(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201100480 A1

(43)公開日： 中華民國 100 (2011) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：099107353 (22)申請日： 中華民國 99 (2010) 年 03 月 12 日

(51)Int. Cl.： *C08L101/12 (2006.01)* *C08L101/04 (2006.01)* *C08K3/36 (2006.01)* *C08K9/04 (2006.01)* *H01B1/14 (2006.01)* *C09D5/24 (2006.01)* *H01L51/50 (2006.01)*

(30)優先權：2009/03/12 美國 61/159,624

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US) 美國

(72)發明人：費克羅斯 泰咪 珍妮 FAIRCLOTH, TAMI JANENE (US)；許奇翔 HSU, CHE-HSIUNG (US)；拉克魯 丹尼爾 大衛 LECLOUX, DANIEL DAVID (US)；思古拉森 賈堤 SKULASON, HJALTI (IS)；史丹夫 高達那 SRDANOV, GORDANA (US)；梁 查爾斯D LANG, CHARLES D. (US)；都比優 米雪兒 DUBEAU, MICHEL (US)；金 南西L GIN, NANCY L. (US)

(74)代理人：黃章典

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：23 項 圖式數：1 共 59 頁

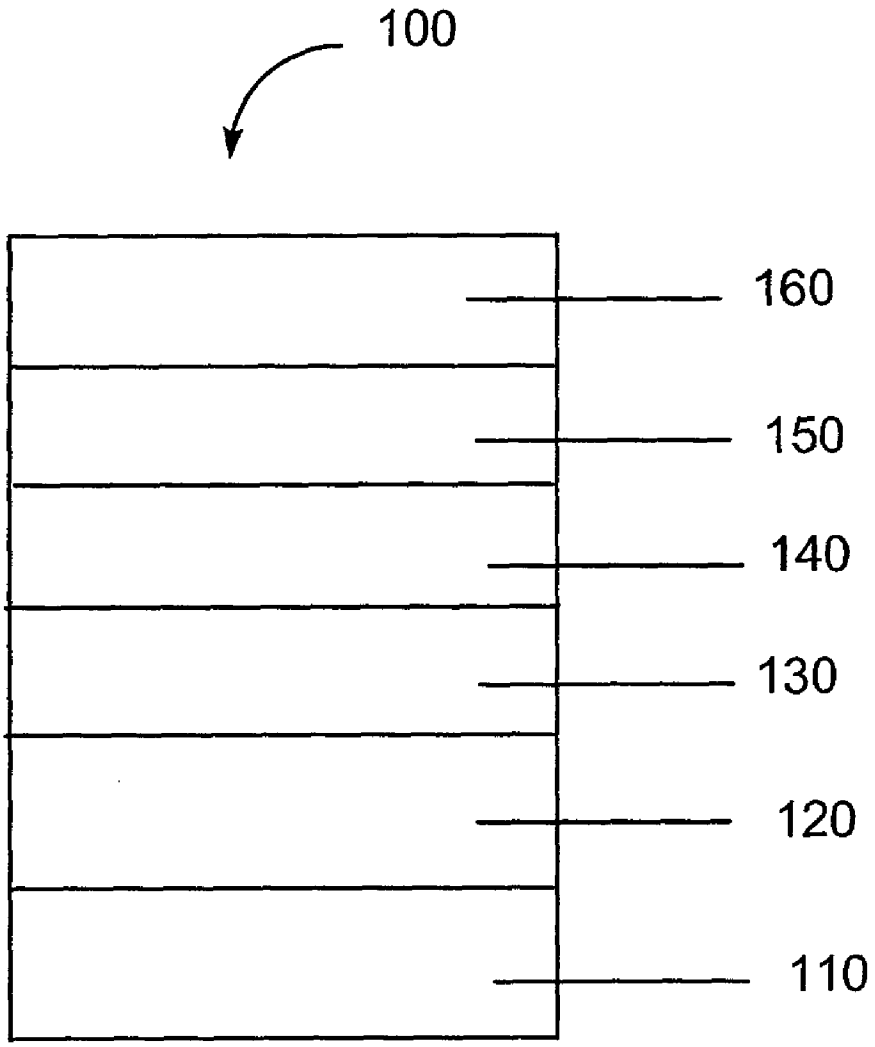
(54)名稱

作為塗層應用之導電聚合物組成物

ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITIONS FOR COATING APPLICATIONS

(57)摘要

本發明係關於導電聚合物組成物，及其在電子裝置之使用。該組成物包含至少一經摻雜至少一多氟化酸性聚合物之導電聚合物、非傳導性氧化物奈米粒子、至少一高沸點有機液體及至少一低沸點有機液體之半水性分散液。



100：電子裝置
110：陽極層
120：電洞注入層
130：電洞傳輸層
140：光活性層
150：視需要之電子注入/傳輸層
160：陰極層

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201100480 A1

(43)公開日： 中華民國 100 (2011) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：099107353 (22)申請日： 中華民國 99 (2010) 年 03 月 12 日

(51)Int. Cl.： *C08L101/12 (2006.01)* *C08L101/04 (2006.01)* *C08K3/36 (2006.01)* *C08K9/04 (2006.01)* *H01B1/14 (2006.01)* *C09D5/24 (2006.01)* *H01L51/50 (2006.01)*

(30)優先權：2009/03/12 美國 61/159,624

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US) 美國

(72)發明人：費克羅斯 泰咪 珍妮 FAIRCLOTH, TAMI JANENE (US)；許奇翔 HSU, CHE-HSIUNG (US)；拉克魯 丹尼爾 大衛 LECLOUX, DANIEL DAVID (US)；思古拉森 賈堤 SKULASON, HJALTI (IS)；史丹夫 高達那 SRDANOV, GORDANA (US)；梁 查爾斯D LANG, CHARLES D. (US)；都比優 米雪兒 DUBEAU, MICHEL (US)；金 南西L GIN, NANCY L. (US)

(74)代理人：黃章典

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：23 項 圖式數：1 共 59 頁

(54)名稱

作為塗層應用之導電聚合物組成物

ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITIONS FOR COATING APPLICATIONS

(57)摘要

本發明係關於導電聚合物組成物，及其在電子裝置之使用。該組成物包含至少一經摻雜至少一多氟化酸性聚合物之導電聚合物、非傳導性氧化物奈米粒子、至少一高沸點有機液體及至少一低沸點有機液體之半水性分散液。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明一般關於作為塗層應用之半水性導電聚合物組成物。本發明亦關於電子裝置，其包含自該組成物製成之層。

本專利申請案依據35 U.S.C. § 119(e)主張2009年3月12日所提出之美國臨時申請案第61/159,624號之優先權，其以引用方式完整併入本說明書中。

【先前技術】

電子裝置界定一產品類別，該類產品包括活性層。有機電子裝置具有至少一有機活性層。此裝置轉換電能為輻射能，如發光二極體、透過電子程序之偵測訊號，轉換輻射能為電能，如光伏打電池，或包括一層或多層有機半導體層。

有機發光二極體(OLED)係有機電子裝置，其包括能夠電致發光的有機層。包含導電聚合物的OLED可具有下列組態：

陽極/電洞注入層/EL材料/陰極

於電極間另有其他層。一般而言，陽極為具有將電洞注入EL材料之能力的任何材料，舉例來說，如銦/錫氧化物(ITO)。該陽極係視需要地支撐在玻璃或塑膠基板。EL發光材料包括螢光化合物、螢光與磷光金屬複體、共軛聚合物及其混合物。一般而言，陰極可為具有將電子注入EL材料之能力的任何材料(舉例來說，如Ca或Ba)。具有在10^{-2}

至10^{-7} S/cm範圍之低傳導性導電聚合物常用作為直接與如ITO之導電、無機氧化物陽極直接接觸的電洞注入層。

對於經改善之電洞注入層材料有持續的需求。

【發明內容】

提供一種組成物，其包含已分散於其中之水：

(a) 至少一經摻雜至少一多氟化酸性聚合物之導電聚合物，

(b) 非傳導性氧化物奈米粒子；

(c) 至少一高沸點有機液體；及

(d) 至少一低沸點有機液體。

在另一實施例中，提供一種自上述組成物形成之薄膜。

在另一實施例中，提供包括至少一層包含該上述薄膜之電子裝置。

【實施方式】

此文描述許多態樣與實施例且僅作為例示性而非限制性。在閱讀本說明書後，熟悉該項技藝者將可認知到在不偏離本發明之範疇下，亦可能有其他態樣與實施例。

任何一個或多個實施例之其它特徵及效益將於下文針對本發明的詳細描述及申請專利範圍中顯而易見。實施方式首先提出術語之定義及闡明，接著依序說明經摻雜之導電聚合物、非傳導性氧化物奈米粒子、高沸點有機液體、低沸點有機液體、導電聚合物組成物之製備、電洞注入層、電子裝置，以及最後為實例。

1. 用於專利說明書及申請專利範圍術語之定義及闡明

在提出下述實施例之細節前，先對某些術語加以定義或闡明。

術語「導體」及其變體意指具有電子特性之層材料、構件或結構，以使電流流經此層狀材料、構件或結構，電位不會實質下降。該術語係意指包含半導體。在某些實施例中，導體將形成具有至少10^{-7} S/cm導電性之層。

當術語「導電」指材料時，該術語意指在材料固有地或本質上能夠導電，不需要額外添加碳黑或導電金屬粒子。

術語「聚合物」意指具有至少一重複單體單位之材料。該術語包括具有僅有一型或種類之單體單位的同元聚合物，或具有兩種或多種不同單體單位的共聚物，該共聚物係從不同種類之單體單位形成。

術語「酸性聚合物」意指具有酸基的聚合物。

術語「酸基」意指能夠離子化以捐贈氫離子予布氏鹼(Brønsted base)的基團。

術語「多氟化」意指其中至少70%與碳鍵結之有效氫已被氟取代之化合物。

術語「完全氟化」及「全氟化」可替換地使用，意指化合物，其中與碳鍵結之所有的可用氫被氟取代。

該組成物可包括一種或更多種不同導電聚合物及一種或更多種不同的多氟化酸聚合物。

當術語「摻雜」指稱導電聚合物時，係意在指稱該導電聚合物具有聚合性相對離子，以平衡該傳導性聚合物的電荷。

術語「經摻雜之傳導性聚合物」意指該導電聚合物及與該導電聚合物有關的該聚合性相對離子。

術語「層」及術語「膜」可替換地使用，且係指被覆所要區域之塗層。該術語並未受限於大小。該區域可以大到如覆蓋一整個裝置，或小到如一指定功能性區域，如實際視覺顯示區域，或者該區域可如單一次像素般地小。可藉由任何傳統沉積技術(例如，氣相沉積、液相沉積(連續及不連續技術)及熱轉印來形成層及薄膜。

術語「奈米粒子」係指具有粒子尺寸不大於50 nm之材料。該粒子尺寸係在累積50%體積分佈尺寸而決定。

術語「水性」係指含有一大部份水的液體，及在一實施例中，至少約為40重量%的水；在某些實施例中，至少約為60重量%的水。

當術語「電洞傳輸」指稱層、材料、構件或結構時，係意指該層、材料、構件或結構有助於正電荷以相對來說具效率且電荷損失小而通過該層、材料、構件或結構之厚度的遷移。

當術語「電子傳輸」係指稱層、材料、構件或結構，此層、材料、組成或結構引起或促進負電荷遷移通過此層、材料、構件或結構，進入另一層、材料、構件或結構。

術語「有機電子裝置」意在指稱包括一或多個半導體層或材料的裝置。有機電子裝置包括，但不限於：(1)將電能轉換成輻射能的裝置(例如：發光二極體、發光二極體顯示器、二極體雷射或照明面板)、(2)透過電子製程偵測訊

號的裝置(例如：光偵測器、光導電池、光阻器、光控開關、光電晶體、光電管、紅外線(「IR」)偵測器或生物感測器)、(3)將輻射能轉換成電能的裝置(例如：光伏打裝置或太陽能電池)及(4)包括一或多個電子組件的裝置，該電子組件包括一或多個有機半導體層(例如：電晶體或二極體)。

如本文所用之術語「包含」、「包括」、「具有」或其任何其他變型意指涵蓋非排他性的包括物。例如，含有清單列出的複數元件的製程、方法、製品或裝置不一定僅限於清單上所列出的這些元件而已，而是可以包括未明確列出但卻是該製程、方法、製品或設裝置固有的其他元件。此外，除非另有明確相反陳述，否則「或」係指包含性的「或」，而不是指排他性的「或」。例如：以下任一者即滿足條件A或B：A是真(或存在的)且B是偽(或不存在的)，A是偽(或不存在的)且B是真(或存在的)，以及A和B都是真(或存在的)。

又，使用「一」或「一個」來描述本文所述的元件和組件。這樣做僅僅是為了方便，並且對本發明範疇提供一般性的意義。除非很明顯地另指他意，這種描述應被理解為包括一個或至少一個，並且該單數也同時包括複數。

對應於元素週期表中之行的族編號使用如*CRC Handbook of Chemistry and Physics*，第81版(2000-2001)中記載之「新符號」慣用語。

除非另外加以定義，否則此處使用的所有技術與科學術

語與一般熟習該技藝者通常所理解的含義相同。在式中，字母Q、R、T、W、X、Y及Z係用以標明該式中定義之原子或基團。所有其他字母係用以標明為慣用之原子符號。在元素週期表中同欄對應之同族代號，使用「新符號」慣例，參見*CRC Handbook of Chemistry and Physics*第81st版(2000)。

在本文未描述之範圍內，許多關於特定材料、加工行為(processing act)及電路的細節係習知的，且可在有機發光二極體顯示器、光偵測器、光伏打及半傳導性構件技術領域的教科書及其他來源中找到。

2. 摻雜之導電聚合物

該組成物可包含經摻雜一種或多種不同的多氟化酸性聚合物之一種或多種導電聚合物。

a. 導電聚合物

任何導電聚合物均可用於該新組成物。在某些實施例中，該導電聚合物會形成具有導電率大於10^{-7} S/cm的薄膜。

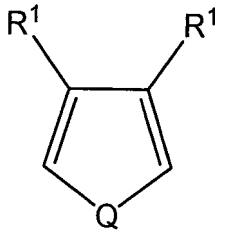
適合作為新組成物之傳導性聚合物，係自至少一單體製成，其單體當單獨聚合時，形成導電同元聚合物。本文中，此單體稱為「傳導性前驅單體」。當其單體單獨聚合形成非導電之同元聚合物，稱為「非傳導性前驅單體」。該傳導性聚合物可為同元聚合物或共聚物。適合用於新組成物之傳導性共聚物，係自二種或多種傳導性前驅單體，或自一種或多種傳導性前驅單體及一種或多種非傳導性前

驅單體之組合所製成。

在某些實施例中，該傳導性聚合物自至少一種選自噻吩、吡咯、苯胺及多環芳香族之傳導性前驅單體製成。術語「多環芳香族」係指具有多於一個芳環的化合物。可藉由一或多個鍵結而聯集該等環，或者可將該等環稠合在一起。術語「芳環」意指在包括芳香雜環。「多環雜芳族」化合物具有至少一個雜芳環。

在某些實施例中，該傳導性聚合物係自至少一種選自噻吩、硒吩、碲吩、吡咯、苯胺及多環芳香族之前驅單體製成。本文中，從這些單體製成之聚合物分別稱為聚噻吩、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」係指具有多於一個芳環的化合物。可藉由一或多個鏈結而聯集該等環，或者可將該等環融合在一起使其變成稠環。術語「芳環」意指在包括雜芳環。「多環雜環芳族」化合物具有至少一個雜芳環。在某些實施例中，多環芳香族聚合物係聚(噻吩并噻吩)。

在某些實施例中，在新組成物中涵蓋用以形成該導電聚合物單體包含下式I：



(I)

其中：

Q係選自於由S、Se和Te所組成的群組；

R^1在每次出現係分別選出為相同或相異，且係選自氫、烷基、烯基、烷氧基、烷醯基、烷硫基、芳氧基、烷硫烷基、烷芳基、芳烷基、胺基、烷胺基、二烷胺基、芳基、烷亞磺醯基、烷氧烷基、烷磺醯基、芳硫基、芳亞磺醯基、烷氧羰基、芳磺醯基、丙烯酸、磷酸、膦酸、鹵素、硝基、氰基、羥基、環氧基、矽烷、矽氧烷、醇、苄基、羧酸酯(鹽)、醚、醚羧酸酯(鹽)、醯胺磺酸酯(鹽)、醚磺酸酯(鹽)、酯磺酸酯(鹽)及胺甲酸酯；或兩個R^1基團可一起形成烷基或伸烯基鏈構成一3、4、5、6或7員芳環或脂環，該環可視情況包括一個或多個二價氮、硒、碲、硫或氧原子。

如本文中所使用，術語「烷基」指衍生自脂族烴的基團，且包括可為未取代或取代的直鏈、支鏈及環狀基。術語「雜烷基」係意在指稱烷基基團，其中在該烷基基團內的一或多個碳原子經另一原子取代，如：氮、氧、硫及類似者。術語「伸烷基」指具有兩個鍵結點的烷基基團。

如本文中所使用，術語「烯基」指衍生自具有至少一個碳-碳雙鍵之脂族烴的基團，且包括可為未取代或取代的直鏈、支鏈及環狀基。術語「雜烯基」係意在指稱烯基基團，其中在該烯基基團內的一或多個碳原子經另一原子取代，如：氮、氧、硫及類似者。術語「伸烯基」指具有兩個鍵結點的烯基基團。

如本文中所使用，下列取代基基團術語所指之式如下：

「醇」	$-R^3-OH$
「醯胺基」	$-R^3-C(O)N(R^6)R^6$
「醯胺磺酸酯(鹽)」	$-R^3-C(O)N(R^6)R^4-SO_3Z$
「苄基」	$-CH_2-C_6H_5$
「羧酸酯(鹽)」	$-R^3-C(O)O-Z$或$-R^3-O-C(O)-Z$
「醚」	$-R^3-(O-R^5)_p-O-R^5$
「醚羧酸酯(鹽)」	$-R^3-O-R^4-C(O)O-Z$或$-R^3-O-R^4-O-C(O)-Z$
「醚磺酸酯(鹽)」	$-R^3-O-R^4-SO_3Z$
「酯磺酸酯(鹽)」	$-R^3-O-C(O)-R^4-SO_3Z$
「磺醯亞胺」	$-R^3-SO_2-NH-SO_2-R^5$
「胺甲酸酯」	$-R^3-O-C(O)-N(R^6)_2$

其中所有「R」基於每次出現為相同或相異，且：

R^3係單鍵或伸烷基

R^4係伸烷基

R^5係烷基

R^6係氫或烷基

p係0或從1至20之整數

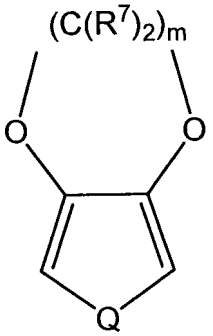
Z係H、鹼金屬、鹼土金屬、$N(R^5)_4$或R^5

上述任何基團可進一步為未取代或取代，且任何基團可具有F取代一個或多個氫，包括全氟化基團。在某些實施例中，該烷基及伸烷基具有1至20個碳原子。

在某些實施例中，在單體中，兩個R^1一起形成$-W-(CY^1Y^2)_m-W-$，其中m係2或3，W係O、S、Se、PO、NR^6，Y^1於每次出現為相同或相異，且係氫或氟，且Y^2於每次出

現為相同或相異且係由選自氫、鹵素、烷基、醇、醯胺磺酸酯(鹽)、芊基、羧酸酯(鹽)、醚、醚羧酸酯(鹽)、醚磺酸酯(鹽)、酯磺酸酯(鹽)及胺甲酸酯，其中Y基團可部分或完全氟化。在某些實施例中，所有Y均為氫。在某些實施例中，該聚合物係聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)。在某些實施例中，至少一Y基團不為氫。在某些實施例中，至少一Y基團係具有F取代至少一個氫之取代基。在某些實施例中，至少一Y基團係全氟化。

在某些實施例中，該單體具有式I(a)：



(Ia)

其中：

Q係選自於由S、Se和Te所組成的群組；

R^7在每次出現係相同或相異，且係選自氫、烷基、雜烷基、烯基、雜烯基、醇、醯胺磺酸酯(鹽)、芊基、羧酸酯(鹽)、醚、醚羧酸酯(鹽)、醚磺酸酯(鹽)、酯磺酸酯(鹽)及胺甲酸酯，但至少一R^7不為氫，且

m係2或3。

在式I(a)的某些實施例中，m係2，一R^7係超過5個碳原子之烷基，且所有其他R^7係氫。

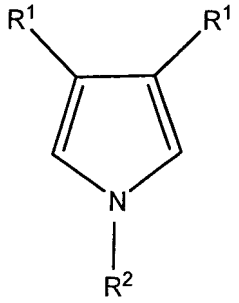
在式I(a)的某些實施例中，至少一R^7基團係氟化。在某

些實施例中，至少一R^7基團具有至少一個氟取代基。在某些實施例中，該R^7基團係完全氟化。

在式I(a)的某些實施例中，在單體之稠合脂環上之R^7取代基提供單體在水中改善之溶解度，且在氟化酸性聚合物存在下促進聚合作用。

在式I(a)的某些實施例中，m係2，一R^7係磺酸-伸丙基-醚-亞甲基且所有其他R^7為氫。在某些實施例中，m係2，一R^7係丙基-醚-伸乙基，且所有其他R^7為氫。在某些實施例中，m係2，一R^7係甲氧基且所有其他R^7為氫。在某些實施例中，一R^7係磺酸二氟亞甲基酯亞甲基($-CH_2-O-C(O)-CF_2-SO_3H$)，且所有其他R^7為氫。

在某些實施例中，在新組成物中涵蓋用以形成導電聚合物之吡咯單體包含式II如下。



(II)

其中式II：

R^1在每次出現係分別選出為相同或相異且係選自氫、烷基、烯基、烷氧基、烷醯基、烷硫基、芳氧基、烷硫烷基、烷芳基、芳烷基、胺基、烷胺基、二烷胺基、芳基、烷亞磺醯基、烷氧烷基、烷磺醯基、芳硫基、芳亞磺醯基、烷氧羰基、芳磺醯基、丙烯酸、磷酸、

膦酸、鹵素、硝基、氰基、羥基、環氧基、矽烷、矽氧烷、醇、芊基、羧酸酯(鹽)、醚、醯胺磺酸酯(鹽)、醚羧酸酯(鹽)、醚磺酸酯(鹽)、酯磺酸酯(鹽)及胺甲酸酯；或兩個R^1基團可一起形成伸烷基或伸烯基鏈構成一3、4、5、6或7員芳環或脂環，該環可視情況包括一個或多個二價氮、硫、硒、碲或氧原子；且

R^2在每次出現係分別選出為相同或相異且係選自氫、烷基、烯基、芳基、烷醯基、烷硫烷基、烷芳基、芳烷基、胺基、環氧基、矽烷、矽氧烷、醇、芊基、羧酸酯(鹽)、醚、醚羧酸酯(鹽)、醚磺酸酯(鹽)、酯磺酸酯(鹽)及胺甲酸酯。

在某些實施例中，R^1在每次出現係相同或相異且分別選自氫、烷基、烯基、烷氧基、環烷基、環烯基、醇、芊基、羧酸酯(鹽)、醚、醯胺磺酸酯(鹽)、醚羧酸酯(鹽)、醚磺酸酯(鹽)、酯磺酸酯(鹽)、胺甲酸酯、環氧基、矽烷、矽氧烷及經以一個或多個磺酸、羧酸、丙烯酸、磷酸、膦酸、鹵素、硝基、氰基、羥基、環氧基、矽烷或矽氧烷之部分予以取代之烷基。

在某些實施例中，R^2係選自氫、烷基及經以一個或多個磺酸、羧酸、丙烯酸、磷酸、膦酸、鹵素、氰基、羥基、環氧基、矽烷或矽氧烷之部分予以取代之烷基。

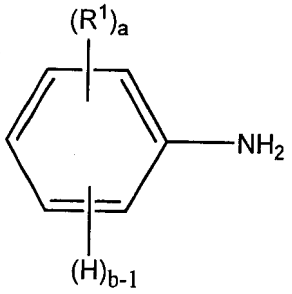
在某些實施例中，該吡咯單體係未取代且R^1和R^2兩者均為氫。

在某些實施例中，兩個R^1一起形成6-或7-員脂環，其進

一步以選自烷基、雜烷基、醇、芐基、羧酸酯(鹽)、醚、醚羧酸酯(鹽)、醚磺酸酯(鹽)、酯磺酸酯(鹽)及胺甲酸酯之基團取代。這些基團可改善該單體及所得聚合物之溶解度。在某些實施例中，兩個R^1一起形成6-或7-員脂環，其進一步以烷基取代。在某些實施例中，兩個R^1一起形成6-或7-員脂環，其進一步以具有至少1個碳原子之烷基取代。

在某些實施例中，兩個R^1一起形成$^-O^-(CHY)_m{}^-O^-$，其中m係2或3，且Y在每次出現係相同或相異且選自氫、烷基、醇、芐基、羧酸酯(鹽)、醯胺磺酸酯(鹽)、醚、醚羧酸酯(鹽)、醚磺酸酯(鹽)、酯磺酸酯(鹽)及胺甲酸酯。在某些實施例中，至少一Y基團不為氫。在某些實施例中，至少一Y基團係具有至少1個氫被F取代之取代基。在某些實施例中，至少一Y基團係全氟化。

在某些實施例中，在新組成物中涵蓋用以形成導電聚合物之苯胺單體包含式III如下。



(III)

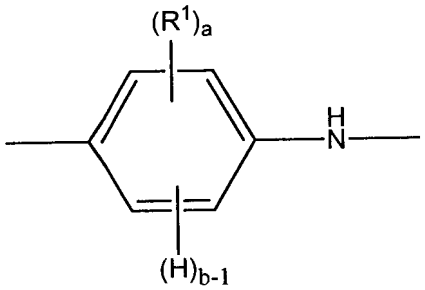
其中：

a係0或1至4整數；

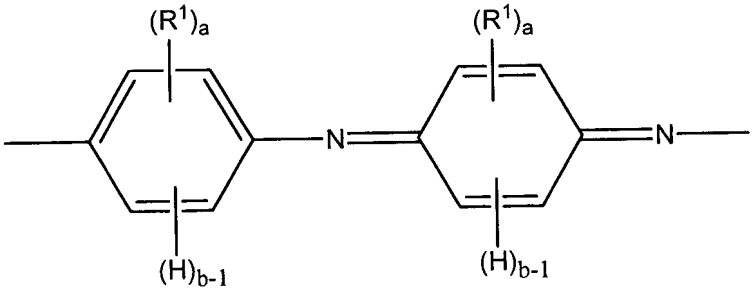
b係1至5整數，但a + b=5；且

R^1在每次出現係分別選出為相同或相異且係選自氫、烷基、烯基、烷氧基、烷醯基、烷硫基、芳氧基、烷硫烷基、烷芳基、芳烷基、胺基、烷胺基、二烷胺基、芳基、烷亞磺醯基、烷氧烷基、烷磺醯基、芳硫基、芳亞磺醯基、烷氧羰基、芳磺醯基、丙烯酸、磷酸、膦酸、鹵素、硝基、氰基、羥基、環氧基、矽烷、矽氧烷、醇、苄基、羧酸酯(鹽)、醚、醚羧酸酯(鹽)、醯胺磺酸酯(鹽)、醚磺酸酯(鹽)、酯磺酸酯(鹽)及胺甲酸酯；或兩個R^1基團可一起形成伸烷基或伸烯基鏈構成一3、4、5、6或7員芳環或脂環，該環可視情況包括一個或多個二價氮、硫或氧原子。

在聚合時，該苯胺單體單元可具有如下所示之式IV(a)或式IV(b)，或兩式之組合。



IV(a)



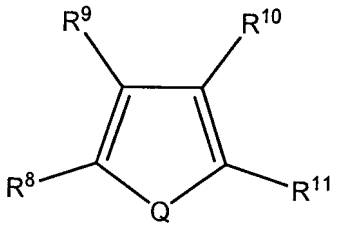
IV(b)

其中，a、b及R^1如上所定義。

在某些實施例中，該苯胺單體係未取代且a=0。

在某些實施例中，a不為0且至少一R^1係氟化。在某些實施例中，至少一R^1係全氟化。

在某些實施例中，在新組成物中涵蓋用以形成導電聚合物之稠合多環雜芳環單體具有二個或多個稠合芳環，其中至少一個係雜芳環。在某些實施例中，該稠合多環雜芳環單體具式V：



(V)

其中：

Q係S、Se、Te或NR^6；

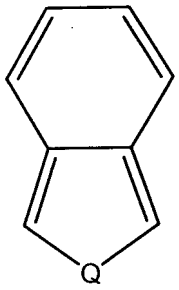
R^6係氫或烷基；

R^8、R^9、R^{10}及R^{11}在每次出現係分別選出為相同或相異且係選自氫、烷基、烯基、烷氧基、烷醯基、烷硫基、芳氧基、烷硫烷基、烷芳基、芳烷基、胺基、烷胺基、二烷胺基、芳基、烷亞磺醯基、烷氧烷基、烷磺醯基、芳硫基、芳亞磺醯基、烷氧羰基、芳磺醯基、丙烯酸、磷酸、膦酸、鹵素、硝基、腈、氰基、羥基、環氧基、矽烷、矽氧烷、醇、苄基、羧酸酯(鹽)、醚、醚羧酸酯(鹽)、醯胺磺酸酯(鹽)、醚磺酸酯(鹽)、酯磺酸酯(鹽)及胺甲酸酯；且

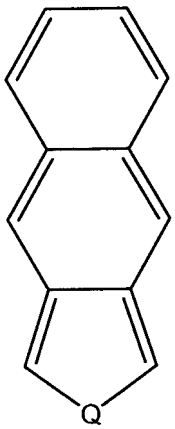
R^8和R^9、R^9和R^{10}及R^{10}和R^{11}中至少有一組一起形成伸烯基鏈構成5或6員芳環，該環可視情況包含一個或多個

二價氮、硫、硒、碲或氧原子。

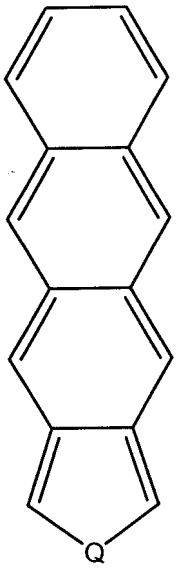
在某些實施例中，該稠合多環雜芳環單體具有由式V(a)、V(b)、V(c)、V(d)、V(e)、V(f)、V(g)、V(h)、V(i)、V(j)及V(k)所組成的群組選出之式：



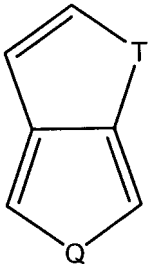
(Va)



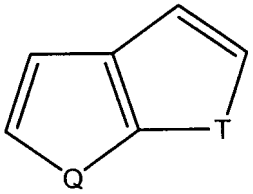
(Vb)



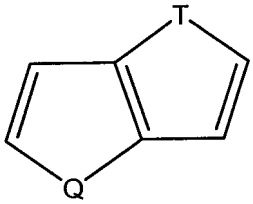
(Vc)



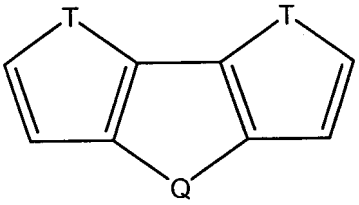
(Vd)



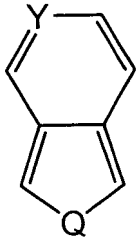
(Ve)



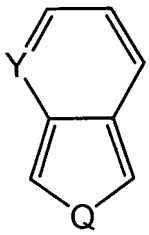
(Vf)



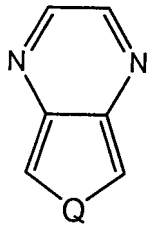
(Vg)

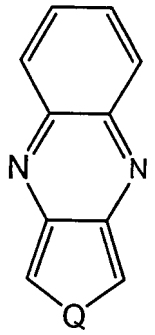


(Vh)



(Vi)


(Vj)


(Vk)

其中：

Q係S、Se、Te或NH；且

T在每次出現係相同或相異且係選自S、NR^6、O、SiR^6_2、Se、Te及PR^6；

Y係N；且

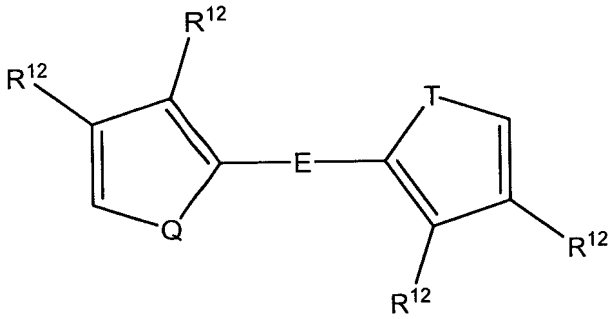
R^6係氫或烷基。

該稠合多環雜芳環單體可進一步以選自烷基、雜烷基、醇、芊基、羧酸酯(鹽)、醚、醚羧酸酯(鹽)、醚磺酸酯(鹽)、酯磺酸酯(鹽)及胺甲酸酯之基團所取代。在某些實施例中，該取代基係氟化。在某些實施例中，該取代基係完全氟化。

在某些實施例中，該稠合多環雜芳環單體係噻吩并(噻吩)。該化合物已討論於，舉例來說，Macromolecules, 34, 5746-5747 (2001)；及Macromolecules, 35, 7281-7286 (2002)。在某些實施例中，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。在某些實施例中，該噻吩并(噻吩)單體係進一步以至少一選自烷基、雜烷基、醇、芊基、羧酸酯(鹽)、醚、醚羧酸酯(鹽)、醚

磺酸酯(鹽)、酯磺酸酯(鹽)及胺甲酸酯之基團所取代。在某些實施例中，該取代基係氟化。在某些實施例中，該取代基係完全氟化。

在某些實施例中，在新組成物中涵蓋用以形成聚合物之多環雜芳環單體包含式VI：



(VI)

其中：

Q係S、Se、Te或NR^6；

T係選自S、NR^6、O、SiR^6_2、Se、Te及PR^6；

E係選自伸烯基、伸芳基及雜伸芳基；

R^6係氫或烷基；

R^{12}在每次出現係相同或相異且係選自氫、烷基、烯基、烷氧基、烷醯基、烷硫基、芳氧基、烷硫烷基、烷芳基、芳烷基、胺基、烷胺基、二烷胺基、芳基、烷亞磺醯基、烷氧烷基、烷磺醯基、芳硫基、芳亞磺醯基、烷氧羰基、芳磺醯基、丙烯酸、磷酸、膦酸、鹵素、硝基、腈、氰基、羥基、環氧基、矽烷、矽氧烷、醇、苄基、羧酸酯(鹽)、醚、醚羧酸酯(鹽)、醯胺磺酸酯(鹽)、醚磺酸酯(鹽)、酯磺酸酯(鹽)及胺甲酸酯；或兩個R^{12}基團可一起形

成伸烷基或伸烯基鏈構成3、4、5、6或7員芳環或脂環，該環可視情況包括一個或多個二價氮、硫、硒、碲或氧原子。

在某些實施例中，該導電聚合物係前驅單體及至少一第二單體之共聚物。可使用任何類型的第二單體，只要不會不利地影響共聚物的所需特性即可。在某些實施例中，依單體單元總數，所包含該第二單體不大於聚合物50%。在某些實施例中，依單體單元總數，所包含該第二單體不大於聚合物30%。在某些實施例中，依單體單元總數，所包含該第二單體不大於聚合物10%。

第二單體的例示性類型包括但不限於烯基、炔基、伸芳基及雜伸芳基。第二單體的實例包括但不限於，茀、噁二唑、噻二唑、苯并噻二唑、伸苯基伸乙烯、伸苯基伸乙炔、吡啶、二氮雜苯、三氮雜苯，這些均可進一步被取代。

在某些實施例中，可藉由首先形成中間體前驅單體而製成該等共聚物，該中間體前驅單體具有結構A-B-C，其中A和C表示可為相同或相異的前驅單體，而B表示第二單體。可使用標準的有機合成技術製備該A-B-C中間體前驅單體，如Yamamoto、Stille、Grignard置換反應(metathesis)、Suzuki及Negishi耦合法。接著，藉由將該中間體前驅單體獨氧化聚合，或者與一或多個前驅單體氧化聚合而形成該共聚物。

在某些實施例中，該導電聚合物係選自於由聚噻吩、聚

吡咯、聚合性稠合之多環雜芳族、其共聚物及其組合所組成的群組。

在某些實施例中，該導電聚合物係選自於由聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)、未取代聚吡咯、聚(噻吩并(2,3-b)噻吩)、聚(4-胺基吲哚)、聚(7-胺基吲哚)、聚(噻吩并(3,2-b)噻吩)及聚(噻吩并(3,4-b)噻吩)所組成的群組。

b. 多氟化酸性聚合物

該多氟化酸性聚合物(「HFAP」)可為任何多氟化且具有酸性質子的酸基之聚合物。該酸基提供可離子化質子。在某些實施例中，該酸性質子具有pKa少於3。在某些實施例中，該酸性質子具有pKa少於0。在某些實施例中，該酸性質子具有pKa少於-5。該酸基可直接附接至該聚合物主鏈，或可附接至聚合物主鏈上之側鏈。酸基的實例包括但不限於，羧酸基、磺酸基、磺醯亞胺基、磷酸基、膦酸基及其組合。該酸基全部可為相同的，或者該聚合物可具有多於一種的酸基。在某些實施例中，該酸基係選自於由磺酸基、磺醯胺基及其組合所組成的群組。

在某些實施例中，該HFAP係至少80%氟化；在某些實施例中則為至少90%氟化；在某些實施例中則為至少95%氟化；在某些實施例中則為完全氟化。

在某些實施例中，該HFAP係水溶性。在某些實施例中，該HFAP係可分散在水中。在某些實施例中，該HFAP係有機溶劑可濕性。該術語「有機溶劑可濕性」係指材料當形成為薄膜時，與有機溶劑具有不大於60°接觸角。在

某些實施例中，可濕性材料形成薄膜，該等薄膜可被苯基己烷以不大於55°的接觸角弄濕。用於測量接觸角的方法已眾所皆知。在某些實施例中，可濕性材料可自聚合酸製成，該聚合酸本身係非可濕性，但有選擇性添加物，即可使其具可濕性。

適合的聚合物主鏈實例包括但不限於聚烯烴、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸、聚醯亞胺、聚醯胺、聚芳醯胺、聚丙烯醯胺、聚苯乙烯及其共聚物，其所有均為多氟化；在某些實施例中則為完全氟化。

在一實施例中，該酸基係磺酸基或磺醯亞胺基。磺醯亞胺基具有式如下：

$$-SO_2-NH-SO_2-R$$

其中R係烷基。

在一實施例中，該酸基係位於氟化側鏈上。在一實施例中，該氟化側鏈係選自烷基基團、烷氧基基團、醯胺基基團、醚基團及其組合，其所有均為完全氟化。

在一實施例中，該HFAP具有多氟化烯烴主鏈、帶有懸垂之多氟化烷基磺酸酯(鹽)、多氟化醚磺酸酯(鹽)、多氟化酯磺酸酯(鹽)或多氟化醚磺醯亞胺基團。在一實施例中，該HFAP係具有全氟-醚-磺酸側鏈之全氟烯烴。在一實施例中，該聚合物係1,1-二氟乙烯及2-(1,1-二氟-2-(三氟甲基)烯丙氧基)-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸的共聚物。在一實施例中，該聚合物係乙烯及2-(2-(1,2,2-三氟乙烯氧基)-1,1,2,3,3,3-六氟丙氧基)-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸的共聚物。

此等共聚物可製成如同對應磺醯氟聚合物般，然後再轉變成磺酸的形式。

在一實施例中，該HFAP係氟化及部分磺化之聚(伸芳基醚碸)之同元聚合物或共聚物。該共聚物可為團聯共聚物(block copolymer)。

在一實施例中，該HFAP係具有式IX的磺醯亞胺聚合物：

$$\left(SO_2\text{-}R_f\text{-}SO_2\text{-}\underset{H}{N} \right)_n \qquad (IX)$$

其中：

R_f係選自多氟化伸烷基、多氟化雜伸烷基、多氟化伸芳基及多氟化雜伸芳基，其可經以一個或多個醚氧所取代；且

n係至少為4。

在式IX的一實施例中，R_f係全氟烷基基團。在一實施例中，R_f係全氟丁基基團。在一實施例中，R_f包含醚氧。在一實施例中，n係大於10。

在一實施例中，該HFAP包括多氟化聚合物主鏈及具有式X的側鏈：

$$\text{——}\ OR^{15}\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}(SO_2\text{-}\underset{H}{N}\text{-}SO_2\text{-}\underset{H}{N})_a\text{-}SO_2R^{16} \qquad (X)$$

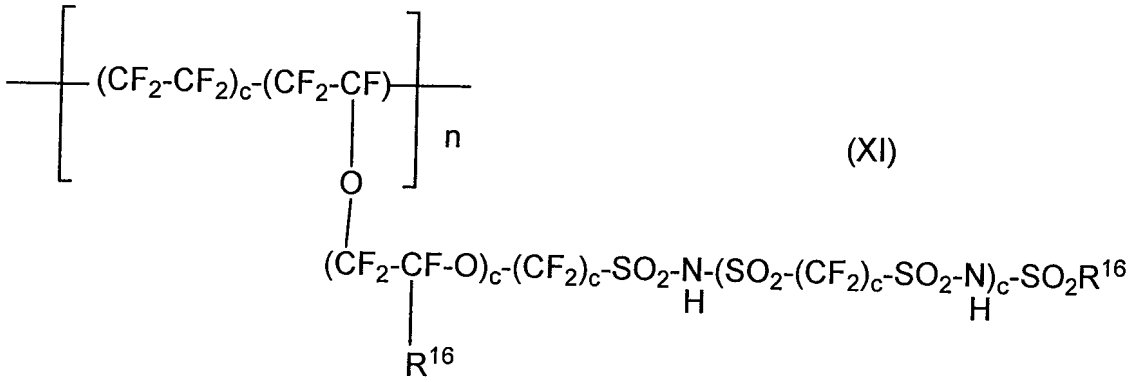
其中：

R^{15}係多氟化伸烷基基團或多氟化雜伸烷基基團；

R^{16}係多氟化烷基或多氟化芳基基團；且

a為0或為1至4的整數。

在一實施例中，該HFAP具式XI：



(XI)

其中：

R^{16}係多氟化烷基或多氟化芳基基團；

c係分別為0或為1至3的整數；且

n係至少為4。

HFAP的合成已描述於下列文獻中，如A. Feiring et al., J. Fluorine Chemistry 2000, 105, 129-135; A. Feiring et al., Macromolecules 2000, 33, 9262-9271; D. D. Desmarteau, J. Fluorine Chem. 1995, 72, 203-208; A. J. Appleby et al., J. Electrochem. Soc. 1993, 140(1), 109-111；和Desmarteau, U.S. Patent 5,463,005。

在一實施例中，該HFAP亦包含源自至少一多氟化乙烯性不飽和化合物之重複單位。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)、$CF_2=CFO(CF_2)_tCF=CF_2$，其中t係1或2，且$R_f''OCF=CF_2$，其中R_f''係自1至約10個碳原子之飽和全氟烷基基團。在一實施例中，共單體係四氟乙烯。

在一實施例中，該HFAP係膠體形成聚合酸。如本文所運用方式，術語「膠體形成」係指不能溶於水中的材料，且當該材料分散於水性介質中時會形成膠體。該等膠體形成聚合酸通常具有範圍在約10,000至約4,000,000的分子量。在一實施例中，該等聚合酸具有約100,000至約2,000,000的分子量。膠體粒子大小通常在2奈米(nm)至約140 nm的範圍間。在一實施例中，該等膠體具有粒徑為2 nm至約30 nm。任何具有酸性質子之多氟化膠體形成聚合材料均可使用。

上文所述之某些聚合物可為非酸性形態，例如鹽類、酯類或磺醯氟化物。為了傳導性組成物製備，所述之該等聚合物皆會轉變成酸性形式，這一點容後再述。

在某些實施例中，HFAP包含下式所表示之多氟化碳主鏈及側鏈

$$-(O-CF_2CFR_f^3)_a-O-CF_2CFR_f^4SO_3E^5$$

其中R_f^3及R_f^4係分別選自F、Cl或具有1至10個碳原子之多氟化烷基，a=0、1或2，及E^5。在一些情況中，E^5可為陽離子，例如Li、Na或K，且被轉換至酸性形態。

在某些實施例中，該HFAP可為美國專利第3,282,875號及美國專利第4,358,545和4,940,525號揭露之聚合物。在某

些實施例中，該HFAP包含全氟碳主鏈及以下式表示之側鏈

$$-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_3E^5$$

其中E^5係定義如上。此類HFAP於美國專利第3,282,875號中揭露，且可藉由四氟乙烯(TFE)及全氟化乙烯醚$CF_2=CF-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_2F$、全氟(3,6-二噁-4-甲基-7-辛烯磺醯氟)(PDMOF)之共聚合作用，接著藉由水解磺醯氟化物基團轉換至磺酸基團，以及必要時之離子交換以轉換它們至所需離子形態而製成。於美國專利案第4,358,545號及第4,940,525號所揭示之類型的聚合物的實例具有側鏈$-O-CF_2CF_2SO_3E_5$，其中E^5為如上所定義之。該聚合物可藉由四氟乙烯(TFE)和全氟化乙烯醚$CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$、全氟(3-氧-4-戊烯磺醯氟)(POPF)的共聚合作用，然後再藉由水解作用，及根據需要的進一步離子交換作用而製成。

一種HFAP係市售水性Nafion®分散液，來自E. I. du Pont de Nemours and Company(Wilmington, DE)。

c. 經摻雜之導電聚合物之製備

經摻雜之導電聚合物係藉由在水性媒介中於存有HFAP(或多種HFAP)下將前驅單體(或多種單體)氧化聚合作用形成。該聚合作用已於公開之美國專利申請案第2004/0102577號、第2004/0127637號及第2005/205860號中說明。

3. 非傳導性氧化物奈米粒子

該氧化物奈米粒子係非傳導性，且具有粒子尺寸不大於

50 nm。在某些實施例中，該粒子尺寸係不大於20 nm；在某些實施例中，不大於10 nm；在某些實施例中，不大於5 nm。

該氧化物可為單一氧化物或二種或多種氧化物混合物。奈米粒子形狀舉例來說可為球狀、延長狀、鏈狀、針狀、芯-外殼奈米粒子或其組合。

非傳導性氧化物奈米粒子之實例包括但不限於氧化矽、氧化鈦、氧化鋯、三氧化鉬、氧化釩、氧化鋁、氧化鋅、氧化鈧、氧化釔、氧化鉍、氧化銅、氧化錫、氧化銻、氧化鉭及其類似物。在某些實施例中，該非傳導性氧化物奈米粒子係選自於由二氧化矽、二氧化鈦及其組合所組成的群組。

該氧化物奈米粒子可藉由將選定之氧化物及多重成分氧化物蒸發製成，或藉由例如四氯化矽之無機化合物氣相水解製成。亦可藉由使用可水解金屬化合物、特別為不同元素烷氧化物之溶膠凝膠化學製成，藉由水解和聚縮作用反應以形成多重組成及多維網絡氧化物。

4. 高沸點有機液體

該術語「高沸點有機液體」係指於室溫下為液體且沸點大於160℃之有機化合物。在某些實施例中，該沸點係大於170℃；在某些實施例中，大於180℃。該高沸點有機液體可溶於、互溶或分散在水中。高沸點有機液體之實例包括但不限於乙二醇、丙二醇、二甲亞碸、二甲基乙醯胺、低分子量聚(乙二醇)、N-甲吡咯啶酮及其混合物。可使用

二種或多種此液體之混合物。

該高沸點有機液體通常係以組成物總重量之40至70重量%的量存在於組成物中；在某些實施例中，50至60重量%。

5. 低沸點有機液體

該術語「低沸點有機液體」係指於室溫下為液體且沸點小於150℃之有機化合物。在某些實施例中，該沸點係小於130℃；在某些實施例中，小於110℃。在某些實施例中，該沸點係大於70℃。該低沸點有機液體可溶於、互溶或分散在水中。低沸點有機液體之實例包括但不限於異丙醇、正丙醇、1-甲基-2-丙醇、丙二醇丙基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯及其混合物。可使用二種或多種此液體之混合物。

該低沸點有機液體通常係以組成物總重量之5至20重量%的量存在於組成物中；在某些實施例中則為10至15重量%。

6. 半水性導電聚合物組成物之製備

在下列討論中，該經摻雜之傳導性聚合體、非傳導性氧化物奈米粒子、高沸點有機液體及低沸點有機液體均以單數表示。然而，應可理解任何或所有這些可使用多於一個。

新導電聚合物組成物係藉由首先形成經摻雜之傳導性聚合物，接著依任何順序加入氧化物奈米粒子及有機液體。

氧化物奈米粒子可直接以固體加入經摻雜之傳導性聚合

物。在某些實施例中，該氧化物奈米粒子係分散在水性溶液，且此分散液與經摻雜之傳導性聚合物分散液混合。氧化物奈米粒子和經摻雜之導電聚合物重量比係大於1:4且小於7:3。在某些實施例中，重量比範圍在1:3至2:1。

高沸點有機液體可預混且一起加入至經摻雜之傳導性聚合物分散液，可於氧化物奈米粒子加入前或後加入。或者，該有機液體可分別加入。在某些實施例中，高沸點有機液體係於低沸點有機液體前加入或與低沸點有機液體同時加入。在某些實施例中，低沸點有機液體係於高沸點有機液體前加入或與高沸點有機液體同時加入。本領域的一般技術人員認識到溶劑和組成物間相容性可支配加入順序。

組成物中總溶劑量不大於組成物總重量之80重量%。

在某些實施例中，pH於無機粒子加入之前或之後增加。經摻雜之傳導性聚合物及無機奈米粒子之分散液在形成pH約2至中性pH仍為穩定。在加入奈米粒子前，藉由陽離子交換樹脂的處理來調整該pH值。在某些實施例中，藉由添加鹼性水性溶液來調整該pH值。鹼性陽離子可為，但不限於，鹼金屬、鹼土金屬、銨及烷基銨。在某些實施例中，鹼金屬優於鹼土金屬陽離子。

自本文揭示之新半水性傳導性組成物製成之薄膜，在下文稱為「本文揭示之新薄膜」。該薄膜可使用任何液相沉積技術製成，包括連續式及不連續式技術。連續式沉積技術包括但不限於旋轉塗布、凹版塗布、簾式塗布、浸漬塗

布、狹縫模具式塗布(slot-die coating)、噴塗及連續式噴嘴塗布。不連續式沉積技術包括但不限於，噴墨印刷、凹版印刷及網板印刷。

在某些實施例中，新薄膜係以狹縫模具式塗布製成。狹縫模具式塗布係將液體材料施用至底材之一種基本方法。塗布液體從儲液槽藉由壓力經過狹縫壓出，且經轉移至移動基板。實務上，狹縫部分通常遠小於儲液槽，且定向與基板移動方向垂直。狹縫模具式塗布具有許多變化，包括模具本身的設計、模具對基板的定向、模具至基板之距離及產生壓力使液體從狹縫壓出之方法。狹縫模具式塗布通常視作以模具「對著」基板塗布，且事實上藉由塗布用液體的緩衝與基板分離。

在過去，以多氟化酸性聚合物摻雜之傳導性聚合物水性之分散液無法成功地進行狹縫模具式塗布。所得之薄膜常為不連續或不規則。此外，由於傳導性聚合物薄膜的低界面能，薄膜無法用有機溶劑或聚合物溶液以狹縫模具式塗布進行包覆塗布。讓人驚奇且未預知的是，頃發現本文揭示之新組成物可用狹縫模具式塗布器塗布，以形成平滑、連續之薄膜。即使基板具有實質不均一的表面，仍可形成高品質薄膜。此外，本文揭示之新薄膜可用許多慣用之具有高表面張力有機溶劑之活性材料包覆。以溶劑接觸角觀點來看特別讓人驚奇，如具有HIL表面之己烷或二甲苯，仍非常地高。

7. 電洞注入層

在本發明另一實施例中，提供由包含新傳導性聚合物組成物之水性分散液所沉積之電洞注入層。該術語「電洞注入層」或「電洞注入材料」係意指導電性或半傳導性材料且在於有機電子裝置中可具有一種或多種功能，包括但不限於下層平面化、電荷傳輸和/或電荷注入性質、清除如氧或金屬離子之雜質，及其他態樣，以促進或改善有機電子裝置的性能。該術語「層」與術語「薄膜」係可交替使用，且指於所需區域覆蓋之塗布物。該術語並未受限於大小。該區域可以大到如覆蓋一整個裝置，或小到如一指定功能性區域，如實際視覺顯示區域，或者該區域可如單一次像素般地小。可藉由任何傳統沉積技術(例如，氣相沉積、液相沉積(連續及不連續技術)及熱轉印來形成層及薄膜。連續式沉積技術包括但不限於，旋塗、凹版塗布、簾塗、浸塗、狹縫式模具塗布、噴塗及連續式噴嘴塗布。不連續式沉積技術包括但不限於，噴墨印刷、凹版印刷及網板印刷。

新傳導性聚合物組成物之乾燥薄膜通常不再能分散於水中。因此，電洞注入層可被應用於多層薄層。此外，該電洞注入層可被一層不同的水溶性或水分散性材料包覆，而不會遭到損壞。

以新傳導性聚合物製成之電洞注入層可使用電洞傳輸材料包覆，以形成不連續電洞注入/電洞傳輸雙層(HIL/HTL)。在某些實施例中，兩層均藉由狹縫模具式塗布形成。此不連續HIL/HTL雙層在有機電子裝置中具實用

性，例如：發光二極體、光伏打電池及印刷有機電晶體。

8. 電子裝置

在本發明另一實施例中，提供電子裝置，位在兩電接觸層間包含至少一種電活性層，其中該裝置進一步包括新電洞注入層。當術語「電活性」係指層或材料時，該術語「電活性」意指在指展現電子或電輻射特性的層或材料。電活性層材料可發射輻射，或當接收輻射時展現出電子-電洞對的濃度變化。

如圖1所示，裝置100之一實施例具有陽極層110、電洞注入層120、電洞傳輸層130、光活性層140、視需要之電子注入/傳輸層150及陰極層160。本文說明之不連續雙層作用如120及130層。

該裝置可包括支撐件或基板(未示出)，該支撐件或基板可鄰接於該陽極層110或該陰極層160。最常見的情形，該支撐件係鄰接於該陽極層110。該支撐件可為撓性或剛性、有機或無機。支撐件材料的實例包括但不限於，玻璃、陶瓷、金屬及塑膠薄膜。

該陽極層110係電極，對於注入電洞而言，該陽極層110比該陰極層160更有效率。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的材料。合適的材料包括，第2族元素(即，Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra)、第11族元素、第4族中的元素、第5族中的元素、第6族中的元素及第8族至第10族的過渡元素之混合氧化物。若該陽極層110係透光層，則可使用第12族、第13族及第14族元

素的混合氧化物，如銦錫氧化物。正如本文所運用方式，術語「混合氧化物」係指具有兩個或多個不同陽離子的氧化物，其係選自第2族元素或第12族、第13族或第14族元素。用於陽極層110之材料的某些非限制性、特定實例包括但不限於，銦錫氧化物(「ITO」)、銦鋅氧化物、鋁錫氧化物、金、銀、銅及鎳。該陽極亦可包括有機材料，尤其是導電聚合物，如聚苯胺，該導電聚合物包含實例性材料，如Nature第357卷第477-479頁(1992年6月11日)之「Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer」中所述。該陽極及該陰極之至少一者應該為至少部分透明的，以觀察到所產生的光。

可藉由化學或物理氣相沉積法或旋模法形成該陽極層110。化學氣相沉積可如下列方式執行：電漿增強化學氣相沉積(「PECVD」)或金屬有機化學氣相沉積(「MOCVD」)。物理氣相沉積可包括所有形式的噴鍍，包括離子束噴鍍，以及電子束(e-beam)蒸鍍和電阻蒸鍍。特定形式的物理氣相沉積包括射頻(rf)磁控濺鍍及感應耦合電漿物理氣相沉積(「IMP-PVD」)。上述該等沉積技術在半導體製造技術領域中已廣為人知。

在一實施例中，該陽極層110於微影光刻(lithographic)操作期間經圖案化。該圖案可根據所需而改變。可藉由，例如，施用第一電接觸層材料之前，在第一撓性複合障壁結構上先行沉積圖案化光罩或光阻的模式形成該等層。或者，該等層可施用成一整體層(亦稱為毯式沉積)，及隨後

使用例如圖案化光阻層及濕式化學或乾式化學蝕刻技術圖案化。亦可使用本技術中已廣為人知的其它圖案化方法。

電洞注入層120係自本文揭示之新半水性傳導性聚合物組成物所製成。摻雜HFAP之傳導性聚合物組成物所製成之電洞注入層，通常不具有機溶劑可濕性。本文揭示之電洞注入層可較具可濕性，且因此更易以非極性有機溶劑塗布下一層。電洞注入層可使用各種熟悉技藝者熟知之技術沉積在基板上。在某些實施例中，藉由新半水性傳導性聚合物組成物之狹縫模具式塗布形成電洞注入層。

電洞傳輸層130係存在於電洞注入層120及電活性層140之間。這層可包含電洞傳輸材料。電洞傳輸層的電洞傳輸材料之實例已概述，例如Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Vol. 18, p. 837-860, 1996，由Y. Wang所撰。電洞傳輸小分子及聚合物兩者皆可使用。通常使用之電洞傳輸分子包括但不限於：4,4',4"-三(N,N-二苯基-胺基)-三苯胺(TDATA)；4,4',4"-三(N-3-甲苯基-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)；4, 4'-雙(咔唑-9-基)聯苯(CBP)；1,3-雙(咔唑-9-基)苯(mCP)；1,1-雙[(二-4-甲苯胺基)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)；肆-(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-伸苯二胺(PDA)；α-苯基-4-N,N-二苯基胺基苯乙烯(TPS)；p-(二乙基胺基)苯甲醛二苯基腙(DEH)；三苯基胺(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-[p-(二乙基胺基)苯乙烯基]-5-[p-(二乙胺基)苯基]吡唑啉(PPR或DEASP)；1,2-反式-雙(9H-咔唑-9-基)環丁烷(DCZB)；N,N,N',N'-肆(4-甲基苯基)-(1,1'-聯苯基)-4,4'-二胺(TTB)；N,N'-雙(萘-1-基)-N,N'-雙-(苯基)聯苯胺(α-NPB)；及紫質化合物，如銅酞菁。一般常用的電洞傳輸聚合物包括但不限於，聚乙烯基咔唑、(苯基甲基)聚矽烷、聚(二氧噻吩)、聚苯胺及聚吡咯。亦可能藉由將電洞傳輸分子摻雜入聚合物中而獲得電洞傳輸聚合物，其中該等電洞傳輸分子諸如上述所提及之該等電洞傳輸分子，該等聚合物如聚苯乙烯及聚碳酸酯。在一些情況中，使用三芳胺聚合物，尤其係三芳胺-茀共聚物。在一些情況中，該等聚合物及該等共聚物係可交聯的。可交聯電洞傳輸聚合物的實例可在下列專利中找到：例如已公告之美國專利申請案第2005-0184287號及已公告之PCT申請案WO 2005/052027。在某些實施例中，該電洞傳輸層摻雜有p-摻雜劑，如四氟四氰基對醌二甲烷及苝-3,4,9,10-四羧-3,4,9,10-二酐。

在某些實施例中，該電洞傳輸層包含電洞傳輸聚合物。在某些實施例中，該電洞傳輸聚合物係二苯乙烯基芳基化合物。在某些實施例中，該芳基具有兩個或多個稠合芳環。在某些實施例中，該芳基係苹(acene)。如本文中使用之該術語「苹」，係指烴類母組成分，含二個或多個直線排列之鄰-稠合苯環。

在某些實施例中，該電洞傳輸聚合物係芳基胺聚合物。在某些實施例中，係為茀及芳基胺單體共聚物。

在某些實施例中，該聚合物具有可交聯基團。在某些實施例中，交聯可藉由熱處理和/或暴露於UV或可見輻射能而達成。可交聯基團實例包括但不限於乙烯基、丙烯酸酯、全氟乙烯醚、1-苯并-3,4-環丁烷、矽氧烷及甲酯。可交聯聚合物在溶液製程OLED之成形加工可具有益處。應用水溶性聚合物材料形成層，該層在沉積後可被轉換至不可溶薄膜，此應用可使多層溶液製程OLED裝置成形加工不會有層溶解問題。

可交聯聚合物實例可參見於例如已公告之美國專利申請案第2005-0184287號及已公告之PCT申請案第WO 2005/052027號。

在某些實施例中，該電洞傳輸層包含聚合物係為9,9-二烷基茀及三苯基胺之共聚物.在某些實施例中，該聚合物係9,9-二烷基茀及4,4'-雙(二苯基胺基)聯苯之共聚物。在某些實施例中，該聚合物係9,9-二烷基之茀及TPB共聚物。在某些實施例中，該聚合物係9,9-二烷基茀及NPB之共聚物。在某些實施例中，該聚合物係選自(乙烯基苯基)二苯基胺及9,9-二苯乙烯基茀或9,9-二(乙烯基苄基)茀的第三共單體製成。

電洞傳輸層130可使用各種熟悉技藝者熟知之技術形成。在某些實施例中，該層係藉由液相沉積形成。在某些實施例中，該層係藉由狹縫模具式塗布形成。

根據該裝置之應用，光活性層140可以是以施加電壓啟動之發光層(如在發光二極體或發光電化學電池中)以及在具有或沒有施加偏壓下回應輻射能和產生訊號之物質層(如在光偵測器中)。在一實施例中，該感光材料係一有機電致發光(「EL」)材料。任何EL材料皆可使用在該等裝置中，該等EL材料包括但不限於，小型分子有機螢光化合物、螢光與磷光金屬錯合物、共軛聚合物和其混合物。螢光化合物之實例包括但不侷限於屈(chrysenes)、芘(pyrenes)、苝(perylenes)、紅螢烯(rubrenes)、香豆素(coumarins)、蒽(anthracenes)、噻二唑(thiadiazoles)、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鉗螯合類咢辛化合物(metal chelated oxinoid compounds)，如三(8-羥基喹啉)鋁(Alq3)；環金屬化銥及鉑電激發光化合物，如，在Petrov等人之美國專利第6,670,645號及已公開之PCT專利申請案第WO 03/063555及 WO 2004/016710號中所述之銥與苯基吡啶、苯基喹啉或苯基嘧啶配位基之錯合物，如已公開之PCT專利申請案第WO 03/008424、WO 03/091688及WO 03/040257號中所述之有機金屬錯合物及其混合物。在某些情況下，使做為摻雜劑之小分子螢光或有機金屬材料與主體材料一起沉積，以改善製程及/或電子特性。共軛聚合物之實例包括但不限於聚(伸苯基伸乙烯)、聚茀、聚(螺雙茀)、聚噻吩、聚(對-伸苯基)、其共聚物及其混合物。

光活性層140可使用各種熟悉技藝者熟知之技術形成，

包括液相沉積、氣相沉積及熱轉印。在某些實施例中，該層係由液相沉積形成。

視需要之層150可作用促進電子傳輸及作為電洞注入層或限制層，以避免層界面的激子焠熄。較佳的是，這層促使電子移動及減少激子淬息。可用於視需要之電子傳輸層150之電子傳輸層材料之實例包括金屬鉗螯合類咢辛化合物，包括金屬喹啉衍生物，如三(8-羥基喹啉配基)鋁(AlQ)、雙(2-甲基-8-喹啉配基)(p-苯基酚配基)鋁(BAlq)、肆-(8-羥基喹啉配基)鉿(HfQ)及肆-(8-羥基喹啉配基)鋯(ZrQ)；及唑化合物如2-(4-聯苯基)-5-(4-第三丁苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)、3-(4-聯苯基)-4-苯基-5-(4-第三丁苯基)-1,2,4-三唑(TAZ)及1,3,5-三(苯基-2-苯并咪唑)苯(TPBI)；喹噁啉衍生物，如2,3-雙(4-氟苯基)喹噁啉；啡啉，如4,7-二苯基-1,10-啡啉(DPA)及2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-啡啉(DDPA)；及其混合物。在某些實施例中，該電子傳輸層進一步包含n-摻雜劑。n-摻雜劑之實例包括但不限於Cs或其他鹼金屬。

電子傳輸層150可使用各種熟悉技藝者熟知之技術形成，包括液相沉積、氣相沉積及熱轉印。在某些實施例中，該層係由液相沉積形成。

陰極160係電極，對於注入電子或負電荷載子特別地有效率。陰極可為任何金屬或非金屬，其具有的功函數低於陽極。用於陰極的材料可選自第1族(例如Li、Cs)的鹼金屬、第2族(鹼土)金屬、第12族金屬，包括稀土元素及鑭族

元素)及鋼系。可使用如鋁、銦、鈣、鋇、鈁及鎂，以及組合之材料。含Li之有機金屬化合物、LiF、Li_2O、含Cs有機金屬化合物、CsF、Cs_2O及Cs_2CO_3亦可沉積於有機層和陰極層間，以降低操作電壓。該層可稱作電子注入層。

陰極層160通常係藉由化學或物理氣相沉積製程形成。在某些實施例中，該陰極層將如上文參考陽極層110討論一樣圖案化。

裝置中其他層，在考慮此層作用功能上，可為任何已知對此層具實用性之材料製成。

在某些實施例中，在接觸層160上沉積封裝層(未示出)，以防止不需要的成分，如水及氧進入裝置100中。此等組成對該有機層130可造成有害效應。在一實施例中，該封裝層係障壁層或薄膜。在一實施例中，該封裝層係玻璃蓋。

雖然未顯示，應理解裝置100可包括額外層。可使用技藝中已知或他種之其他層此外，任何上述該等層可包括兩個或多個次層，或可形成片狀構造。對於每一組件層而言，所選擇的材料較佳的是於裝置操作性壽命考量、成形加工時間及複雜度因素和其他熟悉本技術者所知的考量因素目標取得平衡，提供具有高裝置效率。應理解，決定最佳成分、成分組態及組成識別的過程，對於熟悉此項技術者而言為例行之事。

有機層可應用來自存於適當溶劑之溶液或分散液，使用慣用之塗布或印刷技術，包括但不限於旋塗、浸塗、捲對

捲(roll-to-roll)技術、狹縫模具式塗布、噴墨印刷、連續式噴嘴印刷、網板印刷、凹版印刷及其類似物。不同液相沉積方法可用於不同層。

用於液相沉積方法，熟諳此技藝者可容易決定針對特定化合物或相關種類化合物之適當溶劑。用於某些應用，較佳的是將化合物溶於非水性溶劑。此種非水性溶劑可為相對地極性，如C_1至C_{20}醇、醚及酸式酯，或可為相對非極性，如C_1至C_{12}烷或芳烴，如甲苯、二甲苯、三氟甲苯及其類似物。其他適合用於製造液體組成物之液體，如本文揭示之包含新化合物之溶液或分散液，包括但不限於氯化烴(如二氯甲烷、氯仿、氯苯)、芳族烴(如取代及未取代甲苯和二甲苯)，包括三氟甲苯)、極性溶劑(如四氫呋喃(THP)、N-甲基吡咯啶酮)酯(如乙酸乙酯)醇(異丙醇)、酮(環戊酮)及其混合物。光活性材料之適合溶劑已於例如已公開之PCT申請案第WO 2007/145979號中說明。

在某些實施例中，藉由該緩衝層、該電洞傳輸層及該光活性層之液相沉積或該電子傳輸層、該電子注入層及該陰極之氣相沉積來製造該裝置。在某些實施例中，電洞注入及電洞傳輸層係藉由狹縫模具式塗布製造，且光活性層係藉由印刷方法製造。

在一實施例中，不同的層所具有的厚度範圍如下：陽極110為500至5000 Å，在一實施例中為1000至2000 Å；電洞注入層120為50至2000 Å，在一實施例中為200至1000 Å；電洞傳輸層130為50至2000 Å，在一實施例中為200至1000 Å；

光活性層140為10至2000 Å，在一實施例中為100至1000 Å；電子傳輸層150為50至2000 Å，在一實施例中為100至1000 Å；陰極160為200至10000 Å，在一實施例中為300至5000 Å。所需層厚度之比例將視使用之材質確切本質而定。

於操作中，來自適當電力供給(未顯示)的電壓會施加至該裝置100。電流因此橫越流過該裝置100之該等層。電子進入該有機聚合物層，釋出質子。在一些OLED中，稱為主動矩陣OLED顯示器，光活性有機薄膜的個別沉積可分別藉由電流通過激發，致使個別像素的光發射。在一些OLED中，稱為被動矩陣OLED顯示器，光活性有機薄膜的沉積可由電接觸層之列與行所激發。

儘管類似或等效於此處所說明之方法及材料可用於實踐或測試本發明，但適當的方法及材料說明如下。所有公開案、專利申請案、專利及此處提及的其他參考文獻，均係作為本案的參考資料。發生矛盾的情況下，以本說明書為準，包括定義在內。此外，材料、方法與實例僅係說明性質，其意指不在限制拘束。

應明白，本發明之特定特徵為清楚起見而在上文及下文於不同實施例內容中說明，亦可結合成單一實施例而提供。相反地，為簡化起見而在單一實施例內容中說明的本發明之各項特徵也可分開提供或提供於任何次組合中。另外，所提及指定在範圍內的數值包括在該範圍內的每個及每一數值。

實例

實例1

此實例說明聚吡咯(PPy)水性分散液製備，係於TFE(四氟乙烯)和PSEPVE(全氟-3,6-二噁-4-甲基-7-辛烯磺酸)之共聚物(即全氟化聚合酸)之存在下製造。

25% (w/w)聚(TFE-PSEPVE)膠體分散液係使用類似於美國專利第6,150,426號實例1第2部份之步驟製造，惟溫度係約270℃。

該聚(TFE-PSEPVE)具有酸當量(EW)為1000。EW意指每莫耳磺酸基團之聚合物公克重量。將該分散液用於吡咯聚合作用前以水稀釋至10.9% (w/w)。

吡咯單體係於聚(TFE-PSEPVE)分散液之存在下聚合係如已公開美國專利申請案第2005-0205860號說明。聚合作用成份具有莫耳數比為：聚(TFE-PSEPVE)：吡咯=3.4；$Na_2S_2O_8$：吡咯=1.0；$Fe_2(SO_4)_3$：吡咯=0.1。讓反應進行30分鐘。水性PPy/聚(TFE-PSEPVE)分散液接著打入三支依序相連之管柱。三支管柱分別含Dowex M-31、Dowex M-43及Dowex M-31 Na+。三支Dowex離子交換樹脂係來自美國密西根州Midland的Dow Chemicals Company。經離子樹脂處理之分散液接著於5,000 psi下以微射流處理器(Microfluidizer Processor M-110Y)(Microfluidics, Massachusetts, USA)通過一次而微流體化。微流體化分散液接著過濾及脫氣。分散液pH以標準pH計測量為3.5，且固體以重量分析法測得為7% w/w。分散液固體係經摻雜之導電聚合物PPy/聚(TFE-PSEPVE)。從分散液旋塗、且接著在惰氣環境下以

275℃烘烤30分鐘之薄膜，在室溫具有1.0×10^{-7} S/cm傳導性。

實例2

本實例說明用於形成電洞注入層(HIL)之狹縫模具式塗層配方。

含7% w/w的PPy/p-(TFE-PSEPVE)水性導電聚合物分散液係用於與矽奈米粒子、丙二醇(PG)、丙二醇丙基醚(PGPE)以形成HIL狹縫模具式塗層組成物。本實例使用之矽奈米粒子分散液來自Nissan Chemical Company之IPA(異丙醇)-ST-S。IPA-ST-S含26.6% w/w矽奈米粒子於IPA中。矽粒子尺寸以Microtrac「超奈米(nano-ultra)」動態光散射法測量。結果發現50%的矽粒子尺寸係7.1 nm(奈米)或小於此值。矽分散液接著與PPy/聚(TFE-PSEPVE)分散液、丙二醇(PG)、丙二醇丙基醚(PGPE)混合以達到所需相對於總固體之氧化矽重量百分比。此概述於表1。PG和PGPE分別保持在組成物總重量之55% w/w和15% w/w。IPA因IPA-ST-S分散液而存在，且IPA重量百分比隨矽的量增加而增加。為了說明，在加入1.2 g IPA-ST-S、55 g PG及15 g PGPE前，20.0%矽組成物首先藉由混合18.3 g 7% w/w PPy/p-(TFE-PSEPVE)分散液與11.5 g去離子水而製成。攪拌混合物以確認組成分有均勻地混合。

表1中概述之五種組成物以設定在75 mm(微米)狹縫寬及75 μm塗層間隙之塗層器進行狹縫模具式塗層。塗層器在6"×6"玻璃板上以所需速度移動，且液體輸送速率達40 nm

(奈米)厚。6"×6"玻璃含16片1.5 cm×1.5 cm方格。各方格含次像素，其中各像素係172 mm×32 mm ITO銦-錫-氧化物(ITO)表面。HIL塗層板係用以比較實例A和B及實例3至5。

表1：狹縫模具式塗層配方

總固體之矽重量%	PPy/p-(TFE/PSEPVE) (W%)	氧化矽 (W%)	PG (W%)	PGPE (W%)	水 (W%)	IPA (W%)
0	1.6	0	55.0	15.0	28.4	0
20.0	1.28	0.32	54.5	14.9	28.2	0.87
25.0	1.20	0.40	55.0	15.0	27.3	1.1
33.3	1.06	0.53	55.0	15.0	26.8	1.47
50.0	0.8	0.8	55.0	15.0	26.2	2.20

比較實例A和B

比較實例A和B係兩片來自實例2、分別含0%及20%固體基底矽之HIL塗層板，以0.5% w/w HT-1(HTL聚合物)p-二甲苯溶液作狹縫模具式塗層。狹縫-塗層器也設定在75 μm狹縫寬及75 μm塗層間隙，且在不同速度和液體輸送速率下移動，以在含HIL板上形成HTL薄膜，但無法在HIL上製出連續性HTL，如表2概述。在比較實例A中，沒有矽即不會有HT薄膜形成。在比較實例B中，薄膜破裂且為不連續，僅塗覆50%塗層區域。

實例3至5

這些實例說明HTL(電洞傳輸層)聚合物溶液在含25%、33.3%和50%固體基底矽的HIL上之塗層。

實例3、4及5係三片來自實例2、分別含25%、33.3%及50%固體基底矽之HIL塗層板，以0.5% w/w HT-1 p-二甲苯

溶液作狹縫模具式塗層。狹縫-塗層器也設定在75 μm狹縫寬及75 μm塗層間隙，且在不同移動速度和液體輸送速率下移動，以在含HIL板上形成HTL薄膜。25 nm的HTL薄膜厚度可容易達成以製造不連續HIL/HTL雙層，如表2中概述。比較實例A和B及實例3至5說明在實例2中說明之狹縫模具式塗層配方在有最低矽濃度下之實用性。在此實施例中，最低矽濃度係在PPy/p(TFE-PSEPVE)/HIL之矽為~25% w/w範圍。

表2：雙層塗層

實例	總固體之矽 %w/w 固體	HTL厚度
比較A	0	未有層形成
比較B	20	不連續層
實例3	25	25 nm
實例4	33.3	25 nm
實例5	50	25 nm

實例6

本實例說明藉由使用具有分散在乙二醇中的矽作為傳導性聚合物配方之狹縫模具式塗層來製備HIL/HTL不連續雙層。

PPy/p-(TFE-PSEPVE)水性導電聚合物分散液依實例1中所述之步驟製備。分散液的pH使用標準pH計測量為3.5，且固體百分比以重量分析法測得為7。該固體係PPy/p-(TFE-PSEPVE)導電聚合物。從分散液旋塗、且接著在惰氣環境下以275℃烘烤30分鐘之薄膜，在室溫具有6.5×10^{-3} S/cm傳導性。

含7% w/w的PPy/聚(TFE-PSEPVE)用於與矽奈米粒子、

丙二醇(PG)、丙二醇丙基醚(PGPE)形成HIL狹縫模具式塗層組成物。本實例使用之矽奈米粒子分散液來自Nissan Chemical Company之EG-ST。EG-ST含21.2% w/w矽奈米粒子於乙二醇中。矽粒子大小以Microtrac「超奈米(nano-ultra)」動態光散射法測量。結果發現50%體積的矽在累積性50%體積分布具有粒子尺寸約為3.9奈米(nm)，如表3所示。

表3：在累積%體積分布下之粒子尺寸(nm)的總結

	試驗進行#	5%	16%	50%	84%	95%
EG-ST AS-IS 21.2%	第1次	3.310	3.500	4.000	4.650	5.150
	第2次	3.300	3.470	3.920	4.460	4.860
	第3次	3.270	3.410	3.770	4.210	4.430
	平均	**3.293**	**3.460**	**3.897**	**4.440**	**4.813**
以EG稀釋至 10.6%	第1次	3.270	3.410	3.790	4.260	4.530
	第2次	3.260	3.390	3.720	4.140	4.360
	第3次	3.260	3.380	3.700	4.120	4.340
	平均	**3.263**	**3.393**	**3.737**	**4.173**	**4.410**
以EG稀釋至 5.3%	第1次	3.270	3.410	3.780	4.270	4.560
	第2次	3.270	3.420	3.800	4.280	4.590
	第3次	3.270	3.410	3.780	4.260	4.550
	平均	**3.270**	**3.413**	**3.787**	**4.270**	**4.567**

首先以11 g去離子水加入17.1 g PPy/p-(TFE-PSEPVE)分散液。依序加入1.9 g EG-ST、55 g伸丙基PG及15 g丙二醇丙基醚(PGPE)。所得之分散液含1.2% w/w PPy/p-(TFE-PSEPVE)、0.40% w/w矽、1.5% w/w乙二醇、26.9% w/w水、15% w/w PGPE及55% w/w PG。矽含量為總固體之25% w/w。氧化物奈米粒子(矽)對於經摻雜之傳導性聚合物[PPy/p-(TFE-PSEPVE)]之重量比為1:3。分散液以設定在75 μm(微米)狹縫寬及75 μm塗層間隙之塗層器進行狹縫模

具式塗層。塗層器於6"×6"玻璃板上以14 mm/秒移動，且8.1 mL/秒輸送速率，以達到40 nm (奈米)厚度。6"×6"玻璃含16片1.5 cm×1.5 cm方格。各方格含次像素，其中各像素係172 mm×32 mm ITO銦-錫-氧化物(ITO)表面。狹縫模具式塗層HIL板在以0.5% w/w HT-1之p-二甲苯溶液狹縫模具式塗層前，首先在空氣中於70℃烘烤3分鐘。塗層器設定在50 μm(微米)狹縫寬及60 μm塗層間隙，且在經HIL塗層之6"×6"板上以20 mm/秒移行，且14 mL/秒液體輸送速率下，以達到25 nm(奈米)厚度。含板之HIL/HTL不連續雙層接著於275℃烘烤30分鐘。圖1和2顯示在6"×6"板上之不連續雙層方格及次像素。

實例7

本實例說明溶液製造、具有藍色發光體、使用狹縫模具式塗層HIL/HTL雙層有機發光二極體裝置效能。

於實例6中所製備之玻璃平板上之HIL(40 nm)/HTL(25 nm)不連續雙層，係於有機溶劑媒介中的1.15% w/w螢光主體：藍色螢光摻雜劑發光層溶液13:1以進行旋塗。該主體係蒽衍生物。此材料舉例來說已在美國專利第7,023,013號說明。該摻雜劑係芳基胺化合物。此材料舉例來說在已公開之美國專利申請第2006/0033421號中說明。該有機溶劑介質係溶劑混合物，如已公開之PCT申請案第WO 2007/145979號中說明。該發光層接著在140℃烘烤10分鐘以移除溶劑。層厚度約為35 nm。基材接著遮罩並置於真空箱中。作為電子傳輸層之15 nm厚之金屬喹啉配基衍生物層藉由

熱蒸發沉積，之後沉積一層0.7 nm氣化銫，及100 nm鋁陰極層。使用玻璃蓋、吸氣包及紫外線硬化型(UV curable)環氧化物封裝該等裝置。發光二極體樣品藉由量測(1)電流-電壓(I-V)曲線、(2)電激發光輻射強度相對電壓，及(3)電激發光光譜相對電壓，予以特徵化。所有三種測量值均同時進行，並由電腦控制。裝置在特定電壓之電流效率(cd/A)，係藉由LED電激發光輻射強度除以運作該裝置所需電流強度測得。能源效率(Lm/W)係電流效率除以操作電壓。結果如表4所示，顯示由狹縫模具式塗層製造之HIL/HTL不連續雙層可應用於溶液製程OLED。

表4：裝置結果

電硫效率(光度/安培)	量子效率(%)	CIEY	電壓(伏特)	T50(h) @3,300 nits
5.7	5.2	0.138	5.3	94

除非特別註明，否則所有數據@1000尼特；CIEY係依C.I.E.色度標度(Commission Internationale de L'Eclairage, 1931)y軸顏色座標；T50 (h)為@ 24℃達到起始亮度50%的時間(小時)。

應注意的是，上面在一般性描述或實例中所述之活動不是都是必要的，一部份具體活動可以是不必要的，並且除了所述的那些活動以外，可執行一個或多個其他活動。此外，所列活動順序不必然是執行這些活動的順序。

在上述說明中，已描述關於具體實施例之概念。然而，本領域普通技術人員應理解在不脫離本發明範圍的情況

下，可進行各種修改和變更，請參閱以下申請專利範圍所述。於是，將該說明書及圖式視為描述用而非限定用，以及所有這樣的修改意欲包含於本發明之範圍內。

前文已針對特定實施例之效益、其他優點及問題解決方案加以闡述。然而，效益、優點、問題解決方案，以及可能產生或彰顯任何這些效益、優點或問題解決方案的任何特徵，不可解釋為是任何或所有專利申請範圍之關鍵、必需或基本特徵。

應當理解到，亦可以在單一實施例中以組合方式提供為了清楚說明而在個別實施例之上下文中描述的某些特徵。反之，為了簡明扼要之故，本說明書所描述各別實例可以分別提供，或以任何次組合的方式提供之。

本文所指定之各種範圍內的數值的使用係恰如所述之範圍內的最小值及最大值的近似值，其使用「約為」作表示。以此方式，上文及下文所述之範圍可作些微變動，只要數值在該等範圍內，該等些微變動的數值實質上達到相同結果。同理，所告知之此等範圍意指作為連續性的範圍，該連續性範圍包括最小平均值及最大平均值之間的每一數值，包含分數值，當一數值之某些分量與不同數值之分量混合時，會產生該等分數值。再者，當揭示較廣及較窄範圍時，該等範圍仍在本發明的意圖之內，以相符一範圍中的最小值與另一範圍中的最大值，且反之亦然。

【圖式簡單說明】

本發明係以實例說明並非限制於所附圖式。

圖1係有機電子裝置的示意圖。

熟習此項技術者將瞭解圖式中之物件係為達成簡單及清楚之目的而說明的且未必按比例繪製。例如，圖中某些物件尺寸相對於其它物件可能被誇大，以協助增進實施例之理解。

【主要元件符號說明】

100　電子裝置

110　陽極層

120　電洞注入層

130　電洞傳輸層

140　光活性層

150　視需要之電子注入/傳輸層

160　陰極層

201100480

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：99107353　　C08L 10/02 (2006.01)

※ 申請日：99.3.12　　※IPC 分類：C08L 10/04 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）　　C08K 3/06 (2006.01)

作為塗層應用之導電聚合物組成物　　C08K 9/04 (2006.01)

ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITIONS FOR COATING APPLICATIONS　　H01B 1/14 (2006.01)

C09D 5/24 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明係關於導電聚合物組成物，及其在電子裝置之使用。該組成物包含至少一經摻雜至少一多氟化酸性聚合物之導電聚合物、非傳導性氧化物奈米粒子、至少一高沸點有機液體及至少一低沸點有機液體之半水性分散液。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to electrically conductive polymer compositions, and their use in electronic devices. The compositions contain a semi-aqueous dispersion of at least one electrically conductive polymer doped with at least one highly-fluorinated acid polymer, non-conductive oxide nanoparticles, at least one high-boiling organic liquid, and at least one lower-boiling organic liquid.

七、申請專利範圍：

1. 一種組成物，其包含已分散於其中之水：

(a) 至少一經摻雜至少一多氟化酸性聚合物之導電聚合物，

(b) 非傳導性氧化物奈米粒子，

(c) 至少一高沸點有機液體，及

(d) 至少一低沸點有機液體。

2. 如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該導電聚合物係選自於由聚噻吩、聚(硒吩)、聚(碲吩)、聚吡咯、聚苯胺、多環芳香族聚合物、其共聚物及其組合所組成的群組。

3. 如申請專利範圍第2項所述之組成物，其中該導電聚合物係選自於由聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯、聚合物稠合之多環雜環芳香族、其共聚物及其組合所組成的群組。

4. 如申請專利範圍第3項所述之組成物，其中該導電聚合物係選自於由未取代聚苯胺、聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩)、未取代聚吡咯、聚(4-胺基吲哚)、聚(7-胺基吲哚)、聚(噻吩并(2,3-b)噻吩)、聚(噻吩并(3,2-b)噻吩)及聚(噻吩并(3,4-b)噻吩)所組成的群組。

5. 如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該多氟化酸性聚合物係至少90%氟化。

6. 如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該多氟化酸性聚合物係選自磺酸及磺醯亞胺。

7. 如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該多氟化酸

性聚合物係具有全氟-醚-磺酸側鏈之全氟烯烴。

8. 如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該多氟化酸性聚合物係選自於由1,1-二氟乙烯和2-(1,1-二氟-2-(三氟甲基)烯丙氧基)-1,1,2,2-四氟乙磺酸之共聚物以及乙烯和2-(2-(1,2,2-三氟乙烯氧基)-1,1,2,3,3,3-六氟丙氧基)-1,1,2,2-四氟乙磺酸之共聚物所組成的群組。

9. 如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該多氟化酸性聚合物係選自於由四氟乙烯和全氟(3,6-二噁-4-甲基-7-辛烯磺酸)之共聚物以及四氟乙烯和全氟(3-噁-4-戊烯磺酸)之共聚物所組成的群組。

10. 如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該非傳導性氧化物奈米粒子係選自於由二氧化矽、二氧化鈦及其組合所組成的群組。

11. 如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該高沸點有機液體係選自於由乙二醇、丙二醇、二甲亞碸、二甲基乙醯胺、低分子量聚(乙二醇)、N-甲吡咯啶酮及其混合物所組成的群組。

12. 如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該低沸點有機液體係選自於由異丙醇、正丙醇、1-甲基-2-丙醇、丙二醇丙基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯及其混合物所組成的群組。

13. 如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該氧化物奈米粒子與經摻雜之導電聚合物的重量比係大於1:4且小於7:3。

14. 如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該高沸點有機液體通常於組成物中的量，以組成物總重量為基準之40%至70% w/w。

15. 如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該低沸點有機液體通常於組成物中的量，以組成物總重量為基準之5%至20% w/w。

16. 一種薄膜，其係以申請專利範圍第1項所述之組成物液相沉積製成者。

17. 如申請專利範圍第16項所述之薄膜，其中該薄膜係以狹縫模具式塗層(slot-die coating)製成。

18. 一種電子裝置，其包含至少一組成物製成之層，該組成物包含已分散於其中之水：

(a) 至少一經摻雜至少一多氟化酸性聚合物之導電聚合物，

(b) 非傳導性氧化物奈米粒子，

(c) 至少一高沸點有機液體，及

(d) 至少一低沸點有機液體。

19. 如申請專利範圍第18項所述之裝置，其包含一陽極、一電洞注入層、一光活性層及一陰極。

20 如申請專利範圍第18項所述之裝置，其中該層係一電洞注入層。

21. 如申請專利範圍第20項所述之裝置，其中該組成物主要由已分散於其中之水組成：

(a) 至少一經摻雜至少一多氟化酸性聚合物之導電聚合

物，

(b) 非傳導性氧化物奈米粒子，

(c) 至少一高沸點有機液體，及

(d) 至少一低沸點有機液體。

22. 如申請專利範圍第20項所述之裝置，其進一步包含一電洞傳輸層。

23. 如申請專利範圍第22項所述之裝置，其中該電洞注入層及該電洞傳輸層係以狹縫模具式塗層形成。

八、圖式：

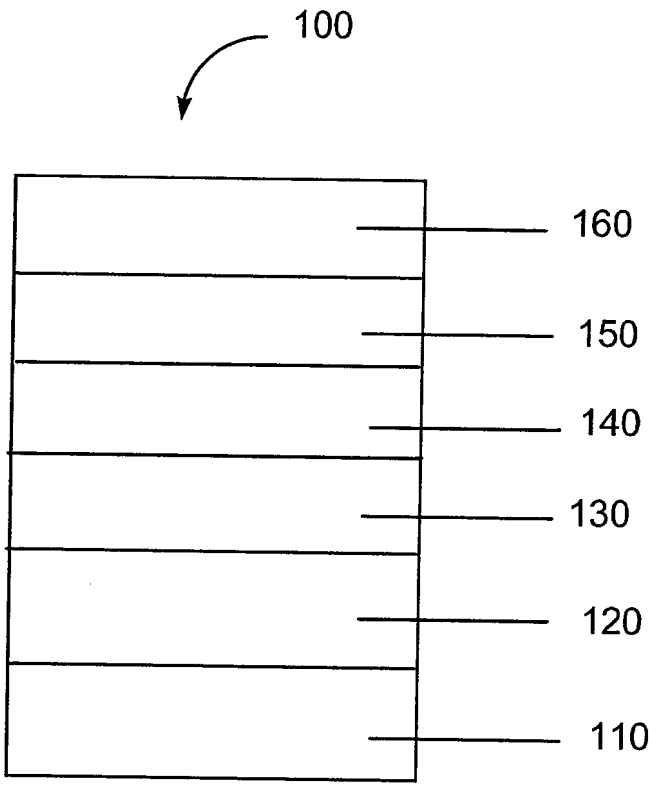


圖 1

四、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：

100	電子裝置
110	陽極層
120	電洞注入層
130	電洞傳輸層
140	光活性層
150	視需要之電子注入/傳輸層
160	陰極層

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)