

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5061184号
(P5061184)

(45) 発行日 平成24年10月31日(2012.10.31)

(24) 登録日 平成24年8月10日(2012.8.10)

(51) Int.Cl.	F I
HO5B 33/10 (2006.01)	HO5B 33/10
HO5B 33/12 (2006.01)	HO5B 33/12 B
HO1L 51/50 (2006.01)	HO5B 33/12 C
	HO5B 33/22 D
	HO5B 33/14 A

請求項の数 5 (全 50 頁)

(21) 出願番号 特願2009-514346 (P2009-514346)
 (86) (22) 出願日 平成19年6月5日(2007.6.5)
 (65) 公表番号 特表2009-540504 (P2009-540504A)
 (43) 公表日 平成21年11月19日(2009.11.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2007/013283
 (87) 国際公開番号 W02007/145975
 (87) 国際公開日 平成19年12月21日(2007.12.21)
 審査請求日 平成22年5月13日(2010.5.13)
 (31) 優先権主張番号 60/811,134
 (32) 優先日 平成18年6月5日(2006.6.5)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100077481
 弁理士 谷 義一
 (74) 代理人 100088915
 弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機発光ダイオードの形成方法、およびその方法によって製造されたデバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1および第2のサブピクセル領域を有するマルチカラー有機発光ダイオードの形成方法であって：

正孔注入層をアノード層上に適用するステップであって、前記正孔注入層が導電性ポリマーとフッ素化酸ポリマーとを含むステップと；

正孔輸送層を前記正孔注入層上に適用するステップと；

液体閉じ込めパターンを形成するステップと；

液相堆積によって前記第1のサブピクセル領域のみに第1のエレクトロルミネッセンス材料を適用するステップと；

赤色エレクトロルミネッセンス材料を全体的に適用するステップと；

カソードを適用するステップとを含み；

前記第1のエレクトロルミネッセンス材料が、緑色エレクトロルミネッセンス材料および青色エレクトロルミネッセンス材料から選択されることを特徴とする方法。

【請求項2】

第1、第2、および第3のサブピクセル領域を有するマルチカラー有機発光ダイオードの形成方法であって：

正孔注入層をアノード層上に適用するステップであって、前記正孔注入層が導電性ポリマーとフッ素化酸ポリマーとを含むステップと；

正孔輸送層を前記正孔注入層上に適用するステップと；

液体閉じ込めパターンを形成するステップと；

液相堆積によって前記第 1 のサブピクセル領域のみに第 1 のエレクトロルミネッセンス材料を適用するステップと；

液相堆積によって前記第 2 のサブピクセル領域のみに第 2 のエレクトロルミネッセンス材料を適用するステップと；

赤色エレクトロルミネッセンス材料を全体的に適用するステップと；

カソードを適用するステップとを含み；

前記第 1 および第 2 のエレクトロルミネッセンス材料が、緑色エレクトロルミネッセンス材料および青色エレクトロルミネッセンス材料からなる群から選択され；

但し、前記第 2 のエレクトロルミネッセンス材料は、前記第 1 のエレクトロルミネッセンス材料とは異なる色を発することを特徴とする方法。

10

【請求項 3】

前記赤色エレクトロルミネッセンス材料は、気相堆積によって適用されることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

第 1 および第 2 のサブピクセル領域を有するマルチカラー有機発光ダイオードデバイスであって：

アノードと；

導電性ポリマーとフッ素化酸ポリマーとを含む正孔注入層と；

正孔輸送層と；

20

液体閉じ込め層と；

第 1 のサブピクセル領域内のみの第 1 のエレクトロルミネッセンス層と；

全体的な赤色エレクトロルミネッセンス層と；

カソードとを含み；

前記第 1 のエレクトロルミネッセンスが、緑色エレクトロルミネッセンス材料および青色エレクトロルミネッセンス材料からなる群から選択される材料を含むことを特徴とするデバイス。

【請求項 5】

第 1、第 2、および第 3 のサブピクセル領域を有するマルチカラー有機発光ダイオードデバイスであって：

30

アノードと；

導電性ポリマーとフッ素化酸ポリマーとを含む正孔注入層と；

正孔輸送層と；

液体閉じ込め層と；

第 1 のサブピクセル領域内のみの第 1 のエレクトロルミネッセンス層と；

第 2 のサブピクセル領域内のみの第 2 のエレクトロルミネッセンス層と；

全体的な赤色エレクトロルミネッセンス層と；

カソードとを含み；

第 1 および第 2 のエレクトロルミネッセンスは異なるものであり、それぞれが、緑色エレクトロルミネッセンス材料および青色エレクトロルミネッセンス材料からなる群から選択される材料を含むことを特徴とするデバイス。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、一般に有機発光ダイオードの形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、有機電子デバイスにおける関心が高まってきている。有機電子デバイスの例としては有機発光ダイオード（「OLED」）が挙げられる。フルカラー OLED の製造における現在の研究は、費用対効果が大きく高生産性であるカラーピクセル製造方法の開発に

50

向けられている。モノクロディスプレイの製造の場合、スパインコーティング法が広く採用されている。しかし、フルカラーディスプレイの製造では、モノクロディスプレイの製造に使用される方法に対してある変更を行う必要がある。たとえば、フルカラー画像のディスプレイを製造するために、各表示ピクセルを3つのサブピクセルに分解され、そのそれぞれがディスプレイの三原色の赤、緑、および青の1つを発する。

【0003】

フルカラーOLEDの代表例の1つを図1に示す。電子デバイス100は、アノード層110からエレクトロルミネッセンス層140への正孔の注入を促進する1つまたは複数の層120および130を含む。任意選択の電子輸送層150は、エレクトロルミネッセンス層140とカソード層160との間に配置される。図示されていないが、基体が、アノード110またはカソード160に隣接して存在することができる。多くの場合、基体はアノードに隣接して存在する。

10

【0004】

フルカラーOLEDにおいて、エレクトロルミネッセンス層140は、赤色エレクトロルミネッセンス材料を含む赤色サブピクセル領域141、緑色エレクトロルミネッセンス材料を含む緑色サブピクセル領域142、および青色エレクトロルミネッセンス材料を含む青色サブピクセル領域143に分割される。デバイスに電圧を印加すると、赤色サブピクセル領域141は赤色光を発し、緑色サブピクセル領域142は緑色光を発し、青色サブピクセル領域143は青色光を発する。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】米国特許第5,463,005号明細書

【特許文献2】米国特許第3,282,875号明細書

【特許文献3】米国仮特許出願第60/105,662号明細書

【特許文献4】国際公開第9831716(A1)号パンフレット

【特許文献5】国際公開第99/52954(A1)号パンフレット

【特許文献6】米国仮特許出願第60/176,881号明細書

【特許文献7】欧州特許出願公開第1 026 152 A1号明細書

【特許文献8】米国特許第4,358,545号明細書

30

【特許文献9】米国特許第4,940,525号明細書

【特許文献10】米国特許第4,433,082号明細書

【特許文献11】米国特許第6,150,426号明細書

【特許文献12】国際公開第03/006537号パンフレット

【特許文献13】米国特許第6,670,645号明細書

【特許文献14】国際公開第03/063555号パンフレット

【特許文献15】国際公開第2004/016710号パンフレット

【特許文献16】国際公開第03/008424号パンフレット

【特許文献17】国際公開第03/091688号パンフレット

【特許文献18】国際公開第03/040257号パンフレット

40

【特許文献19】米国特許第6,303,238号明細書

【特許文献20】国際公開第00/70655号パンフレット

【特許文献21】国際公開第01/41512号パンフレット

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】CRC化学物理ハンドブック第81版(CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition)(2000-2001)

【非特許文献2】Macromolecules, 34, 5746-5747(2001)

50

【非特許文献3】Macromolecules, 35, 7281-7286 (2002)

【非特許文献4】A. フェイリング (Feiring) ら, J. Fluorine Chemistry 2000, 105, 129-135

【非特許文献5】A. フェイリング (Feiring) ら, Macromolecules 2000, 33, 9262-9271

【非特許文献6】D. D. デマルト (Desmarteau), J. Fluorine Chem. 1995, 72, 203-208

【非特許文献7】A. J. アップルビー (Appleby) ら, J. Electrochem. Soc. 1993, 140(1), 109-111

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

このようなフルカラーピクセルの3つのサブピクセルへの分割の結果、OLEDディスプレイの製造中に1つの基体上に異なる有機ポリマー材料を堆積するために現行方法を改良する必要が生じた。

【課題を解決するための手段】

【0008】

第1および第2のサブピクセル領域を有するマルチカラー有機発光ダイオードの形成方法であって：

20

正孔注入層をアノード層上に適用するステップであって、前記正孔注入層が導電性ポリマーとフッ素化酸ポリマーとを含むステップと；

正孔輸送層を正孔注入層上に適用するステップと；

第1の電ロルミネッセンス材料を第1のサブピクセル領域に適用するステップと；

；

赤色電ロルミネッセンス材料を全体的に適用するステップと；

カソードを適用するステップとを含み；

第1の電ロルミネッセンス材料が、緑色電ロルミネッセンス材料および青色電ロルミネッセンス材料から選択される、方法を提供する。

【0009】

30

第1、第2、および第3のサブピクセル領域を有するマルチカラー有機発光ダイオードの形成方法であって：

正孔注入層をアノード層上に適用するステップであって、前記正孔注入層が導電性ポリマーとフッ素化酸ポリマーとを含むステップと；

正孔輸送層を正孔注入層上に適用するステップと；

第1の電ロルミネッセンス材料を第1のサブピクセル領域に適用するステップと；

；

第2の電ロルミネッセンス材料を第2のサブピクセル領域に適用するステップと；

；

赤色電ロルミネッセンス材料を全体的に適用するステップと；

40

カソードを適用するステップとを含み；

第1および第2の電ロルミネッセンス材料が、緑色電ロルミネッセンス材料および青色電ロルミネッセンス材料からなる群から選択され；

但し、第2の電ロルミネッセンス材料は、第1の電ロルミネッセンス材料とは異なる色を発する、方法も提供する。

【0010】

第1および第2のサブピクセル領域を有するマルチカラー有機発光ダイオードデバイスであって：

アノードと；

導電性ポリマーとフッ素化酸ポリマーとを含む正孔注入層と；

50

正孔輸送層と；

第1のサブピクセル領域内の第1のエレクトロルミネッセンス層と；

全体的な赤色エレクトロルミネッセンス層と；

カソードとを含み；

第1のエレクトロルミネッセンスが、緑色エレクトロルミネッセンス材料および青色エレクトロルミネッセンス材料からなる群から選択される材料を含む、デバイス。

【0011】

第1、第2、および第3のサブピクセル領域を有するマルチカラー有機発光ダイオードデバイスであって：

アノードと；

導電性ポリマーとフッ素化酸ポリマーとを含む正孔注入層と；

正孔輸送層と；

第1のサブピクセル領域内の第1のエレクトロルミネッセンス層と；

第2のサブピクセル領域内の第2のエレクトロルミネッセンス層と；

全体的な赤色エレクトロルミネッセンス層と；

カソードとを含み；

第1および第2のエレクトロルミネッセンスは異なるものであり、それぞれが、緑色エレクトロルミネッセンス材料および青色エレクトロルミネッセンス材料からなる群から選択される材料を含む、デバイスも提供する。

【0012】

以上の概要および以下の詳細な説明は、単に例示的および説明的なものであり、添付の特許請求の範囲によって規定される本発明を限定するものではない。

【0013】

本明細書において提示される概念の理解をすすめるために、添付の図面において実施形態を説明する。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】代表的なフルカラー有機発光ダイオードデバイスの図である。

【図2】本明細書に記載される新規フルカラー有機発光ダイオードデバイスの図である。

【図3】接触角の説明図である。

【0015】

当業者であれば理解しているように、図面中の物体は、平易かつ明快にするために示されており、必ずしも縮尺通りに描かれているわけではない。たとえば、実施形態を理解しやすいようにするために、図面中の一部の物体の寸法が他の物体よりも誇張されている場合がある。

【発明を実施するための形態】

【0016】

多数の態様および実施形態を以上に説明してきたが、これらは単に例示的で非限定的なものである。本明細書を読めば、本発明の範囲から逸脱しない他の態様および実施形態が実現可能であることが、当業者には分かるであろう。

【0017】

いずれか1つまたは複数の本発明の実施形態のその他の特徴および利点は、以下の詳細な説明および特許請求の範囲から明らかとなるであろう。この詳細な説明は、最初に、用語の定義および説明を扱い、続いて、デバイス、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、他の層、方法、および最後に実施例を扱う。

【0018】

(1.用語の定義および説明)

以下に説明する実施形態の詳細を扱う前に、一部の用語について定義または説明を行う。

【0019】

10

20

30

40

50

本明細書において使用される場合、用語「導体」およびその変形は、電位が実質的に降下することなく層材料、部材、または構造に電流が流れるような電気的性質を有する層材料、部材、または構造を意味することを意図している。この用語は、半導体を含むことを意図している。一実施形態においては、導体は、少なくとも 10^{-6} S/cm の導電率を有する層を形成する。

【0020】

用語「導電性材料」は、カーボンブラックまたは導電性金属粒子を加えなくても、本来または本質的に導電性となることができる材料を意味する。

【0021】

層、材料、部材、または構造に関して言及される場合、用語「正孔注入」は、そのような層、材料、部材、または構造が、比較的効率的かつ少ない電荷損失で、そのような層、材料、部材、または構造の厚さを通過する正電荷の注入および移動を促進することを意味することを意図している。

10

【0022】

層、材料、部材、または構造に関して言及される場合、「正孔輸送」は、そのような層、材料、部材、または構造が、比較的効率的かつ少ない電荷損失で、そのような層、材料、部材、または構造の厚さを通過する正電荷の移動を促進することを意味することを意図している。発光層は、ある程度正孔輸送特性を有する場合があるが、本明細書において使用される場合、用語「正孔輸送層」は発光層を含まない。

【0023】

用語「フッ素化酸ポリマー」は、酸性基を有し、少なくとも一部の水素がフッ素で置き換えられているポリマーを意味する。用語「酸性基」は、イオン化することによって水素イオンをブレンステッド塩基に供与することができる基を意味する。

20

【0024】

用語「表面エネルギー」は、材料から単位面積の表面を形成するために必要なエネルギーである。表面エネルギーの特徴の1つは、ある表面エネルギーを有する液体材料が、それより低い表面エネルギーを有する表面をぬらさないということである。液体材料に関する表面エネルギーという用語は、表面張力と同じ意味を有することを意図している。

【0025】

用語「層」は、用語「フィルム」と交換可能に使用され、希望する領域を覆うコーティングを意味する。この用語は大きさによって限定されない。この領域は、デバイス全体の大きさであってもよいし、実際の視覚的表示などの特殊な機能の領域の小ささ、または1つのサブピクセルの小ささであってもよい。層およびフィルムは、気相堆積、液相堆積（連続的技術および不連続な技術）、および熱転写などの従来のあらゆる堆積技術によって形成することができる。

30

【0026】

用語「エレクトロルミネッセンス」は、印可電圧によって活性化されたときに発光する材料（発光ダイオードまたは化学電池の中など）、または放射エネルギーに応答し、バイアス電圧の印可を伴ってまたは伴わずに信号を発生する材料（光検出器中など）を意味する。エレクトロルミネッセンス材料がある色の光を発すると記載される場合、これはその材料の発光極大を意味する。用語「発光極大」は、発せられる放射線の最高強度を意味することを意図している。2つ以上のエレクトロルミネッセンス材料が異なる色の光を発すると記載される場合、それらの発光極大の差は少なくとも 50 nm である。

40

【0027】

用語「赤色光」は、約 $600 \sim 700 \text{ nm}$ の範囲内の波長で発光極大を有する放射線を意味することを意図している。用語「赤色発光層」は、約 $600 \sim 700 \text{ nm}$ の範囲内の波長で発光極大を有する放射線を発することができる層を意味することを意図している。

【0028】

用語「青色光」は、約 $400 \sim 500 \text{ nm}$ の範囲内の波長で発光極大を有する放射線を意味することを意図している。用語「青色発光層」は、約 $400 \sim 500 \text{ nm}$ の範囲内の

50

波長で発光極大を有する放射線を発することができる層を意味することを意図している。

【0029】

用語「緑色光」は、約500～600nmの範囲内の波長で発光極大を有する放射線を意味することを意図している。用語「緑色発光層」は、約500～600nmの範囲内の波長で発光極大を有する放射線を発することができる層を意味することを意図している。

【0030】

用語「液体組成物」は、材料が溶解して溶液を形成する液体媒体、材料が分散して分散液を形成する液体媒体、あるいは材料が懸濁して懸濁液またはエマルジョンを形成する液体媒体を意味することを意図している。用語「液体媒体」は、純液体、複数の液体の組み合わせ、溶液、分散液、懸濁液、およびエマルジョンなどの液体材料を意味することを意図している。液体媒体は、1つまたは複数のいずれの溶媒が存在するかとは無関係に使用される。

10

【0031】

本明細書において使用される場合、用語「含んでなる」、「含んでなること」、「含む」、「含むこと」、「有する」、「有すること」、またはそれらの他のあらゆる変形は、非排他的な包含を扱うことを意図している。たとえば、ある一連の要素を含むプロセス、方法、物品、または装置は、それらの要素にのみに必ずしも限定されるわけではなく、そのようなプロセス、方法、物品、または装置に関して明示されず固有のものでもない他の要素を含むことができる。さらに、反対の意味で明記されない限り、「または」は、包含的な「または」を意味するのであって、排他的な「または」を意味するのではない。たとえば、条件AまたはBが満たされるのは、Aが真であり（または存在し）Bが偽である（または存在しない）、Aが偽であり（または存在せず）Bが真である（または存在する）、ならびにAおよびBの両方が真である（または存在する）のいずれか1つによってである。

20

【0032】

また、本発明の要素および成分を説明するために「a」または「an」も使用されている。これは単に便宜的なものであり、本発明の一般的な意味を提供するために行われている。この記述は、1つまたは少なくとも1つを含むものと読むべきであり、明らかに他の意味となる場合を除けば、単数形は複数形も含んでいる。

【0033】

元素周期表中の縦列に対応する族の番号は、（非特許文献1）に見ることができる「新表記法」（New Notation）の規則を使用している。

30

【0034】

特に定義しない限り、本明細書において使用されるすべての技術用語および科学用語は、本発明が属する技術分野の当業者によって一般に理解されている意味と同じ意味を有する。本明細書に記載されているものと類似または同等の方法および材料を使用して、本発明の実施形態の実施または試験を行うことができるが、好適な方法および材料については以下に説明する。本明細書において言及されるあらゆる刊行物、特許出願、特許、およびその他の参考文献は、特に明記しない限り、それらの記載内容全体が援用される。矛盾が生じる場合には、定義を含めて本明細書に従うものとする。さらに、材料、方法、および実施例は、単に説明的なものであって、限定を意図したものではない。

40

【0035】

本明細書に記載されていない程度の、具体的な材料、処理行為、および回路に関する多くの詳細は従来通りであり、それらについては、有機発光ダイオードディスプレイ、光検出器、光電池、および半導体要素の技術分野の教科書およびその他の情報源中に見ることができる。

【0036】

（2．有機発光ダイオードデバイス（「OLED」））

本明細書に記載される新規フルカラーOLEDの一実施形態の代表例の1つを図2に示す。電子デバイス200は、アノード層210からエレクトロルミネッセンス層240へ

50

の正孔の注入を促進する正孔注入層（「緩衝層」とも呼ばれる）220および正孔輸送層230を含む。任意選択の電子輸送層250はエレクトロルミネッセンス層240とカソード層260との間に配置される。図示されていないが、基体が、アノード210またはカソード260に隣接して存在することができる。多くの場合、基体はアノードに隣接して存在する。

【0037】

図1に関して前述したように、エレクトロルミネッセンス層240は、緑色エレクトロルミネッセンス材料を含む緑色サブピクセル領域242と、青色エレクトロルミネッセンス材料を含む青色サブピクセル領域243とを有する。しかし、赤色エレクトロルミネッセンス材料は赤色サブピクセル領域241内にも存在するのではなく、すべてのサブピクセル領域245上にも存在する。

10

【0038】

（3．正孔注入層）

正孔注入層は、導電性ポリマーおよびフッ素化酸ポリマーを含む。

【0039】

（a．導電性ポリマー）

一実施形態においては、導電性材料は、少なくとも1つの導電性ポリマーを含む。用語「ポリマー」は、少なくとも3つの繰り返し単位を有する化合物を意味することを意図しており、ホモポリマーおよびコポリマーを含んでいる。ある実施形態においては、導電性ポリマーは、プロトン化された形態では導電性であり、プロトン化されていない形態では非導電性である。正孔注入層が所望の仕事関数を有する限りはあらゆる導電性ポリマーを使用することができる。

20

【0040】

一実施形態においては、導電性ポリマーは、少なくとも1つのフッ素化酸ポリマーでドーピングされている。用語「ドーピングした」は、導電性ポリマーが、その導電性ポリマー上の電荷のバランスをとるためにポリマー酸から誘導されるポリマー対イオンを有することを意味することを意図している。

【0041】

一実施形態においては、導電性ポリマーは、フッ素化酸ポリマーと混合される。一実施形態においては、導電性ポリマーは、少なくとも1つの非フッ素化ポリマー酸でドーピングされ、少なくとも1つのフッ素化酸ポリマーと混合される。

30

【0042】

一実施形態においては、本発明の導電性ポリマーは、少なくとも 10^{-7} S/cm の導電率を有する膜を形成する。導電性ポリマーが形成されるモノマーを「前駆体モノマー」と呼ぶ。コポリマーは、2種類以上の前駆体モノマーを有する。

【0043】

一実施形態においては、本発明の導電性ポリマーは、チオフェン類、ピロール類、アニリン類、および多環式芳香族から選択される少なくとも1つの前駆体モノマーから生成される。これらのモノマーから生成されたポリマーは、本明細書において、それぞれ、ポリチオフェン、ポリセレンオフェン、ポリ(テルロフェン)、ポリピロール、ポリアニリン、および多環式芳香族ポリマーと呼ばれる。用語「多環式芳香族」は、2つ以上の芳香環を有する化合物を意味する。これらの環は、1つまたは複数の結合によって連結している場合もあるし、互いに縮合している場合もある。用語「芳香環」は、複素環式芳香環を含むことを意図している。「多環式複素環式芳香族」化合物は、少なくとも1つの複素環式芳香環を有する。一実施形態においては、多環式芳香族ポリマーはポリ(チエノチオフェン)である。

40

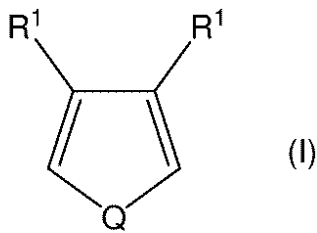
【0044】

一実施形態においては、本発明の組成物中の導電性ポリマーを形成するために使用が考慮されるチオフェンモノマーは、以下の式Iを含み：

【0045】

50

【化1】



【0046】

10

式中：

Qは、S、Se、およびTeからなる群から選択され；

R¹は、それぞれ同じかまたは異なるように独立して選択され、そして、水素、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキチオ(alkythio)、アリールオキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリール、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、アクリル酸、リン酸、ホスホン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、エポキシ、シラン、シロキサン、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、アミドスルホネート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択されるか；あるいは両方のR¹基が一緒になってアルキレン鎖またはアルケニレン鎖を形成して、3、4、5、6、または7員の芳香環または脂環式環を完成させてもよく、その環は場合により、1つまたは複数の二価の窒素原子、セレン原子、テルル原子、硫黄原子、または酸素原子を含んでもよい。

20

【0047】

本明細書において使用される場合、用語「アルキル」は、脂肪族炭化水素から誘導される基を意味し、非置換の場合も置換されている場合もある線状、分岐、および環状の基を含んでいる。用語「ヘテロアルキル」は、アルキル基中の1つまたは複数の炭素原子が窒素、酸素、硫黄などの別の原子で置き換えられているアルキル基を意味することを意図している。用語「アルキレン」は、2つの結合点を有するアルキル基を意味する。

30

【0048】

本明細書において使用される場合、用語「アルケニル」は、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有する脂肪族炭化水素から誘導される基を意味し、非置換の場合も置換されている場合もある線状、分岐、および環状の基を含んでいる。用語「ヘテロアルケニル」は、アルケニル基中の1つまたは複数の炭素原子が窒素、酸素、硫黄などの別の原子で置き換えられているアルケニル基を意味することを意図している。用語「アルケニレン」は、2つの結合点を有するアルケニル基を意味する。

【0049】

本明細書において使用される場合、置換基に関する以下の用語は、以下に示す式を意味する：

40

- 「アルコール」 - R³ - OH
- 「アミド」 - R³ - C(O)N(R⁶)R⁶
- 「アミドスルホネート」 - R³ - C(O)N(R⁶)R⁴ - SO₃Z
- 「ベンジル」 - CH₂ - C₆H₅
- 「カルボキシレート」 - R³ - C(O)O - Zまたは - R³ - O - C(O) - Z
- 「エーテル」 - R³ - (O - R⁵)_p - O - R⁵
- 「エーテルカルボキシレート」 - R³ - O - R⁴ - C(O)O - Zまたは - R³ - O - R⁴ - O - C(O) - Z
- 「エーテルスルホネート」 - R³ - O - R⁴ - SO₃Z
- 「エステルスルホネート」 - R³ - O - C(O) - R⁴ - SO₃Z

50

「スルホンイミド」 $-R^3-SO_2-NH-SO_2-R^5$

「ウレタン」 $-R^3-O-C(O)-N(R^6)_2$

式中、すべての「R」基はそれぞれ同じかまたは異なるものであり：

R^3 は単結合またはアルキレン基であり：

R^4 はアルキレン基であり

R^5 はアルキル基であり

R^6 は水素またはアルキル基であり

p は 0 または 1 ~ 20 の整数であり

Z は、H、アルカリ金属、アルカリ土類金属、 $N(R^5)_4$ 、または R^5 である。

上記基はいずれも、さらに非置換の場合も置換されている場合もあり、いずれの基も、過フッ素化基などのように、1つまたは複数の水素が F で置換されていてもよい。一実施形態においては、上記アルキル基およびアルキレン基は 1 ~ 20 個の炭素原子を有する。

10

【0050】

一実施形態においては、チオフェンモノマー中、両方の R^1 が一緒になって $-O-(CH_2)_m-O-$ を形成し、式中、m は 2 または 3 であり、Y は、それぞれ同じかまたは異なるものであり、そして、水素、ハロゲン、アルキル、アルコール、アミドスルホネート、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択され、これらの Y 基は、部分的または完全にフッ素化されていてもよい。一実施形態においては、すべての Y が水素である。一実施形態においては、ポリチオフェンが、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)である。一実施形態においては、少なくとも 1 つの Y 基が水素ではない。一実施形態においては、少なくとも 1 つの Y 基が、少なくとも 1 つの水素が F で置換された置換基である。一実施形態においては、少なくとも 1 つの Y 基が過フッ素化されている。

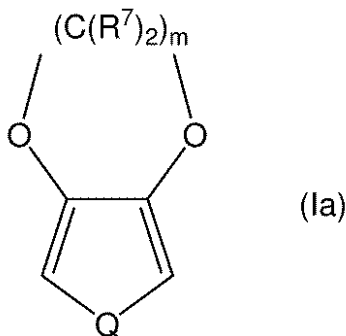
20

【0051】

一実施形態においては、チオフェンモノマーは式 I (a) を有し：

【0052】

【化 2】



30

【0053】

式中：

Q は、S、Se、および Te からなる群から選択され；

R^7 は、それぞれ同じかまたは異なるものであり、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アルケニル、ヘテロアルケニル、アルコール、アミドスルホネート、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択され、但し、少なくとも 1 つの R^7 が水素ではなく、m は 2 または 3 である。

40

【0054】

式 I (a) の一実施形態においては、m が 2 であり、1 つの R^7 が、5 個を超える炭素原子のアルキル基であり、他のすべての R^7 が水素である。式 I (a) の一実施形態においては、少なくとも 1 つの R^7 基がフッ素化されている。一実施形態においては、少なく

50

とも1つのR⁷基が、少なくとも1つのフッ素置換基を有する。一実施形態においては、そのR⁷基が完全フッ素化されている。

【0055】

式I(a)の一実施形態においては、チオフェン上の縮合脂環式環上のR⁷置換基によって、モノマーの水に対する溶解性が改善され、フッ素化酸ポリマーの存在下での重合が促進される。

【0056】

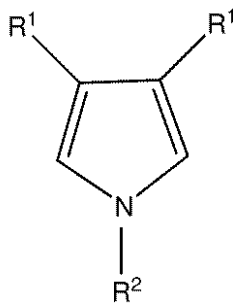
式I(a)の一実施形態においては、mが2であり、1つのR⁷が、スルホン酸-プロピレン-エーテル-メチレンであり、他のすべてのR⁷が水素である。一実施形態においては、mが2であり、1つのR⁷が、プロピル-エーテル-エチレンであり、他のすべてのR⁷が水素である。一実施形態においては、mが2であり、1つのR⁷がメトキシであり、他のすべてのR⁷が水素である。一実施形態においては、1つのR⁷が、スルホン酸ジフルオロメチレンエステルメチレン(-CH₂-O-C(O)-CF₂-SO₃H)であり、他のすべてのR⁷が水素である。

【0057】

一実施形態においては、本発明の組成物中の導電性ポリマーを形成するために使用が考慮されるピロールモノマーは以下の式IIを含む。

【0058】

【化3】



(II)

【0059】

式IIにおいて：

R¹は、それぞれ同じかまたは異なるように独立して選択され、そして、水素、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキルチオ(alkythio)、アリーロキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリール、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、アクリル酸、リン酸、ホスホン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、エポキシ、シラン、シロキサン、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、アミドスルホネート、エーテルカルボキシレート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択されるか；あるいは両方のR¹基が一緒になってアルキレン鎖またはアルケニレン鎖を形成して、3、4、5、6、または7員の芳香環または脂環式環を完成させてもよく、その環は場合により、1つまたは複数の二価の窒素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子、または酸素原子を含んでもよく；

R²は、それぞれ同じかまたは異なるように独立して選択され、そして、水素、アルキル、アルケニル、アリール、アルカノイル、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アミノ、エポキシ、シラン、シロキサン、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択される。

【0060】

一実施形態においては、R¹は、それぞれ同じかまたは異なるものであり、水素、アル

キル、アルケニル、アルコキシ、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、アミドスルホネート、エーテルカルボキシレート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、ウレタン、エポキシ、シラン、シロキサン、ならびに、1つまたは複数のスルホン酸、カルボン酸、アクリル酸、リン酸、ホスホン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、エポキシ、シラン、またはシロキサン部分で置換されたアルキルから独立して選択される。

【0061】

一実施形態においては、 R^2 は、水素、アルキル、ならびに、1つまたは複数のスルホン酸、カルボン酸、アクリル酸、リン酸、ホスホン酸、ハロゲン、シアノ、ヒドロキシル、エポキシ、シラン、またはシロキサン部分で置換されたアルキルから選択される。

10

【0062】

一実施形態においては、上記ピロールモノマーは置換されておらず、 R^1 および R^2 の両方が水素である。

【0063】

一実施形態においては、両方の R^1 が一緒になって、アルキル、ヘテロアルキル、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択される基でさらに置換された6員または7員の脂環式環を形成する。これらの基は、モノマーおよび結果として得られるポリマーの溶解性を改善することができる。一実施形態においては、両方の R^1 が一緒になって、アルキル基でさらに置換された6員または7員の脂環式環を形成する。一実施形態においては、両方の R^1 が一緒になって、少なくとも1つの炭素原子を有するアルキル基でさらに置換された6員または7員の脂環式環を形成する。

20

【0064】

一実施形態においては、両方の R^1 が一緒になって $-O-(CH_2)_m-O-$ を形成し、式中、 m は2または3であり、 Y は、それぞれ同じかまたは異なるものであり、水素、アルキル、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、アミドスルホネート、エーテル、エーテルカルボキシレート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択される。一実施形態においては、少なくとも1つの Y 基が水素ではない。一実施形態においては、少なくとも1つの Y 基が、少なくとも1つの水素がFで置換された置換基である。一実施形態においては、少なくとも1つの Y 基が過フッ素化されている。

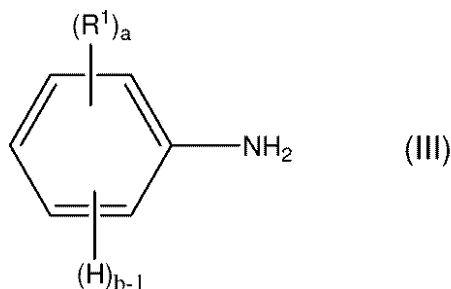
30

【0065】

一実施形態においては、本発明の組成物中の導電性ポリマーを形成するために使用が考慮されるアニリンモノマーは以下の式 III を含む。

【0066】

【化4】



40

【0067】

式中：

a は0または1～4の整数であり；

b は1～5の整数であり、但し $a + b = 5$ であり；

R^1 は、それぞれ同じかまたは異なるように独立して選択され、そして、水素、アルキル

50

、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキチオ (a l k y t h i o)、アリーロキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリール、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、アクリル酸、リン酸、ホスホン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、エポキシ、シラン、シロキサン、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、アミドスルホネート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択されるか；あるいは両方の R^1 基が一緒になってアルキレン鎖またはアルケニレン鎖を形成して、3、4、5、6、または7員の芳香環または脂環式環を完成させてもよく、その環は場合により、1つまたは複数の二価の窒素原子、硫黄原子、または酸素原子を含んでもよい。

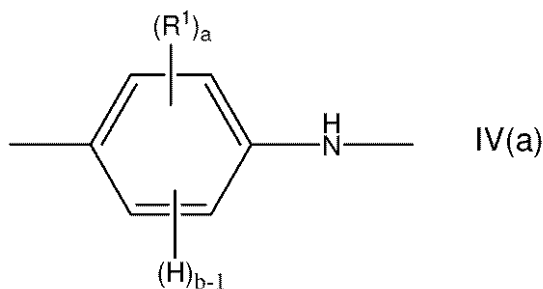
10

【0068】

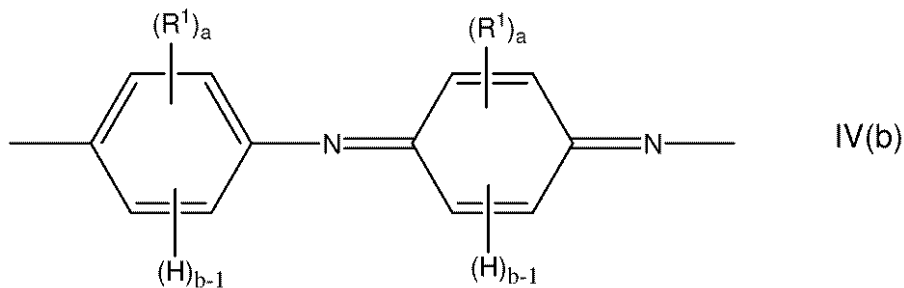
重合すると、このアニリンモノマー単位は、以下に示す式IV(a)または式IV(b)、あるいは両方の式の組み合わせを有することができる。

【0069】

【化5】



20



30

【0070】

式中、a、b、および R^1 は前出の定義の通りである。

【0071】

一実施形態においては、上記アニリンモノマーは置換されておらず、 $a = 0$ である。

40

【0072】

一実施形態においては、 a が0ではなく、少なくとも1つの R^1 がフッ素化されている。
一実施形態においては、少なくとも1つの R^1 が過フッ素化されている。

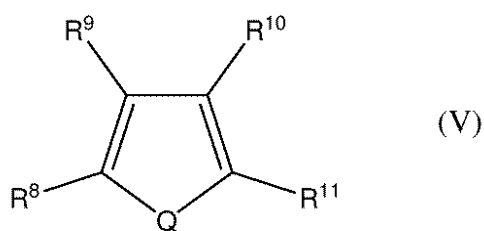
【0073】

一実施形態においては、本発明の組成物中の導電性ポリマーを形成するために使用が考慮される縮合多環式複素環式芳香族モノマーは、2つ以上の縮合芳香環を有し、その環の少なくとも1つが複素環式芳香族である。一実施形態においては、この縮合多環式複素環式芳香族モノマーは式Vを有し：

【0074】

50

【化6】



【0075】

10

式中：

Qは、S、Se、Te、またはNR⁶であり；

R⁶は、水素またはアルキルであり；

R⁸、R⁹、R¹⁰、およびR¹¹は、それぞれ同じかまたは異なるように独立して選択され、そして、水素、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキチオ(alkythio)、アリーロキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリール、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、アクリル酸、リン酸、ホスホン酸、ハロゲン、ニトロ、ニトリル、シアノ、ヒドロキシル、エポキシ、シラン、シロキサン、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、アミドスルホネート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択され；

20

R⁸とR⁹、R⁹とR¹⁰、およびR¹⁰とR¹¹、のうち少なくとも1つがアルケニレン鎖を形成して5または6員の芳香環を完成させ、その環は、場合により1つまたは複数の二価の窒素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子、または酸素原子を含むことができる。

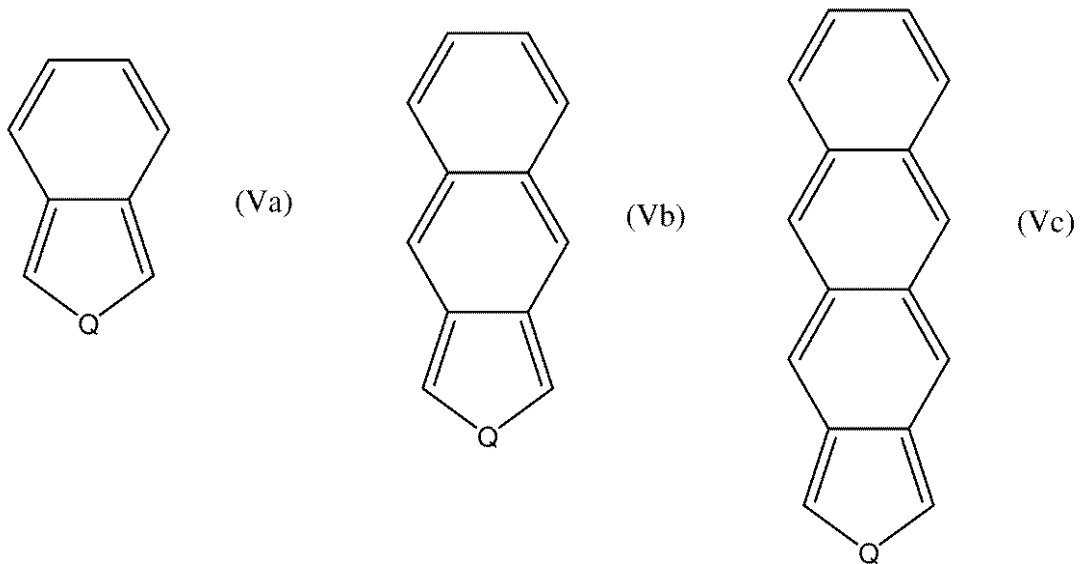
【0076】

一実施形態においては、上記縮合多環式複素環式芳香族モノマーは、式V(a)、V(b)、V(c)、V(d)、V(e)、V(f)、およびV(g)を有し；

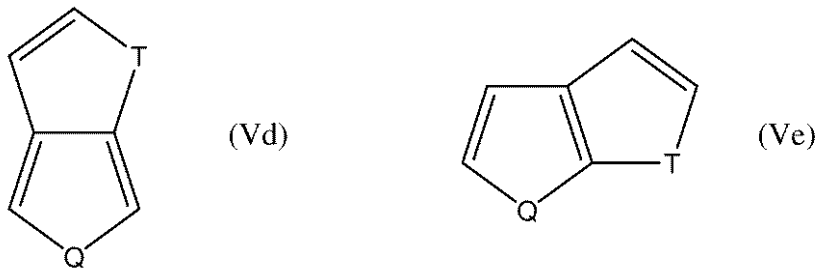
30

【0077】

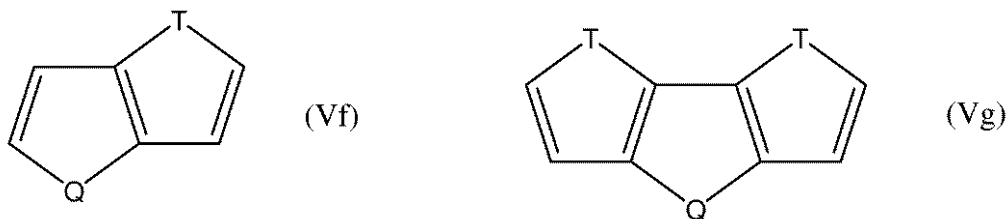
【化7】



10



20



30

【0078】

式中：

Qは、S、Se、Te、またはNHであり；

Tは、それぞれ同じかまたは異なるものであり、S、NR⁶、O、SiR⁶₂、Se、Te、およびPR⁶から選択され；R⁶は、水素またはアルキルである。

40

【0079】

上記縮合多環式複素環式芳香族モノマーは、アルキル、ヘテロアルキル、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択される基でさらに置換されていてもよい。一実施形態においては、これらの置換基がフッ素化されている。一実施形態においては、これらの置換基が完全フッ素化されている。

【0080】

一実施形態においては、上記縮合多環式複素環式芳香族モノマーはチエノ（チオフェン

50

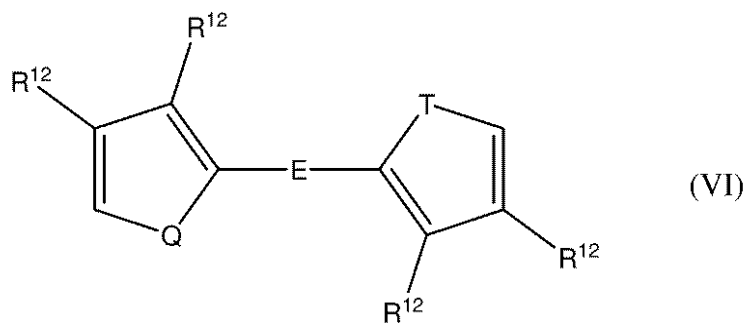
)である。このような化合物は、たとえば、(非特許文献2)；および(非特許文献3)において議論されている。一実施形態においては、このチエノ(チオフェン)は、チエノ(2,3-b)チオフェン、チエノ(3,2-b)チオフェン、およびチエノ(3,4-b)チオフェンから選択される。一実施形態においては、チエノ(チオフェン)モノマーは、アルキル、ヘテロアルキル、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択される少なくとも1つの基でさらに置換されている。一実施形態においては、これらの置換基がフッ素化されている。一実施形態においては、これらの置換基が完全フッ素化されている。

【0081】

一実施形態においては、本発明の組成物中のポリマーを形成するために使用が考慮される多環式複素環式芳香族モノマーは式VIを含み：

【0082】

【化8】



【0083】

式中：

Qは、S、Se、Te、またはNR⁶であり；

Tは、S、NR⁶、O、SiR⁶₂、Se、Te、およびPR⁶から選択され；

Eは、アルケニレン、アリーレン、およびヘテロアリーレンから選択され；

R⁶は、水素またはアルキルであり；

R^{1 2}は、それぞれ同じかまたは異なるものであり、水素、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキチオ(alkythio)、アリールオキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリール、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、アクリル酸、リン酸、ホスホン酸、ハロゲン、ニトロ、ニトリル、シアノ、ヒドロキシル、エポキシ、シラン、シロキサン、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、アミドスルホネート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択されるか；あるいは両方のR^{1 2}基が一緒になってアルキレン鎖またはアルケニレン鎖を形成して、3、4、5、6、または7員の芳香環または脂環式環を完成させてもよく、その環は場合により1つまたは複数の二価の窒素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子、または酸素原子を含んでもよい。

【0084】

一実施形態においては、本発明の導電性ポリマーは、前駆体モノマーと少なくとも1つの第2のモノマーとのコポリマーである。コポリマーに望まれる性質に悪影響を及ぼさないのであれば、あらゆる種類の第2のモノマーを使用することができる。一実施形態においては、第2のモノマーが、モノマー単位の総数を基準にしてポリマーの50%以下を構成する。一実施形態においては、第2のモノマーが、モノマー単位の総数を基準にして30%以下を構成する。一実施形態においては、第2のモノマーが、モノマー単位の総数を

10

20

30

40

50

基準にして10%以下を構成する。

【0085】

第2のモノマーの代表的な種類としては、アルケニル、アルキニル、アリーレン、およびヘテロアリーレンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。第2のモノマーの例としては、限定するものではないが、フルオレン、オキサジアゾール、チアジアゾール、ベンゾチアジアゾール、フェニレンビニレン、フェニレンエチニレン、ピリジン、ジアジン類、およびトリアジン類が挙げられ、これらすべてがさらに置換されていてもよい。

【0086】

一実施形態においては、本発明のコポリマーは、最初に構造A-B-Cを有する中間前駆体モノマーを形成することによって製造され、式中、AおよびCは、同じかまたは異なっている前駆体モノマーを表し、Bは第2のモノマーを表す。このA-B-C中間前駆体モノマーは、ヤマモト(Yamamoto)、スティル(Stille)、グリニャール(Grignard)メタセシス、スズキ(Suzuki)、およびネギシ(Negishi)カップリングなどの標準的な合成有機技術を使用して調製することができる。次に、この中間前駆体モノマー単独で酸化重合させる、または1つまたは複数の別の前駆体モノマーとともに酸化重合させることによって、本発明のコポリマーが形成される。

10

【0087】

一実施形態においては、本発明の導電性ポリマーは、2つ以上の前駆体モノマーのコポリマーである。一実施形態においては、これらの前駆体モノマーは、チオフェン、ピロール、アニリン、および多環式芳香族から選択される。

20

【0088】

(b. フッ素化酸ポリマー)

本発明のフッ素化酸ポリマーは、フッ素化され、酸性プロトンをも有する酸性基を有するあらゆるポリマーであってよい。この用語は、部分フッ素化材料および完全フッ素化材料を含んでいる。一実施形態においては、本発明のフッ素化酸ポリマーは高フッ素化されている。用語「高フッ素化」は、炭素に結合した利用可能な水素の少なくとも50%が、フッ素で置き換えられていることを意味する。酸性基は、イオン化可能なプロトンを提供する。一実施形態においては、酸性プロトンは3未満のpKaを有する。一実施形態においては、酸性プロトンは0未満のpKaを有する。一実施形態においては、酸性プロトンは-5未満のpKaを有する。酸性基は、ポリマー主鎖に直接結合していてもよいし、ポリマー主鎖上の側鎖に結合していてもよい。酸性基の例としては、カルボン酸基、スルホン酸基、スルホンイミド基、リン酸基、ホスホン酸基、およびそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されるものではない。酸性基はすべてが同じものである場合もあるし、ポリマーが2種類以上の酸性基を有することもできる。

30

【0089】

一実施形態においては、本発明のフッ素化酸ポリマーは水溶性である。一実施形態においては、本発明のフッ素化酸ポリマーは水に対して分散性である。

【0090】

一実施形態においては、本発明のフッ素化酸ポリマーは有機溶剤でぬらすことができる。用語「有機溶剤でぬらすことができる」は、フィルムに成形した場合に有機溶剤によってぬらすことができる材料を意味する。一実施形態においては、有機溶剤でぬらすことができる材料は、40°以下の接触角でフェニルヘキサンによってぬらすことができるフィルムを形成する。本明細書において使用される場合、用語「接触角」は、図2に示される角度を意味することを意図している。液体媒体の液滴の場合、角度は、表面の面と、液滴の外側端部から表面までの線との交差部分によって定義される。さらに、角度は、液滴が適用された後で表面上で平衡位置に達した後で測定され、すなわち「静的接触角」である。有機溶剤でぬらすことができるフッ素化ポリマー酸のフィルムが、上記表面として示されている。一実施形態においては、接触角が35°以下である。一実施形態においては、接触角が30°以下である。接触角の測定方法は周知である。

40

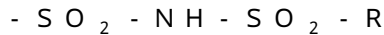
50

【0091】

一実施形態においては、上記ポリマーの主鎖がフッ素化されている。好適なポリマー主鎖の例としては、ポリオレフィン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリイミド、ポリアミド、ポリアラミド、ポリアクリルアミド、ポリスチレン、およびそれらのコポリマーが挙げられるが、これらに限定されるものではない。一実施形態においては、ポリマー主鎖が高フッ素化されている。一実施形態においては、ポリマー主鎖が完全フッ素化されている。

【0092】

一実施形態においては、酸性基は、スルホン酸基またはスルホンイミド基である。スルホンイミド基は次式を有し：



式中、Rはアルキル基である。

【0093】

一実施形態においては、酸性基はフッ素化側鎖上にある。一実施形態においては、フッ素化側鎖は、アルキル基、アルコキシ基、アミド基、エーテル基、およびそれらの組み合わせから選択される。

【0094】

一実施形態においては、本発明のフッ素化酸ポリマーは、フッ素化オレフィン主鎖と、ペンダントフッ素化エーテルスルホネート基、ペンダントフッ素化エステルスルホネート基、またはペンダントフッ素化エーテルスルホンイミド基とを有する。一実施形態においては、このポリマーは、1,1-ジフルオロエチレンと2-(1,1-ジフルオロ-2-(トリフルオロメチル)アリルオキシ)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸とのコポリマーである。一実施形態においては、このポリマーは、エチレンと、2-(2-(1,2,2-トリフルオロビニルオキシ)-1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロポキシ)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸とのコポリマーである。これらのコポリマーは、対応するフッ化スルホニルポリマーとして製造することができ、後にスルホン酸形態に変換することができる。

【0095】

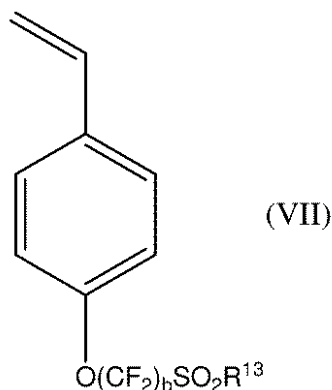
一実施形態においては、本発明のフッ素化酸ポリマーは、フッ素化および部分フッ素化ポリ(アリーレンエーテルスルホン)のホモポリマーまたはコポリマーである。このコポリマーはブロックコポリマーであってよい。モノマーの例としては、ブタジエン、ブチレン、イソブチレン、スチレン、およびそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0096】

一実施形態においては、本発明のフッ素化酸ポリマーは、式VIIを有するモノマーのホモポリマーまたはコポリマーであり：

【0097】

【化9】



10

20

30

40

50

【0098】

式中：

bは1～5の整数であり、

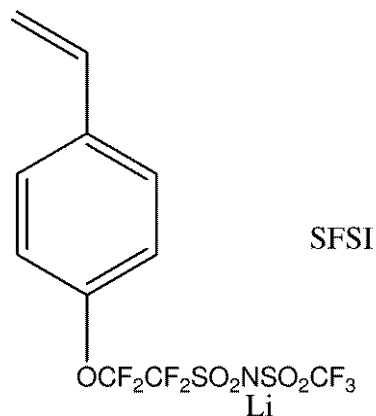
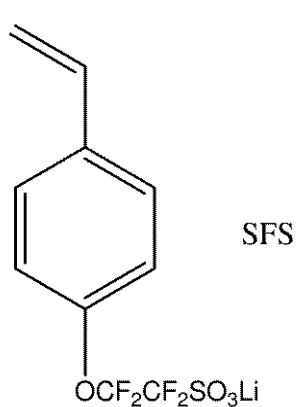
R^{1 3}はOHまたはNHR^{1 4}であり、R^{1 4}は、アルキル、フルオロアルキル、スルホニルアルキル、またはスルホニルフルオロアルキルである。

【0099】

一実施形態においては、上記モノマーは以下に示す「SFS」または「SFSI」であり：

【0100】

【化10】



10

20

【0101】

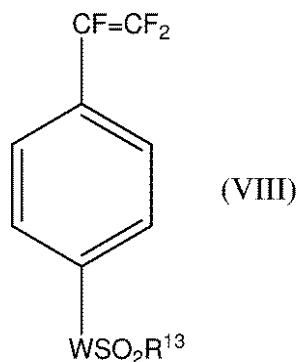
重合後、得られたポリマーを酸形態に変換することができる。

【0102】

一実施形態においては、本発明のフッ素化酸ポリマーは、酸性基を有するトリフルオロスチレンのホモポリマーまたはコポリマーである。一実施形態においては、このトリフルオロスチレンモノマーは式VIIIを有し：

【0103】

【化11】



30

40

【0104】

式中：

Wは、(CF₂)_b、O(CF₂)_b、S(CF₂)_b、(CF₂)_bO(CF₂)_bから選択され、

bは独立して1～5の整数であり

R^{1 3}はOHまたはNHR^{1 4}であり、

50

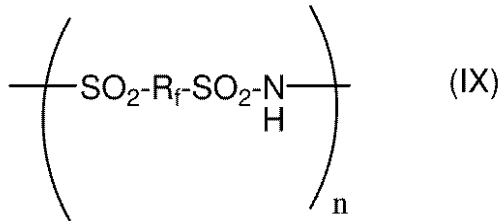
R^{14} は、アルキル、フルオロアルキル、スルホニルアルキル、またはスルホニルフルオロアルキルである。

【0105】

一実施形態においては、本発明のフッ素化酸ポリマーは、式IXを有するスルホンイミドポリマーであり：

【0106】

【化12】



10

【0107】

式中：

R_f は、フッ素化アルキレン、フッ素化ヘテロアルキレン、フッ素化アリーレン、またはフッ素化ヘテロアリーレンから選択され；

n は少なくとも4である。

20

【0108】

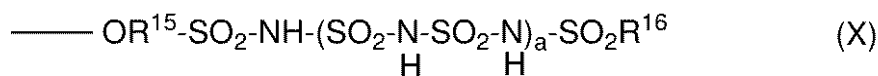
式IXの一実施形態においては、 R_f はパーフルオロアルキル基である。一実施形態においては、 R_f はパーフルオロブチル基である。一実施形態においては、 R_f はエーテル酸素を含有する。一実施形態においては、 n は10を超える。

【0109】

一実施形態においては、本発明のフッ素化酸ポリマーは、フッ素化ポリマー主鎖および式Xを有する側鎖を含み：

【0110】

【化13】



30

【0111】

式中：

R^{15} は、フッ素化アルキレン基またはフッ素化ヘテロアルキレン基であり；

R^{16} は、フッ素化アルキル基またはフッ素化アリール基であり；

a は0または1～4の整数である。

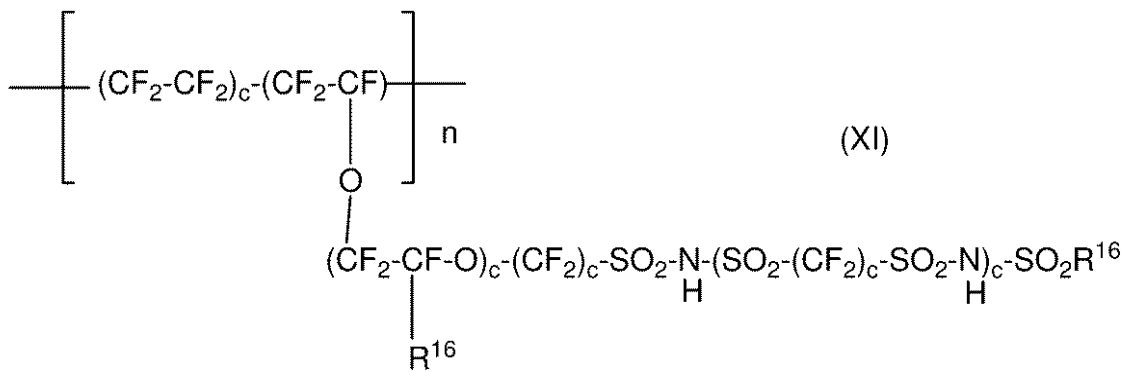
【0112】

一実施形態においては、本発明のフッ素化酸ポリマーは式XIを有し：

40

【0113】

【化14】



10

【0114】

式中：

R^{16} は、フッ素化アルキル基またはフッ素化アリール基であり；

c は独立して0または1～3の整数であり；

n は少なくとも4である。

【0115】

フッ素化酸ポリマーの合成は、たとえば、（非特許文献4）；（非特許文献5）；（非特許文献6）；（非特許文献7）；およびデマルト（Desmarteau）の米国特許公報（特許文献1）に記載されている。

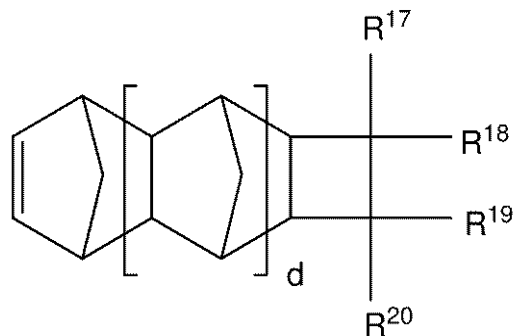
20

【0116】

一実施形態においては、本発明のフッ素化酸ポリマーは、構造（XII）を有するエチレン系不飽和化合物から誘導される少なくとも1つの繰り返し単位を含み：

【0117】

【化15】



(XII)

30

【0118】

式中、 n は0、1、または2であり；

$R^{17} \sim R^{20}$ は独立して、H、ハロゲン、1～10個の炭素原子のアルキルまたはアルコキシ、 Y 、 $C(R_f')$ 、 (R_f') 、 OR^{21} 、 R^4Y 、あるいは OR^4Y であり；

Y は、 COE^2 、 SO_2E^2 、またはスルホンイミドであり；

R^{21} は、水素であるかまたは酸に不安定な保護基であり；

R_f' は、それぞれ同じかまたは異なるものであり、1～10個の炭素原子のフルオロアルキル基であるか、1つに合わせたものが $(CF_2)_e$ となるかであり、 e は2～10であり；

R^4 はアルキレン基であり；

E^2 は、OH、ハロゲン、または OR^7 であり；

R^7 はアルキル基であり；

40

50

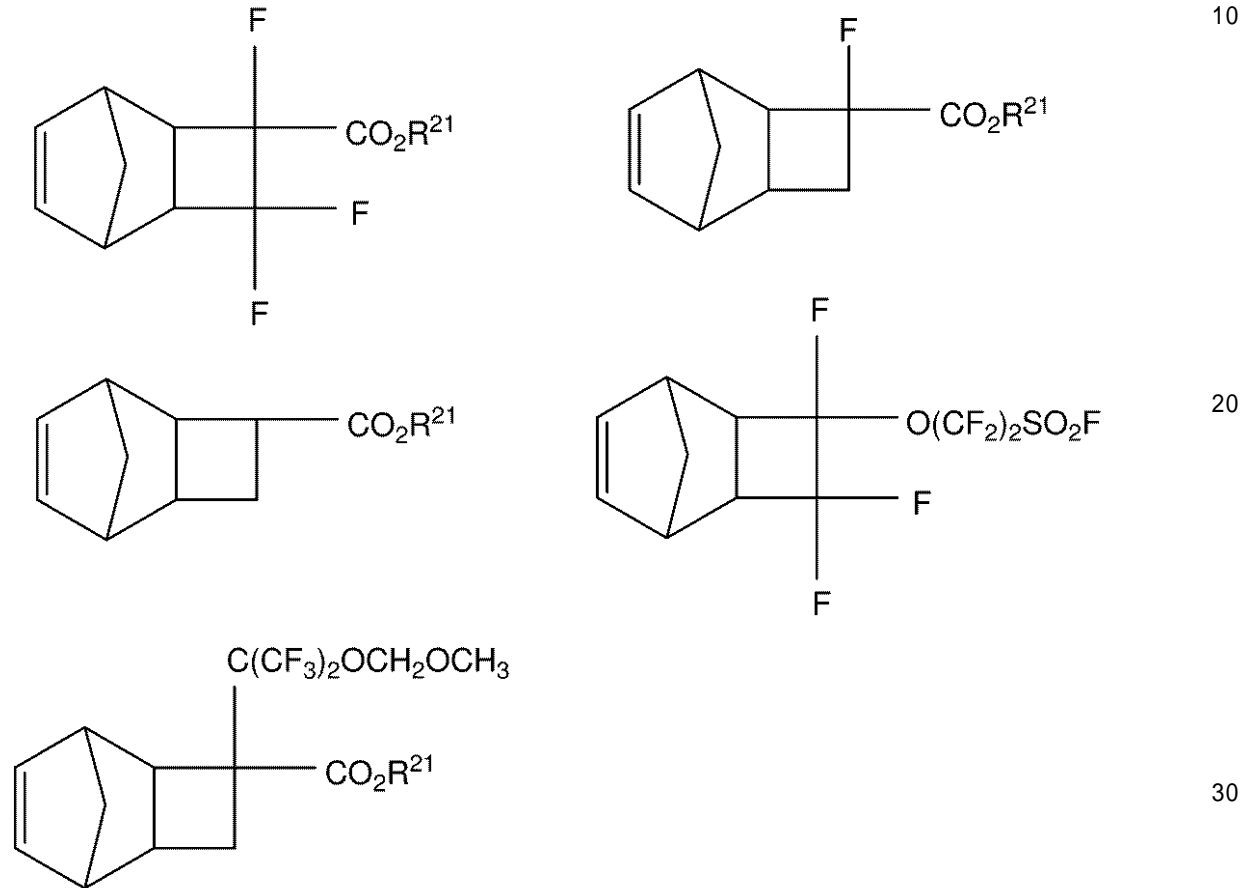
但し、 $R^{17} \sim R^{20}$ の少なくとも1つが、 Y 、 $R^4 Y$ 、または $OR^5 Y$ である。
 R^4 、 R^5 、および $R^{17} \sim R^{20}$ は、ハロゲンまたはエーテル酸素によって場合により置換されていてもよい。

【0119】

本明細書に記載の材料の範囲内にある構造(XII)の代表的なモノマーの一部の説明的でない非限定的な例が以下に示される(XII-a ~ XII-e、左から右へ)：

【0120】

【化16】



【0121】

式中、 R^{21} は、第3級陽イオンの形成または第3級陽イオンへの転位が可能な基であり、より典型的には1~20個の炭素原子のアルキル基であり、最も典型的にはt-ブチルである。

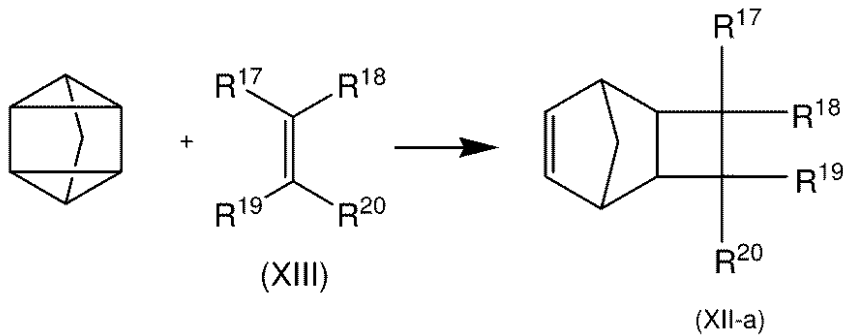
【0122】

$d = 0$ の場合の構造(XII)である構造(XII-a)の化合物は、以下の式に示されるような構造(XIII)の不飽和化合物とクアドリシクラン(テトラシクロ[2.2.1.0^{2,6}.0^{3,5}]ヘプタン)との付加環化反応によって調製することができる。

【0123】

40

【化17】



10

【0124】

この反応は、約0～約200の範囲の温度、より典型的には約30～約150の範囲の温度において、ジエチルエーテルなどの不活性溶媒の非存在下または存在下で実施することができる。1つまたは複数の試薬または溶媒の沸点以上で実施される反応の場合、揮発性成分の減少を回避するために、通常は密閉反応器が使用される。より大きな値のd（すなわち、d=1または2）を有する式XIIの化合物は、d=0である式XIIの化合物をシクロペンタジエンと反応させることによって調製することができ、このことは当技術分野において周知である。

20

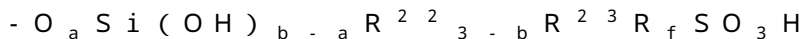
【0125】

一実施形態においては、本発明のフッ素化酸ポリマーは、エチレン系不飽和炭素に結合した少なくとも1つのフッ素原子を含有する少なくとも1つのエチレン系不飽和化合物から誘導された繰り返し単位も含む。このフルオロオレフィンには2～20個の炭素原子を含む。代表的なフルオロオレフィンとしては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、パーフルオロ-(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)、パーフルオロ-(2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキサラン)、 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_t \text{CF} = \text{CF}_2$ （式中のtは1または2である）、および $\text{R}_f' \text{OCF} = \text{CF}_2$ （式中の R_f' は1～約10個の炭素原子の飽和フルオロアルキル基である）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。一実施形態においては、このモノマーはテトラフルオロエチレンである。

30

【0126】

一実施形態においては、本発明のフッ素化酸ポリマーは、シロキサンスルホン酸を含むペンダント基を有するポリマー主鎖を含む。一実施形態においては、このシロキサンペンダント基は以下の式を有し：



式中：

aは1～bであり；

bは1～3であり；

R^{22} は、独立してアルキル、アリール、およびアリールアルキルからなる群から選択される非加水分解性基であり；

40

R^{23} は、1つまたは複数のエーテル酸素原子によって置換されていてもよい二座アルキレン基であり、但し、 R^{23} は、Siと R_f との間に直線状に配置された少なくとも2つの炭素原子を有し；

R_f は、1つまたは複数エーテル酸素原子によって置換されていてもよいパーフルオロアルキレン(perfluoroalkylene)基である。

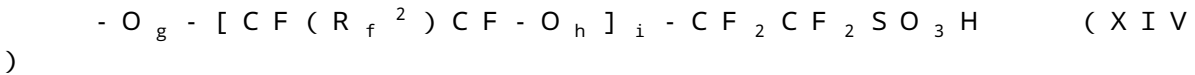
【0127】

一実施形態においては、ペンダントシロキサン基を有する本発明のフッ素化酸ポリマーは、フッ素化主鎖を有する。一実施形態においては、この主鎖は過フッ素化されている。

【0128】

50

一実施形態においては、本発明のフッ素化酸ポリマーは、フッ素化された主鎖および式 (XIV) によって表されるペンダント基を有し、



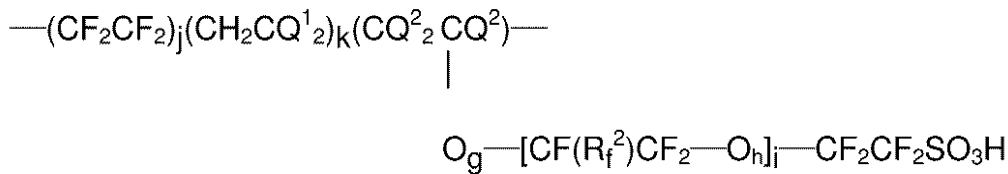
式中、 R_f^2 は、F、または、非置換であるか、1つまたは複数のエーテル酸素原子によって置換されているかのいずれかであり1~10個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であり、 $h = 0$ または1であり、 $i = 0 \sim 3$ であり、 $g = 0$ または1である。

【0129】

一実施形態においては、本発明のフッ素化酸ポリマーは式 (XV) を有し

【0130】

【化18】



(XV)

【0131】

式中、 $j = 0$ 、 $k = 0$ 、および4 ($j + k = 1 \sim 9$) であり、 Q^1 および Q^2 は F または H であり、 R_f^2 は、F、あるいは、非置換であるか、1つまたは複数のエーテル酸素原子によって置換されているかのいずれかであり1~10個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であり、 $h = 0$ または1であり、 $i = 0 \sim 3$ であり、 $g = 0$ または1である。一実施形態においては、 R_f^2 は $-CF_3$ であり、 $g = 1$ 、 $h = 1$ 、および $i = 1$ である。一実施形態においては、ペンダント基が3~10mol%の濃度で存在する。

【0132】

一実施形態においては、 Q^1 は H であり、 $k = 0$ であり、 Q^2 は F であり、これは、コナリー (Connolly) らの米国特許公報 (特許文献 2) の教示により合成することができる。別の好ましい一実施形態においては、 Q^1 は H であり、 Q^2 は H であり、 $g = 0$ であり、 R_f^2 は F であり、 $h = 1$ であり、 $i = 1$ であり、同時継続中の米国特許公報 (特許文献 3) により合成することができる。さらに別の実施形態は、ドライズダール (Drysdale) らの (特許文献 4)、ならびに同時継続中の米国出願のチェ (Choi) らの (特許文献 5)、および米国特許公報 (特許文献 6) における種々の教示により合成することができる。

【0133】

一実施形態においては、本発明のフッ素化酸ポリマーはコロイド形成性ポリマー酸である。本明細書において使用される場合、用語「コロイド形成性」は、水に対して不溶性であり、水性媒体中に分散させた場合にコロイドを形成する材料を意味する。コロイド形成性ポリマー酸は、通常、約10,000~約4,000,000の範囲内の分子量を有する。一実施形態においては、このポリマー酸は約100,000~約2,000,000の分子量を有する。コロイドの粒度は、通常2ナノメートル (nm) ~ 約140 nm の範囲内である。一実施形態においては、このコロイドは2 nm ~ 約30 nm の粒度を有する。酸性プロトンに有するあらゆる完全フッ素化コロイド形成性ポリマー材料を使用することができる。一実施形態においては、コロイド形成性フッ素化ポリマー酸は、カルボン酸基、スルホン酸基、およびスルホンイミド基から選択される酸性基を有する。一実施形態においては、コロイド形成性フッ素化ポリマー酸はポリマー-sルホン酸である。一実施形態においては、コロイド形成性ポリマー-sルホン酸は過フッ素化されている。一実施形態

10

20

30

40

50

においては、コロイド形成性ポリマースルホン酸はパーフルオロアルキレンスルホン酸である。

【0134】

一実施形態においては、本発明のコロイド形成性ポリマー酸は、高フッ素化スルホン酸ポリマー（「FSAポリマー」）である。「高フッ素化」は、ポリマー中のハロゲン原子および水素原子の総数の少なくとも約50%、一実施形態においては少なくとも約75%、別の一実施形態においては少なくとも約90%がフッ素原子であることを意味する。一実施形態においては、このポリマーは過フッ素化されている。用語「スルホネート官能基」は、スルホン酸基またはスルホン酸基の塩のいずれかを意味し、一実施形態においてはアルカリ金属塩またはアンモニウム塩である。この官能基は、式 $-SO_3E^5$ で表され、式中の E^5 は「対イオン」とも呼ばれる陽イオンである。 E^5 は、H、Li、Na、K、または $N(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)$ であってよく、 R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_4 は同じかまたは異なるものであり、一実施形態においては、これらはH、 CH_3 、または C_2H_5 である。別の一実施形態においては、 E^5 はHであり、この場合そのポリマーは「酸形態」にあると言われる。 E^5 は、 Ca^{++} 、および Al^{+++} などのイオンによって表されるような多価であってよい。当業者には明らかなように、一般に M^{x+} と表される多価対イオンの場合、対イオン1つ当たりのスルホネート官能基数が価数「x」と等しくなる。

10

【0135】

一実施形態においては、FSAポリマーは、主鎖に結合した反復する側鎖を有するポリマー主鎖を含み、これらの側鎖は陽イオン交換基を有する。ポリマーには、ホモポリマー、または2つ以上のモノマーのコポリマーが含まれる。通常、コポリマーは、非官能性モノマーと、後にスルホネート官能基を加水分解できるフッ化スルホニル基（ $-SO_2F$ ）などの陽イオン交換基またはその前駆体を有する第2のモノマーとから形成される。たとえば、第1のフッ素化ビニルモノマーと、フッ化スルホニル基（ $-SO_2F$ ）を有する第2のフッ素化ビニルモノマーとのコポリマーを使用することができる。可能性のある第1のモノマーとしては、テトラフルオロエチレン（TFE）、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリジン（vinylidene fluoride）、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、およびそれらの組み合わせが挙げられる。TFEが好ましい第1のモノマーである。

20

30

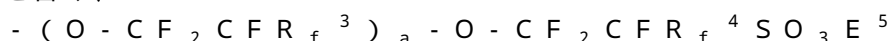
【0136】

別の実施形態においては、可能性のある第2のモノマーとしては、ポリマー中に所望の側鎖を提供することができるスルホネート官能基または前駆体基を有するフッ素化ビニルエーテルが挙げられる。希望するなら、エチレン、プロピレン、および $R-CH=CH_2$ （式中のRは、1~10個の炭素原子の過フッ素化アルキル基である）などの追加のモノマーを、これらのポリマー中に組み込むことができる。これらのポリマーは、本明細書においてランダムコポリマーと呼ばれる種類であってよく、すなわち、コモノマーの相対濃度が可能な限り一定に維持され、それによって、ポリマー鎖に沿ったモノマー単位の分布がそれらの相対濃度および相対反応性に従う重合によって製造されるコポリマーであってよい。重合の過程中にモノマーの相対濃度を変化させることによって製造される不規則性のより低いコポリマーを使用することもできる。（特許文献7）に開示されるものなどの、ブロックコポリマーと呼ばれる種類のポリマーを使用することもできる。

40

【0137】

一実施形態においては、本発明の組成物において使用されるFSAポリマーは、高フッ素化された、一実施形態においては過フッ素化された、炭素主鎖および以下の式で表される側鎖を含み、



式中、 R_f^3 および R_f^4 は独立して、F、Cl、または1~10個の炭素原子を有する過フッ素化アルキル基から選択され、 $a=0, 1$ 、または2であり、 E^5 は、H、Li、Na、K、または $N(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)$ であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 、およ

50

びR4は同じかまたは異なるものであり、一実施形態においてはこれらはH、CH₃、またはC₂H₅である。別の一実施形態においてはE⁵はHである。前述したように、E⁵は多価であってもよい。

【0138】

一実施形態においては、本発明のFSAポリマーとしては、たとえば、米国特許公報（特許文献2）、ならびに米国特許公報（特許文献8）および米国特許公報（特許文献9）に開示されているポリマーが挙げられる。好ましいFSAポリマーの一例は、パーフルオロカーボン主鎖および次式で表される側鎖を含み、



式中、Xは前出の定義の通りである。この種類のFSAポリマーは、米国特許公報（特許文献2）に開示されており、テトラフルオロエチレン（TFE）と、過フッ素化ビニルエーテルのCF₂=CF-O-CF₂CF(CF₃)-O-CF₂CF₂SO₂F（パーフルオロ（3，6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルホニルフルオリド）（PDMOF））との共重合の後、スルホニルフルオリド基の加水分解によってスルホネート基に変換し、必要に応じてイオン交換することによってそれらを所望のイオン形態に変換することによって製造することができる。米国特許公報（特許文献8）および米国特許公報（特許文献9）に開示されている種類のポリマーの一例は、側鎖-O-CF₂CF₂SO₃E⁵を有し、式中のE⁵は前出の定義の通りである。このポリマーは、テトラフルオロエチレン（TFE）と、過フッ素化ビニルエーテルのCF₂=CF-O-CF₂CF₂SO₂F（パーフルオロ（3-オキサ-4-ペンテンスルホニルフルオリド）（POPF））との共重合の後、加水分解し、さらに必要に応じてイオン交換することによって製造することができる。

【0139】

一実施形態においては、本発明の組成物において使用されるFSAポリマーは、通常、約33未満のイオン交換比を有する。本明細書において、「イオン交換比」または「IXR」は、陽イオン交換基に対するポリマー主鎖中の炭素原子数として定義される。約33未満の範囲内であれば、個別の用途に応じて希望通りにIXRを変動させることができる。一実施形態においてはIXRは約3～約33であり、別の一実施形態においては約8～約23である。

【0140】

ポリマーの陽イオン交換能力は、多くの場合当量（EW）で表現される。本明細書の目的では、当量（EW）は、1当量の水酸化ナトリウムを中和するために必要となる、酸形態のポリマーの重量と定義される。ポリマーがパーフルオロカーボン主鎖を有し、側鎖が-O-CF₂-CF(CF₃)-O-CF₂-CF₂-SO₃H（またはその塩）であるスルホネートポリマーの場合、約8～約23のIXRに相当する当量範囲は約750EW～約1500EWとなる。このポリマーのIXRは、式：50IXR+344=EWを使用して当量と関連づけることができる。米国特許公報（特許文献8）および米国特許公報（特許文献9）に開示されているスルホネートポリマー、たとえば側鎖-O-CF₂CF₂SO₃H（またはその塩）を有するポリマーに対して同じIXR範囲が使用されると、陽イオン交換基を有するモノマー単位の分子量が低いため、その当量はある程度低くなる。約8～約23の好ましいIXR範囲の場合、その対応する当量範囲は約575EW～約1325EWとなる。このポリマーのIXRは、式：50IXR+178=EWを使用して当量と関連づけることができる。

【0141】

FSAポリマーは、コロイド水性分散体として調製することができる。これらは、他の媒体中の分散体の形態であってもよく、そのような媒体の例としては、アルコール、テトラヒドロフランなどの水溶性エーテル、水溶性エーテルの混合物、およびそれらの組み合わせなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。この分散体を製造する際、ポリマーは酸形態で使用することができる。米国特許公報（特許文献10）、米国特許公報（特許文献11）、および（特許文献12）には、水性アルコール性分散体の製造方法

が開示されている。分散体を製造した後、濃度と分散させる液体の組成とを、当技術分野において周知の方法によって調整することができる。

【0142】

FSAポリマーを含むコロイド形成性ポリマー酸の水性分散体は、典型的には、安定なコロイドが形成されるのであれば、可能な限り小さい粒度、および可能な限り小さいEWを有する。

【0143】

FSAポリマーの水性分散体は、ナフィオン(Nafion)(登録商標)分散体として、本願特許出願人より市販されている。

【0144】

本明細書において前述したポリマーの一部は、非酸形態、たとえば、塩、エステル、またはフッ化スルホンとして形成することができる。後述するように、これらは、導電性組成物を調製するために酸形態に変換される。

【0145】

(c. フッ素化酸ポリマーを有する導電性ポリマー組成物の調製)

本発明の導電性ポリマー組成物は、(i)フッ素化酸ポリマーの存在下で前駆体モノマーを重合させることによって；または(ii)本質的に導電性のコポリマーを形成し、それをフッ素化酸ポリマーと混合することによって調製される。

【0146】

(i)フッ素化酸ポリマーの存在下での前駆体モノマーの重合)

一実施形態においては、本発明の導電性ポリマー組成物は、フッ素化酸ポリマーの存在下での前駆体モノマーの酸化重合によって形成される。一実施形態においては、前駆体モノマーは、2つ以上の導電性前駆体モノマーを含む。一実施形態においては、これらのモノマーは、構造A-B-Cを有する中間前駆体モノマーを含み、式中、AおよびCは、同じかまたは異なっているがよい導電性前駆体モノマーを表しており、Bは、非導電性前駆体モノマーを表している。一実施形態においては、この中間前駆体モノマーは、1つまたは複数の導電性前駆体モノマーとともに重合される。

【0147】

一実施形態においては、上記の酸化重合は均一水溶液中で行われる。別の一実施形態においては、別の一実施形態においては、酸化重合は、水と有機溶剤とのエマルジョン中で行われる。一般に、酸化剤および/または触媒の適切な溶解性を得るために、ある程度の水が存在する。過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの酸化剤を使用することができる。塩化第二鉄、または硫酸第二鉄などの触媒も存在することができる。結果として得られる重合生成物は、フッ素化酸ポリマーと会合した導電性ポリマーの溶液、分散体、またはエマルジョンとなる。一実施形態においては、本来導電性ポリマーが正に帯電しており、フッ素化酸ポリマー陰イオンによって電荷のバランスがとられる。

【0148】

一実施形態においては、本発明の導電性ポリマー組成物の水性分散体の製造方法は、前駆体モノマーと酸化剤との少なくとも一方が加えられるときに少なくとも一部のフッ素化酸ポリマーが存在するのであれば任意の順序で、水と、前駆体モノマーと、少なくとも1つのフッ素化酸ポリマーと、酸化剤とを混合することによって反応混合物を形成するステップを含む。

【0149】

一実施形態においては、本発明の導電性ポリマー組成物の製造方法は：

- (a) フッ素化酸ポリマーの水溶液または分散体を提供するステップと；
- (b) ステップ(a)の溶液または分散体に酸化剤を加えるステップと；
- (c) ステップ(b)の混合物に前駆体モノマーを加えるステップとを含む。

【0150】

別の一実施形態においては、酸化剤を加える前に、フッ素化酸ポリマーの水溶液または分散体に前駆体モノマーが加えられる。これに続いて、酸化剤を加える前述のステップ(

10

20

30

40

50

b)が行われる。

【0151】

別の一実施形態においては、通常、約0.5重量%～約4.0重量%の範囲内の全前駆体モノマーの濃度で、水と前駆体モノマーとの混合物が形成される。この前駆体モノマー混合物がフッ素化酸ポリマーの水溶液または分散体に加えられ、酸化剤を加える前述のステップ(b)が行われる。

【0152】

別の一実施形態においては、上記水性重合混合物は、硫酸第二鉄、塩化第二鉄などの重合触媒を含むことができる。この触媒は、最終ステップの前に加えられる。別の一実施形態においては、触媒は酸化剤とともに加えられる。

10

【0153】

一実施形態においては、重合は、水に対して混和性である共分散液体(c o - d i s p e r s i n g l i q u i d)の存在下で行われる。好適な共分散液体の例としては、エーテル、アルコール、アルコールエーテル、環状エーテル、ケトン、ニトリル、スルホキシド、アミド、およびそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されるものではない。一実施形態においては、共分散液体はアルコールである。一実施形態においては、共分散液体は、n-プロパノール、イソプロパノール、t-ブタノール、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、およびそれらの混合物から選択される有機溶剤である。一般に、共分散液体の量は約60体積%未満とすべきである。一実施形態においては、共分散液体の量は約30体積%未満である。一実施形態においては、共分散液体の量は5～50体積%の間である。重合中に共分散液体を使用することによって、粒度が顕著に減少し、分散体の濾過性が改善される。さらに、この方法によって得られた緩衝材料は、粘度の増加が見られ、これらの分散体から作製された膜は高品質となる。

20

【0154】

共分散液体は、本発明の方法の任意の時点で反応混合物に加えることができる。

【0155】

一実施形態においては、重合は、ブレンステッド酸である共酸(c o - a c i d)の存在下で行われる。この酸は、HCl、硫酸などの無機酸、あるいは酢酸またはp-トルエンスルホン酸などの有機酸であってよい。あるいは、この酸は、ポリ(スチレンスルホン酸)、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸などの水溶性ポリマー酸、または前述の第2のフッ素化酸ポリマーであってよい。複数の酸の組み合わせを使用することもできる。

30

【0156】

共酸は、最後に加えられる酸化剤または前駆体モノマーのいずれかが加えられる前の、本発明の方法の任意の時点で反応混合物に加えることができる。一実施形態においては、共酸が加えられた後で、前駆体モノマーとフッ素化酸ポリマーとの両方が加えられ、最後に酸化剤が加えられる。一実施形態においては、共酸が加えられた後で、前駆体モノマーが加えられ、続いてフッ素化酸ポリマーが加えられ、最後に酸化剤が加えられる。

40

【0157】

一実施形態においては、重合は、共分散液体と共酸との両方の存在下で行われる。

【0158】

一実施形態においては、最初に、水と、アルコール共分散剤と、無機共酸との混合物を反応容器に投入する。これに、前駆体モノマー、フッ素化酸ポリマーの水溶液または分散体、および酸化剤をこの順序で加える。混合物を不安定化する可能性のある高イオン濃度局所領域の形成を防止するため、酸化剤はゆっくり滴下する。この混合物を攪拌し、次に、制御された温度において反応を進行させる。重合が完了してから、反応混合物を強酸陽イオン樹脂で処理し、攪拌し、濾過し、続いて、塩基性陰イオン交換樹脂で処理し、攪拌し、濾過する。前述したように、別の添加順序を使用することもできる。

【0159】

50

本発明の導電性ポリマー組成物の製造方法において、酸化剤の全前駆体モノマーに対するモル比は、一般に0.1~2.0の範囲内であり、一実施形態においては0.4~1.5である。フッ素化酸ポリマーの全前駆体モノマーに対するモル比は、一般に0.2~5の範囲内である。一実施形態においては、この比は1~4の範囲内である。全体の固形分は、一般に、重量パーセントの単位で、約1.0%~10%の範囲内であり、一実施形態においては約2%~4.5%の範囲内である。反応温度は、一般に約40~50の範囲内であり、一実施形態においては約20~35の範囲内である。場合により使用される共酸の前駆体モノマーに対するモル比は約0.05~4である。酸化剤の添加時間は粒度および粘度に影響を与える。したがって、添加速度を遅くすることによって粒度を減少させることができる。同時に、添加速度を遅くすることによって粘度は増加する。反応時間は、一般に約1~約30時間の範囲内である。

10

【0160】

((i i) 本質的に導電性のポリマーとフッ素化酸ポリマーとの混合)

一実施形態においては、本質的に導電性のポリマーが、フッ素化酸ポリマーとは別に形成される。一実施形態においては、これらのポリマーは、対応するモノマーを水溶液中で酸化重合させることによって調製される。一実施形態においては、酸化重合は水溶性酸の存在下で行われる。一実施形態においては、この酸は、水溶性非フッ素化ポリマー酸である。一実施形態においては、この酸は、非フッ素化ポリマースルホン酸である。この酸の一部の非限定的な例は、ポリ(スチレンスルホン酸)(「PSSA」)、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸)(「PAAmpSA」)、およびそれらの混合物である。酸化重合によって、正電荷を有するコポリマーが得られる場合、その酸の陰イオンが導電性ポリマーの対イオンとなる。この酸化重合は、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、およびそれらの混合物などの酸化剤を使用して行われる。

20

【0161】

本発明の導電性ポリマー組成物は、本質的に導電性のポリマーをフッ素化酸ポリマーとブレンドすることによって調製される。これは、本質的に導電性のポリマーの水性分散体を、ポリマー酸の分散体または溶液に加えることによって行うことができる。一実施形態においては、この組成物は、成分を確実に混合するために、超音波処理またはマイクロ流動化を使用してさらに処理される。

【0162】

一実施形態においては、本質的に導電性のポリマーおよびフッ素化酸ポリマーの一方または両方が、固体の形態で分離される。この固体材料は、水中、あるいは他の成分の水溶液または分散体の中に再分散させることができる。たとえば、本質的に導電性のポリマーの固体を、フッ素化酸ポリマー水溶液または分散体の中に分散させることができる。

30

【0163】

((i i i) pH調整)

合成された時点では、本発明の導電性コポリマー組成物の水性分散体は、一般に非常に低いpHを有する。一実施形態においては、デバイスの性質に悪影響を与えずに、pHをより高い値に調整される。一実施形態においては、分散体のpHは約1.5~約4に調整される。一実施形態においては、pHは3~4の間に調整される。pHは、イオン交換、または塩基性水溶液を使用した滴定などの周知の技術を使用して調整できることが分かっている。

40

【0164】

一実施形態においては、重合反応の完了後、分解した化学種、副反応生成物、および未反応モノマーを除去するため、およびpHを調整するために、好適な条件下で、合成された状態の水性分散体を、少なくとも1つのイオン交換樹脂と接触させることによって、所望のpHを有する安定な水性分散体が生成される。一実施形態においては、合成された状態の水性分散体を、第1のイオン交換樹脂および第2のイオン交換樹脂と任意の順序で接触させる。合成された状態の水性分散体は、第1および第2のイオン交換樹脂の両方で同時に処理することもできるし、一方で処理した後に続いて他方で処理することもできる。

50

【 0 1 6 5 】

イオン交換は、流体媒体（水性分散体など）中のイオンが、流体媒体に対して不溶性である固定された固体粒子に結合した類似の荷電イオンと交換される可逆的な化学反応である。本明細書においては、あらゆるこのような物質を意味するために用語「イオン交換樹脂」が使用される。イオン交換基が結合するポリマー支持体が架橋性を有するため、この樹脂は不溶性となる。イオン交換樹脂は、陽イオン交換体または陰イオン交換体に分類される。陽イオン交換体は、交換に利用可能な正に帯電した可動イオンを有し、典型的には、プロトンまたはナトリウムイオンなどの金属イオンを有する。陰イオン交換体は、負に帯電した交換可能なイオンを有し、典型的には水酸化物イオンを有する。

【 0 1 6 6 】

一実施形態においては、第1のイオン交換樹脂は、プロトンイオンまたは金属イオンの形態、典型的にはナトリウムイオンの形態であってよい陽イオン酸交換樹脂である。第2のイオン交換樹脂は塩基性陰イオン交換樹脂である。プロトン交換樹脂などの酸性陽イオン交換樹脂と、塩基性陰イオン交換樹脂との両方が、本明細書に記載の方法の実施において使用が考慮されている。一実施形態においては、酸性陽イオン交換樹脂は、スルホン酸陽イオン交換樹脂などの無機酸陽イオン交換樹脂である。本明細書に記載の方法の実施において使用が考慮されるスルホン酸陽イオン交換樹脂としては、たとえば、スルホン化スチレン-ジビニルベンゼンコポリマー、スルホン化架橋スチレンポリマー、フェノール-ホルムアルデヒド-スルホン酸樹脂、ベンゼン-ホルムアルデヒド-スルホン酸樹脂、およびそれらの混合物が挙げられる。別の一実施形態においては、酸性陽イオン交換樹脂は、カルボン酸、アクリル、またはリンの陽イオン交換樹脂などの有機酸陽イオン交換樹脂である。さらに、異なる陽イオン交換樹脂の混合物を使用することができる。

【 0 1 6 7 】

別の一実施形態においては、塩基性陰イオン交換樹脂は、第3級アミン陰イオン交換樹脂である。本明細書に記載の方法の実施において使用が考慮される第3級アミン陰イオン交換樹脂としては、たとえば、第3級アミノ化スチレン-ジビニルベンゼンコポリマー、第3級アミノ化架橋スチレンポリマー、第3級アミノ化フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、第3級アミノ化ベンゼン-ホルムアルデヒド樹脂、およびそれらの混合物が挙げられる。さらに別の一実施形態においては、塩基性陰イオン交換樹脂は、第4級アミン陰イオン交換樹脂、あるいはこれらおよびその他の交換樹脂の混合物である。

【 0 1 6 8 】

第1および第2のイオン交換樹脂は、合成された状態の水性分散体に、同時または連続のいずれかで接触させることができる。たとえば、一実施形態においては、両方の樹脂は、合成された状態の導電性コポリマーの水性分散体に同時に加えられ、少なくとも約1時間、たとえば約2時間～約20時間の間、分散体との接触を維持する。次に、濾過することによって、イオン交換樹脂を分散体から除去することができる。フィルターのサイズは、比較的大きなイオン交換樹脂粒子が除去され、より小さな分散粒子は通過するように選択される。理論によって束縛しようとするものではないが、イオン交換樹脂は、重合を停止させ、さらに、イオン性および非イオン性の不純物、ならびに大部分の未反応モノマーを合成された状態の水性分散体から効率的に除去すると考えられている。さらに塩基性の陰イオン交換樹脂および/または酸性の陽イオン交換樹脂は、酸性部位をより塩基性にするため、結果として分散体のpHが増加する。一般に、導電性コポリマー組成物1グラム当たり、約1～5グラムのイオン交換樹脂が使用される。多くの場合、塩基性イオン交換樹脂を使用することでpHを所望の値に調整することができる。場合によっては、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウムなどの溶液などの塩基性水溶液を使用して、pHをさらに調整することができる。

【 0 1 6 9 】

(4 . 正孔輸送層)

あらゆる正孔輸送材料を正孔輸送層に使用することができる。一実施形態においては、この正孔輸送材料は、減圧レベルに対して、4.2 eV以下の光学バンドギャップ、およ

10

20

30

40

50

び6.2 eV以下のHOMOレベルを有する。

【0170】

一実施形態においては、本発明の正孔輸送材料は少なくとも1つのポリマーを含む。正孔輸送ポリマーの例としては、正孔輸送基を有するポリマーが挙げられる。このような正孔輸送基としては、カルバゾール、トリアリールアミン、トリアリールメタン、フルオレン、およびそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0171】

一実施形態においては、正孔輸送材料は、架橋性のオリゴマー材料またはポリマー材料である。ある実施形態においては、架橋性材料を使用して正孔輸送層を形成し、次に架橋させてより強靱な層を形成することができる。架橋性基は当技術分野において周知である。架橋は、UVおよび熱放射などのあらゆる種類の放射線に曝露することによって行うことができる。一実施形態においては、正孔輸送材料は、フルオレン-トリアリールアミンの架橋性ポリマーである。

【0172】

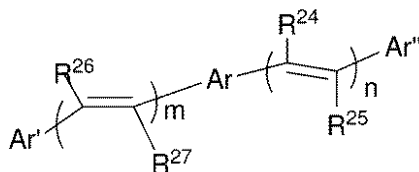
一実施形態においては、正孔輸送層は、非ポリマー正孔輸送材料を含む。正孔輸送分子の例としては：4,4',4''-トリス(N,N-ジフェニル-アミノ)-トリフェニルアミン(TDATA)；4,4',4''-トリス(N-3-メチルフェニル-N-フェニル-アミノ)-トリフェニルアミン(MTDATA)；N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(TPD)；1,1'-ビス[(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン(TAPC)；N,N'-ビス(4-メチルフェニル)-N,N'-ビス(4-エチルフェニル)-[1,1'-(3,3'-ジメチル)ビフェニル]-4,4'-ジアミン(ETPD)；テトラキス-(3-メチルフェニル)-N,N,N',N'-2,5-フェニレンジアミン(PDA)；-フェニル-4-N,N-ジフェニルアミノスチレン(TPS)；p-(ジエチルアミノ)-ベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン(DEH)；トリフェニルアミン(TPA)；ビス[4-(N,N-ジエチルアミノ)-2-メチルフェニル](4-メチルフェニル)メタン(MPMP)；1-フェニル-3-[p-(ジエチルアミノ)スチリル]-5-[p-(ジエチルアミノ)フェニル]ピラゾリン(PPRまたはDEASP)；1,2-trans-ビス(9H-カルバゾール-9-イル)シクロブタン(DCZB)；N,N,N',N'-テトラキス(4-メチルフェニル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(TTB)；N,N'-ビス(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ビス-(フェニル)ベンジジン(-NPB)；および銅フタロシアニンなどのポルフィリン系化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0173】

一実施形態においては、正孔輸送層は式XVIを有する材料を含み：

【0174】

【化19】



式 XVI

【0175】

上式中

Arはアリーレン基であり；

Ar'およびAr''は独立にアリーール基から選択され；

10

20

30

40

50

$R^{24} \sim R^{27}$ は独立に、水素、アルキル、アリール、ハロゲン、ヒドロキシル、アリーロキシ、アルコキシ、アルケニル、アルキニ (alkyny)、アミノ、アルキルチオ、ホスフィノ、シリル、 $-COR$ 、 $-COOR$ 、 $-PO_3R_2$ 、 $-OPO_3R_2$ 、および CN からなる群から選択され；

R は、水素、アルキル、アリール、アルケニル、アルキニル、およびアミノからなる群から選択され；

m および n は、それぞれ独立に $0 \sim 5$ の値を有する整数であり、 $m + n = 0$ である。

【0176】

式 XVI の一実施形態においては、 Ar は、直線状に配列した 2 つ以上のオルト縮合ベンゼン環を有するアリーレン基である。

【0177】

(5. エレクトロルミネッセンス材料)

所望の色を発する限りはあらゆるエレクトロルミネッセンス (「EL」) 材料を使用することができる。ある実施形態においては、所望の色は赤色、緑色、および青色から選択される。エレクトロルミネッセンス材料としては、小分子有機蛍光化合物、蛍光性およびリン光性の金属錯体、共役ポリマー、およびそれらの混合物が挙げられる。蛍光化合物の例としては、ピレン、ペリレン、ルブレン、クマリン、それらの誘導体、およびそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。金属錯体の例としては、トリス (8-ヒドロキシキノラト) アルミニウム (Alq3) などの金属キレート化オキシノイド化合物；ペトロフ (Petrov) らの米国特許公報 (特許文献 13)、ならびに (特許文献 14) および (特許文献 15) に開示されるような、フェニルピリジン配位子、フェニルキノリン配位子、またはフェニルピリミジン配位子を有するイリジウムの錯体などのシクロメタレート化イリジウムおよび白金エレクトロルミネッセンス化合物、ならびに、たとえば (特許文献 16)、(特許文献 17)、および (特許文献 18) に記載されるような有機金属錯体、ならびにそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。電荷輸送ホスト材料と金属錯体とを含むエレクトロルミネッセンス発光層が、トンプソン (Thompson) らの米国特許公報 (特許文献 19)、ならびにバローズ (Barrows) およびトンプソン (Thompson) の (特許文献 20)、および (特許文献 21) に記載されている。共役ポリマーの例としては、ポリ (フェニレンビニレン)、ポリフルオレン、ポリ (スピロビフルオレン)、ポリチオフエン、ポリ (p-フェニレン)、それらのコポリマー、およびそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0178】

ある実施形態においては、EL 材料はホスト材料とともに存在する。ある実施形態においては、このホストは、電荷キャリア材料である。ある EL/ホスト系では、EL 材料は小分子またはポリマーであってよく、ホストも独立に小分子またはポリマーであってよい。

【0179】

ある実施形態においては、EL 材料は、イリジウムのシクロメタレート化錯体である。ある実施形態においては、この錯体は、フェニルピリジン類、フェニルキノリン類、およびフェニルイソキノリン類から選択される 2 つの配位子と、 η^5 -ジエノレートを有する第 3 の配位子とを有する。これらの配位子は、非置換であってもよいし、F、D、アルキル、CN、またはアリーレン基で置換されていてもよい。

【0180】

ある実施形態においては、EL 材料は、ポリ (フェニレンビニレン)、ポリフルオレン、およびポリスピロビフルオレンからなる群から選択されるポリマーである。

【0181】

ある実施形態においては、EL 材料は、非ポリマー性のスピロビフルオレン化合物およびフルオランテン化合物からなる群から選択される。

【0182】

10

20

30

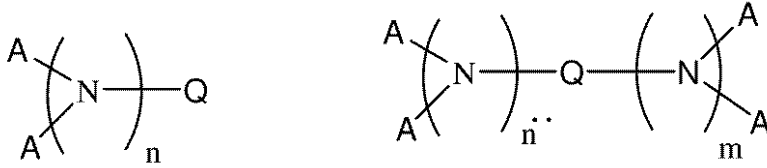
40

50

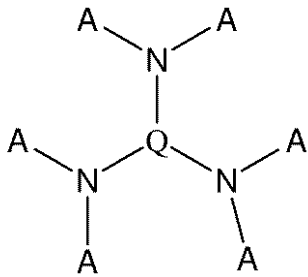
ある実施形態においては、E L材料はアリールアミン基を有する化合物である。一実施形態においては、E L材料は以下の式から選択され：

【0183】

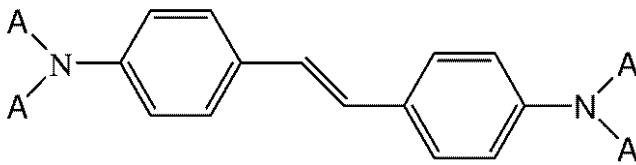
【化20】



10



20



【0184】

上式中：

Aは、それぞれ同じかまたは異なり、3～60個の炭素原子を有する芳香族基であり；

Qは、単結合、または3～60個の炭素原子を有する芳香族基であり；

nおよびmは独立に1～6の整数である。

【0185】

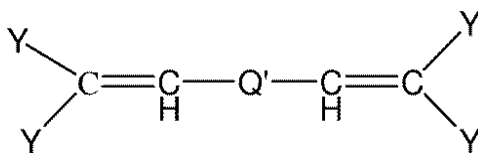
上記式の一実施形態においては、各式中のAおよびQの少なくとも1つが少なくとも3つの縮合環を有する。一実施形態においては、mおよびnが1である。一実施形態においては、Qはスチリル基またはスチリルフェニル基である。

【0186】

一実施形態においては、E L材料は以下の式を有し：

【0187】

【化21】



【0188】

上式中：

50

Yは、それぞれ同じかまたは異なり、3～60個の炭素原子を有する芳香族基であり；
Q'は、芳香族基、二価のトリフェニルアミン残基、または単結合である。

【0189】

一実施形態においては、ホストは、ビス縮合環状芳香族化合物である。

【0190】

一実施形態においては、ホストは、アントラセン誘導体化合物である。一実施形態においてはこの化合物は以下の式を有し：



上式中：

A_nはアントラセン部分であり；

Lは二価の連結基である。

10

【0191】

この式の一実施形態においては、Lは、単結合、-O-、-S-、-N(R)-、または芳香族基である。一実施形態においては、A_nは、モノ-またはジフェニルアントリル部分である。

【0192】

一実施形態においては、ホストは以下の式を有し：



上式中：

A_nはアントラセン部分であり；

Aは芳香族基である。

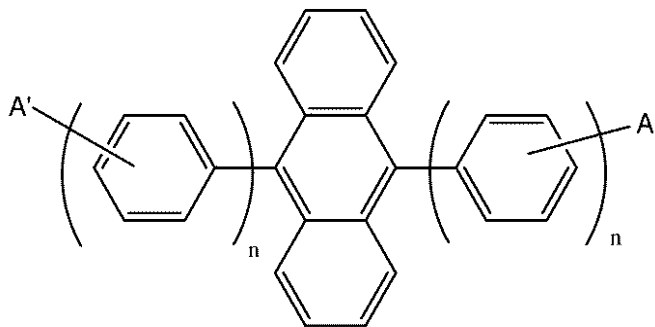
20

【0193】

一実施形態においては、ホストは以下の式を有し：

【0194】

【化22】



30

【0195】

上式中：

A'は、それぞれ同じかまたは異なり、芳香族基またはアルケニル基であり；

nは、それぞれ同じかまたは異なり、1～3の整数である。

【0196】

一実施形態においては、青色および緑色のEL材料は小分子である。一実施形態においては、青色および緑色のエレクトロルミネッセンス材料はホスト材料とともに使用される。一実施形態においては、ホスト材料はポリマーである。ポリマーホスト材料の例としては、ポリ(フェニレンビニレン)、ポリフルオレン、ポリ(スピロフルオレン)が挙げられる。一実施形態においては、ホスト材料は小分子である。本明細書において使用される場合、用語「小分子」は、繰り返しモノマー単位を有さず、5000未満の分子量を有する材料を意味する。

40

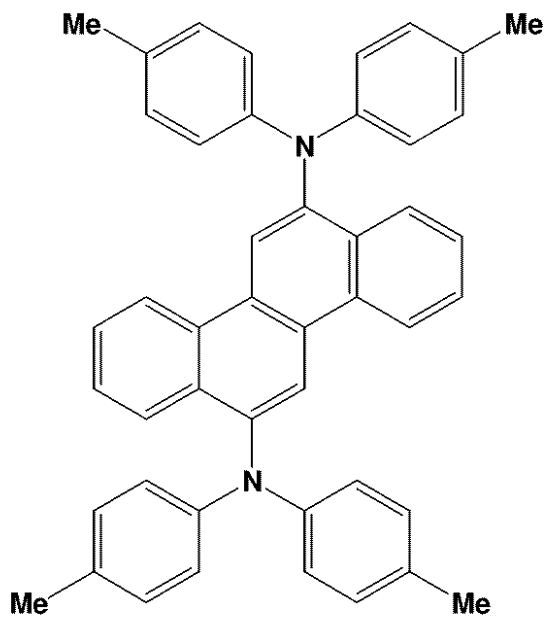
【0197】

小分子青色EL材料の一部の具体例は以下の通りである：

【0198】

50

【化 2 3】

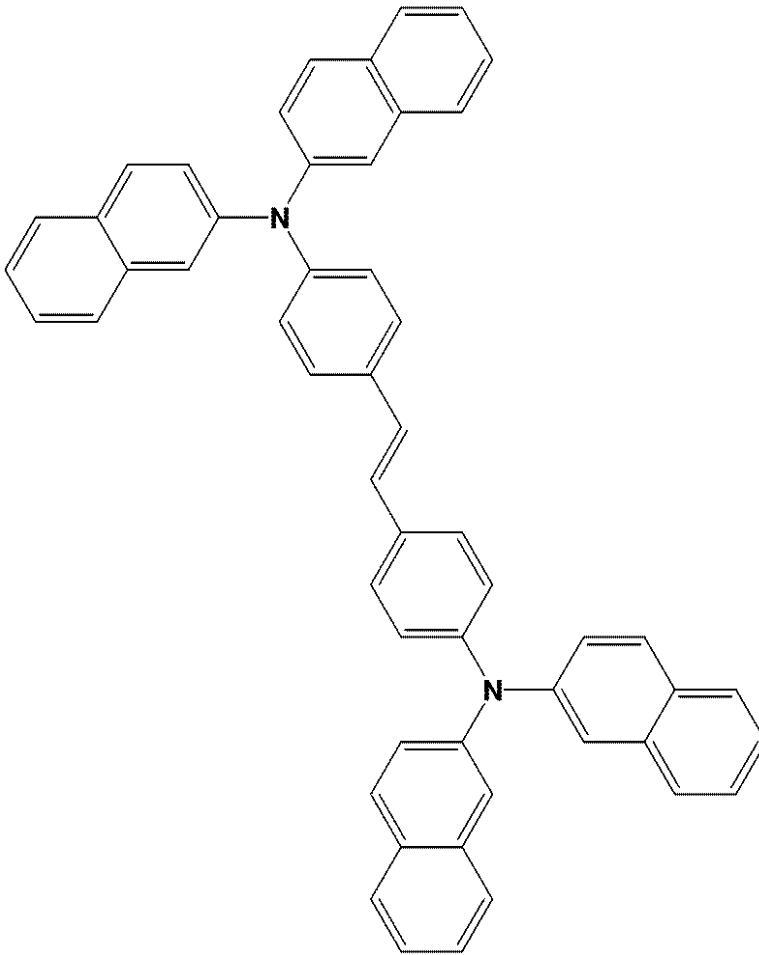


10

20

【 0 1 9 9 】

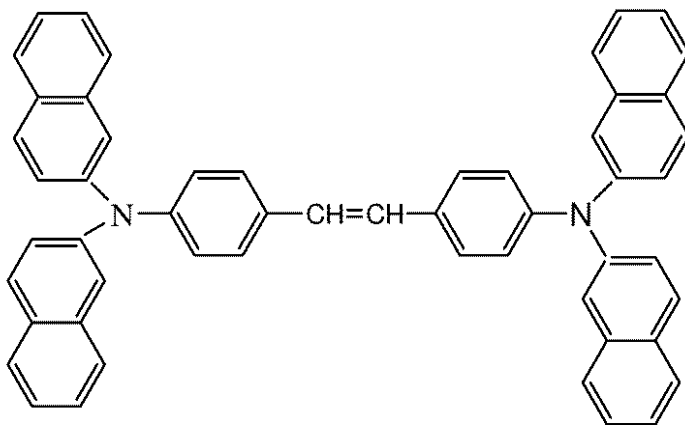
【化 2 4】



10

20

30



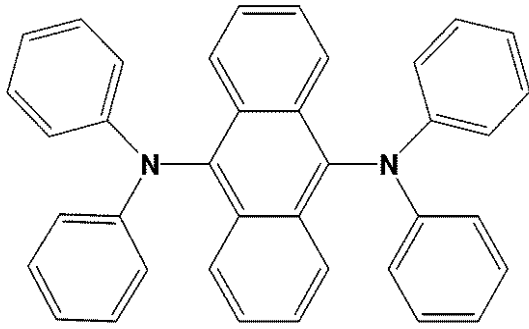
40

【 0 2 0 0】

小分子緑色 E L 材料の一例は以下の通りである：

【 0 2 0 1】

【化 2 5】



10

【 0 2 0 2】

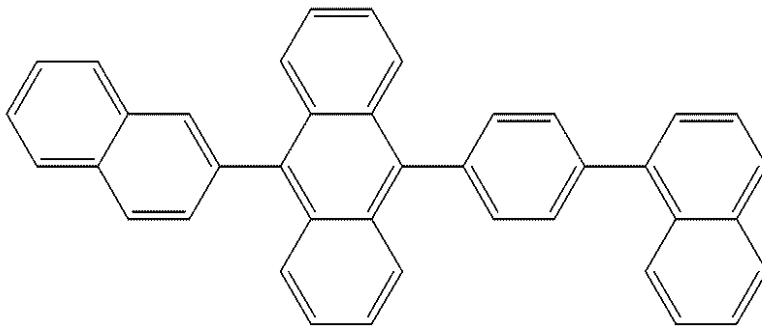
この緑色 E L 化合物は、1つまたは複数のメチル置換基を有することもできる。

【 0 2 0 3】

小分子ホスト材料の一部の例は以下の通りである：

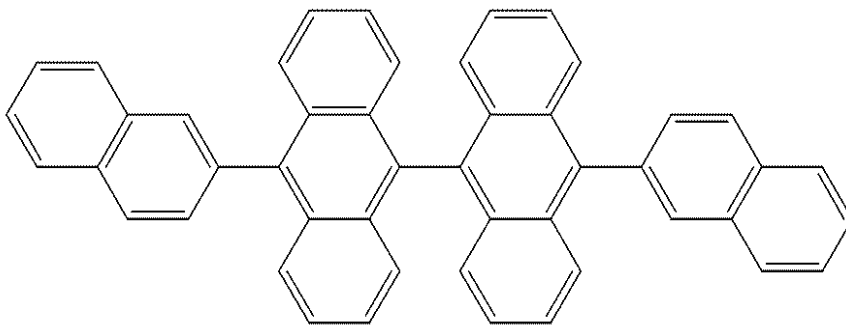
【 0 2 0 4】

【化 2 6】



20

30



40

【 0 2 0 5】

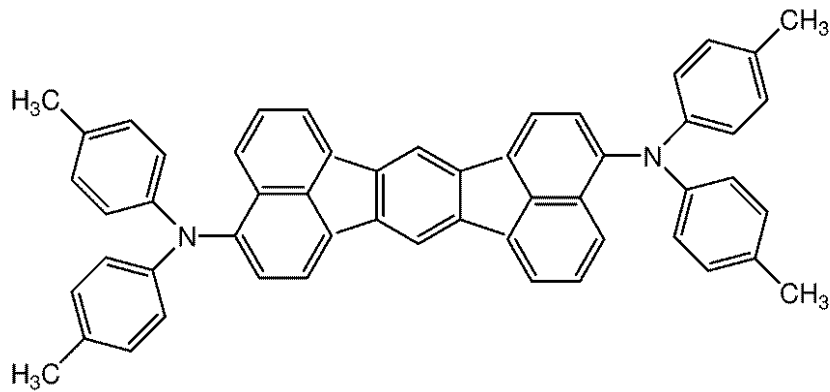
ある実施形態においては、赤色 E L 材料はポリマーである。ポリマー赤色 E L 材料の例としては、置換ポリフルオレンおよびポリ(フェニレンビニレン)が挙げられる。

【 0 2 0 6】

ある実施形態においては、赤色 E L 材料は小分子材料である。赤色小分子材料の一例は以下の通りである：

【 0 2 0 7】

【化 2 7】



10

【 0 2 0 8】

ある実施形態においては、赤色 E L 材料は有機金属錯体である。ある実施形態においては、赤色 E L 材料は、シクロメタレート化イリジウム錯体である。ある実施形態においては、この錯体は、フェニルピリジン類、フェニルキノリン類、フェニルイソキノリン類、チエニルピリジン類、チエニルキノリン類、チエニルイソキノリン類、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される 2 つのシクロメタレート配位子を有する。これらの配位子は置換されていてもよい。一実施形態においては、置換基は、D、F、CN、アルキル基、アルコキシ基、トリアルキルシリル基、トリアリールシリル基、およびアリール基から選択される。

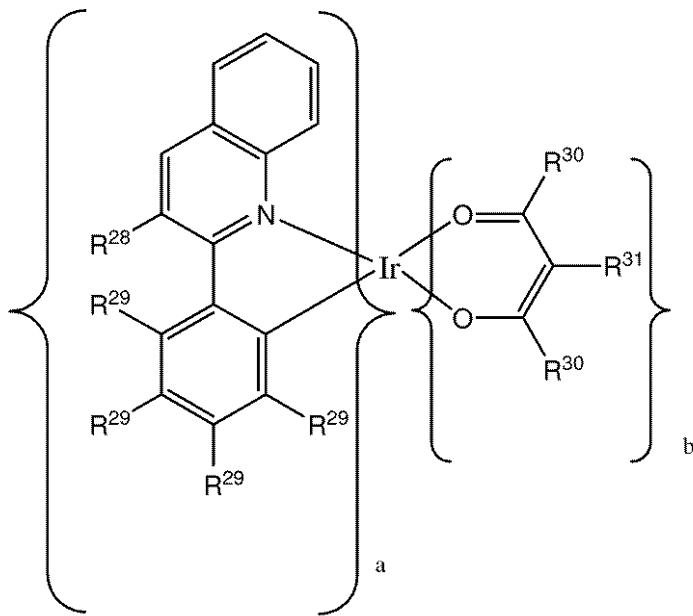
20

【 0 2 0 9】

一実施形態においては、赤色 E L 材料は以下の式の中の 1 つを有する：

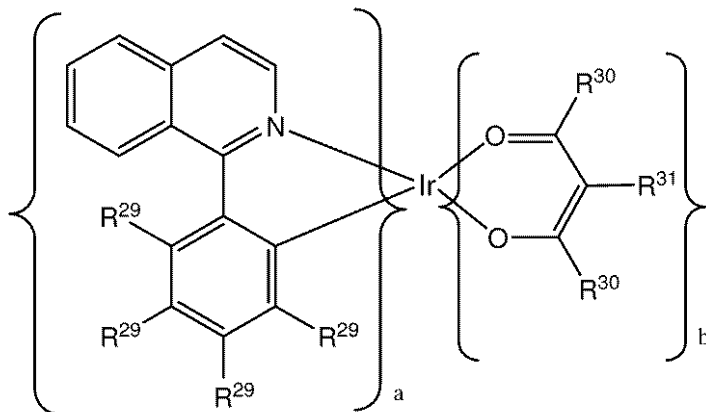
【 0 2 1 0】

【化28】



10

20



30

【0211】

上式中：

aは1、2、または3であり；

bは0、1、または2であり；

a + bの合計は3であり；

R²⁸は、H、F、またはアルキルであり；

R²⁹は、それぞれ同じかまたは異なり、H、D、F、アルキル、アルコキシル、トリ
アルキルシリル、トリアリールシリル (triarylsilyl)、およびアリールからな
る群から選択され；

40

R³⁰は、それぞれ同じかまたは異なり、アルキルまたはアリールであり；R³¹は、Hまたはアルキルである。

【0212】

一実施形態においては、R²⁸およびR²⁹の少なくとも1つはHではない。一実施形
態においてはaは2でありbは1である。

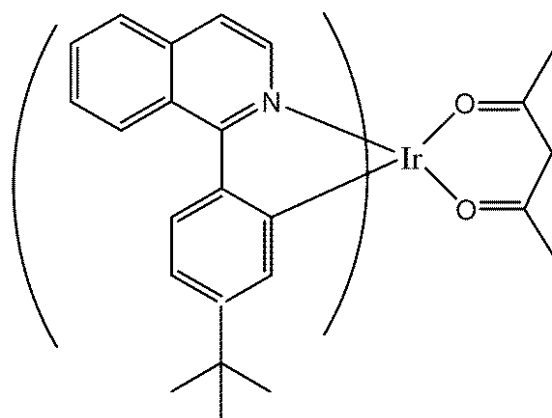
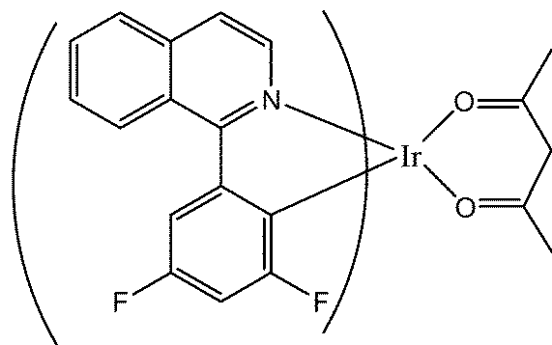
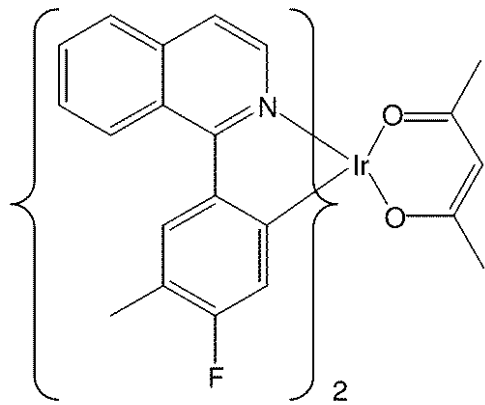
【0213】

赤色発光体の一部の具体例は以下の通りである：

【0214】

50

【化 2 9】



【 0 2 1 5 】

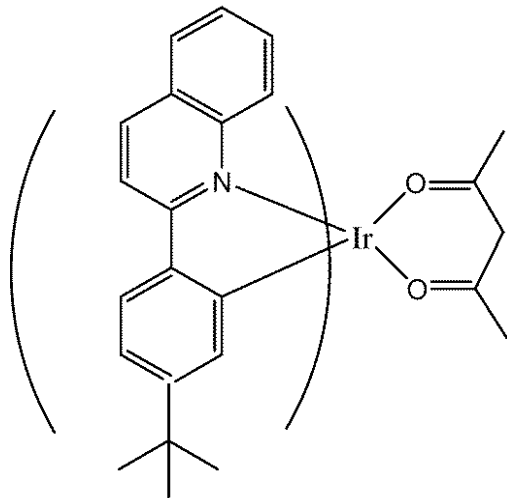
10

20

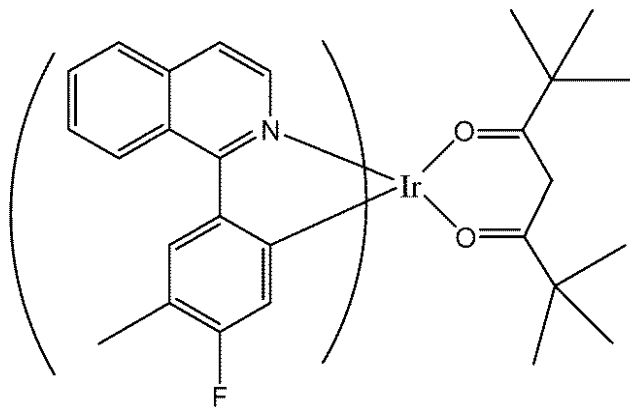
30

40

【化 3 0】



10



20

【 0 2 1 6】

(6 . 他 の 層)

本発明のデバイスの他の層は、そのような層において有用となることが知られているあらゆる材料でできていてよい。本発明のデバイスは、アノード層 2 1 0 またはカソード層 2 6 0 に隣接することができる支持体または基体（図示せず）を含むことができる。最も頻繁には、支持体はアノード層 2 1 0 に隣接している。支持体は、可撓性でも剛性でもよいし、有機でも無機でもよい。一般に、ガラスまたは可撓性有機フィルムが支持体として使用される。アノード層 2 1 0 は、カソード層 1 6 0 よりも正孔の注入が効率的である電極である。アノードは、金属、合金、金属酸化物、または混合酸化物を含有する材料を含むことができる。好適な材料としては、2 族元素（すなわち、B e、M g、C a、S r、B a、R a）の混合酸化物、1 1 族元素、4 族、5 族、および 6 族の元素、な

らびに 8 ~ 1 0 族の遷移元素が挙げられる。アノード層 2 1 0 を光透過性にするためには、インジウム・スズ酸化物などの 1 2 族、1 3 族、および 1 4 族の元素の混合酸化物を使用することができる。本明細書において使用される場合、語句「混合酸化物」は、2 族元素、あるいは 1 2 族、1 3 族、または 1 4 族の元素から選択される 2 つ以上の異なる陽イオンを有する酸化物を意味する。アノード層 2 1 0 の材料の一部の非限定的な具体例としては、インジウム・スズ酸化物（「ITO」）、アルミニウム・スズ酸化物、金、銀、銅、およびニッケルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。アノードは、ポリアニリン、ポリチオフェン、またはポリピロールなどの有機材料を含むこともできる。

30

40

【 0 2 1 7】

アノード層 2 1 0 は、化学蒸着法または物理蒸着法、あるいはスピンキャスト法によっ

50

て形成することができる。化学蒸着は、プラズマ化学蒸着（「PECVD」）または金属有機化学蒸着（「MOCVD」）として行うことができる。物理蒸着としては、イオンビームスパッタリングなどのスパッタリング、ならびにeビーム蒸発、および抵抗蒸発のあらゆる形態を挙げることができる。物理蒸着の具体的な形態としては、高周波マグネトロンスパッタリング、および誘導結合プラズマ物理蒸着（「IMP-PVD」）が挙げられる。これらの堆積技術は、半導体製造分野においては周知である。

【0218】

通常、アノード層210は、リソグラフィ作業中にパターン化される。このパターンは、希望に応じて変更することができる。これらの層は、第1の電気接触層材料を適用する前に、第1の可撓性複合バリア構造上にパターン化されたマスクまたはレジストを配置することなどによってパターンを形成することができる。あるいは、これらの層は、全体の層として適用することができ（ブランケット堆積とも呼ばれる）、続いて、たとえば、パターン化されたレジスト層と湿式化学エッチングまたはドライエッチング技術とを使用してパターン化することができる。当技術分野において周知の他のパターン化の方法を使用することもできる。電子デバイスがアレイ内に配置される場合、典型的にはアノード層210は、実質的に同方向に延在する長さを有する実質的に平行なストリップに成形される。

10

【0219】

一実施形態においては、正孔注入層220と正孔輸送層230との間、または正孔輸送層230とEL層240との間にプライマー層（図示せず）が存在する。プライマー層は、次の層の溶液堆積を促進する。一実施形態においては、プライマー層は、正孔注入層上への堆積を促進する。プライマー層は、正孔注入層の表面エネルギーよりも高い表面エネルギーを有する。プライマー層によって、正孔を正孔注入層からEL層に輸送することができ、プライマー層は最終デバイスの性能を大きく低下させることはない。

20

【0220】

一実施形態においては、プライマー層は、絶縁材料を含む非常に薄い層である。一実施形態においては、この層は50以下の厚さを有する。一実施形態においては、この層は10以下の厚さを有する。一実施形態においては、絶縁プライマー層はポリマーを含む。一実施形態においては、絶縁プライマー層は小分子材料を含む。一実施形態においては、絶縁プライマー層は、複数の連続する層を形成するために使用される溶媒に対する溶解性を低下させるために、層の形成後に架橋可能な反応性基を有する材料を含む。絶縁プライマー材料の例としては、ビニルおよび（メタ）アクリレートのパリマーおよびオリゴマーが挙げられる。

30

【0221】

一実施形態においては、プライマー層は正孔輸送材料を含む。正孔輸送材料の例については前述している。

【0222】

場合により使用される層250は、電子の注入/輸送の両方を促進する機能を果たす場合もあるし、層界面における消光反応を防止する閉じ込め層として機能する場合もある。より具体的には、層250は、電子の移動を促進し、この層がなければ層240および260が直接接触する場合の消光反応の可能性を減少させることができる。場合により使用される層250の材料の例としては、金属キレート化オキシノイド化合物（たとえば、 Alq_3 など）；フェナントロリン系化合物（たとえば、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン（「DDPA」）、4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン（「DPA」）など）；アゾール化合物（たとえば、2-(4-ピフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール（「PBD」など）、3-(4-ピフェニル)-4-フェニル-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾール（「TAZ」など）；他の類似の化合物；ならびにそれらの1つまたは複数のあらゆる組み合わせが挙げられるが、これらに限定されるものではない。あるいは、場合により使用される層250は無機であってもよく、BaO、LiF、

40

50

Li₂Oなどを含むことができる。

【0223】

カソード層260は、電子または負電荷キャリアの注入に特に有効な電極である。カソード層260は、第1の電気接触層（この場合、アノード層210）よりも低い仕事関数を有するあらゆる金属または非金属であってよい。一実施形態においては、用語「低い仕事関数」は、約4.4 eV以下の仕事関数を有する材料を意味することを意図している。一実施形態においては、「高い仕事関数」は、少なくとも約4.4 eVの仕事関数を有する材料を意味することを意図している。

【0224】

カソード層の材料は、1族のアルカリ金属（たとえば、Li、Na、K、Rb、Cs）、2族金属（たとえば、Mg、Ca、Baなど）、12族金属、ランタニド（たとえば、Ce、Sm、Euなど）、およびアクチニド（たとえば、Th、Uなど）から選択することができる。アルミニウム、インジウム、イットリウム、およびそれらの組み合わせなどの材料を使用することもできる。カソード層260の材料の非限定的な具体例としては、バリウム、リチウム、セリウム、セシウム、ユウロピウム、ルビジウム、イットリウム、マグネシウム、サマリウム、ならびにそれらの合金および組み合わせが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0225】

通常、カソード層260は、化学蒸着法または物理蒸着法によって形成される。

【0226】

別の実施形態においては、追加層が有機電子デバイス内に存在することができる。

20

【0227】

各構成層の材料の選択は、デバイスの稼働寿命を考慮して高いデバイス効率を有するデバイスを得ること、製造時間、および複雑な要因、ならびに当業者に認識されている他の問題点の目標の釣り合いを取ることによって、好ましくは決定される。最適な構成要素、構成要素の構成、および組成の決定は、当業者の日常的な作業であることは理解できるであろう。

【0228】

一実施形態においては、種々の層は以下の範囲の厚さを有する：アノード210、500~5000、一実施形態においては1000~2000；正孔注入層220、500~2000、一実施形態においては200~1000；正孔輸送層230、50~2000、一実施形態においては200~1000；エレクトロルミネッセンス層240、10~2000、一実施形態においては100~1000；任意選択の電子輸送層250、50~2000、一実施形態においては100~1000；カソード層260、200~10000、一実施形態においては300~5000。

30

【0229】

動作中、適切な電源（図示せず）からの電圧がデバイス200に印加される。したがって、デバイス200の層全体に電流が流れる。電子が有機ポリマー層に入り、フォトンを放出する。アクティブマトリックスOLEDディスプレイと呼ばれる一部のOLEDでは、エレクトロルミネッセンス有機フィルムの個別の堆積物を、電流の流れによって独立に励起させることができ、それによって個別のピクセルを発光させることができる。パッシブマトリックスOLEDディスプレイと呼ばれる一部のOLEDでは、エレクトロルミネッセンス有機フィルムの堆積物は、電気接触層の横列および縦列によって励起させることができる。

40

【0230】

本明細書に記載の新規OLEDに電圧を印加すると、赤色サブピクセルは赤色光を発し、緑色サブピクセルは緑色光を発し、青色サブピクセルは青色光を発する。

【0231】

（7.方法）

本明細書に記載の新規方法は、少なくとも第1および第2のサブピクセル領域を有する

50

マルチカラー有機発光ダイオードを形成するための方法である。この方法は：

正孔注入層をアノード層上に適用するステップであって、前記正孔注入層が導電性ポリマーとフッ素化酸ポリマーとを含むステップと；

正孔輸送層を正孔注入層上に適用するステップと；

第1のエレクトロルミネッセンス材料を第1のサブピクセル領域に適用するステップと

；

赤色エレクトロルミネッセンス材料を全体的に適用するステップと；

カソードを適用するステップとを有し；

第1のエレクトロルミネッセンス材料が、緑色エレクトロルミネッセンス材料および青色エレクトロルミネッセンス材料から選択される。

10

【0232】

前述したように、アノードはほぼ基体上に存在する。用語「基体」は、剛性または可撓性のいずれであってもよく、1つまたは複数の材料の1つまたは複数の層を含むことができる母材を意味することを意図しており、このような材料としては、ガラス、ポリマー、金属、またはセラミック材料、あるいはそれらの組み合わせを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0233】

ある実施形態においては、特にEL材料が液相堆積技術によって適用される場合、基体は液体閉じ込め構造も有する。閉じ込め構造は、ピクセルのウェル、バンクなどの拡散の幾何学的な障害物である。効率的にするためには、これらの構造が、堆積される材料の湿潤厚さと同等の大きさとなる必要がある。ある実施形態においては、この構造は、完全な閉じ込めには不十分であるが、印刷した層の厚さの均一性は依然として調整可能である。

20

【0234】

一実施形態においては、第1の層が、いわゆるバンク構造の上に適用される。バンク構造は、典型的にはフォトレジスト、有機材料（たとえば、ポリイミド）、または無機材料（酸化物、窒化物など）から形成される。バンク構造は、液体の形態の第1の層を閉じ込めて色の混合を防止するため、および/または液体の形態から乾燥されるときに第1の層の厚さの均一性を改善するため、および/または下にある特徴を液体との接触から保護するために使用することができる。このような下にある特徴としては、導電性トレース、導電性トレース間の間隙、薄膜トランジスタ、電極などを挙げることができる。

30

【0235】

一実施形態においては、正孔注入層は、アノードを有する基体上に正孔注入材料の水性分散体を液相堆積することによって形成される。一実施形態においては、この液相堆積は連続的である。連続堆積技術としては、スピニング、グラビアコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、スロットダイコーティング、スプレーコーティング、および連続ノズルコーティングが挙げられるが、これらに限定されるものではない。一実施形態においては、この液相堆積は不連続である。不連続堆積技術としては、インクジェット印刷、グラビア印刷、およびスクリーン印刷が挙げられるが、これらに限定されるものではない。一実施形態では、正孔注入層は全体的に形成され、パターン化はされない。

40

【0236】

一実施形態においては、正孔輸送層は、液体媒体中の正孔輸送材料の液相堆積によって形成される。液体媒体は水性、半水性、または非水性であってよい。一実施形態においては、液体媒体は非水性である。一実施形態においては、正孔輸送層は気相堆積法によって形成される。一実施形態においては、正孔輸送層は全体的に形成され、パターン化は行われない。

【0237】

ある実施形態においては、本発明の方法は、EL材料を堆積する前に、ぬれ性領域および非ぬれ性領域の液体閉じ込めパターンを形成するステップをさらに含む。用語「液体閉じ込め」は、工作物の内部または上の構造またはパターンであって、そのような1つまた

50

は複数の構造またはパターンが、単独で、または集合的に、工作物上を液体が流れる時にある領域または範囲の中に液体を束縛または案内する主機能を果たす構造またはパターンを意味することを意図している。液体閉じ込めパターンは、液体媒体から堆積されるE L材料を収容するために使用される。

【0238】

一実施形態においては、液体閉じ込めパターンは、あるパターンで低表面エネルギー材料(「LSE」)を正孔輸送層上に適用することによって形成される。用語「低表面エネルギー材料」は、低表面エネルギーを有する層を形成する材料を意味することを意図している。用語「表面エネルギー」は、材料から単位面積の表面を形成するために必要なエネルギーである。表面エネルギーの特徴の1つは、ある表面エネルギーを有する液体材料が、それより低い表面エネルギーを有する表面をぬらさないということである。LSEは、正孔輸送層よりも低い表面エネルギーを有する層を形成する。一実施形態においては、LSEはフッ素化材料である。LSEは気相堆積または熱転写によって適用することができる。LSEは、液体媒体から不連続液相堆積技術によって適用することができる。EL材料がLSE層よりも高い表面エネルギーを有する液体媒体から堆積される場合、その液体媒体は、LSEによって覆われていない領域をぬらして、それらの領域内にEL材料が堆積される。

10

【0239】

一実施形態においては、液体閉じ込めパターンは、LSEのブランケット層を堆積することによって形成される。続いて、あるパターンでLSEが除去される。これは、たとえばフォトリソ技術の使用、またはレーザーアブレーションによって行うことができる。一実施形態においては、LSEは熱に対して不安定であり、IRレーザーで処理することで除去される。EL材料がLSE層よりも高い表面エネルギーを有する液体媒体から堆積される場合、その液体媒体は、LSEによって覆われていない領域をぬらして、それらの領域内にEL材料が堆積される。

20

【0240】

一実施形態においては、液体閉じ込めパターンは、反応性界面活性組成物(「RSA」)を正孔輸送層に適用することによって適用される。このRSAは低表面エネルギーを有する放射線感受性組成物である。一実施形態においては、RSAはフッ素化材料である。放射線に露光すると、RSAの少なくとも1つの物理的性質および/または化学的性質が変化し、露光領域と未露光領域とで物理的な差が生じる。RSAで処理すると、処理された材料の表面エネルギーが低下する。RSAを正孔輸送層に適用した後、あるパターンの放射線に露光して現像すると、露光領域または未露光領域が除去される。現像技術の例としては、液体媒体による処理、吸収材料による処理、粘着性材料による処理などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。EL材料がRSA層よりも高い表面エネルギーを有する液体媒体から堆積される場合、その液体媒体は、RSAによって覆われていない領域をぬらして、それらの領域内にEL材料が堆積される。

30

【0241】

一実施形態においては、液体閉じ込めパターンは、正孔輸送層の選択された領域を除去することによって形成され、覆われていない正孔注入層の領域が残存する。これは、たとえばフォトリソ技術の使用、またはレーザーアブレーションによって行うことができる。EL材料が正孔注入層よりも高い表面エネルギーを有する液体媒体から堆積される場合、その液体媒体は、正孔輸送層が残存する領域をぬらし、それらの領域内にEL材料が堆積される。

40

【0242】

正孔輸送層の形成後、および場合により液体閉じ込めパターンの形成後、第1のEL層が第1のサブピクセル領域内に形成される。第1のEL層は、緑色EL材料または青色EL材料であってよい第1のEL材料を含む。一実施形態においては、第1のEL材料は気相堆積によって適用される。第1のサブピクセル領域内のみ材料が堆積されるようにマスクを使用することができる。一実施形態においては、液体閉じ込めパターンが存在し、

50

第1のEL材料は、液体組成物からの液相堆積によって適用される。この液相堆積方法は、第1のEL材料が第1のELサブピクセル領域内のみ堆積されるように行われる。一実施形態においては、液体組成物がホスト材料をさらに含む。

【0243】

場合により、続いて第2のEL層が形成される。第2のEL層は第2のEL材料を含む。第2のEL材料は、第1のEL材料床となるのであれば緑色EL材料または青色EL材料であってよい。たとえば、第1のEL材料が緑色EL材料である場合、第2のEL材料は青色EL材料となる。一実施形態においては、第2のEL材料は気相堆積によって適用される。一実施形態においては、液体閉じ込めパターンが存在し、第2のEL材料は、液体組成物からの液相堆積によって適用される。この液相堆積方法は、第2のEL材料が第2のELサブピクセル領域内のみ堆積されるように行われる。一実施形態においては、液体組成物がホスト材料をさらに含む。

10

【0244】

第1のEL層、および場合により第2のEL層を堆積した後で、赤色EL材料が全体的に適用される。「全体的」は、デバイスの有効領域の実質的にすべてが覆われることを意味する。一実施形態においては、ディスプレイの外側端部を除いたすべてが赤色EL材料で覆われる。したがって、このEL材料は、第3のサブピクセル領域内と、第1および第2（存在する場合）のサブピクセル領域の第1および第2（存在する場合）のEL材料の上とに堆積される。一実施形態においては、赤色EL材料は、液体組成物からの連続液相堆積によって適用される。この場合、赤色EL材料を堆積するための液体組成物は、先に堆積した青色EL材料が実質的に可溶性でない液体組成物であるべきである。赤色EL材料は、より高いエネルギーの発光極大を有するあらゆる他のEL材料と実質的に混合されないことが望ましい。一実施形態においては、この液体組成物はホスト材料をさらに含む。一実施形態においては、赤色EL材料は気相堆積技術によって適用される。

20

【0245】

赤色EL材料の適用後、前述したようにカソードが堆積される。ある実施形態においては、カソードを形成する前に電子輸送層および/または電子注入層が堆積される。ある実施形態においては、酸素および水分への曝露を防止するためにデバイスが封入される。

【0246】

本明細書に記載されるOLEDに電圧を印加すると、第3のサブピクセルは赤色光を発し、緑色EL材料を有するサブピクセルは緑色光を発し、青色EL材料を有するサブピクセルは青色光を発する。より低エネルギーの赤色EL材料と接触しているにもかかわらず、青色EL材料を有するサブピクセルが青色光を発することは驚くべきことである。

30

【0247】

本発明の新規方法の一実施形態においては、第1のEL層は液体組成物からの堆積によって形成され、赤色EL層は気相堆積方法によって形成される。一実施形態においては、第1のEL層は、液体組成物中の小分子EL材料およびホスト材料のインクジェット印刷または連続ノズル印刷によって形成される。赤色EL層は、赤色発光小分子EL材料の熱蒸着によって形成される。

【0248】

本発明の新規方法の一実施形態においては、アノードはインジウム・スズ酸化物を含み、ガラス基体上でパターン化される。正孔注入層は、コロイド形成性フッ素化ポリマールホン酸でドーブした導電性ポリマーの水性分散体から連続液相堆積技術によって形成される。正孔輸送層は、架橋性正孔輸送ポリマーの非水性溶液から堆積される。この層の堆積後、加熱することで架橋が起こる。液体閉じ込めパターンは、RSAを適用し、UV光で画像形成し、未露光領域を洗い流すことによって形成される。続いて、緑色EL小分子材料が、ホスト材料をさらに含む液体組成物から第1のサブピクセル領域内に堆積される。続いて、青色EL小分子材料が、ホスト材料をさらに含む液体組成物から第2のサブピクセル領域内に堆積される。続いて、赤色シクロメタレート化イリジウム錯体が全体的に気相堆積される。続いて、小分子電子輸送材料が全体的に気相堆積される。続いて、小分

40

50

子電子注入層が気相堆積される。そして最後にカソードが堆積される。

【0249】

概要または実施例において前述したすべての行為が必要なわけではなく、特定の行為の一部は不要である場合があり、1つまたは複数のさらに別の行為が、前述の行為に加えて実施される場合があることに留意されたい。さらに、行為が列挙されている順序は、必ずしもそれらが実施される順序ではない。

【0250】

以上の明細書において、具体的な実施形態を参照しながら本発明の概念を説明してきた。しかし、当業者であれば、特許請求の範囲に記載される本発明の範囲から逸脱せずに種々の修正および変更を行えることが理解できよう。したがって、本明細書および図面は、10限定的な意味ではなく説明的なものであると見なすべきであり、すべてのこのような修正は本発明の範囲内に含まれることを意図している。

【0251】

特定の実施形態に関して、利益、その他の利点、および問題に対する解決法を以上に記載してきた。しかし、これらの利益、利点、問題の解決法、ならびに、なんらかの利益、利点、または解決法を発生させたり、より顕著にしたりすることがある、あらゆる特徴が、特許請求の範囲のいずれかまたはすべての重要、必要、または本質的な特徴であるとして解釈すべきではない。

【0252】

本明細書において明記される種々の範囲内の数値が使用される場合、記載の範囲内の最小値および最大値の両方の前に単語「約」が付けられているかのように近似値として記載されている。この方法では、記載の範囲よりもわずかに上およびわずかに下のばらつきを使用して、その範囲内の値の場合と実質的に同じ結果を得ることができる。また、これらの範囲の開示は、ある値の一部の成分を異なる値の一部の成分と混合した場合に生じうる分数値を含めて、最小平均値と最大平均値との間のすべての値を含む連続した範囲であることを意図している。さらに、より広い範囲およびより狭い範囲が開示される場合、ある範囲の最小値を別の範囲の最大値と一致させること、およびその逆のことが本発明の意図の範囲内となる。20

【0253】

別々の実施形態の状況において、明確にするために本明細書に記載されている特定の複数の特徴は、1つの実施形態の中で組み合わせても提供できることを理解されたい。逆に、簡潔にするため1つの実施形態の状況において説明した種々の特徴も、別々に提供したり、あらゆる副次的な組み合わせで提供したりすることができる。30

本発明は以下の実施の態様を含むものである。

1. 第1および第2のサブピクセル領域を有するマルチカラー有機発光ダイオードの形成方法であって：

正孔注入層をアノード層上に適用するステップであって、前記正孔注入層が導電性ポリマーとフッ素化酸ポリマーとを含むステップと；

正孔輸送層を前記正孔注入層上に適用するステップと；

第1のエレクトロルミネッセンス材料を前記第1のサブピクセル領域に適用するステップと；40

赤色エレクトロルミネッセンス材料を全体的に適用するステップと；
カソードを適用するステップとを含み；

前記第1のエレクトロルミネッセンス材料が、緑色エレクトロルミネッセンス材料および青色エレクトロルミネッセンス材料から選択されることを特徴とする方法。

2. 前記第1のエレクトロルミネッセンス材料が、第1の液体組成物から液相堆積によって適用され、前記赤色エレクトロルミネッセンス材料が気相堆積によって適用されることを特徴とする前記1に記載の方法。

3. 前記導電性ポリマーが、ポリチオフェン、ポリセレンフェン、ポリ(テルロフェン)、ポリピロール、ポリアニリン、および多環式芳香族、ならびにそれらのコポリマーか50

らなる群から選択されることを特徴とする前記 1 に記載の方法。

4 . 前記第 1 のエレクトロルミネッセンス材料および/または前記赤色エレクトロルミネッセンス材料がホスト材料とともに存在することを特徴とする前記 1 に記載の方法。

5 . 前記フッ素化酸ポリマーが、ポリオレフィン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリイミド、ポリアミド、ポリアラミド、ポリアクリルアミド、ポリスチレン、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される 1 つまたは複数の主鎖を有することを特徴とする前記 1 に記載の方法。

6 . 第 1、第 2、および第 3 のサブピクセル領域を有するマルチカラー有機発光ダイオードの形成方法であって：

正孔注入層をアノード層上に適用するステップであって、前記正孔注入層が導電性ポリマーとフッ素化酸ポリマーとを含むステップと；

正孔輸送層を前記正孔注入層上に適用するステップと；

第 1 のエレクトロルミネッセンス材料を前記第 1 のサブピクセル領域に適用するステップと；

第 2 のエレクトロルミネッセンス材料を前記第 2 のサブピクセル領域に適用するステップと；

赤色エレクトロルミネッセンス材料を全体的に適用するステップと；

カソードを適用するステップとを含み；

前記第 1 および第 2 のエレクトロルミネッセンス材料が、緑色エレクトロルミネッセンス材料および青色エレクトロルミネッセンス材料からなる群から選択され；

但し、前記第 2 のエレクトロルミネッセンス材料は、前記第 1 のエレクトロルミネッセンス材料とは異なる色を発することを特徴とする方法。

7 . 前記第 1 のエレクトロルミネッセンス材料が、第 1 の液体組成物から液相堆積によって適用され、前記第 2 のエレクトロルミネッセンス材料が、第 2 の液体組成物から液相堆積によって適用され、前記赤色エレクトロルミネッセンス材料が気相堆積によって適用されることを特徴とする前記 6 に記載の方法。

8 . 第 1 および第 2 のサブピクセル領域を有するマルチカラー有機発光ダイオードデバイスであって：

アノードと；

導電性ポリマーとフッ素化酸ポリマーとを含む正孔注入層と；

正孔輸送層と；

第 1 のサブピクセル領域内の第 1 のエレクトロルミネッセンス層と；

全体的な赤色エレクトロルミネッセンス層と；

カソードとを含み；

前記第 1 のエレクトロルミネッセンスが、緑色エレクトロルミネッセンス材料および青色エレクトロルミネッセンス材料からなる群から選択される材料を含むことを特徴とするデバイス。

9 . 第 1、第 2、および第 3 のサブピクセル領域を有するマルチカラー有機発光ダイオードデバイスであって：

アノードと；

導電性ポリマーとフッ素化酸ポリマーとを含む正孔注入層と；

正孔輸送層と；

第 1 のサブピクセル領域内の第 1 のエレクトロルミネッセンス層と；

第 2 のサブピクセル領域内の第 2 のエレクトロルミネッセンス層と；

全体的な赤色エレクトロルミネッセンス層と；

カソードとを含み；

第 1 および第 2 のエレクトロルミネッセンスは異なるものであり、それぞれが、緑色エレクトロルミネッセンス材料および青色エレクトロルミネッセンス材料からなる群から選択される材料を含むことを特徴とするデバイス。

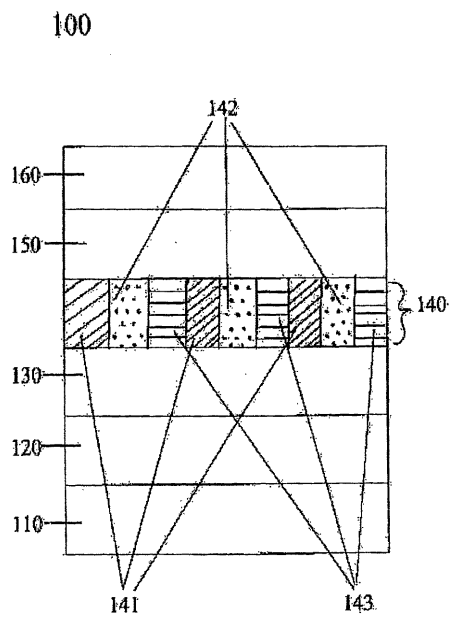
10

20

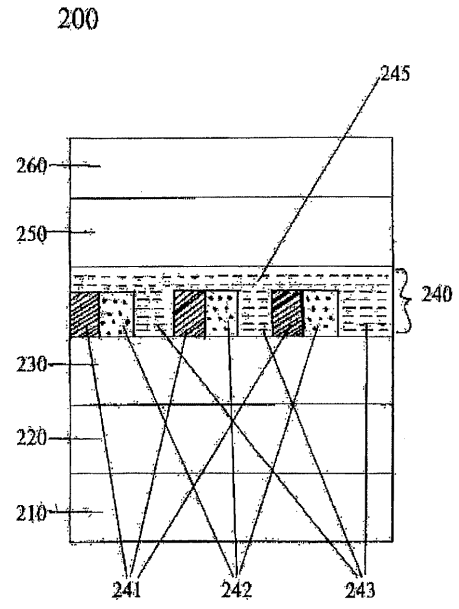
30

40

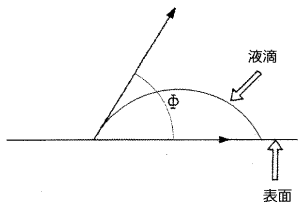
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 シバ ブラカシュ

アメリカ合衆国 93101 カリフォルニア州 サンタバーバラ マウンテン アベニュー 2
107

(72)発明者 ウィリアム エフ・フィエリー

アメリカ合衆国 93117 カリフォルニア州 サンタバーバラ シャドールック ドライブ
6873

審査官 中山 佳美

(56)参考文献 特開平10-153967(JP,A)

特開2003-123971(JP,A)

特表2007-531802(JP,A)

特表2007-503682(JP,A)

特表2006-506791(JP,A)

国際公開第2005/093872(WO,A1)

国際公開第2005/022959(WO,A1)

国際公開第2004/047196(WO,A1)

特開2000-036386(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50-51/56

H01L 27/32

H05B 33/00-33/28