(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 1934725 B
(45)授权公告日 2013.03.06

(21)申请号 200580008627.0
(22)申请日 2005.03.16
(30)优先权数据
10/804,503 2004.03.19 US
(85)PCT申请进入国家阶段日
2006.09.18
(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2005/008561 2005.03.16
(87)PCT申请的公布数据
WO2005/093872 EN 2005.10.06
(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·-H·修
(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 沙永生
(51)Int.Cl.
*H01L 51/30*(2006.01)
(56)对比文件
CN 1439029 A,2003.08.27, 说明书第4页第20行-第12页第20行.
审查员 夏杰

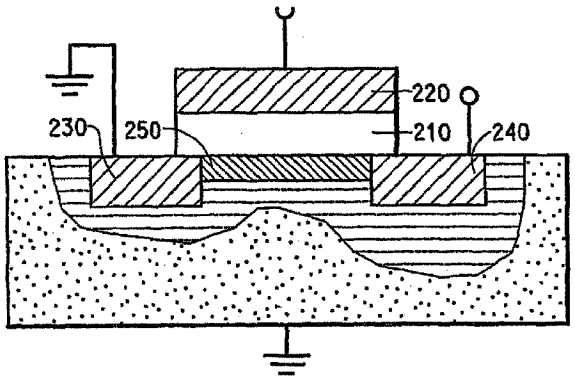
权利要求书 1 页 说明书 26 页 附图 1 页

(54)发明名称

# 导电有机聚合物/纳米颗粒复合物及其使用方法

(57)摘要

提供包含导电有机聚合物和多个纳米颗粒的水性分散体的组合物,其中pH值可以调节,以提高有机电子器件的性能。由本发明组合物沉积得到的膜可用作电致发光器件如有机发光二极管(OLED)的缓冲层和薄膜场效应晶体管的电极。含有纳米颗粒的缓冲层比不含纳米颗粒的缓冲层具有低得多的电导率。另外,当依据本发明的缓冲层结合到电致发光(EL)器件中时,该缓冲层可以提高EL器件的应力寿命。




CN 1934725 B

1. 一种组合物，其包含导电有机聚合物和多个纳米颗粒的水性分散体，所述导电有机聚合物选自：

聚苯胺，该聚苯胺带有聚（2- 丙烯酰氨基 -2- 甲基 -1- 丙烷磺酸）作为抗衡离子；或者

聚噻吩；

所述纳米颗粒是有机纳米颗粒，选自碳纳米管、胶体磺酸或其混合物。

2. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于所述聚噻吩是聚亚乙基二氧基噻吩，其带有聚苯乙烯磺酸作为抗衡离子。

3. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述纳米颗粒的粒度小于 500 纳米。

4. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述纳米颗粒的粒度小于 250 纳米。

5. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述纳米颗粒的粒度小于 50 纳米。

6. 一种有机电子器件，其包括高电阻的缓冲层，所述缓冲层含有导电有机聚合物和分散在该导电有机聚合物中的多个纳米颗粒，所述导电有机聚合物选自聚苯胺，该聚苯胺带有聚（2- 丙烯酰氨基 -2- 甲基 -1- 丙烷磺酸）作为抗衡离子；或者聚噻吩；所述纳米颗粒包括有机纳米颗粒，它选自碳纳米管、胶体磺酸或其混合物。

7. 如权利要求 6 所述的器件，其特征在于，所述聚噻吩是聚亚乙基二氧基噻吩，其带有聚苯乙烯磺酸作为抗衡离子。

# 导电有机聚合物 / 纳米颗粒复合物及其使用方法

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请是2003年9月25日提交的序列号为10/670670申请的后续部分，10/670670申请是于2003年9月24日提交的序列号为10/669422申请的后续部分，并要求2002年9月24日提交的美国临时申请60/413114的优先权。

## 技术领域

[0003] 本发明涉及导电有机聚合物在电子器件生产中的应用。

[0004] 背景

[0005] 近20年来导电有机聚合物开始引起研究者的注意。这些聚合物与常规导电材料（例如，金属，半导电性的金属氧化物）相比之所以引起人们的兴趣很大程度上是因为重量轻、挠性、耐久性和潜在的容易加工性等因素。到目前为止市场上最成功的导电有机物是聚苯胺和聚噻吩，它们在市场上以各种不同的商品名出售。这些材料可通过苯胺或二氧噻吩单体在水溶液中在水溶性聚合酸如聚（苯乙烯磺酸）(PSS) 存在下进行聚合反应来制备，如题为“聚噻吩分散体及其制备和用途”的美国专利第5300575号中所述。近年来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发展引起了人们对导电有机聚合物这一新领域的兴趣。EL器件，例如，含有导电有机聚合物的有机发光二极管 (OLED) 通常具有以下构造：

[0006] 阳极 / 缓冲层 /EL材料 / 阴极

[0007] 阳极通常是能够向EL材料注入空穴的任何材料，例如，如铟 / 锡氧化物 (ITO)。阳极任选地负载在玻璃或塑料基片上。EL材料包括荧光染料、荧光和磷光金属配合物、共轭聚合物和它们的混合物。阴极通常是能够向EL材料注入电子的任何材料（例如，如Ca或Ba)。

[0008] 缓冲层通常是导电有机聚合物，它便于将空穴从阳极注入EL聚合物层中。缓冲层也可称为空穴注入层、空穴传输层，或其特征可以是作为双层阳极的一部分。作为缓冲层的典型的水分散性导电有机聚合物是聚苯胺的翠绿亚胺盐形式（“PAni”）或掺杂有聚合磺酸的聚合二氧亚烷基噻吩。

[0009] 虽然缓冲层必须具有一些导电性，以便于电荷传输，但是从众所周知的水性聚苯胺或聚噻吩分散体得到的缓冲层膜的最高电导率通常在约$10^{-3}$S/cm的范围内。电导率比必需值约高三个数量级。实际上，为了防止阳极线（或像素）之间发生串音，缓冲层的电导率应该最小化到约$10^{-6}$S/cm，对含有这种缓冲层的器件的发光性质不会造成不良影响。例如，由可商购的水性聚（亚乙基二氧噻吩）(“PEDT”) 分散体（Baytron® -P VP A1 4083，来自H.C.Starck，GmbH，Leverkusen，德国）制成的膜的电导率约为$10^{-3}$S/cm。该值对于避免像素之间的串音来说太高。因此，需要找到高电阻缓冲层用于电致发光器件。还需要提高微电子用品的性质。

[0010] 发明概述

[0011] 提供新组合物，其包含至少一种导电有机聚合物和多个至少一种纳米颗粒的水性

分散体。该新组合物能够提供用于电子器件的膜。

[0012] 在一个实施方式中，提供包括至少一个包含所述新组合物的层的电子器件。

[0013] 上述概括说明和以下详细说明只是示例性和说明性的，不用来限制由所附权利要求书中所限定的本发明。

[0014] 附图简要说明

[0015] 本发明通过实施例的方式进行说明，并不受附图限制。

[0016] 图 1 说明了包含缓冲层的电子器件的截面图，该缓冲层含有所述新组合物。

[0017] 图 2 说明了包含电极的薄膜场效应晶体管的截面图，该电极包含所述新组合物。

[0018] 详细说明

[0019] 提供组合物，该组合物包含至少一种导电有机聚合物和多个至少一种纳米颗粒的水性分散体。

[0020] 本文使用的术语“分散体”指一种包含微粒悬浮体的连续液体介质。“连续介质”包含水性液体。这里使用的术语“水性”指含有多个水（在一个实施方式中至少约 40 重量％是水）的液体。本文使用的术语“纳米颗粒”指粒度小于约 1000 纳米 (nm) 的颗粒。根据该新组合物的纳米颗粒可以是无机或有机的。这里使用的术语“无机”指纳米颗粒基本上不含有碳。这里使用的术语“有机”指纳米颗粒基本上由碳组成。本文使用的术语“胶体”指悬浮在该连续介质中的微粒，所述微粒具有纳米级的粒度。本文使用的术语“形成胶体”指当分散在水溶液中时形成微粒的物质，即“形成胶体”的聚合酸是不溶于水的。

[0021] 在一个实施方式中，沉积所述新组合物，形成单独使用的导电层或半导层，或者与其它电活性材料如电极、电活性元件、光活性元件或生物活性元件组合使用。文中使用的术语“电活性元件”、“光活性元件”和“生物活性元件”指对刺激响应例如电磁场、电势、太阳能辐射和生物刺激场表现出指定活性的元件。

[0022] 在一个实施方式中，沉积该新组合物，形成用于电子器件的缓冲层。文中所用的术语“缓冲层”指可用在阳极和活性有机材料之间的导电层或半导层。缓冲层据信可以在有机电子器件中实现一种或多种功能，包括，但不限于，底层的平面化、空穴传输、空穴注入、清除杂质如氧和金属离子等其它方面，以便于提高有机电子器件的性能。

[0023] 术语“层”或“膜”指覆盖所需区域的覆盖层。该区域可以大到整个器件，或者小到具体的功能区，例如，用于制造有机发光显示器时的实际可视显示区，或者小到单个子像素。可通过任何常规的沉积技术形成膜，包括汽相沉积和液相沉积。典型的液相沉积技术包括，但不限于，连续沉积技术，如旋涂、凹版式涂布、幕式淋涂、浸涂、狭缝模头涂布、喷涂和连续喷嘴涂布；不连续沉积技术如喷墨印刷、凹版印刷和丝网印刷。

[0024] 可从具有一个或多个包含所述新组合物的层中受益的其它有机电子器件包括 (1) 将电能转化为辐射的器件（例如，发光二极管、发光二极管显示器或二极管激光器）；(2) 通过电子学方法检测信号的器件（例如，光电探测器、光电池、光敏电阻器、光控开关、光电晶体管、光电管、IR 探测器）；(3) 将辐射转化为电能的器件，（例如，光伏器件或太阳能电池）；和 (4) 包括一个或多个电子组件的器件，所述电子组件包括一个或多个有机半导体层（例如，晶体管或二极管）。该新组合物的其它用途包括用于记忆存储器件、抗静电膜、生物传感器、电致变色器件、固体电解质电容器、能量储存器件如可再充电电池、和电磁屏蔽装置等的涂料。

[0025] 本文使用的术语“包含”、“包含着”、“包括”、“包括着”、“具有”、“具有着”或它们的任何其它变化形式，包括非排他性的包括。例如，一种包含一系列组成部分的工艺、方法、制品或设备不必限制为仅含那些组成部分，而可以包括其他未明确列出的组成部分或该工艺、方法、制品或设备所固有的组成部分。另外，除非有明确的相反指示，“或”指包括性或而非排他性或。例如，条件 A 或 B 满足下面的任一陈述 ：A 是真（或存在）且 B 是假（或不存在），A 是假（或不存在）且 B 是真（或存在），和 A 和 B 都是真（或存在）。

[0026] 也用“一个”来描述本发明的组成部分和组分。这只是为了方便和给出本发明的大体意思。此描述应被视为包括一个或至少一个，并且单数也包括复数除非它明显具有其它意思。

[0027] 在一个实施方式中，含有无机或有机纳米颗粒的缓冲层的电导率比不含有这类纳米颗粒的缓冲层要低得多。在一个实施方式中，当依据所述新组合物的缓冲层结合到电致发光 (EL) 器件中时，该缓冲层可以提供高电阻，同时有利于提高 EL 器件的效率和应力寿命。

[0028] 依据该新组合物的另一个实施方式，包含该新组合物的缓冲层的 pH 被调节到对于提高有机电子器件性能有利的更碱性水平上。

[0029] 依据该新组合物的另一个实施方式，提供包含由所述新组合物沉积的缓冲层的电致发光器件，该器件的效率和应力寿命得到改进。

[0030] 依据该新组合物的另一个实施方式，提供减少导电有机聚合物膜的电导率的方法，该聚合物膜由导电聚合物的水性分散体沉积在基片上形成，所述方法包括向所述水性分散体中加入多个纳米颗粒。

[0031] 在该新组合物的另一个实施方式中，提供生产厚度增加的缓冲层的方法，该方法包括以下步骤 ：向导电有机聚合物的水性分散体中加入多个纳米颗粒，将所述水性分散体沉积在基片上形成缓冲层。

[0032] 在另一个实施方式中，新组合物还包含高导电的纳米颗粒。这类组合物可用于作为电极的薄膜晶体管等。高导电纳米颗粒包括，但不限于，碳纳米管、石墨化的纳米纤维、石墨化的碳纳米颗粒、金属纳米颗粒、金属纳米线等。在该新组合物的另一个实施方式中，提供由所述新组合物水性分散体沉积形成的薄膜场效应晶体管电极。

[0033] 在该新组合物的另一个实施方式中，提供提高由水性分散体沉积在基片上形成的薄膜场效用晶体管电极的电导率的方法。

[0034] 在另一个实施方式中，所述新组合物还包含至少一种选自以下的物质 ：压电、热电或铁电氧化物纳米颗粒或聚合物，光电导氧化物纳米颗粒或聚合物。

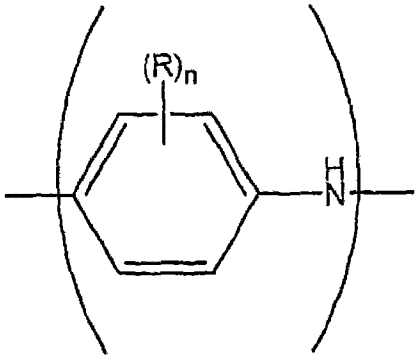
[0035] 在另一个实施方式中，所述新组合物还包含水性导电聚合物分散体，该聚合物分散体含有至少一种有机或无机纳米颗粒，还包含至少一种分散剂。

[0036] 所述新组合物通常含有连续的水相，导电有机聚合物中的至少一种分散在该水相中。在一个实施方式中，导电有机聚合物选自聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯和它们的组合。

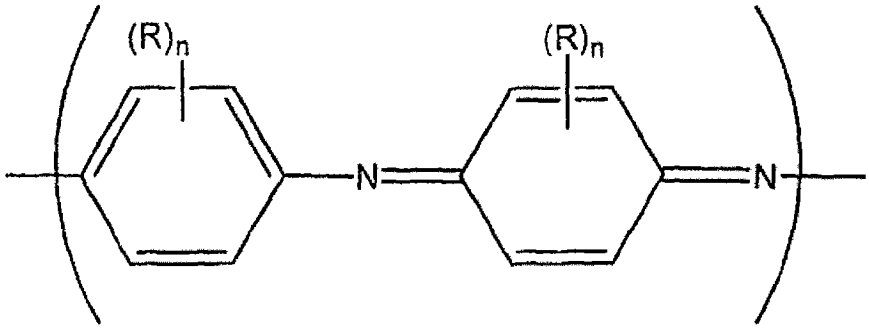
[0037] 考虑用于该新组合物的聚苯胺包括，例如，能形成酸 / 碱盐以赋予聚合物导电性的聚苯胺的全部形式（例如，无色翠绿亚胺、翠绿亚胺、苯胺黑和它们的混合物）。众所周知的是，根据氧化程度的不同，可以合成不同形式的聚苯胺聚合物。聚苯胺（“PAni”）一般可被描述为由通式 I 所示具有芳族胺氮原子和 / 或通式 II 所示的具有芳族亚胺氮原子的单

体单元组成：

[0038]



I



II

[0039] 式中：

[0040] n 是从 0 到 4 的整数；

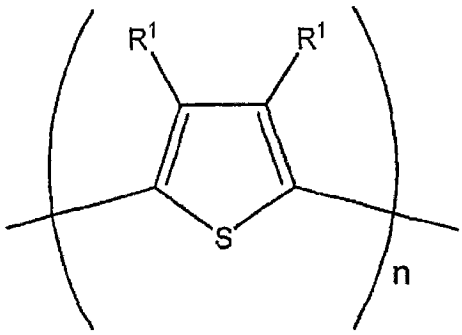
[0041] R 可相同或不同，独立地选自烷基、烯基、烷氧基、环烷基、环烯基、烷酰基、烷硫基、芳氧基、烷基硫代烷基、烷芳基、芳烷基、氨基、烷基氨基、二烷基氨基、芳基、烷基亚磺酰基(sulfinyl)、烷氧基烷基、烷基磺酰基、芳硫基、芳基亚磺酰基、烷氧羰基、芳基磺酰基、羧酸基、卤素、氰基，或者被磺酸基、羧酸基、卤素、硝基、氰基或环氧部分中的一种或多种取代的烷基；或者任何两个 R 基团一起形成亚烷基或亚烯基链，闭合构成 3、4、5、6 或 7 元芳环或脂环，所述环可任选包含一个或多个二价氮、硫或氧原子。

[0042] 尽管通式 I 和 II 表示了未质子化形式的单体单元，但是已经知道在酸（例如，聚(2- 丙烯酰氨基 -2- 甲基 -1- 丙磺酸（" PAAMPSA" ）、聚（苯乙烯磺酸）(PSS) 等）存在下，碱性氮原子会质子化形成盐。亚胺氮原子与胺氮原子的相对比例随着氧化的增加而增加。在一个实施方式中，聚苯胺是通式 I 的单体单元与通式 II 的单体单元之比为 2 ： 1 的翠绿亚胺碱形式。在该实施方式中，胺氮原子与亚胺氮原子的比例为 1 ： 1。

[0043] 所述新组合物的聚苯胺可以是均聚物，或者它们可以是两种或多种苯胺单体的共聚物。

[0044] 在另一个实施方式中，导电有机聚合物是聚噻吩（“PTh”）。考虑用于新组合物的聚噻吩包括以下通式 III：

[0045]




(III)

[0046] 式中：

[0047] $R^1$ 可相同或不同，独立地选自氢、烷基、烯基、烷氧基、烷酰基、烷硫基、芳氧基、烷基硫代烷基、烷芳基、芳烷基、氨基、烷基氨基、二烷基氨基、芳基、烷基亚磺酰基、烷氧基烷基、烷基磺酰基、芳硫基、芳基亚磺酰基、烷氧羰基、芳基磺酰基、丙烯酸基、磷酸基、膦酸基、卤素、硝基、氰基、羟基、环氧基、硅烷基、硅氧烷基、醇基、氨基磺酸酯（盐）基、苄基、羧酸酯（盐）基、醚基、醚羧酸酯（盐）基、醚磺酸酯（盐）基、磺酸酯（盐）基、磺酸酯（盐）基和氨基甲酸酯基 (urethane)；或者两个 $R^1$ 基团一起形成亚烷基或亚烯基链，闭合构成 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，n 至少约为 4。

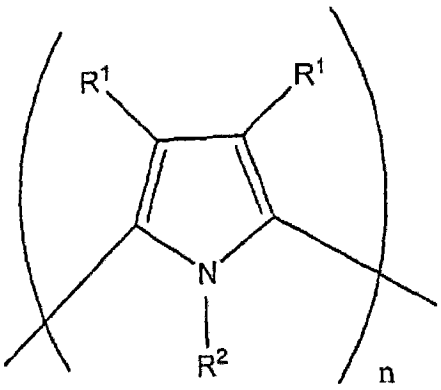
[0048] 在一个实施方式中，两个 $R^1$ 一起形成 $-O-(CHY)_m-O-$，其中 m 是 2 或 3，Y 相同或不同，选自氢、烷基、醇基、氨基磺酸酯（盐）基、苄基、羧酸酯（盐）基、醚基、醚羧酸酯（盐）基、醚磺酸酯（盐）基、磺酸酯（盐）基、磺酸酯（盐）基和氨基甲酸酯基。在一个实施方式中，所有的 Y 都是氢。在一个实施方式中，聚噻吩是聚 (3,4- 亚乙基二氧噻吩）。在一个实施方式中，至少一个 Y 基团不是氢。在一个实施方式中，至少一个 Y 基团是至少一个氢被 F 取代的取代基。在一个实施方式中，至少一个 Y 基团是全氟化的。

[0049] 在一个实施方式中，聚噻吩是聚 [（磺酸 - 亚丙基 - 醚 - 亚甲基 -3,4- 二氧亚乙基）噻吩 ]。在一个实施方式中，聚噻吩是聚 [（丙基 - 醚 - 亚乙基 -3,4- 二氧亚乙基）噻吩 ]。

[0050] 该新组合物的聚噻吩可以是均聚物，或者它们可以是两种或多种噻吩单体的共聚物。

[0051] 在另一个实施方式中，导电有机聚合物是聚吡咯（“PPy”）。考虑用于新组合物的聚吡咯包括以下通式 IV。

[0052]




(IV)

[0053] 式中：

[0054] n 至少约为 4；

[0055] $R^1$ 可相同或不同，独立地选自氢、烷基、烯基、烷氧基、烷酰基、烷硫基、芳氧基、烷基硫代烷基、烷芳基、芳烷基、氨基、烷基氨基、二烷基氨基、芳基、烷基亚磺酰基、烷氧基烷基、烷基磺酰基、芳硫基、芳基亚磺酰基、烷氧羰基、芳基磺酰基、丙烯酸基、磷酸基、膦酸基、卤素、硝基、氰基、羟基、环氧基、硅烷基、硅氧烷基、醇基、氨基磺酸酯（盐）基、苄基、羧酸酯（盐）基、醚基、醚羧酸酯（盐）基、醚磺酸酯（盐）基、磺酸酯（盐）基、磺酸酯（盐）基和氨基甲酸酯基；或者两个 $R^1$ 基团一起形成亚烷基或亚烯基链，闭合构成 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；

[0056] $R^2$ 可相同或不同，独立地选自氢、烷基、烯基、芳基、烷酰基、烷基硫代烷基、烷芳基、芳烷基、氨基、环氧基、硅烷基、硅氧烷基、醇基、氨基磺酸酯（盐）基、苄基、羧酸酯（盐）基、醚基、醚羧酸酯（盐）基、醚磺酸酯（盐）基、磺酸酯（盐）基和氨基甲酸酯基。

[0057] 在一个实施方式中，$R^1$ 相同或不同，独立地选自氢、烷基、烯基、烷氧基、环烷基、环烯基、醇基、氨基磺酸酯（盐）基、苄基、羧酸酯（盐）基、醚基、醚羧酸酯（盐）基、醚磺酸酯（盐）基、磺酸酯（盐）基、氨基甲酸酯基、环氧基、硅烷基、硅氧烷基，和被磺酸基、羧酸基、丙烯酸基、磷酸基、膦酸基、卤素、硝基、氰基、羟基、环氧基、硅烷基或硅氧烷部分中的一种或多种取代的烷基。

[0058] 该新组合物的聚吡咯可以是均聚物，或者它们可以是两种或多种吡咯单体的共聚物。

[0059] 本文使用的术语“烷基”指衍生自脂族烃的一类基团，包括未取代或取代的直链、支链、环状基团。术语“杂烷基”指一种烷基，该烷基中的一个或多个碳原子已被其它原子取代，如氮、氧、硫等。术语“亚烷基”指具有两个连接点的烷基。

[0060] 本文使用的术语“烯基”指衍生自脂族烃的、具有至少一个碳－碳双键的基团，包括未取代或取代的直链、支链、环状基团。术语“杂烯基”指一种烯基，该烯基中的一个或多个碳原子被其它原子取代，如氮、氧、硫等。术语“亚烯基”指具有两个连接点的烯基。

[0061] 下面给出了本文使用的取代基术语所指的结构式：

[0062] “醇基” $-R^3-OH$

[0063] “氨基磺酸酯（盐）基” $-R^3-C(O)N(R^6)R^4-SO_3Z$

[0064] “苄基” $-CH_2-C_6H_5$

[0065] “羧酸酯（盐）基” $-R^3-C(O)O-Z$

[0066] “醚基” $-R^3-O-R^5$

[0067] “醚羧酸酯（盐）基” $-R^3-O-R^4-C(O)O-Z$

[0068] “醚磺酸酯（盐）基” $-R^3-SO_3Z$

[0069] “磺酸酯（盐）基” $-R^3-O-R^4-SO_3Z$

[0070] “氨基甲酸酯基” $-R^3-O-C(O)-N(R^6)_2$

[0071] 其中所有“R”基各自出现时，都是相同或不同的，和

[0072] $R^3$ 是单键或亚烷基

[0073] $R^4$ 是亚烷基

[0074] $R^5$ 是烷基

[0075] $R^6$ 是氢或烷基

[0076] Z 是氢、碱金属、碱土金属、$N(R^5)_4$ 或 $R^5$。

[0077] 任一上述基团可进一步是未取代的或取代的，任何基团可含有取代一个或多个氢的氟，包括全氟化基团。

[0078] 在一个实施方式中，用于所述新组合物和方法的导电有机聚合物通常由相应单体在含有水溶性酸的水溶液中通过氧化聚合来制备。在一个实施方式中，上述酸是水溶性聚合酸，诸如聚（苯乙烯磺酸）（″ PSSA″ ）、或聚（2- 丙烯酰氨基 -2- 甲基 -1- 丙磺酸）（″ PAAMPSA″ ）和它们的混合物。使用氧化剂进行氧化聚合，氧化剂例如过硫酸铵、过硫酸钠和它们的混合物。因此，例如，当苯胺在 PAAMPSA 存在下进行氧化聚合时，形成导电的酸 / 碱盐 PAni/PAAMPSA。当亚乙基二氧噻吩 (EDT) 在 PSSA 存在下进行氧化聚合时，形成导电的聚（亚乙基二氧噻吩）（″ PEDT″ ）/PSS。PEDT 的共轭主链被部分氧化且带正电荷。部分 PSSA 作为抗衡阴离子用于平衡带正电荷的 PEDT 主链。氧化聚合的聚吡咯也带有用酸阴离子平衡的正电荷。

[0079] 在一个实施方式中，水溶液还可包含聚合反应催化剂，诸如硫酸铁、氯化铁等，该催化剂的氧化电位比过硫酸铵等物质的高。聚合反应通常在低温下进行，例如，在 -10℃至 30℃之间进行。在聚合反应完成后，任选通过使用丙酮等聚合物的非溶剂将聚合物从水性分散体中沉淀来分离聚合物。当分离导电有机聚合物时，通常对材料进行精制，以产生粒度约小于 1000 纳米的聚合物颗粒。在一个实施方式中，聚合物颗粒小于约 500 纳米。在另一个实施方式中，聚合物颗粒小于约 50 纳米。然后，分离出的导电有机聚合物颗粒直接与纳米颗粒的水性分散体混合，或者将导电有机聚合物颗粒在与纳米颗粒的水性分散体混合之前先再分散到水中。

[0080] 在另一个实施方式中，水性导电聚合物分散体可以直接与纳米颗粒混合，而不预分散该纳米颗粒。

[0081] 在另一个实施方式中，通过在纳米颗粒而不是聚合酸胶体存在下进行氧化聚合来制备新组合物，产生水性分散体，而不需要分离导电有机聚合物。例如，可以向含有苯胺单体的水溶液中加入纳米颗粒，从而形成分散体。然后加入氧化剂，在纳米颗粒存在下聚合单体。

[0082] 氧化剂包括，但不限于，过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵和它们的混合物。本发明的该实施方式在经济上是吸引人的，因为它在“一锅 (one-pot)”合成中提供水性分散体。通过任一方法制备的新组合物的水性分散体具有容易过滤的优点，例如，通过 Millex 0.45 微米 HV 过滤器过滤。因此，新组合物水性分散体容易提供连续的平整膜。

[0083] 新组合物可还包含至少一种助分散液或至少一种助酸或它们的混合物。

[0084] 助酸可以是无机酸，诸如 HCl、硫酸；或有机酸，诸如乙酸，对甲苯磺酸。或者，助酸可以是水溶性聚合酸，诸如聚（苯乙酸磺酸）。可以使用助酸的组合。

[0085] 助酸可以在制备新组合物的过程中，在聚合反应的任意时刻或聚合反应后的任意时刻加入。

[0086] 合适的助分散液包括醚、醇、醇醚、环醚、酮、腈、亚砜、酰胺和它们的组合。在一个实施方式中，助分散液包含至少一种醇。在一个实施方式中，助分散液包含至少一种有机溶剂，选自正丙醇、异丙醇、叔丁醇、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、N- 甲基吡咯烷酮和它们的混合物。

[0087] 在一个实施方式中，助分散液的用量小于约 60 体积％。在一个实施方式中，助分

散液的用量小于约 60 体积%。在一个实施方式中，助分散液的用量在约 5 体积%至 50 体积%之间。

[0088] 助分散液可在制备新组合物过程中的任意时刻加入到组合物中。

[0089] 在一个实施方式中，有机添加剂如空间稳定剂或分散剂可任选在氧化聚合反应前加入到水溶液中。这些添加剂有助于形成具有纳米大小颗粒的导电有机聚合物。有机添加剂包括，例如，聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚 (2- 乙烯基吡啶）、聚（乙酸乙烯酯）、聚（乙烯基甲醚）、聚（乙烯基吡咯烷酮）、聚（乙烯基丁缩醛）和它们的混合物。其它添加剂可包括染料、涂料助剂、导电油墨和糊料、电荷传输材料，和所有上述物质与上述聚合酸的混合物。

[0090] 考虑用于新组合物的纳米颗粒可以是无机或有机的。考虑用于新组合物的无机纳米颗粒包括氧化铝，二氧化硅，金属纳米颗粒，金属纳米线，半导电性的金属氧化物或绝缘金属氧化物，压电、热电或铁电氧化物纳米颗粒，光电导氧化物纳米颗粒，和它们的混合物。在一个实施方式中，半导电性的金属氧化物选自混合价态的金属氧化物，诸如锑酸锌等。在另一个实施方式中，金属纳米颗粒是钼纳米颗粒。考虑用于新组合物的有机纳米颗粒包括聚合酸胶体颗粒、碳纳米颗粒、胶体磺酸（例如，全氟乙烯磺酸酯等）、胶体聚丙烯酸酯、胶体聚膦酸酯、胶体聚磷酸酯、碳纳米管、碳纳米颗粒、石墨化的碳纳米颗粒、石墨化的碳纳米纤维、压电聚合物、热电聚合物、铁电聚合物、光电导聚合物和它们的混合物。

[0091] 在一个实施方式中，纳米颗粒是聚合酸胶体颗粒。形成胶体的聚合酸的分子量通常约为 10000 至 4000000。在一个实施方式中，聚合酸的分子量约为 100000 至 2000000。聚合酸胶体颗粒的粒度通常约为 2 纳米至 140 纳米。在一个实施方式中，组合物包含的聚合酸胶体颗粒的粒度约为 2 纳米至 30 纳米。

[0092] 任何形成胶体的聚合酸适用于新组合物。在一个实施方式中，聚合酸胶体包括至少一种选自聚合磺酸、聚合磷酸、聚合膦酸、聚合羧酸、聚合丙烯酸和它们的混合物的酸形成的胶体。在一个实施方式中，至少一种聚合酸是氟化的。在另一个实施方式中，新组合物包含至少一种全氟化的聚合磺酸、聚合丙烯酸和它们的混合物。在另一个实施方式中，聚合磺酸是氟化的。在另一个实施方式中，形成胶体的聚合磺酸是全氟化的。而在另一个实施方式中，形成胶体的聚合磺酸包含全氟亚烷基磺酸。

[0093] 在另一个实施方式中，形成胶体的聚合酸包括高度氟化的磺酸聚合物（“FSA 聚合物”）。“高度氟化的”指聚合物中卤素和氢原子的总数中至少约 50%是氟原子，在一个实施方式中至少约为 75%，在另一个实施方式中，至少约为 90%。在一个实施方式中，聚合物是全氟化的。术语“磺酸盐官能团”指磺酸基或磺酸基的盐。在一个实施方式中，为碱金属盐或铵盐。官能团用通式 $-SO_3X$ 表示，其中 X 是阳离子，也称为“抗衡离子”。X 可以是 H、Li、Na、K 或 $N(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)$，$R_1$、$R_2$、$R_3$ 和 $R_4$ 相同或不同，在一个实施方式中为 H、$CH_3$ 或 $C_2H_5$。在另一个实施方式中，X 是 H，在该情况下所述聚合物称为“酸形式”。X 也可以是多价态的，例如 $Ca^{++}$ 和 $Al^{+++}$ 一类的离子所表示的。本领域技术人员清楚，若用 $M^{n+}$ 表示多价抗衡离子，则每个抗衡离子对应的磺酸盐官能团的数目将等于价态“n”。

[0094] 在一个实施方式中，FSA 聚合物包含聚合物主链和连接在主链上的重复侧链。侧链带有阳离子交换基团。聚合物包括两种或多种单体的均聚物或共聚物。共聚物通常由非官能单体与第二单体形成，第二单体带有阳离子交换基团或其前体，例如随后可水解成磺酸盐官能团的氟化磺酰基 ($-SO_2F$)。例如，可使用第一氟化乙烯基单体与具有氟化磺酰基

($-SO_2F$) 的第二氟化乙烯基单体形成的共聚物。可能的第一单体包括四氟乙烯 (TFE)、六氟丙烯、氟乙烯、偏二氟乙烯、三氟乙烯、三氟氯乙烯、全氟（烷基乙烯基醚）和它们的组合。TFE 是优选的第一单体。

[0095] 在其它实施方式中，一种其它单体包括具有磺酸盐官能团或前体基团的氟化乙烯基醚，它可为聚合物提供所需的侧链。如果需要，包括乙烯、丙烯和 $R-CH=CH_2$ 在内的附加单体可以被引入这些聚合物中，上式中的 R 是具有 1 至 10 个碳原子的全氟烷基。该聚合物可以是称为无规共聚物的类型，它是在尽可能将共聚单体的相对浓度保持不变情况下聚合制备的共聚物，这样单体单元沿聚合物链的分布按照它们的相对浓度和相对活性进行。也可使用在聚合过程中变化单体相对浓度所制备的无规度较低的共聚物。也可以使用称为嵌段共聚物的类型，如欧洲专利申请 1026152A1 公开的聚合物。

[0096] 在一个实施方式中，在该新组合物中使用的 FSA 聚合物包括高度氟化的、在一个实施方式中为全氟化的碳主链和由下式表示的侧链：

[0097] $-(O-CF_2CFR_f)_a-O-CF_2CFR'_fSO_3X$

[0098] 其中 $R_f$ 和 $R'_f$ 独立地选自 F、Cl 或具有 1 至 10 个碳原子的全氟化烷基，a = 0、1 或 2，X 是 H、Li、Na、K 或 $N(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)$，$R_1$、$R_2$、$R_3$、$R_4$ 相同或不同，它们在一个实施方式中是 H、$CH_3$ 或 $C_2H_5$。在另一实施方式中，X 是 H。如上所述，X 也可为多价的。

[0099] 在一个实施方式中，FSA 聚合物包括，例如美国专利 3,282,875 和美国专利 4,358,545 和 4,940,525 中公开的聚合物。优选 FSA 聚合物的一个例子包括全氟化碳主链和由下式表示的侧链：

[0100] $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_3X$

[0101] 其中 X 如上所定义。此类 FSA 聚合物公开于美国专利 3,282,875，可通过四氟乙烯 (TFE) 和全氟乙烯基醚 $CF_2=CF-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_2F$、全氟 (3,6- 二噁 -4- 甲基 -7- 辛烯磺酰氟 )(PDMOF) 共聚合，再通过将磺酰氟基水解转化为磺酸盐基团，并按需进行离子交换以将它们转化为所需离子形式来制备。公开于美国专利 4,358,545 和 4,940,525 的聚合物类型的实例具有侧链 $-O-CF_2CF_2SO_3X$，其中 X 如上所定义。该聚合物可通过四氟乙烯 (TFE) 和全氟乙烯基醚 $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$、全氟 (3- 噁 -4- 戊烯磺酰氟 ) (POPF) 共聚合，然后水解，并进一步按需进行离子交换来制备。

[0102] 在一个实施方式中，用于该新组合物的 FSA 聚合物一般具有的离子交换率小于约 33。在本申请中，将“离子交换率”或“IXR”定义为相对于阳离子交换基团的聚合物主链上的碳原子数目。在小于约 33 的范围内，IXR 可按具体应用的需要变化。在一个实施方式中，IXR 约为 3 至 33，在另一实施方式中约为 8 至 23。

[0103] 聚合物的阳离子交换容量通常以当量重量 (EW) 方式表达。对于本申请的目的，当量重量 (EW) 定义为中和 1 当量氢氧化钠所需要的酸形式的聚合物重量。对于聚合物具有全氟碳主链并且侧链为 $-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-SO_3H$（或其盐）的磺酸盐聚合物的情况，对应于 IXR 约为 8 至 23 的当量重量范围约为 750EW 至 1500EW。使用以下公式能将该聚合物的 IXR 换算成当量重量：50IXR+344 = EW。虽然美国专利 4358545 和 4940525 中揭示的磺酸盐聚合物（后者聚合物的侧链为 $-O-CF_2CF_2SO_3H$（或其盐））使用相同的 IXR 范围，但是后者的当量重量较低，这是因为后者中含有阳离子交换基团的单体单元的分子量较低所致。对于约为 8 至 23 的优选 IXR 范围，相应的当量重量约为 575EW 至 1325EW。使用以下公

式能将该聚合物的 IXR 换算成当量重量 :50IXR+178 = EW。

[0104] FSA 聚合物可以作为胶体状水性分散体制备。它们也可以作为其它介质中的分散体形式,这些其它介质的实例包括但不限于醇、水溶性醚,例如四氢呋喃、水溶性醚的混合物、以及它们的组合。在制备分散体时,聚合物可以作为酸形式使用。美国专利 4433082、6150426 和 WO 03/006537 揭示了制备水性醇分散体的方法。制备分散体之后,可以通过本领域中已知的方法调节浓度和分散液组成。

[0105] 在一个实施方式中,形成胶体的聚合酸,包括 FSA 聚合物的水性分散体的粒度尽可能小,并且 EW 尽可能低,只要能形成稳定胶体即可。

[0106] FSA 聚合物的水性分散体可以是从 E.I.du Pont de Nemours andCompany(Wilmington,DE) 购得的 Nafion ®分散体。

[0107] 在一个实施方式中,水性导电聚合物分散体与形成胶体的聚合酸的水性分散体组合,再使用超声或微流化 (microfluidization) 处理进一步掺混,以确保组分得到混合。

[0108] 因为在氧化聚合过程中存在酸,所以导电聚合物的分散体通常具有相当低的 pH。例如,以Baytron® -P VP A1 4083 和 CH8000 从德国 Leverkusen 的 H.C.Starck,GmbH 购得的水性聚 ( 亚乙基二氧噻吩 )(" PEDT" ) 分散体的 pH 低于 2。通常希望导电聚合物的水性分散体的 pH 值较高,因为酸性是有腐蚀性的。用 Baytron-P 调高 pH 会对导电聚合物的电学性能和作为 OLED 中缓冲层的功能效力造成不良的影响。在包含至少一种导电聚合物和形成胶体的聚合酸的纳米颗粒的水性分散体的新组合物中,已经发现可以在不牺牲电学性质的情况下调节 pH。可以使用已知的技术调节 pH,例如,离子交换或用碱性水溶液进行滴定。可以形成 pH 被调节到 1 至 8 的导电聚合物和形成胶体的聚合酸的稳定分散体。调高 pH 至更中性的数值不会对新组合物中导电聚合物的电学性质和器件性能造成不良影响,在大多数情况下会改进这些性质。

[0109] 在一个实施方式中,在适合生产稳定的水性分散体的条件下,导电聚合物和形成胶体的聚合酸的混合物与至少一种离子交换树脂接触。在一个实施方式中,导电聚合物和形成胶体的聚合酸的混合物与第一离子交换树脂和第二离子交换树脂接触。

[0110] 在另一个实施方式中,第一离子交换树脂是一种酸性阳离子交换树脂,如前面提到的磺酸阳离子交换树脂,第二离子交换树脂是一种碱性阴离子交换树脂,如叔胺或季胺交换树脂。

[0111] 离子交换是可逆的化学反应,其中,流体介质 ( 例如水性分散体 ) 中的离子与附着在不溶于该流体介质的固定固体颗粒上的带有相似电荷的离子进行交换。本文中用术语“离子交换树脂”表示所有这些物质。因为离子交换基团所附着的聚合物载体的交联性质,所述树脂是不溶性的。离子交换树脂分为酸性阳离子交换剂和碱性阴离子交换剂,前者具有可用于交换的带正电荷的移动离子,后者的可交换离子是带负电荷的。

[0112] 酸性阳离子交换树脂和碱性阴离子交换树脂都被考虑用于该新组合物。在一个实施方式中,酸性阳离子交换树脂是有机酸阳离子交换树脂,如磺酸阳离子交换树脂。考虑用于该新组合物的磺酸阳离子交换树脂包括,例如磺化的苯乙烯 - 二乙烯基苯共聚物、磺化的交联苯乙烯聚合物、苯酚 - 甲醛 - 磺酸树脂、苯 - 甲醛 - 磺酸树脂和它们的混合物。在另一个实施方式中,酸性阳离子交换树脂是有机酸阳离子交换树脂,例如羧酸、丙烯酸或磷酸阳离子交换树脂。另外,也可使用不同阳离子交换树脂的混合物。在很多情况下,可用碱性

离子交换树脂来调节 pH 至所需水平。在一些情况下，可用碱性水溶液如氢氧化钠、氢氧化铵、氢氧化四甲铵等溶液来进一步提高 pH。在其它情况下，在高酸性并非重点的应用中，可使用酸性离子交换树脂来进一步降低 pH。

[0113] 在另一个实施方式中，碱性阴离子交换树脂是叔胺阴离子交换树脂。考虑用于该新组合物的叔胺阴离子交换树脂包括，例如叔胺化的苯乙烯 - 二乙烯基苯共聚物、叔胺化的交联苯乙烯聚合物、叔胺化的苯酚 - 甲醛树脂、叔胺化的苯 - 甲醛树脂和它们的混合物。在另一个实施方式中，碱性阴离子交换树脂是季胺阴离子交换树脂或这些树脂和其它交换树脂的混合物。

[0114] 第一和第二离子交换树脂可以同时或连续地接触导电聚合物和形成胶体的聚合酸的混合物。例如，在一个实施方式中，两种树脂同时加入导电聚合物和形成胶体的聚合酸的混合物中，并使其保持与该分散体接触至少约 1 小时，如约 2 小时至约 20 小时。然后通过过滤将该离子交换树脂从分散体中去除。选择过滤器大小从而使相对较大的离子交换树脂颗粒会被去除而相对较小的分散体颗粒可以通过。碱性阴离子交换和 / 或酸性阳离子交换树脂使酸性位点的碱性更强，导致分散体的 pH 升高。通常，导电聚合物和形成胶体的聚合酸的混合物中约每 1 克固体使用至少 1 克离子交换树脂。在其它实施方式中，离子交换树脂是在高达这样的比例下使用的，即约 5 克离子交换树脂对应导电聚合物和形成胶体的聚合酸的混合物中的固体，并取决于需要达到的 pH。在一个实施方式中，导电聚合物和形成胶体的聚合酸的混合物中每克固体，使用约 1 克Lewatit® MP62 WS，即 Bayer GmbH 生产的一种弱碱性阴离子交换树脂和约 1 克Lewatit® MonoPlus S100，即 Bayer GmbH 生产的一种强酸性、钠阳离子交换树脂。

[0115] 考虑用于新组合物的纳米颗粒可以为各种不同的形状和大小，以及各种形状和大小的组合。在一个实施方式中，纳米颗粒基本上是球形的。在另一个实施方式中，纳米颗粒基本上是细长形的，例如金属纳米线。考虑用于新组合物的纳米颗粒的平均粒径通常小于约 500 纳米。在另一个实施方式中，纳米颗粒的平均粒径小于约 100 纳米。在另一个实施方式中，纳米颗粒的平均粒径小于约 50 纳米。

[0116] 在另一个实施方式中，细长形纳米颗粒的纵横比大于 1 至 100。纵横比定义为颗粒宽度对颗粒长度的比值。对于细长形颗粒，“颗粒尺寸”被认为是颗粒宽度。在另一个实施方式中，纳米颗粒具有不规则的几何形状。对于不规则形状的颗粒，“颗粒尺寸”被认为是该颗粒能通过的最小筛孔的尺寸。

[0117] 在另一个实施方式中，由包含导电聚合物和无机纳米颗粒的水性分散体沉积形成缓冲层。导电聚合物和纳米颗粒都可以容易地分散在水中。在一个实施方式中，由含有导电聚合物和纳米颗粒的水性分散体沉积可以产生连续平整的膜。

[0118] 在一个实施方式中，包含该新组合物的缓冲层相对于除了不含有该无机纳米颗粒外其它完全相同的组合物所形成的缓冲层来说，电导率减小。电阻率与电导率成反比。因此文中使用的术语“高电阻”和“低电导率”在涉及文中所述的缓冲层时可替换使用。文中使用的术语“高电阻”和“低电导率”分别指电导率值比商购缓冲层的低，即小于约 $1.0\times10^{-3}$S/cm。在另一个实施方式中，电阻率优选小于 $1.0\times10^{-5}$S/cm。电阻率和电导率数值通常分别以欧姆 - 厘米 (ohm-cm) 和西门子 / 厘米 (S/cm) 为单位。在文中，使用电导率值报导 ( 使用单位 S/cm)，而不是电阻率值。

[0119] 在一个实施方式中，有机电子器件包括位于两个电接触层之间的电活性层，其中器件的至少一个层包括所述新缓冲层。如图 1 用一种 OLED 器件说明一个实施方式，该器件具有阳极层 110、缓冲层 120、电致发光层 130、和阴极层 150。与阴极层 150 相邻的是任选的电子注入 / 传输层 140。位于缓冲层 120 和阴极层 150（或任选的电子注入 / 传输层 140）之间的是电致发光层 130。

[0120] 所述器件可以包括能与阳极层 110 或阴极层 150 相邻的支承体或基片（未示出）。最常见的是，支承体与阳极层 110 相邻。所述支承体可以是挠性或刚性的，有机或无机的。通常，使用玻璃或挠性有机膜作为支承体。所述阳极层 110 是比阴极层 150 能更有效地注入空穴的电极。所述阳极可以包括含有金属、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、5 和 6 族中的元素，以及第 8-10 族过渡元素的混合氧化物。如果要求阳极层 110 能透光，则可以使用第 12、13 和 14 族的元素的混合氧化物，例如氧化铟锡。本文中术语“混合氧化物”表示具有选自第 2 族元素或者第 12、13 或 14 族元素的两种或更多种不同阳离子的氧化物。用于阳极层 110 的材料的一些非限制性特定例子包括：氧化铟锡（“ITO”）、氧化铝锡、金、银、铜和镍。所述阳极还可包含有机材料，例如聚苯胺或聚噻吩。

[0121] 阳极层 110 可以通过化学或物理汽相沉积方法或者旋涂沉积法形成。化学汽相沉积可以按照等离子体加强的化学汽相沉积（“PECVD”）或金属有机化学汽相沉积（“MOCVD”）方法进行。物理汽相沉积可以包括所有形式的溅射，包括离子束溅射；以及电子束蒸发和电阻蒸发。特定形式的物理汽相沉积包括射频磁控管溅射和电感耦合的等离子体物理汽相沉积（“IMP-PVD”）。这些沉积技术在半导体制造领域是众所周知的。

[0122] 通常，在平版印刷操作中对阳极层 110 进行布图。这种图案可以按照要求而变化。这些层可以通过以下方式形成图案，例如在施涂第一电接触层材料之前将带图案的掩模或光刻胶定位于第一挠性复合阻挡结构上。或者，可以将这些层作为覆盖层（也称为覆盖沉积）进行施涂，随后用例如带图案的光刻胶层和湿法化学或干法蚀刻技术进行布图。还可以使用在该领域熟知的用于布图的其它方法。当电子器件位于阵列中时，所形成的阳极层 110 通常是长度基本在相同方向延伸的基本平行的条纹。

[0123] 使用本领域技术人员众所周知的任何技术将缓冲层 120 沉积在基片上。

[0124] 电致发光 (EL) 层 130 通常是任何有机 EL 材料，包括但不限于：荧光染料、荧光和磷光金属配合物、共轭聚合物和它们的混合物。荧光染料的例子包括但不限于芘、苝、红荧烯、它们的衍生物、和它们的混合物。金属配合物的例子包括但不限于：金属螯合的类喔星 (oxinoid) 化合物，例如三 (8- 羟基喹啉）铝 (Alq3)；环金属化的铱和铂电致发光化合物，例如铱与苯基吡啶、苯基喹啉或苯基嘧啶配体的配合物，如 Petrov 等人在公开的 PCT 申请 WO 02/02714 中揭示的，以及例如公开申请 US 2001/0019782、EP1191612、WO 02/15645 和 EP 1191614 中描述的有机金属配合物；以及它们的混合物。Thompson 等人在美国专利 6303238、Burrows 和 Thompson 在公开的 PCT 申请 WO 00/70655 和 WO 01/41512 中描述了包含带电荷的主体材料和金属配合物的电致发光层。共轭聚合物的例子包括但不限于聚（亚苯基亚乙烯基）、聚芴、聚（螺二芴）、聚噻吩、聚（对 - 亚苯基）、它们的共聚物、和它们的混合物。

[0125] 所选择的特定材料取决于具体的应用、操作时所用的电势或其它因素。可以采用

任何技术施涂包含电致发光有机材料的 EL 层 130，这些技术包括汽相沉积、溶液处理技术或热转移。在另一个实施方式中，可以施涂 EL 聚合物前体，然后转化成聚合物，通常是采用加热或其它外部能量源（例如可见光或 UV 辐射）。

[0126] 任选的层 140 的功能是促进电子注入 / 传输，并且还能作为限制层防止在层界面处使反应猝灭。更具体地说，层 140 能提高电子迁移率，并且在层 130 和 150 直接接触时降低使反应猝灭的可能性。用于任选层 140 的材料的例子包括金属螯合的类喔星化合物（例如 Alq3 等）；菲咯啉基化合物（例如 2,9- 二甲基 -4,7- 二苯基 -1,10- 菲咯啉（“DDPA”）、4,7- 二苯基 -1,10- 菲咯啉（“DPA”）等）；吡咯化合物（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））；其它类似化合物；或它们的任意一种或多种组合。或者，任选层 140 是无机的，包含 BaO、LiF、$Li_2O$ 等。

[0127] 阴极层 150 是能特别有效地注入电子或负电荷载荷子的电极。所述阴极层 150 可以是功函数低于第一电接触层（此时为阳极层 110）的任何金属或非金属。本文中，术语“功函数较低”表示材料的功函数不超过约 4.4 电子伏特。本文中，“功函数较高”表示材料的功函数至少约为 4.4 电子伏特。

[0128] 用于阴极层的材料可以选自第 1 族的碱金属（例如 Li、Na、K、Rb、Cs），第 2 族的金属（例如 Mg、Ca、Ba 等），第 12 族的金属，镧系元素（例如 Ce、Sm、Eu 等），和锕系元素（例如 Th、U 等）。还可以使用例如铝、铟、钇和它们的组合的材料。用于阴极层 150 的材料的特定的非限制性例子包括钡、锂、铈、铯、铕、钪、钇、镁和钐。

[0129] 阴极层 150 通常是通过化学或物理汽相沉积方法形成的。总的来说，阴极层如上所述参照阳极层 110 进行图案化。如果所述器件位于阵列中，则阴极层 150 可以被布图成基本平行的条纹，阴极层条纹的长度基本上以相同方向延伸，并且基本垂直于阳极层条纹的长度。在交叉点处形成被称为像素的电子元件（从平面或顶部俯视阵列时，阳极层条纹与阴极层条纹相交）。

[0130] 在其它实施方式中，有机电子器件中可以存在一个或多个附加层。例如，位于缓冲层 120 和 EL 层 130 之间的层（未示出）可以促进正电荷传输、层的带隙匹配，起到保护层等的作用。类似的，位于 EL 层 130 和阴极层 150 之间的附加层（未示出）可以促进负电荷传输、层之间的带隙匹配，起到保护层等的作用。可以使用本领域中已知的层。另外，上述任何层都可以由两个或更多个层制成。或者，可以对无机阳极层 110、缓冲层 120、EL 层 130 和阴极层 150 中的一些或全部进行表面处理，以提高电荷载荷子传输效率。对每个组分层材料的选择通过综合考虑以下目标决定：提供具有高效率的器件、制造成本、制造复杂性、或潜在的其它因素。

[0131] 根据电子器件的目标应用，EL 层 130 可以是被信号激活的发光层（例如发光二极管）或是响应辐射能量并在施加电势或不施加电势的情况下发出信号的材料层（例如检测器或伏打电池）。能响应辐射能量的电子器件的例子选自光电导管、光敏电阻、光控开关、光电晶体管和光电器、以及光生伏打电池。阅读本说明书之后，本领域技术人员能够选择适合于它们的特定应用的材料。发光材料可以分散在另一种材料的基质中，其中可以包含或不包含添加剂，但是优选形成单独的一个层。EL 层 130 的厚度通常在约 50-500 纳米的范围内。

[0132] 在有机发光二极管 (OLED) 中，分别从阴极 150 和阳极 110 层将电子和空穴注入 EL 层 130 中，在聚合物中形成带负电荷和带正电荷的极化子。这些极化子在施加电场的作用下发生迁移，与带相反电荷的物质形成极化子激子，并且随后发生辐射再结合。向器件施加的阳极和阴极之间的足够的电势差通常小于约 12 伏，在许多情况下不超过约 5 伏。实际电势差取决于器件在较大电子部件中的用途。在许多实施方式中，在电子器件工作时，阳极层 110 偏向正电压，阴极层 150 基本是接地电势或零电压。可以将电池或其它电源与电子器件进行电连接，作为图 1 中未示出的电路中的一部分。

[0133] 在另一个实施方式中，还提供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的一侧有栅电极，另一侧有漏电极和源电极。在漏电极和源电极之间，沉积有机半导体薄膜。有机半导体聚合物膜通常由使用芳族溶剂如甲苯或氯代有机溶剂如氯仿的有机溶液沉积得到。为了可用于该电极用品，导电聚合物和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的溶剂相容，以避免导电聚合物或半导体聚合物的再溶解。由导电聚合物制成的薄膜场效应晶体管电极应具有大于 10S/cm 的电导率。然而，用聚合酸制成的导电聚合物仅提供～ $10^{-3}$S/cm 或更低的电导率。为了在不损失加工性（例如沉积、旋涂等）的情况下提高导电聚合物的电导率，需要高导电的添加剂。因此，在另一个实施方式中，提供薄膜场效应晶体管电极。该新电极由含有导电聚合物和纳米颗粒的水性分散体沉积形成。在此实施方式中，纳米颗粒通常是碳纳米管、金属纳米颗粒或金属纳米线，可以使电极的电导率超过约 10S/cm。在另一个实施方式中，导电聚合物是聚苯胺 / 聚合酸、聚二氧亚烷基噻吩 / 聚合酸、聚吡咯 / 聚合酸等，其中聚合酸是水溶性的。

[0134] 还提供含有新电极的薄膜场效应晶体管。如图 2 中所示，薄膜场效应晶体管通常由以下方式制造。介电聚合物或介电氧化物薄膜 210 的一侧有栅电极 220，另一侧分别有漏电极 230 和源电极 240。有机半导体膜 250 沉积于漏电极和源电极之间。包含金属纳米线、金属纳米颗粒或碳纳米管、石墨化的碳的水性分散体对于栅电极、漏电极和源电极应用而言是理想的，因为它们能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。

[0135] 在另一个实施方式中，提供包括所述新组合物的场效应电阻器件。该场效应电阻器件在受到栅电压脉冲时，会在导电聚合物膜中发生可逆的电阻变化，如 Current Applied Physics 第 2 期 (2002)，第 339-343 页中所述。

[0136] 依据另一个实施方式，提供使导电有机聚合物膜的电导率降低到小于约 $1\times10^{-5}$S/cm 的方法，其中该有机聚合物膜是由水性分散体沉积到基片上形成的。例如，通过向导电聚合物的水性分散体中加入多个纳米颗粒来进行这种方法。令人惊奇的是，已经发现，即使是半导电性的无机纳米颗粒，当如上所述结合到导电有机聚合物中时，也可以降低聚合物膜的电导率。在一个实施方式中，导电有机聚合物膜可用作电致发光器件的缓冲层。在另一个实施方式中，导电聚合物膜是 PAni/PAAMPSA、PAni/PSSA、PPy/PSSA、PEDT/PSSA 等。

[0137] 在另一个实施方式中，提供厚度增加的缓冲层的生产方法。这种方法可按以下所述进行，例如，向导电有机聚合物的水性分散体中加入多个纳米颗粒，并将上述水性分散体沉积到基片上得到缓冲层。向导电聚合物的水性分散体中加入纳米颗粒可以产生粘度得到提高的水性分散体。粘度提高可以更好地控制由水溶液沉积得到的层的厚度。控制缓冲层的厚度是需要的，因为适当功能的缓冲层的合适厚度某种程度上与缓冲层沉积在其上的金属导电层的表面粗糙度有关。

[0138] 参考以下非限制性实施例进一步详细描述本发明。

[0139] 实施例

[0140] 对比例 1

[0141] 该对比例说明了 PAni/PAAMPSA 的制备及其作为缓冲层时的电导率和发光器件的性质。

[0142] 通过以下方式进行PAni/PAAMPSA的合成。以15重量%水溶液的形式将苯胺(4.08克)溶解在150毫升含有PAAMPSA(6.35克,PAAMPSA从Sigma-Aldrich Corp.,St.Louis,MO,USA得到)的水溶液中;PAAMPSA的重均分子量为2000000。将含有苯胺和PAAMPSA的上述水溶液置于500毫升四颈圆底烧瓶中,用冰/水浴冷却到～4℃。用磁力搅拌器连续搅拌该溶液。向已冷却的水性苯胺/PAAMPSA溶液中,以恒定的速率在1小时内加入100毫升含有4.235克PAAMPSA和2.36克过硫酸铵的水溶液。聚合反应进行198分钟。

[0143] 然后将反应混合物倒入两个离心瓶中,在15℃以8000rpm离心30分钟。在离心作用后,缓慢将上层加入到丙酮中,以沉淀聚合产物。在沉淀后,用丙酮反复洗涤固体聚合物,过滤,在真空烘箱中干燥过夜(～18Hg.,通氮,环境温度),产量为7.03克。

[0144] 将以上制备的PAni/PAAMPSA(1.21克)分散在39.12克去离子水中,形成固体含量为3重量%的水溶液。测试该分散体的电导率和发光性质。将商购的氧化铟锡(ITO)/玻璃片(ITO层厚100至150纳米)切割成大小为30毫米×30毫米的样品。然后用氧等离子体蚀刻该ITO层。用于电导率测量的玻璃基片上的ITO被蚀刻为一系列平行的用作电极的ITO线条。制成用于发光测量的LED的位于基片上的ITO被蚀刻为用作阳极的15毫米×20毫米的ITO层。然后将水性分散体以1200rpm的旋涂速率旋涂到各ITO/玻璃基片上。所得PAni/PAAMPSA层的厚度约为137纳米。

[0145] 用于粘度测量的样品按照以下方式制备:0.0989克PAni/PAAMPSA与9.9081克去离子水混合,形成PAni/PAAMPSA浓度为0.99重量%的分散体。该混合物磁力搅拌过夜。应注意,与本发明实施例4相比,尽管本对比例中的旋涂速率较低(1200rpm对6000rpm),但是涂层厚度较小(137纳米对300纳米)。该比较表明该分散体的粘度低于本发明实施例4中的分散体的粘度。

[0146] 涂布有PAni/PAAMPSA的ITO/玻璃基片在氮气中在90℃干燥30分钟,然后测量电导率。通过测量两电极之间的电阻来测定电导率,根据该电阻值、导电层的厚度和用于测量电阻值的两电极之间的距离计算,结果为$3.6\times10^{-5}$S/cm。电导率示于表1中。

[0147] 对于发光性测量,当结合到发光二极管(LED)中时,PAni/PAAMPSA层表面用超级黄色发射剂聚(取代的亚苯基亚乙烯基)(PDY131,从德国Frankfurt的Covion Company购得)进行涂布,作为活性电致发光(EL)层。EL层的厚度约为70纳米。使用TENCOR500表面轮廓仪(Surface Profiler)测量所有膜厚。Ba和Al层在$1.3\times10^{-4}$pa的压力下汽相沉积到EL层上,用作阴极。Ba层的最终厚度为3纳米;Ba层上Al层的厚度为300纳米。按照以下方式测量LED器件的性能。使用Keithley 236源-测量设备(来自Keithley Instrument Inc.(Cleveland,OH))和带有校准硅光电二极管的S370视力计(UDT Sensor,Inc.,Hawthorne,CA)测量电流/施加电压、发光强度/施加电压、发光效率(坎德拉/安培-cd/A)。在室温下向五个LED都施加电流密度为8.3mA/cm$^2$的电流。实现该电流密度的平均电压为4.2伏,平均光效率和发光强度分别为8.3cd/A和115cd/m$^2$,总结在表1中。表

I 还显示了器件在 80℃和 3.3mA/$cm^2$ 电流密度下的半衰期为 12 小时。

[0148] 实施例 1

[0149] 该实施例说明了带有二氧化硅纳米颗粒的水性 PAni/PAAMPSA 分散体的制备，以及该分散体作为缓冲层的电导率和发光性质。

[0150] 按照对比例 1 所述制备的 PAni/PAAMPSA(0.63 克）与含有 0.152 克二氧化硅纳米颗粒的 0.75 克 Snowtex-UP® (0.75 克，Nissan Chemical Industries，Ltd.Tokyo，日本）和 24.07 克去离子水混合。Snowtex-UP®是 pH 为 9.0 至 10.5 的水性分散体，其中二氧化硅的颗粒尺寸为宽约 5.20 纳米，长约 40-300 纳米。二氧化硅 :PAni/PAAMPSA 的重量比为 4.1 ： 1。

[0151] 按照与对比例 1 中所述相同的方式测量分散体的电导率和发光性质。如表 1 中的结果所示，与对比例 1 相比，由本发明实施例 1 的分散体沉积的缓冲层具有较低的电导率 ($8.2x10^{-7}$S/cm 对 $3.6x10^{-5}$S/cm) 和较高的半衰期 (29 小时对 12 小时）。该实施例证明了纳米颗粒在降低电导率和提高器件半衰期方面的作用。

[0152] 实施例 2

[0153] 该实施例说明了带有胶体二氧化硅的水性 PAni/PAAMPSA 分散体的制备，以及该分散体作为缓冲层的电导率和发光性质。

[0154] 按照对比例 1 所述制备的 PAni/PAAMPSA(0.61 克）与含有 0.153 克二氧化硅纳米颗粒的Snowtex-O® (0.75 克，来自 Nissan Chemical Industries，Ltd.TOkyo，日本）和 23.47 克去离子水混合。Snowtex-O®是 pH 为 2-4 的水性分散体，其中二氧化硅的粒度为 10-20 纳米。二氧化硅 :PAni/PAAMPSA 的重量比为 3.99 ： 1。

[0155] 按照与对比例 1 中所述相同的方式测量分散体的电导率和发光性质。如表 1 中的结果所示，与对比例 1 相比，由本发明实施例 2 的分散体沉积的缓冲层具有较低的电导率 ($7.6x10^{-7}$S/cm 对 $3.6x10^{-5}$S/cm) 和较高的半衰期 (30 小时对 12 小时）。该实施例再次证明了纳米颗粒在降低电导率和提高器件半衰期方面的作用。

[0156] 实施例 3

[0157] 该实施例说明了带有半导电性氧化物的水性 PAni/PAAMPSA 分散体的制备，以及该分散体作为缓冲层的电导率和发光性质。

[0158] 按照对比例 1 所述制备的 PAni/PAAMPSA(0.90 克）与含有 0.601 克导电氧化物颗粒的 Celnax CX-Z300H® (1.97 克，来自日本 Tokyo 的 NissanChemical Industries，Ltd. 的亚锑酸锌）和 48.53 克去离子水混合。CelnaxCX-Z300H®是 pH 为 6.85 的水性分散体，其中氧化物纳米颗粒的粒度为 20 纳米。在 160Kg/$cm^2$ 的压力下在压缩的干燥小球上测得的氧化物粉末的电导率为 3.6S/cm。氧化物 :PAni/PAAMPSA 的重量比为 1.50 ： 1。

[0159] 按照与对比例 1 中所述相同的方式测量分散体的电导率和发光性质。如表 1 中的结果所示，与对比例 1 相比，由本发明实施例 3 的分散体沉积的缓冲层具有较低的电导率 ($8.3x10^{-8}$S/cm 对 $3.6x10^{-5}$S/cm) 和较高的半衰期 (61 小时对 12 小时）。该实施例再次证明了纳米颗粒在降低电导率和提高器件半衰期方面的作用。

[0160] 实施例 4

[0161] 该对比例说明了在 $SiO_2$ 纳米颗粒存在下 PAni/PAAMPSA 的制备，及其作为缓冲层的电导率和发光性质。

[0162] 通过以下方式在$SiO_2$纳米颗粒存在下进行PAni/PAAMPSA的合成。将PAAMPSA(36.32克,15重量%的水溶液,来自Sigma-Aldrich Corp.,St.Louis,MO,USA)置于250 Nalgene®塑料瓶中。向该PAAMPSA溶液中加入Snowtex-Up®(34.33克,来自Nissan Chemical Industries,Ltd.Tokyo,日本)。Snowtex-Up®是pH为9.0至10.5的水性分散体,其中所含二氧化硅的颗粒尺寸为宽约5-20纳米,长约40-300纳米。将该PAAMPSA/Snowtex-Up®二氧化硅混合物分散在去离子水(150毫升)中。向该分散体中加入苯胺(4.08克)。将该水性PAAMPSA/Snowtex-Up®/苯胺混合物置于500毫升四颈圆底烧瓶中,用冰/水混合物冷却到~4℃。用磁力搅拌器连续搅拌该溶液。向已冷却的PAAMPSA/Snowtex-Up®/苯胺分散体中,在1小时内加入100毫升含有4.493克PAAMPSA(上述)和过硫酸铵(2.33克)的水溶液。使反应进行180分钟。

[0163] 然后将反应混合物倒入两个离心瓶中,在15℃以8000rpm离心30分钟。在离心作用后,缓慢将上层加入到丙酮中,以沉淀聚合产物。在沉淀后,用丙酮反复洗涤固体聚合物,过滤,在真空烘箱中干燥过夜(~18Hg.,通氮,环境温度)(产量为14.19克)。应注意,该产量几乎是对比例1中产量的两倍。产量的提高表明PAni/PAAMPSA中存在$SiO_2$纳米颗粒。

[0164] 将PAni/PAAMPSA/$SiO_2$(1.20克,如上所制备)分散在38.80克去离子水中,该分散体水中的固体含量为3重量%。按照前述实施例中所述在ITO基片上沉积缓冲层。对于发光性测量,PAni/PAAMPSA/二氧化硅层表面用超级黄色发射剂聚(取代的亚苯基亚乙烯基)(PDY131,从德国Frankfurt的Covion Company购得)进行涂布,作为LED器件中的活性电致发光(EL)层。EL层的厚度约为70纳米。使用TENCOR 500表面轮廓仪(SurfaceProfiler)测量所有膜的厚度。Ba和Al层在$1.3\times10^{-4}$Pa的压力下汽相沉积到EL层上,用作阴极。Ba层的最终厚度为3纳米;Ba层上Al层的厚度为300纳米。按照以下方式测量LED器件的性能。使用Keithley 236源-测量设备(来自Keithley Instrument Inc.(Cleveland,OH))和带有校准硅光电二极管的S370视力计(UDT Sensor,Inc.,Hawthorne,CA)测量电流/施加电压、发光强度/施加电压、发光效率(坎德拉/安培-cd/A)。在室温下向五个LED器件都施加电流密度为8.3mA/$cm^2$的电流。实现该电流密度的平均电压为4.3伏,平均光效率和发光强度分别为5.3cd/A和130cd/$m^2$,总结在表1中。表I还显示了器件在80℃和3.3mA/$cm^2$电流密度下的半衰期为42小时。应注意,与对比例1中不含有二氧化硅的PAni/PAAMPSA相比,尽管厚度是先前的2.2倍,但是半衰期提高了4X,并且发光强度较高(130cd/$m^2$对115)。

[0165] 表1

[0166] 加入到PAni/PAAMPSA中的无机纳米颗粒

[0167] 对玻璃基片上的OLED的发光性质的影响

[0168]

| 实施例 | 涂层厚度(纳米) | 电导率(S/cm) | 在8.3mA/$cm^2$的电压(伏) | 在8.3 mA/$cm^2$的效率(Cd/A) | 在80℃和3.3 mA/$cm^2$的亮度(Cd/$m^2$) | 在80℃、3.3 mA/$cm^2$的半衰期(小时) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 对比例1 | 137,在1200rpm转速时 | $3.6\times10^{-5}$ | 4.2 | 8.3 | 115 | 12 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 实施例 1 | 114,在 1200rpm 转速时 | $8.2\times10^{-7}$ | 4.8 | 8.1 | 135 | 29 |
| 实施例 2 | 166,在 1200rpm 转速时 | $7.6\times10^{-7}$ | 4.9 | 7.4 | 108 | 30 |
| 实施例 3 | 113,在 1200rpm 转速时 | $8.3\times10^{-8}$ | 4.1 | 8.0 | 148 | 61 |
| 实施例 4 | 300,在 6000rpm 转速时 | $9.0\times10^{-7}$ | 4.3 | 5.3 | 130 | 42 |

[0169] 如表 2 中所示,本发明实施例 4 的水性分散体在 6000rpm 的旋涂速率下产生 300 纳米厚的涂层。该涂层厚度比对比例 1 中的涂层厚度高得多 (300 纳米比 137 纳米),尽管实施例 4 中的旋涂速率更高 (6000rpm 对 1200rpm)。比较表明,与二氧化硅纳米颗粒一起聚合的 PAni/PAAMPSA 比不与二氧化硅纳米颗粒一起聚合的 PAni/PAAMPSA 的粘度高。如表 II 中所示,粘度提高使缓冲层的厚度增加。用于粘度测量的分散体按照以下方式制备 :0.0999 克 PAni/PAAMPSA/ 二氧化硅与 9.9164 克去离子水混合,形成 1.00 重量%的 PAni/PAAMPSA/ 二氧化硅的分散体。

[0170] 表 2

[0171] 水性 PAni/PAAMPSA 分散体的粘度

[0172]

| | 粘度(cps) | | |
|---|---|---|---|
| **样品** | $10\ s^{-1}$ | $100\ s^{-1}$ | $1000\ s^{-1}$ |
| **对比例 1** | 5.50 | 4.52 | 4.10 |
| **实施例 4** | 8.30 | 6.80 | 6.15 |

[0173] 实施例 5

[0174] 该实施例证明了由商品水性 PEDT 分散体 ( 溶剂为有机溶剂 ) 制备的固体膜的完整性。

[0175] 在该实施例中,在氮气流和室温下,将商购的电导率为～ $10^{-3}$S/cm 的水性 PEDT 分散体 (Baytron-P VP A1 4083,来自 H.C.Starck,GmbH,Leverkusen,德国 ) 在玻璃烧杯中干燥成固体膜。将该干燥膜与在制造薄膜场效应晶体管中用于溶解有机半导体聚合物的常规有机溶剂 ( 例如,甲苯、氯仿、二氯甲烷等 ) 混合。所述薄膜片既没有因为该有机液体而溶胀,也没有能使该液体脱色。该结果清楚地表明由 Baytron-P 制备的 PEDT 膜与用于半导体聚合物的有机溶剂相容,从而证实该膜可用作薄膜场效应晶体管的电极。

[0176] 实施例 6

[0177] 该实施例证明了由 PAni/PAAMPSA 在有机溶剂中的水性分散体制备的固体膜的完整性。

[0178] 在该实施例中,在氮气流和室温下,将对比例 1 中制备的 PAni/PAAMPSA 的水性分散体在玻璃烧杯中干燥成固体膜。将该干燥膜与在制造薄膜场效应晶体管中用于溶解有机半导体聚合物的常规有机溶剂 ( 例如,甲苯、氯仿、二氯甲烷等 ) 混合。所述薄膜片既没有因为该有机体液而溶胀,也没有能使该液体脱色。该结果清楚地表明由 PAni/PAAMPSA 的水

性分散体制备的 PAni/PAAMPSA 膜与用于半导体聚合物的有机溶剂相容，从而证实该膜可用作薄膜场效应晶体管的电极。

[0179] 实施例 7

[0180] 该实施例说明含有聚苯胺 / 聚合酸或聚（二氧亚乙基噻吩）/ 聚合酸和高导电纳米颗粒的水性分散体的制备。

[0181] 如对比例 1 中所示，由 PAni/PAAMPSA 水性分散体得到的 PAni/PAAMPSA 沉积物的电导率只有 $3.6x10^{-5}$S/cm，该值对于作为薄膜场效应晶体管的栅电极、漏电极或源电极的应用来说是不够的。由 PAni 例如来自 Ormecon(Ammersbeck，德国）) 或 PEDT 例如 Baytron-P 的水性分散体实现的最高电导率约为 $10^{-3}$S/cm，这对于上述应用来说仍然太低。但是，使用含有无机纳米颗粒如金属纳米线或金属纳米颗粒或碳纳米管的水性导电聚合物分散体可以明显提高由这些水性分散体沉积得到的电极的电导率。例如，直径为 15 纳米、电导率为 $1.7\times10^{4}$S/cm 的金属钼线可用于提高电导率。直径为 8 纳米、长度为 20 微米且电导率为 60S/cm 的碳纳米管也可用来提高电导率。因为纳米颗粒的高电导率和这些颗粒在水中的高分散性，由导电聚合物和高导电的纳米颗粒组成的复合水性分散体可容易地制备用于制造作为薄膜场效应晶体管的漏电极、源电极或栅电极的连续平整膜。

[0182] 实施例 8

[0183] 该实施例说明了Nafion®与Baytron-P®，A14083 通过超声混合，以及用于实现高 pH 的离子交换树脂处理。

[0184] 在该实施例中，一种特定级的 Baytron-P® A14083(LVW186；固体：2.6％；pH ＝ 1.67) 用于形成与Nafion®的混合物。A14083 是 PEDOT/PSSA，来自 H.C.Starck，GmbH，Leverkusen，德国。PEDOT/PSSA 的重量比为 1 ： 6。用于混合的Nafion®是 26.5％（重量 / 重量）水性胶体全氟乙烯磺酸分散体，其当量重量为 1050，使用与美国专利 6150426 中实施例 1 的第 2 部分的步骤类似的步骤制得，不同的是温度约为 270℃。

[0185] 首先将！ 9.74 克Nafion®与 183.99 克去离子水混合。然后在磁力搅拌器的搅拌下，将稀释的Nafion®滴入 500 毫升圆底烧瓶中的 96.84 克 Baytron-P®中并与之混合。大约 2 个半小时后完成加料。所得的分散体含有 2.57％的固体，其中Nafion® /PEDT/PSSA 的当量比为 2.0/1.0/4.6。这里所用的″当量比″指形成胶体的聚合酸的酸当量数与导电聚合物单体单元和 / 或聚合酸阴离子的数目的比值。然后使用 Ultrasonic Processor XL(HeatSystems，Inc.，Farmingdale，NY，美国）对全部分散体进行超声处理，功率设定为 7，共进行 30 秒的“运行”时间 (15 秒开 /15 秒关）。然后使用 AccuSizer( 型号 780A) (Particle Sizing Systems，Santa Barbara，CA) 测量该分散体的粒度。1 毫升分散体中粒度大于 0.75 微米的颗粒数目（粒度计数“PSC”）为 281329。在超声处理之前，PSC 为 331329。将该分散体再超声处理 30 秒。PSC 为 75901。但是，若再超声 30 秒，PSC 值也不会有任何下降。

[0186] 将全部分散体分为各占总量 1/3 和 2/3 的两份。这样制得的占总量 1/3 的一份 (“样品 8a”) 不进行 pH 的调节，其 pH 为 1.8，电导率为 $6\times10^{-5}$S/cm，该值比原始材料 A14083 的电导率（～ $10^{-3}$S/cm) 要低得多。

[0187] 占总量 2/3 的一份通过底部填充有 9 克 Monoplus S100、顶部填充有 9 克 MP62WS 的 100 毫升柱。Monoplus S100 是来自 Bayer GmbH(Pittsburgh，PA) 的交联聚苯乙烯的磺

酸钠阳离子交换树脂的商品名。MP62WS 是来自 Bayer 的交联聚苯乙烯的叔胺 / 季胺的游离碱 / 氯化物阴离子交换树脂的商品名。两种树脂在使用前，首先用去离子水分别进行洗涤，直到洗液没有颜色为止。经树脂处理过的分散体中的一半不再进行处理（“样品 8b”）。样品 8b 的 pH 为 3.8，电导率为 $2.0\times10^{-4}$S/cm。经树脂处理过的分散体的另一半（“样品 8c”）继续用氢氧化钠进行处理，以将 pH 提高到 6.5。该样品的电导率为 1.8×10-4S/cm。

[0188] 然后测试Baytron-P®/Nafion®混合物和Baytron-P®的三种样品的器件性能。将各样品旋涂在玻璃 /ITO 基片上 (30 毫米 ×30 毫米)，ITO 厚度为 100 至 150 纳米，且 15 毫米 ×20 毫米的 ITO 区域用于发光背光基片，旋涂之后在 200℃的空气中烘烤 3 分钟。下表 3 中给出了缓冲层的厚度。对于发光层，1％ (w/v)Lumination Green（来自 Dow Chemicals(Midland, MI)）的甲苯溶液旋涂在缓冲层膜上，厚度为775Å，随后在 100℃的真空中烘烤 30 分钟。在此之后，立即在 Lumination Green 膜上沉积 3 纳米厚的钡层和 350-400 纳米厚的铝层作为阴极。表 3 中总结的器件数据清楚地表明，由Baytron-P®/Nafion®混合物制备的器件比由Baytron-P®单独制备的器件具有好得多的器件性能。另外，由高 pH(3.8 和 6.5) 的Baytron-P®/Nafion®混合物制备的器件具有更高的器件效率和高得多的器件寿命。器件寿命定义为亮度下降到原始水平的一半时所经历的时间，单位为小时。

[0189] 表 3

[0190] 900cd/m2 和 80℃下的器件性能

[0191]

| 缓冲层 | 样品 8a pH＝1.8 | 样品 8b pH＝3.8 | 样品 8c pH＝6.5 | 4083 |
|---|---|---|---|---|
| 寿命(小时) | ～280 | ～550 | ～550 | ～3 |
| 效率(cd/A) | 16.0 | 19.5 | 18.2 | 8.0 |
| 电压(伏) | 3.3 | 3.6 | 3.72 | 4.1 |
| 缓冲层厚度(Å) | 613 | 753 | 764 | 800 |

[0192] 实施例 9

[0193] 该实施例说明了Nafion®与Baytron-P® A14083 通过微流化处理进行混合，以及进行离子交换树脂处理以实现高 pH。

[0194] 在该实施例中，Baytron-P® A14083(Lot#CHDSPS0006；固体：1.48％；pH=1.77) 用于形成与Nation®的混合物。A14083 是 PEDOT/PSSA，来自 H. C. Starck, GmbH, Leverkusen，德国。PEDOT/PSSA 的重量比为 1 ： 6。用于混合的Nafion®是 12.3％（重量 / 重量）水性胶体分散体，其当量重量为 1050。首先使用与美国专利 6150426 中实施例 1 的第 2 部分的步骤类似的步骤制得 25％（重量 / 重量）的Nafion®，不同的是温度约为 270℃。用水稀释Nafion®分散体，形成用于本发明的 12.3％（重量 / 重量）的分散体。

[0195] 在磁力搅拌器搅拌下，将 141.39 克Nafion®滴入 1000 毫升烧瓶中的 558.28 克 Baytron-P®中并与之混合。完成加料耗时 6 小时以上。所得的分散体含有 3.67％的固体，其中Nafion® /PEDT/PSSA 的当量比为 2.0/1.0/4.6。

[0196] 该分散体中的一小部分不再进行处理，保留用于进行原子力显微镜 (AFM) 测试。该部分的 pH 为 1.6，膜（在 90℃烘烤 40 分钟）电导率为 $1.0\times10^{-4}$S/cm。AFM 显示该膜由多个宽凸起块 (50 至 60 纳米高）组成。在许多应用中，不希望出现这种形貌。

[0197] 剩余的分散体进一步用微流化处理器 M-110EH(Microfluidics，Massachusetts，USA) 进行处理，处理时使用的压力为 8,000psi(" 样品 9a" )。第一腔室和第二腔室的直径分别为 200 微米 (H30Z 型）和 87 微米 (G10Z)。在一次通过中，PSC 从 693000 下降到～240000。该样品的 pH 为 1.7，测得的膜（在 90℃烘烤 40 分钟）的电导率为 $9.8\times10^{-6}$S/cm。ASF 显示该膜比上述混合膜平整得多。

[0198] 将 100 毫升经过微流化处理的分散体通过底部填充有 9 克 MonoplusS100、顶部填充有 9 克 MP62WS 的 100 毫升柱（“样品 9b”）。两种树脂在使用前，首先用去离子水分别进行洗涤，直到洗液没有颜色为止。经树脂处理过的分散体的 pH 为 3.7，膜（在 90℃烘烤 40 分钟）的电导率为 $2.3\times10^{-5}$S/cm。

[0199] 然后测试 Baytron-P®/Nafion®混合物和 Baytron-P®的两种样品的器件性能。将各样品旋涂在玻璃 /ITO 背光基片上 (30 毫米 ×30 毫米)，并在 200℃的空气中烘烤 3 分钟。基片的 ITO 厚度为 100 至 150 纳米，15 毫米 ×20 毫米 ITO 的 ITO 区域用于发光。下表 4 中给出了缓冲层的厚度。对于发光层，1% (w/v)Lumination Green（来自 Dow Chemicals(Midland，MI)）的甲苯溶液旋涂在缓冲层膜上，然后在 100℃的真空中烘烤 30 分钟，最终厚度为 740 Å。在此之后，立即在 Lumination Green 膜上沉积 3 纳米厚的钡层和 350-400 纳米厚的铝层作为阴极。器件数据清楚地表明，由 Baytron-P®/Nafion®混合物制备的器件比由 Baytron-P®单独制备的器件具有好得多的器件性能。另外，由 pH 为 3.7 的 Baytron-P®/Nafion®混合物制备的器件具有好得多的器件寿命。

[0200] 表 4

[0201] 900cd/m2 和 80℃下的器件性能

[0202]

| 缓冲层 | 4083 | 样品 9a (pH＝1.7) | 样品 9b (pH＝3.7) |
|---|---|---|---|
| 寿命(小时) | 16 | 40 | 220 |
| 效率(cd/A) | 7.7 | 13.8 | 15.0 |
| 电压(伏) | 4.19 | 3.98 | 4.20 |
| 缓冲层厚度(Å) | 790 | 846 | 741 |

[0203] 对比例 9

[0204] 该对比例论证了 pH 值对不包括形成胶体的聚合酸如Nafion®的 Baytron-P® A14083(Lot#CHDSPS0006；固体：1.48%，pH ＝ 1.8) 的器件性能的影响。

[0205] 80 克 A14083 中加入各 4 克 Lewatit S100 和 MP62WS，耗时 20 分钟。通过 VWR#417 滤纸 (40 微米）过滤除去树脂。测量的 pH 为 2.2，加入 1.0M 的 NaOH 水溶液调节 pH 到 3.95。一半样品指定为对比例 9a（见表 5)。另一半用 1.0M 的 NaOH 溶液将 pH 进一步调节到 7。该样品指定为对比例 9b。

[0206] 然后测试对比例 9a 和 9b 以及 A14083 的器件性能。将各样品旋涂在玻璃 /ITO 背光基片上 (30 毫米 ×30 毫米),并在 200℃的空气中烘烤 3 分钟。基片的 ITO 厚度为 100 至 150 纳米,15 毫米 ×20 毫米的 ITO 区域用于发光。下表 5 中给出了缓冲层的厚度。对于发光层,1% (w/v)Lumination Green(来自 Dow Chemicals(Midland,MI)) 的甲苯溶液旋涂在缓冲层膜上,然后在 100℃的真空中烘烤 30 分钟。最终厚度为 740 Å。在此之后,立即在 LuminationGreen 膜上沉积 3 纳米厚的钡层和 350-500 纳米厚的铝层作为阴极。总结在表 5 中的器件数据清楚地表明,当 pH 从 1.8 调高到 4 或 7 时,Baytron-P® A14083 的电压明显升高,效率明显降低。该结果清楚地表明,当 pH 调节到～ 2 以上时,Baytron-P® 作为缓冲层开始丧失效率。

[0207] 表 5

[0208] 1000cd/m2 和 25℃下的器件性能

[0209]

| 缓冲层 | 4083(pH:1.8) | 对比例 9a (pH＝4) | 对比例 9b (pH＝7) |
|---|---|---|---|
| 效率(cd/A) | 3.8 | 0.2 | 0.1 |
| 电压(伏) | 3.7 | 4.5 | 4.6 |
| 缓冲层厚度(Å) | 815 | 932 | 855 |

[0210] 实施例 10

[0211] 该实施例说明了不同浓度和 pH 的Nafion®和Baytron-P®混合物的形成,以及对器件性能的影响。

[0212] 该实施例中使用的Baytron-P® A14083(Lot#CHDSPS0006 ;固体 :1.48 %, pH ＝ 1.8) 来自实施例 9 和对比例 9 中用于Nafion®形成混合物的同一批料。用于该混合物的Nafion®是 DE1021,可从 E. I. du Pontde 项奖 Nemoursand Company(Wilmington,德国 ) 购得。它是 11.1% ( 重量 / 重量 ) 的水性胶体分散体,其当量重量为 1050。

[0213] 在磁力搅拌器搅拌下,通过手动将 1.32 克Nafion®用移液管转移到 250 毫升烧瓶中的 98.68 克 Baytron-P 中并与之混合。继续搅拌 15 分钟。所述分散体含有 1.6%固体,其中Nafion® /PEDT/PSSA 的当量比和重量比分别为 0.1/1.0/4.6 和 0.15/0.21/1.25。

[0214] 将全部分散体转移到带有搅拌棒的 125 毫升塑料瓶中,然后使用 Ultrasonic Processor XL(Heat Systems,Inc.,Farmingdale,NY,美国 ) 进行超声处理,功率设定为 7,共进行 30 秒的“运行”时间 (15 秒开 /15 秒关)。然后使用 AccuSizer( 型号 780A)(Particle Sizing Systems,Santa Barbara,CA) 测量该分散体的粒度。1 毫升分散体中粒度大于 0.75 微米的 PSC 为 419141。在超声处理之前,PSC 为 423543。

[0215] 将全部分散体分成两等份。这样制得的一半分散体 ( “样品 10a”) 不进行调节,其 pH 为 1.74,电导率为 $8.6\times10^{-4}$S/cm,该值比原始材料 A14083 的电导率 ( ～ $10^{-3}$S/cm) 要低得多。

[0216] 另一半通过底部填充有 7.5 克 Monoplus S100、顶部填充有 7.5 克 MP62WS 的 100 毫升柱。Monoplus S100 是来自 Bayer GmbH(Pittsburgh,PA) 的交联聚苯乙烯的磺酸钠阳

离子交换树脂的商品名。MP62WS 是来自 Bayer 的交联聚苯乙烯的叔胺 / 季胺的游离碱 / 氯化物阴离子交换树脂的商品名。两种树脂在使用前，首先用去离子水分别进行洗涤，直到洗液没有颜色为止。经树脂处理过的分散体指定为样品 10b。该样品的 pH 为 3.8，电导率为 $7.3\times10^{-4}$S/cm。

[0217] 然后测试 pH 为 1.7 和 3.8 的Baytron-P®/Nafion®混合物的两种样品的器件性能。将各样品旋涂在玻璃 /ITO 背光基片上 (30 毫米 ×30 毫米)，并在 200℃的空气中烘烤 3 分钟。基片的 ITO 厚度为 100 至 150 纳米，15 毫米 ×20 毫米的 ITO 区域用于发光。下表 6 中给出了缓冲层的厚度。对于发光层，1% (w/v)Lumination Green( 来自 Dow Chemicals(Midland,MI)) 的甲苯溶液旋涂在缓冲层膜上，随后在 100℃的真空中烘烤 30 分钟。最终厚度为740Å。在此之后，立即在 Lumination Green 膜上沉积 3 纳米厚的钡层和 350-400 纳米厚的铝层作为阴极。器件数据清楚地表明，对于由Nafion®对Baytron-P®当量比低的Baytron-P®/Nafion®混合物制备的器件来说，pH 较高的混合物具有低得多的器件效率和较高的电压。该趋势与实施例 9 中的趋势相反，在实施例 9 中，由Nafion®对Baytron-P®当量比较高的混合物制备的器件，随着 pH 升高，具有更好的寿命和效率。

[0218] 表 6

[0219] 1000cd/m2 和 25℃下的器件性能

[0220]

| 缓冲层 | 样品 10a (pH＝1.7) | 样品 10b (pH＝3.8) |
|---|---|---|
| 效率(cd/A) | 9.4 | 0.9 |
| 电压(伏) | 3.94 | 4.4 |
| 缓冲层厚度(Å) | 835 | 858 |

[0221] 实施例 11

[0222] 该实施例说明了Nafion®与聚苯胺通过超声处理进行混合，以及进行离子交换树脂处理以实现高 pH。

[0223] 在该实施例中，按照以下描述制备的聚苯胺 /( 聚苯乙烯磺酸 )PSSA 用于形成与Nafion®的混合物。用于混合的Nafion®是 12.0%（重量 / 重量）水性胶体分散体，其当量重量为 1050。首先使用与美国专利 6150426 中实施例 1 的第 2 部分的步骤类似的步骤制得 25%（重量 / 重量）的Nafion®，不同的是温度约为 270℃。用水稀释Nafion®分散体，形成用于本发明的 12.0%（重量 / 重量）的分散体。

[0224] 按照以下步骤制备 PAni/PSSA。将 343.03 克去离子水、189.45 克正丙醇和 13.28 克水性 30%（重量 / 重量）聚（苯乙烯磺酸）(70,000M.W.，来自 Polysciences) 加入到 1 升反应器中。该混合物因为 PSSA 的颜色呈黄色。将该混合物搅拌 5 分钟。加入苯胺，再搅拌 5 分钟后，以 50 毫升 / 小时的速率加入 1.97 克过硫酸铵 /50 克去离子水。加料在 1 小时内完成。再持续约 1 小时后，加入 14 克 Amberlyst 15( 质子离子交换树脂，来自 Rohm & HaasCompany,PA，美国 )。该树脂处理持续一个晚上，然后通过钢筛过滤。所得分散体含有 1% PAni/PSSA，其中苯胺对 PSSA 的当量比为 1 ： 1。该样品的 pH 为 1.4，膜 ( 在 90℃烘烤

30 分钟）的电导率为 $2.1x10^{-3}$S/cm。使用 UltrasonicProcessor XL(Heat Systems,Inc.,Farmingdale,NY,美国）对一小部分该分散体进行超声处理,功率设定为 7,共进行 60 秒的“运行”时间（15 秒开 /15 秒关）。

[0225] 在磁力搅拌器搅拌下,将 13.75 克Nafion®滴入 500 毫升圆底烧瓶中的 86.26 克 PAni/PSSA 中并与之混合。完成加料耗时约 1 个半小时。所得的分散体含有 2.51％的固体,其中Nafion®苯胺 /PSSA 的当量比为 0.5/1.0/1.0。使用 Ultrasonic Processor 对该混合物中的一部分（“样品 11a”）进行超声处理,功率设定为 7,共进行 60 秒的“运行”时间（15 秒开 /15 秒关）。1 毫升分散体中粒度大于 0.75 微米的 PSC 从 219749 下降到 82133。分散体的 pH 为 1.58,膜（在 90℃烘烤 30 分钟）的电导率为 $5.0x10^{-5}$S/cm。

[0226] 用 3.4 克 Amberjet 碱树脂（强碱交换树脂,来自 Rohm & Haas Company,PA,美国）处理如上所述制备的 35 克经过超声处理的混合物,但是 pH 只升高到 2。然后使用氢氧化铯水溶液来滴定 pH 为 3.9 的分散体（“样品 11b”）。该样品的膜（在 90℃烘烤 30 分钟）的电导率为 $9.6x10^{-7}$S/cm。

[0227] 测试 pH 为 1.58 和 3.9 的经过超声处理的 PAni/PSSA 和 PAni/PSSA/ Nafion®棍合物的器件性能。将各样品旋涂在玻璃 /ITO 背光基片上（30 毫米 ×30 毫米）,并在 130℃的干燥箱中烘烤 5 分钟。基片的 ITO 厚度为 100 至 150 纳米,15 毫米 ×20 毫米的 ITO 区域用于发光。缓冲层的厚度约为 40 纳米。对于发光层,1％ (w/v)Lumination Green（来自 DowChemicals(Midland,MI)）的甲苯溶液旋涂在缓冲层膜上,随后在 130℃的真空中烘烤 5 分钟。发光聚合物的厚度约为 80 纳米。在此之后,立即在 Lumination Green 膜上沉积 6 纳米厚的钡层和 200 纳米厚的铝层作为阴极。总结在表 7 中的器件数据清楚地表明,由 PAni/PSSA/ Nafion®混合物制得的器件比由 PAni/PSSA 单独制得的器件具有好得多的性能。另外,较高 pH(3.8 对 1.58) 的 PAni/PSSA/ Nafion®混合物可以使器件具有好得多的器件效率和 1000 尼特时更低的电压。

[0228] 表 7

[0229] 1000cd/m2（尼特）和 25℃下的器件性能

[0230]

| 缓冲层 | PAni/PSSA | 样品 11a<br>pH=1.58 | 样品 11b<br>pH=3.8 |
|---|---|---|---|
| 效率 (cd/A) | ～ 5.5 | 7.8 | 10.7 |
| 电压（伏） | 5.3 | 5.6 | 4.2 |

[0231] 实施例 12

[0232] 该实施例说明了Nafion®与 Bavtron-P® CH8000 通过超声处理进行混合,以及进行离子交换树脂处理以实现高 pH 和改进器件性能。

[0233] 该实施例中,使用 Baytron-P® CH8000(Lot#BPSS0007 ;固体 :2.8％ Ph ～ 1.7) 与 Nafion®形成混合物。用于该聚合反应的Nafion®是 DE1021,这是Nafion®的一种商品等级。它是 11.8％（重量 / 重量）的水性胶体分散体,其当量重量为 999。

[0234] 在磁力搅拌器搅拌下,将 3.33 克 DE1021 Nafion®滴入含有到 196.67 克 Baytron-P® CH8000 的 500 毫升圆底烧瓶中。完成加料耗时约 30 分钟。混合物继续搅拌

4 小时，然后转移到 250 毫升塑料瓶中。所得分散体含有 2.94%固体，其中Nafion® /PEDT/PSSA 的当量比为 0.2/1.0/15.4。然后使用 UltrasonicProcessor XL(Heat Systems,Inc.，Farmingdale,NY,美国）对全部分散体进行超声处理，功率设定为 7，共进行 30 秒的“运行”时间（15 秒开 /15 秒关）。在同样的条件下再超声处理一次。然后使用 AccuSizer（型号 780A)(ParticleSizing Systems,Santa Barbara,CA) 测量该分散体的粒度。1 毫升分散体中粒度大于 1.51 微米的粒度计数（“PSC”）为 31302。在超声处理之前，PSC 为 113760。

[0235] 将经过超声处理的全部分散体分成两等份，各约 100 克。这样经过超声处理制得的一半分散体（“样品 12a”）不进行 pH 的调节，其 pH 为 1.4，电导率为 $3.3\times10^{-6}$S/cm，该值比原始材料的电导率（～ $10^{-5}$S/cm) 低。

[0236] 另一半分散体通过底部填充有 15 克 Monoplus S100、顶部填充有 15 克 MP 62 WS 的 100 毫升柱。Monoplus S100 是来自 Bayer GmbH(Pittsburgh,PA) 的交联聚苯乙烯的磺酸钠阳离子交换树脂的商品名。MP62 WS 是来自 Bayer 的交联聚苯乙烯的叔胺 / 季胺的游离碱 / 氯化物阴离子交换树脂的商品名。两种树脂在使用前，首先用去离子水分别进行洗涤，直到洗液没有颜色为止。经树脂处理过的样品 (12b) 的 pH 为 3.7，电导率为 $2.3\times10^{-6}$S/cm。1 毫升分散体中粒度大于 1.51 微米的粒度计数（“PSC”）为 27275。

[0237] 然后测试 Baytron-P®/Nafion®混合物的两种样品的器件性能。将各样品旋涂在玻璃 /ITO 基片上 (30 毫米 ×30 毫米），ITO 厚度为 100 至 150 纳米，15 毫米 ×20 毫米的 ITO 区域用于发光背光基片，旋涂之后在 200℃的空气中烘烤 5 分钟。下表 7 中给出了缓冲层的厚度。对于发光层，1% (w/v)Lumination Green（来自 Dow Chemicals(Midland,MI)）的甲苯溶液旋涂在缓冲层膜上至厚度为～ 700 Å，随后在 180℃的干燥箱中烘烤 10 分钟。在此之后，立即在 Lumination Green 膜上沉积 3 纳米厚的钡层和 350-500 纳米厚的铝层作为阴极。总结在表 8 中的器件数据清楚地表明，由高 pH(3.8 对 1.4) 的 Baytron-P®/Nafion® 混合物制备的器件在 1000cd/m2 和 25℃的条件下具有较低的电压和较高的效率。

[0238] 表 8

[0239] 1000cd/m2 和 25℃下的器件性能

[0240]

| 缓冲层 | 样品 12a (pH＝1.4) | 样品 12b (pH＝3.7) |
|---|---|---|
| 效率(cd/A) | 6.4 | 14 |
| 电压(伏) | 3.6 | 3 |
| 缓冲层厚度(Å) | 946 | 885 |
| 电导率(S/cm) | $3.3\times10^{-6}$S/cm | $2.3\times10^{-6}$S/cm |

[0241] 实施例 13

[0242] 该实施例说明了高百分数的Nafion®与 Baytron-P® CH8000 通过超声处理进行混合，干燥固体在水中的再分散性，以及进行离子交换树脂处理以实现高 pH 和改进器件性能。

[0243] 该实施例中，使用 Baytron-P® CH8000(Lot#BPSS0007 ；固体 :2.8%，Ph ～ 1.7) 与 Nafion®形成混合物。用于该聚合反应的Nafion®是 DE1021，这是Nafion®的一种商品等级。

它是 11.8%（重量 / 重量）的水性胶体分散体，其当量重量为 999。

[0244] 在磁力搅拌器搅拌下，将 15.59 克 DE1021 Nafion®滴入含有 184.40 克Baytron-P® CH8000 的 500 毫升圆底烧瓶中。完成加料耗时约 30 分钟。混合物继续搅拌 4 小时，然后转移到 250 毫升塑料瓶中。所得分散体含有 3.45%固体，其中Nafion® /PEDT/PSSA 的当量比为 1.0/1.0/15.4。然后使用 Ultrasonic Processor XL(Heat Systems,Inc.,Farmingdale,NY,美国）对全部分散体进行超声处理，功率设定为 7，共进行 30 秒的“运行”时间（15 秒开 /15 秒关）。在同样的条件下再超声处理一次。然后使用 AccuSizer（型号 780A)(Particle Sizing Systems,Santa Barbara,CA) 测量该分散体的粒度。1 毫升分散体中粒度大于 1.51 微米的粒度计数（“PSC”）为 83227。在超声处理之前，PSC 为 745311。

[0245] 将经过超声处理的全部分散体分成两等份，各约 100 克。这样经过超声处理制得的一半分散体（“样品 13a”）不进行 pH 的调节，其 pH 为 1.4，电导率为 $2.0\times10^{-6}$S/cm，该值比原始材料的电导率（～ $10^{-5}$S/cm) 低。将几滴该水性分散体放在显微镜载片上，在室温和惰性气氛下干燥。干燥的固体只要一浸入到水中，就很容易地重新分散在水中。

[0246] 另一半分散体通过底部填充有 15 克 Monoplus S100、项部填充有 15 克 MP 62 WS 的 100 毫升柱。Monoplus S100 是来自 Bayer GmbH(Pittsburgh,PA) 的交联聚苯乙烯的磺酸钠阳离子交换树脂的商品名。MP62 WS 是来自 Bayer 的交联聚苯乙烯的叔胺 / 季胺的游离碱 / 氯化物阴离子交换树脂的商品名。两种树脂在使用前，首先用去离子水分别进行洗涤，直到洗液没有颜色为止。经树脂处理过的样品 (13b) 的 pH 为 3.8，电导率为 $2.7\times10^{-6}$S/cm。

[0247] 然后测试 Baytron-P®/Nafion®混合物的两种样品的器件性能。将各样品旋涂在玻璃 /ITO 基片上 (30 毫米 ×30 毫米），ITO 厚度为 100 至 150 纳米，15 毫米 ×20 毫米的 ITO 区域用于发光背光基片，旋涂之后在 200℃的空气中烘烤 5 分钟。下表 8 中给出了缓冲层的厚度。对于发光层，1% (w/v)Lumination Green（来自 Dow Chemicals(Midland,MI)）的甲苯溶液旋涂在缓冲层膜上至厚度为~700Å，随后在 180℃的干燥箱中烘烤 10 分钟。在此之后，立即在 Lumination Green 膜上沉积 3 纳米厚的钡层和 300-500 纳米厚的铝层作为阴极。总结在表 9 中的器件数据清楚地表明，由高 pH(3.8 对 1.4) 的 Baytron-P®/Nafion® 混合物制备的器件在 1000cd/m2 和 25℃的条件下具有较低的电压和较高的效率。

[0248] 表 9

[0249] 1000cd/m2 和 25℃下的器件性能

[0250]

| 缓冲层 | 样品 13a<br>pH＝1.4 | 样品 13b<br>pH＝3.8 |
|---|---|---|
| 效率(cd/A) | 10.6 | 13.9 |
| 电压(伏) | 3.6 | 3.2 |
| 缓冲层厚度(Å) | 941 | 796 |
| 电导率(S/cm) | $2.0\times10^{-6}$S/cm | $2.7\times10^{-6}$S/cm |

[0251] 虽然本发明通过上述特定的优选实施例进行详细描述，但是应理解，可以在本发明说明书和权利要求的精神和范围内进行各种改进和变动。

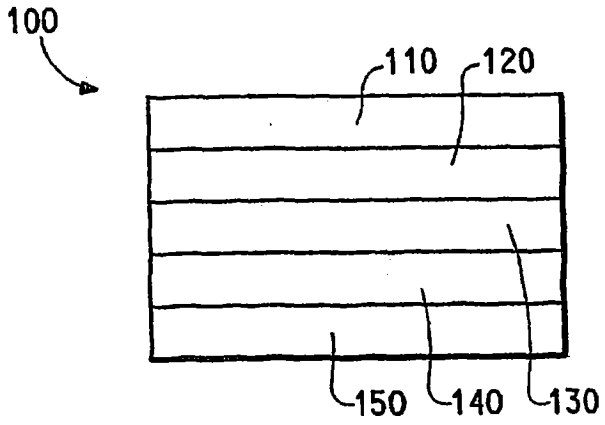



图 1

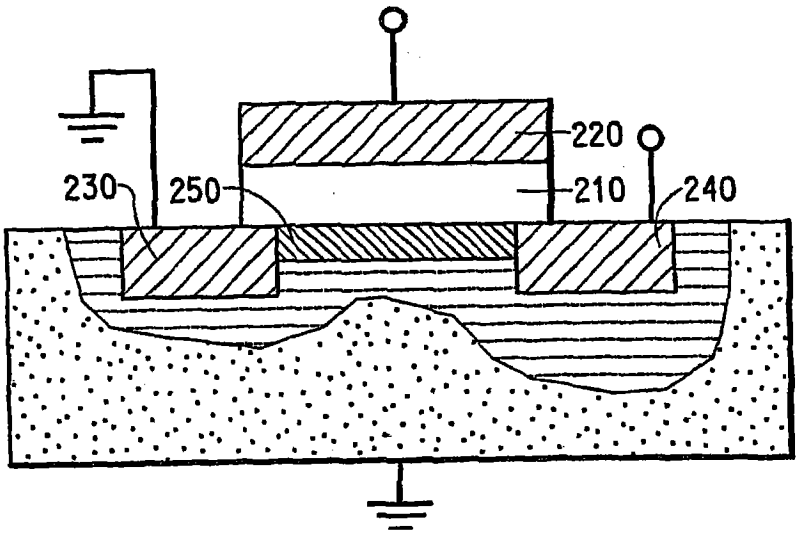
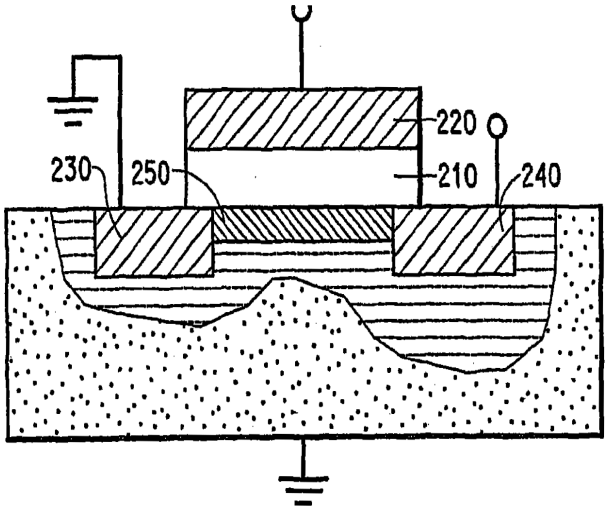



图 2

| | | | |
|---|---|---|---|
| 专利名称(译) | 导电有机聚合物/纳米颗粒复合物及其使用方法 | | |
| 公开(公告)号 | CN1934725B | 公开(公告)日 | 2013-03-06 |
| 申请号 | CN200580008627.0 | 申请日 | 2005-03-16 |
| [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) | DU PONT | | |
| [标]发明人 | C H修 | | |
| 发明人 | C·-H·修 | | |
| IPC分类号 | H01L51/30 C08K3/00 H01B1/12 H01L51/00 H01L51/05 H01L51/40 H01L51/50 | | |
| CPC分类号 | B82Y10/00 B82Y20/00 B82Y30/00 C08K3/01 C08K2201/011 H01B1/12 H01B1/122 H01B1/127 H01B1/128 H01G9/04 H01G11/48 H01G11/56 H01L51/0021 H01L51/0035 H01L51/0037 H01L51/0048 H01L51/0052 H01L51/0541 H01L51/5088 H01L2251/5369 Y02E10/549 Y02E60/13 | | |
| 审查员(译) | 夏杰 | | |
| 优先权 | 10/804503 2004-03-19 US | | |
| 其他公开文献 | CN1934725A | | |
| 外部链接 | Espacenet SIPO | | |


摘要(译)

提供包含导电有机聚合物和多个纳米颗粒的水性分散体的组合物，其中pH值可以调节，以提高有机电子器件的性能。由本发明组合物沉积得到的膜可用作电致发光器件如有机发光二极管(OLED)的缓冲层和薄膜场效应晶体管的电极。含有纳米颗粒的缓冲层比不含纳米颗粒的缓冲层具有低得多的电导率。另外，当依据本发明的缓冲层结合到电致发光(EL)器件中时，该缓冲层可以提高EL器件的应力寿命。