



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102395628 B
(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201080017847. 0	C08J 3/02(2006. 01)
(22) 申请日 2010. 04. 21	(56) 对比文件
(30) 优先权数据 61/171, 174 2009. 04. 21 US	CN 1264489 A, 2000. 08. 23, US 2005070654 A1, 2005. 03. 31, US 2005222333 A1, 2005. 10. 06, US 2007069184 A1, 2007. 03. 29, US 2008283800 A1, 2008. 11. 20, WO 2006078264 A3, 2006. 10. 12,
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2011. 10. 17	审查员 李宗剑
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/US2010/031836 2010. 04. 21	
(87) PCT国际申请的公布数据 W02010/123962 EN 2010. 10. 28	
(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 许哲雄	
(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 101/12(2006. 01) C08L 27/12(2006. 01) C08K 3/00(2006. 01) H01B 1/12(2006. 01)	

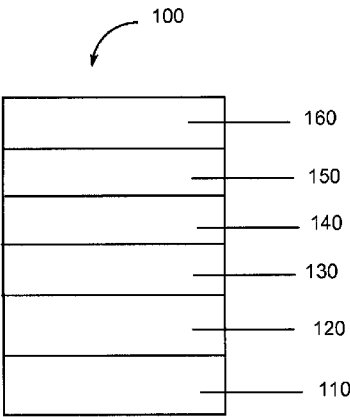
权利要求书1页 说明书25页 附图1页

(54) 发明名称

导电聚合物组合物和由其制得的膜

(57) 摘要

本发明涉及导电聚合物组合物以及它们在电子器件中的用途。所述组合物为含水分散体，其包含：(i) 至少一种掺杂有非氟化聚合酸的导电性聚合物；(ii) 至少一种高度氟化的酸聚合物；(iii) 至少一种水相容性高沸点有机溶剂；和 (iv) 电绝缘性无机氧化物纳米颗粒。



1. 含水分散体,所述分散体包含:
 - (i) 至少一种掺杂有非氟化聚合酸的导电聚合物;
 - (ii) 至少一种高度氟化的酸聚合物,它是至少 80% 氟化的;
 - (iii) 至少一种水相容性高沸点有机溶剂,所述溶剂在大气压下具有大于 120℃ 的沸点;和
 - (iv) 电绝缘性无机氧化物纳米颗粒。
2. 权利要求 1 的分散体,其中所述导电聚合物选自聚噻吩、聚硒吩、聚碲吩、聚吡咯、聚苯胺、多环芳族聚合物、它们的共聚物、以及它们的组合。
3. 权利要求 2 的分散体,其中所述导电聚合物选自聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯、稠合多环杂芳族聚合物、它们的共聚物、以及它们的组合。
4. 权利要求 1 的分散体,其中所述导电聚合物选自未取代的聚苯胺、聚(3,4- 乙烯二氧噻吩)、未取代的聚吡咯、聚(4- 氨基吡咯)、聚(7- 氨基吡咯)、聚(噻吩并(2,3-b) 噻吩)、聚(噻吩并(3,2-b) 噻吩)、和聚(噻吩并(3,4-b) 噻吩)。
5. 权利要求 1 的分散体,其中所述高度氟化的酸聚合物是至少 90% 氟化的。
6. 权利要求 1 的分散体,其中所述高度氟化的酸聚合物选自磺酸和磺酰亚胺。
7. 权利要求 1 的分散体,其中所述高度氟化的酸聚合物为具有全氟-醚-磺酸侧链的全氟烯烃。
8. 权利要求 1 的分散体,其中所述高度氟化的酸聚合物选自 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、以及乙烯和 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。
9. 权利要求 1 的分散体,其中所述高度氟化的酸聚合物选自四氟乙烯和全氟(3,6- 二氧杂-4- 甲基-7- 辛烯磺酸)的共聚物、以及四氟乙烯和全氟(3- 氧杂-4- 戊烯磺酸)的共聚物。
10. 权利要求 1 的分散体,其中所述高度氟化的酸聚合物与所述非氟化聚合酸的酸当量比率不大于 1。
11. 权利要求 1 的分散体,其中所述溶剂存在的量按所述分散体的总重量计为 1-30 重量%。
12. 权利要求 1 的分散体,其中所述溶剂选自乙二醇、丙二醇、二甘醇、甘油、二甲亚砜、二甲基乙酰胺、N- 甲基吡咯烷酮、以及它们的混合物。
13. 由权利要求 1 的分散体制得的膜。
14. 电子器件,所述电子器件包含至少一个由权利要求 1 的分散体制成的层。

导电聚合物组合物和由其制得的膜

[0001] 相关专利申请

[0002] 本专利申请根据 35 U. S. C. § 119(e), 要求 2009 年 4 月 21 日提交的临时申请 61/171, 174 的优先权, 所述文献全文以引用方式并入。

[0003] 背景信息

[0004] 公开领域

[0005] 一般来讲, 本公开涉及包含溶剂和添加剂的导电聚合物含水分散体以及它们在电子器件中的用途。

[0006] 相关领域说明

[0007] 电子器件限定了一类包括活性层的产品。有机电子器件具有至少一个有机活性层。此类器件可将电能转换成辐射(例如发光二极管)、通过电子方法探测信号、将辐射转换成电能(例如光伏电池), 或包括一个或多个有机半导体层。

[0008] 有机发光二极管(OLED)为有机电子器件, 其包含能够电致发光的有机层。包含导电聚合物的 OLED 可具有以下构造:

[0009] 阳极/空穴注入层/EL 材料/阴极

[0010] 并在电极之间具有附加层。阳极通常为能够在 EL 材料中注入空穴的任何材料, 例如氧化铟锡(ITO)。可任选地在玻璃或塑料基底上承载阳极。EL 材料包括荧光化合物、荧光和磷光金属络合物、共轭聚合物、以及它们的混合物。阴极通常为能够将电子注入到 EL 材料中的任何材料(如 Ca 或 Ba)。具有在 10^3 至 10^7 S/cm 范围内的低电导率的导电聚合物通常用作空穴注入层, 其与导电无机氧化物阳极如 ITO 直接接触。

[0011] 经受低电压时具有携带高电流能力的导电聚合物可具有作为电子器件电极的用途。然而, 许多导电聚合物具有过低的电导率, 不能用作 OLED 的电极如阳极。此外, 它们一般具有过低的有效空穴注入功函而不能作为阳极。具有高电导率和高功函也可在例如钽/Ta2O5 或铝/Al2O3 电容器中用作阴极。此外, 由所述聚合物制得的自支撑式或位于基板上的膜的机械强度不足以用于电极应用。此外, 这些材料的折射率一般是低的。

[0012] 因此, 持续需要改进的有机导电材料。

[0013] 发明概述

[0014] 提供了含水分散体, 所述分散体包含:(i) 至少一种掺杂有至少一种非氟化聚合物的导电性聚合物;(ii) 至少一种高度氟化的酸聚合物;(iii) 至少一种水相容性高沸点有机溶剂;和(iv) 电绝缘性无机氧化物纳米颗粒。

[0015] 在另一个实施方案中, 提供了由上述分散体形成的膜。

[0016] 在另一个实施方案中, 提供了电子器件, 这些电子器件包含至少一个包含上述膜的层。

[0017] 附图简述

[0018] 附图以举例的方式示出本发明, 但附图对本发明不构成任何限制。

[0019] 图 1 为有机电子器件的示意图。

[0020] 技术人员将会知道, 附图中的物体是以简洁明了的方式示出的, 并不一定按比例

绘制。例如，图中一些物体的尺寸相对于其他物体可能有所放大，以便于更好地理解实施方案。

[0021] 发明详述

[0022] 提供了含水分散体，所述分散体包含：(i) 至少一种掺杂有至少一种非氟化聚合物的导电性聚合物；(ii) 至少一种高度氟化的酸聚合物；(iii) 至少一种水相容性高沸点有机溶剂；和 (iv) 电绝缘性无机氧化物纳米颗粒。本文中上述分散体称为“新型复合分散体”。

[0023] 本文描述了许多方面和实施方案，它们仅为示例性的而非限制性的。在阅读本说明书后，技术人员将会知道，在不脱离本发明范围的前提下，其他方面和实施方案也是可能的。

[0024] 通过阅读以下的发明详述和权利要求，任何一个或多个实施方案的其他特征和有益效果将变得显而易见。发明详述首先说明术语的定义与阐明，接着说明被掺杂型导电聚合物、高度氟化的酸聚合物、溶剂、电绝缘性无机氧化物纳米颗粒、附加的添加剂、新型复合分散体的制备、空穴注入层、电子器件，最后是实施例。

[0025] 1. 说明书和权利要求中所用术语的定义和说明

[0026] 在提出下述实施方案详情之前，先定义或阐明一些术语。

[0027] 术语“酸聚合物”是指具有酸性基团的聚合物。

[0028] 术语“酸性基团”是指能够离子化以向布朗斯台德碱提供氢离子的基团。

[0029] 术语“含水的”是指具有很大一部分水的液体，并在一个实施例中至少约 60 重量%的水。

[0030] 涉及材料时，术语“导电性”或“导电的”旨在表示材料固有或本质上能够导电，其不需要加入炭黑或导电性金属颗粒。

[0031] 术语“导体”及其变体旨在指具有电性质的层材料、构件、或结构，此电性质使得电流能够流经此类层材料、构件、或结构而不发生电势显著下降。该术语旨在包括半导体。在一些实施方案中，导体将形成具有至少 10^{-1}S/cm 电导率的层。

[0032] 术语“掺杂”在涉及导电聚合物时，旨在表示具有聚合抗衡离子以平衡导电聚合物上的电荷的导电聚合物。

[0033] 术语“掺杂型导电聚合物”旨在表示导电聚合物以及与其相关的聚合抗衡离子。

[0034] 当涉及无机氧化物纳米颗粒时，术语“电绝缘性”旨在表示将任何量的此类纳米颗粒加入到组合物或膜中，均不增加此类组合物或膜的电导率。

[0035] 术语“电子传输”在涉及层、材料、构件或结构时，表示此类层、材料、构件或结构可促进或有利于负电荷通过所述层、材料、构件或结构迁移到另一层、材料、构件或结构。

[0036] 前缀“氟代”表示一个或多个可得氢原子已被氟原子置换。术语“完全氟化的”和“全氟化的”可交替使用，并指与碳键合的所有可用氢均已被氟置换的化合物。术语“高度氟化的”是指其中至少 80% 的与碳键合的可用氢已被氟置换的化合物。此类材料被称为至少 80% 氟化的。术语“非氟化”是指其中小于 25% 的与碳键合的可得氢已被氟置换的化合物。此类材料被称为小于 25% 氟化的。

[0037] 术语“高沸点”是指有机化合物在室温下为液体并且具有大于 120°C 的沸点。

[0038] 当涉及层、材料、构件、或结构时，术语“空穴传输”旨在表示此类层、材料、构件、或

结构有利于正电荷以较高的效率和较小的电荷损失通过此类层、材料、构件、或结构的厚度的迁移。

[0039] 术语“层”与术语“膜”可互换使用,并且是指覆盖期望区域的涂层。该术语不受尺寸的限制。所述区域可以大如整个器件,也可以小如特定的功能区(例如实际可视显示器),或者小如单个像素。层和膜可以由任何常规的沉积技术形成,包括气相沉积、液相沉积(连续和不连续技术)、以及热转移。

[0040] 术语“纳米颗粒”是指在累积 50% 体积分布下具有小于 50nm 粒度的材料。

[0041] 术语“有机电子器件”旨在表示包括一层或多层半导体层或材料的器件。有机电子器件包括但不限于:(1) 将电能转换成辐射的器件(例如发光二极管、发光二极管显示器、二极管激光器、或发光面板);(2) 通过电子方法探测信号的器件(例如光电探测器、光电导管、光敏电阻器、光控开关、光电晶体管、光电管、红外线(“IR”)探测器、或生物传感器);(3) 将辐射转换成电能的器件(例如光伏器件或太阳能电池);以及(4) 包括具有一个或多个有机半导体层的一个或多个电子元件的器件(例如,晶体管或二极管)。

[0042] 术语“极性”是指具有永久电偶极的分子。

[0043] 术语“聚合物”旨在表示具有至少一种重复单体单元的材料。该术语包括只有一种或一类单体单元的均聚物以及具有两种或更多种不同单体单元的共聚物,包括不同物质的单体单元形成的共聚物。

[0044] 术语“半导体性”旨在涉及具有半导体特征的材料;其具有大于绝缘体但小于良导体的电导率。

[0045] 涉及溶剂时,术语“水相容性”旨在表示所述溶剂可以一定程度溶于、混溶于或可分散于水中,使得形成均匀的混合物。

[0046] 涉及膜时,术语“可润湿性”旨在表示有机溶剂可均匀铺展在所述膜的表面上。

[0047] 术语“功函”旨在表示将电子从导电性或半导体性材料移至距离表面无限远的点处所需的最低能量。功函可由 UPS(紫外光发射光谱法)、凯文探针接触电位差测量法、或低强度 X-射线光发射光谱法(LIXPS)获得。

[0048] 尽管发光材料也可具有一定程度的电荷传输性能,但是术语“空穴传输层、材料、构件、或结构”和“电子传输层、材料、构件、或结构”不旨在包括其主要功能是发光的层、材料、构件、或结构。

[0049] 如本文所用,术语“包含”、“包括”、“具有”或它们的任何其它变型均旨在涵盖非排他性的包括。例如,包括要素列表的工艺、方法、制品或设备不必仅限于那些要素,而是可以包括未明确列出的或该工艺、方法、制品或设备所固有的其他要素。此外,除非有相反的明确说明,“或”是指包含性的“或”,而不是指排他性的“或”。例如,以下任何一种情况均满足条件 A 或 B:A 是真实的(或存在的)且 B 是虚假的(或不存在的),A 是虚假的(或不存在的)且 B 是真实的(或存在的),以及 A 和 B 都是真实的(或存在的)。

[0050] 同样,使用“一个”或“一种”来描述本文所描述的要素和组分。这样做仅仅是为了方便,并且对本发明的范围提供一般性的意义。这种描述应被理解为包括一个或至少一个,并且该单数也包括复数,除非很明显地另指他意。

[0051] 对应于元素周期表内列的族序号的使用参见“CRC Handbook of Chemistry and Physics”,第 81 版(2000-2001)中所述的“新命名法”公约。

[0052] 除非另有定义,本文所用的所有技术和科学术语的含义均与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的一样。在化学式中,字母 Q、R、T、W、X、Y、和 Z 用于指代其中限定的原子或基团。其他所有字母用于指代常规的原子符号。与元素周期表内的列相对应的族序号使用如在“CRC Handbook of Chemistry and Physics”,第 81 版(2000)中所述的“新命名法”公约。

[0053] 本文未描述的有关特定材料、加工方法、和电路的许多细节均是常规的,并且可以在有机发光二极管显示器、光源、光电探测器、光伏和半导体构件领域的教科书和其他来源中找到。

[0054] 2. 掺杂的导电性聚合物

[0055] 掺杂的导电性聚合物具有来源于非氟化聚合酸的聚合抗衡离子,以平衡导电聚合物上的电荷。

[0056] a. 导电聚合物

[0057] 任何导电聚合物可用于新型复合分散体中。在一些实施方案中,导电聚合物将形成具有大于 0.1S/cm 的电导率的膜。因此,本文所述的新型复合分散体可用于形成具有大于 100S/cm 的电导率的膜。

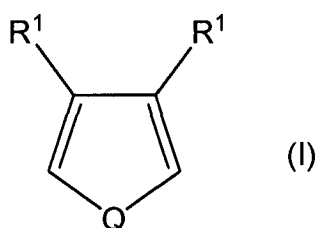
[0058] 适于新型复合分散体的导电聚合物由至少一种单体制成,所述单体在单独聚合时形成导电均聚物。此类单体在本文中被称为“导电性前驱单体”。在单独聚合时形成不导电的均聚物的单体被称为“电绝缘性前驱单体”。导电聚合物可以为均聚物或共聚物。适于新型复合分散体的导电性共聚物可由两种或更多种导电性前驱单体制得,或由一种或多种导电前驱单体和一种或多种电绝缘性前驱单体的组合制得。

[0059] 在一些实施方案中,导电聚合物由选自噻吩、吡咯、苯胺、和多环芳族化合物中的至少一种导电前驱单体制成。术语“多环芳族化合物”是指具有一个以上芳环的化合物。所述环可通过一个或多个键接合,或者它们可稠合到一起。术语“芳环”旨在包括杂芳环。“多环杂芳族”化合物具有至少一个杂芳环。

[0060] 在一些实施方案中,导电聚合物由至少一种选自噻吩、硒吩、碲吩、吡咯、苯胺、以及多环芳族化合物的前驱单体制成。由这些单体制成的聚合物在本文中分别称为聚噻吩、聚(硒吩)、聚(碲吩)、聚吡咯、聚苯胺、以及多环芳族聚合物。术语“多环芳族化合物”是指具有一个以上芳环的化合物。所述环可通过一个或多个键接合,或者它们可稠合到一起。术语“芳环”旨在包括杂芳环。“多环杂芳族”化合物具有至少一个杂芳环。在一些实施方案中,所述多环芳族聚合物为聚噻吩并噻吩。

[0061] 在一些实施方案中,设想用于形成新型复合分散体中的导电聚合物的单体包括下式 I:

[0062]



[0063] 其中:

[0064] Q 选自 S、Se、和 Te；

[0065] 独立地选择 R^1 使其在每次出现时相同或不同，并且其选自氢、烷基、烯基、烷氧基、烷酰基、烷硫基、芳氧基、烷硫基烷基、烷基芳基、芳烷基、氨基、烷氨基、二烷基氨基、芳基、烷基亚磺酰基、烷氧基烷基、烷基磺酰基、芳硫基、芳基亚磺酰基、烷氧羰基、芳基磺酰基、丙烯酸、磷酸、膦酸、卤素、硝基、氰基、羟基、环氧化物、硅烷、硅氧烷、醇、苄基、羧酸酯、醚、醚羧酸酯、酰胺基磺酸酯、醚磺酸酯、酯磺酸酯、和氨基甲酸酯；或者两个 R^1 基团一起可形成亚烷基或亚烯基链，从而形成 3、4、5、6、或 7- 元芳环或脂环，所述环可任选包含一个或多个二价氮、硒、碲、硫或氧原子。

[0066] 如本文所用，术语“烷基”是指衍生自脂族烃的基团，其包括未取代的或取代的直链、支链和环状基团。术语“杂烷基”旨在表示其中烷基中的一个或多个碳原子被另外的原子例如氮、氧、硫等取代的烷基。术语“亚烷基”是指具有两个连接点的烷基。

[0067] 如本文所用，术语“烯基”是指衍生自具有至少一个碳碳双键的脂族烃的基团，其包括可为未取代的或取代的直链、支链和环状基团。术语“杂烯基”旨在表示其中烯基中的一个或多个碳原子被另外的原子例如氮、氧、硫等取代的烯基。术语“亚烯基”是指具有两个连接点的烯基。

[0068] 如本文所用，用于取代基的下列术语是指下面给出的化学式：

[0069]

“醇”	$-R^3-OH$
“酰胺基”	$-R^3-C(O)N(R^6)R^6$
“酰胺基磺酸酯”	$-R^3-C(O)N(R^6)R^4-SO_3Z$
“苄基”	$-CH_2-C_6H_5$
“羧酸酯”	$-R^3-C(O)O-Z$ 或 $-R^3-O-C(O)-Z$
“醚”	$-R^3-(O-R^5)_p-O-R^5$
“醚羧酸酯”	$-R^3-O-R^4-C(O)O-Z$ 或 $-R^3-O-R^4-O-C(O)-Z$
“醚磺酸酯”	$-R^3-O-R^4-SO_3Z$
“酯磺酸酯”	$-R^3-O-C(O)-R^4-SO_3Z$
“磺酰亚胺”	$-R^3-SO_2-NH-SO_2-R^5$
“氨基甲酸酯”	$-R^3-O-C(O)-N(R^6)_2$

[0070] 其中所有“R”基团在每次出现时相同或不同并且：

[0071] R^3 为单键或亚烷基

[0072] R^4 为亚烷基

[0073] R^5 为烷基

[0074] R^6 为氢或烷基

[0075] p 为 0 或 1 至 20 的整数

[0076] Z 为 H、碱金属、碱土金属、 $N(R^5)_4$ 或 R^5

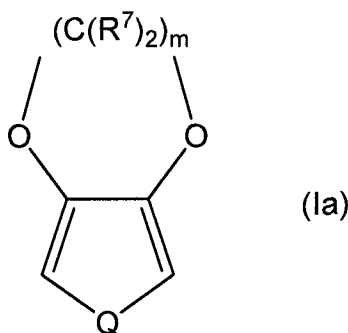
[0077] 上述基团中的任何一个还可以为未取代的或取代的，并且任何基团均可具有取代一个或多个氢的 F，包括全氟化基团。在一些实施方案中，烷基和亚烷基具有 1 至 20 个碳原子。

[0078] 在一些实施方案中，单体中的两个 R^1 一起形成 $-W-(CY^1Y^2)_m-W-$ ，其中 m 为 2 或 3，W

为 O、S、Se、PO、NR⁶, Y¹在每次出现时相同或不同并且为氢或氟,并且 Y²在每次出现时相同或不同并且选自氢、卤素、烷基、醇、酰胺基磺酸酯、苄基、羧酸酯、醚、醚羧酸酯、醚磺酸酯、酯磺酸酯、和氨基甲酸酯,其中 Y 基团可为部分或完全氟化的。在一些实施方案中,所有 Y 均为氢。在一些实施方案中,聚合物为聚(3,4- 乙烯二氧噻吩) (“PEDOT”)。在一些实施方案中,至少一个 Y 基团不为氢。在一些实施方案中,至少一个 Y 基团为具有 F 的取代基,其中所述 F 取代至少一个氢。在一些实施方案中,至少一个 Y 基团为全氟化的。

[0079] 在一些实施方案中,单体具有式 I(a) :

[0080]



[0081] 其中 :

[0082] Q 选自 S、Se、和 Te ;

[0083] R⁷在每次出现时相同或不同,并且其选自氢、烷基、杂烷基、烯基、杂烯基、醇、酰胺基磺酸酯、苄基、羧酸酯、醚、醚羧酸酯、醚磺酸酯、酯磺酸酯、和氨基甲酸酯,前提条件是至少一个 R⁷不为氢,并且

[0084] m 为 2 或 3。

[0085] 在式 I(a) 的一些实施方案中,m 为 2,一个 R⁷为多于 5 个碳原子的烷基,并且所有其他 R⁷均为氢。

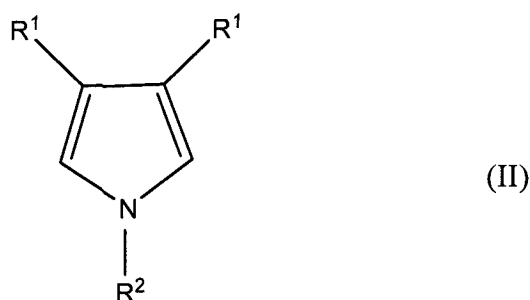
[0086] 在式 I(a) 的一些实施方案中,至少一个 R⁷基团为氟化的。在一些实施方案中,至少一个 R⁷基团具有至少一个氟取代基。在一些实施方案中,R⁷基团为完全氟化的。

[0087] 在式 I(a) 的一些实施方案中,单体稠合脂环上的 R⁷取代基提供改善的单体水溶性,并有利于在氟化酸聚合物的存在下进行聚合。

[0088] 在式 I(a) 的一些实施方案中,m 为 2,一个 R⁷为磺酸 - 亚丙基 - 醚 - 亚甲基,并且所有其他 R⁷均为氢。在一些实施方案中,m 为 2,一个 R⁷为丙基 - 醚 - 亚乙基,并且所有其他 R⁷均为氢。在一些实施方案中,m 为 2,一个 R⁷为甲氧基,并且所有其他 R⁷均为氢。在一些实施方案中,一个 R⁷为磺酸二氟亚甲基酯亚甲基 (-CH₂-O-C(O)-CF₂-SO₃H),并且所有其它 R⁷均为氢。

[0089] 在一些实施方案中,设想用于形成新型复合分散体中的导电聚合物的吡咯单体包括下式 II。

[0090]



[0091] 其中在式 II 中：

[0092] 独立地选择 R^1 使其在每次出现时相同或不同，并且其选自氢、烷基、烯基、烷氧基、烷酰基、烷硫基、芳氧基、烷硫基烷基、烷基芳基、芳烷基、氨基、烷氨基、二烷基氨基、芳基、烷基亚磺酰基、烷氧基烷基、烷基磺酰基、芳硫基、芳基亚磺酰基、烷氧羰基、芳基磺酰基、丙烯酸、磷酸、膦酸、卤素、硝基、氰基、羟基、环氧化物、硅烷、硅氧烷、醇、苄基、羧酸酯、醚、醚羧酸酯、酰胺基磺酸酯、醚磺酸酯、酯磺酸酯、和氨基甲酸酯；或者两个 R^1 基团一起可形成亚烷基或亚烯基链，从而形成 3、4、5、6、或 7-元芳环或脂环，所述环可任选包含一个或多个二价氮、硫、硒、碲、或氧原子；并且

[0093] 独立地选择 R^2 使其在每次出现时相同或不同，并且其选自氢、烷基、烯基、芳基、烷酰基、烷硫基烷基、烷基芳基、芳基烷基、氨基、环氧化物、硅烷、硅氧烷、醇、苄基、羧酸酯、醚、醚羧酸酯、醚磺酸酯、酯磺酸酯、和氨基甲酸酯。

[0094] 在一些实施方案中， R^1 在每次出现时相同或不同，并且其独立地选自氢、烷基、烯基、烷氧基、环烷基、环烯基、醇、苄基、羧酸酯、醚、酰胺基磺酸酯、醚羧酸酯、醚磺酸酯、酯磺酸酯、氨基甲酸酯、环氧化物、硅烷、硅氧烷，以及被磺酸、羧酸、丙烯酸、磷酸、膦酸、卤素、硝基、氰基、羟基、环氧化物、硅烷、或硅氧烷部分中的一个或多个取代的烷基。

[0095] 在一些实施方案中， R^2 选自氢、烷基，以及被磺酸、羧酸、丙烯酸、磷酸、膦酸、卤素、氰基、羟基、环氧化物、硅烷、或硅氧烷部分中的一个或多个取代的烷基。

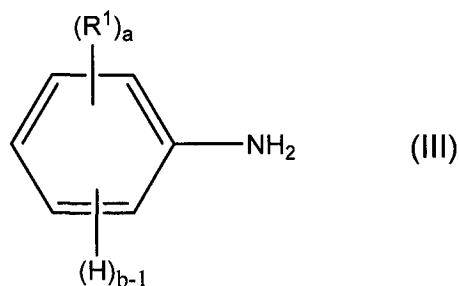
[0096] 在一些实施方案中，吡咯单体为未取代的，并且 R^1 和 R^2 均为氢。未取代的聚吡咯在本文中缩写为“PPy”。

[0097] 在一些实施方案中，两个 R^1 一起形成 6- 或 7- 元脂环并且其进一步被选自烷基、杂烷基、醇、苄基、羧酸酯、醚、醚羧酸酯、醚磺酸酯、酯磺酸酯、和氨基甲酸酯的基团取代。这些基团可改善单体和所得聚合物的溶解性。在一些实施方案中，两个 R^1 一起形成 6- 或 7- 元脂环，并且其进一步被烷基取代。在一些实施方案中，两个 R^1 一起形成 6- 或 7- 元脂环，并且其进一步被具有至少 1 个碳原子的烷基取代。

[0098] 在一些实施方案中，两个 R^1 一起形成 $-O-(CHY)_m-O-$ ，其中 m 为 2 或 3， Y 在每次出现时相同或不同，并且其选自氢、烷基、醇、苄基、羧酸酯、酰胺基磺酸酯、醚、醚羧酸酯、醚磺酸酯、酯磺酸酯、和氨基甲酸酯。在一些实施方案中，至少一个 Y 基团不为氢。在一些实施方案中，至少一个 Y 基团为具有 F 的取代基，其中所述 F 取代至少一个氢。在一些实施方案中，至少一个 Y 基团为全氟化的。

[0099] 在一些实施方案中，设想用于形成新型复合分散体中的导电聚合物的苯胺单体包括下式 III。

[0100]



[0101] 其中：

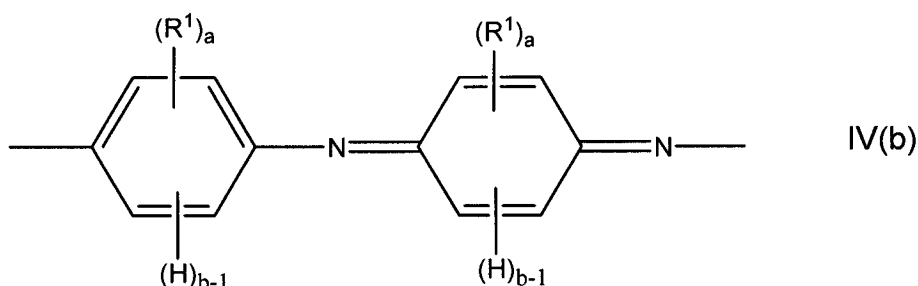
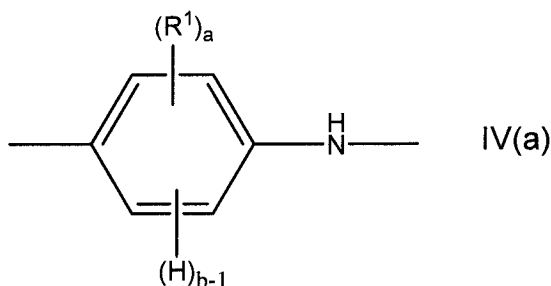
[0102] a 为 0 或 1 至 4 的整数；

[0103] b 为 1 至 5 的整数，前提条件是 $a+b = 5$ ；以及

[0104] 独立地选择 R^1 使其在每次出现时相同或不同，并且其选自氢、烷基、烯基、烷氧基、烷酰基、烷硫基、芳氧基、烷硫基烷基、烷基芳基、芳烷基、氨基、烷氨基、二烷基氨基、芳基、烷基亚磺酰基、烷氧基烷基、烷基磺酰基、芳硫基、芳基亚磺酰基、烷氧羰基、芳基磺酰基、丙烯酸、磷酸、膦酸、卤素、硝基、氰基、羟基、环氧化物、硅烷、硅氧烷、醇、苄基、羧酸酯、醚、醚羧酸酯、酰胺基磺酸酯、醚磺酸酯、酯磺酸酯、和氨基甲酸酯；或者两个 R^1 基团一起可形成亚烷基或亚烯基链，从而形成 3、4、5、6、或 7-元芳环或脂环，所述环可任选包含一个或多个二价氮、硫或氧原子。

[0105] 在聚合时，苯胺单体单元可具有如下所示的式 IV(a) 或式 IV(b)，或两式的组合。

[0106]



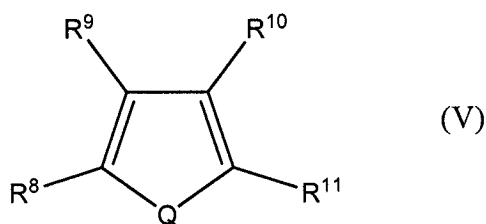
[0107] 其中 a、b 和 R^1 如上所定义。

[0108] 在一些实施方案中，苯胺单体为未取代的并且 $a = 0$ 。

[0109] 在一些实施方案中，a 不为 0 并且至少一个 R^1 为氟化的。在一些实施方案中，至少一个 R^1 为全氟化的。

[0110] 在一些实施方案中，设想用于形成新型复合分散体中的导电聚合物的稠合多环杂芳族单体具有两个或更多个稠合芳环，其中至少一个为杂芳环。在一些实施方案中，稠合多环杂芳族单体具有式 V：

[0111]



[0112] 其中：

[0113] Q 为 S、Se、Te、或 NR^6 ；

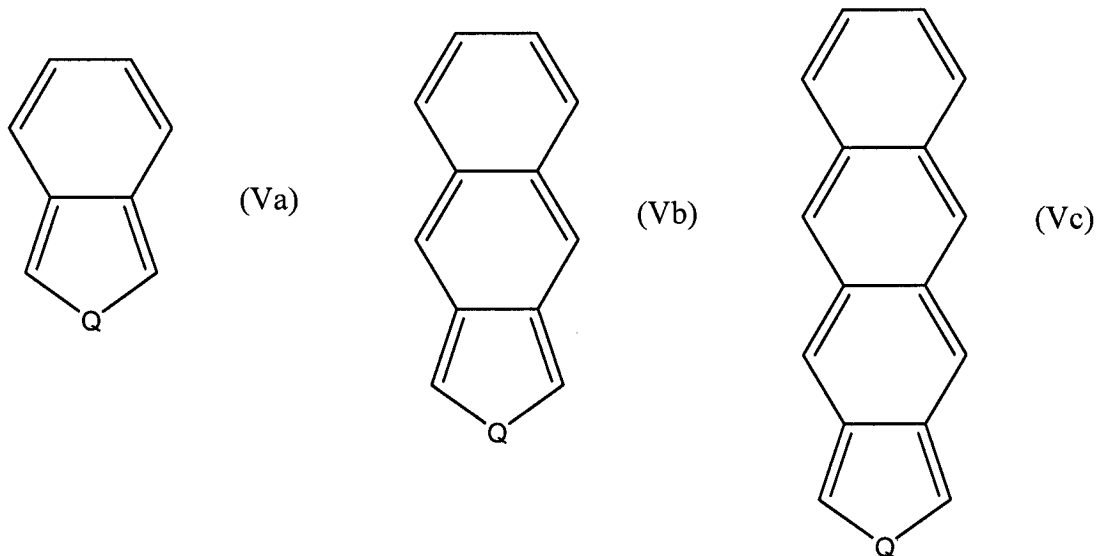
[0114] R^6 为氢或烷基；

[0115] 独立地选择 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、和 R^{11} 使其在每次出现时相同或不同，并且其选自氢、烷基、烯基、烷氧基、烷酰基、烷硫基、芳氧基、烷硫基烷基、烷基芳基、芳烷基、氨基、烷氨基、二烷基氨基、芳基、烷基亚磺酰基、烷氧基烷基、烷基磺酰基、芳硫基、芳基亚磺酰基、烷氧羰基、芳基磺酰基、丙烯酸、磷酸、膦酸、卤素、硝基、腈、氰基、羟基、环氧化物、硅烷、硅氧烷、醇、苄基、羧酸酯、醚、醚羧酸酯、酰胺基磺酸酯、醚磺酸酯、酯磺酸酯、和氨基甲酸酯；并且

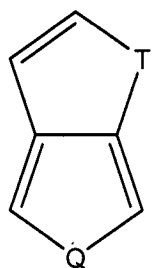
[0116] R^8 与 R^9 、 R^9 与 R^{10} 以及 R^{10} 与 R^{11} 中的至少一对一起形成亚烯基链，从而形成 5- 或 6- 元芳环，所述环可任选包含一个或多个二价氮、硫、硒、碲、或氧原子。

[0117] 在一些实施方案中，耦合多环杂芳族单体具有的化学式选自 V(a)、V(b)、V(c)、V(d)、V(e)、V(f)、V(g)、V(h)、V(i)、V(j)、和 V(k)：

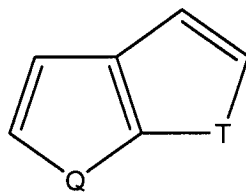
[0118]



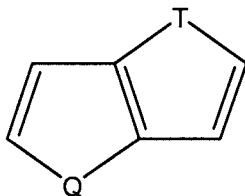
[0119]



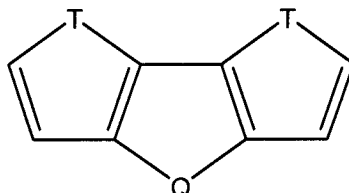
(Vd)



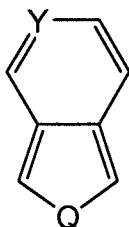
(Ve)



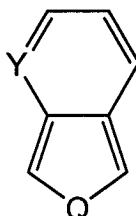
(Vf)



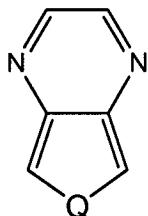
(Vg)



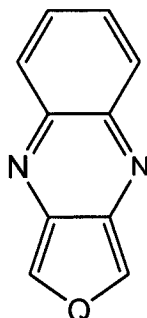
(Vh)



(Vi)



(Vj)



(Vk)

[0120] 其中：

[0121] Q 为 S、Se、Te、或 NH；并且

[0122] T 在每次出现时相同或不同，并且其选自 S、NR⁶、O、SiR⁶₂、Se、Te、和 PR⁶；

[0123] Y 为 N；并且

[0124] R⁶为氢或烷基。

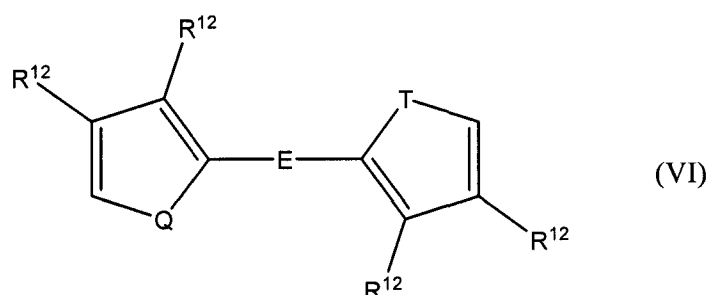
[0125] 稠合多环杂芳族单体可进一步被选自烷基、杂烷基、醇、苄基、羧酸酯、醚、醚羧酸酯、醚磺酸酯、酯磺酸酯、和氨基甲酸酯的基团取代。在一些实施方案中，取代基为氟化的。在一些实施方案中，取代基为完全氟化的。

[0126] 在一些实施方案中，稠合多环杂芳族单体为噻吩并噻吩。此类化合物已论述于例如“Macromolecules”(34,5746-5747,2001年)；和“Macromolecules”(35,7281-7286,2002年)中。在一些实施方案中，噻吩并噻吩选自噻吩并(2,3-b)噻吩、噻吩并(3,2-b)噻吩、和噻吩并(3,4-b)噻吩。在一些实施方案中，噻吩并噻吩单体进一步被选自烷基、杂烷基、醇、苄基、羧酸酯、醚、醚羧酸酯、醚磺酸酯、酯磺酸酯、和氨基甲酸酯的至少一个基团取代。在一

些实施方案中,取代基为氟化的。在一些实施方案中,取代基为完全氟化的。

[0127] 在一些实施方案中,设想用于形成新型复合分散体中的聚合物的多环杂芳族单体包括式 VI:

[0128]



[0129] 其中:

[0130] Q 为 S、Se、Te、或 NR^6 ;

[0131] T 选自 S、 NR^6 、O、 SiR_2^6 、Se、Te、和 PR^6 ;

[0132] E 选自亚烯基、亚芳基、和杂亚芳基;

[0133] R^6 为氢或烷基;

[0134] R^{12} 在每次出现时相同或不同,并且选自氢、烷基、烯基、烷氧基、烷酰基、烷硫基、芳氧基、烷硫基烷基、烷基芳基、芳烷基、氨基、烷氨基、二烷基氨基、芳基、烷基亚磺酰基、烷氧基烷基、烷基磺酰基、芳硫基、芳基亚磺酰基、烷氧羰基、芳基磺酰基、丙烯酸、磷酸、膦酸、卤素、硝基、腈、氰基、羟基、环氧化物、硅烷、硅氧烷、醇、苄基、羧酸酯、醚、醚羧酸酯、酰胺基磺酸酯、醚磺酸酯、酯磺酸酯、和氨基甲酸酯;或者两个 R^{12} 基团一起可形成亚烷基或亚烯基链,从而形成 3、4、5、6、或 7-元芳环或脂环,所述环可任选包含一个或多个二价氮、硫、硒、碲、或氧原子。

[0135] 在一些实施方案中,导电聚合物为前驱单体和至少一种第二单体的共聚物。只要其不对共聚物的期望性能造成不利影响,可使用任何类型的第二单体。在一些实施方案中,基于单体单元的总数,第二单体在聚合物中不超过 50%。在一些实施方案中,基于单体单元的总数,第二单体在聚合物中不超过 30%。在一些实施方案中,基于单体单元的总数,第二单体在聚合物中不超过 10%。

[0136] 第二单体的示例性类型包括但不限于烯基、炔基、亚芳基、和杂亚芳基。第二单体的实例包括但不限于茚、噻二唑、噻二唑、苯并噻二唑、苯撑乙烯、苯撑乙炔、吡啶、二噻吩、和三噻吩,它们均可被进一步取代。

[0137] 在一些实施方案中,通过首先形成具有结构 A-B-C 的中间前驱单体来制备共聚物,其中 A 和 C 表示前驱单体,它们可以相同或不同,而 B 表示第二单体。A-B-C 中间体前驱单体可使用标准的有机合成技术来制备,如 Yamamoto、Stille、Grignard 复分解反应, Suzuki、和 Negishi 偶合反应。然后仅通过该中间前驱单体,或与一种或多种其他前驱单体发生氧化聚合,从而形成共聚物。

[0138] 在一些实施方案中,导电聚合物选自聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺、稠合多环杂芳族聚合物、它们的共聚物、以及它们的组合。

[0139] 在一些实施方案中,所述导电聚合物选自聚(3,4-乙烯二氧噻吩)、未取代的聚吡咯、未取代的聚苯胺、聚(4-氨基吡咯)、聚(7-氨基吡咯)、聚(噻吩并(2,3-b)噻吩)、聚

(噻吩并(3,2-b)噻吩)、和聚(噻吩并(3,4-b)噻吩)。

[0140] b. 非氟化聚合酸

[0141] 任何能够掺杂所述导电聚合物的非氟化聚合酸均可用于制备所述新型复合分散体。在一些实施方案中,所述非氟化聚合酸是小于 10% 氟化的;在一些实施方案中是小于 1% 氟化的。在一些实施方案中,所述非氟化聚合酸不含氟。

[0142] 此类酸与导电聚合物如聚噻吩、聚苯胺和聚吡咯的联合使用是本领域熟知的。酸性基团的实例包括但不限于羧酸基团、磺酸基团、磺酰亚胺基团、磷酸基团、膦酸基团、以及它们的组合。所述酸性基团可以全部相同,或者聚合物可具有一种以上类型的酸性基团。

[0143] 在一个实施方案中,所述酸是非氟化聚磺酸。所述酸的一些非限制性实例是聚(苯乙烯磺酸)(“PSSA”)、聚(2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙磺酸)(“PAAMPSA”)、以及它们的混合物。

[0144] 非氟化聚合酸存在的量一般超过抵消导电聚合物上电荷所需的量。在一些实施方案中,非氟化聚合酸的酸当量与导电聚合物摩尔当量的比率在 1-5 范围内。

[0145] 掺杂型导电聚合物在新型复合分散体中的量按所述分散体的总重量计一般为至少 0.1 重量%。在一些实施方案中,重量%为 0.2 至 5。

[0146] 由掺杂的聚合物制得的膜的电导率应为至少 0.1 S/cm。

[0147] c. 掺杂型导电聚合物的制备

[0148] 所述掺杂型导电聚合物是在含水介质中,在非氟化聚合酸的存在下通过前驱单体的氧化聚合来形成的。此类单体的氧化聚合反应是熟知的。可使用氧化剂如过硫酸钠或过硫酸钾。在一些情况下,还可使用催化剂如硫酸铁。所得产物为掺杂型导电聚合物的含水分散体。

[0149] 一些掺杂型导电聚合物是可商购获得的。实例包括以商品名 Clevios™(之前被称为 Baytron-P) 由 H. C. Starck 出售的 PEDOT/PSSA,和由 Aldrich Chemical 出售的 PPy/PSSA。

[0150] 3. 高度氟化的酸聚合物

[0151] 使用高度氟化的酸聚合物(“HFAP”)来增强由所述新型复合分散体制得的膜的功函。HFAP 可为任何高度氟化的并具有酸性基团的聚合物,所述酸性基团具有酸性质子。所述酸性基团提供可电离的质子。在一些实施方案中,所述酸性质子具有小于 3 的 pKa 值。在一些实施方案中,所述酸性质子具有小于 0 的 pKa 值。在一些实施方案中,所述酸性质子具有小于 -5 的 pKa 值。所述酸性基团可以直接连接到聚合物主链上,或者可以连接到聚合物主链的侧链上。酸性基团的实例包括但不限于羧酸基团、磺酸基团、磺酰亚胺基团、磷酸基团、膦酸基团、以及它们的组合。所述酸性基团可以全部相同,或者聚合物可具有一种以上类型的酸性基团。在一些实施方案中,酸性基团选自磺酸基团、磺酰胺基团、以及它们的组合。

[0152] 在一些实施方案中,HFAP 是至少 90% 氟化的;在一些实施方案中是至少 95% 氟化的;在一些实施方案中是全氟化的。

[0153] 在一些实施方案中,HFAP 是水溶性的。在一些实施方案中,HFAP 是在水中可分散的。在一些实施方案中,HFAP 是可润湿的有机溶剂。

[0154] 适宜的聚合物主链实例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、芳族聚酰胺、聚丙烯酰胺、聚苯乙烯以及它们的共聚物,所有这些均为高度氟化的;在一些实施方案中是全氟化的。

[0155] 在一个实施方案中,酸性基团为磺酸基团或磺酰亚胺基团。磺酰亚胺基团具有下式:

[0156] $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}$

[0157] 其中 R 为烷基。

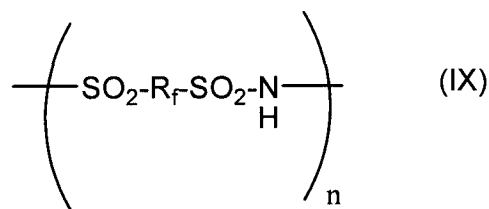
[0158] 在一个实施方案中,酸性基团位于氟化侧链上。在一个实施方案中,氟化侧链选自烷基、烷氧基、酰胺基、醚基、以及它们的组合,所有这些均为完全氟化的。

[0159] 在一个实施方案中, HFAP 具有高度氟化的烯烃主链,并具有高度氟化的烷基磺酸酯、高度氟化的醚磺酸酯、高度氟化的酯磺酸酯、或高度氟化的醚磺酰亚胺侧基。在一个实施方案中, HFAP 是具有全氟-醚-磺酸侧链的全氟烯烃。在一个实施方案中,聚合物为 1,1-二氟乙烯与 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。在一个实施方案中,聚合物为乙烯与 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。这些共聚物可被制成对应的磺酰氟聚合物,然后再转化为磺酸形式。

[0160] 在一个实施方案中, HFAP 为氟化的和部分磺化的聚(亚芳基醚砜)的均聚物或共聚物。该共聚物可以是嵌段共聚物。

[0161] 在一个实施方案中, HFAP 为具有式 IX 的磺酰亚胺聚合物:

[0162]



[0163] 其中:

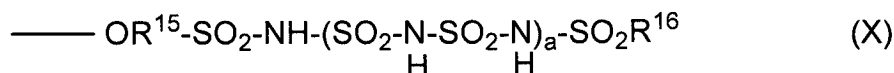
[0164] R_f 选自高度氟化的亚烷基、高度氟化的杂亚烷基、高度氟化的亚芳基、以及高度氟化的杂亚芳基,它们可由一个或多个醚氧基取代;并且

[0165] n 为至少 4。

[0166] 在式 IX 的一个实施方案中, R_f 为全氟烷基。在一个实施方案中, R_f 为全氟丁基。在一个实施方案中, R_f 包含醚氧基。在一个实施方案中, n 大于 10。

[0167] 在一个实施方案中, HFAP 包含高度氟化的聚合物主链和具有式 X 的侧链:

[0168]



[0169] 其中:

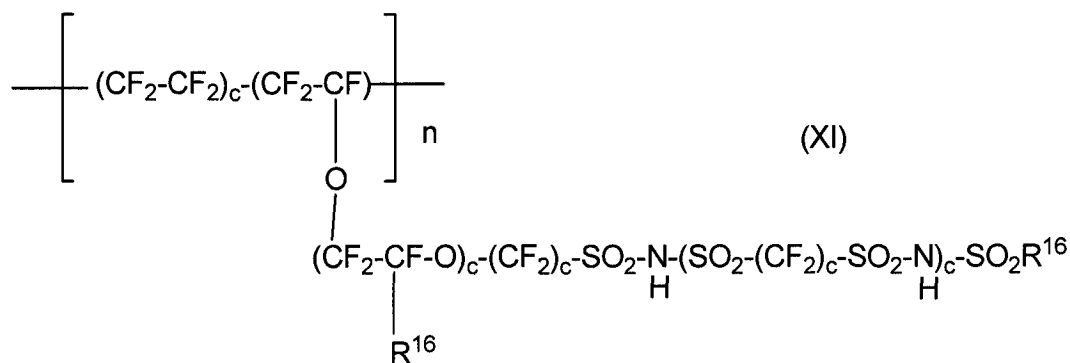
[0170] R^{15} 为高度氟化的亚烷基或高度氟化的杂亚烷基;

[0171] R^{16} 为高度氟化的烷基或高度氟化的芳基;并且

[0172] a 为 0 或 1 至 4 的整数。

[0173] 在一个实施方案中, HFAP 具有式 XI:

[0174]



[0175] 其中：

[0176] R^{16} 为高度氟化的烷基或高度氟化的芳基；[0177] c 独立地为 0 或 1 至 3 的整数；并且[0178] n 为至少 4。

[0179] HFAP 的合成已在例如以下文献中有所描述：A. Feiring 等人的“J. Fluorine Chemistry”2000, 105, 129-135；A. Feiring 等人的“Macromolecules”2000, 33, 9262-9271；D. D. Desmarteau 的“J. Fluorine Chem.”1995, 72, 203-208；A. J. Appleby 等人的“J. Electrochem. Soc.”1993, 140(1), 109-111；和 Desmarteau 的美国专利 5,463,005。

[0180] 在一个实施方案中，HFAP 还包含衍生自至少一种高度氟化的烯键式不饱和化合物的重复单元。全氟烯烃包含 2 至 20 个碳原子。代表性的全氟烯烃包括但不限于：四氟乙烯、六氟丙烯、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)、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{O}(\text{CF}_2)_t\text{CF}=\text{CF}_2)$ （其中 t 为 1 或 2）、和 $\text{R}_f'\text{OCF}=\text{CF}_2$ （其中 R_f' 为 1 至约 10 个碳原子的饱和全氟烷基）。在一个实施方案中，共聚单体为四氟乙烯。

[0181] 在一个实施方案中，HFAP 为成胶的聚合酸。如本文所用，术语“成胶”是指不溶于水并且当其分散于含水介质中时形成胶体的材料。成胶聚合酸通常具有约 10,000 至约 4,000,000 范围内的分子量。在一个实施方案中，聚合酸具有约 100,000 至约 2,000,000 的分子量。胶体粒度通常在 2 纳米 (nm) 至约 140nm 范围内。在一个实施方案中，该胶体具有 2nm 至约 30nm 的粒度。可使用任何具有酸性质子且高度氟化的成胶的聚合材料。

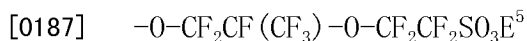
[0182] 本文上述的一些聚合物可以非酸的形式，如盐、酯、或磺酰氟来形成。如下所述，它们可转化为酸的形式，从而用于制备导电组合物。

[0183] 在一些实施方案中，HFAP 包含高度氟化的碳主链和如下式所示的侧链：



[0185] 其中 R_f^3 和 R_f^4 独立地选自 F、Cl 或者具有 1 至 10 个碳原子的高度氟化的烷基， $a = 0, 1$ 或 2，和 E^5 。在一些情况下， E^5 可为阳离子，如 Li、Na、或 K，并且其将被转化为酸的形式。

[0186] 在一些实施方案中，HFAP 可为美国专利 No. 3,282,875 以及美国专利 No. 4,358,545 和 4,940,525 中公开的聚合物。在一些实施方案中，HFAP 包含全氟化碳主链和由下式表示的侧链

[0188] 其中 E^5 如上所定义。此类 HFAP 公开于美国专利 3,282,875 中并且可通过如下方

法制备：四氟乙烯 (TFE) 和全氟化乙烷基醚 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、全氟 (3, 6- 二氧杂 -4- 甲基 -7- 辛烯磺酰氯) (PDMOF) 进行共聚作用, 然后将磺酰氟基团水解并按照需要进行离子交换以将它们转化成期望的离子形式。此类公开于美国专利 4, 358, 545 和 4, 940, 525 的聚合物的实例具有侧链 $-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{E}^5$, 其中 E^5 如上所定义。该聚合物可通过如下方法制备：四氟乙烯 (TFE) 和全氟乙烷基醚 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、全氟 (3- 氧杂 -4- 戊烯磺酰氯) (POPF) 进行共聚作用, 然后水解并进一步按照需要进行离子交换。

[0189] 一类 HFAP 可以商品名含水 Nafion® 分散体从 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE) 商购获得。

[0190] 在本文所述的新型复合分散体中, HFAP 的酸当量与非氟化掺杂酸的酸当量的比率为至少 0.1, 并且不大于 2; 在一些实施方案中不大于 1。

[0191] 在一些实施方案中, HFAP 可溶于或分散于高沸点溶剂中。

[0192] 4. 溶剂

[0193] 所述溶剂为水相容性高沸点有机液体。溶剂的沸点在大气压下为至少 120°C。在一些实施方案中, 沸点大于 150°C; 在一些实施方案中大于 170°C。

[0194] 溶剂的实例包括但不限于乙二醇、二甘醇、丙二醇、甘油、二甲亚砜、丙二醇单丙基醚、二甲基乙酰胺、和 N- 甲基吡咯烷酮。技术人员将能够确定具有上述特性的适宜溶剂。还可使用溶剂的混合物。

[0195] 存在于新型复合分散体中的溶剂总量按所述分散体的总重量计一般为 1 至 30 重量%; 在一些实施方案中为 5 至 20 重量%, 在一些实施方案中为 2.5 至 10%。

[0196] 5. 电绝缘性无机氧化物纳米颗粒

[0197] 无机氧化物纳米颗粒是电绝缘性的, 并且具有不大于 50nm 的粒度。压粉形式的所述氧化物的电导率小于 $1 \times 10^{-10} \text{S/cm}$ 。

[0198] 在一些实施方案中, 粒度不大于 20nm; 在一些实施方案中不大于 10nm; 在一些实施方案中不大于 5nm。

[0199] 所述氧化物可为单一的氧化物或为两种或更多种氧化物的混合物。纳米颗粒的形状可为例如球状、细长状、链状、针状、核 / 壳纳米颗粒、或它们的组合。

[0200] 电绝缘性无机氧化物的实例包括但不限于氧化硅、氧化钛、氧化锆、三氧化钼、氧化钒、氧化铝、氧化锌、氧化钐、氧化钇、氧化铈、氧化铜、氧化锡、氧化铋、氧化钽等。可使用两种或多种氧化物纳米颗粒的组合。在一些实施方案中, 电绝缘性无机氧化物纳米颗粒选自二氧化硅、二氧化钛、以及它们的组合。

[0201] 氧化物纳米颗粒可由所选氧化物和多组分氧化物的蒸发制成, 或由无机化合物例如四氯化硅的蒸汽相水解制得。也可通过凝胶化学来制备金属氧化物纳米颗粒: 使用可水解的金属化合物 (尤其是多种元素的醇盐) 进行水解或缩聚反应从而形成多组分的和多维网状的氧化物。

[0202] 电绝缘性无机氧化物纳米颗粒在所述新型分散体中的重量百分比按所述分散体的总重量计在 1-20 重量% 范围内; 在一些实施方案中在 5-15 重量% 范围内。电绝缘性无机氧化物纳米颗粒相对于所有其它固体 (掺杂型导电聚合物、HFAP 和任选的添加剂) 的重量比为至少 1.0; 在一些实施方案中为至少 1.5。电绝缘性无机氧化物纳米颗粒与导电聚合物的重量比在 1 至 15 范围内; 在一些实施方案中在 5 至 10 范围内。

[0203] 6. 任选的添加剂

[0204] 在一些实施方案中,新型分散体还包含半导体性无机氧化物纳米颗粒。可加入所述半导体性无机氧化物纳米颗粒以提高由所述分散体制得的膜的电导率。在一些实施方案中,压粉形式的半导体性氧化物的电导率大于 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。

[0205] 半导体性氧化物的实例包括但不限于氧化铟锡和铟酸锌,以进一步增强电导率。以商品名 Celvax® 得自 Nissan Chemical, Inc. 的铟酸锌是 $\text{ZnO/Sb}_2\text{O}_3$ 配制比率为 0.8 至 1.2 的氧化锌和五氧化铟的混合物。可使用两种或更多种半导体性氧化物纳米颗粒的组合。

[0206] 半导体性氧化物存在的量按无机氧化物纳米颗粒的总重量计不大于 50 重量%。在一些实施方案中,不大于 25 重量%。

[0207] 7. 新型复合分散体和膜的制备

[0208] 在下列论述中,将以单数形式来提及掺杂型导电聚合物、HFAP、溶剂、电绝缘性无机氧化物纳米颗粒和任选的添加剂。但是应当理解,这些中的任何一种或全部均可以使用超过一种的复数形式。

[0209] 通过首先形成掺杂型导电聚合物,然后以任何顺序加入 HFAP、溶剂、电绝缘性无机氧化物纳米颗粒和任选的添加剂,来制备新型复合分散体。

[0210] 所述掺杂型导电聚合物一般是在含水介质中,在非氟化聚合酸的存在下通过前驱单体的氧化聚合来形成的。这些材料中有许多是可商购获得的。可首先将 HFAP 溶于或分散于溶剂或溶剂/水混合物中。可类似地将电绝缘性无机氧化物纳米颗粒分散于水或溶剂/水混合物中。然后可将这些混合物加入到掺杂型导电聚合物的含水分散体中。电绝缘性无机氧化物纳米颗粒还可用 HFAP 或用掺杂型导电聚合物来分散。

[0211] 作为另外一种选择,电绝缘性无机氧化物纳米颗粒可以固体形式直接加入到掺杂型导电聚合物分散体中。可将溶剂和 HFAP 加入到该混合物中。

[0212] 当存在时,可在任何时点加入任选的添加剂。所述添加剂可以水或溶剂/水混合物中的分散体形式加入,或它可以固体形式直接加入。

[0213] 在一些实施方案中,在加入电绝缘性氧化物纳米颗粒和任选的添加剂之前或之后,提高 pH。在加入电绝缘性无机氧化物纳米颗粒和任选的添加剂之前或之后,通过用阳离子交换树脂和/或碱性树脂处理来调节 pH。在一些实施方案中,通过添加碱的水溶液来调节 pH。所述碱的阳离子可为但不限于:碱金属、碱土金属、铵、和烷基铵。在一些实施方案中,碱金属阳离子比碱土金属阳离子更优选。

[0214] 在一些实施方案中,新型复合分散体基本上由下列组成:(i) 至少一种掺杂有至少一种非氟化聚合酸的导电性聚合物;(ii) 至少一种高度氟化的酸聚合物;(iii) 至少一种水相容性高沸点有机溶剂;(iv) 电绝缘性无机氧化物纳米颗粒;和 (v) 水。

[0215] 在一些实施方案中,新型复合分散体基本上由下列组成:(i) 至少一种掺杂有至少一种非氟化聚合酸的导电性聚合物;(ii) 至少一种高度氟化的酸聚合物;(iii) 至少一种水相容性高沸点有机溶剂;(iv) 电绝缘性无机氧化物纳米颗粒;(v) 水;和 (vi) 半导体性无机氧化物纳米颗粒。

[0216] 由本文所述的新型复合含水分散体制得的膜在下文中被称为“本文所述的新型膜”。所述膜可使用任何液相沉积技术来制得,所述技术包括连续和不连续技术。连续沉积技术包括但不限于旋涂、凹版涂布、帘式涂布、浸涂、槽模涂布、喷涂、以及连续喷涂。不连续

沉积技术包括但不限于喷墨印刷、凹版印刷、以及丝网印刷。

[0217] 因此,所形成的膜平滑并且相对透明。掺入了无机氧化物纳米颗粒,所述膜仍具有大于 10S/cm;在一些实施方案中大于 50S/cm;在一些实施方案中大于 100S/cm 的电导率。

[0218] 包含高度氟化材料的膜一般具有非常低的表面能,并且不可被有机溶剂润湿。令人惊奇并且出乎意料的是,本文所述的新型膜可被有机溶剂润湿。在一些实施方案中,所述新型膜可被非极性有机溶剂润湿,接触角小于 50°。在一些实施方案中,所述新型膜可被甲苯或对二甲苯润湿,接触角不大于 40°;在一些实施方案中不大于 35°。在一些实施方案中,所述新型膜可被苯甲醚润湿,接触角不大于 50°;在一些实施方案中不大于 45°。测定接触角的方法是熟知的。

[0219] 本文所述的新型膜具有高的功函。在一些实施方案中,功函大于 5.2;在一些实施方案中大于 5.4。低强度 X-射线光发射光谱法 (LIXPS) 是已示出可用于测定样品功函的技术,所述样品的电导率低,或对光子辐射敏感,如 Y. Yi 等人在“Journal of Applied Physics”(100,093719,2006 年)中所述。与传统的功函测定技术紫外光发射光谱法 (UPS) 相比,该技术使用非常低强度的 x 射线(比用于元素分析的 XPS 中的典型 x 射线低一个数量级,比 UPS 中的商业 UV 源低两至三个数量级)来避免光辐射(如充电或光化反应)所导致的假影,使能够精确地测量功函。

[0220] 8. 空穴注入层

[0221] 有机发光二极管 (OLED) 为有机电子器件,其包含能够电致发光的有机层。OLED 可具有下列构型:

[0222] 阳极 / 空穴注入层 / EL 材料 / 阴极

[0223] 并在电极之间具有附加层。具有在 10^3 至 10^7 S/cm 范围内的低电导率的导电聚合物通常用作空穴注入层,其与导电无机氧化物阳极如 ITO 直接接触。然而,具有大于 10S/cm 电导率的新型复合分散体的膜可具有用作阳极和空穴注入层的功能。

[0224] 在本发明的另一个实施方案中,提供了由复合材料含水分散体沉积的空穴注入层。术语“空穴注入层”或“空穴注入材料”旨在表示导电或半导体材料,并且在有机电子器件中可具有一种或多种功能,包括但不限于下层平面化、电荷传输和 / 或电荷注入特性、杂质如氧或金属离子的清除、以及有利于或改善有机电子器件性能的其它方面。术语“层”与术语“膜”可互换使用,并且是指覆盖期望区域的涂层。该术语不受尺寸的限制。所述区域可以大如整个器件,也可以小如特定的功能区(例如实际可视显示器),或者小如单个像素。层和膜可以由任何常规的沉积技术形成,包括气相沉积、液相沉积(连续和不连续技术)、以及热转移。连续沉积技术包括但不限于旋涂、凹版涂布、帘式涂布、浸涂、槽模涂布、喷涂、以及连续喷涂。不连续沉积技术包括但不限于喷墨印刷、凹版印刷、以及丝网印刷。

[0225] 9. 电子器件

[0226] 本文所述的新型膜可用于其中期望高导电性和高功函与透明度的组合的电子器件中。在一些实施方案中,所述膜用作电极。在一些实施方案中,所述膜用作透明的导电涂层。

[0227] 电子器件的实例包括但不限于:(1) 将电能转换成辐射的器件(例如,发光二极管、发光二极管显示屏、二极管激光器、或发光面板);(2) 使用电子方法探测信号的器件(例如,光电探测器、光电导管、光敏电阻器、光控开关、光电晶体管、光电管、红外(“IR”))

探测器、或生物传感器)；(3) 将辐射转换成电能的器件（例如，光伏器件或太阳能电池）；(4) 包括具有一个或多个有机半导体层的一个或多个电子元件的器件（例如，晶体管或二极管）；(5) 电解电容器；或(1)至(5)项中器件的任何组合。

[0228] 在一些实施方案中，本文所述的新型膜可用作例如钽/ Ta_2O_5 或铝/ Al_2O_3 电容器中的导电聚合物阴极。

[0229] 在一些实施方案中，提供了电子器件，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，其中所述器件进一步包含新型空穴注入层。当涉及层或材料时，术语“电活性”旨在表示表现出电子特性或电辐射特性的层或材料。电活性层的材料可在接受辐射时放出辐射或者表现出电子-空穴对的浓度变化。

[0230] 如图1所示，器件100的一个实施方案具有阳极层110、电活性层140、和阴极层160。还示出了三个任选层：空穴注入层120；空穴传输层130；和电子注入/传输层150。

[0231] 器件可包括载体或基板（未示出），其能够邻近阳极层110或阴极层160。最常见的是，载体邻近阳极层110。载体可以是柔性的或刚性的、有机的或无机的。载体材料的实例包括但不限于玻璃、陶瓷、金属、和塑料膜。

[0232] 阳极层110为与阴极层160相比对注入空穴更有效的电极。因此，阳极具有比阴极更高的功函。本文所述的本发明新型膜由于它们的高导电性和高功函，因此尤其适用作阳极层。在一些实施方案中，所述新型膜具有100S/cm或更大的电导率。在一些实施方案中，它们具有200S/cm或更大的电导率。通常使用多种本领域技术人员熟知的技术，将所述膜沉积到基板上。典型的沉积技术包括液相沉积（连续和不连续的技术）和热转移。

[0233] 在一些实施方案中，本文所述的新型膜单独用作阳极，而无需任选的空穴注入层120。在该实施方案中，本发明的新型膜具有用作阳极层和空穴注入层的功能。

[0234] 在一些实施方案中，本文所述的新型膜用作双层或多层阳极的顶层。其它阳极层可包括包含金属、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2族元素（即铍、镁、钙、锶、钡、镭）、11族元素、4、5和6族元素、以及8至10族过渡元素的混合氧化物。如果阳极层110将是透光的，则可以使用第12、13和14族元素的混合氧化物。如本文所用，短语“混合氧化物”是指具有选自2族元素或者12、13或14族元素的两种或更多种不同阳离子的氧化物。适宜材料的实例包括但不限于氧化铟锡（“ITO”）、氧化铟锌（“IZO”）、氧化铝锡（“ATO”）、氧化铝锌（“ZTO”）、金、银、铜、和镍。

[0235] 在一些实施方案中，混合的氧化物层是图案化的。图案可以根据需要变化。可通过例如采用非连续沉积技术来形成图案化的所述层。作为另外一种选择，可以整体层（也称为席状沉积）的形式施加层，随后使用例如图案化抗蚀剂层和湿化学或干蚀刻技术将其图案化。还可以使用本领域熟知的其它图案化方法。

[0236] 任选的空穴注入层120可存在于阳极层110附近。术语“空穴注入层”或“空穴注入材料”旨在表示导电或半导体性材料，其具有一般介于 10^3 至 10^7 S/cm范围内的电导率，但是就器件几何形状而言，可使用更高的电导率。空穴注入层可具有有机电子器件中的一个或更多功能，包括但不限于下层平面化，电荷传输和/或电荷注入特性，杂质如氧气或金属离子的清除，以及其它有利于或改善有机电子器件性能的方面。

[0237] 在一些实施方案中，空穴注入层120包含本文所述的新型膜，其中电导率为 10^3 S/cm或更低。

[0238] 在一些实施方案中,任选的空穴传输层 130 存在于阳极层 110 和电活性层 140 之间。在一些实施方案中,任选的空穴传输层存在于空穴注入层 120 和电活性层 140 之间。用于空穴传输层的空穴传输材料实例已概述于例如 1996 年 Y. Wang 的“Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”第四版第 18 卷第 837-860 页中。空穴传输小分子和空穴传输聚合物均可使用。常用的空穴传输分子包括但不限于: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'-二苯基]-4,4'-二胺(TPD);4,4'-二(咔唑-9-基)联苯(CBP);1,3-二(咔唑-9-基)苯(mCP);1,1-二[(二-4-甲基苯基氨基)苯基]环己烷(TAPC);N,N'-双(4-甲基苯基)-N,N'-双(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-苯二胺(PDA); α -苯基-4-N,N-二苯基氨基苯乙烯(TPS);对(二乙基氨基)苯甲醛二苯胺(DEH);三苯胺(TPA);二[4-(N,N-二乙氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷(MPMP);1-苯基-3-[对-(二乙氨基)苯乙烯基]-5-[对-(二乙氨基)苯基]吡唑林(PPR或DEASP);1,2-反式二(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'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)对二氨基联苯(α -NPB);以及卟啉化合物例如铜酞菁。常用的空穴传输聚合物包括但不限于聚乙烯咔唑、(苯基甲基)聚硅烷、聚二氧噻吩、聚苯胺、以及聚吡咯。还可通过将空穴传输分子诸如上述那些掺杂到聚合物诸如聚苯乙烯和聚碳酸酯中,来获得空穴传输聚合物。在一些情况下,使用三芳基胺聚合物,尤其是三芳基胺-苄共聚物。在一些情况下,所述聚合物和共聚物是可交联的。可交联空穴传输聚合物的实例可见于例如公布的美国专利申请 2005-0184287 和公布的 PCT 专利申请 WO 2005/052027 中。在一些实施方案中,空穴传输层掺杂有 p 型掺杂剂,如四氟四氰基喹啉并二甲烷和茈-3,4,9,10-四羧基-3,4,9,10-二酸酐。

[0239] 根据器件的应用,电活性层 140 可以通过施加的电压激活的发光层(例如在发光二极管或发光电化学电池中),即响应辐射能并且在施加偏压或不施加偏压的情况下产生信号的材料的层(例如在光电探测器中)。在一个实施方案中,电活性材料是有机电致发光(“EL”)材料。任何 EL 材料均可用于该器件,所述材料包括但不限于小分子有机荧光化合物、荧光和磷光金属络合物、共轭聚合物、以及它们的混合物。荧光化合物的实例包括但不限于蒽、芘、茈、红荧烯、香豆素、葱、噻二唑、它们的衍生物、以及它们的混合物。金属络合物的实例包括但不限于金属螯合 8-羟基喹啉酮化合物,如三(8-羟基喹啉)铝(Alq3);环金属铱和铂电致发光化合物,如在 Petrov 等人的美国专利 6,670,645 以及已公布的 PCT 专利申请 WO 03/063555 和 WO 2004/016710 中所公开的铱与苯基吡啶、苯基喹啉、或苯基嘧啶配体的络合物,以及在例如已公布的 PCT 专利申请 WO 03/008424、WO 03/091688、和 WO 03/040257 中所述的有机金属络合物、以及它们的混合物。在一些情况下,小分子荧光或有机金属材料作为掺杂剂与基质材料一起涂镀,以改善加工特性和/或电特性。共轭聚合物的实例包括但不限于聚(苯撑乙烯)、聚苄、聚(螺二苄)、聚噻吩、聚(对亚苯基)、它们的共聚物,以及它们的混合物。

[0240] 任选层 150 可同时起到促进电子注入/传输的作用,还可以用作限制层以防止在层界面上发生猝灭反应。更具体地讲,如果层 140 和层 160 直接接触,则层 150 可以促进电

子迁移并减小猝灭反应的可能性。可用于任选电子传输层 150 中的电子传输材料实例包括金属螯合的 8-羟基喹啉酮化合物,包括金属喹啉衍生物如三(8-羟基喹啉)铝(AlQ)、二(2-甲基-8-羟基喹啉)(对苯基酚氧基)铝(III)(BA1q)、四-(8-羟基喹啉)钪(HfQ)和四-(8-羟基喹啉)锆(ZrQ);以及唑化合物,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);喹啉衍生物,如 2,3-二(4-氟苯基)喹啉;菲咯啉,如 4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DPA)和 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DDPA);以及它们的混合物。在一些实施方案中,所述电子传输层还包含 n 型掺杂剂。n 型掺杂剂的实例包括但不限于 Cs 或其它碱金属。

[0241] 对于注入电子或负电荷载体而言,阴极层 160 是尤其有效的电极。阴极层 160 可为比第一电接触层(在这种情况下为阳极层 110)具有更低的功函的任何金属或非金属。阴极 160 是用于注入电子或负电荷载体尤其有效的电极。阴极可以是功函低于阳极的任何金属或非金属。用于阴极的材料可选自 1 族的碱金属(例如锂、铯)、第 2 族(碱土)金属、第 12 族金属,包括稀土元素和镧系元素、以及铜系元素。可使用诸如铝、铟、钙、钡、钕和镁、以及它们的组合的材料。含锂的有机金属化合物 LiF 、 Li_2O , 含铯的有机金属化合物 CsF 、 Cs_2O 和 Cs_2CO_3 也可沉积在有机层和阴极层之间以降低操作电压。该层可被称为电子注入层。

[0242] 通常通过化学或物理气相沉积方法形成阴极层 160。在一些实施方案中,如以上关于阳极层 110 所讨论的,阴极层将为图案化的。

[0243] 该器件中的其它层可基于此类层所起到的作用由任何已知可用于此类层的材料制成。

[0244] 在一些实施方案中,封装层(未示出)沉积在接触层 160 上,以防止不期望的组分如水和氧进入到器件 100 中。此类组分可对有机层 140 具有不利的影响。在一个实施方案中,封装层是阻挡层或膜。在一个实施方案中,封装层是玻璃封盖。

[0245] 尽管没有描述,但是应当理解的是,器件 100 可包含附加层。其它层在本领域中是已知的,或者换句话讲是已经使用的。此外,任何上述的层可包含两个或多个亚层或者可形成层状的结构。作为另外一种选择,可对阳极层 110、空穴注入层 120、空穴传输层 130、电子传输层 150、阴极层 160、以及其它层中的一些层或所有层进行处理,尤其是表面处理,从而提高器件的电荷负载传输效率或其它物理特性。每个组分层材料的选择优选通过平衡以下目标来确定:提供具有高器件效率的器件与器件运转寿命因素、制造时间和复杂性因素以及本领域技术人员理解的其它因素。应当理解的是,对于本领域的普通技术人员来说,确定最理想的组分、组分构型、以及组成同一性应当是常规的。

[0246] 在一个实施方案中,不同的层具有下列厚度范围:阳极 110, $500\text{-}5000\text{\AA}$, 在一个实施方案中为 $1000\text{-}2000\text{\AA}$; 任选的空穴注入层 120, $50\text{-}2000\text{\AA}$, 在一个实施方案中为 $200\text{-}1000\text{\AA}$; 任选的空穴传输层 130, $50\text{-}2000\text{\AA}$, 在一个实施方案中为 $100\text{-}1000\text{\AA}$; 电子传输层 150, $10\text{-}2000\text{\AA}$, 在一个实施方案中为 $100\text{-}1000\text{\AA}$; 任选的电子传输层 150, $50\text{-}2000\text{\AA}$, 在一个实施方案中为 $100\text{-}1000\text{\AA}$; 阴极 160, $200\text{-}10000\text{\AA}$, 在一个实施方案中为 $300\text{-}5000\text{\AA}$ 。器件内电子-空穴重组区域的位置可受到每层相对厚度的影响,从而影响器件的发射光谱。因此,电子传输层的厚度的选择应使得电子-空穴重组区域位于发光层

中。各层厚度的期望比率将取决于所用材料的确切性质。

[0247] 在操作中,将来自适当电源的电压(未描述)施加于器件 100。因此电流通过器件 100 的层。电子进入到有机聚合物层中,释放出光子。在一些 OLED 中(称为有源矩阵 OLED 显示),光敏有机膜的单独沉积可独立地受激于电流通道,使得单个像素发光。在一些 OLED 中(称为无源矩阵 OLED 显示),光敏有机膜的沉积可受激于电接触层的行或列。

[0248] 尽管与本文所述的方法和材料类似或等同的方法和材料也可用于本发明的实施或测试中,但是下文描述了合适的方法和材料。所有的出版物、专利申请、专利、以及本文提及的其他参考资料以引用方式全文并入本文。如发生矛盾,以本说明书及其包括的定义为准。此外,材料、方法和实施例仅是示例性的,并不旨在进行限制。

[0249] 应当理解的是,为清楚起见,本发明的某些部件在上述或下述独立的实施方案的上下文中进行了描述,其可在一个实施方案中以组合的方式提供。反之,为简化起见,在单个实施方案的上下文中所描述的本发明的多个部件也可以分别提供,或以任何子组合的方式提供。此外,范围内描述的相关数值包括所述范围内的每个值。

实施例

[0250] 用于测量功函的一般方法:

[0251] 在旋涂比较实施例和实施例中所所述的每个样品之前,首先用水与异丙醇清洁 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 的 IT0,然后用 UV- 臭氧处理 5 分钟。将三滴每个分散体样品施用到各个 IT0 基板上,然后在旋涂机上,在 0.8 秒内达到 4,000rpm,并且在此速度下维持一分钟。然后在空气中,将所涂布的样品在 140°C 下烘烤 7 分钟。样品在空气中冷却后,将样品以一次一个的方式置入低强度 X- 射线光发射光谱仪 (LIXPS) 的腔室中。将所述样品固定在层流通风橱(通空气)内的钛样品夹持器上。经由欧姆计探测样品表面(角落上)& 样品夹持器,以确认电接触。然后将样品 & 夹持器在锁定负载 (loadlock) 状态下由大气压泵抽降至 UHV。将所述样品移至分析室,所述分析室具有约 $0.267 \times 10^{-11}\text{kPa}$ (2×10^{-11} 托) 的基础压力,和约 0.133×10^{-10} 至 $0.267 \times 10^{-10}\text{kPa}$ (1×10^{-10} 至 2×10^{-10} 托) 的工作压力。

[0252] 在可商购获得的整合式超高真空表面分析系统 (SEPCS, Berlin, Germany) 中,在 3W (全功率为 200W) 下使用具有 Mg 阳极 ($\text{Mg K}\alpha$, $2.0085 \times 10^{-16}\text{J}$ (1253.6eV)), 发射枪至样品距离为约 6cm) 的 XR50X- 射线源,实施本专利申请中所示出的 LIXPS 实验。

[0253] 用于测定电阻并且计算电导率的一般方法:

[0254] 将一滴每种分散体样品铺展在 $7.62\text{cm} \times 2.54\text{cm}$ ($3'' \times 1''$) 的显微镜载片上,以覆盖所述载片的 2/3 区域。将多余的液体倾移至所述载片的边缘,以用薄纸吸除。在确认已形成平滑均匀的液体层后,将所述载片放置在平面上,以在室温下进行初步干燥。然后将所述载片在设为 180°C 的热板上放置 10 分钟。全部操作均在空气中进行。将包含所述膜的载片从热板上取下,并且用剃刀刀片将所述膜修整成长条。所述长条的宽度在 0.2cm 至 0.7cm 范围内,并且长度为约 3cm。然后将银浆以垂直于所述长条长度的方式涂抹以形成四个电极。两个内侧平行电极间隔约 0.3 至 0.5cm,并且在 Keithley 225 型电流源供应已知电流至其它两个平行电极上时,连接至 Keithley 616 型静电计以测量电压。记录室温下获得的一系列相应电流 / 电压数据,以观察是否符合欧姆定律。实施例和比较实施例中的所有样品均符合欧姆定律,其对于相应的电流 / 电压数据提供大致相同的电阻。测量完成后,

使用轮廓曲线仪测量两个内侧电极间的区域厚度。由于电阻、厚度、两个内侧电极的间距以及薄膜条的宽度均为已知,因此可计算出电导率。电导率单位以 S/cm(西门子每厘米)表示。

[0255] 用于测量接触角的一般方法:

[0256] 将实施例 1 中制得的数滴每种组合物液体放置在 $7.62\text{cm} \times 5.08\text{cm}$ ($3'' \times 2''$) 的显微镜载片上,以覆盖其表面的三分之二。使所述液体在空气中干燥形成平滑膜,然后在空气中,在 120°C 下烘烤 10 分钟。然后将一滴对二甲苯或苯甲醚滴在所述膜上。使用软件程序,在显示屏幕上获取所述液体与所述膜表面的接触,以测定接触角。

[0257] 用于测量纳米颗粒粒度的一般方法:

[0258] 使用基于动态光散射技术的 Microtrac Nanoprac,在不同浓度下测量分散于液体中的纳米颗粒。粒度以体积分布的累积%加以归纳。

[0259] 比较实施例 A

[0260] 该比较实施例示出了掺杂有非氟化聚合酸的导电聚合物的特性。

[0261] Baytron-P PH500 为得自 H. C. Starck GmbH(Leverkusen, Germany) 的 PEDOT-PSSA 含水分散体。PEDOT/PSSA 为掺杂有非氟化聚合酸聚(苯乙烯磺酸)的聚(3,4-乙烯二氧噻吩)的缩写。根据产品目录, Baytron-P 中 PEDOT 与 PSSA 的重量比为 1 : 2.5。重量分析显示, Baytron-P 包含 1.0% (重量/重量) 的水。将一小滴 Baytron-P PH500 制成薄膜以用于测量电导率,其测定为 0.85S/cm 。由于导电聚合物不具有氟化组分,因此表面非常易于用甲苯润湿。测得功函为 8.235×10^{-19} (5.14eV)。

[0262] 比较实施例 B

[0263] 该比较实施例示出了掺杂有非氟化聚合酸聚合物和高度氟化酸聚合物组合的导电聚合物的特性。

[0264] 在该比较实施例中,掺杂型导电聚合物为比较实施例 A 中所述的 Baytron-P PH500。HFAP 为四氟乙烯 (TFE) 和全氟-3,6-二氧杂-4-甲基-7-辛烯磺酸 (PSEPVE) 的共聚物,称为 p-(TFE-PSEPVE)。用于共混的 p-(TFE-PSEPVE) 是具有 1000 酸当量 (EW) 的含水胶态分散体。EW 是指每个磺酸基团的以克为单位的聚合物重量。采用与美国专利 6,150,426 实施例 1 部分 2 中方法相类似的方法,制备 p-(TFE-PSEPVE) 在水中的 25% (重量/重量) 分散体,不同的是温度为约 270°C 。用水稀释所述分散体,以形成 10.93% (重量/重量) 的分散体,以供进一步使用。

[0265] 将 0.7146g p-(TFE-PSEPVE) 分散体加入到 10.0037g Baytron-P pH500 中。所得分散体混合物均匀,并且没有显示出分离的迹象。所述混合物包含 0.93% (重量/重量) 的 PEDOT-PSSA、0.73% (重量/重量) 的 p-(TFE-PSEPVE),其中 p-(TFE-PSEPVE) 与 PSSA 间的酸当量比率为 0.2。如本文所用,“当量比率”旨在表示 p-(TFE-PSEPVE) 聚合物的酸当量数与 PSSA 的酸当量数的比率。将数滴 PEDOT-PSSA/p-(TFE-PSEPVE) 分散体制成薄膜。测得功函为 $9.373 \times 10^{-19}\text{J}$ (5.85eV),并且测得室温下的电导率为 0.1S/cm 。与对二甲苯的接触角为 51 度,与苯甲醚的接触角为 61 度。与两种有机溶剂的接触角非常高,表明表面无法用任一种溶剂润湿。放置在膜表面上的一滴甲苯四处滚动而不铺展,表明表面也不可用水润湿。与比较实施例 1 中示出的电导率相比,电导率仍较低,表明加入 p-(TFE-PSEPVE) 仅增强了功函,但是没有提高电导率或使得表面可润湿。

[0266] 实施例 1

[0267] 该实施例示出了导电聚合物含水分散体的特性,所述导电聚合物掺杂有非氟化聚合酸、高度氟化的酸聚合物、电绝缘性无机氧化物纳米颗粒、和水相容性高沸点有机溶剂。

[0268] 加入 5.3584g 比较实施例 B 中制得的 PEDOT-PSSA/p-(TFE-PSEPVE) 和 0.7737g 21.2% (重量/重量) 二氧化硅的乙二醇 (“EG”) 溶液。二氧化硅的乙二醇溶液以商品名 EG-ST 由 Nissan Chemical Company (Houston, Texas) 市售。乙二醇在大气压下的沸点为 ~ 200°C。PEDOT-PSSA/p-(TFE-PSEPVE)/ 二氧化硅 /EG 分散体包含 4.07% (重量/重量) 的总固体,其中 1.40% (重量/重量) 为二氧化硅,其余的 2.67% (重量/重量) 为 PEDOT-PSSA/p-(TFE-PSEPVE)。二氧化硅相对于总固体的重量%为 34.4%。所述分散体还包含 9.94% (重量/重量) 的乙二醇。EG 具有 197.3°C 的沸点,并且可以任何比例溶于水。

[0269] 将数滴 PEDOT-PSSA/p-(TFE-PSEPVE)/ 二氧化硅 /EG 分散体制成薄膜,并且测得功函为 $9.10 \times 10^{-19} \text{J}$ (5.68eV)。对于 OLED 应用中作为空穴注入层而言,所述功函仍然非常高。测得膜的电导率为 117S/cm,这比比较实施例 B 中的膜高约四个数量级。与对二甲苯的接触角从 51° 降至 24°,并且与苯甲醚的接触角从 61° 降至 41°。接触角明显降低,这表明膜表面因加入二氧化硅纳米颗粒而变得可被两种有机溶剂润湿。

[0270] 表 1 示出了二氧化硅的乙二醇分散体在三种浓度下的粒度。它在累积 50% 体积分布下具有约 3.9 纳米 (nm) 的粒度,这表明 50 体积%的二氧化硅具有 3.9nm 或更低的粒度。

[0271] 表 1:粒度分布

[0272]

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

[0273] 比较实施例 C

[0274] 该实施例示出了导电聚合物含水分散体的特性,所述导电聚合物掺杂有非氟化聚合酸、高度氟化的酸聚合物、和高沸点溶剂。

[0275] 将 0.1493g 乙二醇加入到比较实施例 B 中制得的 1.4372g PEDOT-PSSA/p-(TFE-PSEPVE) 分散体中。它形成均匀的分散体,其中它包含 0.84% (重量/重量) 的 PEDOT-PSSA、0.66% (重量/重量) 的 p-(TFE-PSEPVE)、和 9.41% (重量/重量) 的乙二

醇。将一滴甲苯放置在膜表面上。甲苯仅四处滚动而不铺展,表明表面不被非极性有机溶剂润湿。该结果清楚地示出,实施例 1 中呈现的可润湿性不是由乙二醇而是由二氧化硅纳米颗粒造成的。

[0276] 比较实施例 D

[0277] 该实施例示出了导电聚合物含水分散体的特性,所述导电聚合物掺杂有非氟化聚合酸,并且与高度氟化的酸聚合物共混。

[0278] 将 1.4631g 比较实施例 B 中所述的 p-(TFE-PSEPVE) 分散体加入到 10.0160g Baytron-P pH500 中。所得分散体混合物均匀,并且没有显示出分离的迹象。混合物包含 0.89% (重量/重量) 的 PEDOT-PSSA、1.39% (重量/重量) 的 p-(TFE-PSEPVE),其中 p-(TFE-PSEPVE) 与 PSSA 间的酸当量比率为 0.41。将数滴 PEDOT-PSSA/p-(TFE-PSEPVE) 分散体制成薄膜。测得功函为 $9.581 \times 10^{-19} \text{J}$ (5.98eV),并且测得室温下的电导率为 0.2S/cm。此外,与对二甲苯的接触角为 50° ,并且与苯甲醚的接触角为 58° 。与两种有机溶剂的接触角非常高,表明表面无法用两种溶剂润湿。放置在膜表面上的一滴甲苯四处滚动而不铺展,表明表面也不可用甲苯润湿。与比较实施例 A 中示出的电导率相比,电导率仍较低,表明加入 p-(TFE-PSEPVE) 仅增强了功函,但是使得表面不可润湿。

[0279] 实施例 2

[0280] 该实施例示出了导电聚合物含水分散体的特性,所述导电聚合物掺杂有非氟化聚合酸、高度氟化的酸聚合物、电绝缘性无机氧化物纳米颗粒、和水相容性高沸点有机溶剂。

[0281] 加入 5.7313g 比较实施例 D 中制得的 PEDOT-PSSA/p-(TFE-PSEPVE) 和 1.1016g 21.2% (重量/重量) 二氧化硅的乙二醇溶液。二氧化硅的乙二醇溶液以商品名 EG-ST 由 Nissan Chemical Company (Houston, Texas) 市售。PEDOT-PSSA/p-(TFE-PSEPVE)/二氧化硅分散体包含 5.33% (重量/重量) 的总固体,其中 3.42% (重量/重量) 为二氧化硅,并且其余 1.91% (重量/重量) 为 PEDOT-PSSA/p-(TFE-PSEPVE)。二氧化硅相对于总固体的重量%为 64.2%。所述分散体还包含 12.7% (重量/重量) 的乙二醇。

[0282] 将数滴 PEDOT-PSSA/p-(TFE-PSEPVE)/二氧化硅/EG 分散体制成薄膜,并且测得功函为 $9.213 \times 10^{-19} \text{J}$ (5.75eV),当与比较实施例 D 中制得的膜相比较时,用二氧化硅仅使其降低了 $3.685 \times 10^{-20} \text{J}$ (0.23eV)。对于 OLED 应用中作为空穴注入层而言,所述功函仍然非常高。测得膜的电导率为 100.3S/cm,它比其中无乙二醇的比较实施例 D 中的膜高约四个数量级,所述乙二醇是用于提高电导率的高沸点有机液体。与对二甲苯的接触角从 50° 降至 29° ,并且与苯甲醚的接触角从 58° 降至 43° 。接触角明显降低,这表明膜表面因加入二氧化硅纳米颗粒而变得可被两种有机溶剂润湿。

[0283] 所有实施例的总结示于下表 2 中。

[0284] 表 2:特性总结

[0285]

实施例	二氧化硅重量%	酸当量比率	EG重量%	Cond. S/cm	Wf J (EV)	可润湿性		
						甲苯	对二甲苯	苯甲醚
比较实施例 A	无	--	无	0.85	8.235×10^{-19} (5.14)	润湿	润湿	
比较实施例 B	无	0.2	无	0.1	9.373×10^{-19} (5.85)		CA=51°	CA=61°
比较实施例 C	无	0.2	9.41			不润湿		
比较实施例 D	无	0.41	无	0.2	9.581×10^{-19} (5.98)		CA=50°	CA=58°
实施例 1	34.4	0.2	9.94	117	9.10×10^{-19} (5.68)		CA=24°	CA=41°
实施例 2	64.2	0.41	12.7	100.3	9.213×10^{-19} (5.75)		CA=29°	CA=43°

[0286] 二氧化硅重量%基于总固体；酸当量比率是 p-(TFE-PSEPVE) 与 PSSA 的酸当量比率；EG 重量%基于总分散体重量；Cond. 为电导率；Wf 为功函；CA 为接触角。

[0287] 应注意到，上文一般性描述或实施例中所描述的行为不是所有都是必需的，一部分具体行为不是必需的，并且除了所描述的那些以外，还可实施一个或多个其他行为。此外，所列行为的顺序不必是实施它们的顺序。

[0288] 在上述说明书中，已参考具体的实施方案描述了不同概念。然而，本领域的普通技术人员认识到，在不脱离如下文权利要求中所述的本发明范围的情况下，可进行各种修改和变化。因此，说明书和附图应被认为是示例性而非限制性的，并且所有此类修改形式均旨在包括于本发明的范围内。

[0289] 上文已结合具体的实施方案描述了有益效果、其他优点以及问题的解决方案。然而，有益效果、优点、问题的解决方案、以及可致使任何有益效果、优点或解决方案产生或变得更显著的任何特征不可解释为是任何或所有权利要求的关键、必需或基本特征。

[0290] 应当认识到，为清楚起见，本文不同实施方案的上下文中所描述的某些特点也可在单个实施方案中以组合方式提供。反之，为简化起见，在单个实施方案上下文中所描述的多个特点也可以分别提供，或以任何子组合的方式提供。

[0291] 本文指定的各种范围中使用的数值规定为近似值，就像是在规定范围内的最小值和最大值前均有“约”字。如此，在所述范围之上或之下的微小变化值均可用于获得与这些范围内的值基本上相同的结果。而且，这些范围的公开还旨在作为包括介于最小和最大平均值之间的每个值的连续范围，当一个值的某些组分与不同值的那些混合时，其包括可产生结果的部分值。当公开更宽的和更窄的范围时，在本发明的期望内，使来自一个范围的最小值与来自另一个范围的最大值匹配，反之亦然。

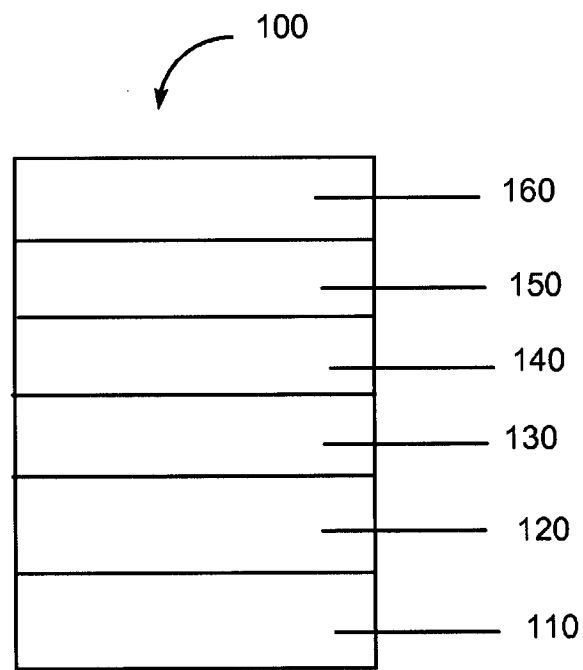


图 1