厚度后清楚表明, 在 PSEPVE 均聚物磺酸的薄层上也能获得高功函。

[0245] 实施例 6

[0246] 本实施例说明制备聚合度为 21 的聚 (全氟丁磺酰亚胺):

[0247] 在氮气吹扫的手套箱内, 在配备搅拌棒, 回流冷凝器和隔膜干燥的 50 毫升圆底烧瓶 (RBF) 内加入全氟丁烷 -1,4- 二磺酰二氟 (3.662 克, 10 毫摩尔)、无水乙腈 (15 毫升)、全氟丁烷 -1,4- 二磺酰胺 (3.602 克, 10 毫摩尔) 和无水三乙胺 (5.6 毫升, 40 毫摩尔)。在氮气中, 加热该溶液回流过夜。将该溶液转移到一个 500 毫升 RBF 中, 用氢氧化钠 (1.65 克, 41 毫摩尔)、氯化钙 (1.11 克, 10 毫摩尔) 和 200 毫升去离子水进行处理。该溶液在旋转蒸发器中, 于减压下蒸发, 残余物于真空干燥。 1H NMR (DMSO) 显示不存在三乙胺。将该残余物溶于 200 毫升去离子水中, 用脱色碳处理, 并加热至回流。冷却后的混合物用

过滤助剂进行处理,并通过施加氮气压,用不锈钢过滤漏斗进行过滤,该不锈钢过滤漏斗配备玻璃微纤维的预过滤器和 5.0 微米 PTFE 膜滤器。过滤器用另外的去离子水洗涤,稀释该溶液至 400 毫升。该透明溶液通过离子交换柱缓慢洗脱,该离子柱含有 200 克Dowex® 50WX8-100 离子交换树脂(强酸性,8%交联,50-100 目),该树脂已用甲醇,然后用水洗涤,并通过用 250 毫升 1N 盐酸,然后用去离子水洗脱进行调理。用另外的去离子水对柱洗脱,收集酸性含水馏分,在减压条件下在旋转蒸发器中蒸发,残余物在真空条件干燥,获得 6.03 克,产率为 87.9%。 ^{19}F NMR(CD_3CN): -120.95(m, $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$), -113.78(m, $2-\text{CF}_2-\text{SO}_2-$)。对分别在 -114.33 和 -115.45 的磺酰胺($-\text{CF}_2-\text{SO}_2-\text{NH}_2$)和磺酸($-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$)端基峰的积分表明,聚合度为 27,转换为数均分子量为 9,430。

[0248] 实施例 7

[0249] 本实施例说明具有 ITO 第一层和在第一层上旋涂的聚(全氟丁磺酰亚胺)的第二层的复合导体的功函。

[0250] 进行与实施例 6 所述类似的聚合,以制备聚(全氟丁磺酰亚胺)。在该聚合中,聚合度(DP)达到 12。制备得 1.54% (w/w) 的聚(全氟丁磺酰亚胺),并通过 0.45 微米的 HV 过滤器过滤到经臭氧处理的 ITO 表面。以 3,000RPM 进行旋涂 60 秒。然后,于 120°C,空气中烘烤该膜 10 分钟。烘烤后的膜不够平滑,因此,厚度不均匀。这种不均匀性的原因可能是聚合物的分子量低。将样品放入开尔文探针室。测得样品与探针尖之间的接触电势差(CPD)为 1.80V。然后,根据预测的金膜 CPD(为 0.69V),计算该酸改性的表面的功函为 5.81eV。该功函仍大于比较例 1 所述的经过 UV 臭氧处理的 ITO 表面的功函(4.9eV)。而且比聚(全氟丁磺酸)改性的 ITO 的功函(4.8eV)大得多。

[0251] 实施例 8

[0252] 本实施例说明具有 ITO 第一层和在第一层上旋涂的Nafion®(聚(全氟亚乙基醚磺酸))第二层的复合导体的功函。

[0253] 使用与美国专利 6150426 实施例 1 部分 2 中的方法类似的方法制备 EW 为 1050 的 25% (w/w) 的Nafion®含水胶状分散体,区别在于温度约为 270°C。该分散体用水稀释,形成 12% (w/w) 的分散体,用于聚合。

[0254] 2.02% (w/w) Nafion®通过 0.45 微米 HV 过滤器过滤到经臭氧处理的 ITO 表面。以 3,000RPM 进行旋涂 60 秒。在 120°C,空气中烘烤该膜 10 分钟,测定为 12 纳米。将样品放入开尔文探针室。测得样品与探针尖之间的接触电势差(CPD)为 1.87V。然后,根据预测的金膜 CPD(为 0.69V),计算该酸改性的表面的功函为 5.9eV。该功函也较高,但没有高至实施例 2 所述的涂覆 16 纳米厚 PSEPVE 均聚物磺酸的 ITO 的功函(6.12eV),以及实施例 5 所述的旋涂有聚(TFE/N B D-PSEPVE)磺酸的 ITO 的功函(6.13eV)。后两种酸以水溶液存在。上述比较表明,优选以水溶液存在的氟化聚合酸或全氟聚合酸是优选的,尤其是极薄层的沉积,如单层沉积。

[0255] 注意并非以上一般描述或实施例中所述的所有工作都是需要的,特定工作中的一部分可能不是必需的,除了所述工作之外还可以进行一种或多种其他的工作。另外,所述工作的顺序并不一定是必须进行这些工作的顺序。

[0256] 在以上说明书中,已经参考具体实施方式描述了原理。但是,本领域普通技术人员能够理解,在不偏离以下权利要求书中所述的本发明范围的情况下可以进行各种修改和变

化。因此,应当认为说明书和附图是说明性的,而非限制性的,所有这些修改都包括在本发明范围中。

[0257] 以上关于具体实施方式描述了益处、其他优点和解决问题的方案。但是,不应认为这些益处、优点、解决问题的方案,以及可能产生任何益处、优点或解决方案或者使其更为显著的任何特征是什么或所有权利要求的关键、需要或必需的特征。

[0258] 应理解,为清楚起见,在本文中,在单独的各实施方式的内容中描述的一些特征还可以合并到单一的实施方式中提供。反之,在单一实施方式的内容中简短描述的特征也可以单独提供或以任何子组合的形式提供。指出本文列举的各种范围中的数值使用按在所指范围内的最小和最大值前都冠以词语“约”的近似值。按照这种方式,可以使用略高于或略低于目标范围的变数来获得与该范围内的值基本上相同的结果。这些范围的内容意图作为连续的范围,包括在最小和最大平均值之间的每个值,包括分数,在一个值的一些分量与不同值的分量合并时可能产生分数。而且,当揭示较宽和较窄的范围时,将一个范围的最小值与另一个范围的最大值匹配,在本发明的预期之内,反之亦然。

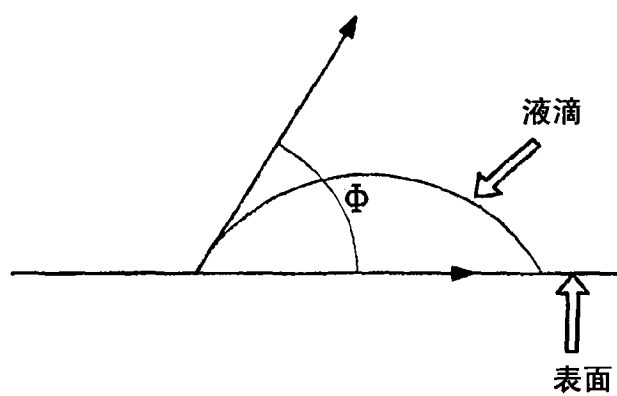


图 1

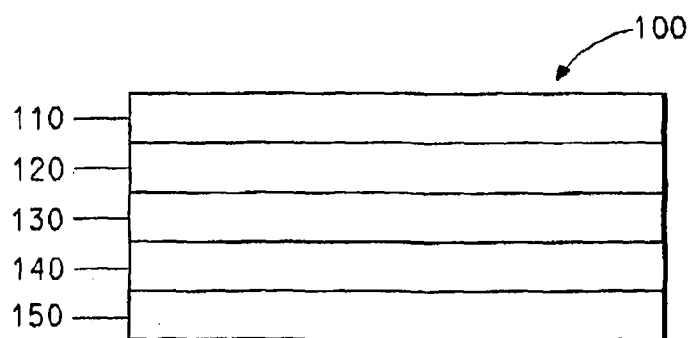


图 2