



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0044240
 (43) 공개일자 2011년04월28일

(51) Int. Cl.
C08L 27/12 (2006.01) *C08L 101/12* (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) *H01B 1/12* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-7003915
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2009년02월25일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2011년02월21일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2009/035079
 (87) 국제공개번호 WO 2010/011368
 국제공개일자 2010년01월28일
 (30) 우선권주장
 PCT/US2008/070718 2008년07월22일 세계지적재
 산권기구(WIPO)(WO)

(71) 출원인
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
 미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
 마아캣트 스트리트 1007
 (72) 발명자
수, 체-시웅
 미국 19808 텔라웨어주 월밍톤 머메이드 블러바드
 4803
멩, 흥
 미국 19810 텔라웨어주 월밍톤 시루즈베리 드라이
 브 104
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
양영준, 양영환, 김영

전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 무기 나노입자를 포함하는 전기전도성 중합체의 수성 분산액

(57) 요약

본 발명은 전기전도성 중합체 조성물, 및 전자 장치에서의 그의 용도에 관한 것이다. 조성물은 적어도 하나의 고도로 불소화된 산 중합체로 도핑된 적어도 하나의 전기전도성 중합체의 수성 분산액, 및 무기 나노입자를 포함한다.

(72) 발명자

스쿨라손, 호잘티

미국 93427 캘리포니아주 부엘튼 블루 블로섬 웨이
546

자이바스, 조나단, 엠.

미국 93108 캘리포니아주 산타 바바라 이스트 벨리
로드 2070

특허청구의 범위

청구항 1

적어도 하나의 고도로 불소화된 산 중합체(highly fluorinated acid polymer)로 도핑된 적어도 하나의 전기전도성 중합체의 수성 분산액, 및
무기 나노입자를 포함하는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 전기전도성 중합체가 폴리티오펜, 폴리(셀레노펜), 폴리(텔루로펜), 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리사이클릭 방향족 중합체, 그의 공중합체 및 그의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 전기전도성 중합체가 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤, 중합체성 용합 폴리사이클릭 헤테로 방향족, 그의 공중합체 및 그의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 전기전도성 중합체가 비치환된 폴리아닐린, 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜), 비치환된 폴리피롤, 폴리(티에노(2,3-b)티오펜), 폴리(티에노(3,2-b)티오펜) 및 폴리(티에노(3,4-b)티오펜)으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 고도로 불소화된 산 중합체가 적어도 95% 불소화된 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 고도로 불소화된 산 중합체가 설펜산 및 설펜이미드로부터 선택되는 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 고도로 불소화된 산 중합체가 퍼플루오로-에테르-설펜산 측쇄를 가진 퍼플루오로올레핀인 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 고도로 불소화된 산 중합체가 1,1-다이플루오로에틸렌 및 2-(1,1-다이플루오로-2-(트라이플루오로메틸)알릴옥시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설펜산의 공중합체, 및 에틸렌 및 2-(2-(1,2,2-트라이플루오로비닐옥시)-1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로폭시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설펜산의 공중합체로 구성된 그룹으로부터 선택되는 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 고도로 불소화된 산 중합체가 테트라플루오로에틸렌 및 퍼플루오로(3,6-다이옥사-4-메틸-7-옥텐설펜산)의 공중합체, 및 테트라플루오로에틸렌 및 퍼플루오로(3-옥사-4-펜텐설펜산)의 공중합체로부터 선택되는 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 무기 나노입자가 반도체성인 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 나노입자가 금속 황화물(metal sulfide), 금속 산화물(metal oxide) 및 그의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, 금속 산화물이 안티몬산 아연(zinc antimonate), 인듐 주석 산화물, 산소 결핍 몰리브덴 삼산화물(oxygen-deficient molybdenum trioxide), 바나듐 오산화물 및 그의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 무기 나노입자가 절연성인 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, 나노입자가 규소 산화물, 티타늄 산화물, 지르코늄 산화물, 몰리브덴 삼산화물, 바나듐 산화물, 알루미늄 산화물, 아연 산화물, 사마륨 산화물, 이트륨 산화물, 세슘 산화물, 구리(II) 산화물(cupric oxide), 주석(IV) 산화물(stannic oxide), 안티몬 산화물 및 그의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서, 무기 나노입자가 카드뮴 황화물, 구리 황화물, 납 황화물, 수은 황화물, 인듐 황화물, 은 황화물, 코발트 황화물, 니켈 황화물, 몰리브덴 황화물, Ni/Cd 황화물, Co/Cd 황화물, Cd/In 황화물, Pd-Co-Pd 황화물 및 그의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 조성물.

청구항 16

제1항에 있어서, 전기전도성 중합체에 대한 나노입자의 중량비가 0.1 내지 10.0의 범위인 조성물.

청구항 17

제1항에 따른 조성물로부터 제조된 필름.

청구항 18

제17항에 있어서, p-자일렌과 50° 미만의 접촉각을 가지는 필름.

청구항 19

제17항에 있어서, 460 nm에서 1.4를 초과하는 굴절률을 가지는 필름.

청구항 20

제1항에 따른 조성물로부터 제조된 적어도 하나의 층을 포함하는 전자 장치.

청구항 21

제20항에 있어서, 층이 완충제층(buffer layer)인 장치.

청구항 22

제21항에 있어서, 애노드(anode), 완충제층, 전기활성층(electroactive layer) 및 캐소드(cathode)를 포함하는 장치.

명세서

기술 분야

[0001] 관련 출원과의 상호 참조

[0002] 본 출원은, 2007년 7월 27일자 출원된 가출원 번호 제60/952,372호에 대한 우선권을 주장하는 2008년 7월 22일자 출원된 출원 번호 제12/177,359호의 일부계속 출원이며, 이들은 모두 원용에 의해 그 전체 내용이 본 명세서에 포함된다.

[0003] 본 개시는 일반적으로 무기 나노입자를 포함하는 전기전도성 중합체 조성물, 및 전자 장치에서의 그의 용도에

관한 것이다.

배경 기술

- [0004] 전자 장치는 활성층을 포함하는 산물의 범주를 정의한다. 유기 전자 장치는 적어도 하나의 유기 활성층을 가진다. 이러한 장치는 발광 다이오드와 같이 전기 에너지를 방사(radiation)로 전환시키거나, 전자적 처리과정을 통해 신호를 검출하거나, 광발전 전지(photovoltaic cell)와 같이 방사를 전기 에너지로 전환시키거나, 하나 이상의 유기 반도체층을 포함한다.
- [0005] 유기 발광 다이오드(OLED: organic light-emitting diode)는 전기발광(electroluminescence)이 가능한 유기층을 포함하는 유기 전자 장치이다. 전도성 중합체를 포함하는 OLED는 하기의 구성을 가질 수 있다:
- [0006] 애노드(anode)/완충제층/EL 재료/캐소드(cathode)
- [0007] (전극 사이에 부가적인 층을 동반함). 통상적으로 애노드는, 예를 들어 인듐/주석 산화물(ITO: indium/tin oxide)과 같이 EL 재료에 정공(hole)을 주입하는 능력을 가진 임의의 재료이다. 애노드는 임의로 유리 또는 플라스틱 기판상에 지지된다. EL 재료는 형광 화합물, 형광 및 인광 금속 착물, 공액 중합체(conjugated polymer) 및 그의 혼합물을 포함한다. 캐소드는 통상적으로 EL 재료에 전자를 주입하는 능력을 가진 임의의 재료(예를 들어, Ca 또는 Ba)이다. 10^{-3} 내지 10^{-7} S/cm 범위의 낮은 전도도를 가진 전기전도성 중합체는 ITO와 같은 전기전도성 무기 산화물 애노드에 직접 접촉하는 완충제층으로서 통상적으로 사용된다.
- [0008] 개선된 완충제층 재료에 대한 필요성이 계속 존재한다.

발명의 내용

- [0009] 적어도 하나의 고도로 불소화된 산 중합체로 도핑된 적어도 하나의 전기전도성 중합체의 수성 분산액을 포함하며, 및 그 안에 분산된 무기 나노입자를 가진 조성물이 제공된다.
- [0010] 다른 구현예에서는, 상기 조성물로부터 형성된 필름이 제공된다.
- [0011] 다른 구현예에서는, 상기 필름을 포함하는 적어도 하나의 층을 포함하는 전자 장치가 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 본 발명은 실시예를 통해 예시되며 첨부 도면에 한정되지 않는다.

<도 1>

도 1은 유기 전자 장치의 개략도이다.

도면상의 물체들은 단순성 및 명확성을 위해 예시된 것으로서 반드시 척도에 따라 도시되지는 않았음을, 당업자는 인식할 것이다. 예를 들어, 구현예의 이해 증진을 돕기 위해 도면상의 일부 물체의 치수가 다른 물체에 비해 과장될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 본 명세서에는 다수의 태양 및 구현예가 기술되며, 이들은 단순히 예시적인 것으로서 한정하는 것이 아니다. 본 명세서를 읽은 후에, 본 발명의 범위를 이탈하지 않으면서도 다른 태양 및 구현예가 가능함을 당업자는 인식할 것이다.
- [0014] 구현예들 중 임의의 하나 이상의 구현예의 다른 특징 및 이득이 하기의 상세한 설명 및 특허청구범위로부터 명백해질 것이다. 상세한 설명은 먼저 용어의 정의 및 해설에 이어서, 전기전도성 중합체, 고도로 불소화된 산 중합체, 무기 나노입자, 도핑된 전기전도성 중합체 조성물의 제조, 완충제층, 전자 장치, 및 최종적으로 실시예를 다룬다.
- [0015] 1. 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어의 정의 및 해설
- [0016] 이하에 기술되는 구현예의 상세 사항을 다루기 전에, 몇몇 용어를 정의 또는 해설한다.
- [0017] 용어 "전도체" 및 그의 변형은, 전위의 실질적인 하락 없이 층 재료, 부재(member) 또는 구조를 통해 전류가 흐르도록 하는 전기적 특성을 가진 층 재료, 부재 또는 구조를 지칭하고자 한다. 이 용어는 반도체를 포함하고자

한다. 일부 구현예에서, 전도체는 적어도 10^{-7} S/cm의 전도도를 가지는 층을 형성할 것이다.

- [0018] 재료에 관련되는 용어 "전기전도성"은, 카본 블랙 또는 전도성 금속 입자의 첨가 없이도 고유하게 또는 본질적으로 전기전도성일 수 있는 재료를 의미하고자 한다.
- [0019] 용어 "중합체"는 적어도 하나의 반복되는 단량체 유닛을 가진 재료를 의미하고자 한다. 이 용어는 1 가지만의 종류, 또는 화학종의 단량체 유닛을 가진 단일중합체, 및 2 가지 이상의 상이한 단량체 유닛을 가진 공중합체, 예를 들어 상이한 화학종의 단량체 유닛으로부터 형성된 공중합체를 포함한다.
- [0020] 용어 "산 중합체"는 산성 기를 가진 중합체를 지칭한다.
- [0021] 용어 "산성 기"은 이온화되어 브렌스테드 염기에 수소 이온을 공여할 수 있는 기를 지칭한다.
- [0022] 용어 "고도로 불소화된"은 탄소에 결합된 이용가능한 수소의 적어도 90%가 불소로 대체된 화합물을 지칭한다.
- [0023] 용어 "완전-불소화된" 및 "과불소화된"은 호환적으로 사용되며, 탄소에 결합된 이용가능한 수소가 모두 불소로 대체된 화합물을 지칭한다.
- [0024] 조성물은 하나 이상의 상이한 전기전도성 중합체 및 하나 이상의 상이한 고도로 불소화된 산 중합체를 포함할 수 있다.
- [0025] 전기전도성 중합체에 관련되는 용어 "도핑된"은, 전기전도성 중합체가 전도성 중합체상에 전하 균형을 이루기 위한 중합체성 반대이온을 가짐을 의미하고자 한다.
- [0026] 용어 "도핑된 전도성 중합체"는 전도성 중합체 및 그에 연계된 중합체성 반대이온을 의미하고자 한다.
- [0027] 용어 "층"은 용어 "필름"과 호환적으로 사용되며 목적하는 영역을 덮는 코팅을 지칭한다. 이 용어는 크기에 의해 한정되지 않는다. 영역은 전체 장치만큼 크거나, 실제 영상 디스플레이(visual display)와 같은 특이적 기능성 영역만큼 작거나, 단일 부화소(sub-pixel)만큼 작을 수 있다. 층 및 필름은 임의의 관용적인 증착(deposition) 기술, 예를 들어 기상 증착(vapor deposition), 액상 증착(liquid deposition)(연속식 및 불연속식 기술), 및 열전사(thermal transfer)에 의해 형성될 수 있다.
- [0028] 용어 "나노입자"는 100 nm 미만의 입자 크기를 가진 재료를 지칭한다. 일부 구현예에서, 입자 크기는 10 nm 미만이다. 일부 구현예에서, 입자 크기는 5 nm 미만이다.
- [0029] 용어 "수성"은 유의적 비율의 물을 가진 액체를 지칭하며, 한 구현예에서 이는 적어도 약 40 중량% 물이고; 일부 구현예에서는 적어도 약 60 중량% 물이다.
- [0030] 층, 재료, 부재 또는 구조에 관련된 경우에, 용어 "정공 수송"은, 상기의 층, 재료, 부재 또는 구조가 상대적 효율(relative efficiency) 및 적은 전하 손실을 동반하면서 상기의 층, 재료, 부재 또는 구조의 두께를 통한 양전하의 이동을 용이하게 함을 의미하고자 한다.
- [0031] 층, 재료, 부재 또는 구조에 관련된 경우에, 용어 "전자 수송"은, 상기의 층, 재료, 부재 또는 구조를 통해 다른 층, 재료, 부재 또는 구조 내로 음전하의 이동을 촉진하거나 용이하게 하는 상기의 층, 재료, 부재 또는 구조를 의미한다.
- [0032] 용어 "유기 전자 장치"는 하나 이상의 반도체층 또는 재료를 포함하는 장치를 의미하고자 한다. 유기 전자 장치는 하기의 것들을 포함하나 이에 한정되지 않는다: (1) 전기 에너지를 방사로 전환시키는 장치(예를 들어, 발광 다이오드, 발광 다이오드 디스플레이, 다이오드 레이저 또는 전광판(lightning panel)), (2) 전자적 처리과정을 통해 신호를 검출하는 장치(예를 들어, 광검출기 광전도 소자, 광저항기(photoresistor), 광스위치(photoswitch), 광트랜지스터, 광전관, 적외선("IR": infrared) 검출기 또는 바이오센서), (3) 방사를 전기 에너지로 전환시키는 장치(예를 들어, 광발전 장치 또는 태양 전지) 및 (4) 하나 이상의 유기 반도체층을 포함하는 하나 이상의 전자적 구성요소를 포함하는 장치(예를 들어, 트랜지스터 또는 다이오드).
- [0033] 본 명세서에 사용되는 용어 "함유하다", "함유하는", "포함하다", "포함하는", "가진다", "가지는" 또는 이들의 임의의 다른 변형은 배타적이지 않은 포함을 커버하고자 한다. 예를 들어, 요소들의 목록을 포함하는 공정, 방법, 용품, 또는 기구는 반드시 그러한 요소만으로 제한되지는 않고, 명확하게 열거되지 않거나 그러한 공정, 방법, 용품, 또는 기구에 내재적인 다른 요소를 포함할 수도 있다. 또한, 명백히 반대로 기술되지 않는다면, "또는"은 포괄적인 '또는'을 말하며 배타적인 '또는'을 말하는 것은 아니다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 하기 중 어느 하나에 의해 만족된다: A는 참(또는 존재함)이고 B는 거짓(또는 존재하지 않음), A는 거짓(또는 존재하지

않음)이고 B는 참(또는 존재함), A 및 B 모두가 참(또는 존재함).

[0034] 또한, 부정관사("a" 또는 "an")의 사용은 본 명세서에서 설명되는 요소들 및 구성요소들을 설명하기 위해 채용된다. 이는 단지 편의상 그리고 본 발명의 범주의 전반적인 의미를 제공하기 위해 행해진다. 이러한 표현은 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 파악되어야 하며, 단수형은 그 수가 명백하게 단수임을 의미하는 것이 아니라면 복수형을 또한 포함한다.

[0035] 원소의 주기율표 내의 컬럼(column)에 대응하는 족(group) 번호는 문헌[CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition(2000-2001)]에 나타난 바와 같은 "새로운 표기(New Notation)" 규정을 사용한다.

[0036] 달리 정의되지 않는 한, 본원에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 숙련자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 화학식에서, 문자 Q, R, T, W, X, Y 및 Z는 그 안에 정의된 원자 또는 기를 표기하기 위해 사용된다. 다른 모든 문자들은 관용적인 원자 기호를 표기하기 위해 사용된다. 원소의 주기율표 내의 컬럼에 대응하는 족 번호는 문헌[CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition(2000)]에 나타난 바와 같은 "새로운 표기" 규정을 사용한다.

[0037] 본 명세서에서 설명되지 않는 범위에서, 특정 재료, 가공 행위, 및 회로에 관한 많은 상세 사항은 관용적이며, 유기 발광 다이오드 디스플레이, 광원, 광검출기, 광발전 및 반전도성 부재 기술 분야 내의 교재 및 기타 출처에서 발견할 수 있다.

[0038] 2. 전기전도성 중합체

[0039] 임의의 전기전도성 중합체를 신규 조성물에 사용할 수 있다. 일부 구현예에서, 전기전도성 중합체는 10⁻⁷ S/cm를 초과하는 전도도를 가진 필름을 형성할 것이다.

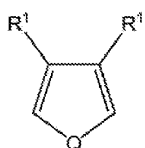
[0040] 신규 조성물에 적합한 전도성 중합체는, 단독으로 중합될 경우에 전기전도성 단일중합체를 형성하는 적어도 하나의 단량체로부터 제조된다. 이러한 단량체를 본 명세서에서는 "전도성 전구 단량체(precursor monomer)"라고 지칭한다. 단독으로 중합될 경우에 전기전도성이 아닌 단일중합체를 형성하는 단량체는 "비전도성 전구 단량체"라고 지칭한다. 전도성 중합체는 단일중합체 또는 공중합체일 수 있다. 신규 조성물에 적합한 전도성 공중합체는 2 가지 이상의 전도성 전구 단량체로부터, 또는 하나 이상의 전도성 전구 단량체 및 하나 이상의 비전도성 전구 단량체의 조합으로부터 제조될 수 있다.

[0041] 일부 구현예에서는, 티오펜, 피롤, 아닐린 및 폴리사이클릭 방향족으로부터 선택된 적어도 하나의 전도성 전구 단량체로부터 전도성 중합체가 제조된다. 용어 "폴리사이클릭 방향족"은 하나를 초과하는 방향족 고리를 가진 화합물을 지칭한다. 고리는 하나 이상의 결합에 의해 연결되거나, 서로 융합될 수 있다. 용어 "방향족 고리"는 헤테로방향족 고리를 포함하고자 한다. "폴리사이클릭 헤테로방향족" 화합물은 적어도 하나의 헤테로방향족 고리를 가진다.

[0042] 일부 구현예에서는, 티오펜, 셀레노펜, 텔루로펜, 피롤, 아닐린 및 폴리사이클릭 방향족으로부터 선택된 적어도 하나의 전구 단량체로부터 전도성 중합체가 제조된다. 이들 단량체로부터 제조된 중합체를 본 명세서에서는 각각 폴리티오펜, 폴리(셀레노펜), 폴리(텔루로펜), 폴리피롤, 폴리아닐린 및 폴리사이클릭 방향족 중합체라고 지칭한다. 용어 "폴리사이클릭 방향족"은 하나를 초과하는 방향족 고리를 가진 화합물을 지칭한다. 고리는 하나 이상의 결합에 의해 연결되거나, 서로 융합될 수 있다. 용어 "방향족 고리"는 헤테로방향족 고리를 포함하고자 한다. "폴리사이클릭 헤테로방향족" 화합물은 적어도 하나의 헤테로방향족 고리를 가진다. 일부 구현예에서, 폴리사이클릭 방향족 중합체는 폴리(티에노티오펜)이다.

[0043] 일부 구현예에서, 신규 조성물 내의 전기전도성 중합체를 형성시키기 위한 용도로 고려되는 단량체는 하기 화학식 I을 포함한다:

[0044] [화학식 I]



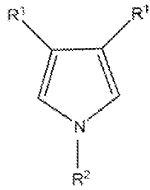
[0045]

- [0046] 여기서,
- [0047] Q는 S, Se 및 Te로 구성된 군으로부터 선택되고;
- [0048] R¹은 각 경우에 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되며 수소, 알킬, 알켄일, 알콕시, 알칸오일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 다이알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설포닐, 아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카보닐, 아릴설포닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 하이드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알코올, 벤질, 카복실레이트, 에테르, 에테르 카복실레이트, 아미도설포네이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트 및 우레탄으로부터 선택되거나; 2개의 R¹ 기가 함께 알킬렌 또는 알케닐렌 쇠를 형성하여 3, 4, 5, 6 또는 7-원 방향족 또는 지환족 고리를 완성할 수 있으며, 이 고리는 하나 이상의 2가 질소, 셀레늄, 텔루륨, 황 또는 산소 원자를 임의로 포함할 수 있다.
- [0049] 본 명세서에서 사용되는 용어 "알킬"은 지방족 탄화수소로부터 유도된 기를 지칭하며, 비치환되거나 치환될 수 있는 선형, 분지형 및 환형 기를 포함한다. 용어 "헤테로알킬"은, 알킬 기 내의 하나 이상의 탄소 원자가 다른 원자, 예를 들어 질소, 산소, 황 등에 의해 대체된 알킬 기를 의미하고자 한다. 용어 "알킬렌"은 2개의 부착 지점을 가진 알킬 기를 지칭한다.
- [0050] 본 명세서에서 사용되는 용어 "알켄일"은 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 가진 지방족 탄화수소로부터 유도된 기를 지칭하며, 비치환되거나 치환될 수 있는 선형, 분지형 및 환형 기를 포함한다. 용어 "헤테로알켄일"은, 알켄일 기 내의 하나 이상의 탄소 원자가 다른 원자, 예를 들어 질소, 산소, 황 등에 의해 대체된 알켄일 기를 의미하고자 한다. 용어 "알켄일렌"은 2개의 부착 지점을 가진 알켄일 기를 지칭한다.
- [0051] 본 명세서에서 사용되는 치환기에 관한 하기 용어들은 하기에 주어진 화학식을 지칭한다:
- [0052] "알코올" -R³-OH
- [0053] "아미도" -R³-C(O)N(R⁶) R⁶
- [0054] "아미도설포네이트" -R³-C(O)N(R⁶) R⁴- SO₃Z
- [0055] "벤질" -CH₂-C₆H₅
- [0056] "카복실레이트" -R³-C(O)O-Z 또는 -R³-O-C(O)-Z
- [0057] "에테르" -R³-(O-R⁵)_p-O-R⁵
- [0058] "에테르 카복실레이트" -R³-O-R⁴-C(O)O-Z 또는 -R³-O-R⁴-O-C(O)-Z
- [0059] "에테르 설포네이트" -R³-O-R⁴-SO₃Z"
- [0060] 에스테르 설포네이트" -R³-O-C(O)-R⁴-SO₃Z
- [0061] "설포나이드" -R³-SO₂-NH- SO₂-R⁵
- [0062] "우레탄" -R³-O-C(O)-N(R⁶)₂
- [0063] 여기서 모든 "R" 기는 각 경우에 동일하거나 상이하며:
- [0064] R³은 단일 결합 또는 알킬렌 기이고
- [0065] R⁴는 알킬렌 기이며
- [0066] R⁵는 알킬 기이고
- [0067] R⁶은 수소 또는 알킬 기이며

- [0068] p는 0 또는 1 내지 20의 정수이고
- [0069] Z는 H, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, $N(R^5)_4$ 또는 R^5 이다.
- [0070] 상기 기 중 임의의 것이 추가로 비치환되거나 치환될 수 있으며, 임의의 기가 하나 이상의 수소 대신 치환된 F (과불소화 기를 포함함)를 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 알킬 및 알킬렌 기는 1-20개의 탄소 원자를 가진다.
- [0071] 일부 구현예의 단량체에서는, 2개의 R^1 이 함께 $-W-(CY^1Y^2)_m-W-$ 를 형성하며, 여기서 m은 2 또는 3이고, W는 O, S, Se, PO, NR^6 이며, Y^1 은 각 경우에 동일하거나 상이하고 수소 또는 불소이며, Y^2 는 각 경우에 동일하거나 상이하고 수소, 할로젠, 알킬, 알코올, 아미도설포네이트, 벤질, 카복실레이트, 에테르, 에테르 카복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트 및 우레탄으로부터 선택되며, 여기서 Y 기는 부분적으로 또는 완전히 불소화될 수 있다. 일부 구현예에서는, 모든 Y가 수소이다. 일부 구현예에서, 중합체는 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜)이다. 일부 구현예에서는, 적어도 하나의 Y 기가 수소가 아니다. 일부 구현예에서는, 적어도 하나의 Y 기가 적어도 하나의 수소 대신 치환된 F를 가진 치환기이다. 일부 구현예에서는, 적어도 하나의 Y 기가 과불소화된다.
- [0072] 일부 구현예에서, 단량체는 화학식 I(a)를 가진다:
- [0073] [화학식 I(a)]
- The diagram shows a five-membered ring containing two oxygen atoms and a Q atom. One of the oxygen atoms is bonded to a substituent group labeled $(C(R^7)_2)_m$. The ring also contains a double bond and a Q atom.
- [0074]
- [0075] 여기서,
- [0076] Q는 S, Se 및 Te로 구성된 군으로부터 선택되고;
- [0077] R^7 은 각 경우에 동일하거나 상이하고 수소, 알킬, 헤테로알킬, 알켄일, 헤테로알켄일, 알코올, 아미도설포네이트, 벤질, 카복실레이트, 에테르, 에테르 카복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트 및 우레탄으로부터 선택되며, 단, 적어도 하나의 R^7 은 수소가 아니고,
- [0078] m은 2 또는 3이다.
- [0079] 화학식 I(a)의 일부 구현예에서, m은 2이고, 하나의 R^7 은 5개를 초과하는 탄소 원자의 알킬 기이며 다른 모든 R^7 은 수소이다.
- [0080] 화학식 I(a)의 일부 구현예에서는, 적어도 하나의 R^7 기가 불소화된다. 일부 구현예에서는, 적어도 하나의 R^7 기가 적어도 하나의 불소 치환기를 가진다. 일부 구현예에서는, R^7 기가 완전히 불소화된다.
- [0081] 화학식 I(a)의 일부 구현예에서, 단량체상의 융합 지환족 고리의 R^7 치환기는 물 중의 단량체의 개선된 용해도를 제공하고 불소화된 산 중합체의 존재하에 중합화를 용이하게 한다.
- [0082] 화학식 I(a)의 일부 구현예에서, m은 2이고, 하나의 R^7 은 설포산-프로필렌-에테르-메틸렌이며, 다른 모든 R^7 은 수소이다. 일부 구현예에서, m은 2이고, 하나의 R^7 은 프로필-에테르-에틸렌이며, 다른 모든 R^7 은 수소이다. 일부 구현예에서, m은 2이고, 하나의 R^7 은 메톡시이며, 다른 모든 R^7 은 수소이다. 일부 구현예에서, 하나의 R^7 은 설포산 다이플루오로메틸렌 에스테르 메틸렌($-CH_2-O-C(O)-CF_2-SO_3H$)이고, 다른 모든 R^7 은 수소이다.
- [0083] 일부 구현예에서, 신규 조성물 내의 전기전도성 중합체를 형성시키기 위한 용도로 고려되는 피롤 단량체는 하기

화학식 II를 포함한다:

[0084] [화학식 II]



[0085] 상기 화학식 II에서,

[0087] R¹은 각 경우에 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되며 수소, 알킬, 알켄일, 알콕시, 알칸오일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 다이알킬아미노, 아릴, 알킬설피닐, 알콕시알킬, 알킬설포닐, 아릴티오, 아릴설피닐, 알콕시카보닐, 아릴설포닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 하이드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알코올, 벤질, 카복실레이트, 에테르, 아미도설포네이트, 에테르 카복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트 및 우레탄으로부터 선택되거나; 2개의 R¹ 기가 함께 알킬렌 또는 알케닐렌 쇠를 형성하여 3, 4, 5, 6 또는 7-원 방향족 또는 지환족 고리를 완성할 수 있으며, 이 고리는 하나 이상의 2가 질소, 황, 셀레늄, 텔루륨 또는 산소 원자를 임의로 포함할 수 있고;

[0088] R²는 각 경우에 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되며 수소, 알킬, 알켄일, 아릴, 알칸오일, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 에콕시, 실란, 실록산, 알코올, 벤질, 카복실레이트, 에테르, 에테르 카복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트 및 우레탄으로부터 선택된다.

[0089] 일부 구현예에서, R¹은 각 경우에 동일하거나 상이하며 수소, 알킬, 알켄일, 알콕시, 사이클로알킬, 사이클로알켄일, 알코올, 벤질, 카복실레이트, 에테르, 아미도설포네이트, 에테르 카복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 우레탄, 에폭시, 실란, 실록산, 및 설포산, 카복실산, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 하이드록실, 에폭시, 실란 또는 실록산 부분 중 하나 이상으로 치환된 알킬로부터 독립적으로 선택된다.

[0090] 일부 구현예에서, R²는 수소, 알킬, 및 설포산, 카복실산, 아크릴산 인산, 포스폰산, 할로젠, 시아노, 하이드록실, 에폭시, 실란 또는 실록산 부분 중 하나 이상으로 치환된 알킬로부터 선택된다.

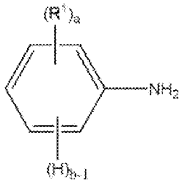
[0091] 일부 구현예에서, 피롤 단량체는 비치환되며 R¹ 및 R²는 모두 수소이다.

[0092] 일부 구현예에서는, 2개의 R¹이 함께 6- 또는 7-원 지환족 고리를 형성하며, 이는 알킬, 헤테로알킬, 알코올, 벤질, 카복실레이트, 에테르, 에테르 카복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트 및 우레탄으로부터 선택된 기로 추가로 치환된다. 이들 기는 단량체 및 생성된 중합체의 용해도를 개선할 수 있다. 일부 구현예에서는, 2개의 R¹이 함께 6- 또는 7-원 지환족 고리를 형성하며, 이는 알킬 기로 추가로 치환된다. 일부 구현예에서는, 2개의 R¹이 함께 6- 또는 7-원 지환족 고리를 형성하며, 이는 적어도 1개의 탄소 원자를 가진 알킬 기로 추가로 치환된다.

[0093] 일부 구현예에서는, 2개의 R¹이 함께 -O-(CHY)_m-O- 를 형성하며, 여기서 m은 2 또는 3이고, Y는 각 경우에 동일하거나 상이하며 수소, 알킬, 알코올, 벤질, 카복실레이트, 아미도설포네이트, 에테르, 에테르 카복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트 및 우레탄으로부터 선택된다. 일부 구현예에서는, 적어도 하나의 Y 기가 수소가 아니다. 일부 구현예에서는, 적어도 하나의 Y 기가 적어도 하나의 수소 대신 치환된 F를 가진 치환기이다. 일부 구현예에서는, 적어도 하나의 Y 기가 과불소화된다.

[0094] 일부 구현예에서, 신규 조성물 내의 전기전도성 중합체를 형성시키기 위한 용도로 고려되는 아닐린 단량체는 하기 화학식 III을 포함한다:

[0095] [화학식 III]



[0096]

[0097] 여기서,

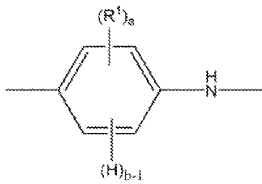
[0098] a는 0 또는 1 내지 4의 정수이고;

[0099] b는 1 내지 5의 정수이며, 단, a + b = 5이고;

[0100] R¹은 각 경우에 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되며 수소, 알킬, 알켄일, 알콕시, 알칸오일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 다이알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설포닐, 아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카보닐, 아릴설포닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 하이드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알코올, 벤질, 카복실레이트, 에테르, 에테르 카복실레이트, 아마이드설포네이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트 및 우레탄으로부터 선택되거나; 2개의 R¹ 기가 함께 알킬렌 또는 알케닐렌 쇠를 형성하여 3, 4, 5, 6 또는 7-원 방향족 또는 지환족 고리를 완성할 수 있으며, 이 고리는 하나 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 임의로 포함할 수 있다.

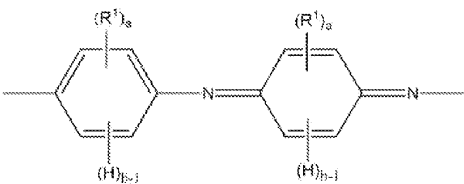
[0101] 중합될 경우, 아닐린 단량체 유닛은 하기에 나타내는 화학식 IV(a) 또는 화학식 IV(b), 또는 2개 화학식의 조합을 가질 수 있다:

[0102] [화학식 IV(a)]



[0103]

[0104] [화학식 IV(b)]



[0105]

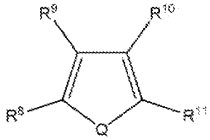
[0106] 여기서 a, b 및 R¹은 상기 정의된 바와 같다.

[0107] 일부 구현예에서, 아닐린 단량체는 비치환되고 a = 0이다.

[0108] 일부 구현예에서는, a가 0이 아니고 적어도 하나의 R¹이 불소화된다. 일부 구현예에서는, 적어도 하나의 R¹이 과불소화된다.

[0109] 일부 구현예에서, 신규 조성물 내의 전기전도성 중합체를 형성시키기 위한 용도로 고려되는 융합 폴리사이클릭 헤테로방향족 단량체는 2개 이상의 융합 방향족 고리를 가지며, 이 중의 적어도 하나는 헤테로방향족이다. 일부 구현예에서, 융합 폴리사이클릭 헤테로방향족 단량체는 화학식 V를 가진다:

[0110] [화학식 V]



[0111]

[0112] 여기서,

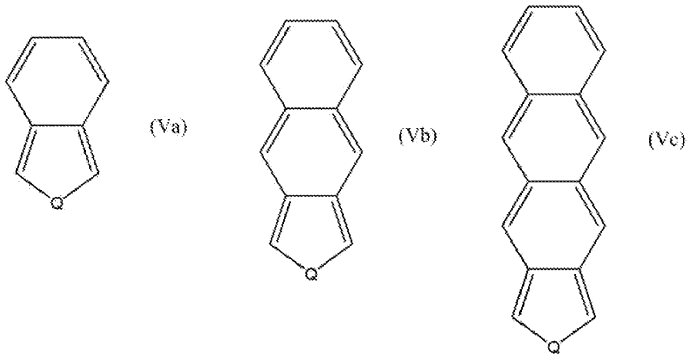
[0113] Q는 S, Se, Te 또는 NR⁶이고;

[0114] R⁶는 수소 또는 알킬이며;

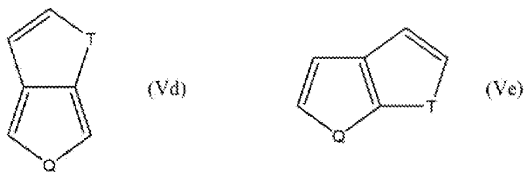
[0115] R⁸, R⁹, R¹⁰ 및 R¹¹은 각 경우에 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되며 수소, 알킬, 알켄일, 알콕시, 알칸 오일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 다이알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설퍼닐, 아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카보닐, 아릴설퍼닐, 아크릴산, 인산, 포스폰 산, 할로젠, 니트로, 니트릴, 시아노, 하이드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알코올, 벤질, 카복실레이트, 에테르, 에테르 카복실레이트, 아마도설퍼네이트, 에테르 설퍼네이트, 에스테르 설퍼네이트 및 우레탄으로부터 선택되고;

[0116] R⁸ 및 R⁹, R⁹ 및 R¹⁰, 및 R¹⁰ 및 R¹¹ 중의 적어도 하나는 함께 알케닐렌쇄를 형성하여 5 또는 6-원 방향족 고리를 완성하며, 이 고리는 하나 이상의 2가 질소, 황, 셀레늄, 텔루륨 또는 산소 원자를 임의로 포함할 수 있다.

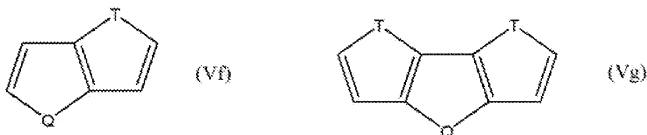
[0117] 일부 구현예에서, 융합 폴리사이클릭 헤테로방향족 단량체는 화학식 V(a), V(b), V(c), V(d), V(e), V(f), V(g), V(h), V(i), V(j) 및 V(k)로 구성된 군으로부터 선택된 화학식을 가진다:



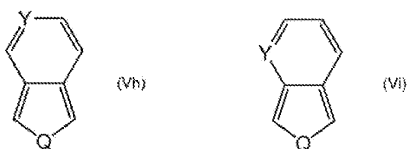
[0118]



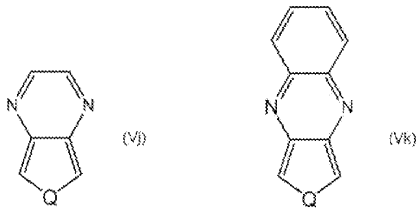
[0119]



[0120]



[0121]



[0122]

[0123]

[0124]

[0125]

[0126]

[0127]

[0128]

[0129]

[0130]

[0131]

[0132]

[0133]

[0134]

[0135]

[0136]

[0137]

[0138]

여기서,

Q는 S, Se, Te 또는 NH이고;

T는 각 경우에 동일하거나 상이하며 S, NR⁶, O, SiR⁶₂, Se, Te 및 PR⁶로부터 선택되고;

Y는 N이며;

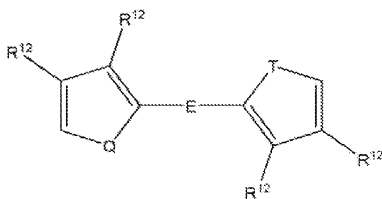
R⁶는 수소 또는 알킬이다.

융합 폴리사이클릭 헤테로방향족 단량체는 알킬, 헤테로알킬, 알코올, 벤질, 카복실레이트, 에테르, 에테르 카복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트 및 우레탄으로부터 선택된 기로 추가로 치환될 수 있다. 일부 구현예에서, 치환기는 불소화된다. 일부 구현예에서, 치환기는 완전히 불소화된다.

일부 구현예에서, 융합 폴리사이클릭 헤테로방향족 단량체는 티에노(티오펜)이다. 이러한 화합물은 예를 들어, 문헌[Macromolecules, 34, 5746-5747 (2001)]; 및 Macromolecules, 35, 7281-7286 (2002)]에 논의되어 있다. 일부 구현예에서, 티에노(티오펜)은 티에노(2,3-b)티오펜, 티에노(3,2-b)티오펜 및 티에노(3,4-b)티오펜으로부터 선택된다. 일부 구현예에서, 티에노(티오펜) 단량체는 알킬, 헤테로알킬, 알코올, 벤질, 카복실레이트, 에테르, 에테르 카복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트 및 우레탄으로부터 선택된 적어도 하나의 기로 추가로 치환된다. 일부 구현예에서, 치환기는 불소화된다. 일부 구현예에서, 치환기는 완전히 불소화된다.

일부 구현예에서, 신규 조성물 내의 중합체를 형성시키기 위한 용도로 고려되는 폴리사이클릭 헤테로방향족 단량체는 화학식 VI을 포함한다:

[화학식 VI]



여기서,

Q는 S, Se, Te 또는 NR⁶이고;

T는 S, NR⁶, O, SiR⁶₂, Se, Te 및 PR⁶으로부터 선택되며;

E는 알켄일렌, 아릴렌 및 헤테로아릴렌으로부터 선택되고;

R⁶는 수소 또는 알킬이며;

R¹²는 각 경우에 동일하거나 상이하며 수소, 알킬, 알켄일, 알콕시, 알칸오일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 다이알킬아미노, 아릴, 알킬설피닐, 알콕시알킬, 알킬설포닐, 아릴티오, 아릴설피닐, 알콕시카보닐, 아릴설포닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 니트릴, 시아노, 하이드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알코올, 벤질, 카복실레이트, 에테르, 에테르 카복실레이트, 아미도설포네이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트 및 우레탄으로부터 선택되거나; 2개의 R¹² 기가 함께 알킬렌 또

는 알케닐렌 쇠를 형성하여 3, 4, 5, 6 또는 7-원 방향족 또는 지환족 고리를 완성할 수 있으며, 이 고리는 하나 이상의 2가 질소, 황, 셀레늄, 텔루륨 또는 산소 원자를 임의로 포함할 수 있다.

[0139] 일부 구현예에서, 전기전도성 중합체는 전구 단량체 및 적어도 하나의 제2 단량체의 공중합체이다. 공중합체의 목적하는 특성에 유해한 영향을 주지 않는한, 임의의 유형의 제2 단량체를 사용할 수 있다. 일부 구현예에서, 제2 단량체는 단량체 유닛의 총수를 기준으로 중합체의 50% 이하를 포함한다. 일부 구현예에서, 제2 단량체는 단량체 유닛의 총수를 기준으로 30% 이하를 포함한다. 일부 구현예에서, 제2 단량체는 단량체 유닛의 총수를 기준으로 10% 이하를 포함한다.

[0140] 제2 단량체의 예시적 유형은 알켄일, 알카인일, 아릴렌 및 헤테로아릴렌을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 제2 단량체의 예는 플루오렌, 옥사디아아졸, 티아디아아졸, 벤조티아디아아졸, 페닐렌비닐렌, 페닐렌에타인일렌, 피리딘, 다이아진 및 트리아아진을 포함하나 이에 한정되지 않으며, 이들 모두는 추가로 치환될 수 있다.

[0141] 일부 구현예에서는, 먼저 구조 A-B-C를 가진 중간체 전구 단량체를 형성시킴으로써 공중합체가 제조되며, 여기서 A 및 C는 동일하거나 상이할 수 있는 전구 단량체를 나타내고, B는 제2 단량체를 나타낸다. 야마모토(Yamamoto), 스틸(Stille), 그리냐르 복분해(Grignard metathesis), 스즈키(Suzuki) 및 네기쉬(Negishi) 커플링과 같은 표준 유기 합성 기술을 사용하여 A-B-C 중간체 전구 단량체를 제조할 수 있다. 이어서, 중간체 전구 단량체 단독의, 또는 하나 이상의 부가적 전구 단량체를 동반하는 산화성 중합화에 의해 공중합체가 형성된다.

[0142] 일부 구현예에서, 전기전도성 중합체는 폴리티오펜, 폴리피롤, 중합체성 융합 폴리사이클릭 헤테로방향족, 그의 공중합체, 및 그의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0143] 일부 구현예에서, 전기전도성 중합체는 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜), 불포화 폴리피롤, 폴리(티에노(2,3-b)티오펜), 폴리(티에노(3,2-b)티오펜) 및 폴리(티에노(3,4-b)티오펜)으로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0144] 3. 고도로 불소화된 산 중합체

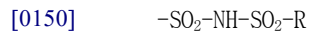
[0145] 고도로 불소화된 산 중합체("HFAP": highly-fluorinated acid polymer)는, 고도로 불소화되고 산성 양성자가 있는 산성 기를 가진 임의의 중합체일 수 있다. 산성 기는 이온화가능한 양성자를 공급한다. 일부 구현예에서, 산성 양성자는 3 미만의 pKa를 가진다. 일부 구현예에서, 산성 양성자는 0 미만의 pKa를 가진다. 일부 구현예에서, 산성 양성자는 -5 미만의 pKa를 가진다. 산성 기는 중합체 골격에 직접 부착되거나 중합체 골격상의 측쇄에 부착될 수 있다. 산성 기의 예는 카복실산 기, 설폰산 기, 설폰이미드 기, 인산 기, 포스폰산 기 및 그의 조합을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 산성 기가 모두 동일하거나, 중합체가 하나 이상의 유형의 산성 기를 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 산성 기는 설폰산 기, 설폰아미드 기 및 그의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0146] 일부 구현예에서, HFAP는 적어도 95% 불소화되고; 일부 구현예에서는 완전히 불소화된다.

[0147] 일부 구현예에서 HFAP는 수용성이다. 일부 구현예에서 HFAP는 수분산성이다. 일부 구현예에서 HFAP는 유기용매 습윤성이다. 용어 "유기용매 습윤성"은, 필름을 형성할 경우에 유기용매와 60°C 이하의 접촉각을 가지는 재료를 지칭한다. 일부 구현예에서, 습윤성 재료는 55° 이하의 접촉각으로 페닐핵산에 의해 습윤될 수 있는 필름을 형성한다. 접촉각의 측정 방법은 주지되어 있다. 일부 구현예에서는, 단독으로는 비습윤성이나 선택적 첨가제를 동반하면 습윤성이 될 수 있는 중합체성 산으로부터 습윤성 재료가 제조될 수 있다.

[0148] 적합한 중합 골격의 예는 폴리올레핀, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리아라미드, 폴리아크릴아미드, 폴리스티렌 및 그의 공중합체를 포함하나 이에 한정되지 않으며, 이들은 모두 고도로 불소화되고; 일부 구현예에서는 완전히 불소화된다.

[0149] 한 구현예에서, 산성 기는 설폰산 기 또는 설폰이미드 기이다. 설폰이미드 기는 하기 화학식을 가진다:



[0151] 여기서 R은 알킬 기이다.

[0152] 한 구현예에서, 산성 기는 불소화된 측쇄상에 존재한다. 한 구현예에서, 불소화된 측쇄는 알킬 기, 알콕시 기, 아미도 기, 에테르 기 및 그의 조합으로부터 선택되며, 이들은 완전히 불소화된다.

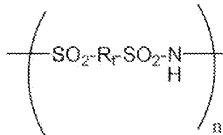
[0153] 한 구현예에서 HFAP는, 고도로 불소화된 에테르 설포네이트, 고도로 불소화된 에스테르 설포네이트, 고도로 불소화된 에테르 설폰이미드 기, 또는 고도로 불소화된 알킬 설포네이트 펜던트가 있는 고도로 불소화된 올레핀

골격을 가진다. 한 구현예에서, HFAP는 퍼플루오로-에테르-설펜산 측쇄를 가진 퍼플루오로올레핀이다. 한 구현예에서, 중합체는 1,1-다이플루오로에틸렌 및 2-(1,1-다이플루오로-2-(트라이플루오로메틸)알릴옥시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설펜산의 공중합체이다. 한 구현예에서, 중합체는 에틸렌 및 2-(2-(1,2,2-트라이플루오로비닐옥시)-1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로폭시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설펜산의 공중합체이다. 이들 공중합체는, 상응하는 설포닐 플루오라이드 중합체로서 제조된 후에 설펜산 형태로 전환될 수 있다.

[0154] 한 구현예에서 HFAP는, 불소화되고 부분적으로 설펜화된 폴리(아릴렌 에테르 설펜)의 공중합체 또는 단일중합체이다. 공중합체는 블록 공중합체일 수 있다.

[0155] 한 구현예에서, HFAP는 화학식 IX를 가지는 설펜이미드 중합체이다:

[0156] [화학식 IX]



[0157]

[0158] 여기서,

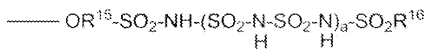
[0159] R_f는 고도로 불소화된 알킬렌, 고도로 불소화된 헤테로알킬렌, 고도로 불소화된 아릴렌, 및 고도로 불소화된 헤테로아릴렌으로부터 선택되며, 이들은 하나 이상의 에테르 산소로 치환될 수 있고;

[0160] n은 적어도 4이다.

[0161] 화학식 IX의 한 구현예에서, R_f는 퍼플루오로알킬 기이다. 한 구현예에서, R_f는 퍼플루오로부틸 기이다. 한 구현예에서, R_f는 에테르 산소를 포함한다. 한 구현예에서 n은 10을 초과한다.

[0162] 한 구현예에서, HFAP는 고도로 불소화된 중합체 골격 및 화학식 X을 가진 측쇄를 포함한다:

[0163] [화학식 X]



[0164]

[0165] 여기서,

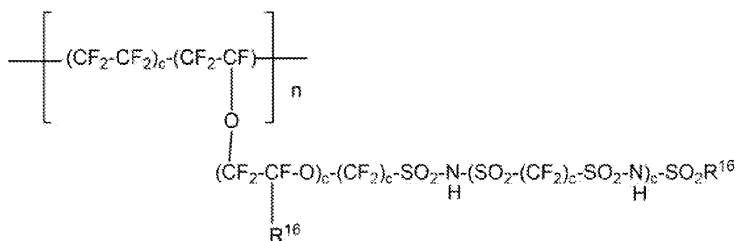
[0166] R¹⁵는 고도로 불소화된 알킬렌 기 또는 고도로 불소화된 헤테로알킬렌 기이고;

[0167] R¹⁶은 고도로 불소화된 알킬 또는 고도로 불소화된 아릴 기이며; 및

[0168] a는 0 또는 1 내지 4의 정수이다.

[0169] 한 구현예에서, HFAP는 화학식 XI을 가진다:

[0170] [화학식 XI]



[0171]

[0172] 여기서,

[0173] R¹⁶은 고도로 불소화된 알킬 또는 고도로 불소화된 아릴 기이며;

[0174] c는 독립적으로 0 또는 1 내지 3의 정수이고;

- [0175] n은 적어도 4이다.
- [0176] HFAP의 합성은 예를 들어, 문헌[A. Feiring et al., J. Fluorine Chemistry 2000, 105, 129-135; A. Feiring et al., Macromolecules 2000, 33, 9262-9271; D. D. Desmarteau, J. Fluorine Chem. 1995, 72, 203-208; A. J. Appleby et al., J. Electrochem. Soc. 1993, 140(1), 109-111]; 및 미국 특허 제5,463,005호 (Desmarteau)에 기술되어 있다.
- [0177] 한 구현예에서, HFAP는 또한 적어도 하나의 고도로 불소화된 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 유닛을 포함한다. 퍼플루오로올레핀은 2 내지 20개의 탄소 원자를 포함한다. 대표적인 퍼플루오로올레핀은 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 퍼플루오로-(2,2-다이메틸-1,3-다이옥솔), 퍼플루오로-(2-메틸렌-4-메틸-1,3-다이옥솔란), $CF_2=CFO(CF_2)_tCF_2$ (여기서 t는 1 또는 2임), 및 $R_f''OCF=CF_2$ (여기서 R_f'' 는 1 내지 약 10개 탄소 원자의 포화 퍼플루오로알킬 기임)를 포함하나 이에 한정되지 않는다. 한 구현예에서, 공단량체는 테트라플루오로에틸렌이다.
- [0178] 한 구현예에서, HFAP는 콜로이드-형성 중합체성 산이다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "콜로이드-형성"은, 수 불용성이며 수성 매질 내에 분산될 경우 콜로이드를 형성하는 재료를 지칭한다. 콜로이드-형성 중합체성 산은 통상적으로 약 10,000 내지 약 4,000,000 범위의 분자량을 가진다. 한 구현예에서, 중합체성 산은 약 100,000 내지 약 2,000,000의 분자량을 가진다. 콜로이드 입자 크기는 통상적으로 2 나노미터(nm) 내지 약 140 nm의 범위이다. 한 구현예에서, 콜로이드는 2 nm 내지 약 30 nm의 입자 크기를 가진다. 산성 양성자를 가진 임의의 고도로 불소화된 콜로이드-형성 중합체성 재료를 사용할 수 있다.
- [0179] 본 명세서에서 앞서 기술한 일부 중합체는 비-산 형태로, 예를 들어 염, 에스테르 또는 설포닐 플루오라이드로서 형성될 수 있다. 하기의 전도성 조성물의 제조를 위하여, 이들이 산 형태로 전환될 것이다.
- [0180] 일부 구현예에서, HFAP는 고도로 불소화된 탄소 골격 및 하기 화학식으로 나타내는 측쇄를 포함한다:
- [0181] $-(O-CF_2CFR_f^3)_a-O-CF_2CFR_f^4SO_3E^5$
- [0182] 여기서, R_f^3 및 R_f^4 는 F, Cl 또는 1 내지 10개 탄소 원자를 가진 고도로 불소화된 알킬 기로부터 독립적으로 선택되며, a = 0, 1 또는 2, 및 E^5 이다. 일부 경우에 E^5 는 Li, Na 또는 K와 같은 양이온일 수 있으며, 산 형태로 전환될 수 있다.
- [0183] 일부 구현예에서, HFAP는 미국 특허 제3,282,875호 및 미국 특허 제4,358,545호 및 제4,940,525호에 개시된 중합체일 수 있다. 일부 구현예에서, HFAP는 과불소화탄소 골격 및 하기 화학식으로 나타내는 측쇄를 포함한다:
- [0184] $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_3E^5$
- [0185] 여기서, E^5 는 상기 정의한 바와 같다. 이 유형의 HFAP는 미국 특허 제3,282,875호에 개시되며, 테트라플루오로에틸렌(TFE: tetrafluoroethylene) 및 과불소화 비닐 에테르 $CF_2=CF-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_2F$, 퍼플루오로(3,6-다이옥사-4-메틸-7-옥텐설포닐 플루오라이드)(PDMOF: perfluoro(3,6-dioxa-4-methyl-7-octenesulfonyl fluoride)의 공중합 후에 설포닐 플루오라이드 기의 가수분해에 의해 설포네이트 기로 전환시키고 필요에 따라 이온교환으로 이들을 목적하는 이온 형태로 전환시킴으로써 제조될 수 있다. 미국 특허 제4,358,545호 및 제4,940,525호에 개시된 유형의 중합체의 예는 측쇄 $-O-CF_2CF_2SO_3E^5$ 를 가지며, 여기서 E^5 는 상기 정의한 바와 같다. 이 중합체는, 테트라플루오로에틸렌(TFE) 및 과불소화된 비닐 에테르 $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$, 퍼플루오로(3-옥사-4-펜텐설포닐 플루오라이드)(POPF: perfluoro(3-oxa-4-pentenesulfonyl fluoride))의 공중합 후에 가수분해 및 필요에 따라 추가의 이온 교환에 의해 제조될 수 있다.
- [0186] 한 유형의 HFAP는 이. 아이. 듀폰 드 느무르 앤드 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and Company)(델라웨어 주 윌밍톤 소재)로부터 수성 나피온(등록상표)(Nafion[®]) 분산액으로서 상업적으로 이용가능하다.
- [0187] 4. 무기 나노입자
- [0188] 무기 나노입자는 절연성 또는 반전도성일 수 있다.

- [0189] 일부 구현예에서, 무기 나노입자는 금속 황화물(metal sulfide) 또는 금속 산화물이다.
- [0190] 반전도성 금속 산화물의 예는 혼합 밸런스 금속 산화물(mixed valence metal oxide), 예를 들어 안티몬산 아연, 및 비화학양론적 금속 산화물(non-stoichiometric metal oxide), 예를 들어 산소 결핍 몰리브덴 삼산화물(oxygen deficient molybdenum trioxide), 마나뎀 오산화물 등을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 안티몬산 아연, ZnO/Sb_2O_5 는 니산 케미컬 컴퍼니(Nissan Chemical Company)로부터 다양한 비율로 상표명 "셀낙스(Celnox)"로서 상업적으로 이용가능하다(예를 들어 미국 특허 제5,707,552호 참조).
- [0191] 절연성 금속 산화물의 예는 규소 산화물, 티타늄 산화물, 지르코늄 산화물, 몰리브덴 삼산화물, 마나뎀 산화물, 알루미늄 산화물, 아연 산화물, 사마륨 산화물, 이트륨 산화물, 세슘 산화물, 구리(II) 산화물(cupric oxide), 주석(IV) 산화물(stannic oxide), 안티몬 산화물 등을 포함하나 이에 한정되지 않는다.
- [0192] 금속 황화물의 예는 카드뮴 황화물, 구리 황화물, 납 황화물, 수은 황화물, 인듐 황화물, 은 황화물, 코발트 황화물, 니켈 황화물 및 몰리브덴 황화물을 포함한다. Ni/Cd 황화물, Co/Cd 황화물, Cd/In 황화물 및 Pd-Co-Pd 황화물과 같은 혼합 금속 황화물을 사용할 수 있다.
- [0193] 일부 구현예에서, 금속 나노입자는 황 및 산소를 모두 포함할 수 있다. 일부 구현예에서는, 금속 나노입자의 조합이 사용된다.
- [0194] 산소 존재하의 금속의 반응성 스퍼터링(sputtering), 선택된 산화물 및 다중 성분 산화물의 증발에 의하거나, 무기 화합물, 예를 들어 사염화 규소의 증기상 가수분해에 의해, 금속 산화물 나노입자를 제조할 수 있다. 가수분해 가능한 금속 화합물, 특히 다양한 원소들의 알콕사이드를 사용하여 가수분해 및 증축함에 의해 서로 반응시켜 다중 성분 및 다차원 네트워크 산화물(multi-dimensional network oxide)을 형성시키는 졸-겔 화학에 의해 이를 생산할 수도 있다.
- [0195] 금속 황화물 나노입자는 다양한 화학적 및 물리적 방법에 의해 수득할 수 있다. 물리적 방법의 일부 예는 카드뮴 황화물, (CdS), 납 황화물(PbS), 아연 황화물(ZnS), 은 황화물(Ag_2S), 몰리브덴 황화물(MoS_2) 등과 같은 금속 황화물의 분자 빔 에피택시(MBE: molecular beam epitaxy), 기상 증착 및 리소그래픽 공정이다. 금속 황화물 나노입자의 제조를 위한 화학적 방법은 용액 내의 금속 이온과 수성 매질 내의 Na_2S 또는 H_2S 기체와의 반응에 기초한다.
- [0196] 일부 구현예에서, 나노입자는 수성 전기전도성 중합체와 상용성이 되도록 커플링제로 표면 처리된다. 표면 개질제(modifier)의 부류는 실란, 티타네이트, 지르코네이트, 알루미늄네이트 및 중합체성 분산체를 포함하나 이에 한정되지 않는다. 표면 개질제는 화학적 기능기를 포함하며, 그의 예는 니트릴, 아미노, 시아노, 알킬 아미노, 알킬, 아릴, 알켄일, 알콕시, 아릴옥시, 설펜산, 아크릴산, 인산, 및 상기 산의 알칼리 염, 아크릴레이트, 설포네이트, 아미도설포네이트, 에테르, 에테르 설포네이트, 에스테르설포네이트, 알킬티오 및 아릴티오를 포함하나 이에 한정되지 않는다. 한 구현예에서, 화학적 기능기는 다음 상층의 정공-수송 재료 또는 나노-복합물 내의 전도성 중합체와 반응하기 위한 에폭시, 알킬비닐 및 아릴비닐 기와 같은 가교제를 포함할 수 있다. 한 구현예에서, 표면 개질제는 테트라플루오로-에틸트라이플루오로-비닐-에테르 트라이에톡시실란, 퍼플루오로부탄-트라이에톡시실란, 퍼플루오로옥틸트라이에톡시실란, 비스(트라이플루오로프로필)-테트라메틸다이실라잔 및 비스(3-트라이에톡시실릴)프로필 테트라실과이드와 같이 불소화 또는 과불소화된다.
- [0197] 5. 도핑된 전기전도성 중합체 조성물의 제조
- [0198] 하기 논의에서, 전도성 중합체, HFAP, 및 무기 나노입자는 단수형으로 언급될 것이다. 그러나, 이들 전부 또는 임의의 것 중의 하나를 초과하여 사용할 수 있는 것으로 해석된다.
- [0199] 먼저 도핑된 전도성 중합체를 형성시킨 후에 무기 나노입자를 첨가함으로써 신규의 전기전도성 중합체 조성물이 제조된다.
- [0200] 수성 매질 내에서 HFAP의 존재하에 전구 단량체의 산화성 중합화에 의해 도핑된 전기전도성 중합체가 형성된다. 중합화는 공개된 미국 특허 출원 제2004/0102577호, 제2004/0127637호 및 제2005/205860호에 기술되어 있다.
- [0201] 무기 나노입자는 도핑된 전도성 중합체 분산액에 고체로서 직접 첨가될 수 있다. 일부 구현예에서는, 무기 나노입자를 수용액 내에 분산시키고, 이 분산액을 도핑된 전도성 중합체 분산액과 혼합한다. 전기전도성 중합체에 대한 나노입자의 중량비는 0.1 내지 10.0의 범위이다.

- [0202] 일부 구현예에서는, 무기 입자의 첨가 전 또는 후에 pH를 증가시킨다. 도핑된 전도성 중합체 및 무기 나노입자의 분산액은 약 2의 형성된 pH 내지 중성 pH에서 안정하게 유지된다. 나노입자 첨가 전에 양이온 교환 수지로 처리함으로써 pH를 조정할 수 있다. 일부 구현예에서는 염기 수용액을 첨가함으로써 pH를 조정한다. 염기를 위한 양이온은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 암모늄 및 알킬암모늄일 수 있으나 이에 한정되지 않는다. 일부 구현예에서는, 알칼리 토금속 양이온보다 알칼리 금속이 바람직하다.
- [0203] 본 명세서에 기술된 신규의 전도성 조성물로부터 제조된 필름을 본 명세서에서는 이하 "본 명세서에 기술된 신규의 필름"이라고 지칭한다. 연속식 및 불연속식 기술을 포함하는 임의의 액상 증착 기술을 사용하여 필름을 제조할 수 있다. 연속식 증착 기술은 스핀 코팅(spin coating), 그라비아 코팅(gravure coating), 커튼 코팅(curtain coating), 침지 코팅(dip coating), 슬롯-다이 코팅(slot-die coating), 분무 코팅(spray coating) 및 연속식 노즐 코팅(continuous nozzle coating)을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 불연속식 증착 기술은 잉크젯 인쇄(ink jet printing), 그라비아 인쇄(gravure printing) 및 스크린 인쇄(screen printing)를 포함하나 이에 한정되지 않는다.
- [0204] 이렇게 형성된 필름은 평탄하며, 상대적으로 투명하고, 1.4(460 nm 파장에서)를 초과하는 굴절률을 가지며, 10^{-7} 내지 10^{-3} S/cm 범위의 전도도를 가질 수 있다.
- [0205] 6. 완충제층
- [0206] 본 발명의 다른 구현예에서는, 신규의 전도성 중합체 조성물을 포함하는 수성 분산액으로부터 증착된 완충제층이 제공된다. 용어 "완충제층" 또는 "완충제 재료"는 전기전도성 또는 반전도성 재료를 의미하고자 하며, 기저층(underlying layer)의 평면화(planarization), 전하 수송 및/또는 전하 주입 특성, 산소 또는 금속 이온과 같은 불순물의 제거, 및 유기 전자 장치의 성능을 개선하거나 용이하게 하는 다른 태양을 포함하나 이에 한정되지 않는 유기 전자 장치 내의 하나 이상의 기능을 가질 수 있다. 용어 "층"은 용어 "필름"과 호환적으로 사용되며 목적하는 영역을 덮는 코팅을 지칭한다. 이 용어는 크기에 의해 한정되지 않는다. 영역은 전체 장치만큼 크거나, 실제 영상 디스플레이와 같은 특이적 기능성 영역만큼 작거나, 단일 부화소만큼 작을 수 있다. 층 및 필름은 임의의 관용적인 증착 기술, 예를 들어 기상 증착, 액상 증착(연속식 및 불연속식 기술), 및 열전사에 의해 형성될 수 있다. 연속식 증착 기술은 스핀 코팅, 그라비아 코팅, 커튼 코팅, 침지 코팅, 슬롯-다이 코팅, 분무 코팅 및 연속식 노즐 코팅을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 불연속식 증착 기술은 잉크젯 인쇄, 그라비아 인쇄 및 스크린 인쇄를 포함하나 이에 한정되지 않는다.
- [0207] 신규의 전도성 중합체 조성물의 건조된 필름은 일반적으로 물에 재분산될 수 없다. 따라서 완충제층은 다중의 박층으로서 적용될 수 있다. 또한, 상이한 수용성 또는 수분산성 재료의 층으로 완충제층을 손상 없이 오버코팅할 수 있다.
- [0208] 의외로, 신규의 전도성 중합체 조성물을 포함하는 완충제층은 개선된 습윤도를 가지는 것으로 밝혀졌다. 일부 구현예에서, 신규의 전도성 중합체 조성물로부터 제조된 필름은 유기용매와 50° 미만의 접촉각을 나타낸다. 일부 구현예에서는 50° 미만, 일부 구현예에서는 40° 미만, 일부 구현예에서는 30° 미만의 접촉각으로, 필름이 p-자일렌에 습윤성이다.
- [0209] 다른 구현예에서는, 다른 수용성 또는 분산성 재료와 블렌딩된 신규의 전도성 중합체 조성물을 포함하는 수성 분산액으로부터 증착된 완충제층이 제공된다. 첨가될 수 있는 재료의 유형의 예는 중합체, 염료, 코팅 보조제, 유기 및 무기 전도성 잉크 및 페이스트, 전하 수송 재료, 가교결합제 및 그의 조합을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 다른 수용성 또는 분산성 재료는 단순한 분자 또는 중합체일 수 있다. 적합한 중합체의 예는 전도성 중합체, 예를 들어 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리아세틸렌, 폴리(티에노티오펜) 및 그의 조합을 포함하나 이에 한정되지 않는다.
- [0210] 7. 전자 장치
- [0211] 본 발명의 다른 구체예에서는, 2개의 전기접촉층 사이에 위치하는 적어도 하나의 전기활성층을 포함하고, 신규의 완충제층을 추가로 포함하는 전자 장치가 제공된다. 층 또는 재료에 관한 용어 "전기활성"은 전자 또는 전기-방사성 특성을 나타내는 층 또는 재료를 의미하고자 한다. 전기활성 층 재료는, 방사를 받을 경우 전자-정공 쌍의 농도에 변화를 나타내거나 방사를 낼 수 있다.
- [0212] 도 1에 나타난 바와 같이, 통상적인 장치 (100)은 애노드층 (110), 완충제층 (120), 전기활성층 (130) 및 캐소

드층 (150)을 가진다. 캐소드층 (150)에 인접하여 임의의 전자-주입/수송층 (140)이 있다.

- [0213] 장치는 애노드층 (110) 또는 캐소드층 (150)에 인접할 수 있는 지지체 또는 기판(표시하지 않음)을 포함할 수 있다. 대개의 경우, 지지체는 애노드층 (110)에 인접한다. 지지체는 연성 또는 경성, 유기물 또는 무기물일 수 있다. 지지체 재료의 예는 유리, 세라믹, 금속 및 플라스틱 필름을 포함하나 이에 한정되지 않는다.
- [0214] 애노드층 (110)은, 캐소드층 (150)에 비해 정공 주입에 있어서 더 효율적인 전극이다. 애노드는 금속, 혼합 금속, 합금, 금속 산화물 또는 혼합 산화물을 포함하는 재료를 포함할 수 있다. 적합한 재료는 11족 원소, 4, 5 및 6족 내의 원소, 8-10족 전이원소 및 2족 원소(즉, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra)의 혼합 산화물을 포함한다. 애노드층 (110)이 광투과성이 되게 하려면, 12, 13 및 14족 원소의 혼합 산화물, 예를 들어 인듐-주석-산화물을 사용할 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 구문 "혼합 산화물"은 2족 원소 또는 12, 13 또는 14족 원소로부터 선택된 2개 이상의 상이한 양이온을 가진 산화물을 지칭한다. 애노드층 (110)을 위한 재료의 일부 비한정적인 구체적 예는 인듐-주석-산화물("ITO": indium-tin-oxide), 인듐-아연-산화물, 알루미늄-주석-산화물, 금, 은, 구리 및 니켈을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 애노드는 또한 유기 재료, 특히 폴리아닐린과 같은 전도성 중합체, 예를 들어 문헌["Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer," Nature vol. 357, pp 477 479 (11 June 1992)]에 기술된 예시적 재료를 포함할 수 있다. 발생된 빛의 관찰이 가능하도록, 애노드 및 캐소드 중 적어도 하나는 적어도 부분적으로 투명해야 한다.
- [0215] 화학적 또는 물리적 기상 증착 공정 또는 스핀-캐스트(spin-cast) 공정에 의해 애노드층 (110)을 형성할 수 있다. 화학적 기상 증착은 플라즈마 화학 기상 증착("PECVD": plasma-enhanced chemical vapor deposition) 또는 금속 유기 화학 기상 증착("MOCVD": metal organic chemical vapor deposition)으로서 수행될 수 있다. 물리적 기상 증착은, 전자 빔 증발(e-beam evaporation) 및 저항 증발(resistance evaporation)과 더불어 이온 빔 스퍼터링을 포함하는 모든 형태의 스퍼터링을 포함할 수 있다. 물리적 기상 증착의 구체적 형태는 rf 마그네트론 스퍼터링 및 유도-결합 플라즈마 물리적 기상 증착("IMP-PVD": inductively-coupled plasma physical vapor deposition)을 포함한다. 이들 증착 기술은 반도체 제작 기술 분야에 주지되어 있다.
- [0216] 한 구현예에서, 애노드층 (110)은 리소그래픽 작업 중에 패턴화된다. 패턴은 목적에 따라 변동될 수 있다. 예를 들어, 제1 전기접촉층 재료의 적용에 앞서 제1 연성 복합물 장벽 구조상에 패턴화된 마스크 또는 레지스트(resist)를 위치시킴으로써, 패턴을 가진 층을 형성할 수 있다. 대안적으로, 전체 층(블랭킷 증착(blanket deposit)이라고도 칭함)으로서 층을 적용하고, 이어서 예를 들어 패턴화된 레지스트층 및 습식 화학적 또는 건식 에칭 기술을 사용하여 패턴화할 수 있다. 당업계에 주지된 다른 패턴화 공정도 사용할 수 있다.
- [0217] 완충제층 (120)은 본 명세서에 기술된 신규의 전도성 조성물을 포함한다. HFAP로 도핑된 전도성 중합체로부터 제조된 완충제층은 일반적으로 유기용매에 습윤성이 아니며 1.4(460 nm 파장에서) 미만의 굴절률을 가진다. 본 명세서에 기술된 완충제층은 더욱 습윤성일 수 있으므로, 비극성 유기용매로부터의 다음 층으로 더 용이하게 코팅된다. 본 명세서에 기술된 완충제층은 또한 1.4(460 nm에서)를 초과하는 굴절률을 가질 수 있다. 통상적으로 당업자에게 주지된 다양한 기술을 사용하여 완충제층을 기판상에 증착시킨다. 상기 논의한 바와 같이, 전형적인 증착 기술은 기상 증착, 액상 증착(연속식 및 불연속식 기술) 및 열전사를 포함한다.
- [0218] 표시하지 않은 임의의 층이 완충제층 (120) 및 전기활성층 (130) 사이에 존재할 수 있다. 이 층은 정공 수송 재료를 포함할 수 있다. 정공 수송 재료의 예는 예를 들어, 문헌[Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Vol. 18, p. 837-860, 1996, Y. Wang]에 요약되어 있다. 정공 수송 분자 및 중합체는 양자 모두 사용 가능하다. 통상적으로 사용되는 정공 수송 분자는 하기의 것들을 포함하나 이에 한정되지 않는다: 4,4',4"-트리스(N,N-다이페닐-아미노)-트라이페닐아민(TDATA); 4,4',4"-트리스(N-3-메틸페닐-N-페닐-아미노)-트라이페닐아민(MTDATA); N,N'-다이페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이아민(TPD); 1,1-비스[(다이-4-톨릴아미노) 페닐]사이클로hex산(TAPC); N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-[1,1'-(3,3'-다이메틸)바이페닐]-4,4'-다이아민(ETPD); 테트라키스-(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌다이아민(PDA); α-페닐-4-N,N-다이페닐아미노스티렌(TPS); p-(다이에틸아미노)벤즈알데히드 다이페닐하이드라존(DEH); 트라이페닐아민(TPA); 비스[4-(N,N-다이에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄(MPMP); 1-페닐-3-[p-(다이에틸아미노)스티릴]-5-[p-(다이에틸아미노)페닐] 피라졸린(PPR 또는 DEASP); 1,2-트랜스-비스(9H-카바졸-9-일)사이클로부탄(DCZB); N,N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)-(1,1'-바이페닐)-4,4'-다이아민(TTB); N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스-(페닐)벤지딘(α-NPB); 및 포피린성 화합물, 예를 들어 구리 프탈로시아닌. 통상적으로 사용되는 정공 수송 중합체는 폴리비닐카바졸, (페닐메틸)폴리실란, 폴리(다이옥시티오펜), 폴리아닐린 및 폴리피롤을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 상기 언급한 것들과

같은 정공 수송 분자를 폴리스티렌 및 폴리카보네이트와 같은 중합체 내로 도핑함으로써 정공 수송 중합체를 수득할 수도 있다.

[0219] 장치의 응용에 따라, 전기활성층 (130)은 적용된 전압에 의해 활성화되는 발광층(발광 다이오드 또는 발광 전기 화학 전지에서와 같이), 복사 에너지에 반응하고 적용된 바이어스 전압의 존재 또는 부재하에 신호를 발생시키는 층 재료(광검출기에서와 같이)일 수 있다. 한 구현예에서, 전기활성 재료는 유기 전기발광("EL": electroluminescent) 재료이다. 소분자 유기 형광 화합물, 형광 및 인광 금속 착물, 공액 중합체 및 그의 혼합물을 포함하나 이에 한정되지 않는 임의의 EL 재료를 장치에 사용할 수 있다. 형광 화합물의 예는 피렌, 페릴렌, 루브렌, 쿠마린, 그의 유도체 및 그의 혼합물을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 금속 착물의 예는 금속 킬레이트화 옥시노이드 화합물, 예를 들어 트리스(8-하이드록시퀴놀라토)알루미늄(Alq_3); 사이클로메탈화(cyclometalated) 이리듐 및 백금 전기발광 화합물, 예를 들어 미국 특허 제6,670,645호(Petrov 등) 및 공개된 PCT 출원 제WO 03/063555호 및 제WO 2004/016710호에 개시된 페닐피리딘, 페닐퀴놀린 또는 페닐피리미딘 리간드와 이리듐의 착물, 및 예를 들어 공개된 PCT 출원 제WO 03/008424호, 제WO 03/091688호 및 제WO 03/040257호에 기술된 유기금속 착물, 및 그의 혼합물을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 전하 운반 주재료(charge carrying host material) 및 금속 착물을 포함하는 전기발광 방출층은 미국 특허 제6,303,238호(Thompson 등) 및 공개된 PCT 출원 제WO 00/70655호 및 제WO 01/41512호(Burrows and Thompson)에 기술되어 있다. 공액 중합체의 예는 폴리(페닐렌비닐렌), 폴리플루오렌, 폴리(스피로바이플루오렌), 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌), 그의 공중합체 및 그의 혼합물을 포함하나 이에 한정되지 않는다.

[0220] 임의의 층 (140)은 전자 주입/수송 양자 모두를 용이하게 하는 기능을 할 수 있으며, 또한 층 계면에서 소광 반응(quenching reaction)을 방지하는 구속층(confinement layer)으로서 작용할 수 있다. 더욱 구체적으로, 층 (140)은 전자 이동성을 촉진하고, 그것이 없이 층 (130) 및 (150)이 직접 접촉할 경우의 소광 반응의 가능성을 감소시킬 수 있다. 임의의 층 (140)을 위한 재료의 예는 금속 킬레이트화 옥시노이드 화합물, 예를 들어 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(과라-페닐-페놀라토)알루미늄(III)(BAIQ) 및 트리스(8-하이드록시퀴놀라토)알루미늄(Alq_3); 테트라키스(8-하이드록시퀴놀리나토)지르코늄; 아졸 화합물, 예를 들어 2-(4-바이페닐릴)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아아졸(PBD), 3-(4-바이페닐릴)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아아졸(TAZ) 및 1,3,5-트라이(페닐-2-벤즈이미다졸)벤젠(TPBI); 퀴녹살린 유도체, 예를 들어 2,3-비스(4-플루오로페닐)퀴녹살린; 페난트롤린 유도체, 예를 들어 9,10-다이페닐페난트롤린(DPA) 및 2,9-다이메틸-4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린(DDPA); 및 임의의 하나 이상의 그의 조합을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 대안적으로, 임의의 층 (140)은 무기물일 수 있으며 BaO, LiF, Li_2O 등을 포함할 수 있다.

[0221] 캐소드층 (150)은 전자 또는 음성 전하 담체의 주입에 특히 효율적인 전극이다. 캐소드층 (150)은 제1 전기적 촉층(이 경우에는 애노드층 (110)) 보다 낮은 일함수(work function)를 가진 임의의 금속 또는 비금속일 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "더 낮은 일함수"는 약 4.4 eV 이하의 일함수를 가진 재료를 의미하고자 한다. 본 명세서에서 사용되는 "더 높은 일함수"는 적어도 대략 4.4 eV의 일함수를 가진 재료를 의미하고자 한다.

[0222] 캐소드층을 위한 재료는 1족의 알칼리 금속(예를 들어, Li, Na, K, Rb, Cs), 2족 금속(예를 들어, Mg, Ca, Ba 등), 12족 금속, 란탄족(예를 들어, Ce, Sm, Eu 등) 및 악티늄족(예를 들어, Th, U 등)으로부터 선택될 수 있다. 알루미늄, 인듐, 이트륨 및 그의 조합과 같은 재료 또한 사용될 수 있다. 캐소드층 (150)을 위한 재료의 구체적인 비한정적 예는 바륨, 리튬, 세륨, 세슘, 유로퓸, 루비듐, 이트륨, 마그네슘, 사마륨 및 그의 합금 및 조합을 포함하나 이에 한정되지 않는다.

[0223] 캐소드층 (150)은 통상 화학적 또는 물리적 기상 증착 공정에 의해 형성된다. 일부 구현예에서는, 애노드층 (110)에 관련하여 앞서 논의된 바와 같이 캐소드층이 패터닝될 것이다.

[0224] 장치 내의 다른 층은, 이러한 층에 의해 제공될 기능을 고려하여 이러한 층에 유용한 것으로 공지된 임의의 재료로 제조될 수 있다.

[0225] 일부 구현예에서는, 물 및 산소와 같이 바람직하지 않은 성분이 장치 (100) 내로 유입되지 않도록 접촉층 (150) 위에 캡슐화층(표시하지 않음)이 증착된다. 이러한 성분은 유기층 (130)에 유해한 효과를 가질 수 있다. 한 구현예에서, 캡슐화층은 장벽층 또는 필름이다. 한 구현예에서는 캡슐화층이 유리 덮개이다.

[0226] 도시하지는 않았지만, 장치 (100)은 부가적인 층을 포함할 수 있는 것으로 해석된다. 당업계에 공지되거나 달리 공지된 다른 층이 사용될 수 있다. 또한, 앞서 기술한 층들 중 임의의 것이 2개 이상의 서브층을 포함하게

나 적층 구조를 형성할 수 있다. 대안적으로, 전하 담체 수송 효율 또는 장치의 다른 물리적 특성을 증가시키기 위하여, 애노드층 (110), 정공 수송층 (120), 전자 수송층 (140), 캐소드층 (150) 및 기타 층들의 일부 또는 전부를 처리(특히 표면 처리)할 수 있다. 각각의 성분층을 위한 재료의 선정은, 장치 작동 수명의 고려, 제작 시간 및 복잡성 인자 및 당업자가 인식하는 기타 고려 사항과, 높은 장치 효율을 장치에 제공하는 목표의 균형에 의해 바람직하게 결정된다. 최적 성분, 성분 구성 및 조성상의 정체성(compositional identity)의 결정은 당업자에게 일상적일 것으로 인정될 것이다.

[0227] 한 구현예에서, 상이한 층은 하기 범위의 두께를 가진다: 애노드 (110), 500-5000 Å, 한 구현예에서는 1000-2000 Å; 완충층 (120), 50-2000 Å, 한 구현예에서는 200-1000 Å; 광활성층 (130), 10-2000 Å, 한 구현예에서는 100-1000 Å; 임의의 전자 수송층 (140), 50-2000 Å, 한 구현예에서는 100-1000 Å; 캐소드 (150), 200-10000 Å, 한 구현예에서는 300-5000 Å. 장치 내에서 전자-정공 재결합 구역의 위치, 및 이에 따른 장치의 방출 스펙트럼은 각 층의 상대적 두께에 의해 영향을 받을 수 있다. 따라서 전자-정공 재결합 구역이 발광층 내에 존재하도록 전자-수송층의 두께를 선정해야 한다. 층 두께의 목적하는 비율은 사용되는 재료의 정확한 성질에 의존할 것이다.

[0228] 작동 중에, 적절한 전원(도시하지 않음)으로부터의 전압이 장치 (100)에 적용된다. 그러므로 장치 (100)의 층들을 가로질러 전류가 통과한다. 광자를 방출하면서 전자가 유기 중합체층에 진입한다. 능동 매트릭스 OLED 디스플레이라고 지칭되는 일부 OLED에서는, 광활성 유기 필름의 개별적인 증착이 전류의 통과에 의해 독립적으로 여기되어 개별적인 화소의 발광을 유발할 수 있다. 수동 매트릭스 OLED 디스플레이라고 지칭되는 일부 OLED에서는, 광활성 유기 필름의 증착이 전기접촉층의 행 및 열에 의해 여기될 수 있다.

[0229] 본 명세서에서 기술되는 것과 유사하거나 균등한 방법 및 재료가 본 발명의 실시 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료는 하기에 기술된다. 본 명세서에 언급되는 모든 간행물, 특허 출원, 특허 및 다른 참고 문헌은 원용에 의해 그 전체 내용이 포함된다. 상충되는 경우에는, 정의를 포함한 본 명세서가 좌우할 것이다. 또한 재료, 방법, 및 실시에는 단지 예시적인 것이며 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0230] 명확함을 위해 별개의 구현예들로 상기 및 하기에 기재된 본 발명의 특정 특징부들이 조합되어 단일 구현예로 또한 제공될 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 역으로, 간략함을 위해 단일 실시예와 관련하여 설명된 본 발명의 다양한 특징부들은 별개로 또는 임의의 하위 조합으로 또한 제공될 수 있다. 아울러, 범위로 기재된 값의 참조는 그 범위 내의 각각의 모든 값을 포함한다.

[0231] 실시예

[0232] 비교예 A

[0233] 본 비교예는 무기 나노입자가 첨가되지 않은 PAni/나피온(등록상표)(PAni/Nafion®), 폴리(테트라플루오로에틸렌)/ 퍼플루오로에테르술폰산, 필름의 낮은 전기전도도 및 비-습윤도를 설명한다.

[0234] 본 비교예에 사용된 PAni/나피온(등록상표) 분산액은 1000의 EW(산 당량)를 가진 수성 나피온(등록상표) 콜로이드성 분산액을 사용하여 제조하였다. 온도가 대략 270°C였음을 제외하고는 미국 특허 제6,150,426호, 실시예 1, 제2부의 방법과 유사한 방법을 사용하여 나피온(등록상표) 분산액을 25%(w/w)로 제조한 후, 물로 희석하여 중합화를 위한 12.0%(w/w) 분산액을 형성하였다.

[0235] 500ml 반응 케틀에 96.4 g의 12% 고체 함량 수성 나피온(등록상표) 분산액(11.57 mmol SO₃H 기), 103 g 물을 넣었다. 2단 프로펠러 날개가 장착된 오버헤드 교반기를 사용하여, 희석된 나피온(등록상표)을 300 RPM에서 교반하였다. 희석된 나피온(등록상표) 분산액에, 15 ml 물에 용해시킨 1.21 g(5.09 mmol) 소듐 퍼셀페이트(Na₂S₂O₈), 및 266 마이크로리터(9.28 mmol) HCl 및 20 ml 물에 용해시킨 422 마이크로리터(4.63 mmol) 아닐린을 신속하게 첨가하였다. 중합화 액체가 불투명하고 매우 점성으로 변화했으나, 5 분 내에 가시적인 색상 변화는 없었다. ~20 mg의 황산 제2철을 첨가하였으나, 가시적인 변화는 없었다. 그러나, 30 분 후에는 중합화 액체가 푸르스름하게 변하기 시작하였고, 이후에는 녹색으로 변화하였다. 약 8 시간 후에, 각각 25 g의 도웁스(Dowex) M31 및 도웁스 M43 이온교환 수지, 및 100 g의 탈이온수를 중합화 혼합물에 첨가하였다. 혼합물을 밤새 교반한 후에 여과지로 여과하였다. 여액에 100 g의 탈이온수를 첨가하여 점도를 감소시켰다. 이를 5개의 동일한 부분으로 나누었다.

[0236] 1개의 부분은 염기를 첨가하지 않고 그대로 보관하였다. 이 부분은 2의 pH를 가지며, 2.88%(w/w) PAni/나피온(등록상표)을 포함하는 것으로 결정되었다. PAni/나피온(등록상표)으로부터 박막을 제조한 후에 130°C에서 공

기중에 소성하였다. 박막의 실온 전기전도도는 1.2×10^{-8} S/cm로 결정되었으며, 이는 표 1에도 나타난다. 박막 단일편 위에 툴루엔의 작은 방울 1개를 놓았으나 툴루엔이 필름에서 빠르게 굴러 떨어졌으며, 이는 필름 표면이 비극성 유기용매에 습윤성이 아님을 의미한다. 비극성 용매는 발광 중합체 및 발광 소분자에 통상적으로 사용된다.

[0237] pH 2 PAni/나피온(등록상표)의 두 번째 부분에는 0.1 M NaOH 수용액을 첨가하여 pH 5.0이 되게 하였다. Na^+ 함유 분산액의 이 부분은 2.89%(w/w) PAni/나피온(등록상표)을 포함하는 것으로 결정되었다. pH 5.0 PAni/나피온(등록상표)으로부터 제조된 박막의 전기전도도는 3.8×10^{-8} S/cm로 결정되었으며, 이는 표 1에도 나타난다. PAni/나피온(등록상표) 박막은 툴루엔에 비습윤성인 것으로 시험되었다.

[0238] 실시예 1

[0239] 본 실시예는 PAni/나피온(등록상표), 폴리(테트라플루오로에틸렌)/ 퍼플루오로에테르설포산, 필름의 전기전도도 및 습윤도의 증진에 대한 반전도성 나노입자의 효과를 설명한다.

[0240] 비교예 1에서 제조된 pH 2 및 pH 5.0 PAni/나피온(등록상표) 분산액을 사용하여 본 개시의 구현예를 설명하였다. 5.0166 g의 pH 2 PAni/나피온(등록상표) 분산액에 1.1313 g의 셀낙스 CX-Z300H-F2(등록상표)(미국 텍사스주 휴스턴 소재의 니산 케미컬 인더스트리스 리미티드(Nissan Chemical Industries, Ltd.)로부터의 수성 아안티몬산 아연(zinc antimonite) 분산액)을 첨가하였다. CX-Z300H-F2는 약 7의 pH를 가지며, 크기가 20 nm 미만인 26.47%(w/w) 아안티몬산 아연 입자를 포함한다. 제형 내에서 아안티몬산 아연에 대한 PAni/나피온(등록상표) 중합체의 중량비는 약 0.47이다. 혼합물은 적어도 5 개월의 기간에 걸쳐 입자 침강의 징후 없이 안정한 분산액을 형성한다. 이는 또한, 물을 건조시키면 평탄하고 투명한 필름을 형성한다. 데이터는, 셀낙스 CX-Z300H-F2(등록상표)로부터의 특정 아안티몬산 주석 입자가 PAni/ 나피온(등록상표)과 상용성임을 명확하게 설명한다. 그러나, 적어도 5 mm 미만의 조도를 가지는 표면 평탄성 개선을 위하여, 2개 성분을 함께 단순히 첨가하는 것이 아닌 더욱 에너지 집약적인(energy-intense) 공정으로 공정을 개선해야 한다. PAni/나피온(등록상표) 및 아안티몬산 아연을 포함하는 분산액의 박막 전도도는 실온에서 6.6×10^{-4} S/cm(2개 필름 샘플의 평균)로 결정되었으며, 이는 표 1에도 나타난다. 전도도는 4 차수를 초과하여 증진되었다. 박막 조각을 1 방울의 툴루엔에 접촉시켰다. 툴루엔은 필름 표면에 쉽게 확산되며, 이는 필름이 일반적인 비극성 유기용매에 습윤성이 됨을 입증한다.

[0241] pH 5.0 PAni/나피온(등록상표)에 또한 CX-Z300H-F2를 첨가하여 전도도 및 습윤도에 대한 그의 효과를 결정하였다. 5.0666 g pH 5.0 PAni/나피온(등록상표) 분산액에 1.1450 g 셀낙스 CX-Z300H-F2(등록상표)를 첨가하였다. 제형 내에서 아안티몬산 아연에 대한 PAni/나피온(등록상표) 중합체의 중량비는 약 0.47이다. 혼합물은 입자 침강의 징후 없이 안정한 분산액을 형성한다. 이는 또한, 물을 건조시키면 평탄하고 투명한 필름을 형성한다. 데이터는, 셀낙스 CX-Z300H-F2(등록상표)로부터의 특정 아안티몬산 주석 입자가 PAni/ 나피온(등록상표)과 상용성임을 명확하게 설명한다. 그러나, 적어도 5 mm 미만의 조도를 가지는 표면 평탄성 개선을 위하여, 2개 성분을 함께 단순히 첨가하는 것이 아닌 더욱 에너지 집약적인 공정으로 공정을 개선해야 한다. PAni/나피온(등록상표) 및 아안티몬산 아연을 포함하는 분산액의 박막 전도도는 실온에서 9.3×10^{-4} S/cm(2개 필름 샘플의 평균)로 결정되었으며, 이는 표 1에도 나타난다. 전도도는 4 차수를 초과하여 증진되었다. 박막 조각을 1 방울의 툴루엔에 접촉시켰다. 툴루엔은 필름 표면에 쉽게 확산되며, 이는 그것이 일반적인 비극성 유기용매에 습윤성이 됨을 입증한다.

표 1

전기전도도에 대한 CX-Z300H-F2의 효과

CX-Z300H-F2 첨가 전의 분산액 pH 및 양이온	전기전도도(S/cm)	
	CX-Z300H-F2 부재	CX-Z300H-F2 존재
2.0/H ⁺	1.2x10 ⁻⁸	6.6x10 ⁻⁴
5.0/Na ⁻	3.8x10 ⁻⁸	9.3x10 ⁻⁴

[0242]

[0243] 실시예 2

[0244] 본 실시예는, TFE(테트라플루오로에틸렌) 및 과불소화 중합체성 산인 PSEPVE(과불소화 3,6-다이옥사-4-메틸-7-옥텐설폰산)의 공중합체의 수성 분산액의 존재하에 제조된 폴리피롤(PPy: polypyrrole)의 수성 분산액의 제조를 설명한다. PPy/ 폴리(TFE-PSEPVE)의 상기 수성 분산액을 사용하여 PPy폴리(TFE-PSEPVE) 고체 필름의 유기용매 흡윤도에 대한 실리카 나노입자의 효과를 설명한다. 물 중에서 1000의 EW를 가진 폴리(TFE-PSEPVE)를 ~270 °C로 가열함으로써 폴리(TFE-PSEPVE)의 수성 분산액을 제조하였다. 수성 폴리(TFE-PSEPVE) 분산액은 물 중에서 25%(w/w) 폴리(TFE-PSEPVE)를 가졌으며, 피롤과의 중합화에 사용되기에 앞서 탈이온수로 10.8%까지 희석하였다.

[0245] 공개된 미국 특허 출원 제2005-0205860호에 기술된 바와 같이, 폴리(TFE-PSEPVE) 분산액의 존재하에 피롤 단량체가 중합되었다. 중합화 성분은 하기의 몰비를 가진다: 폴리(TFE-PSEPVE):피롤 = 3.4; Na₂S₂O₈:피롤 = 1.0; Fe₂(SO₄)₃:피롤 = 0.1. 15 분 동안 반응을 진행시켰다.

[0246] 이어서 수성 PPy/폴리(TFE-PSEPVE) 분산액을 직렬로 연결된 3개의 컬럼을 통해 펌핑하였다. 3개의 컬럼은 각각 도웁스 M-31, 도웁스 M-43 및 도웁스 M-31 Na⁺를 포함한다. 3개의 도웁스 이온교환 수지는 미국 미시간주 미드랜드 소재의 다우 케미컬즈 컴퍼니(Dow Chemicals Company)로부터 입수된다. 이어서 마이크로플루이다이저 프로세서(Microfluidizer Processor) M-110Y(미국 메사추세츠주 소재의 마이크로플루이딕스(Microfluidics))를 사용하여 34.5 MPa(5,000 psi)에서 1회 통과로 이온-수지 처리 분산액을 미세유체화하였다. 그 후에 미세유체화된 분산액을 여과하고 탈기하여 산소를 제거하였다. 표준 pH 미터를 사용하여 분산액의 pH가 4.0으로 측정되었고, 중량측정법에 의해 고체 %가 6.4%로 결정되었다. 분산액으로부터 스핀-코팅된 후에 130°C에서 10 분 동안 공기중에 소성시킨 필름은 실온에서 7.5×10⁻⁴ S/cm의 전도도를 가진다.

[0247] 수성 PPy/폴리(TFE-PSEPVE) 분산액을 실리카 나노입자의 첨가에 사용하기 전에 먼저 6.4%에서 3.12%로 희석하였다. 본 실시예에 사용된 실리카 나노입자 분산액은 니산 케미컬 컴퍼니의 IPA(이소프로판올)-ST-S이다. IPA-ST-S는 26 중량% 실리카 나노입자를 포함한다. 마이크로트랙(Microtrac) "나노-올트라" 동적 광산란으로 실리카의 입자 크기를 측정하였다. 실리카의 50 용적%가 7.1 nm(나노미터) 이하의 입자 크기를 가진 것으로 밝혀졌다. 이어서 실리카 분산액을 상응하는 양의 PPy/폴리(TFE-PSEPVE) 분산액과 혼합하여, PPy/폴리(TFE-PSEPVE) 및 실리카인 총 고체에 대한 목적하는 실리카 중량%를 가지도록 하였으며, 이를 표 2에 열거한다. 테이터는, 스핀-코팅에 의해 형성된 PPy/폴리(TFE-PSEPVE) 고체 필름과 p-자일렌 또는 아니솔의 접촉각이, 실리카가 포함됨에 따라 급격히 하락함을 명확하게 입증한다.

표 2

폴리피롤(PPy)/폴리(TFE-PSEPVE)의 습윤도에 대한 실리카의 효과

샘플 (총 고체에 대한 실리카 중량%)	접촉각(도)	
	P-자일렌	아니솔
PPy/폴리(TFE-PSEPVE) (0% 실리카)	50	55
PPy/폴리(TFE-PSEPVE) (5.6% 실리카)	40	51
PPy/폴리(TFE-PSEPVE) (10.5% 실리카)	29	42
PPy/폴리(TFE-PSEPVE) (15.0% 실리카)	22	38
PPy/폴리(TFE-PSEPVE) (20.0% 실리카)	19	31
PPy/폴리(TFE-PSEPVE) (25.0% 실리카)	18	31

[0248]

[0249] 실시예 3

[0250] 본 실시예는, 완충제층으로서 실리카의 존재 및 부재하에 PPy/폴리(TFE-PSEPVE)를 사용하는 청색 발광물질(blue emitter)의 용액-처리 유기 발광 다이오드의 장치 성능을 설명한다.

[0251] 실시예 2의 실리카 존재 및 부재하의 PPy/폴리(TFE-PSEPVE) 분산액을 사용하여 패터닝 ITO 기판(장치 활성 영역 = 2.24 mm × 2.5 mm) 상의 스핀-코팅에 의해 완충제층을 형성하였다. 사용전에 ITO 기판을 UV-구역 오븐 내에서 10 분 동안 세정 및 처리하였다. 실리카 존재 및 부재하의 각각의 PPy/폴리(TFE-PSEPVE) 분산액의 스핀-코팅은, 140°C에서 7 분 동안 공기중에 소성시킨 후에 50 nm의 두께가 제공되는 조건으로 설정하였다. 이어서 이들을 건조 상자에 이전하고, 그 안에서 모든 추가의 마감 코팅(top coating)을 불활성 챔버내에서 수행하였다. 이어서, 정공 수송 특성을 가진 아릴아민-함유 공중합체인 HT-2의 0.38%(w/v) 톨루엔 용액으로 완충제층을 마감 코팅하여, 275°C에서 30 분 동안 아르곤 중에 소성시킨 후에 20 nm 두께를 달성하였다. 냉각시킨 후에, 13:1 형광 호스트(fluorescent host): 청색 형광 도판트(blue fluorescent dopant)를 포함하는 방출층 용액으로 기판을 스핀-코팅한 후에, 135°C에서 15 분 동안 가열하여 용매를 제거하였다. 층 두께는 대략 40 nm였다. 이어서 기판을 마스크하고 진공 챔버 내에 두었다. 전자 수송층으로서 금속 퀴놀레이트 유도체의 10 nm 두께 층이 열 증발에 의해 증착된 후에, 세슘 플루오라이드의 0.8 nm 층, 및 100 nm 알루미늄 캐소드층이 이어졌다. 유리 덮개, 게터 팩(getter pack) 및 UV 경화성 에폭시를 사용하여 장치를 캡슐화하였다. (1) 전류-전압(I-V) 곡선, (2) 전기발광 방사도 대 전압, 및 (3) 전기발광 스펙트럼 대 전압을 측정함으로써 발광 다이오드 샘플의 특성을 조사하였다. 3 가지 측정 모두를 동시에 수행하고 컴퓨터로 제어하였다. 장치를 작동시키기 위해 필요한 전류 밀도로 LED의 전기발광 방사도를 나누어 특정 전압에서 장치의 전류 효율(cd/A)을 결정한다. 전력 효율(Lm/W)은 전류 효율을 작동 전압으로 나눈 것이다. 결과는 도 3에 나타내며, 이는 실리카가 장치 성능에 부정적인 영향을 주지 않음을 설명한다.

표 3

완충계층으로서 실리카의 존재 및 부재하에 PPY/폴리(TFE-PSEPVE)를 사용하는 용액 처리 청색 발광물질

장치 완충계층 재료	전류 효율(cd/A)	양자 효율 (%)	CIEY	V(볼트)	T50(h) 디스플레이 휘도에서
PPy/폴리(TFE-PSEPVE) (0% 실리카) #1 장치	5.1	5.3	0.1145	4.84	17217 h 513 니트에서
PPy/폴리(TFE-PSEPVE) (0% 실리카) #2 장치	4.8	5.1	0.1100	4.44	18782 h 490 니트에서
PPy/폴리(TFE-PSEPVE) (10.5% 실리카) #1 장치	5.2	5.3	0.1163	4.51	23160 h 523 니트에서
PPy/폴리(TFE-PSEPVE) (10.5% 실리카) #2 장치	5.2	5.3	0.1138	4.52	22255 h 510 니트에서
PPy/폴리(TFE-PSEPVE) (20.0% 실리카) #1 장치	4.8	5.0	0.1094	4.56	21536 h 487 니트에서
PPy/폴리(TFE-PSEPVE) (20.0% 실리카) #2 장치	4.7	5.0	0.1098	4.46	20465 h 489 니트에서
PPy/폴리(TFE-PSEPVE) (25.0% 실리카) #1 장치	4.8	5.0	0.1123	4.68	20606 h 502 니트에서
PPy/폴리(TFE-PSEPVE) (25.0% 실리카) #2 장치	5.0	5.2	0.1138	4.66	22208 h 510 니트에서

[0252]

[0253]

표기하지 않는 한, 모든 데이터는 1000 니트에서이고; CIEY는 C.I.E. 색도 등급(chromaticity scale)(국제조명위원회(Commision Internationale de L'Eclairage), 1931)에 따른 y 색상 좌표(color coordinate)이며; T50(h)은 24°C에서 휘도가 반감되는 시간을 h로 나타낸다.

[0254]

전반적인 설명 또는 실시예에서 전술된 모든 작용이 요구되지는 않으며, 특정 작용의 일부가 요구되지 않을 수 있고, 설명된 것에 더하여 하나 이상의 추가의 작용이 수행될 수 있음을 알아야 한다. 또한, 작용들이 나열된 순서는 반드시 그들이 수행되는 순서는 아니다.

[0255]

상기 명세서에서, 개념들이 특정 구현예를 참조하여 설명되었다. 그러나, 당업자는 아래의 청구의 범위에서 설명되는 바와 같은 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 다양한 변형 및 변경이 이루어질 수 있음을 이해한다. 따라서, 명세서 및 도면은 제한적이라기보다 예증적인 의미로 간주되어야 하며, 그러한 모든 변형은 본 발명의 범주 내에 포함시키고자 한다.

[0256]

이득, 다른 이점, 및 문제에 대한 해결책이 특정 구현예에 관해 전술되었다. 그러나, 이득, 이점, 문제에 대한 해결책, 그리고 임의의 이득, 이점, 또는 해결책을 발생시키거나 더 명확해지게 할 수 있는 임의의 특징부(들)는 임의의 또는 모든 특허청구범위의 매우 중요하거나, 요구되거나, 필수적인 특징부로서 해석되어서는 안 된다.

[0257]

소정 특징부가 명확함을 위해 별개의 구현예들과 관련하여 본 명세서에서 설명되고, 단일 구현예와 조합하여 또한 제공될 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 역으로, 간략함을 위해 단일 실시예와 관련하여 설명된 여러 특징부들은 별개로 또는 임의의 하위 조합으로 또한 제공될 수 있다.

[0258]

본 명세서에 특정된 다양한 범위 내에서 수치의 사용은, 명시된 범위 내의 최소 및 최대값 앞에 모두 단어 "약"을 붙이는 것처럼, 근사치로서 명시된다. 이러한 방식으로, 범위 내의 값과 실질적으로 동일한 결과를 달성하기 위하여, 명시된 범위의 초과 및 미만의 경미한 변형을 사용할 수 있다. 또한, 이들 범위의 개시는, 하나의 값의 일부 성분이 상이한 값의 다른 것들과 혼합될 경우에 유발될 수 있는 분수값을 포함하여 최소 및 최대 평균값 사이의 모든 값을 포함하는 연속적인 범위로서 의도된다. 아울러, 더 넓은 범위와 더 좁은 범위가 개시될 경우, 한 범위의 최소값과 다른 범위의 최대값을 일치시키는 것이 본 발명에서 고려되며, 그 역으로도 성립한다.

도면

도면1

