

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96150623

※申請日期：96.12.27

※IPC 分類：H01B 1/12 (2006.01)
C08L 65/00 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

以超純完全氟化酸聚合物製得之導電聚合物組合物

COMPOSITIONS OF ELECTRICALLY CONDUCTING POLYMERS
MADE WITH ULTRA-PURE FULLY-FLUORINATED ACID
POLYMERS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商杜邦股份有限公司

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

代表人：(中文/英文)

馬瑞安 迪 麥克奈海

MECONNAHEY, MIRIAM D.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號

1007 MARKET STREET, WILMINGTON, DELAWARE 19898, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 1 人)

姓名：(中文/英文)

奇翔 許

HSU, CHE-HSIUNG

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2006年12月29日；60/877,882

2. 美國；2007年12月19日；11/960,381

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本揭示內容概言之係關於由超純完全氟化酸聚合物製得之導電聚合物組合物及該等組合物在有機電子裝置中之用途。

本申請案根據35 U.S.C. §119(e)規定，主張2006年12月29日申請的美國臨時申請案第60/877,882號之優先權，其如同完整地敘述般以引用之方式併入本文中。

【先前技術】

有機電子裝置界定一類包括活性層之產品。該等裝置經由電子過程將電能轉化成輻射檢測信號，將輻射轉化成電能，或包括一或多個有機半導體層。

有機發光二極體(OLED)係包含能夠電致發光之有機層的有機電子裝置。OLED可具有以下構造：

陽極/緩衝層/EL材料/陰極

陽極通常係任何透明且具有將電洞注入EL材料之能力的材料，例如銦/錫氧化物(ITO)。陽極視情況支撐於玻璃或塑料基板上。EL材料包括螢光化合物、螢光及磷光金屬錯合物、共軛聚合物及其混合物。陰極通常為任何具有將電子注入EL材料之能力的材料(例如，Ca或Ba)。緩衝層通常為導電聚合物且有助於將來自陽極之電洞注入EL材料層。緩衝層亦可具有有助於裝置性能之其他特性。

業內仍需要具有經改良特性之緩衝材料。

【發明內容】

本發明提供一種導電聚合物組合物，其包含由超純完全氟化酸聚合物製得之導電聚合物。

在另一實施例中，提供由超純完全氟化酸聚合物製得之導電聚合物的水性分散液。

在另一實施例中，提供包含至少一包含新穎導電聚合物組合物之層的電子裝置。

以上概述及以下實施方式僅出於例示及說明之目的而非限制本發明，如隨附申請專利範圍中所定義。

【實施方式】

上文已闡述多個態樣及實施例且其僅出於例示而非限制之目的。閱讀本說明書後，熟習該項技術者應瞭解可存在其他態樣及實施例而不背離本發明範圍。

由以下實施方式及申請專利範圍可明瞭任一或多個實施例之其他特徵及優點。實施方式首先闡述術語之定義及闡釋，隨後導電聚合物、超純完全氟化酸聚合物、利用超純FFAP製備導電聚合物組合物、電子裝置且最後實例。

1. 說明書及申請專利範圍中所用術語之定義及闡釋

在詳細說明下文所述實施例之前，定義或闡釋一些術語。

本文所用術語"揮發性有機化合物"縮寫為VOC且係指任何在25°C下具有大於2托(0.27 kPa)蒸氣壓之有機化合物。在一些實施例中，VOC係低分子量醇及/或醚。

當術語"超純"用於材料時，係指該材料具有小於0.05重量%VOC。

術語"導體"及其變化形式係指具有電子特性之層材料、元件或結構，以便電流流經此層材料、元件或結構而電勢無明顯下降。該術語意欲包括半導體。在一個實施例中，導體將形成電導率至少為 10^{-7} S/公分之層。

術語"導電材料"係指固有或本質上能導電而不需添加碳黑或導電金屬粒子之材料。

術語"緩衝層"或"緩衝材料"係指導電或半導體材料且在有機電子裝置中可具有一或多種功能，其包括(但不限於)平面化下伏層、電荷傳輸及/或電荷注入特性、清除諸如氧或金屬離子等雜質及其他有助於或改良該有機電子裝置性能之態樣。緩衝材料可為聚合物、寡聚物或小分子，且可為溶液、分散液、懸浮液、乳液、膠質混合物或其他組合物形式。

當"電洞傳輸"適用於層、材料、元件或結構時，係指該層、材料、元件或結構有助於正電荷更有效地且以較小電荷損失穿過此層、材料、元件或結構厚度之遷移。本文所用術語"電洞傳輸層"不包含發光層，即使該層可具有一些電洞傳輸特性。

術語"聚合物"意欲指具有至少一種重複單體單元之材料。該術語包括僅具有一類或一種單體單元之均聚物及具有兩種或多種不同單體單元之共聚物，其包括由不同種單體單元所形成之共聚物。

術語"完全氟化酸聚合物"係指具有酸性基團其中所有可用氫皆已由氟代替之聚合物。

術語"酸性基團"係指能夠離子化以將氫離子提供給Brønsted鹼之基團。

該組合物可包含一或多種不同導電聚合物及一或多種不同完全氟化酸聚合物。

當術語"摻雜"適用於導電聚合物時，其意欲指該導電聚合物具有聚合抗衡離子以平衡該導電聚合物上之電荷。

術語"經摻雜導電聚合物"意欲指該導電聚合物及與其締合之聚合抗衡離子。

本文所用術語"包含(comprises、comprising)"、"包括(includes、including)"、"具有(has、having)"或其任何其他變形形式均意欲涵蓋非排他性包含之內容。例如，包含一系列要素之製程、方法、物件或設備未必僅限於該等要素，而是可包括未明確列出的或此製程、方法、物件或設備所固有的其他要素。此外，除非明確說明相反情形，否則，"或"係指包含性"或"且非指排他性"或"。例如，條件A或B可藉由下述任何一個得以滿足：A為真(或存在)且B為假(或不存在)、A為假(或不存在)且B為真(或存在)，以及A與B二者皆為真(或存在)。

同樣，"一(a或an)"之使用係用來闡述本文所述之要素及組份。此僅為方便之目的並提供本發明範圍之廣義描述。除非該描述明顯指其他情形，否則其應理解為包括一個或至少一個且單數形式亦包括複數形式。

對應於元素週期表中各行之族編號使用如CRC *Handbook of Chemistry and Physics*，第81版(2000-2001)中

所見 "New Notation" 慣用法。

除非另有說明，否則本文所用所有技術及科學術語皆具有與熟習本發明所屬技術者通常所瞭解之含義相同的含義。儘管與本文所述方法及材料相類似或等效之方法及材料皆可用於實施或試驗本發明實施例，但下文描述適宜方法及材料。除非引用特定段落，否則所有公開案、專利申請案、專利及本文所提及之其他參考文獻其全部內容皆以引用方式併入本文中。在有衝突的情況下，應對照本發明說明書(包括定義在內)。此外，該等材料、方法及實例僅出於說明之目的而非意欲限制本發明。

對於本文未述及之範圍，已習知諸多關於具體材料、處理方法及電路之細節且可在關於有機發光二極體顯示器、光源、光檢測器、光電伏打及半導體元件技術之教科書及其他來源中找到。

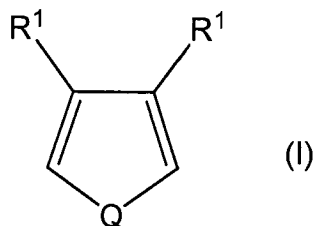
2. 導電聚合物

在一個實施例中，導電聚合物將形成電導率為至少 10^{-7} S/公分之膜。形成導電聚合物之單體稱為"前體單體"。共聚物將具有一個以上的前體單體。

在一個實施例中，導電聚合物係由至少一種選自噻吩、硒吩、碲吩、吡咯、苯胺及多環芳香族之前體單體製得。由該等單體製得之聚合物在本文中分別稱為聚噻吩、聚(硒吩)、聚(碲吩)、聚吡咯、聚苯胺及多環芳香族聚合物。術語"多環芳香族"係指具有一個以上芳香環之化合物。該等環可藉由一或多個鍵連接，或其可稠合在一起。

術語"芳香環"意欲包括雜芳環。"多環雜芳香族"化合物具有至少一個雜芳香環。在一個實施例中，多環芳香族聚合物係聚(噻吩并噻吩)。

在一個實施例中，用於形成該新穎組合物中之導電聚合物所涵蓋的單體包括下式I：



其中：

Q 係選自由 S、Se 及 Te 組成之群；

R¹ 經獨立選擇以便其每次出現時係相同或不同且其係選自氫、烷基、烯基、烷氧基、烷醯基、烷硫基、芳氧基、烷基硫烷基、烷基芳基、芳基烷基、胺基、烷基胺基、二烷基胺基、芳基、烷基亞磺醯基、烷氧基烷基、烷基磺醯基、芳硫基、芳基亞磺醯基、烷氧基羰基、芳基磺醯基、丙烯酸基、磷酸基、膦酸基、鹵素、硝基、氰基、羥基、環氧基、矽烷基、矽氧烷基、醇基、苄基、羧酸根基、醚基、醚羧酸根基、醯胺基磺酸根基、醚磺酸根基、酯磺酸根基及胺基甲酸根基；或兩個 R¹ 基團一起形成構成 3、4、5、6 或 7-員芳香環或脂環族環之伸烷基或伸烯基鏈，該環可視情況包括一或多個

二價氮、硒、碲、硫或氧原子。

本文所用術語"烷基"係指衍生自脂族烴之基團且包括可未經取代或經取代之直鏈、具支鏈及環狀基團。術語"雜烷基"係指其中烷基內一或多個碳原子已由另一原子(例如氮、氧、硫及諸如此類)代替的烷基。術語"伸烷基"係指具有兩個連接點之烷基。

本文所用術語"烯基"係指衍生自具有至少一個碳-碳雙鍵之脂族烴的基團，且包括可未經取代或經取代之直鏈、具支鏈及環狀基團。術語"雜烯基"係指其中烯基中一或多個碳原子已由另一原子(例如氮、氧、硫及諸如此類)代替的烯基。術語"伸烯基"係指具有兩個連接點之烯基。

本文所用下列取代基之術語係指下文所列之式：

"醇基"	$-R^3-OH$
"醯胺基"	$-R^3-C(O)N(R^6)R^6$
"醯胺基磺酸根基"	$-R^3-C(O)N(R^6)R^4-SO_3Z$
"苺基"	$-CH_2-C_6H_5$
"羧酸根基"	$-R^3-C(O)O-Z$ 或 $-R^3-O-C(O)-Z$
"醚基"	$-R^3-(O-R^5)_p-O-R^5$
"醚羧酸根基"	$-R^3-O-R^4-C(O)O-Z$ 或 $-R^3-O-R^4-O-C(O)-Z$
"醚磺酸根基"	$-R^3-O-R^4-SO_3Z$
"酯磺酸根基"	$-R^3-O-C(O)-R^4-SO_3Z$
"磺醯亞胺基"	$-R^3-SO_2-NH-SO_2-R^5$
"胺基甲酸根基"	$-R^3-O-C(O)-N(R^6)_2$

其中所有 "R" 基團每次出現時相同或不同且：

R^3 為單鍵或伸烷基

R^4 為伸烷基

R^5 為烷基

R^6 為氫或烷基

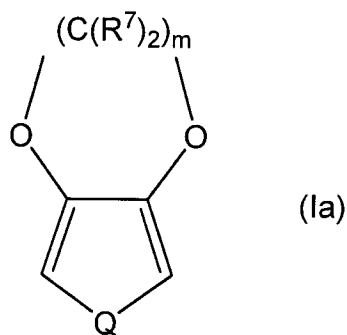
p 為 0 或 1 至 20 之整數

Z 為 H、鹼金屬、鹼土金屬、 $N(R^5)_4$ 或 R^5 。

任何上述基團皆可進一步未經取代或經取代，且任何基團中一或多個氫皆可經 F 取代，其包括全氟化基團。在一個實施例中，烷基及伸烷基具有 1-20 個碳原子。

在一個實施例中，在單體中，兩個 R^1 一起形成 $-O-(CHY)_m-O-$ ，其中 m 為 2 或 3，且 Y 每次出現時相同或不同且其係選自氫、鹵素、烷基、醇基、鹽胺基磺酸根基、苄基、羧酸根基、醚基、醚羧酸根基、醚磺酸根基、酯磺酸根基及胺基甲酸根基，其中該等 Y 基團可部分或完全氟化。在一個實施例中，所有 Y 皆為氫。在一個實施例中，該聚合物為聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩)。在一個實施例中，至少一個 Y 基團不為氫。在一個實施例中，至少一個 Y 基團為至少一個氫經 F 取代之取代基。在一個實施例中，至少一個 Y 基團係經全氟化。

在一個實施例中，該單體具有式 I(a)：



其中：

Q 係選自由 S、Se 及 Te 組成之群；

R^7 每次出現時相同或不同且其係選自氫、烷基、雜烷基、烯基、雜烯基、醇基、鹼胺基磺酸根基、苄基、羧酸根基、醚基、醚羧酸根基、醚磺酸根基、酯磺酸根基及胺基甲酸根基，其中限制條件係至少一個 R^7 不為氫，及

m 為 2 或 3。

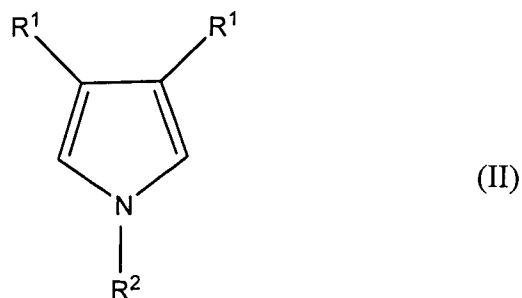
在式 I(a) 之一個實施例中，m 為 2，一個 R^7 為具有大於 5 個碳原子之烷基，且所有其他 R^7 為氫。在式 I(a) 之一個實施例中，至少一個 R^7 基團經氟化。在一個實施例中，至少一個 R^7 基團具有至少一個氟取代基。在一個實施例中， R^7 基團經完全氟化。

在式 I(a) 之一個實施例中，單體稠合脂環族環上之 R^7 取代基賦予該單體在水中之經改良溶解性且有助於在氟化酸聚合物之存在下聚合。

在式 I(a) 之一個實施例中，m 為 2，一個 R^7 為磺酸基-伸丙基-醚基-亞甲基且所有其他 R^7 為氫。在一個實施例中，m 為 2，一個 R^7 為丙基-醚基-伸乙基且所有其他 R^7 為氫。在一個實施例中，m 為 2，一個 R^7 為甲氧基且所有其他 R^7 為氫。

在一個實施例中，一個 R^7 為磺酸基二氟亞甲基酯基亞甲基
($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$)，且所有其他 R^7 為氫。

在一個實施例中，用來形成該新穎組合物中導電聚合物
所涵蓋之吡咯單體包含下式II



其中在式II中：

R^1 經獨立選擇以便其每次出現時相同或不同且其係
選自氫、烷基、烯基、烷氧基、烷酯基、烷硫
基、芳氧基、烷基硫烷基、烷基芳基、芳基烷
基、胺基、烷基胺基、二烷基胺基、芳基、烷基
亞磺基、烷氧基烷基、烷基磺基、芳基、
芳基亞磺基、烷氧基羰基、芳基磺基、丙烯
酸基、磷酸基、膦酸基、鹵素、硝基、氰基、羥
基、環氧基、矽烷基、矽氧烷基、醇基、苄基、
羧酸根基、醚基、酯基磺酸根基、醚羧酸根
基、醚磺酸根基、酯磺酸根基及胺基甲酸根基；
或兩個 R^1 基團可一起形成構成3、4、5、6或7-員
芳香環或脂環族環之伸烷基或伸烯基鏈，該環可
視情況包括一或多個二價氮、硫、硒、碲或氧原
子；及

R^2 獨立經選擇以便其每次出現時相同或不同且其係選自氫、烷基、烯基、芳基、烷醯基、烷基硫烷基、烷基芳基、芳基烷基、胺基、環氧基、矽烷基、矽氧烷基、醇基、苄基、羧酸根基、醚基、醚羧酸根基、醚磺酸根基、酯磺酸根基及胺基甲酸根基。

在一個實施例中， R^1 每次出現時相同或不同且其獨立選自氫、烷基、烯基、烷氧基、環烷基、環烯基、醇基、苄基、羧酸根、醚基、醯胺基磺酸根基、醚羧酸根基、醚磺酸根基、酯磺酸根基、胺基甲酸根基、環氧基、矽烷基、矽氧烷基及經一或多個磺酸基、羧酸基、丙烯酸基、磷酸基、膦酸基、鹵素、硝基、氰基、羥基、環氧基、矽烷基或矽氧烷基部分取代之烷基。

在一個實施例中， R^2 係選自氫、烷基及經一或多個磺酸基、羧酸基、丙烯酸基、磷酸基、膦酸基、鹵素、氰基、羥基、環氧基、矽烷基或矽氧烷基部分取代之烷基。

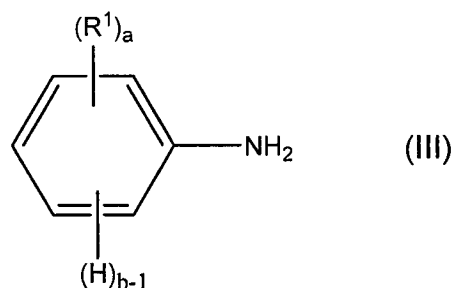
在一個實施例中，該吡咯單體未經取代且 R^1 及 R^2 皆為氫。

在一個實施例中，兩個 R^1 一起形成6-或7-員脂環族環，其進一步經選自以下之基團取代：烷基、雜烷基、醇基、苄基、羧酸根基、醚基、醚羧酸根基、醚磺酸根基、酯磺酸根基及胺基甲酸根基。該等基團可改良單體及所得聚合物之溶解性。在一個實施例中，兩個 R^1 一起形成6-或7-員脂環族環，其進一步經烷基取代。在一個實施例中，兩個

R^1 一起形成6-或7-員脂環族環，其進一步經具有至少1個碳原子之烷基取代。

在一個實施例中，兩個 R^1 一起形成 $-O-(CHY)_m-O-$ ，其中 m 為2或3，且 Y 每次出現時相同或不同且選自氫、烷基、醇基、苄基、羧酸根、鹽胺基磺酸根基、醚基、醚羧酸根基、醚磺酸根基、酯磺酸根基及胺基甲酸根基。在一個實施例中，至少一個 Y 基團不為氫。在一個實施例中，至少一個 Y 基團為至少一個氫經 F 取代之取代基。在一個實施例中，至少一個 Y 基團經全氟化。

在一個實施例中，用來形成該新穎組合物中導電聚合物所涵蓋之苯胺單體包含下式III



其中：

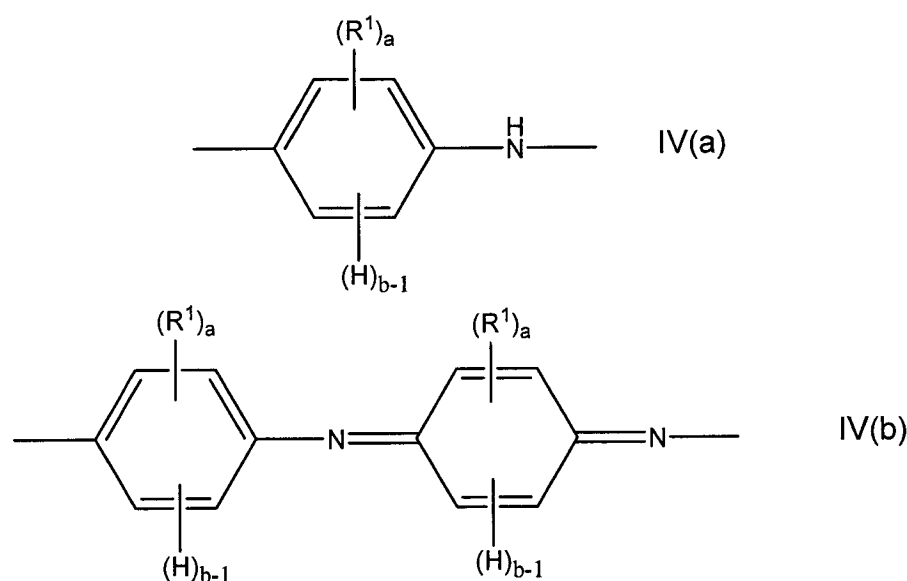
a 為0或1至4之整數；

b 為1至5之整數，其中限制條件係 $a+b=5$ ；及

R^1 獨立經選擇以便其每次出現時相同或不同且其係選自氫、烷基、烯基、烷氧基、烷鹽基、烷硫基、芳氧基、烷基硫烷基、烷基芳基、芳基烷基、胺基、烷基胺基、二烷基胺基、芳基、烷基亞磺鹽基、烷氧基烷基、烷基磺鹽基、芳硫基、芳基亞磺鹽基、烷氧基羰基、芳基磺鹽基、丙烯酸基、磷酸基、膦酸基、鹵素、硝基、氰基、羥基、

環氧基、矽烷基、矽氧烷基、醇基、苄基、羧酸根基、醚基、醚羧酸根基、鹽胺基磺酸根基、醚磺酸根基、酯磺酸根基及胺基甲酸根基；或兩個 R^1 基團可一起形成構成 3、4、5、6 或 7-員芳香環或脂環族環之伸烷基或伸烯基鏈，其中該環可視情況包括一或多個二價氮、硫或氧原子。

當聚合時，該苯胺單體單元可具有以下所示式 IV(a) 或式 IV(b) 或兩式之組合

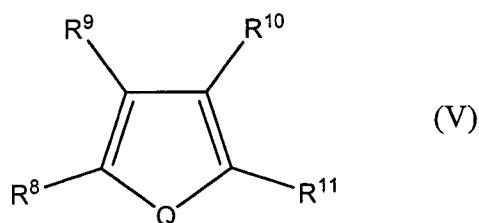


其中 a 、 b 及 R^1 皆如上所定義。

在一個實施例中，該苯胺單體未經取代且 $a=0$ 。

在一個實施例中， a 不為 0 且至少一個 R^1 經氟化。在一個實施例中，至少一個 R^1 全氟化。

在一個實施例中，用來形成新穎組合物中導電聚合物所涵蓋之稠合多環雜芳香族單體具有兩個或更多個稠合芳香環，其中至少一個為雜芳香族。在一個實施例中，該稠合多環雜芳香族單體具有式 V：



其中：

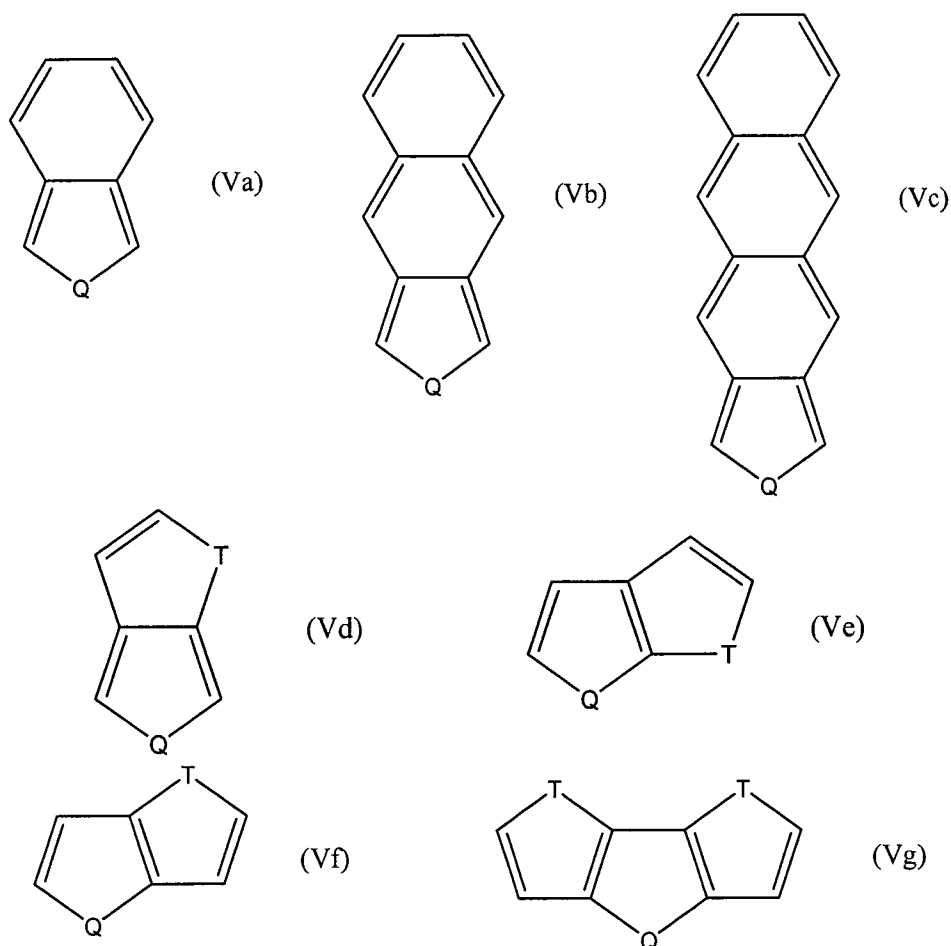
Q 係 S、Se、Te 或 NR^6 ；

R^6 為氫或烷基；

R^8 、 R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 獨立經選擇以便每次出現時相同或不同且選自氫、烷基、烯基、烷氧基、烷醯基、烷硫基、芳氧基、烷基硫烷基、烷基芳基、芳基烷基、胺基、烷基胺基、二烷基胺基、芳基、烷基亞磺醯基、烷氧基烷基、烷基磺醯基、芳硫基、芳基亞磺醯基、烷氧基羰基、芳基磺醯基、丙烯酸基、磷酸基、膦酸基、鹵素、硝基、腈基、氰基、羥基、環氧基、矽烷基、矽氧烷基、醇基、苄基、羧酸根基、醚基、醚羧酸根基、醯胺基磺酸根基、醚磺酸根基、酯磺酸根基及胺基甲酸根基；及

R^8 與 R^9 、 R^9 與 R^{10} 及 R^{10} 與 R^{11} 中至少一者一起形成構成 5 或 6-員芳香環之伸烯基鏈，該環可視情況包括一或多個二價氮、硫、硒、碲或氧原子。

在一個實施例中，該稠合多環雜芳香族單體具有式 V(a)、V(b)、V(c)、V(d)、V(e)、V(f) 及 V(g)：



其中：

Q 係 S、Se、Te 或 NH；及

T 每次出現時可相同或不同且選自 S、 NR^6 、O、 SiR^6_2 、Se、Te 及 PR^6 ；

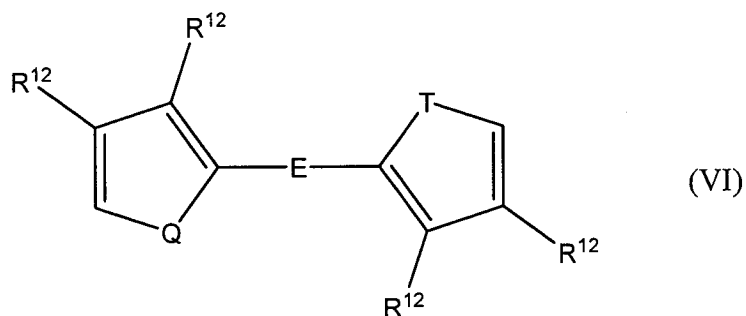
R^6 為氫或烷基。

該等稠合多環雜芳香族單體可進一步經選自下列之基團取代：烷基、雜烷基、醇基、苄基、羧酸根基、醚基、醚羧酸根基、醚磺酸根基、酯磺酸根基及胺基甲酸根基。在一個實施例中，該等取代基經氟化。在一個實施例中，該等取代基完全氟化。

在一個實施例中，該稠合多環雜芳香族單體係噻吩并（噻吩）。該等化合物論述於（例如）Macromolecules, 34,

5746-5747 (2001)及Macromolecules, 35, 7281-7286 (2002)中。在一個實施例中，該噻吩并(噻吩)係選自噻吩并(2,3-b)噻吩、噻吩并(3,2-b)噻吩及噻吩并(3,4-b)噻吩。在一個實施例中，該噻吩并(噻吩)單體進一步經至少一個選自下列之基團取代：烷基、雜烷基、醇基、苄基、羧酸根基、醚基、醚羧酸根基、醚磺酸根基、酯磺酸根基及胺基甲酸根基。在一個實施例中，該等取代基經氟化。在一個實施例中，該等取代基完全經氟化。

在一個實施例中，用來形成該新穎組合物中聚合物所涵蓋之多環雜芳香族單體包含式VI：



其中：

Q 係 S、Se、Te 或 NR^6 ；

T 選自 S、 NR^6 、O、 SiR_2^6 、Se、Te 及 PR^6 ；

E 選自伸烯基、伸芳基及伸雜芳基；

R^6 為氫或烷基；

R^{12} 每次出現時皆可相同或不同且其係選自氫、烷基、烯基、烷氧基、烷鹽基、烷硫基、芳氧基、烷基硫烷基、烷基芳基、芳基烷基、胺基、烷基胺基、二烷基胺基、芳基、烷基亞磺

鹽基、烷氧基烷基、烷基磺鹽基、芳硫基、芳基亞磺鹽基、烷氧基羰基、芳基磺鹽基、丙烯酸基、磷酸基、膦酸基、鹵素、硝基、腈基、氰基、羥基、環氧基、矽烷基、矽氧烷基、醇基、苄基、羧酸根基、醚基、醚羧酸根基、鹽胺基磺酸根基、醚磺酸根基、酯磺酸根基及胺基甲酸根基；或兩個 R^{12} 基團可一起形成構成 3、4、5、6 或 7 員-芳香環或脂環族環之伸烷基或伸烯基鏈，該環可視情況包括一或多個二價氮、硫、硒、碲或氧原子。

在一個實施例中，該導電聚合物係選自由噻吩、吡咯、噻吩并噻吩及其混合物組成之群。

在一個實施例中，導電聚合物係前體單體與至少一第二單體之共聚物。可使用任何類型的第二單體，只要其不會不利地影響共聚物之期望特性即可。在一個實施例中，該第二單體以單體單元之總量計構成不超過 50% 的聚合物。在一個實施例中，該第二單體以單體單元之總量計構成不超過 30% 的聚合物。在一個實施例中，該第二單體以單體單元之總量計構成不超過 10% 的聚合物。

第二單體之例示性類型包括(但不限於)烯基、炔基、伸芳基及伸雜芳基。第二單體之實例包括(但不限於)萸、噁二唑、噻二唑、苯并噻二唑、伸苯基伸乙烯基、伸苯基伸乙炔基、吡啶、二嗪及三嗪，所有該等皆可進一步經取代。

在一個實施例中，該等共聚物係藉由首先形成具有結構A-B-C之中間體前體單體製得，其中A及C代表可相同或不同的前體單體，且B代表第二單體。該A-B-C中間體前體單體可使用標準合成有機技術(例如 Yamamoto、Stille、Grignard複分解反應、Suzuki及Negishi偶合反應)來製備。然後藉由該中間體前體單體單獨或與一或多種額外前體單體氧化聚合形成共聚物。

在一個實施例中，該導電聚合物係兩種或多種前體單體之共聚物。在一個實施例中，該等前體單體係選自噻吩、硒吩、碲吩、吡咯及噻吩并噻吩。

3. 超純完全氟化酸聚合物

該超純完全氟化酸聚合物("FFAP")可為任何完全氟化且具有含酸性質子之酸性基團且VOC含量小於0.05重量%之聚合物。該等酸性基團供應可離子化質子。在一個實施例中，該酸性質子具有小於3之pKa。在一個實施例中，該酸性質子具有小於0之pKa。在一個實施例中，該酸性質子具有小於-5之pKa。該酸性基團可直接連接至該聚合物主幹，或其可連接至聚合物主幹之側鏈。酸性基團之實例包括(但不限於)羧酸基團、磺酸基團、磺鹽亞胺基團、磷酸基團、膦酸基團及其組合。所有該等酸性基團可相同，或該聚合物可具有一種類型以上的酸性基團。在一個實施例中，該等酸性基團係選自由磺酸基團、磺鹽亞胺基團及其組合組成之群。

在一個實施例中，該FFAP係水溶性。在一個實施例

中，該FFAP可分散於水中。

在一個實施例中，該FFAP係有機溶劑可潤濕。術語"有機溶劑可潤濕"係指一種當形成膜時可由有機溶劑潤濕之材料。在一個實施例中，可潤濕材料形成可由苯基己烷潤濕之膜，其中接觸角不超過 40° 。本文所用術語"接觸角"意欲指圖1中所示之角度 Φ 。對於液體介質之液滴而言，角度 Φ 係由表面平面與自液滴外邊緣至表面的線的相交來界定。此外，角度 Φ 係在液滴施加後在表面上到達平衡位置後量測，亦即"靜接觸角"。將有機溶劑可潤濕氟化聚合酸之膜闡述為表面。在一個實施例中，接觸角不超過 35° 。在一個實施例中，接觸角不超過 30° 。已經習知量測接觸角之方法。

適宜聚合物主幹之實例包括(但不限於)聚烯烴、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚醯亞胺、聚醯胺、聚芳醯胺、聚芳基醯胺、聚苯乙烯及其共聚物，所有該等皆完全氟化。

在一個實施例中，該等酸性基團係磺酸基團或磺醯亞胺基團。磺醯亞胺基團具有下式：



其中R係烷基。

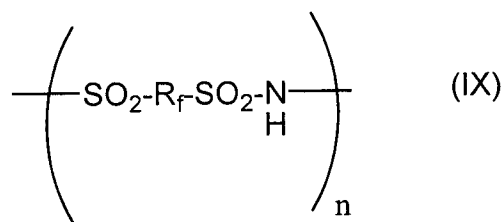
在一個實施例中，該等酸性基團係位於氟化側鏈上。在一個實施例中，該等氟化側鏈係選自烷基、烷氧基、醯胺基、醚基及其組合，所有該等皆完全氟化。

在一個實施例中，該FFAP具有全氟化烯烴主幹以及懸

垂全氟化烷基磺酸根基、全氟化醚磺酸根基、全氟化酯磺酸根基或全氟化醚磺醯亞胺基團。在一個實施例中，該FFAP係具有全氟-醚基-磺酸側鏈之全氟烯烴。在一個實施例中，該聚合物係1,1-二氟乙烯與2-(1,1-二氟-2-(三氟甲基)烯丙氧基)-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸之共聚物。在一個實施例中，該聚合物係乙烯與2-(2-(1,2,2-三氟乙氧基)-1,1,2,3,3,3-六氟丙氧基)-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸之共聚物。該等共聚物可製成相應磺醯氯聚合物且然後可轉化成磺酸形式。

在一個實施例中，該FFAP係氟化及部分磺化聚(伸芳基醚磺)之均聚物或共聚物。該共聚物可為嵌段共聚物。

在一個實施例中，該FFAP係具有式IX之磺醯亞胺聚合物：



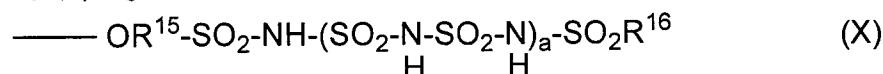
其中：

R_f 選自全氟化伸烷基、全氟化伸雜烷基、全氟化伸芳基及全氟化伸雜芳基，其可經一或多個醚氧取代；及
 n 至少為4。

在式IX之一個實施例中， R_f 為全氟烷基。在一個實施例中， R_f 為全氟丁基。在一個實施例中， R_f 包含醚氧。在一

個實施例中，n大於10。

在一個實施例中，該FFAP包含全氟化聚合物主幹及具有下式X之側鏈：



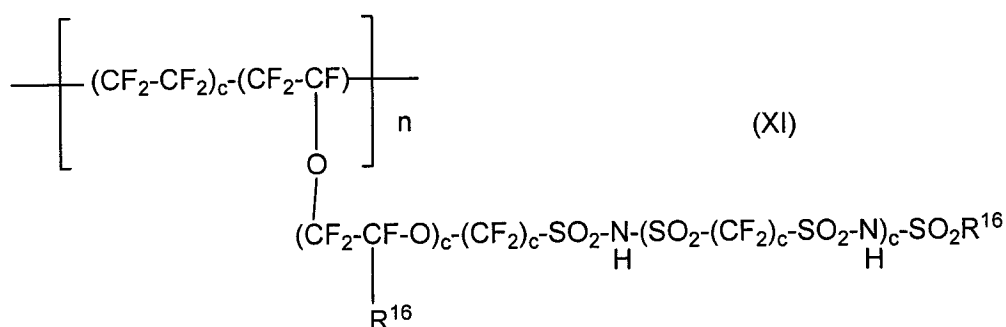
其中：

R¹⁵ 係全氟化伸烷基或全氟化伸雜烷基；

R¹⁶ 係全氟化烷基或全氟化芳基；及

a為0或1至4的整數。

在一個實施例中，該FFAP具有式XI：



其中：

R¹⁶為全氟化烷基或全氟化芳基；

c獨立為0或1至3的整數；及

n至少為4。

FFAP之合成已經闡述於(例如)A. Feiring等人之J. Fluorine Chemistry 2000, 105, 129-135；A. Feiring等人之Macromolecules 2000, 33, 9262-9271；D. D. Desmarteau, J. Fluorine Chem. 1995, 72, 203-208；A. J. Appleby等人之J. Electrochem. Soc. 1993, 140(1), 109-111；及Desmarteau之美國專利第5,463,005號中。

在一個實施例中，該FFAP亦包含衍生自至少一種全氟化乙烯系不飽和化合物之重複單元。該全氟烯烴包含2至20個碳原子。代表性全氟烯烴包括(但不限於)四氟乙烯、六氟丙烯、全氟-(2,2-二甲基-1,3-二氧雜環戊烯)、全氟-(2-亞甲基-4-甲基-1,3-二氧雜環戊烷)、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_t\text{CF}=\text{CF}_2$ (其中 t 為1或2)及 $\text{Rf}^n\text{OCF}=\text{CF}_2$ (其中 Rf^n 為具有1至約10個碳原子之飽和全氟烷基。在一個實施例中，共聚單體係四氟乙烯。

在一個實施例中，該FFAP係膠體形成聚合酸。本文所用術語"膠體形成"係指不溶於水、且當分散於水性介質中時形成膠體的材料。膠體形成聚合酸通常具有介於約10,000至約4,000,000之間的分子量。在一個實施例中，聚合酸具有約100,000至約2,000,000之分子量。膠體粒徑通常自2奈米(nm)至約140奈米。在一個實施例中，膠體粒徑為2奈米至約30奈米。可使用任何具有酸性質子之完全氟化膠體形成聚合材料。

上文所闡述之一些聚合物可以非酸形式形成，例如鹽、酯或磺鹽氟。該等將轉化成酸形式用於製備導電組合物，如下文所述。

在一些實施例中，使用類似於美國專利第6,150,426號實例1部分2之程序製備超純FFAP。溫度為約270°C，且將材料用水稀釋，同時沒有可檢測的VOC含量。

4. 利用超純FFAP製備導電聚合物組合物

在一個實施例中，藉由在超純FFAP之存在下氧化聚合

前體單體來形成經摻雜導電聚合物組合物。在一個實施例中，該等前體單體包含兩種或多種導電前體單體。在一個實施例中，該等單體包含一具有結構A-B-C之中間體前體單體，其中A及C代表可相同或不同之導電前體單體，且B代表不導電前體單體。在一個實施例中，該中間體前體單體係與一或多種導電前體單體聚合。

在一個實施例中，氧化聚合係在均相水溶液中實施。可使用諸如過硫酸銨、過硫酸鈉、過硫酸鉀及諸如此類之氧化劑。諸如氯化鐵或硫酸鐵等觸媒亦可存在。所得聚合產物將為與該FFAP締合之導電聚合物的溶液、分散液或乳液。在一個實施例中，該固有導電聚合物帶正電荷，且該等電荷係由FFAP陰離子平衡。

在一個實施例中，製備新穎導電聚合物組合物之水性分散液的方法包括藉由將水、前體單體、至少一種超純FFAP及氧化劑以任何順序組合形成反應混合物，限制條件係當添加前體單體與氧化劑中至少一者時至少一部分超純FFAP係存在的。

在一個實施例中，製備經摻雜導電聚合物組合物之方法包括：

- (a) 提供超純FFAP之水溶液或分散液；
- (b) 將氧化劑添加於步驟(a)之溶液或分散液中；及
- (c) 將前體單體添加於步驟(b)之混合物中。

在另一實施例中，該前體單體係在添加氧化劑之前添加於該FFAP之水溶液或分散液中。然後實施以上步驟(b)，

添加氧化劑。

在另一實施例中，以通常介於所有前體單體之約0.5重量%至約4.0重量%之間的濃度形成水與前體單體之混合物。將此前體單體混合物添加於超純FFAP之水溶液或分散液中，然後實施以上步驟(b)，添加氧化劑。

在另一實施例中，該水性聚合混合物可包括聚合觸媒，例如硫酸鐵、氯化鐵及諸如此類。在最後步驟之前添加觸媒。在另一實施例中，觸媒與氧化劑一起添加。

在一個實施例中，聚合係在共酸(其為Brønsted酸)之存在下實施。此酸可為無機酸(例如HCl、硫酸及諸如此類)或有機酸(例如，乙酸或對甲苯磺酸)。或者，該酸可為水溶性聚合酸(例如，聚(苯乙烯磺酸)、聚(2-丙烯鹽胺基-2-甲基-1-丙磺酸)或諸如此類)或上述第二超純FFAP。可使用酸之組合。

共酸可在添加氧化劑或前體單體之前(無論哪個最後添加)於製程中任何時間點添加至反應混合物中。在一個實施例中，該共酸係在前體單體及超純FFAP之前添加，且最後添加氧化劑。在一個實施例中，共酸係在添加前體單體之前添加，隨後添加超純FFAP，且最後添加氧化劑。

在一個實施例中，反應容器首先裝填水與無機共酸之混合物。於此中依次添加前體單體、超純FFAP之水溶液或分散液及氧化劑。緩慢且逐滴添加氧化劑以防止形成高離子濃度之局部區域，此可使混合物不穩定。將混合物攪拌並使反應在控制溫度下進行。當完成聚合時，將反應混合

物用強酸陽離子樹脂處理，攪拌並過濾；且然後用鹼陰離子交換樹脂處理，攪拌並過濾之。可使用其他添加順序，如上文所討論般。

在一些實施例中，將氧化劑與前體單體以緩慢速率同時添加於超純FFAP及觸媒之水溶液或分散液中。

在一些實施例中，將前體單體快速注入含超純FFAP、觸媒及氧化劑之水溶液或分散液中。

在所有情況中，必須仔細以確保反應物就VOC含量而言超純。

在製備該新穎導電聚合物組合物之方法中，氧化劑與所有前體單體之莫耳比通常介於0.1至2.0之間；且在一個實施例中為0.4至1.5。超純FFAP與所有前體單體之莫耳比通常介於0.3至10之間。在一個實施例中，該比例在1至7的範圍內。總固體含量以重量百分數計通常介於約0.5%至15%之間；且在一個實施例中為約2%至10%。反應溫度通常介於約4°C至50°C之間；在一個實施例中約20°C至35°C；在一個實施例中約10°C至25°C。可選共酸與前體單體之莫耳比為約0.05至4。反應時間通常介於約1至約30小時之間。

5. pH之調節

在一個實施例中，使上述導電聚合物組合物與至少一種離子交換樹脂在適於酸性質子與陽離子交換之條件下接觸。該組合物可用一或多種離子交換樹脂同時或相繼處理。

離子交換為可逆化學反應，其中流體介質(例如水性分散液)中的離子被附著在不溶於該流體介質中之固定固體粒子上帶相似電荷之離子交換。本文所用術語"離子交換樹脂"係指所有此類物質。該樹脂因離子交換基團所附著的聚合支撐物之交聯性而不溶解。離子交換樹脂可分為陽離子交換劑或陰離子交換劑。陽離子交換劑具有可用於交換的帶正電荷的移動離子，其通常係金屬離子，例如鈉離子。陰離子交換劑具有帶負電荷之可交換離子，通常為氫氧根離子。

在一個實施例中，第一離子交換樹脂係可呈金屬離子(通常鈉離子)形式之陽離子酸交換樹脂。第二離子交換樹脂係鹼性陰離子交換樹脂。可使用酸性陽離子質子交換樹脂及鹼性離子交換樹脂兩種。在一個實施例中，酸性陽離子交換樹脂為無機酸陽離子交換樹脂，例如磺酸陽離子交換樹脂。用於實施本發明所涵蓋之磺酸陽離子交換樹脂包括(例如)磺化苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、磺化交聯苯乙烯聚合物、酚醛-磺酸樹脂、苯-甲醛-磺酸樹脂及其混合物。在另一實施例中，酸性陽離子交換樹脂為有機酸陽離子交換樹脂，例如羧酸、丙烯酸或磷酸陽離子交換樹脂。另外，可使用不同陽離子交換樹脂之混合物。

在另一實施例中，鹼性陰離子交換樹脂為三級胺陰離子交換樹脂。用於實施本發明所涵蓋之三級胺陰離子交換樹脂包括(例如)三級胺化苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、三級胺化交聯苯乙烯聚合物、三級胺化酚醛樹脂、三級胺化苯-

甲醛樹脂及其混合物。在再一實施例中，鹼性陰離子交換樹脂為四級胺陰離子交換樹脂，或該等與其他交換樹脂之混合物。

在一個實施例中，可將兩種類型之樹脂同時添加於包含該導電聚合物與超純FFAP之液體組合物中，並保持與該液體組合物接觸至少約1小時，例如約2小時至約20小時。然後可藉由過濾將離子交換樹脂自分散液中去除。選擇過濾器尺寸以使去除較大的離子交換樹脂粒子，而使較小的分散液粒子通過。通常，每克新穎導電聚合物組合物使用約1至5克離子交換樹脂。

在一些實施例中，藉由添加鹼性水溶液調節pH。鹼性化合物包括氫氧化物、碳酸鹽及碳酸氫鹽。此一溶液之實例包括(但不限於)氫氧化鈉、氫氧化銨、氫氧化四甲銨及諸如此類。

在一個實施例中，最終pH大於3；在一個實施例中大於4；在一個實施例中大於5。

6. 電子裝置

在本發明另一實施例中，提供包括至少一由本文所述導電聚合物組合物製得之層的電子裝置。術語"電子裝置"意欲指包括一或多層有機半導體層或材料之裝置。電子裝置包括(但不限於)：(1)將電能轉化成輻射之裝置(例如，發光二極體、發光二極體顯示器、二極體雷射或發光面板)，(2)利用電子方法檢測信號之裝置(例如，光檢測器、光導電池、光敏電阻器、光電開關、光電晶體、光電管、

紅外("IR")檢測器或生物感測器)，(3)將輻射轉化成電能之裝置(例如光電伏打裝置或太陽能電池)，(4)包括一或多個包括一或多層有機半導體層之電子組件之裝置(例如，電晶體或二極體)或項目(1)至(4)中裝置之任何組合。

在一個實施例中，該電子裝置包含至少一位於兩個電接觸層之間之電活性層，其中該裝置進一步包括該雙層。術語"電活性"當係指層或材料時，其係指呈現電子或電-輻射特性之層或材料。電活性層材料可發射輻射或當接收輻射時展現電子-電洞對之濃度變化。

如圖2中所示，典型裝置100具有陽極層110、緩衝層120、可選電洞傳輸層130、電活性層140、可選電子注入/傳輸層150及陰極層160。

該裝置可包含可毗鄰陽極層110或陰極層160之支撐件或基板(未示出)。在大多數情況下，該支撐件係毗鄰陽極層110。該支撐件可為撓性或剛性、有機或無機的。支撐件材料之實例包括(但不限於)玻璃、陶瓷、金屬及塑料膜。

陽極層110係與陰極層160相比更有效注入電洞之電極。該陽極可包括含有金屬、混合金屬、合金、金屬氧化物或混合氧化物之材料。適宜材料包括第2族元素(即Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra)、第11族元素、第4、5及6族元素及第8-10族過渡元素之混合氧化物。若陽極層110係透光的，則可使用第12、13及14族元素之混合氧化物，例如銦-錫氧化物。本文所用短語"混合氧化物"係指具有兩種或多種選自第2族元素或第12、13或14族元素之不同陽離子

的氧化物。用於陽極層 110 之材料的一些非限制性具體實例包括(但不限於)銦-錫-氧化物("ITO")、銦-鋅-氧化物、鋁-錫-氧化物、金、銀、銅及鎳。該陽極亦可包含有機材料，尤其諸如聚苯胺等導電聚合物，其包括如 "Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer, "Nature, 第 357 卷, 第 477 至 479 頁(1992 年 6 月 11 日)中所述之例示性材料。陽極與陰極中至少一者應至少部分透明以容許觀測所產生之光。

陽極層 110 可藉由化學或物理蒸氣沈積方法或旋轉塗佈方法形成。化學蒸氣沈積可以經電漿增強的化學蒸氣沈積("PECVD")或金屬有機化學蒸氣沈積("MOCVD")的方式實施。物理蒸氣沈積可包括所有形式之濺射，其包括離子束濺射以及電子束蒸發及電阻蒸發。物理蒸氣沈積之具體形式包括 rf 磁控管濺射及誘導耦合電漿物理蒸氣沈積("IMP-PVD")。該等沈積技術在半導體製造業中已為吾人所熟知。

在一個實施例中，陽極層 110 係在微影蝕刻作業期間進行圖案化。圖案可根據需要有所變化。可藉由(例如)在施用第一電接觸層材料之前將圖案化遮罩或光阻劑置於第一撓性複合障壁結構上而形成該等圖案化層。或者，該等層亦可以整體層(亦稱為毯覆沈積)方式施用並隨後使用(例如)圖案化光阻層及濕化學或乾蝕刻技術進行圖案化。亦可使用業內熟知之其他圖案化製程。

本文所闡述之導電聚合物組合物係適用作緩衝層 120。

術語"緩衝層"或"緩衝材料"欲指導電或半導體材料且在有機電子裝置中可具有一或多種功能，該(等)功能包括(但不限於)平面化下伏層、電荷傳輸及/或電荷注入性質、清除諸如氧或金屬離子等雜質及其他有利於或可改良該有機電子裝置性能之態樣。緩衝層通常係使用彼等熟悉該項技術者習知的各種技術沈積於基板上。典型沈積技術包括蒸氣沈積、液體沈積(連續及間歇技術)及熱轉移。連續沈積技術包括(但不限於)旋塗、凹板塗佈、幕塗、浸塗、槽模塗佈、噴塗及連續噴嘴塗佈。間歇沈積技術包括(但不限於)噴墨印刷、網版印刷及絲網印刷。

可選層 130 可存在於緩衝層 120 與電活性層 140 之間。該層可包含電洞傳輸材料。電洞傳輸材料之實例概述於(例如)Y. Wang 之 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology(第4版，第18卷，第837-860頁，1996)中。可使用電洞傳輸分子及聚合物二者。常用電洞傳輸分子包括(但不限於)：4,4',4''-叁(N,N'-二苯基-胺基)-三苯胺(TDATA)；4,4',4''-叁(N-3-甲基苯基-N-苯基-胺基)-三苯胺(MTDATA)；N,N'-二苯基-N,N'-雙(3-甲基苯基)-[1,1'-聯苯]-4,4'-二胺(TPD)；1,1-雙[(二-4-甲基苯基胺基)苯基]環己烷(TAPC)；N,N'-雙(4-甲基苯基)-N,N'-雙(4-乙基苯基)-[1,1'-(3,3'-二甲基)聯苯]-4,4'-二胺(ETPD)；四-(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-伸苯基二胺(PDA)； α -苯基-4-N,N-二苯基胺基苯乙烯(TPS)；對-(二乙基胺基)苯甲醛二苯基脒(DEH)；三苯胺(TPA)；雙[4-(N,N-二乙基胺基)-2-甲基苯

基](4-甲基苯基)甲烷(MPMP)；1-苯基-3-[對-(二乙基胺基)苯乙烯基]-5-[對-(二乙基胺基)苯基]吡啶(PPR或DEASP)；1,2-反-雙(9H-吡啶-9-基)環丁烷(DCZB)；N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)-(1,1'-聯苯)-4,4'-二胺(TTB)；N,N'-雙(萘-1-基)-N,N'-雙-(苯基)聯苯胺(α -NPB)；及吡啶類化合物，例如銅酞菁。常用電洞傳輸聚合物包括(但不限於)聚乙烯基吡啶、(苯基甲基)聚矽烷、聚(二氧基噻吩)、聚苯胺及聚吡咯。亦可藉由將電洞傳輸分子(例如彼等上述者)摻雜於諸如聚苯乙烯及聚碳酸酯等聚合物中獲得電洞傳輸聚合物。

在一些實施例中，電洞傳輸層包含電洞傳輸聚合物。在一些實施例中，電洞傳輸聚合物係二苯乙烯基芳基化合物。在一些實施例中，芳基具有兩個或多個稠合芳香環。在一些實施例中，該芳基係并苯。本文所用術語"并苯"係指包括兩個或多個直鏈佈置之鄰位-稠合苯環之烴母體組份。

在一些實施例中，該電洞傳輸聚合物係芳基胺聚合物。在一些實施例中，其係第與芳基胺單體之共聚物。

在一些實施例中，該聚合物具有可交聯基團。在一些實施例中，交聯可藉由熱處理及/或曝露於UV或可見輻射來實現。可交聯基團之實例包括(但不限於)乙烯基、丙烯酸酯、全氟乙烯基醚、1-苯并-3,4-環丁烷、矽氧烷及甲基酯。可交聯聚合物在製造溶液方法OLED中可具有益處。施加可溶聚合材料以在沈積後形成可轉化成不溶解膜之層

可製造多層溶液方法 OLED 裝置而不會出現層溶解問題。

可交聯聚合物之實例可在(例如)公開的美國專利申請案第 2005-0184287 號及公開之 PCT 申請案 WO 2005/052027 中發現。

在一些實施例中，該電洞傳輸層包含聚合物，其係 9,9-二烷基蒽與三苯胺之共聚物。在一些實施例中，該聚合物係 9,9-二烷基蒽與 4,4'-雙(二苯基胺基)聯苯之共聚物。在一些實施例中，該聚合物係 9,9-二烷基蒽與 TPB 之共聚物。在一些實施例中，該聚合物係 9,9-二烷基蒽與 NPB 之共聚物。在一些實施例中，該共聚物係由選自(乙烯基苯基)二苯基胺與 9,9-二苯乙基蒽或 9,9-二(乙烯基苄基)蒽之第三共單體製得。

端視裝置之應用而定，電活性層 140 可係藉由施加電壓激發之發光層(例如在發光二極體或發光電化學電池中)，或係響應輻射能並在有或無施加偏置電壓的情況下產生信號之材料層(例如在光檢測器中)。在一個實施例種，該電活性材料係有機電致發光("EL")材料。任何 EL 材料皆可用於該等裝置中，其包括(但不限於)小分子有機螢光化合物、螢光及磷光金屬錯合物、共軛聚合物及其混合物。螢光化合物之實例包括(但不限於)嵌二萘、芘、紅螢烯、香豆素、其衍生物及其混合物。金屬錯合物之實例包括(但不限於)金屬螯合之類噁辛化合物，例如叁(8-羥基喹啉)鋁(Alq3)；經環金屬化之銱及鉑電致發光化合物，例如銱與苯基吡啶、苯基喹啉或苯基嘧啶配體之錯合物(如 Petrov 等

人之美國專利第6,670,645號及公開之PCT申請案WO 03/063555及WO 2004/016710中所揭示者)；及(例如)公開之PCT申請案WO 03/008424、WO 03/091688及WO 03/040257中所述之有機金屬錯合物及其混合物。Thompson等人在美國專利第6,303,238號中及Burrows與Thompson在公開之PCT申請案WO 00/70655及WO 01/41512中已闡述包含帶電主體材料及金屬錯合物之電致發光發射層。共軛聚合物之實例包括(但不限於)聚(伸苯基伸乙烯基)、聚萘、聚(螺二萘)、聚噻吩、聚(對-伸苯基)、其共聚物及其混合物。

可選層150可具有有助於電子注入/傳輸且亦可作為封閉層以防止層介面處反應中止等作用。更具體而言，層140可促進電子遷移並在層140與160可能會直接接觸之狀況下降低反應中止之可能性。用於可選層150之材料之實例包括(但不限於)金屬螯合之類噁辛化合物，例如雙(2-甲基-8-羥基喹啉)(對-苯基-酚)鋁(III)(BAIQ)、叁(8-羥基喹啉)鋁(Alq_3)及四(8-羥基喹啉)鋇(Zrq_4)；唑類化合物，例如2-(4-聯苯基)-5-(4-第三-丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)、3-(4-聯苯基)-4-苯基-5-(4-第三-丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ)及1,3,5-三(苯基-2-苯并咪唑)苯(TPBI)；喹喔啉衍生物，例如2,3-雙(4-氟苯基)喹喔啉；菲咯啉衍生物，例如9,10-二苯基菲咯啉(DPA)及2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DDPA)；及其任一種或多種組合。或者，可選層150可為無機物且包含BaO、LiF、 Li_2O 或諸如此類。

陰極層160係對於注入電子或負電荷載流子尤其有效之

電極。陰極層 160 可為任何具有較第一電接觸層(在本發明之狀況下指陽極層 110)為低之工作函數的金屬或非金屬。本文所用術語"較低工作函數"係指工作函數不大於約 4.4 eV 之材料。本文所用術語"較高工作函數"係指工作函數至少為約 4.4 eV 之材料。

用於陰極層之材料可選自第 1 族鹼金屬(例如, Li、Na、K、Rb、Cs)、第 2 族金屬(例如, Mg、Ca、Ba 或諸如此類)、第 12 族金屬、鑼系元素(例如, Ce、Sm、Eu 或諸如此類)及錒系元素(例如, Th、U 或諸如此類)。亦可使用諸如鋁、銦、釷及其組合等材料。用於陰極層 160 之材料的具體非限制性實例包括(但不限於)鋇、鋰、銻、鉍、鎢、銻、釷、鎂、鈦及其合金及組合。

陰極層 160 通常藉由化學或物理蒸氣沈積製程形成。在一些實施例中, 該陰極層將如上文參照陽極層 110 所述般圖案化。

該裝置中其他層可在考慮欲由該等層提供之功能後已知適用於該等層之任何材料製成。

在一些實施例中, 封裝層(未圖示)係沈積在接觸層 160 上以防止諸如水及氧等不期望組份進入裝置 100 中。該等組份對有機層 140 可具有有害影響。在一個實施例中, 封裝層係障壁層或膜。在一個實施例中, 該封裝層係玻璃蓋。

儘管未繪示, 但應瞭解裝置 100 可包含若干額外層。或者, 可使用業內習知之其他層。此外, 任何上述層可包含

兩層或更多子層或可形成層壓結構。或者，一些或所有層皆可經處理，尤其經表面處理以增加電荷載流子傳輸效率或該等裝置之其他物理特性。較佳藉由平衡下述目標來決定選擇用於各組件層的材料：結合裝置工作壽命因素提供具有高裝置效率之裝置、製造時間及複雜性因素及其他已為熟習此項技術者所瞭解之因素。應瞭解最佳組件、組件構造及組成性質應由彼等普通熟習該項技術者例行確定。

在一個實施例中，不同層具有下列厚度範圍：陽極110，500-5000 Å，在一個實施例中1000-2000 Å；緩衝層120，50-2000 Å，在一個實施例中200-1000 Å；可選電洞傳輸層130，50-2000 Å，在一個實施例中200-1000 Å；電活性層140，10-2000 Å，在一個實施例中100-1000 Å；可選電子傳輸層150，50-2000 Å，在一個實施例中100-1000 Å；陰極160，200-10000 Å，在一個實施例中300-5000 Å。電子-電洞重組區域在裝置中之位置且因而該裝置之發射光譜皆受每一層相對厚度的影響。因此該電子-傳輸層之厚度應經選擇以便該電子-電洞重組區位於發光層中。層厚度之期望比率應取決於所用材料之確切性質。

在作業時，對裝置100施加來自適當電源(未圖示)之電壓。藉此電流穿過裝置100之各層。電子進入有機聚合物層，從而釋放光子。在一些OLED(稱作主動矩陣OLED顯示器)中，可藉由使電流通過來獨立激發個別光活性有機薄膜之沈積，此產生個別發光像素。在一些OLED(稱作被動矩陣OLED顯示器)中，可藉由若干列及若干行電接觸層

來激發光活性有機膜之沈積。

實例

以下實例將進一步闡述本文所述概念，該等實例並不限制本發明在申請專利範圍中所述之範圍。

VOC分析方法

將聚合物分散液利用適宜溶劑(通常0.05 N氫氧化鈉)稀釋，並藉由氣體層析(GC)分析。以分析方式秤量聚合物溶液及溶劑之量。將經稀釋樣品注入連接至GC管柱之玻璃插入物中。使聚合物沈積於該玻璃插入物各個側及玻璃絨上；揮發性有機組份在管柱上延伸。氫氧化鈉與該聚合物分散液之磺酸基團反應且抑制其催化作用。在管柱上分離揮發性組份(水、甲醇、乙醇、2-丙醇及1-丙醇)，此產生其中面積百分數對應於所存在揮發性組份之量的峰。將該等峰標準化成100%的所存在揮發性材料並對各個揮發性組份進行計算。可反算作為稀氫氧化鈉所添加的水且因此可計算初始聚合物溶液中水(若有)的量。應注意，實例中所展示之有機揮發性組份不包括水。此方法之檢測限度至少為約0.01重量%。

比較實例A

此比較實例闡述使用四氟乙烯("TFE")與3,6-二氧雜-4-甲基-7-辛烯磺酸("PSEPVE")之共聚物(其含有小百分數的VOC且因此並非超純)作為FFAP聚合3,4-伸乙基二氧基噻吩(EDOT)。該共聚物縮寫為p-(TFE/PSEPVE)。

該p-(TFE/PSEPVE)之酸當量重量(EW)為1050克/1個磺

酸。其含有於水中之11.4%(w/w)聚合物且根據該VOC分析方法經分析其具有0.08%(w/w)揮發性有機揮發性化合物。該VOC主要為丙醇。

3,4-伸乙基二氧基噻吩("EDOT")單體與p-(TFE/PSEPVE)分散液分散液如公開的美國專利申請案第2004-02542970號中所述反應。該等聚合成份具有以下莫耳比：p-(TFE/PSEPVE)/EDOT: 2.75、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ /EDOT: 1.25、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ /EDOT: 0.033、 HCl /EDOT:0.5。經計算固體含量為4%(w/w)。

藉由添加15克Lewatit Monoplus S100、15克Amberjet 4400 (OH)及20克正丙醇使聚合終止。Lewatit Monoplus S100係來自Bayer, Pittsburgh, PA之交聯聚苯乙烯磺酸鈉的商品名。Amberjet 4400 (OH)係來自Rohm and Haas公司(Philadelphia, PA)之離子交換樹脂。使用前，將Monoplus S-100用水洗滌直至水洗滌液中沒有顏色為止。Amberjet 4400用32%正丙醇(於DI水中)洗滌若干次。最終分散液之pH為5.7。將旋塗膜在130°C下在空氣中烘烤10分鐘，經量測其電導率在室溫下小於 $1 \times 10^{-9} \text{S/公分}$ 。

比較實例B

此實例闡述使用p-(TFE/PSEPVE)作為FFAP聚合EDOT，該p-(TFE/PSEPVE)含有小百分數的VOC且因此並非超純。

該p-(TFE/PSEPVE)共聚物之酸當量重量(EW)為999克/1個磺酸。其含有於水中之12%(w/w)共聚物且根據該VOC分析方法經分析其具有0.3%(w/w)有機揮發性化合物。該

VOC 主要為丙醇。

根據與比較實例 1 中所闡述之相同程序且使用各組份之相同莫耳比及各成份之相同量使 EDOT 單體與 p-(TFE/PSEPVE) 分散液聚合。如比較實例 A 中一樣，使聚合終止並處理以獲得最終分散液。其 pH 為 4.22。將旋塗膜在 130°C 下在空氣中烘烤 10 分鐘，經量測其電導率在室溫下小於 1×10^{-9} S/公分。

實例 1

此實例闡述 EDOT 與 p-(TFE/PSEPVE) 之超純水性分散液 (其不含可檢測 VOC) 之聚合。

使用類似於美國專利第 6,150,426 號實例 1 部分中之程序製備 p-(TFE/PSEPVE) 之水性分散液，只是溫度為約 270°C。僅使用超純水將該 EW 為 1050 之 p-(TFE/PSEPVE) 轉化成水性分散液。此分散液轉化方法經設計以消除任何痕量有機揮發性組份，此已由 VOC 分析證實。VOC 分析未檢測到 VOC。該水性分散液具有 25%(w/w) 於水中之 p-(TFE/PSEPVE) 並用去離子水稀釋至 12%，然後用於與 EDOT 聚合。

根據與比較實例 1 中所闡述之相同程序且使用各組份之相同莫耳比及各成份之相同量實施聚合。如比較實例 A 中一樣，使聚合終止並處理以獲得最終分散液。其 pH 為 4.15。將旋塗膜在 130°C 下在空氣中烘烤 10 分鐘，經量測其電導率在室溫下為 2.1×10^{-2} S/公分。此電導率遠高於比較實例 A 與 B 中所展示之電導率。該等結果匯總於下表 1 中。

實例 2

使用超純 p-(TFE/PSEPVE) 樣品重複實例 1，該樣品 EW 為 950 且為於水中之 11.5%(w/w) 分散液。所得 PEDOT/p-(TFE/PSEPVE) 導電聚合物之 pH 為 4.72。將旋塗膜在 130°C 下在空氣中烘烤 10 分鐘，經量測其電導率在室溫下為 2.4×10^{-3} S/公分。此電導率遠高於比較實例 A 與 B 中所展示之電導率。該等結果匯總於下表 1 中。

比較實例 C

此實例闡述將正丙醇添加於 FFAP 超純水性分散液的影響。

於來自實例 1 之 12%p-(TFE/PSEPVE) 水性分散液中添加正丙醇至濃度為 0.08%(w/w)。根據與實例 1 相同之程序使用各組份的相同莫耳比及各成份的相同量實施 EDOT 之聚合。使聚合終止並處理以獲得最終分散液。其 pH 為 3.91。將旋塗膜在 130°C 下在空氣中烘烤 10 分鐘，經量測其電導率在室溫下為 3.7×10^{-5} S/公分。此電導率遠低於實例 1 中所示之電導率。該等結果匯總於下表 1 中，其闡述有機揮發性組份對 PEDOT/p-(TVE/PSEPVE) 之電導率的影響。

比較實例 D

此實例闡述將乙醚添加於 FFAP 超純水性分散液的影響。

重複比較實例 C，只是添加 0.3% 乙醚而非正丙醇至濃度為 0.3%(w/w)。最終分散液之 pH 為 4.22。將旋塗膜在 130°C 下在空氣中烘烤 10 分鐘，經量測其電導率在室溫下為

6.5×10^{-5} S/公分。此電導率遠低於實例1中所示之電導率。該等結果匯總於下表1中，其再次闡述有機揮發性組份對 PEDOT/p-(TFE/PSEPVE)之電導率的影響。

比較實例E

此實例亦闡述將較高%的正丙醇添加於p-(TFE/PSEPVE)之超純水性分散液的影響。

重複比較實例C，只是正丙醇濃度為0.3% (w/w)。最終分散液之pH為3.91。將旋塗膜在130°C下在空氣中烘烤10分鐘，經量測其電導率在室溫下 $< 1 \times 10^{-9}$ S/公分。此電導率遠低於實例1中所示之電導率。該等結果匯總於下表1中，其再次闡釋有機揮發性組份對 PEDOT/p-(TFE/PSEPVE)之電導率的影響。

表 1

VOC對 PEDOT/p-(TFE/PSEPVE)之電導率的影響

實例	VOC%	電導率(S/cm)
比較實例A	0.08%丙醇於p-(TFE/PSEPVE)中	$< 1 \times 10^{-9}$
比較實例B	0.3%丙醇於p-(TFE/PSEPVE)中	$< 1 \times 10^{-9}$
實例1	具有0%VOC之p-(TFE/PSEPVE)	2.1×10^{-2}
實例2	具有0%VOC之p-(TFE/PSEPVE)	2.4×10^{-3}
比較實例C	實例1 p-(TFE/PSEPVE)，具有0.08%所添加正丙醇	3.7×10^{-5}

比較實例D	實例1 p-(TFE/PSEPVE)，具有0.3%所添加乙醚	6.5×10^{-5}
比較實例E	實例1 p-(TFE/PSEPVE)，具有0.3%所添加正丙醇	$< 1 \times 10^{-9}$

實例3

此實例闡述吡咯("Py")與超純p-(TFE/PSEPVE)之水性分散液的聚合。

在此實例中，使用來自實例2之p-(TFE/PSEPVE)超純水性分散液。

如美國專利申請案第2005-0205860號中所述使Py單體與超純p-(TFE/PSEPVE)分散液反應。該等聚合成份具有以下莫耳比：p-(TFE/PSEPVE)/吡咯：2.5、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ /吡咯：0.9、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ /吡咯：0.11。經計算固體含量為8% (w/w)。所得產物縮寫成Ppy/p-(TFE/PSEPVE)，其中Ppy代表聚吡咯。

1小時的反應時間後，將各自350克的Dowex M31及Dowex M43離子交換樹脂及350克去離子水添加於反應混合物中同時以120 RPM再攪拌4小時。最終藉助VWR 417濾紙自分散液中濾除離子交換樹脂。將旋塗膜於130°C下在空氣中烘烤10分鐘後其電導率在室溫下為 $1.3 \times 10^{-2} \text{S/公分}$ 。

比較實例F

此實例亦闡述將0.1%正丙醇添加於p-(TFE/PSEPVE)之超純水性分散液的影響。

在此實例中，將正丙醇添加於實例3中所述之12%p-

(TFE/PSEPVE)超純水性分散液至濃度為0.1%(w/w)。如實例3中所述實施吡咯之聚合。如實例3中所實施，使聚合終止並處理以獲得最終分散液。將旋塗膜在130℃下在空氣中烘烤10分鐘，經量測其電導率在室溫下為 1.3×10^{-3} S/公分。此電導率低於實例3中所示之電導率。該等結果匯總於下表2中，其闡述有機揮發性組份對Ppy/p-(TFE/PSEPVE)電導率的影響。

比較實例G

此實例闡述將0.5%正丙醇添加於p-(TFE/PSEPVE)超純水性分散液中之影響。

在此實例中，將正丙醇添加於實例3中所述之12%p-(TFE/PSEPVE)之水性分散液至濃度為0.5%(w/w)。如實例3中所述實施吡咯之聚合。如實例3中所實施，使聚合終止並處理以獲得最終分散液。將旋塗膜在130℃下在空氣中烘烤10分鐘，經量測其電導率在室溫下為 3.1×10^{-4} S/公分。此電導率低於實例3中所示之電導率。其亦低於其中p-(TFE/PSEPVE)分散液具有較低%正丙醇的比較實例F中之電導率。該等結果匯總於下表2中，其闡述有機揮發性組份對Ppy/p-(TFE/PSEPVE)之電導率的影響。

比較實例H

此實例亦闡述將1.0%正丙醇添加於p-(TFE/PSEPVE)之超純水性分散液中之影響。

在此實例中，將正丙醇添加於實例3中所述之12%p-(TFE/PSEPVE)超純水性分散液至濃度為1.0%(w/w)。如實

例3中所述實施吡咯之聚合。如實例3中所實施，使聚合終止並處理以獲得最終分散液。將旋塗膜在130℃下在空氣中烘烤10分鐘，經量測其電導率在室溫下為 $4.8 \times 10^{-5} \text{S/公分}$ 。此電導率低於實例3中所示之電導率。其低於彼等比較實例F與G之電導率。該等結果匯總於下表2中，其闡述有機揮發性組份對Ppy/p-(TFE/PSEPVE)之電導率的影響。

表2

VOC對Ppy/p-(TFE/PSEPVE)電導率的影響

實例	VOC%	電導率(S/cm)
實例3	0%揮發性有機組份	1.3×10^{-2}
比較實例F	實例3 p-(TFE/PSEPVE)，具有0.1%所添加正丙醇	1.3×10^{-3}
比較實例G	實例1 p-(TFE/PSEPVE)，具有0.5%所添加乙醚	3.1×10^{-4}
比較實例H	實例1 p-(TFE/PSEPVE)，具有0.1%所添加正丙醇	4.8×10^{-5}

注意，在概述或實例中並非需要所有的上述工作，可能不需要一部分特定工作，且注意除所述彼等外亦可實施一或多種其他工作。另外，其中所列工作之順序未必係其實施的順序。

在上述說明中，已參考具體實施例闡述了若干概念。然而，普通熟習此項技術者應瞭解，可對其進行各種修改及改變而不背離如下文申請專利範圍中所闡明之本發明範

圍。因此，應認為本說明書及附圖具有闡釋性而非限定性意義，且所有該等修改皆意欲包含於本發明範圍內。

上文已根據具體實施例描述了本發明之優點、其他益處及解決問題之方案。然而，該等優點、益處及解決問題之方案及任何可達成任何優點、益處或解決方案或使之更突出之要件皆不應被視為任何或所有申請專利範圍之關鍵、必需或基本要件。

應瞭解，本文為清晰起見在單獨實施例之上下文中所述之某些特徵亦可在單一實施例中組合提供。相反，為簡便起見在單一實施例之上下文中所述之各特徵亦可單獨或以任何子組合方式提供。在本文規定之各範圍內數值之使用應描述為近似值，如同所述範圍內之最小值及最大值二者皆由詞"約"先行限定一樣。如此，該等所述範圍可上下稍微改變以達成實質上與該等範圍內之值相同的結果。同樣，當一個數值的一些要素與不同值的要素混合時，該等範圍之揭示內容意欲表示為包括在最小平均值與最大平均值之間的每個值在內且包括可產生的分數值在內的連續範圍。此外，當揭示更寬或更窄範圍時，其在本發明涵蓋範圍內應使來自一個範圍之最小值與來自另一範圍之最大值相匹配且反之亦然。

【圖式簡單說明】

附圖中繪示了若干實施例以更好地理解本文所提供之概念。

圖1包括繪示接觸角之圖。

圖2包括電子裝置之示意圖。

熟習此項技術者應瞭解，附圖中之物件係出於簡單明晰之目的而闡述，而未必按照比例繪製。舉例而言，為有助於更佳地瞭解實施例，附圖中某些物件之尺寸可能相對於其他物件有所誇大。

【主要元件符號說明】

100	裝置
110	陽極層
120	緩衝層
130	可選電洞傳輸層
140	電活性層
150	可選電子注入/傳輸層
160	陰極層

五、中文發明摘要：

本發明提供導電聚合物組合物。該組合物包含由超純完全氟化酸聚合物製得之導電聚合物。

六、英文發明摘要：

There is provided an electrically conductive polymer composition. The composition contains an electrically conductive polymer made with an ultra-pure fully-fluorinated acid polymer.

十、申請專利範圍：

1. 一種導電聚合物組合物，其包含由超純完全氟化酸聚合物製得之導電聚合物。
2. 如請求項1之導電聚合物組合物，其中該導電聚合物係由至少一種選自由噻吩、硒吩、碲吩、吡咯及噻吩并噻吩組成之群之單體所形成。
3. 如請求項1之導電聚合物組合物，其中該完全氟化酸聚合物包含選自由羧酸、磺酸、磺醯亞胺、磷酸、膦酸及其組合組成之群的酸性基團。
4. 如請求項1之導電聚合物組合物，其中該完全氟化酸聚合物包含選自由磺酸及磺醯胺組成之群的酸性基團。
5. 如請求項1之導電聚合物組合物，其中該完全氟化酸聚合物包含全氟化烯烴主幹及懸垂全氟化烷基磺酸根基、全氟化醚磺酸根基、全氟化酯磺酸根基或全氟化醚磺醯亞胺基團。
6. 如請求項1之導電聚合物組合物，其中該完全氟化酸聚合物係水溶性。
7. 如請求項1之導電聚合物組合物，其中該完全氟化酸聚合物係可分散於水中。
8. 如請求項1之導電聚合物組合物，其中該完全氟化酸聚合物係有機溶劑可潤濕。
9. 一種水性分散液，其包含由超純完全氟化酸聚合物製得之導電聚合物。
10. 如請求項9之水性分散液，其中該完全氟化酸聚合物係

磺酸聚合物或共聚物。

11. 如請求項10之水性分散液，其中該完全氟化酸聚合物係p-(TFE/SEPVE)。
12. 一種電子裝置，其按次序包含陽極、緩衝層、光活性層及陰極，其中該緩衝層包含由超純完全氟化酸聚合物製得之導電聚合物。
13. 如請求項12之裝置，其中該導電聚合物係由至少一種選自由噻吩、硒吩、碲吩、吡咯及噻吩并噻吩組成之群之單體所形成。
14. 如請求項12之裝置，其中該完全氟化酸聚合物包含選自由羧酸、磺酸、磺醯亞胺、磷酸、膦酸及其組合組成之群之酸性基團。
15. 如請求項12之裝置，其中該完全氟化酸聚合物包含選自由磺酸及磺醯胺組成之群之酸性基團。
16. 如請求項12之裝置，其中該導電聚合物係水性分散液。
17. 如請求項16之裝置，其中該水性分散液包含磺酸聚合物或共聚物。
18. 如請求項17之裝置，其中該酸聚合物係p-(TFE/SEPVE)。

十一、圖式：

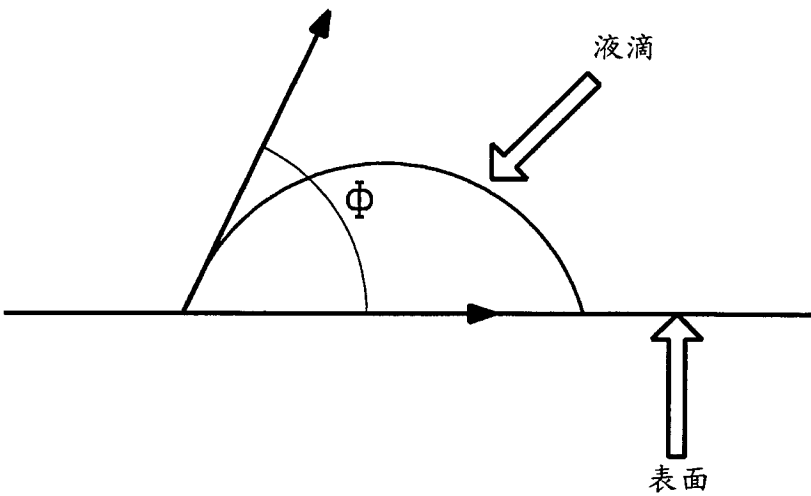


圖 1

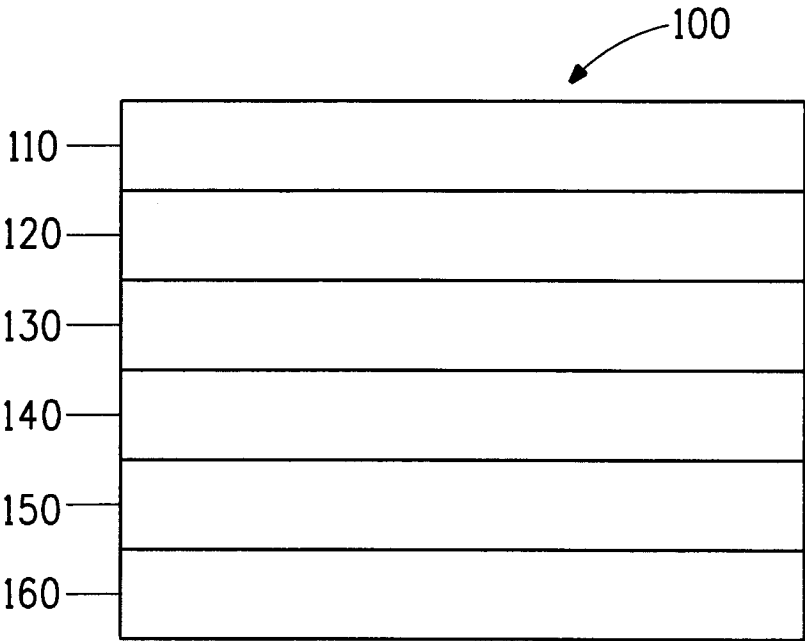


圖 2

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)