

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03822523.9

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H01B 1/12 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/30 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 9 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 100540628C

[22] 申请日 2003.9.24 [21] 申请号 03822523.9

[30] 优先权

[32] 2002. 9. 24 [33] US [31] 60/413,114

[86] 国际申请 PCT/US2003/030509 2003.9.24

[87] 国际公布 WO2004/029176 英 2004.4.8

[85] 进入国家阶段日期 2005.3.21

[73] 专利权人 E. I. 内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 C·苏

[56] 参考文献

WO01/38219A1 2001.5.31

WO99/34371A1 1999.7.8

CN1280382A 2001.1.17

EP0962943A1 1999.12.8

EP1231251A1 2002.8.14

审查员 田丽丽

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 陈文青

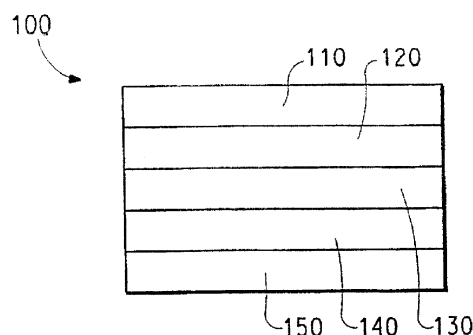
权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图 1 页

[54] 发明名称

导电有机聚合物/纳米微粒组合物及其应用方法

[57] 摘要

提供了包含导电有机聚合物和许多纳米微粒组成的水分散体的组合物。用本发明组合物铸塑而成的膜可用作电致发光器件中的缓冲层，如有机发光二极管(OLED)和薄膜场效应晶体管的电极。含有纳米微粒的缓冲层的电导率比不含纳米微粒的缓冲层的电导率低得多。此外，本发明缓冲层嵌入电致发光(EL)器件后，它能提高 EL 器件的应力寿命。



1. 一种包含导电有机聚合物和许多纳米微粒的水分散体的组合物，所述的导电有机聚合物选自以聚(2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷磺酸)为反离子的聚苯胺和以聚(苯乙烯磺酸)为反离子的聚(亚乙基二氧噻吩)，所述的许多纳米微粒选自无机纳米微粒、有机纳米微粒或它们的混合物。

2. 权利要求1所述的组合物，其特征在于所述无机纳米微粒选自氧化硅、导电金属氧化物及其混合物。

3. 权利要求2所述的组合物，其中所述的导电金属氧化物是氧化铝。

4. 权利要求1所述的组合物，其中所述的有机纳米微粒选自胶体磺酸、聚丙烯酸酯、聚磷酸酯、碳纳米管和它们的混合物。

5. 权利要求1所述的组合物，其中所述的有机纳米颗粒选自全氟亚乙基磺酸酯。

6. 一种将薄膜场效应晶体管电极的电导率提高到大于 10^{-3}S/cm 的方法，所述电极用水分散体在基底上铸塑而成，所述方法包括在选自以聚(2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷磺酸)为反离子的聚苯胺和以聚(苯乙烯磺酸)为反离子的聚(亚乙基二氧噻吩)的所述导电有机聚合物的水分散体中加入许多选自无机纳米微粒、有机纳米微粒或它们的混合物的纳米微粒。

7. 有机电子器件，它至少具有一层用权利要求1—5任一所述的组合物铸塑在基底上所形成的层。

8. 权利要求7所述器件，其特征在于，该器件是光传感器、光开关、光致抗蚀剂、光电阻、光电晶体管、光电管、IR 检测器、光伏打电池、太阳能电池、发光二极管、生物传感器、发光二极管显示器或二极管激光器。

9. 高电阻缓冲层，它包含导电聚合物和许多分散在其中的纳米微粒，其中所述导电聚合物包含至少一种选自下列的导电聚合物：以聚(2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷磺酸)为反离子的聚苯胺和以聚(苯乙烯磺酸)为反离子的聚(亚乙基二氧噻吩)，其中的有机纳米微粒选自聚丙烯酸酯、全氟亚乙基磺酸酯及其混合物。

导电有机聚合物/纳米微粒组合物及其应用方法

发明领域

本发明涉及导电有机聚合物在像素化电致发光器件生产中的应用,所述器件如有机发光二极管和薄膜场效应晶体管电极。

发明背景

导电有机聚合物早在 20 多年前就引起研究者的注意。这些聚合物之所以比传统导电材料(例如金属、半导体金属氧化物)更能引起人的兴趣,主要是起因于这些因素,如重量轻、弹性、耐用性且容易加工。目前,商业上最为成功的导电有机聚合物是聚苯胺和聚噻吩,市场上有许多商品名。这些材料可在水溶性聚酸,如聚(苯乙烯磺酸)(PSS)存在下,通过苯胺或二氧噻吩单体在水溶液的聚合反应制备,如美国专利 5300575 “Polythiophene dispersions, their production and their use”所述。用于发光显示器的电致发光(EL)器件和用作电极的薄膜场效应晶体管的最新进展催生了导电有机聚合物的新领域。EL 器件,如含有导电有机聚合物的有机发光二极管(OLED)通常具有如下结构:

阳极/缓冲层/EL 聚合物/阴极

阳极通常是任何能够在半导体性 EL 聚合物充满的 π 键中注入空穴的材料,例如氧化铟/锡(ITO)。阳极可任选支撑在玻璃或塑料基材上。EL 聚合物通常是共轭半导体性有机聚合物,如聚(对亚苯基亚乙烯基)或聚芴。阴极通常是任何能够在半导体性 E 聚合物的空 π^* 键中注入电子的材料,如 Ca 或 Ba。

缓冲层通常是导电有机聚合物,它能够可帮助空穴从阳极注入 EL 聚合物层。缓冲层也可称作空穴注射层、空穴输送层,也可以作为双层阳极的一部分。用作缓冲层的典型水分散性导电有机聚合物有聚苯胺(PAni)的翠绿亚胺盐或掺有聚磺酸的聚二氧亚烷基噻吩。

虽然为了帮助电荷转移,缓冲层必须具有一定的导电性,但由常见的聚苯胺或聚噻吩水分散体形成的缓冲层膜的最高电导率一般为 10^{-3}S/cm 左右。所述电导率通常大约比需要的高 3 个数量级。实际上,为防止阳极线(或像素)之间串扰,缓冲层的电导率应当减小到大约 10^{-6}S/cm ,但不能对含有这种缓冲层的

器件的发光性质造成不良影响。例如，用市售聚(亚乙基二氧噻吩)水分散体(Baytron-P VP Al 4083, H.C. Starck, GmbH, Leverkusen, Germany 生产)制备的膜，其电导率约为 10^{-3}S/cm 。要防止像素之间串扰，这个值还太高。因此，需要可用于电致发光器件的高电阻缓冲层。

发明概述

提供了包含导电有机聚合物和许多纳米微粒的水分散体的组合物。本发明组合物能够提供连续光滑薄膜，作为电致发光器件的缓冲层，如有机发光二极管(OLED)或薄膜场效应晶体管的电极。可用于本发明的纳米微粒可以是无机或有机微粒。包含无机或有机纳米微粒的缓冲层比不含这种纳米微粒的缓冲层所具有的电导率低得多。装入电致发光(EL)器件后，本发明的缓冲层提供了高电阻，同时可提高 EL 器件的应力寿命。

本发明的另一种实施方式提供了包含用本发明水分散体铸塑的缓冲层的电致发光器件。

本发明的另一种实施方式提供了降低导电有机聚合物膜的电导率的方法，所述导电聚合物膜通过在基底上铸塑导电聚合物的水分散体形成，该方法包括在水分散体中加入许多纳米微粒。

本发明的另一种实施方式提供了制备厚度更大的缓冲层的方法，所述方法包括在导电有机聚合物的水分散体中加入许多纳米微粒，并将所述水分散体铸塑到基底上，形成缓冲层。

本发明的另一种实施方式提供了薄膜场效应晶体管电极，所述电极由本发明的水分散体铸塑而成。

本发明的另一种实施方式提供了提高薄膜场效应晶体管电极的电导率的方法，所述电极用本发明的水分散体在基底上铸塑而成。

附图简述

图 1 所示为含有本发明缓冲层的电子器件的截面图。

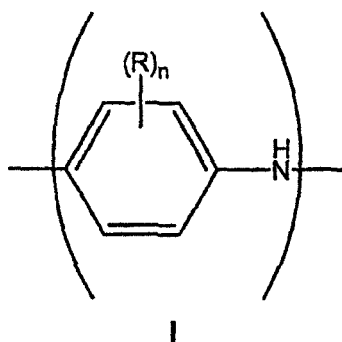
图 2 所示为含有本发明电极的薄膜场效应晶体管的截面图。

发明详述

提供了包含导电有机聚合物和许多纳米微粒的水分散体的组合物。这里所

用术语“分散体”是指含有微粒悬浮物的连续介质。本发明中的“连续介质”通常是水性液体，例如水。本发明的纳米微粒可以是无机微粒或有机微粒。这里所用术语“无机微粒”是指基本上不含碳的纳米微粒，而“有机微粒”是指基本上由碳组成的纳米微粒。这里所用术语“纳米微粒”是指粒度小于 1000 纳米(nm)的微粒。

本发明的组合物通常包含连续水相，其中分散有导电有机聚合物。举例来说，可用于本发明的导电有机聚合物包括各种形式的聚苯胺(例如无色翠绿亚胺、翠绿亚胺、苯胺黑等)，它们能够形成酸/碱盐，提供聚合物导电性。众所周知，根据氧化程度不同，可以合成不同形式的聚苯胺聚合物。聚苯胺(PAni)一般可以说由含有下式 I 所示芳胺氮原子和/或下式 II 所示芳亚胺氮原子的单体单元组成：

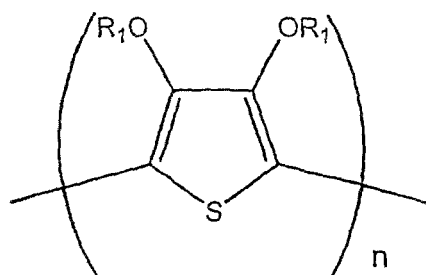


其中， n 是 0—4 之间的整数，

R 独立选择，它在每个单元中可相同或不同，选自烷基、烯基、烷氧基、环烷基、环烯基、烷酰基、烷硫基、芳氧基、烷基硫代烷基、烷基芳基、芳烷基、氨基、烷氨基、二烷基氨基、芳基、烷基亚硫酰基、烷氧基烷基、烷基硫酰基、芳硫基、芳基亚硫酰基、烷氧基羰基、芳基硫酰基、羧酸、卤素、氰基，或含有一个或多个磺酸、羧酸、卤素、硝基、氰基或环氧取代基的烷基；或者任何两个 R 基可一起构成亚烷基或亚烯基链，该链围成 3、4、5、6 或 7 元芳环或脂环，该环可任选包含一个或多个二价氮、硫或氧原子。

尽管化学式 I 和 II 示出的单体单元是非质子化的，但众所周知，在酸(例如聚(2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷磺酸)(PAAMPSA)、聚(苯乙烯磺酸)(PSS)等)存在下，碱性氮原子将通过质子化形成盐。亚胺氮原子与胺氮原子的相对比例以这样形式增加，具有化学式 I 的单体单元和具有化学式 II 的单体单元的比例是 2:1。在此实施方式中，胺氮原子与亚胺氮原子的比例是 1:1。

在另一种实施方式中，导电有机聚合物是聚(二氧噻吩)。用于本发明的聚(二氧噻吩)具有下式 III：



III

其中：

R_1 和 R_1' 各自独立选自氢和含有 1—4 个碳原子的烷基，

或者 R_1 和 R_1' 一起形成含有 1—4 个碳原子的亚烷基链，可任选为含有 1—12 个碳原子的烷基或芳基或 1,2-环亚己基所取代，

n 约大于 9。

用于本发明组合物和方法的导电有机聚合物一般通过在含有聚酸(例如 PAMMPSA、PSS 等)水溶液中相应单体的氧化聚合反应制备。氧化聚合反应用过硫酸铵、过硫酸钠等氧化剂进行。因此，举例来说，当苯胺在 PAAMPSA 存在下发生氧化聚合时，形成导电的酸/碱盐 PAni/PAAMPSA。当亚乙基二氧噻吩(EDT)在 PSS 存在下发生氧化聚合时，形成导电的酸/碱盐聚(亚乙基二氧噻吩)(PEDT)/PSS。

水溶液还可包含聚合反应催化剂，如硫酸铁、氯化铁等。聚合反应通常在低温下进行，例如在 -10°C 至 30°C 之间。聚合反应完成后，可任选用对所得聚合物的非溶剂，例如丙酮等将聚合物从水分散体中沉淀出来，由此分离聚合物。导电有机聚合物分离后，可对该材料进行精炼，得到粒度约小于 1000nm 的聚合物微粒。在一种实施方式中，聚合物微粒的粒度约小于 500nm。在另一种实施方式中，聚合物微粒约小于 50nm。接着，将分离出来的导电有机聚合物微粒要么直接与纳米微粒水分散体直接合并，要么先重新分散在水中，然后再与纳米微粒的水分散体合并。

在本发明方法的另一种实施方式中，氧化聚合反应在纳米微粒存在下进行，由此产生水分散体，而无需分离导电有机聚合物。例如，可在含苯胺单体的水溶液中加入纳米微粒，从而形成分散体。接着可加入氧化剂，使单体在纳

米微粒存在下发生聚合。本发明的此实施方式从经济角度看非常有吸引力，因为它通过“单锅”合成形成了本发明的水分散体。用上述任意一种方法制备的本发明水分散体具有这样一个优点，它容易过滤(例如)通过 Millex 0.45 μm HV 滤器。因此，本发明水分散体很容易形成连续光滑膜。

在发生氧化聚合反应之前，可任选在水溶液中加入有机添加剂，如位阻稳定剂。这些添加剂有助于形成含有纳米微粒的导电有机聚合物。举例来说，有机添加剂包括聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚(2-乙烯基吡啶)、聚(乙酸乙烯酯)、聚(乙烯甲基醚)、聚(乙烯吡咯烷酮)、聚(乙烯丁缩醛)等。

用于本发明的纳米微粒可以是无机微粒或有机微粒。用于本发明的无机纳米微粒包括氧化铝、氧化硅、金属纳米微粒、半导性金属氧化物等。在一种实施方式中，半导电性金属氧化物可选自混合价金属氧化物，如铈酸锌等。在另一种实施方式中，金属纳米微粒是纳米钼。用于本发明的有机纳米微粒包括胶体磺酸(如全氟亚乙基磺酸酯等)、聚丙烯酸酯、聚磷酸酯、碳纳米管等。

用于本发明的纳米微粒可具有各种形状和尺寸。在一种实施方式中，纳米微粒基本上是球形的。在另一种实施方式中，纳米微粒基本上是长形的，如金属纳米线。用于本发明的纳米微粒的平均粒径通常约小于 500nm。在另一种实施方式中，纳米微粒的平均粒径约小于 100nm。在另一种实施方式中，纳米微粒的平均粒径约小于 50nm。在另一种实施方式中，长形纳米微粒的长径比大于 1—100。长径比定义为微粒宽度与微粒长度之比。对于长形微粒，“粒径”是指微粒宽度。在另一种实施方式中，纳米微粒具有不规则几何形状。对于形状不规则的微粒，“粒度”是指微粒能通过的最小网孔的尺寸。本发明的另一种实施方式提供了由含有导电有机聚合物和纳米微粒的水分散体铸塑而成的缓冲层。导电聚合物和纳米微粒均易分散于水中。因此，可通过铸塑含有导电聚合物和纳米微粒的水分散体来制备连续光滑膜。与组成相同但不含无机纳米微粒的缓冲层相比，本发明缓冲层的电导率下降了。电阻率与电导率成反比。因此，这里所用词汇“高电阻”与“低电导”用来描述缓冲层时，可以互换使用。这里所用词汇“高电阻”和“低电导”各自指电导率小于市售缓冲层的电导，即约小于 $1.0 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 。在另一种实施方式中，电导率宜小于 $1.0 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 。电阻率和电导率的值一般分别以欧姆-厘米($\Omega\text{-cm}$)和西门子/厘米(S/cm)报道。这里一般报告电导率值(以 S/cm 为单位)，而不报告电阻率值。

本发明的另一种实施方式提供了两个电接触层之间含有至少一个电致发

光层(通常为半导体共轭聚合物)的电子器件,其中器件的至少一个层包含本发明的缓冲层。如图1所示,典型的器件包含阳极层110、缓冲层120、电致发光层130和阴极层150。靠近阴极层150的是任选电子注射/输送层140。在缓冲层120和阴极层150(或任选电子注射/输送层140)之间是电致发光层130。

所述器件包含靠近阳极层110或阴极层150的载体或基底(未示出)。载体多数情况下靠近阳极层110。载体可以是弹性的或刚性的,可以是有机或无机的。一般,玻璃或弹性有机膜可以用作载体。阳极层110是比阴极层150更有效注射空穴的电极。阳极可以包含含有金属、混合金属、合金、金属氧化物或混合氧化物的材料。合适的材料包括第2族元素(即Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra)、第11族元素、第4~6族元素和第8~10族过渡元素的混合氧化物。如果阳极层110需要发光,则可用第12~14族元素的混合氧化物,如氧化锡铟。这里所用词汇“混合氧化物”是指含有两种或多种不同阳离子的氧化物,所述阳离子选自第2族元素或第12、13或14族元素。用于阳极层110的材料的一些非限制性具体实例包括氧化锡铟(ITO)、氧化锡铝、金、银、铜和镍。阳极还可包含有机材料,如聚苯胺或聚噻吩。

阳极层110可通过化学或物理沉积工艺或旋铸工艺形成。化学气相沉积可以等离子体促进化学气相沉积(PECVD)或金属有机化学气相沉积(MOCVD)的形式进行。物理气相沉积包括所有形式的溅射(包括离子束溅射)以及电子束蒸镀和电阻蒸镀。物理气相沉积的具体形式包括RF磁电管溅射和感应-耦合等离子体物理气相沉积(IMP-PVD)。这些沉积技术在半导体制造领域是广为人知的。

阳极层110通常和平版印刷操作中成图。所成图案可根据需要变化。阳极层可以这样形成图案,例如,施加第一电接触层材料之前,在第一弹性复合屏蔽结构上放置成图掩模或蚀刻剂。或者,阳极层也可以用作整体层(亦称掩蔽沉积层),然后用如成图蚀刻剂层和湿化学或干蚀刻技术等形成图案。也可以采用本领域熟知的其他成图工艺。如果电子器件排布成列,则阳极层110一般形成基本上平行的条,它们的长度向基本上相同的方向延伸。

缓冲层120通常用本领域技术人员熟悉的各种技术铸塑到基底上。举例来说,常用的铸塑技术包括溶液铸塑、滴铸、幕涂铸塑、旋涂、丝网印刷、喷墨打印等。或者,缓冲层可以用这些技术,如喷墨打印技术成图。

电致发光(EL)层130通常是共轭聚合物,如聚(对亚苯基亚乙烯基)或聚茱。具体材料可根据具体应用、运行时所用电压或其他因素进行选择。含有电致发

光有机材料的 EL 层 130 可用任何常规技术, 包括旋涂、铸塑和印刷技术从溶液中施涂。EL 有机材料可用气相沉积工艺直接施用, 具体取决于材料的性质。在另一种实施方式中, 可施用 EL 聚合物前体, 然后将其转化为聚合物, 通常要用到热量或其他外部能源(例如可见光或 UV 辐射)。

任选层 140 同时具有两个作用，一个是帮助电子注射/输送，另一个是作为约束层，防止猝灭层界面上的反应。更具体地说，层 140 可促进电子迁移，减少层 130 和 150 直接接触时发生猝灭反应的可能。用于任选层 140 的材料例子包括金属螯合的 oxinoid 化合物(例如 Alq_3 等)；菲洛啉基化合物(例如 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲洛啉)(DDPA)，4,7-二苯基-1,10-菲洛啉(DPA)等)；唑类化合物(例如 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD 等)，3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ 等))；其他类似化合物；或者它们中的任何一种或多种组合。或者，任选层 140 可以是无机层，包含 BaO 、 LiF 、 Li_2O 等。

阴极层 150 是能够特别有效地注射电子或负电荷载体的电极。阴极层 150 可以是功函小于第一电接触层(在这里是阳极层 110)的任何金属或非金属。这里所用术语“功函较小”是指该材料的功函不大于约 4.4eV。这里所用“功函较高”是指该材料的功函至少约 4.4eV。

用于阴极层的材料可选自第 1 族的碱金属(例如 Li、Na、K、Rb、Cs)、第 2 族金属(例如 Mg、Ca、Ba 等)、第 12 族金属、镧系元素(例如 Ce、Sm、Eu 等)和锕系元素(例如 Th、U 等)。也可以用铝、铟、铋等材料,包括它们的组合。用于阴极层 150 的材料的具体但非限制性例子包括钡、锂、铈、铯、镱、铷、钪、镁和钐。

阴极层 150 通常用化学或物理气相沉积工艺形成。一般地, 阴极层可按照上面讨论阳极层 110 时所用方法成图。如果电子器件排布成列, 则阴极层 150 可形成基本上平行的条, 它们的长度方向基本上朝向同一个方向, 且基本上垂直于阳极层条的长度方向。称作像素的电子元件形成于交叉点(平视或俯视时, 阳极层条与阴极层条交叉的位置)。

在其他实施方式中，有机电子器件中还可存在其他层。例如，缓冲层 120 和 EL 层 130 之间的层(未示出)可促进正电荷的输送、层间带隙匹配，作为保护层等。类似地，EL 层 130 与阴极层 150 之间的其他层(未示出)可促进负电荷输送、层间带隙匹配，作为保护层等。可以采用本领域熟知的层。此外，任何

上述层可由两个或多个层制备。或者，可对无机阳极层 110、缓冲层 120、EL 层 130 和阴极层 150 中的某些或全部层进行表面处理，以提高电化载体的输送效率。每个组分层所用材料的选择可在均衡考虑所生产器件的效率、生产成本、生产工艺的复杂程度或其他可能因素之后决定。

根据电子器件的目标用途，EL 层 130 可以是受信号激发的发光层(例如在发光二极管中)，或者响应辐射能并发出信号的材料层，可以施加电压或不施加电压(如检测器或伏打电池)。对辐射能有响应的电子器件的例子可选自光导电池、光电导管、光控开关、光电晶体管和光电管，以及光伏打电池。阅读本说明书后，有经验的技术人员将能够选择适合特定应用的材料。发光材料可分散在另一种材料的基体中，可以加入添加剂，也可不加添加剂，但宜单独形成层。EL 层 130 的厚度通常约在 50—500nm 之间。

在有机发光二极管(OLED)中，分别从阴极层 150 和阳极层 110 注入到 EL 层 130 的电子和空穴，在聚合物中形成带负电和带正电的极化子。这些极化子在外加电场作用下发生迁移，形成带有相反电荷的极化激发子，然后进行辐射复合。对器件阳极和阴极之间施加足够的电势差，通常约小于 12 伏，在许多情况下不大于约 5 伏。实际电势差取决于器件在较大电子组件中的应用。在许多实施方式中，阳极层 110 在电子器件的操作中偏置到正电压，而阴极层 150 基本上为接地电势或 0 电势。电池或其他电源可电连接到电子器件上，作为电路的一部分，但在图 1 中没有示出。

本发明还提供了薄膜场效应晶体管电极。在薄膜场效应晶体管中，介电聚合物或介电氧化物薄膜在一面配有栅极，而另一面配有源极。在漏极和源极之间沉积有机半导体膜。有机半导体聚合物膜一般用芳香溶剂如甲苯，或氯化有机溶剂如氯仿从有机溶液中铸塑而成。为适合电极应用，导电聚合物和用来分散或溶解导电聚合物的液体必须与半导体聚合物和半导体聚合物用的溶剂相容，以避免导电聚合物或半导体聚合物的再溶解。用导电聚合物制备的薄膜场效应晶体管电极的电导率大于 10^{-3}S/cm 。但是，只用聚合酸制备的导电聚合物的电导率约为 $\sim 10^{-3}\text{S/cm}$ 或更低。为提高导电聚合物的电导率，同时又不会损害其可加工性(如铸塑、旋涂等)，需要强导电添加剂。因此，本发明的另一种实施方式提供了薄膜场效应晶体管电极。本发明电极从含有导电聚合物和纳米微粒的水分散体铸塑而成。在此实施方式中，纳米微粒通常是碳纳米管、金属纳米微粒或金属纳米线，所得电极的电导率约大于 10^{-3}S/cm 。在另一种实施方式中，

导电聚合物是聚苯胺/聚合酸，聚二氧亚烷基噻吩/聚合酸等。

本发明还提供了含有本发明电极的薄膜场效应晶体管。图2所示薄膜场效应晶体管通常按以下方法制备。介电聚合物或介电氧化物薄膜210的一面有栅极220，而另一面分别有漏极和源极230和240。漏极和源极之间沉积了有机半导体膜250。本发明含有纳米线或碳纳米管的水分散体在栅极、漏极和源极上可得到理想的应用，因为它们与溶液薄膜沉积中的有机介电聚合物和半导体聚合物相容。

本发明的另一种实施方式提供了降低从水分散体铸塑在基底上的导电有机聚合物膜电导率的方法，使电导率小于约 $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 。举例来说，这种方法可通过在导电聚合物的水分散体中加入许多纳米微粒来进行。令人意外的发现是，即使在这里所述导电有机聚合物膜中加入半导体无机纳米微粒，也能降低聚合物膜的电导率。在一种实施方式中，导电有机聚合物膜可用作电致发光器件的缓冲层。在另一种实施方式中，导电聚合物膜是PAni/PAAMPSA。

本发明的另一种实施方式提供了制造更厚缓冲层的方法。举例来说，这种方法可这样进行，即在导电有机聚合物的水分散体中加入许多纳米微粒，然后将所述水分散体铸塑到基底上，形成缓冲层。在导电聚合物的水分散体中加入纳米微粒后，得到的水分散体的粘度提高。提高粘度后，可更好地控制由水溶液铸塑而成的层的厚度。控制缓冲层的厚度是有利的，因为功能正常的缓冲层的合适厚度在一定程度上取决于沉积缓冲层的金属导电层的表面粗糙度。

下面将结合以下非限制性实施例对本发明进行更详细的介绍。

实施例

比较例1

此比较例说明了PAni/PAAMPSA的制备，及其作为缓冲层的电导率和发光器件性质。

按以下方法合成。将苯胺(4.08g)溶解在150ml含有PAAMPSA(6.35g，购自Sigma-Aldrich Corp., St. Louis, MO, USA的PAAMPSA)的水溶液中，形成15wt%水溶液；PAAMPSA的重均分子量是2,000,000。将含有苯胺和PAAMPSA的水溶液装入500ml四颈圆底烧瓶中，用冰/水浴冷却到约4℃。用磁力搅拌器连续搅拌溶液。在冷却的苯胺/PAAMPSA水溶液中，以恒定速率在1小时时间内加入100ml含有4.235g PAAMPSA和2.36g过硫酸铵的水溶液。聚合反应进

行 198 分钟。

然后将反应混合物倒入两个离心瓶中，在 15℃下以 8000rpm 的速度离心 30 分钟。离心之后，将上清液缓慢倒入丙酮，沉淀出聚合物产物。沉淀之后，用丙酮反复冲洗固体聚合物，过滤，在真空炉(约 18Hg., 通 N₂, 室温)中干燥过夜，产量为 7.03g。

将上面制备的 PAni/PAAMPSA(1.21g)分散在 39.12g 去离子水中，固体占水溶液的 3.0wt%。测定分散体的电导率和发光性质。将商购的含 100–150nm 厚的 ITO 层的氧化锡铟(ITO)/玻璃板切成 30mm×30mm 的样品 30。接着用氧等离子体蚀刻 ITO 层。将玻璃基底上用来测定电导率的 ITO 蚀刻成一系列平行 ITO 线，用作电极。将基底上要制成 LED 用于发光测定的 ITO 蚀刻成 15mm×20mm 的 ITO 层，作为阳极。然后以 1200rpm 的旋转速度将水分散体旋涂每块 ITO/玻璃基底上。所得 PAni/PAAMPSA 层厚约 137nm。

用于测定粘度的样品按如下方法制备：0.0989g PAni/PAAMPSA 与 9.9081g 去离子水混合，PAni/PAAMPSA 占分散体的 0.99wt%。对混合物磁力搅拌过夜。应当指出，与本发明实施例 4 相比，尽管旋涂速度低(1200rpm 对 6000rpm)，本实施例的涂层厚度小于实施例 4(137nm 对 300nm)。比较显示，所得分散体的粘度小于实施例 4 的分散体粘度。

涂有 PAni/PAAMPSA 的 ITO/玻璃基底在 90℃氮气中干燥 30 分钟，然后测定电导率。电导率是通过测定两个电极间的电阻来确定的，然后根据电阻、导电层厚度和用来测定电阻的两个电极间的距离计算得到 $3.6 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 。电导率示于表 1。

对于发光测定，当 PAni/PAAMPSA 层加入到发光二极管(LED)中时，其顶部涂有超黄发光聚(取代的亚苯基亚乙烯基)(PDY 131, 购自 Covion Company, Frankfurt, Germany)，作为活性电致发光(EL)层。EL 层的厚度约为 70nm。所有膜厚用 TENCOR 500 Surface Profiler 测定。对于阴极，在 $1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 的压力下将 Ba 和 Al 层气相沉积到 EL 层上。Ba 层的最终厚度为 3nm；Ba 层顶部的 Al 层厚度为 300nm。LED 器件的性能按如下方法测定。用 Keithley Instrument Inc.(Cleveland, OH)生产的 Keithley 236 源—测量单元和带有校准硅光二极管的 S370 Optometer(UDT Sensor, Inc., Hawthorne, CA)测定电流—外加电压、发光亮度—外加电压和发光效率(坎德拉/安培—cd/A)。室温下给 5 个 LED 施加电流，电流密度为 8.3 mA/cm^2 。得到这种电流密度的平均电压为 4.2 伏，平均发光效

率和发光亮度分别为 8.3cd/A 和 115cd/m²，总结于表 1。表 1 还列出了器件在 80℃下，电流密度为 3.3mA/cm²时的半寿期为 12 小时。

实施例 1

本实施例说明了如何用氧化硅纳米微粒制备 PAni/PAAMPSA 水分散体，及其作为缓冲层的电导率和发光性质。

按比较例 1 所述方法制备的 PAni/PAAMPSA(0.63g)与 0.75g Snowtex-UP[®](0.75g, Nissan Chemical Industries, Ltd., Tokyo, Japan)混合，Snowtex-UP[®]含有 0.152g 氧化硅纳米微粒和 24.07g 去离子水。Snowtex-UP[®]是 pH 为 9.0—10.5 的水分散体，氧化硅微粒宽约 5—20nm，长约 40—300nm。氧化硅: PAni/PAAMPSA 重量比为 4.1:1。

用和比较例 1 所述相同的方法测定分散体的电导率和发光性质。如表 1 所示结果，由实施例 1 的分散体铸塑而成的缓冲层的电导率比较例 1 低(8.2×10^{-7} S/cm 对 3.6×10^{-5} S/cm)，半寿期比较例 1 长(29 小时对 12 小时)。此实施例表明纳米微粒在降低电导率和提高器件半寿期上的效应。

实施例 2

本实施例说明了如何用胶体氧化硅制备 PAni/PAAMPSA 水分散体，及其作为缓冲层的电导率和发光性质。

按比较例 1 所述方法制备的 PAni/PAAMPSA(0.61g)与 Snowtex-O[®](0.75g, Nissan Chemical Industries, Ltd., Tokyo, Japan)混合，Snowtex-O[®]含有 0.153g 氧化硅纳米微粒和 23.47g 去离子水。Snowtex-O[®]是 pH 为 2—4 的水分散体，氧化硅微粒粒度约为 10—20nm。氧化硅: PAni/PAAMPSA 重量比为 3.99:1。

用和比较例 1 所述相同的方法测定分散体的电导率和发光性质。如表 1 所示结果，由实施例 2 的分散体铸塑而成的缓冲层的电导率比较例 1 低(7.6×10^{-7} S/cm 对 3.6×10^{-5} S/cm)，半寿期比较例 1 长(30 小时对 12 小时)。此实施例表明纳米微粒在降低电导率和提高器件半寿期上的效应。

实施例 3

此实施例说明了如何用半导体性氧化物制备 PAni/PAAMPSA 水分散体，及其作为缓冲层的电导率和发光性质。

按比较例 1 所述方法制备的 PANi/PAAMPSA(0.90g) 与 Celnax CX-Z300H[®](1.97g, Nissan Chemical Industries, Ltd., Tokyo, Japan 生产的铈酸锌) 混合, Celnax CX-Z300H[®]含有 0.601g 导电氧化物微粒和 48.53g 去离子水。Celnax CX-Z300H[®]是 pH 为 6.85 的水分散体, 氧化物纳米微粒约为 20nm。在 160Kg/cm² 压力下在压制的干颗粒上测定氧化物粉的电导率为 3.6S/cm。氧化物: PANi/PAAMPSA 重量比为 1.50:1。

用和比较例 1 所述相同的方法测定分散体的电导率和发光性质。如表 1 所示结果, 由实施例 3 的分散体铸塑而成的缓冲层的电导率比较例 1 低 (8.3×10^{-8} S/cm 对 3.6×10^{-5} S/cm), 半寿期比较例 1 长(61 小时对 12 小时)。此实施例表明纳米微粒在降低电导率和提高器件半寿期上的效应。

实施例 4

此实施例说明了在 SiO₂ 纳米微粒的存在下制备本发明的 PANi/PAAMPSA 水分散体, 及其作为缓冲层的电导率和发光性质。

在 SiO₂ 纳米微粒存在下 PANi/PAAMPSA 的合成按如下方式进行。将 PAAMPSA(36.32g 15wt%水溶液, 购自 Sigma-Aldrich Corp., St. Louis, MO, USA) 加入到 250 Nalgene[®] 塑料瓶中。向 PANi/PAAMPSA 溶液中加入 Snowtex-UP[®](34.33g, 购自 Nissan Chemical Industries, Ltd., Tokyo, Japan)。Snowtex-UP[®]是 pH 为 9.0—10.5 的水分散体, 氧化硅微粒宽约 5—20nm, 长约 40—300nm。将 PAAMPSA/ Snowtex-UP[®]氧化硅混合物分散在去离子水(150ml) 中。向此分散体中加入苯胺(4.08g)。将 PAAMPSA/ Snowtex-UP[®]/苯胺的水性混合物装入 500ml 四颈圆底烧瓶中, 用冰/水浴冷却到约 4℃。用磁力搅拌器连续搅拌溶液。向冷却的 PAAMPSA/ Snowtex-UP[®]/苯胺分散体中, 在 1 小时时间内加入 100ml 含有 .493g PAAMPSA(同上)和 2.33g 过硫酸铵的水溶液。反应进行 180 分钟。

然后将反应混合物倒入两个离心瓶中, 在 15℃下以 8000rpm 的速度离心 30 分钟。离心之后, 将上清液缓慢倒入丙酮, 沉淀出聚合物产物。沉淀之后, 用丙酮反复冲洗固体聚合物, 过滤, 在真空炉(约 18Hg., 通 N₂, 室温)中干燥过夜, 产率为 14.19g。应当指出, 这里的产率几乎是比较例 1 的产率的 2 倍。产率的提高表明 SiO₂ 纳米微粒存在于 PANi/PAAMPSA 内部。

将 PANi/PAAMPSA/SiO₂(1.20g, 上面制备的)分散在 38.80g 去离子水中,

固体占水溶液的 3.0wt%。如前面实施例所述, 将缓冲层铸塑到 ITO 基底上。对于发光测定, 在 PAni/PAAMPSA/氧化硅层顶部上涂布超黄发光聚(取代的亚苯基亚乙烯基)(PDY 131, 购自 Covion Company, Frankfurt, Germany), 作为 LED 器件中的活性电致发光(EL)层。EL 层的厚度约为 70nm。所有膜厚利用 TENCOR 500 Surface Profiler 测定。对于阴极, 在 1.3×10^{-4} Pa 的真空下将 Ba 和 Al 层气相沉积到 EL 层上。Ba 层的最终厚度为 3nm; Ba 层顶部的 Al 层厚度为 300nm。LED 器件的性能按如下方法测定。用 Keithley Instrument Inc.(Cleveland, OH)制造的 Keithley 236 源—测量单元和带有校准硅光二极管的 S370 Optometer(UDT Sensor, Inc., Hawthorne, CA)测定电流—外加电压、发光亮度—外加电压和发光效率(坎德拉/安培—cd/A)。室温下给 5 个 LED 器件的每个器件施加电流, 电流密度为 $8.3\text{mA}/\text{cm}^2$ 。得到这种电流密度的平均电压为 4.3 伏, 平均发光效率和发光亮度分别为 $5.3\text{cd}/\text{A}$ 和 $130\text{cd}/\text{m}^2$, 总结于表 1。表 1 还列出了器件在 80°C 下, 电流密度为 $3.3\text{mA}/\text{cm}^2$ 时的半寿期为 42 小时。应当指出, 与比较例 1 中不含氧化硅的 PAni/PAAMPSA 相比, 尽管厚度是比较例 1 的 2.2 倍, 本实施例的半寿期仍然提高了 4 倍, 而且发光强度更高($130\text{cd}/\text{m}^2$ 对 $115\text{cd}/\text{m}^2$)。

表 1

在 PAni/PAAMPSA 中加入无机纳米微粒对玻璃基底上
OLED 发光性质的影响

实施例	涂层厚度 s (nm)	电导率 (S/cm)	电压(伏) @ $8.3\text{mA}/\text{cm}^2$	发光效率 (Cd/A)@ $8.3\text{mA}/\text{cm}^2$	亮度(Cd/m ²) @ $3.3\text{mA}/\text{cm}^2$ 80°C	半寿期(hr)@ $3.3\text{mA}/\text{cm}^2$ 80°C
比较例 1	137@ 1200rpm	3.6×10^{-5}	4.2	8.3	115	12
实施例 1	114@ 1200rpm	8.2×10^{-7}	4.8	8.1	135	29
实施例 2	166@ 1200rpm	7.6×10^{-7}	4.9	7.4	108	30
实施例 3	113@ 1200rpm	8.3×10^{-8}	4.1	8.0	148	61
实施例 4	300@ 6000rpm	9.0×10^{-7}	4.3	5.3	130	42

如表 2 所示, 实施例 4 的水分散体在 6000rpm 的旋转速度下得到 300nm 的涂层厚度。该涂层厚度比较例 1 的厚度高得多(300nm 对 137nm), 虽然其旋

涂速度高(6000rpm 对 1200rpm)。比较显示,用氧化硅纳米微粒聚合的 PAni/PAAMPSA 比不用氧化硅纳米微粒聚合的 PAni/PAAMPSA 具有更高的粘度。如表 2 所示,粘度的增加导致了缓冲层厚度的增加。用于测定粘度的分散体用如下方法制备:0.0999g PAni/PAAMPSA/氧化硅与 9.9164g 去离子水混合, PAni/PAAMPSA/氧化硅在分散体中占 1.00wt%。

表 2

PAni/PAAMPSA 水分散体的粘度

样品	粘度(cps)		
	$10s^{-1}$	$100s^{-1}$	$1000s^{-1}$
比较例 1	5.50	4.52	4.10
实施例 4	8.30	6.80	6.15

实施例 5

本实施例说明了由市售 PEDT 水分散体在有机溶剂中制备的固体膜的整体性。

在此实施例中,在室温和氮气流下,在玻璃烧杯中將市售 PEDT 水分散体 (Baytron-P VP Al 4083, 购自 H.C. Starck, GmbH, Leverkusen, Germany)干燥成固体膜,其中 PEDT 水分散体的电导率约为 $10^{-3}S/cm$ 。干燥膜与薄膜场效应晶体管的生产中用来溶解有机半导体聚合物的普通有机溶剂(如甲苯、氯仿、二氯甲烷等)混合。膜片既没有为有机液体所膨胀,也没有使液体褪色。这个结果清楚地表明,用 Baytron-P 制备的 PEDT 膜与半导体聚合物用有机溶剂相容,因而可以用作薄膜场效应晶体管。

实施例 6

本实施例说明了由 PAni/PAAMPSA 水分散体在有机溶剂中的水分散体制备的固体膜的整体性。

在此实施例中,在室温和氮气流下,在玻璃烧杯中將比较例 1 制备的 PAni/PAAMPSA 水分散体干燥成固体膜。干燥膜与薄膜场效应晶体管的生产中用来溶解有机半导体聚合物的普通有机溶剂混合(如甲苯、氯仿、二氯甲烷等)混合。膜片既没有为有机液体所膨胀,也没有使液体褪色。这个结果清楚地表明,用 PAni/PAAMPSA 水分散体制备的 PAni/PAAMPSA 膜与半导体聚合物用

有机溶剂相容，因而可以用作薄膜场效应晶体管。

实施例 7

本实施例说明了含有聚苯胺/聚酸或聚(二氧亚乙基噻吩)/聚酸和强导电纳米微粒的水分散体的制备。

如比较例 1 所述，由 PANi/PAAMPSA 水分散体铸塑而成的 PANi/PAAMPSA 的电导率仅为 $3.6 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ ，它不足以用作薄膜场效应晶体管的栅极、漏极和源极。用 PANi 水分散体，例如 Ormecon(Ammersbeck, Germany)或 PEDT 水分散体，例如 Baytron-P 曾经得到的最高电导率约为 10^{-3} S/cm ，对于实际应用来说仍太低。但是，使用本发明含有纳米微粒，如金属纳米线或纳米微粒或纳米碳管的导电聚合物水分散体可极大提高用这些水分散体铸塑而成的电极的电导率。例如，直径为 15nm、电导率为 $1.7 \times 10^4 \text{ S/cm}$ 的金属钼线可用来提高电导率。直径为 8nm、长 $20 \mu\text{m}$ 、电导率为 60 S/cm 的碳纳米管也可用来提高电导率。由于纳米微粒具有高电导率，且微粒在水中有很好的分散性，由导电聚合物和强导电纳米微粒组成的复合水分散体很容易用来制备连续光滑膜，用作薄膜场效应晶体管的漏极、源极或栅极。

虽然已经结合特定的优选实施方式对本发明进行了详细介绍，但应当理解，各种改进和变化形式包括在在所叙述及权利所要求的主旨和范围之内。

专利名称(译)	导电有机聚合物/纳米微粒组合物及其应用方法		
公开(公告)号	CN100540628C	公开(公告)日	2009-09-16
申请号	CN03822523.9	申请日	2003-09-24
[标]申请(专利权)人(译)	纳幕尔杜邦公司		
申请(专利权)人(译)	E.I.内穆尔杜邦公司		
当前申请(专利权)人(译)	E.I.内穆尔杜邦公司		
[标]发明人	C·苏		
发明人	C·苏		
IPC分类号	C09K11/06 H01B1/12 H01L51/50 H01L51/30 H05B33/14 C08K3/00 H01L51/00 H01L51/05 H01L51/40		
CPC分类号	H01L51/0048 H01L2251/5369 H01L51/0035 C01P2004/54 C08K7/06 C08K7/24 C09D7/1275 C01P2004/62 C01P2004/16 C09D5/24 C09D7/1216 C08K3/04 C08L65/00 B82Y10/00 H01L51/0021 C08K2201/011 C01P2004/64 C08K3/0008 C09C1/0081 C08L33/24 H01L51/0052 C01P2006/40 H01L51/0037 B82Y30/00 H01L51/5088 C08L25/18 C09D7/1266 C08K3/08 C01P2004/13 B82Y20/00 C08L79/02 H01B1/12 H01L51/0541 C09D5/028 C09D7/1291 Y02E10/549 H01L51/0566 C08K3/01 C09D7/61 C09D7/65 C09D7/67 C09D7/68 C09D7/70 C08L2666/06 C08L2666/14 C08L2666/22		
代理人(译)	陈文青		
审查员(译)	田丽丽		
优先权	60/413114 2002-09-24 US		
其他公开文献	CN1685031A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

提供了包含导电有机聚合物和许多纳米微粒组成的水分散体的组合物。用本发明组合物铸塑而成的膜可用作电致发光器件中的缓冲层，如有机发光二极管(OLED)和薄膜场效应晶体管的电极。含有纳米微粒的缓冲层的电导率比不含纳米微粒的缓冲层的电导率低得多。此外，本发明缓冲层嵌入电致发光(EL)器件后，它能提高EL器件的应力寿命。

