



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102648542 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 22

(21) 申请号 201080053397. 0

代理人 吴小瑛 任晓华

(22) 申请日 2010. 09. 24

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

H01L 51/44 (2006. 01)

61/246, 913 2009. 09. 29 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 05. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/050250 2010. 09. 24

(87) PCT申请的公布数据

W02011/041232 EN 2011. 04. 07

(71) 申请人 普莱克斯托尼克斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

申请人 凯姆博奥斯技术公司

(72) 发明人 布赖恩·E·伍德沃斯

谢尔盖·B·利 肖恩·P·威廉姆斯

皮埃尔-马克·阿莱曼德

林普勒·巴蒂亚 喀什·帕克巴兹

(74) 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限

公司 72003

权利要求书 1 页 说明书 27 页

(54) 发明名称

有机电子器件、组合物和方法

(57) 摘要

公开了采用导电纳米线和传导材料(例如共轭聚合物,如磺化的区域规则性聚噻吩)的有机电子器件、组合物和方法,其提供了高的器件性能,例如良好的太阳能电池效率。可以制造要求对物理应力有回弹力的透明导体的器件,同时降低腐蚀问题。

1. 一种器件,其包含:
基板上的多个导电性纳米线,和
设置在所述纳米线上的至少一种组合物,其包含水溶性或水分散性聚噻吩,所述聚噻吩包含(i)至少一个有机取代基,和(ii)至少一个磺酸盐取代基,所述磺酸盐取代基包含与所述聚噻吩骨架直接键合的磺酸盐的硫。
2. 根据权利要求1所述的器件,其中所述器件包含 η 大于约 2% 的 OPV。
3. 根据权利要求1所述的器件,其中所述聚噻吩除磺化之外包含区域规则性为至少约 90% 的规则的头尾偶联的聚(3-取代噻吩)。
4. 根据权利要求1所述的器件,其中所述聚噻吩包含水溶性聚噻吩。
5. 根据权利要求1所述的器件,其中所述聚噻吩包含掺杂的聚噻吩。
6. 根据权利要求1所述的器件,其中所述聚噻吩包含至少一个亚烷基氧化物、烷氧基或烷基取代基。
7. 根据权利要求1所述的器件,其中所述聚噻吩包含特征在于酸值为约 250mg KOH/g 聚合物或更低的聚噻吩。
8. 一种器件,其包含至少一个传导层,所述至少一个传导层包含:
多个导电性纳米线,和
至少一种组合物,其包含水溶性或水分散性区域规则性聚噻吩,所述聚噻吩包含(i)至少一个有机取代基,和(ii)至少一个磺酸盐取代基,所述磺酸盐取代基包含与所述聚噻吩骨架直接键合的磺酸盐的硫。
9. 一种器件,其包括至少一个传导层和至少一个设置在所述传导层上的其它层,
所述至少一个传导层包含多个导电性纳米线,和
所述至少一个其它层,其选自:空穴注入层、空穴传输层、覆盖层或空穴收集层,
其中所述至少一个其它层包含至少一种组合物,所述组合物包含水溶性或水分散性区域规则性聚噻吩,所述聚噻吩包含(i)至少一个有机取代基,和(ii)至少一个磺酸盐取代基,所述磺酸盐取代基包含与所述聚噻吩骨架直接键合的磺酸盐的硫。
10. 根据权利要求9所述的器件,其中所述器件包含 η 大于约 2% 的 OPV。
11. 一种器件,其包含:
第一层,其包含基板上的多个导电性纳米线;和
设置在所述纳米线上的第二层,其包含一种或多种聚合物或共聚物,所述一种或多种聚合物或共聚物包含至少一个杂芳基或至少一个多芳基胺,其中所述杂芳基或多芳基胺任选地通过酮基或氟代亚烷基氧基连接。

有机电子器件、组合物和方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求于 2009 年 9 月 29 日提交的美国临时申请第 61/246,913 号的优先权,在此通过引用将其全文并入。

背景技术

[0003] 对于采用透明导体的有机电子器件,例如有机发光二极管(OLED)、聚合物发光二极管(PLED)、有机光伏器件(OPV)、平板液晶显示器、触摸面板等,需要有改善的材料和材料组合。已经提出基于导电纳米线的透明导体,以解决传统金属氧化物材料(例如铟锡氧化物(ITO))的缺点。但是,透明导体(包括基于纳米线的那些透明导体)可能不会很好地与其它材料一起起作用。

发明内容

[0004] 本文所述的实施方式包括,例如,液体和固体的组合物、器件、制品、制造方法以及组合物、制品和器件的使用方法。

[0005] 一个实施方式提供一种器件,其包含:第一层,其包含基板(substrate)上的多个导电性纳米线;和设置在纳米线上的第二层,其包含一种或多种聚合物或共聚物,所述一种或多种聚合物或共聚物包含(i)至少一个共轭的重复基团,或(ii)至少一个杂芳基,其任选地通过酮基或氟代亚烷基氧基连接。杂芳基的实例是芳基胺,其可以是多芳基胺的一部分。

[0006] 另一实施方式提供一种器件,其包含:基板上的多个导电性纳米线,和设置在纳米线上的组合物,该组合物包含一种或多种共轭聚合物或共聚物,其中所述器件包含 η 大于约 2% 的 OPV。

[0007] 另一实施方式提供一种器件,其包含:基板上的多个导电性纳米线,和设置在纳米线上的至少一种组合物,该组合物包含水溶性或水分散性聚噻吩,该聚噻吩包含(i)至少一个有机取代基和(ii)至少一个磺酸盐取代基,该磺酸盐取代基包含与聚噻吩骨架直接键合的磺酸盐的硫。

[0008] 另一实施方式提供一种器件,其包含:包含多个传导性纳米线和非传导性基质(matrix)的传导层,和设置在所述传导层上的 HTL 层,所述 HTL 层包含一种或多种聚噻吩聚合物或共聚物。

[0009] 另一实施方式提供一种器件,其包含至少一个传导层,所述至少一个传导层包含:多个导电性纳米线,和至少一种包含水溶性或水分散性区域规则性(regioregular)聚噻吩的组合物,所述聚噻吩包含(i)至少一个有机取代基和(ii)至少一个磺酸盐取代基,该磺酸盐取代基包含与聚噻吩骨架直接键合的磺酸盐的硫。

[0010] 另一实施方式提供一种器件,其包含至少一个传导层和至少一个设置在传导层上的其它层,所述至少一个传导层包含多个导电性纳米线,且所述至少一个其它层选自空穴注入层、空穴传输层、覆盖层或空穴收集层,其中所述至少一个其它层包含至少一种包含水

溶性或水分散性区域规则性聚噻吩的组合物,所述聚噻吩包含(i)至少一个有机取代基和(ii)至少一个磺酸盐取代基,该磺酸盐取代基包含与聚噻吩骨架直接键合的磺酸盐的硫。

[0011] 另一实施方式提供一种器件,其包含:第一层,其包含基板上的多个导电性纳米线;和设置在纳米线上的第二层,其包含一种或多种聚合物或共聚物,所述一种或多种聚合物或共聚物包含至少一个杂芳基或至少一个多芳基胺,其中所述杂芳基或多芳基胺任选地通过酮基或氟代亚烷基氧基连接。

[0012] 至少一个实施方式的至少一个优势包括电极的溶液处理。可以避免使用真空。可以避免使用传统的ITO。至少一个实施方式的至少一个额外的优势包括高传导性电极。至少一个实施方式的至少一个优势包括高效的电荷收集和/或注入。至少一个实施方式的至少一个优势包括与高效的电荷收集和/或注入组合的高电极传导性。至少一个实施方式的至少一个优势包括基板和电极的挠性,避免了相对较脆的材料。至少一个实施方式的至少一个优势包括有机电子器件中基于纳米线的电极的优良性能,包括相对较高的效率,特别是对于具有高功率转化效率的有机光伏电池。

具体实施方式

[0013] 引言

[0014] 在此通过引用将2009年9月29日申请的优先权美国临时申请第61/246,913号全文并入,包括工作实施例、权利要求、发明内容、具体描述和所有其它实施方式。

[0015] 在此通过引用将本文引用的所有参考文献全文并入。

[0016] 透明导体可以指高透射率表面或基板上覆盖的导电薄膜。透明导体可以制造成在保持合理光学透明度的同时具有表面传导性。这种表面传导性透明导体可以用作例如平板液晶显示器、触摸面板、电致发光器件、薄膜光伏电池、抗静电层的透明电极,并可以用作电磁波屏蔽层。

[0017] 目前,真空沉积的金属氧化物,例如铟锡氧化物(ITO),是为诸如玻璃和聚合物膜的介电表面提供光学透明度和导电性的工业标准材料。但是,金属氧化物膜可能是易碎的,且很容易在弯曲过程中或在其它物理应力下损坏。它们还可能要求升高的沉积温度和/或高淬火温度,以实现高的传导性水平。它们还可能难以与一些塑料或有机基板粘合。

[0018] 本文描述了在透明导体中使用可以与覆盖(overcoat)材料组合使用的传导性纳米线的实施方式。与传导性纳米线一起使用的覆盖材料可能有电荷收集和注入效率低的问题,导致器件效率低。其它意在提高器件效率的覆盖材料可能对纳米线网络有损害。因此,本文描述的是可以在不牺牲纳米线网络提供的高传导性的同时提供高效的电荷收集和/或注入的优异覆盖材料。

[0019] 传导性纳米线

[0020] 在此通过引用全文并入以下专利文件,包括附图、工作实施例和权利要求:Alden等人2006年10月12日提交的美国临时专利申请第60/851,652号“Nanowires-Based Transparent Conductors (基于纳米线的透明导体)”;Alden等人2007年4月10日提交的美国临时专利申请第60/911,058号“Nanowires-Based Transparent Conductors and Applications Thereof (基于纳米线的透明导体及其应用)”;Allemand等人2006年4月20日提交的美国临时专利申请第60/913,231号“Applications and Methods for

Conductive Films (传导性膜的应用和方法)”;和 Allemand 等人 2007 年 10 月 12 日提交的美国专利申请第 11/871,761 号“Nanowire-Based Transparent Conductors and Applications Thereof (基于纳米线的透明导体及其应用)”。

[0021] 本文所述的某些实施方式涉及基于纳米线的传导层的透明导体。具体地,传导层可以包含金属纳米线的稀疏网络。此外,传导层可以是透明、挠性的,且可以包括至少一个传导性表面。其可以被覆盖或层压在许多种包括挠性和刚性基板在内的基板上。传导层还可以形成复合结构的一部分,该复合结构包含基质材料和纳米线。基质材料通常可以为复合材料赋予某些化学、机械和光学特性。

[0022] 合适的纳米线通常可以具有范围在例如约 10 至约 100,000 的纵横比。术语“纵横比”可以指纳米线的长度与其直径的比,或者对于非球形结构来说,是指长度与横截面周长的比。较大的纵横比对于获得透明传导层来说可以是有利的,因为它们可以在允许线的更低的整体密度以具有高透明度的同时能够更加有效地形成传导性网络。当使用高纵横比的传导性纳米线时,达成传导性网络的纳米线的密度可以足够低以导致于传导性网络基本上是透明的。

[0023] 定义对光的透明度的一种方法是通过其吸收系数。穿过层的光的照度可以定义如下:

$$[0024] \quad I = I_0 \exp(-ax)$$

[0025] 其中 I_0 是在层的第一面上的入射光的照度水平, I 是在层的第二面上存在的照度水平, $\exp(-ax)$ 是透明度因子。在透明度因子中, a 是吸收系数, x 是层的厚度。透明度因子接近于 1 但是小于 1 的层可以被视作基本上透明的。

[0026] 纳米线的纵横比、大小、形状和物理参数的分布可以被选择成提供所需的光学和电学特性。这些线的数目(会提供指定密度的纳米线)可以被选择成提供可接受的导电特性。例如,多个纳米线可以在端子之间延伸,以提供低阻导电通路,而且浓度、纵横比、大小和形状可以被选择成提供基本上透明的导体。

[0027] 术语“端子”可以包括接触垫(contact pads)、导电节点和任何可以被电连接的其它起点和终点。端子之间的距离可以是使得期望的光学特性不是由单个纳米线获得。许多纳米线中的多个可能需要在不同的点彼此连接,以在端子之间提供导电通路。纳米线可以基于期望的光学特性加以选择。然后,提供期望的导电通路和该通路上的整体阻抗的纳米线的数目可以被选择成实现对于端子之间的电传导来说可接受的电学特性。

[0028] 透明层的导电性可以通过例如以下因素控制:a) 单个纳米线的传导性,b) 端子之间纳米线的数目,和 c) 纳米线之间的连接。在某一纳米线浓度(也可称作渗流阈值或电渗流水平)以下,端子之间的传导性可以是零或者接近于零,即,没有或几乎没有提供连续的电流通路,因为纳米线相隔得太远。在该浓度以上,至少可提供一条电流通路。随着提供更多的电流通路,层的整体阻抗将会降低。

[0029] 传导性纳米线包括金属纳米线和其它具有高纵横比(例如,高于 10)的传导性颗粒。非金属纳米线的实例包括,但不限于,碳纳米管(CNT)、金属氧化物纳米管、导电聚合物纤维等。

[0030] 本文所用的“金属纳米线”可以指金属线,包括元素金属(element metal)、金属合金或金属化合物(包括金属氧化物)。金属纳米线的至少一个横截面尺寸可以小于约 500nm,

或小于约 200nm, 或小于约 100nm。如上所述, 金属纳米线的纵横比(长度:直径)可以大于 10, 优选大于 50, 更优选大于 100。合适的金属纳米线可以基于多种金属, 包括但不限于银、金、铜、镍和镀金的银。

[0031] 金属纳米线可以通过本领域已知的方法制备。具体地, 例如, 银纳米线可以通过银盐(例如硝酸银)在多元醇(例如乙二醇)和聚(乙烯基吡咯烷酮)的存在下的溶液相还原原来合成。大小均一的银纳米线的大规模制造可以根据例如以下文献中所述的方法制备: Xia, Y. et al., Chem. Mater., 2002, 14, 4736-4745; 和 Xia, Y. et al., Nanoletters, 2003, 3(7), 955-960。

[0032] 传导层和基板

[0033] 在某些实施方式中, 透明导体包含覆盖在在基板上或以其它方式设置在基板上的传导层。传导层可以包含多个金属纳米线。金属纳米线可以形成传导性网络。

[0034] 在一些实施方式中, 传导层包含包埋在基质中或以其它方式与其混合的多个金属纳米线。

[0035] “基板”或“选择的基板”可以指其上覆盖有或层压有或以其它方式设置有传导层的材料。基板可以是刚性的或挠性的。基板可以是澄清的或不透明的。术语“选择的基板”可以与层压法相关联地使用。合适的刚性基板包括, 例如, 玻璃、聚碳酸酯、丙烯酸树脂等。合适的挠性基板包括, 但不限于: 聚酯(例如, 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚萘二甲酸乙二醇酯)、聚碳酸酯、聚烯烃(例如, 直链、支链和环状聚烯烃)、乙烯类聚合物(例如, 聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚乙烯醇缩乙醛、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯等)、纤维素酯基材(例如, 纤维素三乙酸酯、纤维素乙酸酯)、聚砜例如聚醚砜、聚酰亚胺、硅酮和其它传统的聚合或塑料膜。适当基板的其它实例可见于, 例如, 美国专利第 6, 975, 067 号, 在此通过引用将其全文并入。

[0036] “传导层”或“传导性膜”可以指金属纳米线的网络层, 其提供透明导体的传导介质。当存在基质时, 金属纳米线的网络层和基质的组合也称作“传导层”。由于传导性通过电荷从一个纳米线渗流到另一个纳米线来实现, 所以传导层中可以存在充足的金属纳米线, 以达到电渗流阈值并变得有传导性。传导层的表面传导性可以与其表面电阻率成反比, 所述表面电阻率有时称作薄层电阻, 其可以通过本领域已知的方法测量。

[0037] 类似地, 当存在基质时, 基质可以被填有充足的金属纳米线, 以变得有传导性。本文所用的“阈值负载水平”是指在负载有传导层之后金属纳米线的重量百分比, 在该重量百分比下, 传导层的表面电阻率为不大于约 10^6 欧姆/平方(Ω/sq)。更典型地, 表面电阻率不大于 $10^5 \Omega/\text{sq}$, 不大于 $10^4 \Omega/\text{sq}$, 不大于 $1,000 \Omega/\text{sq}$, 不大于 $500 \Omega/\text{sq}$, 或不大于 $100 \Omega/\text{sq}$ 。阈值负载水平取决于例如以下因素: 纵横比、取向度(alignment degree)、集聚程度和金属纳米线的电阻率。

[0038] 本领域技术人员理解, 基质的机械和光学特性可以通过其中任何颗粒的高度负载而改变或折衷。有利地, 对于包括银纳米线在内的纳米线, 金属纳米线的高纵横比可以在以下的阈值表面负载水平下允许通过基质形成传导性网络: 优选约 $0.05 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 至约 $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, 更优选约 $0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 至约 $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, 更优选约 $0.8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 至约 $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。这些表面负载水平不影响基质的机械或光学特性。这些值可以取决于纳米线的尺寸和空间分散性。有利地, 可以通过调节金属纳米线的负载水平而提供电导率(或表面电阻率)和光学透明度可

调的透明导体。

[0039] “基质”可以指其中分散有或嵌入有金属纳米线的固态材料。纳米线的部分可以从基质材料伸出,以便能够通向传导性网络。基质可以是金属纳米线的宿主(host),并提供传导层的物理形式。基质可以保护金属纳米线免于不利的环境因素,例如腐蚀和磨损。特别地,基质可以显著降低环境中腐蚀性元素例如湿气、痕量的酸、氧、硫等的渗透性。

[0040] 此外,基质可以为传导层提供有利的物理和机械特性。例如,其可以提供对基板的粘附力。而且,与金属氧化物膜不同,包埋有金属纳米线的聚合或有机基质可以是坚固且挠性的。挠性基质使得可以用低成本和高通量方法来制造透明导体。

[0041] 而且,传导层的光学特性可以通过选择适当的基质材料来定制。例如,通过使用具有期望的折射率、组成和厚度的基质可以有效地降低反射损失和不希望有的光泽。

[0042] 通常,基质是光学澄清的材料。如果材料在可见光区(400nm-700nm)内的透光率为至少80%,则该材料可以被视为“光学澄清”或“光学透明”的。在一些实施方式中,本文所述的透明导体的所有的层(包括基板和纳米线网络层)都是光学澄清的。基质的光学透明度可以由以下多个因素确定:包括但不限于,折射率(RI)、厚度、整个厚度上RI的一致性、表面(包括界面)反射和雾度(由表面粗糙度和/或包埋的颗粒造成的散射损失)。

[0043] 在某些实施方式中,基质可以是聚合物,其也称作聚合基质。光学澄清的聚合物是本领域已知的。合适的聚合基质的实例包括,但不限于:丙烯酸类聚合物,例如聚甲基丙烯酸酯(如聚甲基丙烯酸甲酯)、聚丙烯酸酯和聚丙烯腈,聚乙烯醇,聚酯(如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚萘二甲酸乙二醇酯),聚碳酸酯,具有高度芳香性的聚合物,例如酚醛塑料(phenolics)或甲酚-甲醛(Novolacs®),聚苯乙烯、聚乙烯基甲苯、聚乙烯基二甲苯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚硫化物、聚砷、聚亚苯基和聚苯基醚,聚氨酯(PU),环氧树脂,聚烯烃(如聚丙烯、聚甲基戊烯和环状烯烃),丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS),纤维素塑料,硅酮和其它的含硅聚合物(如聚倍半硅氧烷和聚硅烷),聚氯乙烯(PVC),聚乙酸酯,聚降冰片烯,合成橡胶(如EPR、SBR、EPDM)和含氟聚合物(如聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯(TFE)或聚六氟丙烯),氟代烯烃和烃类烯烃的共聚物(例如Lumifion®)和无定形氟碳聚合物或共聚物(例如,Asahi Glass Co.的CYTOP®,或Du Pont的Teflon AF®)。

[0044] 在其它实施方式中,本文所述的聚合基质可以包含部分聚合或部分固化(cured)的聚合物。与完全聚合或完全固化的基质相比,部分固化的基质可以具有较低的交联和/或聚合以及较低的分子量。因此,部分聚合的基质可以在某些条件下进行蚀刻,并且可以使用传统光刻法进行图案化。在适当的聚合条件下,部分固化的基质可以进一步固化,从而进行进一步的交联和聚合,以提供比部分固化的基质具有更高分子量的基质。部分固化的基质可以被蚀刻,然后进行进一步的固化步骤,以提供图案化的且完全固化的透明导体膜。合适的部分固化聚合物的实例包括,但不限于,部分固化的丙烯酸酯、硅酮-环氧树脂、硅氧烷、酚醛清漆、环氧树脂、氨基甲酸酯、倍半硅氧烷或聚酰亚胺。

[0045] 本领域技术人员会认识到,聚合度可以影响部分聚合的基质和/或纳米线可以溶解的蚀刻条件(溶液)。通常,聚合度越高,对基质进行蚀刻越困难。

[0046] 优选地,部分固化的基质具有可接受的物理完整性程度,以保护其中的纳米线。这一点是期望的,因为终端用户可以进行自己的图案化以及随后的固化,以得到最终的透明

导体膜。

[0047] 在某些实施方式中,基质本身可以是传导性的。例如,基质可以是传导性聚合物。传导性聚合物是本领域公知的,例如但不限于:聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)(PEDOT)、聚苯胺、聚噻吩和聚丁二炔。如果需要,可以使用掺杂的材料。

[0048] 在某些实施方式中,可以使用包含区域规则性聚噻吩或磺化聚噻吩或磺化区域规则性聚噻吩的传导性聚合物,以降低在使用例如 PEDOT 的聚合物时可能发生的腐蚀。除腐蚀问题之外, PEDOT 在包括例如 OLED 或 / 和 OPV 的有机电子器件中使用,可能不允许充足的电荷转移发生。例如,在一些实施方式中,可以用 PEDOT 制作有机电子器件,可以试图使用它,但该器件可能不能工作或不能很好地工作。

[0049] 纳米线沉积和透明导体制造

[0050] 在某些实施方式中,由此在此描述了透明导体的制造方法,其包含:在基板上沉积多个金属纳米线,所述金属纳米线被分散在流体中;和通过使流体干燥而在基板上形成金属纳米线网络层。

[0051] 金属纳米线可以如上文所述制备。金属纳米线通常分散在液体中,以促进沉积。应当理解,本文所用的“沉积”和“涂覆”可互换使用。可以使用任何金属纳米线可以在其中形成稳定分散液(也称作“金属纳米线分散液”)的非腐蚀性液体。优选地,金属纳米线分散在水、醇、酮、醚、烃或芳香性溶剂(苯、甲苯、二甲苯等)中。更优选地,液体是挥发性的,其沸点为不高于 200°C,不高于 150°C,或不高于 100°C。

[0052] 此外,金属纳米线分散液可以含有添加剂和粘合剂,以控制粘度、腐蚀性、粘附力和纳米线的分散。合适的添加剂和粘合剂的实例包括,但不限于,羧甲基纤维素(CMC)、2-羟乙基纤维素(HEC)、羟丙基甲基纤维素(HPMC)、甲基纤维素(MC)、聚乙烯醇(PVA)、三丙二醇(TPG)和黄原胶(XG),以及表面活性剂,例如乙氧基化物、烷氧基化物、环氧乙烷和环氧丙烷及其共聚物,磺酸盐(酯)、硫酸盐(酯)、二磺酸盐、磺基丁二酸酯(盐)、磷酸酯和含氟表面活性剂(如 DuPont 的 Zonyl®)。

[0053] 在一个实施例中,纳米线分散液或“墨水”包括,以重量计,0.0025%至 0.1%的表面活性剂(例如,对于 Zonyl® FS0-100,优选范围为 0.0025%至 0.05%)、0.02%至 4%的粘度调节剂(例如,对于 HPMC,优选范围为 0.02%至 0.5%)、94.5%至 99.0%的溶剂和 0.05%至 1.4%的金属纳米线。合适的表面活性剂的代表性实例包括 Zonyl® FSN、Zonyl® RTM、FS0、Zonyl® FSH、Triton(x100, x114, x45)、Dynol(604, 607)、正十二碳烷基 β-D-麦芽糖苷和 Novek。合适的粘度调节剂的实例包括羟丙基甲基纤维素(HPMC)、甲基纤维素、黄原胶、聚乙烯醇、羧甲基纤维素和羟乙基纤维素。合适的溶剂的实例包括水和异丙醇。

[0054] 分散液中的纳米线浓度可以影响或决定例如以下参数:纳米线网络层的厚度、传导性(包括表面传导性)、光学透明度和机械特性。可以调节溶剂的百分比,以提供纳米线在分散液中的期望浓度。然而,在优选的实施方式中,其它成分的相对比例可以保持相同。具体地,表面活性剂与粘度调节剂的比例优选在约 80 至约 0.01 的范围内;粘度调节剂与金属纳米线的比例优选在约 5 至约 0.000625 的范围内;且金属纳米线与表面活性剂的比例优选在约 560 至约 5 的范围内。分散液中成分的比例可以根据所使用的基板和应用方法而更改。纳米线分散液优选的粘度范围可以是约 1 至 100cP。

[0055] 任选地,可以对基板进行预处理,以制备更好地接受随后的纳米线沉积的表面。表

面预处理具有多种功能。例如,它们能够使得沉积均匀的纳米线分散液层。此外,它们可以将纳米线固定化在基板上用于随后的加工步骤。而且,预处理可以与图案化步骤结合进行,以产生纳米线的图案化沉积。预处理包括溶剂或化学洗涤、加热、任选地图案化的中间层沉积,以使纳米线分散液呈现适当的化学或离子状态,以及进一步的表面处理,例如等离子体处理、UV- 臭氧处理或电晕放电。

[0056] 在沉积之后,可以通过蒸发除去液体。蒸发可以通过加热(如焙烧、“淬火”)加速。产生的纳米线网络层可以要求后处理,以使其导电。这种后处理可以是涉及曝露于热、等离子体、电晕放电、UV- 臭氧或压力的处理步骤,如下文所述。

[0057] 在某些实施方式中,由此在此描述了透明导体的制造方法,其包含:在基板上沉积多个金属纳米线,所述金属纳米线分散在流体中;通过使流体干燥而在基板上形成金属纳米线网络层,在金属纳米线网络层上涂覆基质材料,和使基质材料固化,以形成基质。

[0058] “基质材料”是指可以固成本文所定义的基质的材料或材料混合物。“固化”或“进行固化”是指单体或部分单体(少于 150 个单体)聚合和 / 或交联以形成固体聚合基质的过程。合适的聚合条件是本领域公知的,举例来说,包括加热单体、用可见或紫外(UV)光、电子束等辐射单体。此外,去除溶剂的同时造成的聚合物 / 溶剂体系的“固体化”也在“固化”的含义内。

[0059] 可以通过选择单体的起始浓度和交联剂的量来控制固化程度。其可以通过调节例如以下的固化参数加以进一步的操纵:进行聚合的时间和发生聚合的温度等。在某些实施方式中,可以对部分固化的基质进行淬灭,以使固化过程停止。固化或聚合的程度可以通过例如固化聚合物的分子量或指示反应性化学物种的波长下的光学吸收来监控。

[0060] 因此,在某些实施方式中,基质材料包含可以是完全或部分固化的聚合物。光学澄清的聚合物是本领域已知的。

[0061] 在其它实施方式中,基质材料包含预聚物。“预聚物”是指可以聚合和 / 或交联以形成本文所述的聚合基质的单体混合物或低聚物混合物或部分聚合物。就期望的聚合基质而言,选择合适的单体或部分聚合物在本领域技术人员知晓的范围内。

[0062] 在某些实施方式中,预聚物是可光固化的,即,预聚物在曝露于辐射时聚合和 / 或交联。在其它实施方式中,预聚物是可热固化的。

[0063] 图案化和其它处理步骤可以如例如以下文献中所述进行:PCT 公开 WO 2008/046058 (Cambrios),包括例如第 49-59 页和有关的附图和实施例。

[0064] 在优选的实施方式中,基质材料包含碘化的区域规则性聚噻吩。

[0065] 如 Allemand 等人 2007 年 10 月 12 日提交的美国专利申请第 11/871,761 号“Nanowire-Based Transparent Conductors and Applications Thereof (基于纳米线的透明导体及其应用)”中所述,透明导体可以通过例如片材涂覆、湿法涂覆、印刷和层压法制造。

[0066] 另一实施方式包括使用插槽模具(slot die)涂覆。

[0067] 可以使墨水制剂适应于沉积方法,包括使用插槽模具涂覆。例如,可以改变粘度,无论是增加还是降低。

[0068] 与基于纳米线的电极一起使用的空穴传输、注入或收集层

[0069] 在一些实施方式中,基于纳米线的电极涂覆有空穴传输层(HTL)、空穴收集层

(HC1) 或空穴注入层(HIL)。合适的 HTL 的酸性和腐蚀性小于 PEDOT, 与基于纳米线的电极更加相容。在一个实施方式中, 排除 PEDOT 材料。优选的 HTL 包含一种或多种固有导电的聚合物(inherently conductive polymers, ICP)或空穴传输材料(HTM)。这种 HTL 使得具有基于纳米线的电极的器件能够与使用 ITO 电极的器件类似地起作用。除了 HTM 和 / 或 ICP 之外, HTL 还可以包括例如平面化剂(planarizing agent)、表面活性剂、掺杂剂、溶剂等的组分。

[0070] 空穴传输材料

[0071] 空穴传输材料(HTM)是促进相邻层(典型地为电极和发射层, 或者电极和光活性层)之间的空穴传导的传导性或半导电性材料。HTM 可以是基于有机或无机的材料。传统的基于有机的 HTM 的实例包括杂芳基胺化合物和聚合物, 包括芳基胺和 / 或掺杂的芳基胺、芳氧基和有机金属颗粒、络合物部分。芳基胺部分是本领域已知的。参见, 例如, Lim et al., *Organic Letter*, 2006, 8, 21, 4703-4706; Fukase et al., *Polymers for Advanced Technologies*, 13, 601-604 (2002); Shirota, Y. et al., *Chem Rev* 107, 2007, 953-1010; Z. Li and H. Meng, eds., *Organic Light-Emitting Materials and Devices*, CRC Press (Taylor and Francis Group, LLC), Boca Raton (2007) 以及其中的参考文献。芳基胺部分可以各自包含至少一个氮原子和至少一个苯环。作为非限定性的实例, 它们可以包含一个与氮原子键合的苯环; 两个与氮原子键合的苯环; 或三个与氮原子键合的苯环。重复部分可以适应于提供空穴注入和 / 或空穴传输特性。

[0072] 芳基胺的实例包括但不限于三芳基胺, 双三芳基胺, 例如 N, N-二苯基苯胺。芳基胺环可以通过直接的共价键与至少一个其它的芳基环键合, 或者通过包含一个或多个碳原子、一个或多个氧原子或者一个或多个卤原子的基团连接。例如, 连接基团可以是至少一个氟代的亚烷基氧基或酮基。

[0073] 芳基胺和合适的连接基团的实例可见于 Seshadri 等人 2008 年 10 月 27 日提交的美国临时申请 61/108851 (另参见美国公开 No. 2010-0108954) 以及 Seshadri 等人 2008 年 11 月 18 日提交的美国临时申请 61/115877 (另参见 2009 年 11 月 17 日提交的美国申请 12/620, 514), 在此通过引用将其均全文并入。

[0074] ICP: 聚噻吩

[0075] 固有导电的聚合物是由于其共轭骨架结构而在一些条件下表现出高导电性(相对于传统的聚合材料)的有机聚合物。这些材料作为空穴或电子导体的性能在其被掺杂、氧化或还原以形成极化子和 / 或双极化子时得以增加。导电聚合物描述于 *The Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley, 1990 第 298-300 页中, 其包括聚乙炔、聚(对-亚苯基)、聚(对-亚苯基硫化物)、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚亚乙基二氧基噻吩和聚(对-亚苯基亚乙烯基)及其衍生物, 在此通过引用将其全文并入。该参考文献还描述了聚合物的掺合和共聚, 包括嵌段共聚物的形成。

[0076] 聚噻吩和聚噻吩衍生物是一些实施方式中可用的 ICP 的实例。聚噻吩描述于, 例如, Roncali, J., *Chem. Rev.* 1992, 92, 711; Schopf et al., *Polythiophenes: Electrically Conductive Polymers*, Springer: Berlin, 1997。另外, 参见, 例如美国专利第 4, 737, 557 号和第 4, 909, 959 号。

[0077] 区域规则性聚噻吩

[0078] ICP 的实例还包括区域规则性聚噻吩。在此通过引用将 Seshadri 等人 2006 年 7 月 21 日提交的美国临时专利申请第 60/832,095 号“Sulfonation of Conducting Polymers and OLED and Photovoltaic Devices (导电聚合物的磺化和 OLED 和光伏器件)”全文并入,包括附图、工作实施例和权利要求。此外,在此通过引用将 Seshadri 等人 2006 年 9 月 18 日提交的美国临时专利申请第 60/845,172 号“Sulfonation of Conducting Polymers and OLED, Photovoltaic, and ESD Devices (导电聚合物的磺化和 OLED、光伏和 ESD 器件)”全文并入,包括附图、工作实施例和权利要求。在此通过引用将 Seshadri 等人 2007 年 7 月 13 日提交的美国专利申请第 11/826,394 号(美国专利公开 2008/0319207)“Sulfonation of Conducting Polymers and OLED, Photovoltaic, and ESD Devices (导电聚合物的磺化和 OLED、光伏和 ESD 器件)”全文并入,包括附图、工作实施例和权利要求。

[0079] 各术语在本文中进一步说明如下:

[0080] “烷基”可以是例如具有 1 至 20 个碳原子、或 1 至 15 个碳原子、或 1 至 10 个碳原子、或 1 至 5 个碳原子、或 1 至 3 个碳原子的支链和支链单价烷基基团。该术语的实例有例如以下基团:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正戊基、乙基己基、十二碳烷基、异戊基等。

[0081] “任选取代”的基团可以是,例如,可以被另外的官能团取代或未经取代的官能团。例如,当基团未被另外的基团取代时,其可以被称作基团名称,例如,烷基或芳基。当基团被另外的官能团取代时,其可以更笼统地称作取代烷基或取代芳基。

[0082] “取代烷基”可以是例如具有 1 至 3 个、优选 1 至 2 个选自自由烷基、取代烷基、烷氧基、取代烷氧基、芳基、取代芳基、芳氧基、取代芳氧基、羟基组成的组的取代基的烷基。

[0083] “芳基”可以是例如具有单个环(如苯基)或多个稠合的环(如萘基或蒽基)的 6 至 14 个碳原子的单价芳香性碳环基团,所述稠合的环可以是或者不是芳香性的,条件是连接的点在芳香性碳原子处。优选的芳基包括苯基、萘基等。

[0084] “取代芳基”可以是例如具有 1 至 5 个取代基、或任选地 1 至 3 个取代基、或任选地 1 至 2 个取代基的芳基,所述取代基选自自由羟基、烷基、取代烷基、烷氧基、取代烷氧基、烯基、取代烯基、取代芳基、芳氧基、取代芳氧基和磺酸盐(酯)组成的组。

[0085] “烷氧基”可以是例如基团“烷基-O-”,其包括例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、1-乙基己-1-基氧基、十二碳烷氧基、异戊氧基等。

[0086] “取代烷氧基”可以是例如基团“取代烷基-O-”。

[0087] “亚烷基”可以是例如具有 1 至 20 个碳原子、或 1 至 15 个碳原子、或 1 至 10 个碳原子、或 1 至 5 个碳原子、或 1 至 3 个碳原子的支链和支链二价烷基基团。该术语的实例有例如以下基团:亚甲基、亚乙基、亚正丙基、亚异丙基、亚正丁基、亚叔丁基、亚正戊基、乙基亚己基、亚十二碳烷基、亚异戊基等。

[0088] “烯基”可以是例如优选具有 2 至 6 个碳原子、更优选 2 至 4 个碳原子并且具有至少 1 个、优选 1 至 2 个烯基不饱和位点的烯基基团。该基团的实例有乙烯基、烯丙基、丁-3-烯-1-基等。

[0089] “取代烯基”可以是例如具有 1 至 3 个取代基、优选 1 至 2 个取代基的烯基,所述取代基选自自由烷氧基、取代烷氧基、酰基、酰基氨基、酰氧基、氨基、取代氨基、氨基酰基、芳基、取代芳基、芳氧基、取代芳氧基、氰基、卤素、羟基、硝基、羧基、羧基酯、环烷基、取代环烷基、

杂芳基、取代杂芳基、杂环基和取代杂环基组成的组,其条件是在任何羟基取代均不与乙烯基(不饱和)碳原子连接。

[0090] “芳氧基”可以是例如基团芳基 -O-,其包括,例如,苯氧基、萘氧基等。

[0091] “取代芳氧基”可以是例如取代芳基 -O- 基团。

[0092] “亚烷基氧化物”或“亚烷基氧基”或“聚醚”可以是例如基团 $-O-(R^a-O)_n-R^b$,其中 R^a 是亚烷基,且 R^b 是烷基或任选取代的芳基,且 n 是 1 至 6 或 1 至 3 的整数。亚烷基氧化物可以是例如基于诸如环氧乙烷或环氧丙烷的基团的基团。

[0093] 在上述的取代基中,在此无意将通过描述自身具有进一步取代基的取代基(例如,具有取代芳基作为取代基的取代芳基,其本身被取代芳基所取代,等等)达成的聚合物包括在内。在这些情形中,这些取代基的最大数目是三。也就是说,上述说明的每一个可以由例如以下限制加以局限:取代芳基限于 - 取代芳基 -(取代芳基)- 取代芳基。

[0094] 类似地,上述说明无意包括不允许的取代方式(例如,甲基被 5 个氟原子取代,或者烯属或炔属不饱和的 α 位有羟基)。这些不允许的取代方式是本领域公知的。

[0095] 本领域技术人员在实施本文所述的各个实施方式时可以采用以下参考文献。具体地,几篇文献描述了导电聚合物聚噻吩、区域规则性聚噻吩、取代聚噻吩以及由其制备的 OLED、PLED 和 PV 器件,这些可用于实施本发明的一个或多个实施方式。在叙述导电聚合物名称时,名称也可以包括其衍生物。例如,聚噻吩可以包括聚噻吩衍生物。

[0096] 此外,在此通过引用将 Williams 等人 2004 年 9 月 24 日提交的临时专利申请第 60/612,640 号(“Hetero Atomic Regioregular Poly(3-Substitutedthiophenes)for Electroluminescent Devices (用于电致发光器件的杂芳香性区域规则性聚(3-取代噻吩))”)以及 2005 年 9 月 26 日提交的美国常规申请第 11/234,374 号均全文并入,包括对聚合物的说明、附图和权利要求。

[0097] 在此通过引用将 Williams 等人 2004 年 9 月 24 日提交的临时专利申请第 60/612,641 号(“Hetero Atomic Regioregular Poly(3-Substitutedthiophenes)for Photovoltaic Cells(用于光伏电池的杂芳香性区域规则性聚(3-取代噻吩))”)以及 2005 年 9 月 26 日提交的美国常规申请第 11/234,373 号均全文并入,包括对聚合物的说明、附图和权利要求。

[0098] Williams 等人的美国常规申请第 11/350,271 号也可以用于实施本文对于空穴注入和传输层所述的各个实施方式(“Hole Injection/Transport Layer Compositions and Devices (空穴注入 / 传输层组合物和器件)”)。另一可以使用的参考文献是 Williams 等人 2006 年 3 月 16 日提交的 11/376,550, Copolymers of Soluble Polythiophene with Improved Electronic Performance (电性能提高的可溶性聚噻吩的共聚物)。

[0099] 聚噻吩可以是均聚物、共聚物或嵌段共聚物。合成方法、掺杂和聚合物表征,包括具有侧基的区域规则性聚噻吩提供于,例如,McCullough 等人的美国专利申请第 6,602,974 号和 McCullough 等人的美国专利申请第 6,166,172 号,在此通过引用将其均全文并入。其它的描述可见于文章“The Chemistry of Conducting Polythiophenes (导电聚噻吩化学)”, Richard D. McCullough, Adv. Mater. 1998, 10, No. 2, 第 93-116 页以及其中引用的参考文献,在此通过引用将其全文并入。本领域技术人员可以使用的另一参考文献是 Handbook of Conducting Polymers, 第二版 1998, 第 9 章, McCullough 等人,

“Regioregular, Head-to-Tail Coupled Poly(3-alkylthiophene) and its Derivatives (区域规则性头尾偶联聚(3-烷基噻吩)及其衍生物)”, 第 225-258 页, 在此通过引用将其全文并入。该参考文献在第 29 章还说明了“Electroluminescence in Conjugated Polymers (共轭聚合物中的电致发光)”, 第 823-846 页, 在此通过引用将其全文并入。

[0100] 聚合半导体描述于, 例如“Organic Transistor Semiconductors (有机晶体管半导体)”, Katz 等人, Accounts of Chemical Research, vol. 34, no. 5, 2001, 第 359 页, 包括第 365-367 页, 在此通过引用将其全文并入。

[0101] 嵌段共聚物描述于, 例如, Block Copolymers, Overview and Critical Survey, by Noshay and McGrath, Academic Press, 1977。例如, 该教科书描述了 A-B 二嵌段共聚物(第 5 章)、A-B-A 三嵌段共聚物(第 6 章)、和 $-(AB)_n-$ 多嵌段共聚物(第 7 章), 其可以构成一些实施方式中嵌段共聚物类型的基础。

[0102] 其它的嵌段共聚物包括聚噻吩描述于, 例如, Francois et al., Synth. Met. 1995, 69, 463-466, 在此通过引用将其全文并入; Yang et al., Macromolecules 1993, 26, 1188-1190; Widawski et al., Nature (London), vol. 369, 1994 年 6 月 2 日, 387-389; Jenekhe et al., Science, 279, 1998 年 3 月 20 日, 1903-1907; Wang et al., J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 6855-6861; Li et al., Macromolecules 1999, 32, 3034-3044; Hempenius et al., J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 2798-2804。

[0103] 以下文章从第 97 页开始描述了区域规则性体系: “The Chemistry of Conducting Polythiophenes (导电聚噻吩化学)”, Richard D. McCullough, Adv. Mater. 1998, 10, No. 2, 第 93-116 页, 以及其中引用的参考文献。在区域规则性聚合物(包括聚噻吩)中, 区域规则度可以是, 例如约 90% 或者更高, 或者约 95% 或更高, 或者约 98% 或更高, 或者约 99% 或更高。可以使用本领域已知的方法例如 NMR 来测量区域规则度。区域规则度可以以多种方式提高。例如, 其可以由不对称单体例如 3-烷基噻吩的聚合以提供头尾(HT)聚(3-取代)噻吩而提高。另外可选地, 其可以由在单体的两部分之间具有对称平面的单体例如联噻吩的聚合而提高, 上述聚合提供例如区域规则性 HH-TT 和 TT-HH 聚(3-取代噻吩)。

[0104] 具体地, 可以用于使具有侧链的传导性聚合物溶解的取代基包括烷氧基和烷基, 包括例如 C1 至 C25 基团, 以及包括例如氧和氮的杂原子体系。具体地, 可以使用具有至少 3 个碳原子或者至少 5 个碳原子的取代基。可以使用混合的取代基。取代基可以是非极性、极性或非官能性有机取代基。侧基可以称作取代基 R, 其可以是例如烷基、全卤烷基、乙烯基、乙炔基、烷氧基、芳氧基、烯氧基、硫代烷基、硫代芳基、羰基(ketyl)、硫代羰基, 并且任选地可以被氢以外的原子取代。

[0105] 噻吩聚合物可以是具有数目例如大于 3 个的分支的且包含噻吩单元的星形聚合物。噻吩聚合物可以是树枝状分子(dendrimer)。参见例如 Anthopoulos et al., Applied Physics Letters, 82, 26, 2003 年 6 月 30 日, 4824-4826, 以及以下对于树枝状分子的进一步说明。

[0106] 杂环聚合物是特别优选的。特别优选的体系是聚噻吩体系和区域规则性聚噻吩体系。聚合物可以获自 Plextronics, Inc., Pittsburgh, PA, 包括例如基于聚噻吩的聚合物, 例如 Plexcore、Plexcoat 和类似材料。

[0107] 另一实施方式包括相对来说区域不规则性的杂环共轭聚合物。例如, 区域规则度

可以是约 90% 或更低, 或者约 80% 或更低, 或者约 70% 或更低, 或者约 60% 或更低, 或者约 50% 或更低。

[0108] 聚合物的磺化

[0109] 可以对包括前述聚合物的聚合物进行磺化。对于不同的传导性聚合物和杂环型传导性聚合物, 包括具有例如 S、N、Se、Te 和 Si 的杂原子的那些, 磺化路线是本领域已知的。磺化聚噻吩上的基于有机的取代基不受具体限制, 但可以是例如提供溶解功能的基团, 例如烷基或烷氧基。

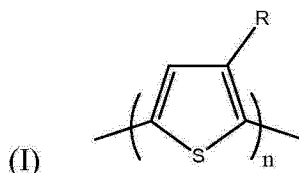
[0110] 包含磺酸盐基团的聚噻吩体系是已知的。例如, 一些实施方式提供了包括水溶性或水分散性区域规则性聚噻吩的组合物, 所述聚噻吩包括 (i) 至少一个有机取代基; 和 (ii) 至少一个包含与聚噻吩骨架直接键合的硫的磺化取代基。

[0111] 对区域规则性聚合物进行磺化时, 聚合物组合物出于本发明的目的仍可称作是区域规则性的。

[0112] 其它的聚合物实施方式

[0113] 此外, 可以进行磺化以在聚合物骨架上生成磺化取代基的聚合物实施方式可以由式 (I) 表示,

[0114]



[0115] 其中 R 可以是任选取代的烷基、任选取代的烷氧基和任选取代的芳氧基。任选取代的取代基的实例包括羟基、苯基和另外的任选取代的烷氧基。烷氧基可以进一步任选地被羟基、苯基或烷氧基取代; 或者

[0116] 其中 R 可以是任选取代的亚烷基氧化物。取代基可以是例如羟基、苯基或烷氧基; 或者

[0117] 其中 R 可以是任选取代的亚乙基氧化物或任选取代的亚丙基氧化物或其它低级亚烷基氧基单元。取代基可以是例如羟基、苯基或烷氧基; 或者

[0118] R 可以是任选取代的亚烷基, 例如亚甲基或亚乙基, 其中取代基可以是例如任选取代的亚烷基氧基, 例如亚乙基氧基或亚丙基氧基; 取代基可以是例如羟基、苯基或烷氧基。

[0119] 此外, (I) 中的取代基 R 可以通过氧原子与噻吩连接成烷氧基或苯氧基, 其中取代基的特征可以分别在于相应的醇或酚。例如, 醇可以是直链或支链的, 且可以具有 C2 至 C20、或 C4 至 C18 或 C6 至 C14 个碳原子。醇可以是例如烷基醇, 或乙二醇, 或丙二醇, 或二乙二醇, 或二丙二醇, 或三丙二醇。其它的实例可以是单乙二醇醚和乙酸酯、二乙二醇醚和乙酸酯、三乙二醇醚和乙酸酯等。可以通过氧原子与噻吩环连接的醇的实例包括己基溶纤剂 (cellosolve)、Dowanol PnB、乙基卡必醇、Dowanol DPnB、苯基卡必醇、丁基溶纤剂、丁基卡必醇、Dowanol DPM、二异丁基甲醇、2-乙基己醇、甲基异丁基甲醇、Dowanol Eph、Dowanol PnP、Dowanol PPh、丙基卡必醇、己基卡必醇、2-乙基己基卡必醇、Dowanol DPnB、Dowanol TPM、甲基卡必醇、Dowanol TPnB。商品名是本领域公知的。参见例如 DOW P- 系列和 E- 系列二醇醚。

[0120] (I) 所示的结构可以作为聚合物单独存在,或者其可以是具有另一链段的嵌段共聚物的一部分。

[0121] 分子量可以是,例如,25-5,000 或 50-1,000 ;

[0122] 在一些实施方式中,可以在 HIL 组合物中使用包含 3,4-二取代聚噻吩和氧化还原掺杂剂的组合物,如 Brown 等人 2008 年 4 月 11 日提交的美国临时申请第 61/044,380 号以及 Seshadri 等人 2009 年 4 月 10 日提交的美国临时申请第 12/422,159 号中所述,在此通过引用将其均全文并入。

[0123] 制剂和掺合

[0124] 对于空穴注入或空穴传输层,可以使用其它组分以有助于提供所需的特性,例如平面化。例如,当与空穴注入组分掺合时,平面化剂会促进诸如 LED 或 PV 器件的器件中空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)或空穴收集层(HCL)的形成。其在用于涂布 HIL 系统的溶剂中也是可溶的。(注意,当在本申请中使用术语“HIL”时,其泛指术语 HIL、HTL 或 HCL 中的任一个,其中特定的器件或器件构造不要求使用特定术语中的一个)。

[0125] 制剂中可以使用一种以上的非传导性聚合物。

[0126] 其它可用于 HIL 组合物中的平面化剂详细描述于以下申请,在此通过引用将其均全文并入。2008 年 10 月 27 日提交的题为“Charge Injection and Transporting Layer Comprising a Conductive Polymer Mixed With a Semiconducting Polymer for Use in Electronic Devices (用于电子器件的包含与半传导性聚合物混合的传导性聚合物的电荷注入和传输层)”的美国临时申请 61/108,844。2008 年 3 月 6 日提交的美国临时申请 61/034,476 和 2009 年 3 月 5 日提交的美国专利申请 12/399,006,其标题均为“Modified Planarizing Agents and Devices (改良的平面化剂和器件)”。2008 年 2 月 29 日提交的美国临时申请 61/032,905 和 2009 年 2 月 27 日提交的美国专利申请 12/395,327,其标题均为“Planarizing Agents and Devices (平面化剂和器件)”。在一些实施方式中,平面化剂和空穴注入组份可以由含有 ICP 链段和非共轭链段的共聚物代表,其组成类似于本文所述的组成。

[0127] 在一些实施方式中,平面化剂还可以是“非易变(non-fugitive)”的小分子,其可溶于涂布溶剂中,但在除去溶剂时不会蒸发。其可以具有烷基、芳基或官能性烷基或芳基特征。

[0128] 除了有利于为 HIL 层提供光滑表面之外,其它组分还可以提供其它有用的功能,例如电阻率控制和透明度控制。平面性可以通过包括 AFM 测量在内的本领域已知的方法来测定。

[0129] 用于分散聚合物的溶剂体系或溶剂可以是水和有机溶剂的混合物,上述有机溶剂包括可与水混溶的溶剂,以及包含氧、碳和氢的溶剂,例如醇或醚醇。可与水混溶的溶剂的其它实例包括醇,例如异丙醇、乙醇和甲醇,以及来自 Dow Chemical 和 Eastman Chemical 的乙二醇和丙二醇。参见例如溶纤剂、卡必醇、丙二醇、甲基卡必醇、丁基溶纤剂、Dowanol PM。在一些实施方式中,水的量可以大于有机溶剂的量。可以使用很多种溶剂的组合,包括非水性溶剂,包括醇和其它极性溶剂。组合物可以包含第一溶剂和不同于第一溶剂的第二溶剂。

[0130] 具体地,可以使用水溶性树脂和水性分散液。水性分散液可以是例如聚(苯乙烯

磺酸) (即 PSS 分散液)、Nafion 分散液 (例如磺化氟代聚合物)、乳胶和聚氨酯分散液。水溶性聚合物的实例包括聚乙烯基吡咯烷酮 (polyvinylpyrrolidinone) 和聚乙烯醇。树脂的其它实例包括纤维素乙酸酯树脂 (CA、CAB、CAP-Eastman)。

[0131] 可以使用表面活性剂, 包括例如离子型和非离子型表面活性剂, 以及聚合物表面活性剂、氟代表表面活性剂和离子型聚合物。

[0132] 树脂和 HIL 墨水可以通过包括例如超声在内的本领域已知的任意方法来分散和/溶解。

[0133] 如果需要, 制剂可以被配制成包括交联剂, 其提供在交联时可溶胀但不溶解的交联结构。

[0134] 任选地, 可以混合另额外的成分, 例如, 第二类型的聚合物。

[0135] 在一些实施方式中, 可以通过旋转浇铸、滴落浇铸、浸涂、喷涂、喷墨、照相凹板式涂覆、刀片刮涂等涂布 HIL 体系。

[0136] 在一些实施方式中, 可以提供厚度为约 10nm 至约 50 μm 的 HIL 膜, 典型的厚度范围在约 50nm 至约 1 μm 的范围。在另一实施方式中, 厚度可以是约 10nm 至约 500nm, 更具体地, 约 10nm 至约 100nm。

[0137] 良好的表面光滑度和界面特性是很重要的。

[0138] 在一个实施方式中, 诸如 HTL、HCL 或 HIL 组合物的组合物不包含 PEDOT 或 PEDOT:PSS。

[0139] 器件

[0140] 在一些实施方式中, 在各种基于有机的电子器件中可以使用涂层电极, 例如, 在多层结构中, 其可以通过例如溶液处理或真空沉积以及印刷和图案化过程或其组合来制备。具体地, 本文所述的实施方式可用于有机电子器件 (例如 OPV 和 OLED) 用的阳极的溶液法沉积。

[0141] 例如, 光伏器件是本领域已知的。该器件可以包含, 例如, 多层结构, 该多层结构包括例如涂层电极; 任选另外的空穴注入或空穴传输层; P/N 本体异质结 (bulk heterojunction) 层; 调节层, 例如 LiF; 和阴极, 例如 Ca、Al 或 Ba。器件可以适应于允许电流密度 vs 电压的测量。可以制成反转 (inverted) 的结构。

[0142] 在 OPV 器件中可以使用许多种光活性层。可以用包含与例如传导性聚合物混合的富勒烯 (fullerene) 衍生物的光活性层制备光伏器件, 例如, 如美国专利第 5, 454, 880 (Univ. Cal.); 6, 812, 399 和 6, 933, 436 号中所述。可以用使用以下美国专利申请中所述的光活性本体异质结来制备光伏器件: 2006 年 6 月 13 日提交的美国临时专利申请 60/812, 961、2007 年 5 月 2 日提交的美国专利申请 11/743, 587 和 2008 年 2 月 29 日提交的美国专利申请 12/040, 776。包括包含茚的衍生物的富勒烯衍生物或者 PCBM 富勒烯衍生物可以用作 n- 型材料。

[0143] 可以使用常用的阴极材料和基板, 以及包封材料。

[0144] 类似地, OLED 器件是本领域已知的。该器件可以包含例如多层结构, 该多层结构包括例如涂层阳极; 任选另外的空穴注入或空穴传输层; 电致发光层, 例如聚合物层; 调节层, 例如 LiF; 和阴极, 例如 Ca、Al 或 Ba。

[0145] 可以使用本领域已知的方法来制造包括例如 OLED 和 OPV 器件在内的器件。可

以使用本领域已知的方法来测量亮度、效率和寿命。OLED 专利包括例如美国专利第 4,356,429 号和第 4,539,507 号(Kodak)。发光的传导性聚合物描述于例如美国专利第 5,247,190 号和第 5,401,827 号(Cambridge Display Technologies)。另外参见 Kraft et al., “Electroluminescent Conjugated Polymers-Seeing Polymers in a New Light(电致发光共轭聚合物-以新的角度观看聚合物)”, Angew. Chem. Int. Ed., 1998, 37, 402-428, 其包括器件结构、物理原理、溶液处理、多层化、掺合和材料合成和制剂,在此通过引用将其全文并入。

[0146] 可以使用本领域已知的和市售的发光体,包括各种传导性聚合物以及有机分子,例如获自 Sumation、Merck Yellow、Merck Blue、American Dye Sources (ADS)、Kodak (如 AlQ3 等)的材料,以及获自 Aldrich (例如 BEHP-PPV)的材料。这些有机电致发光材料的实例包括:

[0147] (i)聚(对-亚苯基亚乙烯基)及其在亚苯基部分上的不同位置处取代的衍生物;

[0148] (ii)聚(对-亚苯基亚乙烯基)及其在亚乙烯基部分上的不同位置处取代的衍生物;

[0149] (i)聚(对-亚苯基亚乙烯基)及其在亚苯基部分上的不同位置处以及在亚乙烯基部分上不同的位置处取代的衍生物;

[0150] (iv)聚(亚芳基亚乙烯基),其中亚芳基可以是例如萘、蒽、亚呋喃基、亚噻吩基、噁二唑等的部分;

[0151] (v)聚(亚芳基亚乙烯基)的衍生物,其中亚芳基可以如以上(iv)中所述,并且额外地在亚芳基上的不同位置处具有取代基;

[0152] (vi)聚(亚芳基亚乙烯基)的衍生物,其中亚芳基可以如以上(iv)中所述,并且额外地在亚乙烯基上的不同位置处具有取代基;

[0153] (vii)聚(亚芳基亚乙烯基)的衍生物,其中亚芳基可以如以上(iv)中所述,并且额外地在亚芳基上的不同位置处具有取代基以及在亚乙烯基上的不同位置处具有取代基;

[0154] (viii)亚芳基亚乙烯基低聚物(例如(iv)、(v)、(vi)和(vii)中的那些)与非共轭低聚物的共聚物;

[0155] (ix)聚对-亚苯基及其在亚苯基部分上的不同位置处取代的衍生物,包括梯形聚合物,例如聚(9,9-二烷基芴)等;

[0156] (x)聚(亚芳基),其中亚芳基可以是例如萘、蒽、亚呋喃基、亚噻吩基、噁二唑等的部分;以及其在亚芳基部分的不同位置处取代的衍生物;

[0157] (xi)低聚亚芳基(例如(x)中的那些)与非共轭低聚物的共聚物;

[0158] (xii)聚喹啉及其衍生物;

[0159] (xii)聚喹啉与在亚苯基上被例如烷基或烷氧基取代以提供溶解性的对-亚苯基的共聚物;

[0160] (xiv)刚性棒状聚合物,例如聚(对-亚苯基-2,6-苯并双噻唑)、聚(对-亚苯基-2,6-苯并双噁唑)、聚(对-亚苯基-2,6-苯并咪唑)及其衍生物。

[0161] 优选的有机发光聚合物包括发绿光、红光、蓝光或白光的 SUMATION 发光聚合物(“LEP”)或其系列、共聚物、衍生物或混合物;SUMATION LEP 可获自 Sumation KK。其它的聚

合物包括可获自 Covion Organic Semiconductors GmbH, Frankfurt, Germany (现由 Merck 所拥有) 的类似于聚螺芬的聚合物。

[0162] 另外可选地, 不使用聚合物, 通过荧光或磷光来发光的有机小分子可以用作有机电致发光层。小分子有机电致发光材料的实例包括: (i) 三(8-羟基喹啉)铝(Alq); (ii) 1,3-双(N,N-二甲基氨基苯基)-1,3,4-噁二唑(OXD-8); (iii)-氧代-双(2-甲基-8-喹啉)铝; (iv)双(2-甲基-8-羟基喹啉)铝; (v)双(羟基苯并喹啉)铍(BeQ. sub. 2); (vi)双(二苯基乙烯基)二亚苯基(DPVBI); 和(vii)芳基胺取代的二苯乙炔基亚芳基(DSA 胺)。

[0163] 这些聚合物和小分子材料是本领域公知的, 且描述于例如授予 VanSlyke 的美国专利第 5,047,687 号; 和 Bredas, J.-L., Silbey, R., eds., *Conjugated Polymers*, Kluwer Academic Press, Dordrecht (1991)。

[0164] 可以使用常见的电极材料和基板, 以及包封材料。

[0165] OLED 测试

[0166] 可以使用本领域已知的方法来测量 OLED 参数。例如, 测量可以在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下进行。

[0167] 电压可以是例如约 2 至约 8, 或者约 3 至约 7, 包括例如约 2 至约 5。

[0168] 亮度可以是例如至少 $250\text{cd}/\text{m}^2$, 或者至少 $500\text{cd}/\text{m}^2$, 或者至少 $750\text{cd}/\text{m}^2$, 或者至少 $1,000\text{cd}/\text{m}^2$ 。

[0169] 效率可以是例如至少 $0.25\text{Cd}/\text{A}$, 或者至少 $0.45\text{Cd}/\text{A}$, 或者至少 $0.60\text{Cd}/\text{A}$, 或者至少 $0.70\text{Cd}/\text{A}$, 或者至少 $1.00\text{Cd}/\text{A}$, 或者至少 $2.5\text{Cd}/\text{A}$, 或者至少 $5.00\text{Cd}/\text{A}$, 或者至少 $7.50\text{Cd}/\text{A}$, 或者至少 $10.00\text{Cd}/\text{A}$ 。

[0170] 寿命可以在 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 下以小时计测量, 并且可以是例如至少 50 小时, 或者至少 100 小时, 或者至少约 900 小时, 或者至少 1,000 小时, 或者至少 1100 小时, 或者至少 2,000 小时, 或者至少 5,000 小时。

[0171] 可以实现亮度、效率和寿命的组合。例如, 亮度可以是至少 $1,000\text{cd}/\text{m}^2$, 效率可以是至少 $1.00\text{Cd}/\text{A}$, 寿命可以是至少 1,000 小时、至少 2,500 小时或者至少 5,000 小时。

[0172] OPV 测试

[0173] 可以使用本领域已知的方法来测量 OPV 参数。

[0174] J_{sc} 值 (mA/cm^2) 可以是例如至少 6, 或者至少 7, 或者至少 8, 或者至少 9, 或者至少 10, 或者至少 11, 或者至少 12。该值可以是例如约 5 至约 12, 或者约 5 至约 15, 或者约 5 至约 20。

[0175] V_{oc} 值 (V) 可以是例如至少约 0.5, 或者至少约 0.6, 或者至少约 0.7, 或者至少约 0.8, 或者至少约 0.9, 或者至少约 1.0, 包括, 例如约 0.5 至约 1.0, 或者约 0.55 至约 0.65。

[0176] FF 值可以是例如约 0.2, 或者至少约 0.3, 或者至少约 0.4, 或者至少约 0.5, 或者至少约 0.6, 或者至少约 0.7, 还包括例如约 0.5 至约 0.8, 或者约 0.5 至约 0.73。

[0177] η (%) 值可以是例如至少约 1%, 或者至少约 2%, 或者至少约 3%, 或者至少约 4%, 或者至少约 5%, 或者至少约 6%, 或者至少约 7%, 包括例如约 1% 至约 8%, 或者约 1% 至约 7%, 或者约 1% 至约 6%, 或者约 1% 至约 5%, 或者约 1% 至约 3.4%, 或者约 2% 至约 3.4%。

[0178] 本文所述的磺化聚合物或其制剂可以被制成可用于制造有机光伏器件用的高性能空穴提取或空穴收集层的墨水。

[0179] 可以配制参比材料,例如授予 Jonas 等人的美国专利第 4,959,430 号中所述的 PEDOT 材料。可以自 H. C. Stark 获得 Baytron 材料。

[0180] 还可以测定电池的降解速率和降解时间。

[0181] 可以制作反向太阳能器件。可以进行辊到辊(Roll-to-roll)处理。可以制备太阳能模块。参见,例如,Sun and Sariciftci,Organic Photovoltaics,2005。

[0182] 使用以下的非限定性工作实施例提供额外的说明。

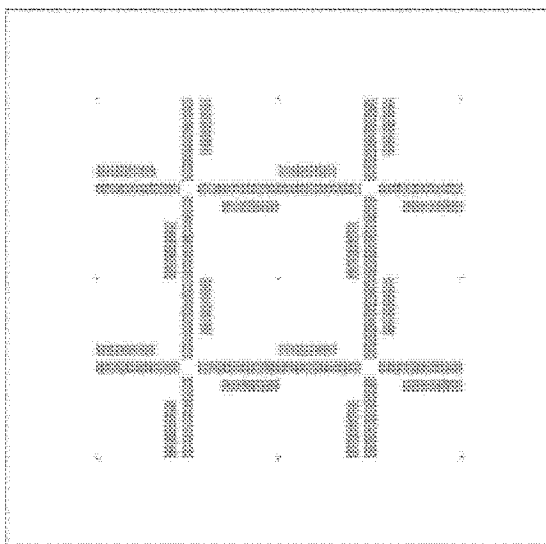
[0183] 工作实施例

[0184] 实施例 1:制备设置在基板上的图案化的银纳米线

[0185] 制备获自 Cambrios Technologies Corporation 的水性涂层溶液,其含有银纳米线、羟丙基甲基纤维素(HPMC)、Triton X-100 和水。使用洁净的由 Coresix Precision Glass Inc. 供应的 Eagle 2000 玻璃来制备涂有银的玻璃基板。玻璃大小为 152.4mm×152.4mm。玻璃使用 UV 臭氧预处理 10 分钟。使用 Headway Research Inc. 的旋涂机 Model#PWW32-PS-CB15PL 来制备基板。使用凹式卡盘(recessed chuck)获得均匀涂层。在以 500rpm 旋转的旋涂器上,将 10ml 涂层溶液分配在玻璃基板上,持续 60 秒。然后将涂层在对流加热炉中在 50℃ 下干燥 2 分钟,在加热板上在 180℃ 下烘焙 90-120 秒。测得涂层的薄层电阻为 15-17 欧姆/sq (通过 Delcom 717B 电导监测器测量),透射率为 95% 透射率,经由 Haze Gard Plus 测量的雾度为 3%。

[0186] 为了对银涂层进行图案化,使用以下操作。使用 AZ Electronic Material 的 AZ® 3330F 产品作为光致抗蚀剂。光致抗蚀剂层在 2000rpm 的旋转速度下在银涂层上旋转 60 秒。光致抗蚀剂在加热板上在 110 下预烘焙 3 分钟。使用膜掩模用以曝露于 220mJ 能量。然后将光致抗蚀剂后烘焙 60 秒。使用 AZ® 300MIF 显影剂 30-60 秒,以使抗蚀材料显影。使用 Transene 铝蚀刻剂 A 型作为用于银纳米线的蚀刻剂。在显影和蚀刻步骤之后进行 DI 水洗涤步骤。使用丙二醇单甲醚(PGME)来剥离光致抗蚀剂。掩模设计:

[0187]



[0188] 实施例 2:用 PLEXCORE OC HIL A 制剂涂覆银纳米线基板

[0189] 用实施例 5 中制备的 HIL 材料涂覆如实施例 1 所述的图案化的银涂层,在银纳米线涂层的顶上产生不均匀的有雾的膜。将 HIL 以 3 重量份:2 重量份甲醇稀释。将该稀释的制剂以 1000rpm 在实施例 1 的图案化的膜上旋涂 30 秒。随后在 50℃ 下进行干燥步骤 5

分钟,并在 160°C 下烘焙 25-30 分钟。这样产生如表面轮廓仪(profilometry)工具所测量的 70-80nm 的涂层。导电涂层和 HIL 顶涂层的合并透射率仅对于膜来说经测量为 86%。

[0190] 实施例 3:制备活性层墨水

[0191] 如美国专利公开 2008/0319207 中所述制备 PLEXCORE P3HT。通过将 542mg 固体加入到 23.5g 1,2-二氯苯中由 P3HT 和富勒烯衍生物制备墨水。将墨水在大约 60°C 下搅拌 2 小时,然后使其冷却。

[0192] 实施例 4:制备磺化聚(3-(甲氧基乙氧基乙氧基)噻吩-2,5-二基)(PLEXCORE MPX)

[0193] 如美国专利公开 2008/0248313A 中所述,制备磺化聚(3-(甲氧基乙氧基乙氧基)噻吩-2,5-二基)的 0.7% 的水性分散液。

[0194] 实施例 5:制备 4 种 HIL 制剂

[0195] (1) 通过将 5.4g 聚(4-乙烯基苯酚)(DuPont 或 Sigma-Aldrich)加入到含有 127.2g 1,2-丙二醇和 110.0g 异丙醇的容器中,制备 pH 3 的 HIL 制剂。搅拌混合物,直至所有固体溶解。在搅拌下向该溶液中加入 1.7g 聚(苯乙烯磺酸酯)18%水溶液(Sigma-Aldrich)。然后在搅拌下滴加 100.8g PLEXCORE MPX 0.7%水溶液。然后加入 4.9g 水,之后加入 0.3g SURFYNOL® 104PA 表面活性剂(2-丙醇中 50wt%,2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇,Air Products),均在搅拌下加入,直至制剂为均相。

[0196] (2) 通过向 pH3 的 HIL 制剂中滴加二甲基乙醇胺(Sigma-Aldrich)直至达到 pH 5 (大约 5 滴),制备 pH 5 的 HIL 制剂。

[0197] (3) 通过将 3.2g 聚(4-乙烯基苯酚)(DuPont 或 Sigma-Aldrich)加入到含有 49.0g 1,2-丙二醇和 39.2g 异丙醇的容器中,制备 PLEXCORE OC HIL A 制剂。搅拌混合物,直至所有固体溶解。在搅拌下向该溶液中加入 0.2g 聚(苯乙烯磺酸酯)18%水溶液(Sigma-Aldrich),然后在搅拌下加入 1.2g 10%水性分散液 NAFION 全氟代树脂(Sigma Aldrich)。在搅拌下滴加 104.5g PLEXCORE MPX 0.7%水溶液。然后加入 2.8g 水,并搅拌制剂直至变为均相。

[0198] (4) 通过将 0.9g 聚(4-乙烯基苯酚)(DuPont 或 Sigma-Aldrich)加入到 17.2g 2-丁氧基乙醇(Sigma-Aldrich)中,制备 PLEXCORE OC HIL B 制剂。搅拌混合物,直至所有固体溶解。在搅拌下向该溶液中加入 9.5g PLEXCORE MPX 0.7%水溶液。然后加入 22.4g 水,搅拌制剂直至变为均相。

[0199] 实施例 6:由 PEDOT/PSS HIL 和肥皂洗涤制成 OPV 器件

[0200] 将实施例 1 的银纳米线基板在 Class 10,000 洁净室中通过在肥皂溶液(Deconox OP 162,Borer,每升去离子水 1 滴)中超声 20 分钟,然后在水中超声 20 分钟,然后在丙酮中超声 20 分钟进行清洁。然后将基板曝露于 UV 和臭氧 10 分钟。

[0201] 清洁之后,通过在 400rpm 下在空气中旋涂 5 秒,然后在 6000rpm 下 1 分钟,将基板用空穴注入层(HIL)涂覆,该空穴注入层包含大约 30nm 厚的聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸酯)(PEDOT/PSS)水分散液(BAYTRON® AI 4083,来自 H. C. Starck)层。然后将涂覆的基板在 175°C 加热板上在氮气气氛中淬火 30 分钟。

[0202] 在干燥箱中,将实施例 3 的活性层墨水在氮气气氛中在 350rpm 下在涂有 HIL 的基板上旋涂 3 分钟。然后将涂覆的基板在 175°C 加热板上在氮气气氛中淬火 30 分钟。淬

火之后,通过首先蒸汽沉积大约 10nm 厚的 Ca 层,然后蒸汽沉积大约 200nm 厚的 Al 层,而将阴极涂覆于活性层的顶上。然后将器件用玻璃盖片包封,将其用可 UV 固化的粘合剂 (EPO-TEK® 0G112-4,来自 Epoxy Technology) 密封,并在 $80\text{mW}/\text{cm}^2$ 的强度下在 UV 辐射下固化 4 分钟。然后将接触垫用异丙醇擦拭,以从电极上除去有机层。

[0203] 每个包封的器件在基板上包含光敏像素,其电极伸出到器件的包封区域外部。每个像素典型的面积为 0.09cm^2 。使用装有 Keithly 2400 光源仪 (source meter) 和 Oriel 300W 太阳模拟器的系统,基于输出强度为 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 的 Xe 灯,使用近似于太阳光谱的 Air Mass 1.5 全光谱过滤器,测量器件的光伏特性。用 NREL-认证的 Si-KG5 硅光电二极管校准灯强度。

[0204] 光源仪提供应用于银纳米线电极的偏置电压,同时铝电极接地。测量所产生的光电流随着施加于每个像素的偏置电压的变化。对于每个器件的四个像素,太阳能电池的功率转换效率被测定为 $\eta = (\text{FF} | J_{\text{sc}} | V_{\text{oc}}) / P_{\text{in}}$,其中 FF 是填充因数, J_{sc} 是短路时的电流密度, V_{oc} 是开路时的光电压, P_{in} 是入射光功率密度,“最佳 η ”是四个像素当中测得的最佳功率。结果总结于表 1。

[0205] 表 1

[0206]

实验和器件编号	J_{sc}	V_{oc} (V)	FF	η (%)	最佳 η
6-1 (对照)*	9.88	0.60	0.54	3.27	3.66
6-2	2.51	0.09	0.25	0.06	0.08
6-3	2.56	0.10	0.25	0.07	0.08
6-4	2.89	0.12	0.26	0.09	0.13
6-5	3.30	0.16	0.26	0.14	0.17

[0207] * 对照器件为玻璃 /ITO/PEDOT/ 活性层 /Ca:Al/ 玻璃

[0208] 实施例 7 :由 PEDOT/PSS HIL 和异丙醇洗涤制成 OPV 器件

[0209] 使用实施例 6 的操作,不同之处在于超声过程中用异丙醇代替肥皂溶液。器件的测试结果总结于表 2。

[0210] 表 2

[0211]

实验和器件编号	J_{sc}	V_{oc} (V)	FF	η (%)	最佳 η
7-1 (对照)*	10.36	0.61	0.58	3.44	3.76
7-2	$6.95\text{E}-04$	0.51	0.23	$8.26\text{E}-05$	$1.02\text{E}-04$
7-3	$7.78\text{E}-04$	0.52	0.23	$9.51\text{E}-05$	$1.33\text{E}-04$

7-4	6.39E-04	0.49	0.24	7.52E-05	1.17E-04
7-5	8.30E-04	0.53	0.23	1.01E-04	1.30E-04
7-6	2.29E-03	0.58	0.24	3.21E-04	3.63E-04

[0212] * 对照器件为玻璃 /ITO/PEDOT/ 活性层 /Ca:Al/ 玻璃

[0213] 实施例 8 :由 pH3 和 pH5 HIL 使用异丙醇垫清洁制成 OPV 器件

[0214] 将涂有 pH 3 和 pH 5HIL 的纳米线基板在 Class 10,000 洁净室中通过用加压、干燥、不含颗粒的氮气吹扫而进行清洁。

[0215] 在干燥箱中,将实施例 3 的活性层墨水在氮气气氛中在 350rpm 下在涂有 HIL 的基板上旋涂 3 分钟。然后将涂覆的基板在 175℃加热板上在氮气气氛中淬火 30 分钟。淬火之后,通过首先蒸汽沉积大约 10nm 厚的 Ca 层,然后蒸汽沉积大约 200nm 厚的 Al 层,而将阴极涂覆于活性层的顶上。然后将器件用玻璃盖片包封,将其用可 UV 固化的粘合剂 (EPO- **TEK**® 0G112-4, 来自 Epoxy Technology) 密封,并在 80mW/cm² 的强度下在 UV 辐射下固化 4 分钟。然后将接触垫用异丙醇擦拭,以从电极上除去有机层。器件的测试结果总结于表 4。

[0216] 表 4

[0217]

实验和器件编号	Jsc	Voc (V)	FF	η (%)	最佳 η
8-1 (对照)*	6.43	0.51	0.54	1.86	2.70
8-2	6.03	0.55	0.55	1.83	1.90
8-3	5.69	0.55	0.58	1.82	1.91
8-4	5.61	0.55	0.55	1.68	1.75
8-5	5.64	0.55	0.55	1.72	1.74

[0218] * 对照器件为玻璃 /ITO/PEDOT/ 活性层 /Ca:Al/ 玻璃

[0219] 实施例 9 :由 pH3 和 pH5 HIL 使用甲苯垫清洁制成 OPV 器件

[0220] 使用实施例 8 的操作,不同之处在除去有机层时用甲苯(无水, Sigma-Aldrich)代替异丙醇,以制备与电极的连接。器件的测试结果总结于表 5。

[0221] 表 5

[0222]

实验和器件编号	Jsc	Voc (V)	FF	η (%)	最佳 η
9-1 (对照)*	10.08	0.61	0.60	3.71	3.77
9-2pH 5	9.84	0.60	0.49	2.87	3.02

9-3pH 5	9.65	0.60	0.46	2.70	2.92
9-4pH 5	9.44	0.55	0.38	1.96	2.10
9-5pH 5	9.36	0.60	0.44	2.46	2.63
9-8pH 3	8.55	0.85	0.51	3.66	3.79
9-9pH 3	8.45	0.85	0.54	3.86	3.92

[0223] * 对照器件为玻璃 /ITO/PEDOT/ 活性层 /Ca:Al/ 玻璃

[0224] 实施例 10 :由 PLEXCORE OC HIL B 使用甲苯垫清洁制成 OPV 器件

[0225] 使用实施例 9 的操作,不同之处在于用实施例 5 的 PLEXCORE OC HIL B 代替 pH 3 和 pH 5 HIL。器件的测试结果总结于表 6。

[0226] 表 6

[0227]

实验和器件编号	Jsc	Voc (V)	FF	η (%)	最佳 η
10-1 (对照)*	9.58	0.61	0.62	3.63	3.69
10-2HIL	9.48	0.60	0.58	3.32	3.37
10-3HIL	9.21	0.60	0.58	3.20	3.28
10-4HIL	9.48	0.60	0.58	3.32	3.46
10-5HIL	9.64	0.61	0.58	3.38	3.48

[0228] * 对照器件为玻璃 /ITO/PEDOT/ 活性层 /Ca:Al/ 玻璃

[0229] 实施例 11 :由 pH5 HIL 和任选的 PLEXCORE OC HIL B 制成 OLED 器件

[0230] 将实施例 2 的涂有 pH 5 的基板在 Class 10,000 洁净室中通过用加压、干燥、不含颗粒的氮气吹扫而进行清洁。

[0231] 将实施例 5 的 PLEXCORE OC HIL B 制剂在一些涂有 pH5 的基板上在 350rpm 下旋涂 5 秒,然后在 600rpm 下旋涂 40 秒。然后将涂有 PLEXCORE OC HIL B 的基板在氮气气氛中在 175°C 下淬火 15 分钟。这样在涂覆的器件上产生大约 60nm 的层。

[0232] 同样在干燥箱中,在洁净的涂有 pH5 的基板或涂有 PLECORE OC HIL B 的基板之上,涂覆中间层。在氮气气氛中将大约 15nm 的中间层在 300rpm 下旋涂 4 秒,然后在 2000rpm 下旋涂 6 秒,然后在 400rpm 下干燥 30 秒。然后在氮气气氛中将涂有中间层的基板在 180°C 下淬火 60 分钟。

[0233] 接下来,同样在干燥箱中,在中间层之上涂覆发射层。在氮气气氛中将大约 58nm 的发射层在 400rpm 下旋涂 4 秒,然后在 5500rpm 下旋涂 6 秒,然后在 400rpm 下干燥 30 秒。然后在氮气气氛中将涂有发射层的基板在 130°C 下淬火 10 分钟。

[0234] 淬火之后,通过首先蒸汽沉积大约 5nm 厚的 Ba 层,然后蒸汽沉积大约 200nm 厚的

A1 层, 而将阴极涂覆于发射层的顶上。然后将器件用吸气器和玻璃盖片包封, 将其用环氧树脂粘合剂(DeIco GmbH) 密封。表 7 总结了构造成的器件。

[0235] 表 7

[0236]

实验和器件编号	层 1	层 2	层 3	层 4	层 5	层 6
11-1	pH5 HIL	(无)	中间层	发射层	Ba	Al
11-2	pH5	(无)	中间层	发射层	Ba	Al
11-3	pH5	Plexcore OC HIL B	中间层	发射层	Ba	Al
11-4	pH5	Plexcore OC HIL B	中间层	发射层	Ba	Al

[0237] 然后在固定的电流密度($30\text{mA}/\text{cm}^2$) 下对器件进行测试。使用光搜索照相机(photoresearch camera) (PR-670) 测量电压、效率和色坐标。器件测试结果总结于表 8。

[0238] 表 8

[0239]

器件	CIEy	Cd/A (效率)	电压(V)
11-1 和 11-2 的平均值	0.22	5.18	9.36
11-3 和 11-4 的平均值	0.23	3.65	8.41

[0240] 额外的工作实施例

[0241] 实施例 12: 使用插槽模具涂布机制备设置在基板上的图案化银纳米线

[0242] 适用于插槽模具涂层法的专用水性涂层溶液由 Cambrios Technologies Corporation 提供。该溶液包括银纳米线、羟丙基甲基纤维素(HPMC)、Triton X-100 和水。使用由 Precision Glass&Optics Inc. 供应的 1.1mm 厚的玻璃(Corning 7059) 制备涂有银的玻璃基板。玻璃大小为 152.2mm×152.2mm。将玻璃首先在 DI 水和洗涤剂 8 (Alconox) 的超声搅动溶液中清洗 15 分钟, 然后通过超声搅动的 DI 水($17.5\text{M}\Omega$) 清洗 15 分钟, 然后在旋转漂洗干燥机 Semitool (Model 280S) 程序 1 中进行漂洗 / 干燥循环。在涂覆纳米线溶液之前, 将清洁的玻璃在 UV 臭氧清洗器(Jelight, Model 144AX) 中预处理 5 分钟。通过插槽模具涂层机 NexTech FAS (Model Advantage II) 使用以下参数将溶液涂覆于玻璃基板上:

[0243] 涂底层(priming) 速率: $60\ \mu\text{L}/\text{s}$ 涂底层时间: 10s

[0244] 涂底层缝隙: $75\ \mu\text{m}$

[0245] 涂层缝隙: $100\ \mu\text{m}$ 分配速率: $70\ \mu\text{L}/\text{s}$

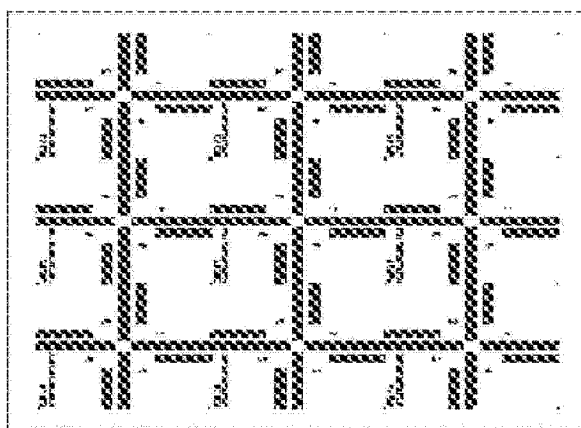
[0246] 模头速度: $10\text{mm}/\text{s}$

[0247] 然后将涂层在对流加热炉中在 50°C 下干燥 2 分钟, 在加热板上在 180°C 下烘焙 90-120 秒。通过手持式 4- 点探针 RCheck+ (Electronic Design to Market, Inc., Model RC 3175) 对涂层进行测量, 测得其薄层电阻为 $7-9\text{ohms}/\text{sq}$, 在 UV-Vis 光谱仪上测量 550nm

下的透射率为 85%。

[0248] 为了对银涂层进行图案化,使用以下操作。使用 AZ Electronic Material 的 AZ® 1512 产品作为光致抗蚀剂。将光致抗蚀剂层在 2,500rpm 的旋转速度下在银涂层上旋转 60 秒。将光致抗蚀剂在装有真空卡盘的加热板上在 95°C 下软烘焙 2 分钟。使用 ABM 掩模对准器(Aligner),通过具有 120mJ 能量剂量的光掩模曝露光致抗蚀剂。使用 AZ® 300MIF 显影剂 60-90 秒,以使光致抗蚀剂材料显影。显影之后,将光致抗蚀剂 AZ® 1512 在同一加热板上在 110°C 硬烘焙。使用 Transene 铝蚀刻剂 A 型作为用于银纳米线的蚀刻剂。显影和蚀刻步骤之后进行 DI 水洗涤步骤。使用丙二醇单甲醚(PGME)剥离光致抗蚀剂。光掩模设计显示如下:

[0249]



[0250] 实施例 13 :由 HIL 和 PV2000 活化层制成的 OPV 器件

[0251] 如实施例 12 所述,沉积 Ag 纳米颗粒透明导体并进行图案化。

[0252] 将图案化的基板曝露于 N₂ 流,以便从表面上除去颗粒。然后通过空气中在 350rpm 下旋涂 3 秒,然后在 1000rpm 下旋涂 30 秒,将每个基板用大约 30nm 厚的 HIL 层(配方如下)涂覆。然后将器件在空气中在 120°C 下在加热板上加热 1 分钟,然后转移至 N₂ 气氛的手套箱,并在 170°C 下在加热板上淬火 15 分钟。HIL 的配方信息显示如下。向 HIL 中加入甲醇,以提高在 Ag 纳米颗粒表面上的润湿性。

[0253]

HIL 系统	组成	配方中的 wt%
HIL	磺化聚合物 *	0.204
	P4VP	0.948
	PSS	0.012
	Nafion	0.036
	水	32.340
	1,2- 丙二醇	14.700

	IPA	11.760
	甲醇	40.000

[0254] * 如美国专利公开 2008/0248313 所述制备磺化聚(3-(甲氧基乙氧基乙氧基)噻吩-2,5-二基)。

[0255] 然后将活性层在 Headway 旋转机上在 N₂ 气氛中在 300rpm 下旋转 3 秒,在 400rpm 下旋转 200 秒,旋涂在 HIL 层的顶上,以得到厚度约 200nm 的所要求的活性层。PV2000 活性层制剂可获自 Plextronics, Inc. (Pittsburgh, PA)。然后将活性层膜在 175°C 下在 N₂ 环境中在加热板上淬火 30 分钟。最后,淬火之后,由约 7×10^{-7} 的基础压力蒸汽沉积阴极。器件的阴极是 Ca (10nm) 和 Al (200nm) 的双层。Ca 和 Al 分别以 0.3A/s 和 4A/s 的速率沉积。然后将器件用具有一个 SAES Dynic 吸气器的中空玻璃(cavity glass)包封,中空玻璃的边缘用 EPO-TEK OG112-4 可 UV 固化胶密封。将包封的器件在 UV 辐射(80mW/cm²)下固化 4 分钟,并测试如下。

[0256] 使用装有 Keithly 2400 光源仪和 Oriel 300W 太阳模拟器的系统,基于输出强度为 100mW/cm² 的 Xe 灯(AM1.5G),测量器件在白光曝露(Air Mass 1.5 全谱过滤器)下的光伏特性。灯强度用 NREL-认证的 Si-KG5 硅光电二极管校准。

[0257] 下表(表 9)总结了具有 ITO 作为 TC 的标准器件相对于具有 Ag 纳米线作为 TC 的器件得到的性能。

[0258] 表 9

[0259]

TC	J _{sc}	V _{oc} (V)	FF	E (%)
ITO	9.70	0.84	0.64	5.23
ITO	9.84	0.84	0.63	5.23
Ag 纳米线	6.94	0.84	0.60	3.48
Ag 纳米线	7.42	0.84	0.66	4.14
Ag 纳米线	6.87	0.84	0.66	3.84

[0260] 最后,美国临时申请 61/246,913 中描述了额外的实施方式 1-57:

[0261] 实施方式 1. 一种器件,其包含:第一层,其包含基板上的多个导电性纳米线;和设置在所述纳米线上的第二层,其包含一种或多种聚合物或共聚物,所述一种或多种聚合物或共聚物包含(i)至少一个共轭的重复基团,或(ii)至少一个杂芳基,所述杂芳基任选地通过酮基或氟代亚烷基氧基连接。

[0262] 实施方式 2. 根据实施方式 1 所述的器件,其中所述共轭的重复基团包含聚噻吩。

[0263] 实施方式 3. 根据实施方式 2 所述的器件,其中所述聚噻吩包含至少一个有机取代基。

[0264] 实施方式 4. 根据实施方式 3 所述的器件,其中所述取代基是亚烷基氧化物、烷氧

基或烷基取代基。

[0265] 实施方式 5. 根据实施方式 4 所述的器件,其中所述聚噻吩是区域规则性聚噻吩。

[0266] 实施方式 6. 根据实施方式 5 所述的器件,其中区域规则度为至少约 90%。

[0267] 实施方式 7. 根据实施方式 2 所述的器件,其中所述聚噻吩包含区域规则度为至少约 90% 的规则的头尾偶联的聚(3-取代噻吩)。

[0268] 实施方式 8. 根据实施方式 2 所述的器件,其中所述聚噻吩包含至少一个磺酸盐取代基,该磺酸盐取代基包含与聚噻吩骨架直接键合的磺酸盐的硫。

[0269] 实施方式 9. 根据实施方式 8 所述的器件,其中所述聚噻吩进一步包含至少一个有机取代基。

[0270] 实施方式 10. 根据实施方式 9 所述的器件,其中所述取代基是亚烷基氧化物、烷氧基或烷基取代基。

[0271] 实施方式 11. 根据实施方式 10 所述的器件,其中所述聚噻吩是区域规则性聚噻吩。

[0272] 实施方式 12. 根据实施方式 11 所述的器件,其中除磺化之外,区域规则度为至少约 90%。

[0273] 实施方式 13. 根据实施方式 12 所述的器件,其中所述聚噻吩包含 3,4-二取代聚噻吩。

[0274] 实施方式 14. 根据实施方式 13 所述的器件,其中所述 3,4-二取代聚噻吩在 3 位和 4 位中的每一个上均包含烷基氧化物、烷氧基或烷基取代基。

[0275] 实施方式 15. 根据实施方式 14 所述的器件,其中所述 3,4-二取代聚噻吩在 3 位和 4 位中的每一个上均包含烷基氧化物。

[0276] 实施方式 16. 根据实施方式 2 所述的器件,其中所述重复基团包含芳基胺。

[0277] 实施方式 17. 根据实施方式 16 所述的器件,其中所述重复基团包含通过至少一个氟代亚烷基氧基连接的芳基胺基团。

[0278] 实施方式 18. 根据实施方式 16 所述的器件,其中所述重复基团包含通过酮基连接的芳基胺基团。

[0279] 实施方式 19. 根据实施方式 2 所述的器件,其中所述聚噻吩包含水溶性聚噻吩。

[0280] 实施方式 20. 根据实施方式 2 所述的器件,其中所述聚噻吩包含掺杂的聚噻吩。

[0281] 实施方式 21. 根据实施方式 2 所述的器件,其中所述聚噻吩包含自掺杂的聚噻吩。

[0282] 实施方式 22. 根据实施方式 2 所述的器件,其中所述聚合物或共聚物包含非区域规则性噻吩重复单元。

[0283] 实施方式 23. 根据实施方式 1 所述的器件,其中所述多个导电纳米线处于电渗流水平或者在电渗流水平之上。

[0284] 实施方式 24. 根据实施方式 1 所述的器件,其中所述多个导电纳米线包含银。

[0285] 实施方式 25. 根据实施方式 1 所述的器件,其中所述器件包含至少两个电极和至少一个发光或光活性层。

[0286] 实施方式 26. 根据实施方式 1 所述的器件,其进一步包含电极,其中使用甲苯清洁所述电极。

[0287] 实施方式 27. 根据实施方式 1 所述的器件,其中所述器件包括 η 大于约 2% 的 OPV。

- [0288] 实施方式 28. 根据实施方式 1 所述的器件,其中所述第一层包含基质材料。
- [0289] 实施方式 29. 根据实施方式 1 所述的器件,其中所述第一层包含非传导性基质材料。
- [0290] 实施方式 30. 根据实施方式 1 所述的器件,其中所述第一层包含传导性基质材料。
- [0291] 实施方式 31. 一种器件,其包含:在基板上的多个导电纳米线,和设置在所述纳米线上的组合物,所述组合物包含一种或多种共轭聚合物或共聚物,其中所述器件包含 η 大于约 2% 的 OPV。
- [0292] 实施方式 32. 根据实施方式 31 所述的器件,其中所述共轭聚合物或共聚物是聚噻吩。
- [0293] 实施方式 33. 根据实施方式 31 所述的器件,其中所述共轭聚合物或共聚物是区域规则性聚噻吩。
- [0294] 实施方式 34. 根据实施方式 31 所述的器件,其中所述共轭聚合物或共聚物是磺化的区域规则性聚噻吩。
- [0295] 实施方式 35. 根据实施方式 31 所述的器件,其中所述纳米线与基质材料混合。
- [0296] 实施方式 36. 根据实施方式 31 所述的器件,其中所述纳米线与传导性基质材料混合。
- [0297] 实施方式 37. 根据实施方式 31 所述的器件,其中所述纳米线与非传导性基质材料混合。
- [0298] 实施方式 38. 一种器件,其包含:在基板上的多个导电纳米线,和至少一种设置在所述纳米线上的组合物,所述组合物包含水溶性或水分散性聚噻吩,所述聚噻吩包含(i)至少一个有机取代基,和(ii)至少一个磺酸盐取代基,所述磺酸盐取代基包含与所述聚噻吩骨架直接键合的磺酸盐的硫。
- [0299] 实施方式 39. 根据实施方式 38 所述的器件,其中所述器件包含 η 大于约 2% 的 OPV。
- [0300] 实施方式 40. 根据实施方式 38 所述的器件,其中所述聚噻吩除磺化之外包含区域规则度为至少约 90% 的规则的头尾偶联的聚(3-取代噻吩)。
- [0301] 实施方式 41. 根据实施方式 38 所述的器件,其中所述聚噻吩包含水溶性聚噻吩。
- [0302] 实施方式 42. 根据实施方式 38 所述的器件,其中所述聚噻吩包含掺杂的聚噻吩。
- [0303] 实施方式 43. 根据实施方式 38 所述的器件,其中所述聚噻吩包含至少一个亚烷基氧化物、烷氧基或烷基取代基。
- [0304] 实施方式 44. 根据实施方式 38 所述的器件,其中所述聚噻吩包含特征在于酸值为约 250mg KOH/g 聚合物或更低的聚噻吩。
- [0305] 实施方式 45. 一种器件,其包括:传导层,其包含多个导电纳米线和非传导性基质;和设置在所述传导层上的 HTL 层,所述 HTL 层包含一种或多种聚噻吩聚合物或共聚物。
- [0306] 实施方式 46. 根据实施方式 45 所述的器件,其中所述器件包含 OPV。
- [0307] 实施方式 47. 根据实施方式 45 所述的器件,其中所述器件包含 η 大于约 2% 的 OPV。
- [0308] 实施方式 48. 根据实施方式 45 所述的器件,其中所述一种或多种聚噻吩聚合物或共聚物包含一种或多种规则性的聚噻吩聚合物或共聚物。

[0309] 实施方式 49. 根据实施方式 45 所述的器件,其中所述一种或多种聚噻吩聚合物或共聚物包含一种或多种规则性的聚噻吩聚合物或共聚物,其包含至少一个与所述聚噻吩骨架直接键合的磺酸盐的硫。

[0310] 实施方式 50. 根据实施方式 45 所述的器件,其中所述 HTL 层是空穴注入层。

[0311] 实施方式 51. 根据实施方式 45 所述的器件,其中所述 HTL 层包含多层。

[0312] 实施方式 52. 根据实施方式 45 所述的器件,其中所述 HTL 层是空穴收集层。

[0313] 实施方式 53. 根据实施方式 45 所述的器件,其进一步包含电极,其中使用甲苯清洁所述电极。

[0314] 实施方式 54. 一种器件,其包含至少一个传导层,所述至少一个传导层包含:多个导电纳米线,和至少一种包含水溶性或水分散性区域规则性聚噻吩的组合物,所述聚噻吩包含:(i)至少一个有机取代基,和(ii)至少一个磺酸盐取代基,所述磺酸盐取代基包含与所述聚噻吩骨架直接键合的磺酸盐的硫。

[0315] 实施方式 55. 一种器件,其包含至少一个传导层和至少一个设置在所述传导层上的其它层,所述至少一个传导层包含多个导电纳米线,且所述至少一个其它层选自:空穴注入层、空穴传输层、覆盖层或空穴收集层,其中所述至少一个其它层包含至少一种包含水溶性或水分散性区域规则性聚噻吩的组合物,所述聚噻吩包含:(i)至少一个有机取代基,和(ii)至少一个磺酸盐取代基,所述磺酸盐取代基包含与所述聚噻吩骨架直接键合的磺酸盐的硫。

[0316] 实施方式 56. 根据实施方式 55 所述的器件,其中所述器件包含 η 大于约 2% 的 OPV。

[0317] 实施方式 57. 一种器件,其包含:第一层,其包含基板上的多个导电纳米线;和设置在所述纳米线上的第二层,其包含一种或多种聚合物或共聚物,所述一种或多种聚合物或共聚物包含至少一个杂芳基或至少一个多芳基胺,其中所述杂芳基或多芳基胺任选地通过酮基或氟代亚烷基氧基连接。