



(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 I766929 B

(45) 公告日：中華民國 111 (2022) 年 06 月 11 日

(21) 申請案號：107101019

(22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 11 日

(51) Int. Cl. :	<i>C08L65/00 (2006.01)</i>	<i>C08L25/18 (2006.01)</i>
	<i>C08K5/5415 (2006.01)</i>	<i>C08K5/13 (2006.01)</i>
	<i>C09D165/00 (2006.01)</i>	<i>C09D125/18 (2006.01)</i>
	<i>C09D7/40 (2018.01)</i>	<i>C09D5/24 (2006.01)</i>
	<i>H01B1/12 (2006.01)</i>	<i>H01B5/14 (2006.01)</i>
	<i>C09K3/16 (2006.01)</i>	<i>H05K9/00 (2006.01)</i>
	<i>H01L51/44 (2006.01)</i>	

(30) 優先權：2017/01/30 歐洲專利局 17153794.7

(71) 申請人：德商賀利氏德國有限責任兩合公司 (德國) HERAEUS DEUTSCHLAND GMBH &amp; CO. KG (DE)

德國

(72) 發明人：岡特曼 優多 GUNTERMANN, UDO (DE)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

TW	201411653A	TW	201522545A
TW	201527447A	CN	102428132A
CN	105793363A		

審查人員：林君燕

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 31 頁

(54) 名稱

用於形成抗靜電層或電磁輻射屏蔽之組合物

(57) 摘要

本發明係關於一種液體組合物，其包含 i) 包含聚噻吩與聚陰離子之錯合物的粒子，ii) 至少一種正矽酸四烷基酯，iii) 至少一種溶劑，及 iv) 五倍子酸、五倍子酸之至少一種衍生物或其混合物。本發明亦係關於用於製備液體組合物之方法，可藉由此類方法獲得之液體組合物，用於製備層狀體之方法，可藉由此類方法獲得之層狀體，層狀體以及液體組合物之用途。

The present invention relates to a liquid composition comprising i) particles comprising a complex of a polythiophene and a polyanion, ii) at least one tetraalkyl orthosilicate, i) at least one solvent, and ii) gallic acid, at least one derivative of gallic acid or a mixture thereof. The present invention also relates to a process for the preparation of a liquid composition, to a liquid composition obtainable by such a process, to a process for the preparation of a layered body, to the layered body obtainable by such a process, to a layered body and to the use of a liquid composition.



I766929

## 【發明摘要】

## 【中文發明名稱】

用於形成抗靜電層或電磁輻射屏蔽之組合物

## 【英文發明名稱】

COMPOSITIONS USEFUL FOR THE FORMATION OF AN  
ANTISTATIC LAYER OR AN ELECTROMAGNETIC RADIATION  
SHIELD

## 【中文】

本發明係關於一種液體組合物，其包含

- i) 包含聚噻吩與聚陰離子之錯合物的粒子，
- ii) 至少一種正矽酸四烷基酯，
- iii) 至少一種溶劑，及
- iv) 五倍子酸、五倍子酸之至少一種衍生物或其混合物。

本發明亦係關於用於製備液體組合物之方法，可藉由此類方法獲得之液體組合物，用於製備層狀體之方法，可藉由此類方法獲得之層狀體，層狀體以及液體組合物之用途。

## 【英文】

The present invention relates to a liquid composition comprising

- i) particles comprising a complex of a polythiophene and a polyanion,
- ii) at least one tetraalkyl orthosilicate,
- i) at least one solvent, and
- ii) gallic acid, at least one derivative of gallic acid or a mixture

thereof.

The present invention also relates to a process for the preparation of a liquid composition, to a liquid composition obtainable by such a process, to a process for the preparation of a layered body, to the layered body obtainable by such a process, to a layered body and to the use of a liquid composition.

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

用於形成抗靜電層或電磁輻射屏蔽之組合物

### 【英文發明名稱】

COMPOSITIONS USEFUL FOR THE FORMATION OF AN  
ANTISTATIC LAYER OR AN ELECTROMAGNETIC RADIATION  
SHIELD

### 【技術領域】

本發明係關於：一種包含粒子之液體組合物，該等粒子包含聚噻吩與聚陰離子之錯合物；用於製備液體組合物之方法；可藉由此類方法獲得之液體組合物；用於製備層狀體之方法；可藉由此類方法獲得之層狀體；層狀體及液體組合物之用途。

### 【先前技術】

導電聚合物日益獲得經濟上的重要性，因為聚合物在可加工性、重量及藉由化學改質之特性之目標調節方面比金屬具有優勢。已知 $\pi$ 共軛聚合物之實例係聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺、聚乙炔、聚苯及聚(對亞苯基-伸乙烯基)。導電聚合物之層用於不同工業用途，例如作為電容器中之聚合物反電極或用於電子電路板之貫穿電鍍。導電聚合物之製備藉由自單體前驅物之氧化化學或電化學進行，該等單體前驅物諸如視情況經取代之噻吩、吡咯及苯胺以及視情況特定選用之其衍生物。詳言之，廣泛使用化學氧化聚合，因為其在液體介質中或不同基板上容易工業上實現。

工業上使用之尤其重要的聚噻吩係聚(3,4-伸乙二氧基-噻吩)(PEDOT或PEDT)，其描述於例如EP 0 339 340 A2中且藉由化學聚合3,4-伸乙二

氧基噻吩(EDOT或EDT)製備，且呈其氧化形式時具有極高傳導率。A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lövenich, U. Merker, K. Reuter 「*PEDOT Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer*」, CRC Press 2011給出大量聚(3,4-伸烷二氧基噻吩)衍生物，尤其聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)衍生物及其單體單元、合成及用途之概述。常常在諸如聚苯乙烯磺酸酯(PSS)之聚陰離子存在下聚合3,4-乙烯-二氧噻吩，從而獲得含有陽離子聚噻吩與聚陰離子(常常稱為「PEDOT/PSS」)之錯合物之含水組合物。此類方法例如揭示於EP 0 440 957 A2中。由於PEDOT作為聚陽離子及PSS作為聚陰離子之聚電解質特性，此等組合物並非真溶液，而係分散液。聚合物或聚合物部分在此上下文中溶解或分散程度視以下各者而定：聚陽離子與聚陰離子之重量比、聚合物之電荷密度、環境之鹽濃度及周圍介質之性質(V. Kabanov, *Russian Chemical Reviews* 74, 2005, 3-20)。

PEDOT/PSS-分散液已獲得特定的工業重要性。已發現透明導電膜的大量用途，例如作為電子組件中之抗靜電塗料或作為導電層；例如作為有機發光二極管(organic light-emitting diodes, OLED)中之電洞注入層；作為有機光伏打元件(organic photovoltaic elements, OPV元件)中之中間層或作為電磁干擾(electromagnetic interference, EMI)屏蔽材料。其在製造固體電解質電容器中亦常用於形成導電聚合物層，尤其固體電解質層或聚合物外部層。

然而，儘管提供令人滿意之傳導性能，但藉助於習知PEDOT/PSS-分散液製備之導電層之特徵常常在於：在暴露於可見及紫外光時其表面電阻之快速增大。為提高對可見及紫外光之穩定性，WO 2008/055834 A1表

明用含多羥基及/或羧基或醯胺或內醯胺基團之脂族化合物，諸如鄰苯三酚、五倍子酸酯及多羥基苯甲酸補充PEDOT/PSS-分散液。

然而，補充有此類添加劑之PEDOT/PSS-分散液仍遭受以下缺陷：其展現不良的機械及物理特性。尤其，黏附於諸如聚對苯二甲酸伸乙酯(PET)及玻璃之基板之黏著強度以及藉助於習知PEDOT/PSS-分散液製備之導電層之抗刮擦性常常不足，若導電層用作抗靜電塗料或電磁輻射屏蔽則尤其如此。為改善PEDOT/PSS層之黏著強度及抗刮擦性，WO 2014/048561 A2揭示將基於有機功能性矽烷之黏著促進劑及/或交聯劑添加至分散液。然而，先前技術中所揭示之黏著促進劑之劣勢在於：在包含此類黏著促進劑之PEDOT/PSS-分散液之延長儲存之後，尤其在另外包含含多羥基及/或羧基或醯胺或內醯胺基團之脂族化合物(諸如WO 2008/055834 A1中所揭示之彼等物)之PEDOT/PSS-分散液的延長儲存之後，分散液傾向於形成凝膠。先前技術中所揭示之用有機功能性矽烷補充PEDOT/PSS-分散液因此降低分散液之儲存穩定性。

本發明基於以下目的：克服關於包含聚噻吩之液體組合物，尤其PEDOT/PSS-分散液由先前技術產生之缺點。

### 【發明內容】

詳言之，本發明基於以下目的：提供包含聚噻吩之液體組合物，其可用於形成尤其對諸如PET或玻璃之基板具有良好黏附力的抗刮擦導電層，但同時其特徵亦為對可見及紫外光之足夠穩定性且其在延長儲存之後不傾向於形成凝膠，眾所周知形成自先前技術已知之聚噻吩分散液。詳言之，液體組合物之特徵應在於：即使在組合物儲存至少6個月之時段之後，其亦不應形成凝膠且液體組合物之長時間儲存不應不利地影響液體組

合物黏度或表面電阻、用此等組合物製備之導電層之透射率及抗刮擦性。

### 實施例

|1| 一種液體組合物，其包含：

i) 包含聚噻吩與聚陰離子之錯合物的粒子，

ii) 至少一種正矽酸四烷基酯，

iii) 至少一種溶劑，及

iv) 五倍子酸，五倍子酸之至少一種衍生物或其混合物。

|2| 如實施例|1|之液體組合物，其中該錯合物係聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)與聚苯乙烯磺酸之陰離子(PEDOT/PSS)之錯合物。

|3| 如實施例|1|或|2|之液體組合物，其中該液體組合物包含聚噻吩與聚陰離子，較佳PEDOT/PSS之錯合物，在各種情況下以液體組合物之總重量計，其呈0.001至2.5 wt.-%，更佳0.005至1.0 wt.-%且最佳0.01至0.5 wt.-%之量。

|4| 如實施例|1|至|3|之液體組合物，其中至少一種正矽酸四烷基酯ii)選自由以下組成之群：正矽酸四甲酯、正矽酸四乙酯、正矽酸四丙酯、正矽酸四丁酯、正矽酸四戊酯、酯正矽酸酯、此等正矽酸酯之至少部分水解產物及此等正矽酸酯中之至少兩者之混合物。

|5| 如實施例|4|之液體組合物，其中正矽酸四烷基酯係正矽酸四乙酯(TEOS)。

|6| 如實施例|1|至|5|中任一項之液體組合物，其中液體組合物包含組分ii)，較佳TEOS，在各種情況下以液體組合物之總重量計，其呈0.01至15 wt.-%、更佳0.1至10 wt.-%且最佳1至5 wt.-%之量。

|7| 如實施例|1|至|6|中任一項之液體組合物，其中至少一種溶劑

iii)選自由以下組成之群：水、醇、二丙酮醇、脂族酮或此等溶劑中之至少兩者之混合物。

|8| 如實施例|7|之液體組合物，其中液體組合物中之溶劑iii)之總量的至少95 wt.-%、更佳至少99 wt.-%、甚至更佳至少99.5 wt.-%且甚至更佳至少99.9 wt.-%係基於水或水與選自由甲醇、乙醇、正丙醇及異丙醇組成之群之醇的混合物。

|9| 如實施例|7|或|8|之液體組合物，其中溶劑iii)係水與乙醇之混合物，體積比值水:乙醇在1:1至1:25範圍內，較佳在1:2至1:20範圍內且更佳地在1:3至1:10範圍內。

|10| 中實施例|1|至|9|中任一項之液體組合物，其中五倍子酸之衍生物係五倍子酸與糖之酯。

|11| 如實施例|10|之液體組合物，其中五倍子酸之衍生物係五倍子鞣質。

|12| 如實施例|11|之液體組合物，其中五倍子鞣質係鞣酸。

|13| 中實施例|1|至|9|中任一項之液體組合物，其中五倍子酸之衍生物係五倍子酸之烷基酯、烯基酯、環烷基酯、環烯基酯或芳基酯。

|14| 如實施例|13|之液體組合物，其中酯在酯之烷基、烯基、環烷基、環烯基或芳基中具有1至15個C原子，較佳1至6個C原子。

|15| 如實施例|14|之液體組合物，其中酯係沒食子酸甲酯、沒食子酸乙酯、沒食子酸丙酯或此等酯中之至少兩者之混合物。

|16| 如實施例|1|至|15|中任一項之液體組合物，其中液體組合物包含組分iv)，較佳五倍子鞣質，更佳鞣酸，在各種情況下以液體組合物之總重量計，其呈0.0001至5 wt.-%、更佳0.001至2.5 wt.-%且最佳0.01至1

wt.-%之量。

|17| 如實施例|1|至|16|中任一項之液體組合物，其中液體組合物之pH值不低於2.5，更佳地pH值在2.5至6範圍內，甚至更佳在2.5至5範圍內且最佳在2.5至4範圍內，其中pH值在25°C之溫度下測定。

|18| 如實施例|17|之液體組合物，其中液體組合物除組分i)至iv)以外亦包含以下作為另一組份v)：

v)至少一種選自由以下組成之群之無機酸：硫酸、鹽酸、硝酸、磷酸、矽酸及此等無機酸中之至少兩者之混合物；至少一種選自由以下組成之群之有機酸：乙酸、甲酸、苯甲酸、對甲苯磺酸、PSS及此等有機酸中之至少兩者之混合物；此等無機酸中之至少一者與此等有機酸中之至少一者的混合物；或以上所提及之無機或有機酸中之至少一者之至少部分去質子化鹼形式。

|19| 如實施例|1|至|18|中任一項之液體組合物，其中液體組合物除組分i)至iv)及視情況選用之v)以外亦包含以下作為另一組份vi)：

vi) 不同於聚噻吩及聚陰離子之至少一種其他聚合物。

|20| 如實施例|19|之液體組合物，其中至少一種其他聚合物vi)係選自由以下組成之群之黏合劑：聚乙烯醇、聚乙烯吡咯啉酮、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚丁酸乙烯酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯醯胺、聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸醯胺、聚丙烯腈、苯乙烯/丙烯酸酯、乙酸乙烯酯/丙烯酸酯、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、聚丁二烯、聚異戊二烯、聚苯乙烯、聚醚、聚酯、磺化聚酯、聚碳酸酯、聚胺基甲酸酯、聚醯胺、聚醯亞胺、聚砒、三聚氰胺-甲醛樹脂、環氧樹脂、聚矽氧樹脂、矽烷樹脂、纖維素或此等黏合劑中之至少兩者之混合物。

[21] 如實施例|1|至|20|中任一項之液體組合物，其中液體組合物之黏度在0.1與100 mPa×s之間，較佳在1與10 mPa×s之間且更佳地在2與5 mPa×s之間(在20°C及100 s<sup>-1</sup>之剪切速率下用流變儀量測)。

[22] 如實施例|1|至|21|中任一項之液體組合物，其中若V<sub>t0</sub>係液體組合物在t=0時間點之黏度且若V<sub>t0+6個月</sub>係同一組合物在封閉容器中於25°C下儲存6個月之後的黏度，則黏度變化不超過20%，較佳不超過10%且更佳不超過5%，其中黏度變化(ΔV)計算如下：

$$(\Delta V) = 100 \% \times (|V_{t0+6\text{個月}} - V_{t0}|) / V_{t0} \text{。}$$

[23] 如實施例|1|至|22|中任一項之液體組合物，其中藉由呈12 μm濕膜厚度將液體組合物塗覆於基板上接著移除溶劑iii)所製備之導電層的特徵在於以下特性(α1)至(α3)中之至少一者，較佳在於此等所有特性：

(α1) 在1 × 10<sup>2</sup>至1 × 10<sup>10</sup> Ω/sq範圍內，較佳在1 × 10<sup>3</sup>至1 × 10<sup>9</sup> Ω/sq範圍內之薄層電阻；

(α2) 至少98%、較佳地至少98.5%、更佳至少99%且最佳至少99.5%之透射率；

(α3) 至少6H、優選地至少7H、更佳至少8H且最佳至少9H之鉛筆硬度。

[24] 如實施例|1|至|23|中任一項之液體組合物，其中若SR<sub>t0</sub>、T<sub>t0</sub>及PH<sub>t0</sub>係藉由呈12 μm濕膜厚度將液體組合物在t=0時間點塗覆於基板上接著移除溶劑iii)所製備之導電層的薄層電阻、透射率及鉛筆硬度且若SR<sub>t0+6個月</sub>、T<sub>t0+6個月</sub>及PH<sub>t0+6個月</sub>係藉由呈12 μm濕膜厚度將同一組合物在封閉容器中於25°C下儲存6個月之後塗覆於基板上接著移除溶劑iii)所製備之導電層的薄層電阻、透射率及鉛筆硬度，則滿足以下特性(B1)至(B3)中之至少一

者，較佳此等所有特性：

(β1) 薄層電阻變化不超過20%、較佳不超過10%且最佳不超過5%，其中薄層電阻之變化( $\Delta SR$ )計算如下：

$$(\Delta SR) = 100 \% \times (|SR_{t0+6\text{個月}} - SR_{t0}|) / SR_{t0} ;$$

(β2) 透射率變化不超過20%、較佳不超過10%且最佳不超過5%，其中透射率變化( $\Delta T$ )計算如下：

$$(\Delta T) = 100 \% \times (|T_{t0+6\text{個月}} - T_{t0}|) / T_{t0} ;$$

(β3) 鉛筆硬度變化不超過20%、較佳不超過10%且最佳不超過5%，其中鉛筆硬度之變化( $\Delta PH$ )計算如下：

$$(\Delta PH) = 100 \% \times (|PH_{t0+6\text{個月}} - PH_{t0}|) / PH_{t0} .$$

|25| 一種用於製備液體組合物之方法，該方法包含以下方法步驟：

I) 提供包含粒子之第一液體組合物，該等粒子包含聚噻吩與聚陰離子之錯合物；

II) 提供包含五倍子酸或至少一種五倍子酸之衍生物之第二液體組合物；

III) 將第一液體組合物與第二液體組合物及至少一種正矽酸四烷基酯混合在一起；

IV) 將混合物之pH值調節至不低於2.5之值，更佳調節至在2.5至6範圍內，甚至更佳在2.5至5範圍內，且最佳在2.5至4範圍內之值，其中pH值在25°C之溫度下測定。

|26| 如實施例|25|之方法，其中錯合物係聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)與聚苯乙烯磺酸之陰離子(PEDOT/PSS)之錯合物，至少一種正矽酸四烷基酯如實施例|4|或|5|中所定義且五倍子酸之至少一種衍生物iv)如實施例|10|

至|15|中所定義。

|27| 如實施例|25|至|26|之方法，其中第一液體組合物較佳係含水 PEDOT/PSS-分散液。

|28| 如實施例|25|至|27|中任一項之方法，其中第二液體組合物較佳係鞣酸之乙醇溶液。

|29| 一種液體組合物，其可藉由如實施例|25|至|28|中任一項之方法獲得。

|30| 一種用於製備層狀體之方法，該方法包含以下方法步驟：

A) 提供基板；

B) 將如實施例|1|至|24|或|29|中任一項之液體組合物塗覆於此基板上；

C) 將至少一種溶劑iii)自液體組合物至少部分移除以獲得包含塗佈於基板上之導電層之層狀體。

|31| 一種層狀體，其可藉由如實施例|30|之方法獲得。

|32| 如實施例|31|之層狀體，其中層狀體之導電層之特徵在於以下特性( $\alpha 1$ )至( $\alpha 3$ )中之至少一者，較佳在於此等所有特性：

( $\alpha 1$ ) 在 $1 \times 10^2$ 至 $1 \times 10^{10}$   $\Omega/\text{sq}$ 範圍內，較佳在 $1 \times 10^3$ 至 $1 \times 10^9$   $\Omega/\text{sq}$ 範圍內之薄層電阻；

( $\alpha 2$ ) 至少98%、較佳地至少98.5%、更佳至少99%且最佳至少99.5%之透射率；

( $\alpha 3$ ) 至少6H、優選地至少7H、更佳至少8H且最佳至少9H之鉛筆硬度。

|33| 一種層狀體，其包含：

- a) 基板；
- b) 塗佈於該基板上之導電層；

其中該導電層包含：

- i) 包含聚噻吩與聚陰離子之錯合物的粒子，
- ii) 至少一種正矽酸四烷基酯，及
- iv) 五倍子酸，五倍子酸之至少一種衍生物或其混合物。

|34| 如實施例|33|之層狀體，其中錯合物係聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)與聚苯乙烯磺酸之陰離子(PEDOT/PSS)之錯合物，至少一種正矽酸四烷基酯如實施例|4|或|5|中所定義且五倍子酸之至少一種衍生物iv)如實施例|10|至|15|中所定義。

|35| 如實施例|33|或|34|之層狀體，其中層狀體之導電層的特徵在於以下特性( $\alpha 1$ )至( $\alpha 3$ )中之至少一者，較佳在於此等所有特性：

( $\alpha 1$ ) 在 $1 \times 10^2$ 至 $1 \times 10^{10}$   $\Omega/\text{sq}$ 範圍內，較佳在 $1 \times 10^3$ 至 $1 \times 10^9$   $\Omega/\text{sq}$ 範圍內之薄層電阻；

( $\alpha 2$ ) 至少98%、較佳地至少98.5%、更佳至少99%且最佳至少99.5%之透射率；

( $\alpha 3$ ) 至少6H、優選地至少7H、更佳至少8H且最佳至少9H之鉛筆硬度。

|36| 如實施例|1|至|24|或|29|中任一項之液體組合物之用途，其用於製造抗靜電塗層或電磁輻射屏蔽或用於在有機發光二極體(OLED)或在有機光伏打(OPV)元件中製備電洞傳輸層。

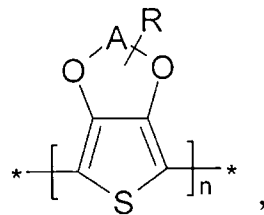
### 【實施方式】

藉由包含以下之液體組合物對實現上述目的作出貢獻：

- i) 包含聚噻吩與聚陰離子之錯合物的粒子，
- ii) 至少一種正矽酸四烷基酯，
- iii) 至少一種溶劑，
- iv) 五倍子酸，五倍子酸之至少一種衍生物或其混合物。

意外地，已發現作為添加劑以提高基於聚噻吩與聚陰離子之複合物之導電層的黏附力及抗刮擦性之正矽酸四烷基酯與作為添加劑以提高導電層對可見及紫外光之穩定性的五倍子酸或五倍子酸之衍生物的極其特別的組合產生分散液，藉助於該等分散液不僅可以製備具有此等有利特性之導電層，而且同時其特徵為相比於包含類似添加劑之先前技術之分散液增加的儲存穩定性。

根據本發明之液體組合物包含粒子作為組分i)，該等粒子包含聚噻吩。在此情形下，具有以下通式之聚噻吩為尤其較佳的：



其中

A 表示視情況經取代之 $C_1$ - $C_5$ 伸烷基，

R 表示直鏈或分支鏈視情況經取代之 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基、視情況經取代之 $C_5$ - $C_{12}$ 環烷基、視情況經取代之 $C_6$ - $C_{14}$ 芳基、視情況經取代之 $C_7$ - $C_{18}$ 芳烷基、視情況經取代之 $C_1$ - $C_4$ 羥烷基或羥基，其中0至8個自由基R可鍵結至A且就超過一個自由基而言可相同或不同。

聚噻吩較佳在各情況下在末端基團上帶有H。

在本發明之情形下， $C_1$ - $C_5$ 伸烷基A較佳為亞甲基、伸乙基、伸正丙基、伸正丁基或伸正戊基。 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基R較佳表示直鏈或分支鏈 $C_1$ - $C_{18}$ 烷

基，諸如甲基、乙基、正丙基或異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基或第三丁基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1-乙基丙基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十六烷基或正十八烷基； $C_5-C_{12}$ 環烷基R表示例如環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基或環癸基； $C_5-C_{14}$ 芳基R表示例如苯基或萘基；且 $C_7-C_{18}$ 芳烷基R表示例如苯甲基、鄰甲苯基、間甲苯基、對甲苯基、2,3-二甲苯基、2,4-二甲苯基、2,5-二甲苯基、2,6-二甲苯基、3,4-二甲苯基、3,5-二甲苯基或茈基。前述清單用以舉例說明本發明且不應視為結論性的。

在本發明之上下文中，許多有機基團為基團A及/或基團R之可能的視情況選用之其他取代基，例如烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烷氧基、鹵基、醚基、硫醚基、二硫基、亞砷基、砷基、磺酸酯基、胺基、醛基、酮基、羧酸酯基、羧酸基、碳酸酯基、羧酸酯基、氰基、烷基矽烷基及烷氧基矽烷基及羧醯胺基。

尤其較佳的係其中A表示視情況經取代之 $C_2-C_3$ 伸烷基之聚噻吩。聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)作為聚噻吩為極其較佳的。

聚噻吩可為中性或陽離子型。在較佳實施例中，其為陽離子型，「陽離子型」僅與聚噻吩主鏈上之電荷有關。視在自由基R上之取代基而定，在結構單元中聚噻吩可帶有正電荷及負電荷，正電荷位於聚噻吩主鏈上且負電荷視情況在經磺酸酯或羧酸酯基團取代之自由基R上。在此情形下，聚噻吩主鏈之正電荷可部分或完全由視情況存在於自由基R上之陰離子基團滿足。總體而言，在此等情況下，聚噻吩可為陽離子型、中性或甚

至陰離子型。然而，在本發明之情形下，其均視為陽離子聚噻吩，因為聚噻吩主鏈上之正電荷為決定因素。正電荷未在式中示出，因為不能絕對地測定其精確數目及位置。然而，正電荷之數目為至少1且至多n，其中n為聚噻吩內所有重複單元(相同或不同)之總數。

為補償聚噻吩之正電荷，包含導電聚合物之粒子此外包含聚陰離子，該聚陰離子較佳基於用酸基官能化之聚合物。聚陰離子尤其可能為以下各者之陰離子：聚合羧酸，諸如聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸或聚順丁烯二酸；或聚合磺酸，諸如聚苯乙烯磺酸及聚乙烯磺酸。此等聚羧酸及聚磺酸亦可為乙烯羧酸及乙烯磺酸與其他可聚合單體(諸如丙烯酸酯及苯乙烯)之共聚物。此外可能的聚陰離子係全氟膠體形成之聚陰離子，其可例如以商品名Nafion<sup>®</sup>商業上獲得。用酸基官能化且供應聚陰離子之聚合物之分子量較佳為1,000至2,000,000，尤其較佳為2,000至500,000。用酸基或其鹼金屬鹽官能化之聚合物可商業上獲得(例如聚苯乙烯磺酸及聚丙烯酸)，或可藉由已知方法製備(參見例如Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第E 20卷 Makromolekulare Stoffe, 第2部分, (1987), 第1141頁等)。尤其較佳之聚陰離子係聚苯乙烯磺酸之陰離子。

粒子i)包含聚噻吩與聚陰離子之錯合物，尤其較佳PEDOT/PSS-錯合物。此類錯合物可藉由在聚陰離子存在下在較佳水溶液中氧化聚合噻吩單體，較佳3,4-伸乙二氧基噻吩獲得，較佳藉由在聚苯乙烯磺酸之陰離子存在下氧化聚合3,4-伸乙基-二氧噻吩獲得。

包含聚噻吩與聚陰離子之錯合物之粒子i)的重量平均粒徑( $d_{50}$ )通常在10 nm至2,000 nm範圍內，更佳在20 nm至500 nm範圍內，且更佳地在25 nm至50 nm範圍內。直徑分佈之 $d_{50}$ 值陳述所有粒子i)之總重量之50%可分

配給直徑小於或等於 $d_{50}$ 值( $d_{50}$ 值因此表示重量平均粒徑)之彼等粒子。如在PEDOT/PSS粒子分散於水溶液中之情況下，粒子通常呈膨脹凝膠粒子形式存在，上述粒度指代膨脹凝膠粒子之粒度且藉助於超離心機量測測定。

根據根據本發明之液體組合物之一較佳實施例，液體組合物包含聚噻吩與聚陰離子之錯合物i)，較佳PEDOT/PSS，在各種情況下以液體組合物之總重量計，其呈0.001至2.5 wt.-%，更佳0.005至1.0 wt.-%且最佳0.01至0.5 wt.-%之量。

根據本發明之液體組合物進一步包含至少一種正矽酸四烷基酯作為組分ii)。較佳之正矽酸四烷基酯選自由以下組成之群：正矽酸四甲酯、正矽酸四乙酯、正矽酸四丙酯、正矽酸四丁酯、正矽酸四戊酯、正矽酸酯、此等正矽酸酯之至少部分水解產物及此等正矽酸酯中之至少兩者之混合物，其中正矽酸四乙酯(TEOS)之用途係尤其較佳的。

根據根據本發明之液體組合物之一較佳實施例，液體組合物包含組分ii)，較佳TEOS，其在各種情況下以液體組合物之總重量計呈0.01至15 wt.-%，更佳0.1至10 wt.-%且最佳1至5 wt.-%之量。若液體組合物包含兩種或更多種四烷氧矽烷之混合物作為組分ii)，則上述量表示此等組分之總量。

根據本發明之液體組合物進一步包含至少一種溶劑作為組分iii)。作為在本發明之含義中之「溶劑」，較佳地液體組合物之任何組份均理解為當以分離化合物形式存在時在室溫下為液體。較佳地，粒子i)包含分散於溶劑iii)中之聚噻吩與聚陰離子之錯合物。液體組合物因此較佳地為分散液。

較佳的溶劑iii)係水，可與水混溶之溶劑，詳言之選自由以下組成之群的彼等溶劑：脂族醇，諸如甲醇、乙醇、正丙醇及異丙醇、二丙酮醇；脂族酮，諸如丙酮及甲基乙基酮或此等溶劑中之至少兩者之混合物。在此情形下，此外較佳的係液體組合物中之溶劑iii)之總量的至少95 wt.-%、更佳至少99 wt.-%、甚至更佳至少99.5 wt.-%及甚至更佳99.9 wt.-%係基於水或水與選自由甲醇、乙醇、正丙醇及異丙醇組成之群之醇的混合物。

根據根據本發明之液體組合物之尤其較佳實施例，溶劑iii)係水與乙醇之混合物，體積比值水:乙醇在1:1至1:25範圍內且更佳在1:3至1:10範圍內。

根據本發明之液體組合物進一步包含五倍子酸、五倍子酸之衍生物或其混合物作為組分iv)，其中五倍子酸之較佳衍生物係五倍子酸酯。尤其較佳之五倍子酸酯係五倍子酸與糖之酯，其常常稱為丹寧或鞣質(cf. Römpp Chemie, 第10版(1999), 第4391頁)。五倍子酸之其他較佳酯係五倍子酸之烷基酯、烯基酯、環烷基酯、環烯基酯及芳基酯，較佳地在酯之烷基、烯基、環烷基、環烯基或芳基中具有1至15個C原子、較佳1至6個C原子之彼等酯。五倍子酸之最佳衍生物係鞣質，諸如鞣酸，或五倍子酸之烷基酯，諸如沒食子酸甲酯、沒食子酸乙酯、沒食子酸丙酯或此等酯中之至少兩者之混合物。

根據根據本發明之液體組合物之一較佳實施例，液體組合物包含組分iv)，較佳五倍子鞣質，更佳鞣酸，在各種情況下以液體組合物之總重量計，其呈0.0001至5 wt.-%、更佳0.001至2.5 wt.-%且最佳0.01至1 wt.-%之量。若液體組合物包含五倍子酸與其衍生物之混合物或五倍子酸之至少兩種衍生物之混合物，則上述量表示此等組分之總量。

根據本發明之液體組合物之一較佳實施例，液體組合物之pH值不低於2.5，更佳地pH值在2.5至6範圍內，甚至更佳在2.5至5範圍內且最佳在2.5至4範圍內，其中pH值在25°C之溫度下測定。pH值可藉由將合適酸添加至已藉由混合組分i)至iv)製備之組合物調節。適合酸係無機酸，諸如硫酸、鹽酸、硝酸、磷酸、矽酸或此等無機酸中之至少兩者之混合物；或有機酸，諸如乙酸、甲酸、苯甲酸、對甲苯磺酸、PSS或此等有機酸中之至少兩者之混合物；或此等無機酸中之至少一者與此等有機酸中之至少一者之混合物。根據本發明之組合物因此除組分i)至iv)以外可包含以下作為另一組份v)

v)至少一種選自由以下組成之群之無機酸：硫酸、鹽酸、硝酸、磷酸、矽酸及此等無機酸中之至少兩者之混合物；至少一種選自由以下組成之群之有機酸：乙酸、甲酸、苯甲酸、對甲苯磺酸、PSS；及此等有機酸中之至少兩者之混合物；此等無機酸中之至少一者與此等有機酸中之至少一者的混合物；或以上所提及之無機或有機酸中之至少一者之至少部分去質子化鹼形式。

根據本發明之液體組合物可進一步包含

vi) 不同於聚噻吩及聚陰離子之至少一種其他聚合物，

其中此至少一種其他聚合物vi)較佳地充當黏合劑。適合黏合劑係選自由以下組成之群：聚乙烯醇、聚乙烯吡咯啉酮、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚丁酸乙烯酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯醯胺、聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙稀醯胺、聚丙烯腈、苯乙烯/丙烯酸酯、乙酸乙烯酯/丙烯酸酯、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、聚丁二烯、聚異戊二烯、聚苯乙烯、聚醚、聚酯、磺化聚酯、聚碳酸酯、聚胺基甲酸酯、聚醯胺、聚醯亞胺、聚砒、三聚氰胺-

甲醛樹脂、環氧樹脂、聚矽氧樹脂、矽烷樹脂、纖維素或此等黏合劑中之至少兩者之混合物。其他有用聚合黏合劑較佳亦為藉由以下程序獲得之彼等黏合劑：將交聯劑，例如三聚氰胺化合物、封端異氰酸酯或官能性矽烷(例如3-縮水甘油氧丙基三烷氧基矽烷、正矽酸四乙酯及正矽酸四乙酯水解產物)，添加至可交聯聚合物，例如聚胺基甲酸酯、聚丙烯酸酯或聚烯烴，及隨後交聯。諸如磺化聚酯之水溶性黏合劑係尤其較佳的。

根據本發明之液體組合物可進一步包含：

vii) 不同於上述組分i)至vi)之至少一種添加劑。

適合之添加劑vii)係例如界面活性物質，例如陰離子界面活性劑，諸如烷基苯磺酸及鹽、鏈烷烴磺酸鹽、醇磺酸鹽、醚磺酸鹽、磺基丁二酸鹽、磷酸酯、烷基醚羧酸或羧酸鹽；陽離子界面活性劑，諸如第四烷基銨鹽；非離子界面活性劑，諸如直鏈醇乙氧基化物、側氧基醇乙氧基化物、烷基苯酚乙氧基化物或烷基聚葡萄糖苷，尤其以商標Dynol®及Zonyl®市售之界面活性劑。亦適用作添加劑的係高沸點化合物，諸如丙二醇、乙二醇、二乙二醇、二甲亞砜(DMSO)、甲基乙醯胺、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯啉酮、N-環己基吡咯烷酮或此等溶劑中之至少兩者之混合物，其中DMSO係最佳的。呈0.1至10 wt.%，較佳0.5至5 wt.-%之量將此等高沸點溶劑添加至根據本發明之液體組合物可導致傳導性之顯著提高。

根據本發明之液體組合物之黏度較佳在10與100 mPa×s之間(在20°C及100 s<sup>-1</sup>之剪切速率下用流變儀量測)。更佳地，黏度在1與10 mPa×s之間，尤其較佳在2與5 mPa×s之間。黏度之調節可例如藉由添加適當流變改質劑作為另一添加劑vii)實現。

此外，較佳的係，若 $V_{t_0}$ 係液體組合物在 $t=0$ 時間點之黏度且若 $V_{t_0+6\text{個月}}$ 係同一組合物在封閉容器中於 $25^\circ\text{C}$ 下儲存6個月之後的黏度，則黏度變化不超過20%，較佳不超過10%且更佳不超過5%，其中黏度變化( $\Delta V$ )計算如下：

$$(\Delta V) = 100 \% \times (|V_{t_0+6\text{個月}} - V_{t_0}|) / V_{t_0}。$$

此外較佳的係，藉助於根據本發明之液體組合物製備之導電層的特徵為以下特性 ( $\alpha 1$ )至( $\alpha 3$ )中之至少一者，較佳在於此等所有特性。

( $\alpha 1$ ) 在 $1 \times 10^2$ 至 $1 \times 10^{10} \Omega/\text{sq}$ 範圍內，較佳在 $1 \times 10^3$ 至 $1 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$ 範圍內之薄層電阻；

( $\alpha 2$ ) 至少98%、較佳地至少98.5%、更佳至少99%且最佳至少99.5%之透射率；

( $\alpha 3$ ) 至少6H、優選地至少7H、更佳至少8H且最佳至少9H之鉛筆硬度。

在此情形下，尤其較佳的係若 $SR_{t_0}$ 、 $T_{t_0}$ 及 $PH_{t_0}$ 係藉由呈 $12 \mu\text{m}$ 濕膜厚度將液體組合物在 $t=0$ 時間點塗覆於基板上接著移除溶劑iii)所製備之導電層的薄層電阻、透射率及鉛筆硬度且若 $SR_{t_0+6\text{個月}}$ 、 $T_{t_0+6\text{個月}}$ 及 $PH_{t_0+6\text{個月}}$ 係藉由呈 $12 \mu\text{m}$ 濕膜厚度將同一組合物在封閉容器中於 $25^\circ\text{C}$ 下儲存6個月之後塗覆於基板上接著移除溶劑iii)所製備之導電層的薄層電阻、透射率及鉛筆硬度，則滿足以下特性(B1)至(B3)中之至少一者，較佳此等所有特性：

( $\beta 1$ ) 薄層電阻變化不超過20%、較佳不超過10%且最佳不超過5%，其中薄層電阻之變化( $\Delta SR$ )計算如下：

$$(\Delta SR) = 100 \% \times (|SR_{t_0+6\text{個月}} - SR_{t_0}|) / SR_{t_0}；$$

( $\beta 2$ ) 透射率變化不超過20%、較佳不超過10%且最佳不超過5%，其

中透射率變化( $\Delta T$ )計算如下：

$$(\Delta T) = 100 \% \times (|T_{t0+6\text{個月}} - T_{t0}|) / T_{t0} ;$$

( $\beta 3$ ) 鉛筆硬度變化不超過20%、較佳不超過10%且最佳不超過5%，其中鉛筆硬度之變化( $\Delta PH$ )計算如下：

$$(\Delta PH) = 100 \% \times (|PH_{t0+6\text{個月}} - PH_{t0}|) / PH_{t0} .$$

藉由用於製備液體組合物之方法對實現上述目的作出貢獻，該方法包含以下方法步驟：

I) 提供包含粒子之第一液體組合物，該等粒子包含聚噻吩與聚陰離子之錯合物，其中第一液體組合物較佳地係含水PEDOT/PSS-分散液；

II) 提供包含五倍子酸或五倍子酸之至少一種衍生物之第二液體組合物，其中第二液體組合物較佳地係鞣酸之乙醇溶液；

III) 使第一液體組合物與第二液體組合物及至少一種正矽酸四烷基酯，較佳地與TEOS混合在一起；

IV) 將混合物之pH值調節至不低於2.5之值，更佳調節至在2.5至6範圍內，甚至更佳在2.5至5範圍內，且最佳在2.5至4範圍內之值，其中pH值在25°C之溫度下測定。

在方法步驟I)中，提供第一液體組合物，其包含粒子，該等粒子包含聚噻吩與聚陰離子之錯合物，其中第一液體組合物較佳地係含水PEDOT/PSS-分散液。此類液體組合物可商購獲得或可藉由在適合溶劑，較佳水中在聚陰離子存在下氧化聚合噻吩單體產生。在方法步驟II)中，提供第二液體組合物，其包含五倍子酸或五倍子酸之至少一種衍生物，其中第二液體組合物較佳地係鞣酸之乙醇溶液。此類液體組合物可僅藉由將五倍子酸或其衍生物溶解或分散於溶劑中，較佳地藉由將鞣酸溶解於乙醇

中製備。在方法步驟III)中，使第一液體組合物與第二液體組合物及至少一種正矽酸四烷基酯，較佳地與TESO混合在一起，其中此等組分之混合可藉助於熟習此項技術者視為適合於將液體與固體組分混合在一起之任何混合裝置實現。在方法步驟IV)中，調節在方法步驟III)中獲得之液體組合物之pH值，其中出於彼目的，可以使用關於根據本發明之液體組合物已提及之任何無機或有機酸(或此等酸之混合物)。

用於上文所述之方法之個別組分的量較佳使得在方法步驟IV)中獲得之液體組合物包含：

i) 聚噻吩與聚陰離子，較佳PEDOT/PSS之錯合物，在各種情況下以液體組合物之總量計，其呈0.001至2.5 wt.-%、更佳0.005至1.0 wt.-%且最佳0.01至0.5 wt.-%之量；

ii) 正矽酸四烷基酯，較佳地TEOS，在各種情況下以液體組合物之總重量計，其呈0.01至15 wt.-%、更佳0.1至10 wt.-%且最佳1至5 wt.-%之量；

iv) 五倍子酸或五倍子酸之至少一種衍生物，較佳地鞣酸，在各種情況下以液體組合物之總重量計，其呈0.0001至5 wt.-%、更佳0.001至2.5 wt.-%且最佳0.01至1 wt.-%之量。

此外，若將含水PEDOT/PSS-分散液提供於方法步驟I)中且將鞣酸之乙醇溶液提供於方法步驟II)中，則較佳以使得在方法步驟IV)中獲得之混合物中，體積比值水:乙醇在1:1至1:25範圍內，較佳在1:2至1:20範圍內且更佳地在1:3至1:10範圍內的相對量混合此等溶液。

亦藉由可藉由上述方法獲得之液體組合物對實現上述目的作出貢獻，其中此類液體組合物之特性較佳與根據本發明之液體組合物之特性一

致。

亦藉由用於製造層狀體之方法對實現上述目的作出貢獻，該方法包含以下方法步驟：

A) 提供基板；

B) 將根據本發明之液體組合物或可藉由根據本發明之方法獲得之液體組合物塗覆於此基板上；

C) 將至少一種溶劑ii)自液體組合物至少部分移除以獲得包含塗佈於基板上之導電層之層狀體。

在方法步驟A)中，首先提供基板，其中基板之性質視採用根據本發明之組合物所針對之預期目的而定。適合基板包括膜，尤其較佳聚合物膜，極其較佳地熱塑性聚合物之聚合物膜或玻璃板。

在方法步驟B)中，隨後將根據本發明之液體組合物或可藉由根據本發明之方法獲得之液體組合物塗覆於基板上，此塗覆有可能藉由已知方法進行，例如藉由旋塗、浸漬、澆注、滴液、噴霧、噴灑、刮刀塗法、塗刷或印刷，例如藉由噴墨、篩檢、凹版印刷、平版印刷或移動印刷，呈例如0.5  $\mu\text{m}$ 至250  $\mu\text{m}$ 之濕膜厚度，較佳呈2  $\mu\text{m}$ 至50  $\mu\text{m}$ 之濕膜厚度。

在方法步驟C)中，隨後自組合物去除至少一些至少一種溶劑iii)以獲得包含塗佈於基板上之導電層，此移除較佳地藉由在塗佈有組合物之基板之20°C至200°C範圍內之溫度下乾燥進行。

亦藉由可藉由上文所述之方法獲得之層狀體對實現上述目的作出貢獻。在此情形下，尤其較佳的係層狀體之導電層之特徵在於以下特性( $\alpha 1$ )至( $\alpha 3$ )中之至少一者，較佳藉由此等所有特性：

( $\alpha 1$ ) 在 $1 \times 10^2$ 至 $1 \times 10^{10}$   $\Omega/\text{sq}$ 範圍內，較佳在 $1 \times 10^3$ 至 $1 \times 10^9$

$\Omega/\text{sq}$ 範圍內之薄層電阻；

( $\alpha 2$ ) 至少98%、較佳地至少98.5%、更佳至少99%且最佳至少99.5%之透射率；

( $\alpha 3$ ) 至少6H、優選地至少7H、更佳至少8H且最佳至少9H之鉛筆硬度。

亦藉由層狀體對實現上述目的作出貢獻，該層狀體包含：

- a) 基板；
- b) 塗佈於該基板上之導電層；

其中該導電層包含：

- i) 包含聚噻吩與聚陰離子之錯合物的粒子，
- ii) 至少一種正矽酸四烷基酯矽烷，及
- iv) 五倍子酸，五倍子酸之至少一種衍生物或其混合物。

較佳的基板係關於用於製造根據本發明之層狀體之方法上文所提及的彼等基板。包含聚噻吩與聚陰離子之錯合物、較佳的正矽酸四烷基酯及五倍子酸之較佳衍生物的較佳粒子係關於根據本發明之液體組合物上文所提及之彼等組分。

較佳地，層狀體之導電層之特徵在於以下特性( $\alpha 1$ )至( $\alpha 3$ )中之至少一者，較佳地在於此等所有特性：

( $\alpha 1$ ) 在 $1 \times 10^2$ 至 $1 \times 10^{10}$   $\Omega/\text{sq}$ 範圍內，較佳在 $1 \times 10^3$ 至 $1 \times 10^9$   $\Omega/\text{sq}$ 範圍內之薄層電阻；

( $\alpha 2$ ) 至少98%、較佳地至少98.5%、更佳至少99%且最佳至少99.5%之透射率；

( $\alpha 3$ ) 至少6H、優選地至少7H、更佳至少8H且最佳至少9H之鉛筆硬

度。

亦藉由使用根據本發明之液體組合物或可藉由用於製造包含基板及塗佈於基板上之導電層之層狀體的根據本發明之方法獲得之液體組合物對實現上述目的作出貢獻。

可用根據本發明之液體組合物製備之層狀體顯著地適用作電子組件，尤其作為導電或抗靜電構件，作為透明加熱件或作為電極。其可有利地為透明的。

此等層狀體可用作電子組件，例如亦用於膜上之電子組件，電子組件之包裝，用於塑料之加工膜及用於塗佈篩網。其可進一步用作例如顯示器中的透明電極，例如作為氧化銦錫電極之取代物，或作為聚合電子裝置中之電性導體。其他可能的用途係感測器、電池、太陽電池、電致變色窗(智能窗)及顯示器以及腐蝕保護。

鑒於用根據本發明之液體組合物或用可藉由根據本發明之方法獲得之液體組合物獲得的塗層之UV穩定性及抗刮擦性，此等液體組合物尤其適用於製造抗靜電塗層或電磁輻射屏蔽。其進一步尤其適用於製備有機發光二極體(OLED)或有機光伏打(OPV)元件中之電洞傳輸層。

現憑藉非限制性實例更詳細地解釋本發明。

測試方法

### 黏度測定

在100 Hz之剪切速率及20°C下用流變儀(具有DG43雙缺口圓柱系統之Haake型RotoVisco 1)測定分散液之黏度。

### 固體含量之測定

藉由重量測定法使用精密天平(Mettler AE 240)測定固體含量。首先

稱重包括蓋之空稱量瓶(重量A)。隨後將3 g欲分析分散液快速填充於瓶中，藉由蓋封閉且再次稱重以測定精確總重量B。隨後將瓶去蓋置於通風櫥中3小時以使揮發性溶劑在室溫下蒸發。在第二步驟中，將瓶置於通風乾燥烘箱(Memmert UNB200)中在100°C下16-17小時。當自烘箱移出樣品瓶時，由於乾燥分散液材料之吸濕性質，立即蓋上玻璃蓋很重要。10-15 min冷卻階段後，再次稱重包括蓋之該瓶以測定重量C。一直重複測定2個樣品。

### 傳導性測定

使用配備有環形探針URS RMH214之高電阻率計量模型Hiresta - UX (型號MCP-HT 800)。在100 V下進行量測。

### 鉛筆硬度

根據ISO 15184藉由在沈積於玻璃板上之整個塗層上滑各種不同硬度之鉛筆進行塗層之鉛筆硬度。藉由眼睛評估塗層上之鉛筆痕跡之可能影響。

### 透射率

在2-通道光譜儀(Lambda900, PerkinElmer)上測定經塗佈襯底之透射率。為排除此處散射光之干擾，在光度計小球(午布力西球(Ulbricht sphere))中量測樣品，由此藉由光偵測器偵測其散射光及透射光。透射率因此理解為意謂塗層及基板之吸收率。首先量測純基板之透射率。厚度為175  $\mu\text{m}$ 之Melinex 506膜用作基板。其後，量測經塗佈基板。記錄在可見光範圍內之透射光譜，該可見光亦即步長為5 nm之320 nm至780 nm。

根據DIN 5033自光譜計算樣品之標準顏色值Y，取10°觀測角及光類型D65作為基礎。自具有塗層之基板之標準顏色值(Y)與無塗層之基板之

標準顏色值 ( $Y_0$ ) 之比率如下計算內透射率：內透射率對應於  $Y/Y_0 \times 100\%$ 。為簡單起見，僅透射率指代以下。

實例

### 實例1(根據本發明)：

將0.1 g 鞣酸溶解於84 g 乙醇中。將12.6 g Clevios P (Heraeus) 放置在250 mL 玻璃燒杯中。PEDOT/PSS 展現粒度  $d_{50} = 28 \text{ nm}$ 。在攪拌下將鞣酸於乙醇中之溶液添加至Clevios P 分散液。將3.1 g 正矽酸四乙酯添加至混合物中。藉由添加不同類型之酸將pH值調節至超過2.8。表1概述結果。在室溫下攪拌混合物5-8小時。

使用線棒將濕膜厚度為12  $\mu\text{m}$  之膜沈積於玻璃上且隨後在120°C 下乾燥5 min。鉛筆硬度及薄層電阻概括於表1中。所有塗層均展現8H之鉛筆硬度及  $4 \times 10^8$  至  $3 \times 10^9 \text{ Ohm/sq}$  之薄層電阻。將分散液之穩定性維持超過5小時。

經塗佈玻璃展示以下光學特性：

有玻璃之透射率： 92 %

無玻璃之透射率： 100 %

濁度： 0.2 %

	乙酸	HNO <sub>3</sub>	HCl	PTS
pH	3.3	2.8	2.9	3.0
鉛筆硬度	8H	8H	8H	8H
薄層電阻 Ohm/sq	$4 \times 10^8$	$3 \times 10^9$	$9.6 \times 10^8$	$2.2 \times 10^9$
穩定性	在5 h之後無粒子	在5 h之後無粒子	在5 h之後無粒子	在5 h之後無粒子

表1：由包含調節pH值之不同酸之根據本發明的分散液製成之塗層之性能。

### 實例2(根據本發明)：

使用線棒將濕膜厚度為12  $\mu\text{m}$ 之膜沈積於玻璃上且隨後在120°C下乾燥5 min。

將實例1中所製備之分散液(用乙酸進行pH值調節)在室溫下儲存30天。使用線棒將濕膜厚度為12  $\mu\text{m}$ 之膜沈積於玻璃上且隨後在120°C下乾燥5 min。

膜展示以下特性：

薄層電阻： $4.0 \times 10^8 \text{ Ohm/sq}$

鉛筆硬度：9H

### 實例3 (比較實例)

將0.1 g鞣酸溶解於84 g乙醇中。將12.6 g Clevios P (Heraeus)放置在250 mL玻璃燒杯中。PEDOT/PSS展現粒度 $d_{50} = 28 \text{ nm}$ 。在攪拌下將鞣酸於乙醇中之溶液添加至Clevios P分散液。將3.1 g正矽酸四乙酯添加至混合物中。藉由不同量及類型之酸將pH值調節至低於2.5。表2概述結果。分散液不穩定超過5小時。

	HNO <sub>3</sub>	HCl	PTS
pH	1.9	1.8	2.1
穩定性	5小時內粒子形成	5小時內粒子形成	5小時內粒子形成

表2：pH < 2.5之分散液之穩定性。

### 比較實例4 (未根據本發明)

將0.1 g鞣酸溶解於84 g乙醇中。將12.6 g Clevios P (Heraeus)放置在250 mL玻璃燒杯中。在攪拌下將鞣酸於乙醇中之溶液添加至Clevios P分散液。藉由HCl將pH值調節至低於3.3。

分散液展示以下特性：

固體含量：1.19 %

pH : < 3.3

使用線棒將濕膜厚度為12  $\mu\text{m}$ 之以上分散液之膜沈積於玻璃上且隨後在120°C下乾燥5 min。所得塗層展現低於3H之鉛筆硬度。

## 【發明申請專利範圍】

### 【第1項】

一種液體組合物，其包含

- i) 包含聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)與聚苯乙烯磺酸之陰離子(PEDOT/PSS)之錯合物的粒子，
- ii) 正矽酸四乙酯(TEOS)，
- iii) 水或水與選自由甲醇、乙醇、正丙醇及異丙醇組成之群之醇的混合物，及
- iv) 五倍子鞣質

其中該液體組合物係分散液，

其中該液體組合物進一步包含：

- v) 至少一種選自由以下組成之群之無機酸：硫酸、鹽酸、硝酸、磷酸、矽酸及此等無機酸中之至少兩者之混合物；至少一種選自由以下組成之群之有機酸：乙酸、甲酸、苯甲酸、對甲苯磺酸、PSS及此等有機酸中之至少兩者之混合物；此等無機酸中之至少一者與此等有機酸中之至少一者的混合物；或以上所提及之無機或有機酸中之任一者之至少部分去質子化鹼形式，且

其中該液體組合物之pH值係於2.5至4範圍內，該pH值係在25°C之溫度下測定。

### 【第2項】

如請求項1之液體組合物，其中由該組合物製備之導電層之特徵在於以下特性( $\alpha 1$ )至( $\alpha 3$ )中之至少一者：

- ( $\alpha 1$ ) 在 $1 \times 10^2$ 至 $1 \times 10^{10} \Omega/\text{sq}$ 範圍內之薄層電阻；

( $\alpha 2$ ) 至少98%之透射率；

( $\alpha 3$ ) 至少6H之鉛筆硬度。

**【第3項】**

如請求項2之液體組合物，其中由該組合物製備之導電層之特徵在於所有該等特性( $\alpha 1$ )至( $\alpha 3$ )。

**【第4項】**

如請求項1或2之液體組合物，其中在該液體組合物中溶劑iii)總量的至少95 wt.-%係基於水或水與選自由甲醇、乙醇、正丙醇及異丙醇組成之羣之醇的混合物。

**【第5項】**

如請求項1或2之液體組合物，其中該五倍子鞣質iv)係鞣酸。

**【第6項】**

一種用於製備層狀體之方法，其包含以下方法步驟：

A) 提供基板；

B) 將如請求項1至5中任一項之液體組合物塗覆至此基板上；

C) 將至少一種溶劑iii)自該液體組合物至少部分移除以獲得包含塗佈於該基板上之導電層之層狀體。

**【第7項】**

一種如請求項1至5中任一項之液體組合物之用途，其用於形成抗靜電塗層或電磁輻射屏蔽或用於製備有機發光二極體(OLED)或有機光伏(organic photovoltaic, OPV)元件中之電洞傳輸層。