



(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 I499602 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：099132713

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 27 日

(51)Int. Cl. : C08F34/04 (2006.01)

H01L51/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/09/29 美國

61/246,913

2010/09/24 美國

12/890,493

(71)申請人：索爾維美國有限公司(美國) SOLVAY USA INC. (US)

美國

坎畢歐科技公司(美國) CAMBRIOS TECHNOLOGIES CORP. (US)

美國

(72)發明人：伍德華茲 布萊恩 E WOODWORTH, BRIAN E. (US)；李 瑟傑 B LI, SERGEY B.

(UZ)；威廉斯 夏恩 P WILLIAMS, SHAWN P. (US)；艾爾曼德 皮爾 馬可

ALLEMAND, PIERRE-MARC (US)；哈提亞 里姆普 BHATIA, RIMPLE (US)；帕

克巴茲 哈區 PAKBAZ, HASH (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 200829647A

US 2007/0004899A1

審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 59 頁

(54)名稱

有機電子裝置、組合物及方法

ORGANIC ELECTRONIC DEVICES, COMPOSITIONS, AND METHODS

(57)摘要

本發明揭示有機電子裝置、組合物及方法，該裝置使用導電奈米線及導電材料(例如共軛聚合物，例如磺化立體規則聚噻吩)，其提供高裝置性能，例如良好之太陽能電池效率。可製作需要透明導體之裝置，該等透明導體對物理應力具有彈性並減少腐蝕問題。

Organic electronic devices, compositions, and methods are disclosed that employ electrically conductive nanowires and conducting materials such as conjugated polymers such as sulfonated regioregular polythiophenes which provide high device performance such as good solar cell efficiency. Devices requiring transparent conductors that are resilient to physical stresses can be fabricated, with reduced corrosion problems.

# 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) (2006.01)

※ 申請案號： 99132713

CORP 34/04

※ 申請日： 99.9.27

※IPC 分類：H01L 51/00 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

有機電子裝置、組合物及方法

ORGANIC ELECTRONIC DEVICES, COMPOSITIONS, AND  
METHODS

## 二、中文發明摘要：

本發明揭示有機電子裝置、組合物及方法，該裝置使用導電奈米線及導電材料(例如共軛聚合物，例如磺化立體規則聚噻吩)，其提供高裝置性能，例如良好之太陽能電池效率。可製作需要透明導體之裝置，該等透明導體對物理應力具有彈性並減少腐蝕問題。

## 三、英文發明摘要：

Organic electronic devices, compositions, and methods are disclosed that employ electrically conductive nanowires and conducting materials such as conjugated polymers such as sulfonated regioregular polythiophenes which provide high device performance such as good solar cell efficiency. Devices requiring transparent conductors that are resilient to physical stresses can be fabricated, with reduced corrosion problems.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

## 六、發明說明：

本申請案主張2009年9月29日申請之美國臨時申請案第61/246,913號之優先權，該案之全文以引用的方式併入本文中。

### 【先前技術】

使用透明導體之有機電子裝置需要改良之材料及材料之組合，該等電子裝置例如有機發光二極體(OLED)、聚合物發光二極體(PLED)、有機光伏打裝置(OPV)、平板液晶顯示器、觸摸面板及諸如此類。為克服傳統金屬氧化物材料(例如氧化銦錫(ITO))之缺點，已提出基於導電奈米線之透明導體。然而，透明導體(包括彼等基於奈米線者)不能與其他材料良好作用。

### 【發明內容】

本文所述實施例包括(例如)組合物(液體及固體二者)、裝置、物件、製造方法、及使用組合物、物件及裝置之方法。

一個實施例提供裝置，其包含：第一層，其包含基板之複數根導電奈米線；及佈置於該等奈米線上之第二層，其包含一或多種聚合物或共聚物，該一或多種聚合物或共聚物包含(i)至少一共軛重複基團、或(ii)至少一雜芳基，該等基團視情況經由酮基或氟化環氧烷基團連接。雜芳基之實例係芳基胺，其可為聚芳基胺之一部分。

另一實施例提供裝置，其包含：基板上之複數根導電奈米線、及佈置於該等奈米線上之組合物，該組合物包含一或多種共軛聚合物或共聚物，其中該裝置包含OPV，其中

$\eta$ 大於約2%。

另一實施例提供裝置，其包含：基板上之複數根導電奈米線，及佈置於該等奈米線上之至少一種組合物，該至少一種組合物包含水溶性或水可分散聚噻吩，該聚噻吩包含(i)至少一有機取代基、及(ii)至少一包含直接鍵結至該聚噻吩主鏈之磺酸根硫之磺酸根取代基。

另一實施例提供裝置，其包含：導電層，該導電層包含複數根導電奈米線及不導電基質；及佈置於該導電層上之HTL層，該HTL層包含一或多種聚噻吩聚合物或共聚物。

另一實施例提供裝置，其包含至少一個導電層，該至少一個導電層包含：複數根導電奈米線，及至少一種包含水溶性或水可分散立體規則聚噻吩之組合物，該聚噻吩包含(i)至少一有機取代基、及(ii)至少一包含直接鍵結至該聚噻吩主鏈之磺酸根硫之磺酸根取代基。

另一實施例提供裝置，其包含至少一個導電層及佈置於該導電層上之至少一個其他層，該至少一個導電層包含複數根導電奈米線，且該至少一個其他層選自下列群：電洞注入層、電洞傳輸層、包覆層或電洞收集層，其中該至少一個其他層包含至少一種包含水溶性水可分散立體規則聚噻吩之組合物，該聚噻吩包含(i)至少一有機取代基、及(ii)至少一包含直接鍵結至該聚噻吩主鏈之磺酸根硫之磺酸根取代基。

另一實施例提供裝置，其包含：第一層，其包含基板之上之複數根導電奈米線；及佈置於該等奈米線上之第二層，其包含一或多種聚合物或共聚物，該一或多種聚合物或共

聚物包含至少一雜芳基或至少一聚芳基胺，其中該雜芳基或聚芳基胺視情況經由酮基或氟化伸烷氧基連接。

至少一個實施例之至少一個優點包括電極之溶液處理。可避免使用真空。可避免使用傳統ITO。至少一個實施例之至少一個另外優點包括高電導率電極。至少一個實施例之至少一個優點包括有效電荷收集及/或注入。至少一個實施例之至少一個優點包括高電極電導率及有效電荷收集及/或注入。至少一個實施例之至少一個優點包括基板及電極之撓性，可避免相對脆性材料。至少一個實施例之至少一個優點包括有機電子裝置中基於奈米線之電極之良好性能，包括相對較高之效率，對於有機光伏打電池而言尤其具有高功率轉換效率。

### 【實施方式】

#### 引言

本文主張優先於2009年9月29日申請之美國臨時申請案第61/246,913號，該案之全部內容(包括工作實例、技術方案、發明說明、實施方式及所有其他實施例)以引用方式併入本文中。

本文所闡述之所有參考文獻之全部內容以引用方式併入本文中。

透明導體可指塗佈於高透射率表面或基板上之薄導電膜。透明導體經製造可在保持合理光學透明度的同時具有表面電導率。該等表面導電透明導體可用作(例如)平板液晶顯示器、觸摸面板、電致發光裝置、薄膜光伏打電池之透明電極，可用作抗靜電層，且可用作電磁波屏蔽層。

目前，真空沈積金屬氧化物(例如氧化銦錫(ITO))係賦予介電表面(例如玻璃及聚合物膜)光學透明度及電導性之工業標準材料。然而，金屬氧化物膜在經受彎曲或其他物理應力期間會變脆且易於損壞。其亦需要高沈積溫度及/或高退火溫度以達成高電導率位準。其亦可能難以附著至某些塑膠或有機基板。

本文闡述在透明導體中使用導電奈米線之實施例，該等導電奈米線可與包覆材料組合使用。與導電奈米線一起使用之包覆材料會遭受無效電荷收集及注入，導致低裝置效率。其他意欲改良裝置效率之包覆材料對奈米線網絡有害。因此，本文闡述可在不犧牲奈米線網絡高電導率之情況下提供有效電荷收集及/或注入之優異包覆材料。

### 導電奈米線

於2006年10月12日申請之頒予Alden等人的美國臨時專利申請案第60/851,652號「Nanowires-Based Transparent Conductors」；於2007年4月10日申請之頒予Alden等人的美國臨時申請案第60/911,058號「Nanowires-Based Transparent Conductors and Applications Thereof」；於2006年4月20日申請之頒予Allemand等人的美國臨時專利申請案第60/913,231號「Applications and Methods for Conductive Films」；及於2007年10月12日申請之頒予Allemand等人的美國專利申請案第11/871,761號「Nanowire-Based Transparent Conductors and Applications Thereof」的全部內容(包括圖、工作實例及技術方案)以引

用方式併入本文中。

本文所述某些實施例係關於基於奈米線導電層之透明導體。具體而言，導電層可包含稀疏的金屬奈米線網絡。另外，導電層可為透明、撓性且可包括至少一個導電表面。其可塗佈或層壓至各種基板(包括撓性及剛性基板)上。導電層亦可形成包含基質材料及奈米線之複合結構之一部分。基質材料通常可賦予複合結構某些化學、機械及光學性質。

適宜之奈米線通常可具有在(例如)約10至約100,000範圍內之縱橫比。術語「縱橫比」可意指奈米線長度與其直徑或對於非球形結構而言與橫斷面周長之比率。較大之縱橫比可有利於獲得透明導體層，此乃因其能夠形成更有效的導電網絡，同時允許更低的線總密度而達成高透明度。當使用高縱橫比導電奈米線時，達成導電網絡之奈米線之密度可低至足以使導電網絡實質上透明。

定義一個層對光之透明度之一種方法係藉助其吸收係數。通過該層之光之亮度可定義為：

$$I=I_0 \exp(-ax)$$

其中 $I_0$ 係該層第一側上之入射光之亮度位準， $I$ 係存於該層第二側上之亮度位準，且 $\exp(-ax)$ 係透明度因子。在透明度因子中， $a$ 係吸收係數且 $x$ 係層厚度。可認為透明度因子接近1但小於1之層係實質上透明的。

奈米線之縱橫比、大小、形狀及物理參數分佈經選擇可提供預期光學性質及電學性質。將提供給定奈米線密度之

該等線之數量經選擇可提供可接受之電傳導性質。舉例而言，複數根奈米線可在端子之間延伸以提供低電阻電傳導路徑，且濃度、縱橫比、大小及形狀經選擇可提供實質上透明之導體。

術語「端子」可包括接觸墊、傳導節點及任一其他可電連接之起點及終點。端子間之距離可使得利用單根奈米線無法獲得預期光學性質。複數根奈米線多數可需要在不同點彼此連接以在端子之間提供導電路徑。可根據預期光學性質選擇奈米線。然後，提供期望傳導路徑之奈米線之數量及該路徑上之總電阻經選擇以達成可接受之電性質用於端子間之電傳導。

透明層電導性可由(例如)下列因素來控制：a)單根奈米線之電導率，b)端子間奈米線之數量，及c)奈米線間之連接性。低於某一奈米線濃度(亦可稱為滲流臨限值、或電滲流位準)，端子間之電導率可為0或接近0，即因奈米線間隔太遠而無法或實質上無法提供連續電流路徑。高於此濃度，可獲得至少一個電流路徑。隨著所提供電流路徑的增多，該層之總電阻將減小。

導電奈米線包括金屬奈米線及其他高縱橫比(例如，高於10)導電微粒。非金屬奈米線之實例包括(但不限於)碳奈米管(CNT)、金屬氧化物奈米線、導電聚合物纖維及諸如此類。

本文所用「金屬奈米線」可指包含金屬元素、金屬合金或金屬化合物(包括金屬氧化物)之金屬線。金屬奈米線之

至少一個橫斷面尺寸可小於約500 nm、或小於約200 nm、或小於約100 nm。如上文所說明，金屬奈米線之縱橫比(長度：直徑)可大於10，較佳大於50，且更佳大於100。適宜金屬奈米線可基於多種金屬，該等金屬包括(但不限於)銀、金、銅、鎳及鍍金之銀。

金屬奈米線可藉由業內已知方法來製備。具體而言，舉例而言，銀奈米線可藉由在多元醇(例如，乙二醇)及聚(乙烯基吡咯啉酮)存在下對銀鹽(例如，硝酸銀)實施溶液相還原來合成。均勻大小銀奈米線之大規模生產可根據(例如)Xia, Y.等人，*Chem. Mater.*, 2002, 14, 4736-4745及Xia, Y.等人，*Nanoletters*, 2003, 3(7), 955-960中所闡述之方法來製備。

### 導電層及基板

在某些實施例中，透明導體包含塗佈於或原本佈置於基板上之導電層。該導電層可包含複數根金屬奈米線。該等金屬奈米線可形成導電網絡。

在一些實施例中，導電層包含嵌入基質中或原本與基質混合之複數根金屬奈米線。

「基板」或「選擇之基板」可指上面塗佈或層壓有導電層或導電層原本佈置於其上之材料。基板可為剛性的或撓性的。基板可為透明或不透明。術語「選擇之基板」可與層壓製程聯合使用。適宜之剛性基板包括(例如)玻璃、聚碳酸酯、丙烯酸系物及諸如此類。適宜之撓性基板包括(但不限於)：聚酯(例如，聚對苯二甲酸乙二酯(PET)及聚

苯二甲酸乙二酯)、聚碳酸酯、聚烯烴(例如,直鏈、具支鏈及環狀聚烯烴)、聚乙烯化物(例如,聚氯乙炔、聚二氯亞乙炔、聚乙烯縮醛、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯及諸如此類)、纖維素酯基質(例如,三乙酸纖維素、乙酸纖維素)、聚砜(例如聚醚砜)、聚醯亞胺、聚矽氧及其他習用聚合物膜或塑膠膜。適宜基板之其他實例可見於(例如)美國專利第6,975,067號,該專利之全部內容以引用方式併入本文中。

「導電層」或「導電膜」可指提供透明導體之導電介質之金屬奈米線網絡層。當存在基質時,金屬奈米線網絡層與基質之組合亦可稱為「導電層」。由於電導率係藉由電荷自一根金屬奈米線滲流至另一根金屬奈米線來達成,故導電層中可存在足夠的金屬奈米線以達到電滲流臨限值並導電。導電層之表面電導率可與其表面電阻率(時常稱為薄片電阻)呈反比,其可藉由業內已知方法來量測。

同樣,當存在基質時,可用足夠的金屬奈米線填充該基質以使其導電。本文所用「臨限值負載量」係指在負載導電層後使導電層之表面電阻率不超過約 $10^6$  歐姆/平方( $\Omega/\text{sq}$ )之金屬奈米線的重量百分比。更通常地,表面電阻率不超過 $10^5$   $\Omega/\text{sq}$ 、不超過 $10^4$   $\Omega/\text{sq}$ 、不超過1,000  $\Omega/\text{sq}$ 、不超過500  $\Omega/\text{sq}$ 、或不超過100  $\Omega/\text{sq}$ 。臨限值負載量取決於諸如金屬奈米線之縱橫比、配向度、聚結程度及電阻率等因素。

如熟習此項技術者所理解,基質之機械及光學性質可藉

由其中任何高負載微粒而改變或折衷。有利地，金屬奈米線之高縱橫比可允許在臨限值表面負載量下形成貫穿基質之導電網絡，對於奈米線(包括銀奈米線)而言，臨限值表面負載量較佳為約  $0.05 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  至約  $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，更佳為約  $0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  至約  $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  且更佳為約  $0.8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  至約  $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。此等表面負載量不會影響基質之機械或光學性質。此等值可取決於奈米線之尺寸及空間分散。有利地，可調變電導性(或表面電阻率)及光學透明度之透明導體可藉由調節金屬奈米線負載量來提供。

「基質」可指其中分散或嵌入金屬奈米線之固態材料。奈米線部分可自基質材料凸出以能接達導電網絡。基質可金屬奈米線之主體並提供物理形式導電層。基質可使金屬奈米線免受不利環境因素(例如，腐蝕及磨損)。具體而言，基質可顯著降低環境中之腐蝕要素(例如水分、痕量的酸、氧、硫及諸如此類)。

另外，基質可賦予導電層令人滿意之物理及機械性質。舉例而言，其可提供對基板之黏著性。此外，與金屬氧化物膜不同，經金屬奈米線嵌入之聚合物基質或有機基質可結實且具有撓性。撓性基質能夠以低成本及高產量製程製作透明導體。

此外，導電層之光學性質可藉由適當基質材料來改變。舉例而言，藉由使用具有合意折射率、組合及厚度之基質可有效減少反射損失及不期望之眩光。

通常，基質光學透明材料。若在可見區(400 nm-700 nm)

內材料之光透射率為至少80%，則可認為材料係「光學透明的(optically clear, optically transparent)」。在一些實施例中，本文所述透明導體中之所有層(包括基板及奈米線網絡層)均係光學透明的。基質之光學透明性可由多種因素決定，該等因素包括(但不限於)：折射率(RI)、厚度、在整個厚度內RI之一致性、表面(包括介面)反射、及濁度(由表面粗糙度及/或嵌入微粒引起的散射損失)。

在某些實施例中，基質可為聚合物，其亦稱為聚合物基質。光學透明聚合物已為業內所知。適宜聚合物基質之實例包括但不限於：聚丙烯酸系物(例如聚甲基丙烯酸酯(例如，聚(甲基丙烯酸甲酯))、聚丙烯酸酯及聚丙烯腈)、聚乙烯醇、聚酯(例如，聚對苯二甲酸乙二酯(PET)及聚萘二甲酸乙二酯)、聚碳酸酯、具有高芳香度之聚合物(例如酚類或甲酚-甲醛(線性酚醛®))、聚苯乙烯、聚乙烯基甲苯、聚乙烯基二甲苯、聚醯亞胺、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、多硫化物、聚砷、聚伸苯基、及聚苯基醚，聚胺基甲酸酯(PU)、環氧樹脂、聚烯烴(例如聚丙烯、聚甲基戊烯及環狀烯烴)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、纖維質、聚矽氧及其他含矽聚合物(例如聚倍半氧矽烷及聚矽烷)、聚氯乙烯(PVC)、聚乙酸酯、聚降冰片烯、合成橡膠(例如，EPR、SBR、EPDM)、及氟聚合物(例如，聚二氟亞乙烯、聚四氟乙烯(TFE)或聚六氟丙烯)、含氟烯烴與烴類烯烴之共聚物(例如，Lumiflon®)、及非晶形氟碳聚合物或共聚物(例如，Asahi Glass公司之

CYTOP®，或 Du Pont 之 Teflon AF®)。

在其他實施例中，本文所述聚合物基質可包含部分聚合或部分固化之聚合物。與完全聚合或完全固化之基質相比，部分固化之基質可具有更小之交聯度及/或聚合度以及更低之分子量。因此，可在某些條件下對部分聚合物基質進行蝕刻且能夠使用習用光微影實施圖案化。在適當聚合條件下，部分固化之基質可進一步固化，藉此進一步交聯並聚合，以提供分子量高於部分固化之基質之分子量的基質。可對部分固化之基質進行蝕刻，隨後實施固化步驟，以提供圖案化且完全固化之透明導體膜。適宜部分固化之聚合物之實例包括(但不限於)部分固化之丙烯酸酯、聚矽氧-環氧樹脂、矽氧烷、線性酚醛、環氧樹脂、胺基甲酸酯、倍半氧矽烷或聚醯亞胺。

熟習此項技術者將認識到，聚合度可影響部分聚合物基質及/或奈米線可溶解之蝕刻條件(溶液)。通常，聚合度越高，越難以對基質進行蝕刻。

較佳地，部分固化基質具有可接受之形體完整度以保護其中之奈米線。由於終端用戶可自行實施圖案化及後續固化以獲得最終透明導體膜，故此係合意的。

在某些實施例中，基質本身可導電。舉例而言，基質可為導電聚合物。導電聚合物已為業內所知，其包括(但不限於)：聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩)(PEDOT)、聚苯胺、聚噻吩及聚丁二炔。視需要可使用經摻雜之材料。

在某些實施例中，當使用諸如 PEDOT 等聚合物時可能會

發生腐蝕，可使用包含立體規則聚噻吩或磺化聚噻吩、或磺化立體規則聚噻吩之導電聚合物以減少腐蝕。除腐蝕問題外，當用於有機電子裝置(包括例如 OLED 或 OPV)時，PEDOT 可能不允許發生足夠的電荷轉移。舉例而言，在一些實施例中，可製造具有 PEDOT 之有機電子裝置，可試圖使用該裝置，且該裝置不能工作或不能良好地工作。

### 奈米線沈積及透明導體製作

在某些實施例中，本文由此闡述製作透明導體之方法，其包含：將複數根金屬奈米線沈積於基板上，將該等金屬奈米線分散於流體中；及藉由使該流體乾燥以在該基板上形成金屬奈米線網絡層。

金屬奈米線可如上文所述進行製備。通常將金屬奈米線分散於液體中以促進沈積。應理解，本文所用「沈積」及「塗佈」可互換使用。可使用於其中金屬奈米線可形成穩定分散液(亦稱為「金屬奈米線分散液」)之任一非腐蝕性液體。較佳地，將金屬奈米線分散於水、醇、酮、醚、煙或芳香族溶劑(苯、甲苯、二甲苯等)。更佳地，液體具有揮發性且沸點不超過 200°C、不超過 150°C、或不超過 100°C。

另外，金屬奈米線分散液可含有添加劑及黏合劑以控制黏度、腐蝕、黏著性及奈米線分散。適宜添加劑及黏合劑之實例包括(但不限於)羧甲基纖維素(CMC)、2-羥基乙基纖維素(HEC)、羥基丙基甲基纖維素(HPMC)、甲基纖維素(MC)、聚乙烯醇(PVA)、三丙二醇(TPG)、及黃原膠

(XG)，及表面活性劑，例如乙氧基化物、烷氧基化物、環氧乙烷及環氧丙烷及其共聚物、磺酸鹽、硫酸鹽、二磺酸鹽、磺基琥珀酸鹽、磷酸酯、及含氟表面活性劑(例如，DuPont之Zonyl®)。

在一個實例中，奈米線分散液或「墨水」包括以重量計0.0025%至0.1%的表面活性劑(舉例而言，對於Zonyl® FSO-100較佳範圍係0.0025%至0.05%)、0.02%至4%的黏度改質劑(舉例而言，對於HPMC較佳範圍係0.02%至0.5%)、94.5%至99.0%的溶劑及0.05%至1.4%的金屬奈米線。適宜表面活性劑之代表性實例包括Zonyl® FSN、Zonyl.RTM. FSO、Zonyl® FSH、Triton (x100、x114、x45)、Dynol (604、607)、正十二烷基b-D-麥芽糖苷及Novek。適宜黏度改質劑之實例包括羥基丙基甲基纖維素(HPMC)、甲基纖維素、黃原膠、聚乙烯醇、羧甲基纖維素及羥基乙基纖維素。適宜溶劑之實例包括水及異丙醇。

分散液中之奈米線濃度可影響或決定奈米線網絡層之參數，例如厚度、電導率(包括表面電導率)、光學透明度及機械性質。可調節溶劑百分比以提供分散液中奈米線之預期濃度。然而，在較佳實施例中，其他相對比率可保持不變。具體而言，表面活性劑與黏度改質劑之比率較佳在約80至約0.01範圍內；黏度改質劑與金屬奈米線之比率較佳在約5至約0.000625範圍內；且金屬奈米線與表面活性劑之比率較佳在約560至約5範圍內。可端視所使用之基板及施加方法改變分散液各組分之比率。奈米線分散液之較佳

黏度範圍可介於約1 cP與100 cP之間。

視需要，可對基板實施預處理以製備可更好地接收奈米線後續沈積之表面。表面預處理提供多種功能。舉例而言，其能夠沈積均勻的奈米線分散層。另外，其可使奈米線固定於基板上以用於後續處理步驟。此外，預處理可與圖案化步驟聯合實施以產生奈米線之圖案化沈積。預處理包括溶劑或化學品洗滌、加熱、沈積視需要圖案化之中間層以對奈米線分散液呈現適當化學或離子狀態、以及其他表面處理(例如電漿處理、UV-臭氧處理或電暈放電)。

沈積後，可藉由蒸發去除液體。可藉由加熱(例如，烘烤、「退火」)加速蒸發。所得奈米線網絡層可需要後處理以使其導電。如下文所述，此後處理可為涉及暴露於熱、電漿、電暈放電、UV-臭氧或壓力之製程步驟。

在某些實施例中，本文由此闡述製作透明導體之方法，其包含：將複數根金屬奈米線沈積於基板上，將該等金屬奈米線分散於流體；藉由使該流體乾燥以在該基板上形成金屬奈米線網絡層，將基質材料塗佈於該金屬奈米線網絡層上，及固化該基質材料以形成基質。

「基質材料」係指可固化為如本文所定義基質之材料或材料混合物。「固化(cure, curing)」係指單體或部分聚合物(少於150個單體)聚合及/或交聯以形成固體聚合物基質的過程。適宜之聚合條件已為業內熟知且舉例而言包括加熱單體，用可見光或紫外(UV)光、電子束及諸如此類輻照單體。另外，在去除溶劑的同時所引起的聚合物/溶劑系統

之「固結」亦在「固化」含義內。

固化度可藉由選擇單體初始濃度及交聯劑的量來控制。固化度可進一步藉由調節固化參數(例如達成聚合之時間及聚合發生之溫度、及諸如此類)來控制。在某些實施例中，可淬滅部分固化之基質以阻止固化過程。固化度或聚合度可(例如)藉由固化聚合物之分子量或藉由於指示反應化學物質之波長下的光學吸收來監測。

因此，在某些實施例中，基質材料包含可完全或部分固化之聚合物。光學透明聚合物已為業內所知。

在其他實施例中，基質材料包含預聚物。「預聚物」係指可聚合及/或交聯以形成如本文所述聚合物基質之單體混合物或寡聚物混合物或部分聚合物。熟習此項技術者應瞭解，可根據合意聚合物基質選擇適宜單體或部分聚合物。

在一些實施例中，預聚物係光可固化的，即，預聚物在暴露或輻照後聚合及/或交聯。在其它實施例中，預聚物係熱可固化的。

圖案化及其他製程步驟可如(例如)PCT公開案 WO 2008/046058 (Cambrios)(包括例如第49頁至第59頁及相關圖及實例)中所述實施。

在較佳實施例中，基質材料包含磺化立體規則聚噻吩。

如於2007年10月12日申請之頒予Allemand等人之美國專利申請案第11/871,761號「Nanowire-Based Transparent Conductors and Applications Thereof」中所述，透明導體

可藉由(例如)片材塗佈、絲網塗佈、印刷及層壓來製作。

另一實施例包含使用槽模塗佈。

墨水調配物應適用於沈積方法(包括使用槽模塗佈)。舉例而言，可增加或減小黏度以使其適用。

與基於奈米線之電極一起使用之電洞傳輸層、注入層或收集層

在一些實施例中，將基於奈米線之電極用電洞傳輸層(HTL)、電洞收集層(HCL)或電洞注入層(HIL)塗佈。適宜之HTL比PEDOT酸性小且更不易受腐蝕且與基於奈米線之電極更相容。在一個實施例中，不包括PEDOT材料。較佳之HTL包含一或多種本質上導電之聚合物(ICP)或電洞傳輸材料(HTM)。該等HTL可使得具有基於奈米線之電極之裝置以類似於使用ITO電極之裝置之方式運作。除HTM及/或ICP外，HTL可包括諸如平面化試劑、表面活性劑、摻雜劑、溶劑及諸如此類等組份。

### 電洞傳輸材料

電洞傳輸材料(HTM)係可促進電洞在毗鄰層(通常為電極及發射層，或電極及光作用層)之間傳導的導電或半導體材料。HTM可為有機基材料或無機基材料。傳統基於有機物之HTM之實例包括雜芳基胺化合物及聚合物，包括芳基胺及或經摻雜之芳基胺、芳基氧基、及有機金屬錯合物部分。芳基胺部分已為業內所知。參見(例如)Lim等人，*Organic Letter*, 2006, 8, 21, 4703-4706；Fukase等人，*Polymers for Advanced Technologies*, 13, 601-604 (2002)。

Shirota, Y.等人，*Chem Rev* 107, 2007, 953-1010；Z. Li及H. Meng編輯之*Organic Light-Emitting Materials and Devices*, CRC出版社(Taylor and Francis Group, LLC), Boca Raton (2007)及其中之參考文獻。芳基胺部分可各自包含至少一個氮原子及至少一個苯環。作為非限制性實例，其可包含一個鍵結至氮原子之苯環；兩個鍵結至氮原子之苯環；或三個鍵結至氮原子之苯環；或三個鍵結至氮原子之苯環。重複部分可適於提供電洞注入及/或電洞傳輸性質。

芳基胺之實例包括(但不限於)三芳基胺、雙(三芳基胺)(例如N,N-二苯基苯胺)。芳基胺環可經由指定二價鍵鍵結至至少一個其他芳基環，或經由包含一或多個碳原子、一或多個氧原子、或一或多個鹵原子之基團連接。舉例而言，連接基團可為至少一個氟化伸烷氧基或酮基。

芳基胺及適當連接基團之非限制性實例可見於下列申請案中：於2008年10月27日申請之頒予Seshadri等人之美國臨時申請案61/108851(亦參見美國公開案第2010-0108954號)、及於2008年11月18日申請之頒予Seshadri等人之61/115877(亦參見於2009年11月17日申請之美國申請案12/620,514)，該等申請案中每一者之全部內容以引用方式併入本文中。

### **ICP：聚噻吩**

本質上，導電聚合物係因其共軛主鏈結構而在一些條件下顯示高電導率(相對於傳統聚合物材料之電導率)的有機

聚合物。當此等材料經摻雜、經氧化或經還原而形成極子及/或雙極子時，其作為電洞或電子之導體之性能有所提高。導電聚合物闡述於 *The Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley, 1990，第298頁至第300頁中，其包括聚乙炔、聚(對伸苯基)、聚(對伸苯基硫醚)、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚伸乙基二氧基噻吩、及聚(對伸苯基伸乙烯基)、及其衍生物，該文獻之全部內容以引用方式併入本文中。此參考文獻亦闡述聚合物之摻合及共聚，包括嵌段共聚物之形成。

聚噻吩及聚噻吩衍生物係可用於一些實施例之ICP實例。聚噻吩係闡述於(例如)Roncali, J., *Chem. Rev.* 1992, 92, 711 ; Schopf 等人，*Polythiophenes: Electrically Conductive Polymers*, Springer: Berlin, 1997中。亦參見(例如)美國專利第4,737,557號及第4,909,959號。

#### 立體規則聚噻吩

ICP之實例亦包括立體規則聚噻吩。於2006年7月21日申請之頒予Seshadri等人的美國臨時專利申請案第60/832,095號「Sulfonation of Conducting Polymers and OLED and Photovoltaic Devices」的全部內容(包括圖、工作實例及技術方案)以引用方式併入本文中。另外，於2006年9月18日申請之頒予Seshadri等人的美國臨時專利申請案第60/845,172「Sulfonation of Conducting Polymers and OLED, Photovoltaic, and ESD Devices」的全部內容(包括圖、工作實例及技術方案)以引用方式併入本文中。於

2007年7月13日申請之頒予Seshadri等人的美國專利申請案第11/826,394號(美國專利申請案2008/0319207)「Sulfonation of Conducting Polymers and OLED, Photovoltaic, and ESD Devices」的全部內容(包括圖、工作實例及技術方案)以引用方式併入本文中。

下文將進一步闡述各種術語：

「烷基」可為(例如)具有1個至20個碳原子、或1個至15個碳原子、或1個至10個、或1個至5個、或1個至3個碳原子之直鏈及具支鏈單價烷基。此術語由諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、正戊基、乙基己基、十二烷基、異戊基及諸如此類基團例示。

「視情況經取代」基團可為(例如)可經額外官能基取代或未經取代之官能基。舉例而言，當基團未經額外基團取代時，其可稱為基團名稱(例如烷基或芳基)。當基團經額外官能基取代時，其更通常可稱為經取代烷基或經取代芳基。

「經取代烷基」可為(例如)具有1個至3個、且較佳1個至2個選自由下列組成之群之取代基的烷基：烷基、經取代烷基、烷氧基、經取代烷氧基、芳基、經取代芳基、芳氧基、經取代芳氧基、羥基。

「芳基」可為(例如)具有單環(例如，苯基)或多個稠環(例如，萘基或蒽基)之6個至14個碳原子單價芳族碳環基團，該等稠環可為或可不為芳族，條件係連接點位於芳族碳原子。較佳之芳基包括苯基、萘基及諸如此類。

「經取代芳基」可為(例如)具有1個至5個取代基、或視情況1個至3個取代基、或視情況1個至2個取代基之芳基，該等取代基選自由羥基、烷基、經取代烷基、烷氧基、經取代烷氧基、烯基、經取代烯基、經取代芳基、芳氧基、經取代芳氧基及磺酸根。

「烷氧基」可為(例如)基團「烷基-O-」，舉例而言，其包括甲氧基、乙氧基、正丙基氧基、異丙基氧基、正丁基氧基、第三丁基氧基、正戊基氧基、1-乙基己-1-基氧基、十二烷基氧基、異戊基氧基及諸如此類。

「經取代烷氧基」可為(例如)基團「經取代烷基-O-」。

「伸烷基」可為(例如)具有1個至20個碳原子、或1個至15個碳原子、或1個至10個、或1個至5個、或1個至3個碳原子之直鏈及具支鏈二價烷基。此術語由(例如)亞甲基、伸乙基、伸正丙基、伸異丙基、伸正丁基、伸第三丁基、伸正戊基、乙基伸己基、伸十二烷基、伸異戊基及諸如此類例示。

「烯基」可為(例如)較佳具有2個至6個碳原子且更佳2個至4個碳原子且具有至少1個且較佳1-2個烯基不飽和位點之烯基。該等基團由乙烯基、烯丙基、丁-3-烯-1-基及諸如此類例示。

「經取代烯基」可為(例如)具有1個至3個取代基且較佳1個至2個取代基之烯基，該等取代基選自由下列組成之群：烷氧基、經取代烷氧基、鹼基、鹼基胺基、鹼氧基、胺基、經取代胺基、胺基鹼基、芳基、經取代芳基、芳氧

基、經取代芳氧基、氰基、鹵素、羥基、硝基、羧基、羧基酯、環烷基、經取代環烷基、雜芳基、經取代雜芳基、雜環、及經取代雜環，條件係任一羥基取代均不連接至乙烯基(不飽和)碳原子。

「芳氧基」可為(例如)基團芳基-O-，舉例而言，其包括苯氧基、萘氧基及諸如此類。

「經取代芳氧基」可為(例如)經取代芳基-O-基團。

「環氧烷」或「伸烷基氧基」或「聚醚」可為(例如)基團-O-(R<sup>a</sup>-O)<sub>n</sub>-R<sup>b</sup>，其中R<sup>a</sup>係伸烷基且R<sup>b</sup>係烷基或視情況經取代之芳基且n係1至6、或1至3之整數。環氧烷可為(例如)基於諸如環氧乙烷或環氧丙烷等基團的基團。

在上文所闡述經取代基團中，藉由描述本身具有其他取代基的取代基(例如，具有本身經經取代芳基取代之經取代芳基作為取代基之經取代芳基，等)獲得之聚合物皆不欲包括在本文中。在該等情形下，該等取代基之最大數量為3個。換言之，以上各種說明可受(例如)經取代芳基限於-經取代芳基-(經取代芳基)-經取代芳基之限制條件的約束。

同樣，以上闡述皆不欲包括不允許取代模式(例如，甲基經5個氰基團取代或羥基位於乙烯系或乙炔系不飽和之 $\alpha$ 位)。該等不允許取代模式已為熟練技術人員所熟知。

熟習此項技術者在實踐本文所闡述之各個實施例時可使用下列參考文獻。具體而言，若干參考文獻闡述導電聚合物、聚噻吩、立體規則聚噻吩、經取代聚噻吩、及由其製

得之 OLED、PLED 及 PV 裝置，且該等可用於實踐一或多個本發明實施例。在敘述導電聚合物名稱時，該名稱亦可包括其衍生物。舉例而言，聚噻吩可包括聚噻吩衍生物。

另外，於 2004 年 9 月 24 日申請之頒予 Williams 等人之臨時專利申請案第 60/612,640 號 (「 HETEROATOMIC REGIOREGULAR POLY(3-SUBSTITUTEDTHIOPHENES) FOR ELECTROLUMINESCENT DEVICES 」) 及於 2005 年 9 月 26 日申請之美國正式申請案第 11/234,374 號的全部內容 (包括聚合物之闡述、圖及申請專利範圍) 以引用方式併入本文中。

於 2004 年 9 月 24 日申請之頒予 Williams 等人之臨時專利申請案第 60/612,641 號 (「 HETEROATOMIC REGIOREGULAR POLY (3-SUBSTITUTEDTHIOPHENES) FOR PHOTOVOLTAIC CELLS 」) 及於 2005 年 9 月 26 日申請之美國正式申請案第 11/234,373 號的全部內容 (包括聚合物之闡述、圖及申請專利範圍) 以引用方式併入本文中。

頒予 Williams 等人之美國正式申請案第 11/350,271 號亦可用於實踐本文所述用於電洞注入及傳輸層之各實施例 (「 HOLE INJECTION/TRANSPORT LAYER COMPOSITIONS AND DEVICES 」)。可使用之另一參考文獻係 Williams 等人於 2006 年 3 月 16 日申請之 11/376,550, COPOLYMERS OF SOLUBLE POLYTHIOPHENE WITH IMPROVED ELECTRONIC PERFORMANCE。

聚噻吩可為均聚物、共聚物或嵌段共聚物。合成方法、

摻雜及聚合物特徵(包括具有側基之立體規則聚噻吩)提供於(例如)頒予McCullough等人之美國專利第6,602,974號及頒予McCullough等人之第6,166,172號中,該等專利之全部內容以引用方式併入本文中。額外說明可見於Richard D. McCullough之文章「The Chemistry of Conducting Polythiophenes」, *Adv. Mater.* 1998, 10, 第2期, 第93頁至第116頁,及其中所引用之參考文獻,該文章之全部內容以引用方式併入本文中。熟習此項技術者可使用之另一參考文獻係 *Handbook of Conducting Polymers*, 第2版, 1998, 第9章, McCullough等人,「Regioregular, Head-to-Tail Coupled Poly(3-alkylthiophene) and its Derivatives」, 第225頁至第258頁,該文獻之全部內容以引用方式併入本文中。此參考文獻於第29章中亦闡述「Electroluminescence in Conjugated Polymers」(第823頁至第846頁),其全部內容以引用方式併入本文中。

聚合物半導體闡述於(例如)Katz等人之「Organic Transistor Semiconductors」 *Accounts of Chemical Research*, 第34卷, 第5期, 2001, 第359頁(包括第365頁至第367頁)中,其全部內容以引用方式併入本文中。

嵌段共聚物闡述於(例如)Noshay及McGrath之 *Block Copolymers, Overview and Critical Survey*, Academic Press, 1977。舉例而言,此文章闡述A-B二嵌段共聚物(第5章)、A-B-A三嵌段共聚物(第6章)、及 $-(AB)_n$ -多嵌段共聚物(第7章),在一些實施例中該等嵌段共聚物可形成嵌段共聚物

類型之基礎。

包括聚噻吩之額外嵌段共聚物闡述於(例如)Francois等人, *Synth. Met.* 1995, 69, 463-466, 其全部內容以引用方式併入; Yang等人, *Macromolecules* 1993, 26, 1188-1190; Widawski等人, *Nature (London)*, 第369卷, 1994年6月2日, 387-389; Jenekhe等人, *Science*, 279, 1998年3月20日, 1903-1907; Wang等人, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 6855-6861; Li等人, *Macromolecules* 1999, 32, 3034-3044; Hempenius等人, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 2798-2804;

下列文章自第97頁開始及其中所引用之參考文獻闡述一些類型的立體規則系統: Richard D. McCullough之「The Chemistry of Conducting Polythiophenes」, *Adv. Mater.* 1998, 10, 第2期, 第93頁至第116頁。在立體規則聚合物中(包括聚噻吩), 立體規則度可為(例如)約90%或更多、或約95%或更多、或約98%或更多、或約99%或更多。可使用業內習知方法(例如NMR)來量測立體規則度。立體規則可以多種方式產生。舉例而言, 其可由不對稱單體(例如3-烷基噻吩)之聚合產生, 藉此提供頭-尾(HT)聚(3-經取代)噻吩。另一選擇為, 其可由在單體兩個部分之間具有對稱平面之單體(例如二噻吩)的聚合產生, 藉此提供(例如)立體規則HH-TT及TT-HH聚(3-經取代噻吩)。

具體而言, 可用於使具有側鏈之導電聚合物溶解之取代基包括烷氧基及烷基(其包括(例如)C1至C25基團)、以及包

括(例如)氧及氮之雜原子系統。具體而言，可使用具有至少三個碳原子、或至少五個碳原子之取代基。可使用混合取代基。該等取代基可為非極性、極性或官能性有機取代基。側基可稱為取代基R，其可為(例如)烷基、全鹵素烷基、乙烯基、乙炔基、烷氧基、芳氧基、乙烯氧基、硫代烷基、硫代芳基、羰游離基、硫代羰游離基，且視情況可經除氫以外的原子取代。

噻吩聚合物可為星形聚合物，其中支鏈數量為(例如)3個以上且包含噻吩單元。噻吩聚合物可為樹枝狀聚合物。參見(例如)Anthopoulos等人之Applied Physics Letters, 82, 26, 2003年6月30日，4824-4826，及下文樹枝狀聚合物之進一步闡述。

雜環聚合物尤佳。尤佳系統係聚噻吩系統及立體規則聚噻吩系統。聚合物可自Plextronics公司(Pittsburgh, PA)獲得，其包括(例如)以聚噻吩為主之聚合物，例如Plexcore、Plexcoat及類似材料。

另一實施例包括相對立體無規之雜環共軛聚合物。舉例而言，立體規則度可為約90%或更小、或約80%或更小、或約70%或更小、或約60%或更小、或約50%或更小。

### 聚合物之磺化

包括上述聚合物之聚合物可經歷磺化。業內已知不同導電聚合物及雜環型導電聚合物(包括彼等具有諸如S、N、Se、Te及Si等雜環原子者)之磺化反應圖。對磺化聚噻吩上基於有機物之取代基無特別限制，但其可為(例如)提供增

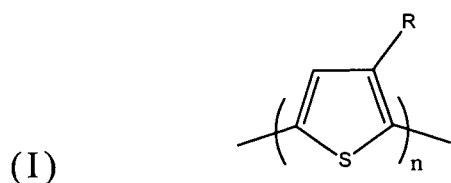
容功能之基團，例如烷基或烷氧基。

已知聚噻吩系統包含磺酸根基團。舉例而言，一些實施例提供組合物，其包含：水溶性或水可分散立體規則聚噻吩，該聚噻吩包含(i)至少一有機取代基、及(ii)至少一包含直接鍵結至該聚噻吩主鏈之硫的磺化取代基。

當立體規則聚合物經歷磺化時，出於本發明目的，該聚合物組合物仍可稱為立體規則。

#### 額外聚合物實施例

另外，可經歷磺化以在聚合物主鏈上產生磺化取代基之聚合物實施例可由下式(I)代表，



其中R可為視情況經取代之烷基、視情況經取代之烷氧基、及視情況經取代之芳氧基。視情況經取代之取代基之實例包括羥基、苯基、及額外視情況經取代之烷氧基。該等烷氧基可依次視情況經羥基、苯基、或烷氧基取代；或

其中R可為視情況經取代之環氧烷。取代基可為(例如)羥基、苯基、或烷氧基；或

其中R可為視情況經取代之環氧乙烷或視情況經取代之環氧丙烷或其他低碳數伸烷氧基單元。取代基可為(例如)羥基、苯基、或烷氧基；或

R可為視情況經取代之伸烷基(例如亞甲基或伸乙基)，其中取代基為(例如)視情況經取代之伸烷氧基(例如伸乙氧

基或伸丙氧基)；取代基可為(例如)羥基、苯基、或烷氧基。

另外，(I)中取代基R可藉由氧原子(如烷氧基或苯氧基)連接至噻吩，其中該取代基之特徵在於可分別為相應的醇或酚。舉例而言，醇可為直鏈或具支鏈，且可具有C2-C20、或C4-C18、或C6-C14個碳原子。醇可為(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。額外實例可為單乙二醇醚及乙酸酯、二乙二醇醚及乙酸酯、三乙二醇醚及乙酸酯、及諸如此類。可經由氧原子連接至噻吩環之醇之實例包括己基溶纖劑、Dowanol PnB、乙基卡必醇、Dowanol DPnB、苯基卡必醇、丁基溶纖劑、丁基卡必醇、Dowanol DPM、二異丁基甲醇、2-乙基己基醇、甲基異丁基甲醇、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 DPnP、Dowanol TPM、甲基卡必醇、Dowanol TPnB。該等商品名已為業內熟知。參見(例如)DOW P-系列及E-系列二醇醚。

(I)中所示結構可單獨代表聚合物或可為具有另一鏈段之嵌段共聚物的一部分。

分子量可為(例如)25-5,000或50-1,000；

在一些實施例中，可在HIL組合物中使用包含3,4-二取代聚噻吩及氧化還原摻雜物之組合物，如下列中所述：於2008年4月11日申請之頒予Brown等人的美國臨時申請案61/044,380，及於2008年12月2日申請之頒予Brown等人之

61/119,239，以及於2009年4月10日申請之頒予Seshadri等人的美國申請案12/422,159，該等申請案之全部內容以引用方式併入。

### 調配物及摻和

可對電洞注入層或電洞傳輸層使用其他組份來幫助提供所需性質，例如平面化。舉例而言，當平面化試劑與電洞注入組份摻和時，將有助於裝置(例如OLED或PV裝置)中電洞注入層(HIL)、電洞傳輸層(HTL)或電洞收集層(HCL)之形成。其在用於施加HIL系統之溶劑中將亦可溶。(注意：本申請案中所用術語「HIL」通常係指術語HIL、HTL或HCL中之任一者，其中特定裝置或裝置構造無需使用特定術語中之一者。)

該調配物中可使用一種以上不導電聚合物。

可用於HIL組合物中之額外平面化試劑將詳述於下列申請案中，該等申請案中每一者之全部內容均以引用方式併入本文中。於2008年10月27日申請之標題為「CHARGE INJECTION AND TRANSPORTING LAYER COMPRISING A CONDUCTIVE POLYMER MIXED WITH A SEMICONDUCTING POLYMER FOR USE IN ELECTRONIC DEVICES.」的美國臨時申請案61/108,844。於2008年3月6日申請之美國臨時申請案61/034,476及於2009年3月5日申請之美國專利申請案12/399,006，每一者標題皆為「MODIFIED PLANARIZING AGENTS AND DEVICES.」。於2008年2月29日申請之美國臨時申請案61/032,905及於2009年2月27日申請之美國專利

申請案 12/395,327，每一者標題皆為 PLANARIZING AGENTS AND DEVICES。在一些實施例中，平面化試劑與電洞注入組份可由含有 ICP 鏈段及非共軛鏈段且具有類似於本文所述組成的共聚物代表。

在一些實施例中，平面化試劑亦可為可溶於所施加溶劑、但在去除溶劑時不蒸發之「非短效」小分子。其可具有烷基、芳基、或功能性烷基或芳基特性。

除有助於為 HIL 層提供光滑表面外，其他組份亦可提供其他有用功能，例如電阻率控制及透明度控制。平面度可藉由業內已知方法(包括 AFM 量測)來測定。

用於分散聚合物之溶劑系統或溶劑可為水與有機溶劑之混合物，該有機溶劑包括可水混溶之溶劑、及包含氧、碳及氫之溶劑(例如醇或醚醇)。可與水混溶之溶劑之額外實例包括醇，例如購自 Dow Chemical and Eastman Chemical 之異丙醇、乙醇、及甲醇、及乙二醇及丙二醇。參見(例如)溶纖劑、卡必醇、丙烷二醇、甲基卡必醇、丁基溶纖劑、Dowanol PM。在一些實施例中，水的量可大於有機溶劑的量。可使用多種溶劑之組合，該等溶劑包括非水性溶劑且包括醇及其他極性溶劑。組合物可包含第一溶劑及不同於該第一溶劑之第二溶劑。

具體而言，可使用水溶性樹脂及水性分散液。水性分散液可為(例如)聚(苯乙烯磺酸)(即，PSS 分散液)、Nafion 分散液(例如，磺化氟化聚合物)、乳膠、及聚胺基甲酸酯分散液。水溶性聚合物之實例包括聚乙炔基吡咯啉酮及聚乙

烯醇。樹脂之其他實例包括乙酸纖維素樹脂(CA, CAB, CAP-Eastman)。

可使用表面活性劑，其包括(例如)離子型及非離子型表面活性劑、以及聚合物表面活性劑、氟化表面活性劑、及離子聚合物。

樹脂及HIL墨水可藉由業內已知任一方法(包括例如超音波處理)分散及/或溶解。

視需要，調配物經調配可包括交聯劑，該等交聯劑提供在交聯後可溶脹但不溶解之交聯結構。

視情況，可混入額外成份，包括(例如)第二類聚合物。

在一些實施例中，HIL系統可藉由旋轉澆注、滴注、浸塗、噴塗、噴墨、凹版塗佈、刮刀塗佈及諸如此類來施加。

在一些實施例中，可提供厚度為約10 nm至約50  $\mu\text{m}$ (其中典型厚度介於約50 nm至約1  $\mu\text{m}$ 之間)的HIL膜。在另一實施例中，厚度可為約10 nm至約500 nm、且更具體而言，約10 nm至約100 nm。

良好之表面光滑度及介面性質甚為重要。

在一個實施例中，組合物(例如HTL、HCL或HIL組合物)不含PEDOT或PEDOT:PSS。

## 裝置

在一些實施例中，經塗佈電極可用於各種基於有機物之電子裝置，例如可用於多層結構，多層結構可藉由(例如)溶液處理或真空沈積、以及印刷及圖案化製程、或其組合

來製備。具體而言，本文所述實施例可用於有機電子裝置(例如 OPV 及 OLED)之陽極的溶液製程沈積。

舉例而言，光伏打裝置已為業內所知。該裝置可包含(例如)多層結構，其包括(例如)經塗佈陽極；視情況額外電洞注入層或電洞傳輸層；P/N 塊材異質界面層；調節層，例如 LiF；及陰極，例如 Ca、Al 或 Ba。各裝置經改裝可允許電流密度對電壓之量測。可製造反相結構。

在 OPV 裝置中可使用多種光作用層。光伏打裝置可利用包含富勒烯衍生物之光作用層來製備，該富勒烯衍生物混合有(例如)於(例如)美國專利第 5,454,880 號(Univ. Cal.)；第 6,812,399 號；及第 6,933,436 號中所述之導電聚合物。光伏打裝置可利用光作用塊材異質界面使用下列美國專利申請案中所述材料來製備：於 2006 年 6 月 13 日申請之美國臨時專利申請案 60/812,961、於 2007 年 5 月 2 日申請之美國專利申請案 11/743,587 及於 2008 年 2 月 29 日申請之美國專利申請案 12/040,776。富勒烯衍生物(包括包含節之衍生物、或 PCBM 富勒烯衍生物)可用作 n 型材料。

可使用普通陰極材料及基板、以及囊封材料。

同樣，OLED 裝置已為業內所知。該裝置可包含(例如)多層結構，其包括(例如)經塗佈陽極、視情況額外電洞注入層或電洞傳輸層；電致發光層，例如聚合物層；調節層，例如 LiF；及陰極，例如 Ca、Al 或 Ba。

可使用業內已知方法製作包括(例如)OLED 及 OPV 裝置在內的裝置。可使用業內已知方法量測亮度、效率及壽命。

OLED 專利包括(例如)美國專利第 4,356,429 號及第 4,539,507 號(Kodak)。發光導電聚合物闡述於(例如)美國專利第 5,247,190 號及第 5,401,827 號中(Cambridge Display Technologies)。亦參見 Kraft 等人「Electroluminescent Conjugated Polymers-Seeing Polymers in a New Light」, *Angew. Chem. Int.* 編輯, 1998, 37, 402-428, 其包括裝置構造、物理原理、溶液處理、多層化、摻合物、及材料合成及調配, 其全部內容以引用方式併入本文中。

可使用業內已知且在市面有售之發光體, 其包括各種導電聚合物以及有機分子, 例如購自下列之材料: Sumation、Merck Yellow、Merck Blue、American Dye Sources (ADS)、Kodak(例如, AlQ3 及諸如此類)、且甚至 Aldrich(例如 BEHP-PPV)。該等有機電致發光材料之實例包括:

(i) 聚(對伸苯基伸乙烯基)及其在該伸苯基部分上不同位置處經取代之衍生物;

(ii) 聚(對伸苯基伸乙烯基)及其在該伸乙烯基部分上不同位置處經取代之衍生物;

(iii) 聚(對伸苯基伸乙烯基)及其在該伸苯基部分上不同位置處經取代且在該伸乙烯基部分上不同位置處經取代之衍生物;

(iv) 聚(伸芳基伸乙烯基), 其中該伸芳基可為諸如萘、蒽、伸呋喃基、伸噻吩基、噁二唑及諸如此類的部分;

(v) 聚(伸芳基伸乙烯基)之衍生物, 其中該伸芳基可如上

文(iv)中一樣，且另外在該伸芳基上不同位置處具有取代基；

(vi)聚(伸芳基伸乙烯基)之衍生物，其中該伸芳基可如上文(iv)中一樣，且另外在該伸乙烯基上不同位置處具有取代基；

(vii)聚(伸芳基伸乙烯基)之衍生物，其中該伸芳基可如上文(iv)中一樣，且另外在該伸芳基上不同位置處具有取代基且在該伸乙烯基上不同位置處具有取代基；

(viii)伸芳基伸乙烯基寡聚物之共聚物，例如彼等在(iv)、(v)、(vi)、及(vii)中具有非共軛寡聚物者；及

(ix)聚對伸苯基及其在該伸苯基部分不同位置處經取代之衍生物，其包括梯形聚合物衍生物，例如聚(9,9-二烷基芴)及諸如此類；

(x)聚(伸芳基)，其中該伸芳基可為諸如萘、蔥、伸呋喃基、伸噻吩基、噁二唑、及諸如此類；及其在伸芳基部分上不同位置處經取代之衍生物；

(xi)寡聚伸芳基之共聚物，例如彼等在(x)中具有非共軛寡聚物者；

(xii)聚喹啉及其衍生物；

(xiii)聚喹啉與對伸苯基之共聚物，該對伸苯基在該伸苯基上經(例如)烷基或烷氧基取代以提供溶解性；及

(xiv)剛性棒狀聚合物，例如聚(對伸苯基-2,6-苯并雙噻唑)、聚(對伸苯基-2,6-苯并雙噁唑)、聚對伸苯基-2,6-苯并咪唑)、及其衍生物。

較佳有機發光聚合物包括發射綠色、紅色、藍色或白色光之SUMATION發光聚合物(「LEPs」)或其家族、共聚物、衍生物、或其混合物；SUMATION LEP係購自Sumation KK。其他聚合物包括購自Covion Organic Semiconductors GmbH, Frankfurt, Germany(現在屬於Merck)之類似聚螺芴之聚合物。

另一選擇為，並非聚合物，而是發射螢光或磷光之小有機分子用作有機電致發光層。小分子有機電致發光材料之實例包括：(i) 叁(8-羥基喹啉根基)鋁(Alq)；(ii) 1,3-雙(N,N-二甲基胺基苯基)-1,3,4-噁二唑(OXD-8)；(iii) -側氧基-雙(2-甲基-8-喹啉根基)鋁；(iv) 雙(2-甲基-8-羥基喹啉根基)鋁；(v) 雙(羥基苯并喹啉根基)鈹(BeQ.sub.2)；(vi) 雙(二苯基乙烯基)聯苯(DPVBI)；及(vii) 經芳基胺取代之雙芪(DSA胺)。

該等聚合物及小分子材料已為業內已知且闡述於(例如)頒予VanSlyke之美國專利第5,047,687號；及Bredas, J.-L.、Silbey, R.編輯之Conjugated Polymers, Kluwer Academic Press, Dordrecht (1991)中。

可使用普通電極材料及基板、以及囊封材料。

### **OLED測試**

可使用業內已知方法量測OLED參數。舉例而言，量測可在 $10 \text{ mA/cm}^2$ 下實施。

電壓可為(例如)約2至約8、或約3至約7，包括(例如)約2至約5。

亮度可為(例如)至少  $250 \text{ cd/m}^2$ 、或至少  $500 \text{ cd/m}^2$ 、或至少  $750 \text{ cd/m}^2$ 、或至少  $1,000 \text{ cd/m}^2$ 。

效率可為(例如)至少  $0.25 \text{ Cd/A}$ 、或至少  $0.45 \text{ Cd/A}$ 、或至少  $0.60 \text{ Cd/A}$ 、或至少  $0.70 \text{ Cd/A}$ 、或至少  $1.00 \text{ Cd/A}$ 、或至少  $2.5 \text{ Cd/A}$ 、或至少  $5.00 \text{ Cd/A}$ 、或至少  $7.50 \text{ Cd/A}$ 、或至少  $10.00 \text{ Cd/A}$ 。

壽命可在  $50 \text{ mA/cm}^2$ 下以小時計來量測且可為(例如)至少 50 小時、或至少 100 小時、或至少約 900 小時、或至少 1,000 小時、或至少 1100 小時、或至少 2,000 小時、或至少 5,000 小時。

可達成亮度、效率及壽命之組合。舉例而言，亮度可為至少  $1,000 \text{ cd/m}^2$ ，效率可為至少  $1.00 \text{ Cd/A}$ ，且壽命可為至少 1,000 小時、至少 2,500 小時、或至少 5,000 小時。

### OPV 測試

可使用業內已知方法量測 OPV 參數。

$J_{sc}$  值 ( $\text{mA/cm}^2$ ) 可為(例如)至少 6、或至少 7、或至少 8、或至少 9、或至少 10、或至少 11、或至少 12。該值可為(例如)約 5 至約 12、或約 5 至約 15、或約 5 至約 20。

$V_{oc}$  值 (V) 可為(例如)至少約 0.5、或至少約 0.6、或至少約 0.7、或至少約 0.8、或至少約 0.9、或至少約 1.0，其包括例如約 0.5 至約 1.0、或約 0.55 至約 0.65。

FF 值可為(例如)至少約 0.2、或至少約 0.3、或至少約 0.4、或至少約 0.5、或至少約 0.6、或至少約 0.7，亦包括(例如)約 0.5 至約 0.8、或約 0.5 至約 0.73。

$\eta$  (%)值可為(例如)至少約1%、或至少約2%、或至少約3%、或至少約4%、或至少約5%、或至少約6%、或至少約7%，包括(例如)約1%至約8%、或約1%至約7%、或約1%至約6%、或約1%至約5%、或約1%至約3.4%、或約2%至約3.4%。

本文所述磺化聚合物及其調配物可製成可用於製造有機光伏打裝置之高性能電洞抽取層或電洞收集層的墨水。

可調配對照材料，例如頒予Jonas等人之美國專利第4,959,430號中所闡述之PEDOT材料。Baytron材料可自H.C. Stark獲得。

亦可檢測電池之降格速率及降格時間。

可製造反相太陽能裝置。可實施卷-對-卷處理。可製備太陽能模組。參見(例如)Sun及Sariciftci, *Organic Photovoltaics*, 2005。

利用下列非限制性工作實例提供額外說明。

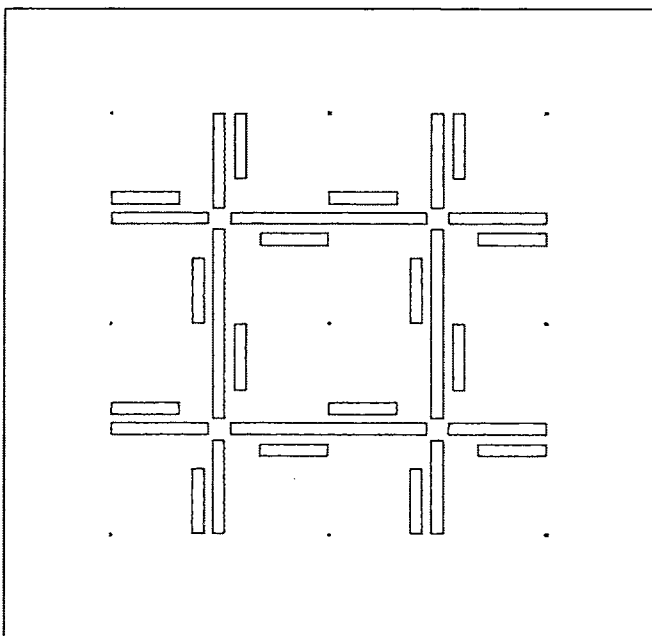
#### 工作實例

##### 實例1：佈置於基板上之圖案化銀奈米線之製備

購自Cambrios Technologies公司之水性塗佈溶液經製備含有銀奈米線、羥基丙基甲基纖維素(HPMC)、Triton X-100及水。使用乾淨的Eagle 2000玻璃(由Coresix Precision Glass公司提供)製備經銀塗佈之玻璃基板。玻璃大小為152.4 mm×152.4 mm。藉由使用UV臭氧將玻璃預處理10分鐘。使用購自Headway Research公司之型號為PWM32-PS-CB15PL的旋塗儀製備基板。使用凹陷式吸盤

獲得均勻塗層。在旋塗儀上以500 rpm旋轉經60秒將10 ml塗佈溶液分配於玻璃基板上。然後在對流爐中在50°C下將塗層乾燥2分鐘並在熱板上在180°C下烘烤90-120秒。經量測，塗層之薄片電阻為15-17歐姆/sq(如藉由Delcom 717B導電監測器所量測)，透射率為95%，濁度為3%(如藉由Haze Gard Plus所量測)。

使用下列程序對銀塗層實施圖案化。使用AZ Electronic Material之AZ® 3330F產品作為光阻劑。以2000 rpm之旋轉速度經60秒將一層光阻劑旋塗於銀塗層上。在熱板上將光阻劑在110°C下預烘烤3分鐘。使用膜遮罩在220 mJ能量下實施暴露。然後將光阻劑後烘烤60秒。使用AZ® 300 MIF顯影劑經30-60秒使抗蝕劑材料顯影。使用Transene A型鋁蝕刻劑作為銀奈米線之蝕刻劑。在顯影及蝕刻步驟後實施DI水洗滌步驟。使用丙二醇單甲基醚(PGME)來剝離光阻劑。遮罩設計：



**實例 2：用 PLEXCORE OC HIL A 調配物塗佈銀奈米線基板**

將如實例 1 中所述圖案化銀塗層用如實例 5 中製得之 HIL 材料塗佈，在銀奈米線塗層頂部上得到不均勻渾濁膜。用甲醇稀釋 HIL (以重量計 3 份 HIL：2 份甲醇)。以 1000 rpm 經 30 秒將此經稀釋調配物旋塗於實例 1 之圖案化膜上。隨後在 50°C 下實施乾燥步驟，持續 5 分鐘並在 160°C 下烘烤 25-30 分鐘。得到 70-80 nm 塗層，如藉由表面輪廓量測工具所量測。經量測，僅對於膜而言，導電塗層與 HIL 頂部塗層之合併透射率為 86%。

**實例 3：作用層墨水之製備**

PLEXCORE P3HT 係如美國專利公開案 2008/0319207 中所述進行製備。墨水係自 P3HT 及富勒烯衍生物藉由以下方式來製備：將 542 mg 固體添加至 23.5 g 1,2-二氯苯中。在約 60°C 下將墨水攪拌 2 小時，然後冷卻。

**實例 4：磺化聚(3-(甲氧基乙氧基乙氧基)噻吩-2,5-二基) (PLEXCORE MPX) 之製備**

磺化聚(3-(甲氧基乙氧基乙氧基)噻吩-2,5-二基) 0.7% 水性分散液係如美國專利公開案 2008/0248313 中所述進行製備。

**實例 5：四種 HIL 調配物之製備**

(1) pH 3 HIL 調配物係藉由以下方式來製備：將 5.4 g 聚(4-乙基苯酚) (DuPont 或 Sigma-Aldrich) 添加至含有 127.2 g 1,2-丙二醇及 110.0 g 異丙醇之容器中。攪拌混合物直至所有固體溶解為止。邊攪拌邊向此溶液中添加 1.7 g 聚(苯

乙烯磺酸酯)18%水溶液(Sigma-Aldrich)。然後邊攪拌邊逐滴添加100.8 g PLEXCORE MPX 0.7%水溶液。然後添加4.9 g水，隨後添加0.3 g SURFYNOL<sup>®</sup> 104PA表面活性劑(存於2-丙醇中之50重量% 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇，Air Products)，該兩次添加均攪拌至調配物均勻為止。

(2) pH 5 HIL調配物係藉由以下方式來製備：將二甲基乙醇胺(Sigma-Aldrich)逐滴添加至pH3 HIL調配物中，直至達到pH 5為止(約5滴)。

(3) PLEXCORE OC HIL A調配物係藉由以下方式來製備：將3.2 g聚(4-乙烯基苯酚)(DuPont或Sigma-Aldrich)添加至含有49.0 g 1,2-丙二醇及39.2 g異丙醇之容器中。攪拌混合物直至所有固體溶解為止。邊攪拌邊向此溶液中添加0.2 g聚(苯乙烯磺酸酯) 18%水溶液(Sigma-Aldrich)，隨後添加1.2 g NAFION全氟化樹脂10%水性分散液(Sigma Aldrich)。邊攪拌邊滴加104.5 g PLEXCORE MPX 0.7%水溶液。然後添加2.8 g水並攪拌調配物直至均勻為止。

(4) PLEXCORE OC HIL B調配物係藉由以下方式來製備：將0.9 g聚(4-乙烯基苯酚)(DuPont或Sigma-Aldrich)添加至17.2 g 2-丁氧基乙醇(Sigma-Aldrich)中。攪拌混合物直至所有固體溶解為止。邊攪拌邊向此溶液中逐滴添加9.5 g PLEXCORE MPX 0.7%水溶液。然後添加22.4 g水並攪拌調配物直至均勻為止。

**實例6：自PEDOT/PSS HIL製得之OPV裝置及肥皂洗滌**

實例1之銀奈米線基板係藉由以下方式來清潔：在一萬級無塵室中在皂液(Deconoex OP 162, Borer, 1滴/升去離子水)中超音波處理20 min, 隨後在水中超音波處理20 min, 隨後在丙酮中超音波處理20 min。然後將基板暴露於UV及臭氧, 持續10 min。

清潔後, 藉由在空氣中以400 rpm旋塗5 sec, 隨後以6000 rpm旋塗1 min將基板用電洞注入層(HIL)塗佈, 該電洞注入層包含約30 nm厚的聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸酯)(PEDOT/PSS)水性分散液(購自H.C. Starck之BAYTRON® AI 4083)層。然後在175°C熱板上在氮氣氛中將經塗佈基板退火30 min。

在乾燥箱中, 在氮氣氛中以350 rpm經3 min將實例3之作用層墨水旋塗於經HIL塗佈之基板上。然後在175°C熱板上在氮氣氛中將經塗佈基板退火30 min。退火後, 藉由以下方式將陰極施加至作用層頂部: 首先氣相沈積約10 nm厚的Ca層且然後氣相沈積約200 nm厚的Al層。然後利用玻璃蓋玻片囊封裝置, 該玻璃蓋玻片經UV可固化黏著劑(購自Epoxy Technology之EPO-TEK® OG112-4)密封並在UV輻照下以80 mW/cm<sup>2</sup>強度固化4 min。然後用異丙醇擦拭接觸墊以自電極去除有機層。

各囊封裝置在電極延伸至裝置囊封區域外面的基板上均包含光敏像素。各像素之典型面積為0.09cm<sup>2</sup>。使用配備有Keithly 2400源表及Oriel 300W太陽模擬器(基於輸出強度為100 mW/cm<sup>2</sup>之Xe燈, 使用空氣質量為1.5的球形濾波

器，其接近太陽光譜)之系統量測裝置之光伏打特性。使用經NREL驗證之Si-KG5矽光電二極體校準燈強度。

源表提供施加至銀奈米線電極之偏壓，同時將鋁電極接地。根據施加至各像素之偏壓量測所得光電流。針對每一裝置之四個像素測定太陽能電池之功率轉換效率， $\eta = (FF|J_{sc}|V_{oc})/P_{in}$ ，其中FF係填充因子， $J_{sc}$ 係短路時的電流密度， $V_{oc}$ 係斷路時的光電壓，且 $P_{in}$ 係入射光功率強度，其中「最佳 $\eta$ 」係在四個像素中所量測之最佳效率。結果匯總於表1中。

表 1

實驗及裝置編號	$J_{sc}$	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)	最佳 $\eta$
6-1(對照)*	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

\*對照裝置係玻璃/ITO/PEDOT/作用層/Ca:Al/玻璃

實例 7：自 PEDOT/PSS HIL 製得之 OPV 裝置及異丙基醇洗滌

使用實例 6 之程序，只是在超音波處理期間用異丙醇代替皂液。裝置測試之結果匯總於表 2 中。

表 2

實驗及裝置編號	Jsc	Voc (V)	FF	$\eta$ (%)	最佳 $\eta$
7-1(對照)*	10.36	0.61	0.58	3.44	3.76
7-2	6.95E-04	0.51	0.23	8.26E-05	1.02E-04
7-3	7.78E-04	0.52	0.23	9.51E-05	1.33E-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

\*對照裝置係玻璃/ITO/PEDOT/作用層/Ca:Al/玻璃

**實例 8：自 pH3 及 pH5 HIL 製得之 OPV 裝置及使用異丙醇來清潔墊**

經 pH 3 及 pH 5 HIL 塗佈之奈米線基板係在一萬級無塵室中藉由用壓縮乾燥無微粒氮吹掃來清潔。

在乾燥箱中，在氮氣氛中以 350 rpm 經 3 min 將實例 3 之作用層墨水旋塗於經 HIL 塗佈之基板上。然後在 175°C 熱板上在氮氣氛中將經塗佈基板退火 30 min。退火後，藉由以下方式將陰極施加至作用層頂部：首先氣相沈積約 10 nm 厚的 Ca 層且然後氣相沈積約 200 nm 厚的 Al 層。然後利用玻璃蓋玻片囊封裝置，該玻璃蓋玻片經 UV 可固化黏著劑(購自 Epoxy Technology 之 EPO-TEK<sup>®</sup> OG112-4)密封並在 UV 輻照下以 80 mW/cm<sup>2</sup> 強度固化 4 min。然後用異丙醇擦拭接觸墊以自電極去除有機層。裝置測試之結果匯總於表 4 中。

表 4

實驗及裝置編號	Jsc	Voc (V)	FF	$\eta$ (%)	最佳 $\eta$
8-1(對照)*	6.43	0.51	0.54	1.86	2.70
8-2 pH 3	6.03	0.55	0.55	1.83	1.90
8-3 pH 3	5.69	0.55	0.58	1.82	1.91
8-4 pH 5	5.61	0.55	0.55	1.68	1.75
8-5 pH 5	5.64	0.55	0.55	1.72	1.74

\*對照裝置係玻璃/ITO/PEDOT/作用層/Ca:Al/玻璃

**實例 9：自 pH3 及 pH5 HIL 製得之 OPV 裝置及使用甲苯來清潔墊**

使用實例 8 之程序，只是在去除有機層以進行電極連接時用甲苯(無水，Sigma-Aldrich)代替異丙醇。裝置測試之結果匯總於表 5 中。

表 5

實驗及裝置編號	Jsc	Voc (V)	FF	$\eta$ (%)	最佳 $\eta$
9-1(對照)*	10.08	0.61	0.60	3.71	3.77
9-2 pH 5	9.84	0.60	0.49	2.87	3.02
9-3 pH 5	9.65	0.60	0.46	2.70	2.92
9-4 pH 5	9.44	0.55	0.38	1.96	2.10
9-5 pH 5	9.36	0.60	0.44	2.46	2.63
9-8 pH 3	8.55	0.85	0.51	3.66	3.79
9-9 pH 3	8.45	0.85	0.54	3.86	3.92

\*對照裝置係玻璃/ITO/PEDOT/作用層/Ca:Al/玻璃

**實例 10：自 PLEXCORE OC HIL B 製得之 OPV 裝置及使用甲苯來清潔墊**

使用實例 9 之程序，只是用實例 5 之 PLEXCORE OC HIL

B代替 pH 3及 pH 5 HIL。裝置測試之結果匯總於表 6 中。

表 6

實驗及裝置編號	Jsc	Voc (V)	FF	$\eta$ (%)	最佳 $\eta$
10-1(對照)*	9.58	0.61	0.62	3.63	3.69
10-2 HIL	9.48	0.60	0.58	3.32	3.37
10-3 HIL	9.21	0.60	0.58	3.20	3.28
10-4 HIL	9.48	0.60	0.58	3.32	3.46
10-5 HIL	9.64	0.61	0.58	3.38	3.48

\*對照裝置係玻璃/ITO/PEDOT/作用層/Ca:Al/玻璃

### 實例 11：自 pH5 HIL及視情況 PLEXCORE OC HIL B製得之 OLED 裝置

實例 2 之經 pH5 塗佈之基板係在一萬級無塵室中藉由用壓縮乾燥無微粒氮吹掃來清潔。

以 350 rpm 經 5 sec，隨後以 600 rpm 經 40 sec 將實例 5 之 PLEXCORE OC HIL B 調配物旋塗於一些經 pH5 塗佈之基板上。然後在 175°C 下在氮氣氛中將經 PLEXCORE OC HIL B 塗佈之基板退火 15 min。在經塗佈裝置上產生約 60 nm 的層。

同樣在乾燥箱中在乾淨的經 pH5 塗佈之基板或經 PLEXCORE OC HIL B 塗佈之基板上施加中間層。在氮氣氛中，以 300 rpm 經 4 sec，隨後以 2000 rpm 經 6 sec 旋塗約 15 nm 的中間層，隨後以 400 rpm 乾燥 30 sec。然後在 180°C 下在氮氣氛中將經中間層塗佈之基板退火 60 min。

然後，同樣在乾燥箱中在該中間層上施加發射層。在氮氣氛中，以 400 rpm 經 4 sec，隨後以 5500 rpm 經 6 sec 旋塗

約 58 nm 的發射層，隨後以 400 rpm 乾燥 30 sec。然後在 130°C 下在氮氣氛中將經發射層塗佈之基板退火 10 min。

退火後，藉由以下方式將陰極施加至發射層頂部：首先氣相沈積約 5 nm 厚的 Ba 層且然後氣相沈積約 200 nm 厚的 Al 層。然後利用吸氣劑及經環氧樹脂黏著劑 (Delo GmbH) 密封之玻璃蓋玻片囊封裝置。表 7 匯總所構造之裝置。

表 7

實驗及 裝置編號	層1	層2	層3	層4	層5	層6
11-1	pH5 HIL	(無)	中間層	發射層	Ba	Al
11-2	pH5 HIL	(無)	中間層	發射層	Ba	Al
11-3	pH5 HIL	Plexcore OC HIL B	中間層	發射層	Ba	Al
11-4	pH5 HIL	Plexcore OC HIL B	中間層	發射層	Ba	Al

然後在固定電流密度 (30 mA/cm<sup>2</sup>) 下測試裝置。使用光學研究照相機 (PR-670) 來量測電壓、效率及色彩坐標。裝置測試之結果匯總於表 8 中。

表 8

裝置	CIEy	Cd/A(效率)	電壓(V)
11-1與11-2之平均值	0.22	5.18	9.36
11-3與11-4之平均值	0.23	3.65	8.41

### 額外工作實例

實例 12：使用槽模塗佈機製備佈置於基板上之圖案化銀奈米線

適於槽模塗佈製程之特定水性塗佈溶液係由 Cambrios Technologies 公司提供。此溶液包括銀奈米線、羥基丙基甲基纖維素 (HPMC)、Triton X-100 及水。使用 1.1 mm 厚的

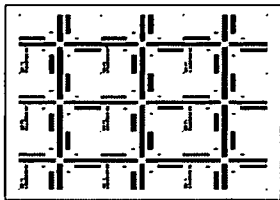
玻璃(Corning 7059)(由Precision Glass & Optics公司提供)來製備經銀塗佈之玻璃基板。玻璃大小為152.2 mm×152.2 mm。首先在以超音波方式攪拌之DI水及Detergent 8(Alconox)之2%溶液中將玻璃清潔15 min，隨後在以超音波方式攪拌之DI水(17.5 MΩ)中清潔15 min，隨後在Semitool旋轉式沖洗乾燥機(280S型)中實施沖洗/乾燥循環(程式1)。在施加奈米線溶液之前，在UV臭氧清潔器(Jelight, 144AX型)中將乾淨的玻璃預處理5分鐘。藉由NexTech FAS槽模塗佈機(Advantage II型)使用下列參數將溶液施加至玻璃基板上：

塗底漆速率	60 $\mu\text{L/s}$	塗底漆持續時間：	10 s
塗底漆間隙：	75 $\mu\text{m}$		
塗佈間隙：	100 $\mu\text{m}$	分配速率：	70 $\mu\text{L/s}$
機頭速度：	10 mm/s		

然後在對流爐中在50°C下將塗層乾燥2分鐘並在熱板上在180°C下烘烤90-120秒。經手持式4點探針RCheck+(Electronic Design to Market公司, RC 3175型)量測，塗層之薄片電阻為7-9歐姆/sq，在UV-Vis分光光度計上量測，於550 nm下之透射率為85%。

使用下列程序對銀塗層實施圖案化。使用AZ Electronic Material之AZ® 1512產品作為光阻劑。以2,500 rpm之旋轉速度經60秒將一層光阻劑旋塗於銀塗層上。在配備有真空吸盤之熱板上在95°C下將光阻劑軟烘烤2分鐘。使用ABM遮罩對準器經由光罩以120 mJ能量劑量對光阻劑實施暴

露。使用 AZ® 300 MIF 顯影劑經 60-90 秒使光阻劑材料顯影。顯影後，在同一熱板上在 110°C 下對光阻劑 AZ® 1512 實施硬烘烤。使用 Transene A 型鋁蝕刻劑作為銀奈米線之蝕刻劑。在顯影及蝕刻步驟後應用 DI 水洗滌步驟。使用丙二醇單甲基醚 (PGME) 來剝離光阻劑。光罩設計如下所示：



### 實例 13：自 HIL 及 PV2000 作用層製得之 OPV 裝置

如實例 12 中所述沈積 Ag 奈米微粒透明導體並圖案化。

將圖案化基板暴露於 N<sub>2</sub> 流中以自表面去除微粒。然後藉由在空氣中以 350 rpm 旋塗 3 秒，隨後以 1000 rpm 旋塗 30 秒將各基板用約 30 nm 後的 HIL (下文調配物) 層塗佈。然後在 120°C 下在空氣中將裝置在熱板上加熱 1 分鐘且然後轉移至 N<sub>2</sub> 氣氛手套箱並在熱板上在 170°C 下退火 15 min。下文顯示 HIL 之調配物資訊。向 HIL 中添加甲醇以改良 Ag 奈米微粒表面之潤濕性。

HIL系統	組成	調配物中重量%
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

\*磺化聚(3-(甲氧基乙氧基乙氧基)噻吩-2,5-二基)係如美國專利公開案2008/0248313中所述進行製備。

然後在Headway旋塗儀上在N<sub>2</sub>環境中以300 rpm 經3秒並以400 rpm經200秒將作用層旋塗於HIL層頂部上，獲得厚度為約200 nm的所需作用層。PV2000作用層調配物係購自Plextronics公司(Pittsburgh, PA)。然後在熱板上在N<sub>2</sub>環境中在175°C下將作用層膜退火30分鐘。最後，在退火後，自約 $7 \times 10^{-7}$ 基本壓力開始氣相沈積陰極。裝置之陰極係Ca (10 nm)與Al (200 nm)的雙層。Ca及Al分別以0.3 A/s及4 A/s之速率沈積。然後使用中空玻璃利用一種SAES Dynic吸氣劑來囊封裝置且中空玻璃邊緣經EPO-TEK OG112-4 UV可固化膠密封。在UV輻照(80 mW/cm<sup>2</sup>)下將經囊封裝置固化4分鐘並按下述方式進行測試。

使用配備有Keithley 2400源表及Oriel 300W太陽模擬器(基於輸出強度為100 mW/cm<sup>2</sup>之Xe燈)(AM1.5G)之系統量

測裝置之光伏打特性。使用經NREL驗證之Si-KG5矽光電二極體來設定光強度。

下表(表9)匯總使用ITO作為TC之標準裝置與使用Ag奈米線作為TC之裝置的所得性能。

表9

TC	Jsc	Voc(V)	FF	E(%)
ITO	9.70	0.84	0.64	5.23
ITO	9.84	0.84	0.63	5.23
Ag奈米線	6.94	0.84	0.60	3.48
Ag奈米線	7.42	0.84	0.66	4.14
Ag奈米線	6.87	0.84	0.66	3.84

最後，額外實施例1-57闡述於美國臨時申請案61/246,913中：

實施例1。一種裝置，其包含：第一層，其包含基板上之複數根導電奈米線；及佈置於該等奈米線上之第二層，其包含一或多種聚合物或共聚物，該一或多種聚合物或共聚物包含(i)至少一共軛重複基團、或(ii)至少一雜芳基，該等基團視情況經由酮基或氟化環氧烷基團連接。

實施例2。如實施例1之裝置，其中該等共軛重複基團包含聚噻吩。

實施例3。如實施例2之裝置，其中該聚噻吩包含至少一有機取代基。

實施例4。如實施例3之裝置，其中該取代基係環氧烷、烷氧基或烷基取代基。

實施例5。如實施例4之裝置，其中該聚噻吩係立體規則聚噻吩。

實施例6。如實施例5之裝置，其中立體規則度為至少約90%。

實施例7。如實施例2之裝置，其中該聚噻吩包含立體規則度為至少約90%的規則頭-尾偶聯聚(3-經取代噻吩)。

實施例8。如實施例2之裝置，其中該聚噻吩包含至少一包含直接鍵結至該聚噻吩主鏈之磺酸根硫之磺酸根取代基。

實施例9。如實施例8之裝置，其中該聚噻吩進一步包含至少一有機取代基。

實施例10。如實施例9之裝置，其中該取代基係環氧烷、烷氧基或烷基取代基。

實施例11。如實施例10之裝置，其中該聚噻吩係立體規則聚噻吩。

實施例12。如實施例11之裝置，其中該立體規則度為至少約90%，該立體規則度與磺化無關。

實施例13。如實施例12之裝置，其中該聚噻吩包含3,4-二取代聚噻吩。

實施例14。如實施例13之裝置，其中該3,4-二取代聚噻吩在3位及4位中每一者處皆包含環氧烷、烷氧基或烷基取代基。

實施例15。如實施例14之裝置，其中該3,4-二取代聚噻吩在3位及4位中每一者處皆包含環氧烷。

實施例16。如實施例2之裝置，其中該等重複基團包含芳

基胺。

實施例 17。如實施例 16 之裝置，其中該等重複基團包含藉由至少一個氟化伸烷氧基連接之芳基胺基團。

實施例 18。如實施例 16 之裝置，其中該等重複基團包含藉由酮基連接之芳基胺基團。

實施例 19。如實施例 2 之裝置，其中該聚噻吩包含水溶性聚噻吩。

實施例 20。如實施例 2 之裝置，其中該聚噻吩包含經摻雜之聚噻吩。

實施例 21。如實施例 2 之裝置，其中該聚噻吩包含自摻雜聚噻吩。

實施例 22。如實施例 2 之裝置，其中該等聚合物或共聚物包含非立體規則噻吩重複單元。

實施例 23。如實施例 1 之裝置，其中該複數根導電奈米線係處於或高於電滲流位準。

實施例 24。如實施例 1 之裝置，其中該複數根導電奈米線包含銀。

實施例 25。如實施例 1 之裝置，其中該裝置包含至少兩個電極及至少一個發光層或光作用層。

實施例 26。如實施例 1 之裝置，其進一步包含電極，其中使用甲苯清潔該等電極。

實施例 27。如實施例 1 之裝置，其中該裝置包含 OPV，其中  $\eta$  大於約 2%。

實施例 28。如實施例 1 之裝置，其中該第一層包含基質材

料。

實施例 29。如實施例 1 之裝置，其中該第一層包含不導電基質材料。

實施例 30。如實施例 1 之裝置，其中該第一層包含導電基質材料。

實施例 31。一種裝置，其包含：在基板上之複數根導電奈米線、及佈置於該等奈米線上之組合物，該組合物包含一或多種共軛聚合物或共聚物，其中該裝置包含 OPV，其中  $\eta$  大於約 2%。

實施例 32。如實施例 31 之裝置，其中該等共軛聚合物或共聚物係聚噻吩。

實施例 33。如實施例 31 之裝置，其中該等共軛聚合物或共聚物係立體規則聚噻吩。

實施例 34。如實施例 31 之裝置，其中該等共軛聚合物或共聚物係磺化立體規則聚噻吩。

實施例 35。如實施例 31 之裝置，其中將該等奈米線與基質材料混合。

實施例 36。如實施例 31 之裝置，其中將該等奈米線與導電基質材料混合。

實施例 37。如實施例 31 之裝置，其中將該等奈米線與不導電基質材料混合。

實施例 38。一種裝置，其包含：基板上之複數根導電奈米線、及佈置於該等奈米線上之至少一種組合物，該至少一種組合物包含水溶性或水可分散聚噻吩，該聚噻吩包含 (i)

至少一有機取代基、及(ii)至少一包含直接鍵結至該聚噻吩主鏈之磺酸根硫之磺酸根取代基。

實施例39。如實施例38之裝置，其中該裝置包含OPV，其中 $\eta$ 大於約2%。

實施例40。如實施例38之裝置，其中該聚噻吩包含立體規則度為至少約90%的規則頭-尾偶聯聚(3-經取代噻吩)，該立體規則度與磺化無關。

實施例41。如實施例38之裝置，其中該聚噻吩包含水溶性聚噻吩。

實施例42。如實施例38之裝置，其中該聚噻吩包含經摻雜之聚噻吩。

實施例43。如實施例38之裝置，其中該聚噻吩包含至少一環氧烷、烷氧基或烷基取代基。

實施例44。如實施例38之裝置，其中該聚噻吩包含特徵在於酸值為約250或更小mg KOH/g聚合物的聚噻吩。

實施例45。一種裝置，其包含：導電層，該導電層包含複數根導電奈米線及不導電基質；及佈置於該導電層上之HTL層，該HTL層包含一或多種聚噻吩聚合物或共聚物。

實施例46。如實施例45之裝置，其中該裝置包含OPV。

實施例47。如實施例45之裝置，其中該裝置包含OPV，其中 $\eta$ 大於約2%。

實施例48。如實施例45之裝置，其中該一或多種聚噻吩聚合物或共聚物包含一或多種立體規則聚噻吩聚合物或共聚物。

實施例 49。如實施例 45 之裝置，其中該一或多種聚噻吩聚合物或共聚物包含一或多種包含至少一個直接鍵結至該聚噻吩主鏈之磺酸根硫的立體規則聚噻吩聚合物或共聚物。

實施例 50。如實施例 45 之裝置，其中該 HTL 層係電洞注入層。

實施例 51。如實施例 45 之裝置，其中該 HTL 層包含多個層。

實施例 52。如實施例 45 之裝置，其中該 HTL 層係電洞收集層。

實施例 53。如實施例 45 之裝置，其進一步包含電極，其中使用甲苯清潔該等電極。

實施例 54。一種裝置，其包含至少一個導電層，該至少一個導電層包含：複數根導電奈米線、及至少一種包含水溶性或水可分散立體規則聚噻吩之組合物，該聚噻吩包含 (i) 至少一有機取代基、及 (ii) 至少一包含直接鍵結至該聚噻吩主鏈之磺酸根硫之磺酸根取代基。

實施例 55。一種裝置，其包含至少一個導電層及佈置於該等導電層上之至少一個其他層，該至少一個導電層包含複數根導電奈米線，且該至少一個其他層選自下列群：電洞注入層、電洞傳輸層、包覆層或電洞收集層，其中該至少一個其他層包含至少一種包含水溶性或水可分散立體規則聚噻吩之組合物，該聚噻吩包含 (i) 至少一有機取代基、及 (ii) 至少一包含直接鍵結至該聚噻吩主鏈之磺酸根硫之磺酸根取代基。

實施例 56。如實施例 55 之裝置，其中該裝置包含 OPV，其中  $\eta$  大於約 2%。

實施例 57。一種裝置，其包含：第一層，其包含基板上之複數根導電奈米線；及佈置於該等奈米線上之第二層，其包含一或多種聚合物或共聚物，該一或多種聚合物或共聚物包含至少一雜芳基或至少一聚芳基胺，其中該雜芳基或聚芳基胺視情況經由酮基或氟化伸烷氧基連接。

## 七、申請專利範圍：

### 1. 一種裝置，其包含：

於基板上之導電層，該導電層包含複數根導電奈米線，其中該導電奈米線為金屬奈米線；及

佈置於該包含複數根奈米線之導電層上的電洞注入層，該電洞注入層由至少一種組合物所組成，該至少一種組合物包含水溶性或水可分散聚噻吩，該聚噻吩包含(i)至少一有機取代基、及(ii)至少一包含直接鍵結至該聚噻吩主鏈之硫之磺酸根取代基，

其中該裝置為有機光伏打裝置(OPV)或有機發光二極體(OLED)。

2. 如請求項1之裝置，其中該裝置包含功率轉換效率( $\eta$ )大於約2%之有機光伏打裝置(OPV)。
3. 如請求項1之裝置，其中該聚噻吩包含立體規則度為至少約90%的規則頭-尾偶聯聚(3-經取代噻吩)，該立體規則度與磺化無關。
4. 如請求項1之裝置，其中該聚噻吩包含水溶性聚噻吩。
5. 如請求項1之裝置，其中該聚噻吩包含經摻雜之聚噻吩。
6. 如請求項1之裝置，其中該聚噻吩包含至少一環氧烷、烷氧基或烷基取代基。
7. 如請求項1之裝置，其中該聚噻吩包含特徵在於酸值為約250或更小mg KOH/g聚合物的聚噻吩。
8. 一種裝置，其包含至少一個導電層，該至少一個導電層

包含：

複數根導電奈米線，其中該導電奈米線為金屬奈米線；及

至少一種組合物，其包含水溶性或水可分散立體規則聚噻吩，該聚噻吩包含(i)至少一有機取代基、及(ii)至少一包含直接鍵結至該聚噻吩主鏈之硫之磺酸根取代基，

其中該裝置為有機光伏打裝置(OPV)或有機發光二極體(OLED)。

9. 一種裝置，其包含至少一個導電層及佈置於該導電層上之至少一個其他層；

該至少一個導電層包含複數根導電奈米線，其中該導電奈米線為金屬奈米線；且

該至少一個其他層選自下列群：電洞注入層、電洞傳輸層、包覆層或電洞收集層，

其中該至少一個其他層包含至少一種組合物，其包含水溶性或水可分散立體規則聚噻吩，該聚噻吩包含(i)至少一有機取代基、及(ii)至少一包含直接鍵結至該聚噻吩主鏈之硫之磺酸根取代基，

其中該裝置為有機光伏打裝置(OPV)或有機發光二極體(OLED)。

10. 如請求項9之裝置，其中該裝置包含功率轉換效率( $\eta$ )大於約2%之有機光伏打裝置(OPV)。

11. 如請求項1-10中任一項之裝置，其中該導電奈米線為銀、金、銅、鎳或鍍金之銀奈米線。

12. 如請求項1-10中任一項之裝置，其中該導電奈米線為銀奈米線。

13. 一種裝置，其包含：

基板；

佈置於該基板上之電極層，該電極層包含複數根導電奈米線；及

佈置於該電極上之至少一電洞注入層、電洞傳輸層、包覆層或電洞收集層，其包含一水溶性或水可分散聚噻吩，該聚噻吩包含(i)至少一有機取代基、及(ii)至少一包含直接鍵結至該聚噻吩主鏈之硫之磺酸根取代基。