



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월31일
(11) 등록번호 10-1456720
(24) 등록일자 2014년10월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7021509
(22) 출원일자(국제) 2007년02월02일
심사청구일자 2012년01월19일
(85) 번역문제출일자 2008년09월02일
(65) 공개번호 10-2008-0103062
(43) 공개일자 2008년11월26일
(86) 국제출원번호 PCT/US2007/002858
(87) 국제공개번호 WO 2007/092296
국제공개일자 2007년08월16일
(30) 우선권주장
60/765,031 2006년02월03일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20050224765 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
마켓 스트리트 1007
(72) 발명자
호수, 체시웅
미국 19808 델라웨어주 월밍톤 머메이드 불레바드
4803
스미쓰, 에릭, 마우리스
미국 19707 델라웨어주 호케신 스프링하우스 레인
359
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 양영환, 김영

전체 청구항 수 : 총 13 항

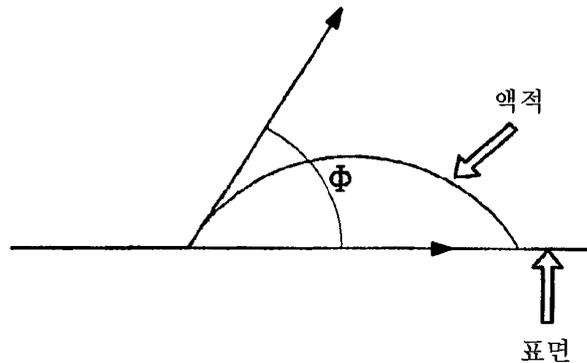
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 높은 일 함수를 갖는 투명한 복합 전도체

(57) 요약

본 발명은 투명한 복합 전도체를 제공한다. 본 발명의 복합 전도체는 투명한 전도성 물질을 포함하는 제1층 및 플루오르화 산 중합체를 포함하는 제2층을 갖는다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

레클로옥스, 다니엘, 데이비드

미국 19803 델라웨어주 윌밍톤 웨스트클리프 로드
730

에이슬레이, 쇼운

미국 19804 델라웨어주 뉴포트 웨스트 에이레 스트
리트 218

스쿨라슨, 할티

미국 93427 캘리포니아주 부엘톤 블루 블라섬 웨이
546

특허청구의 범위

청구항 1

투명한 전도성 물질을 포함하는 제1층, 및
플루오르화 산 중합체를 포함하는 제2층
을 포함하고,

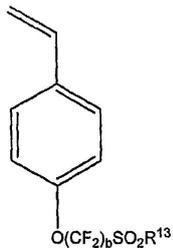
상기 플루오르화 산 중합체가,

하기 화학식 VII을 갖는 단량체의 단독중합체 또는 공중합체, 하기 단량체 "SFS" 또는 "SFSI"의 단독중합체 또는 공중합체, 산성기를 갖는 트리플루오로스티렌 단량체의 단독중합체 또는 공중합체, 또는 하기 화학식 IX를 갖는 술포이미드 중합체이거나; 하기 화학식 XI을 갖거나; 하기 화학식 XII를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 하나 이상의 반복 단위를 포함하거나; 폴리(PSEPVE) 술포산, 폴리(TFE/NBD-PSEPVE) 술포산 또는 폴리(피플루오로에틸렌에테르술포산)이고;

상기 제2층은 전도성 중합체를 포함하지 않는 것인,

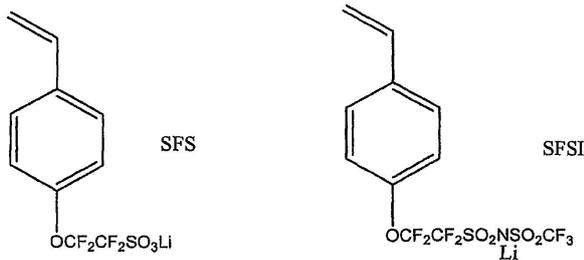
5.0 eV 초과와 일 함수를 갖는 복합 전도체.

<화학식 VII>

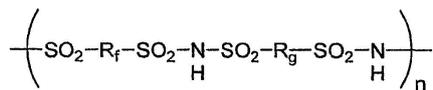


(상기 식에서, b는 1 내지 5의 정수이고, R¹³은 OH 또는 NHR¹⁴이고, R¹⁴는 알킬, 플루오로알킬, 술포닐알킬, 또는 술포닐플루오로알킬이다)

<SFS 및 SFSI>

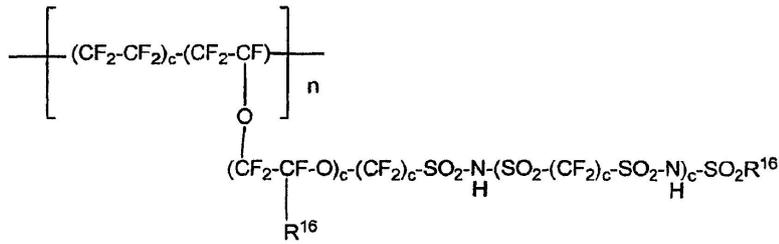


<화학식 IX>



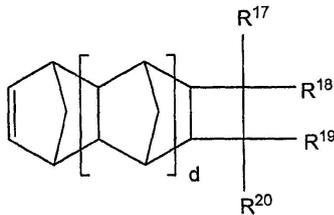
(상기 식에서, R_f는 플루오르화 알킬렌, 플루오르화 헤테로알킬렌, 플루오르화 아릴렌, 또는 플루오르화 헤테로아릴렌으로부터 선택되고; R_g는 플루오르화 알킬렌, 플루오르화 헤테로알킬렌, 플루오르화 아릴렌, 플루오르화 헤테로아릴렌, 아릴렌, 또는 헤테로아릴렌으로부터 선택되고; n은 4 이상이다)

<화학식 XI>



(상기 식에서, R¹⁶은 플루오르화 알킬 또는 플루오르화 아릴기이고; c는 각 경우에 동일하거나 상이하고, 독립적으로 0 또는 1 내지 4의 정수이고; n은 4 이상이다)

<화학식 XII>



(상기 식에서, d는 0, 1, 또는 2이고; R¹⁷ 내지 R²⁰은 독립적으로 H, 할로젠, 1개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 알콕시, Y, C(R_f')₄OR²¹, R⁴Y 또는 OR⁴Y이고; Y는 COE², SO₂E², 또는 술폰이미드이고; R²¹은 수소 또는 산 불안정성 보호기이고; R_f'은 각 경우에 동일하거나 상이하고, 1개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나, 또는 함께 (CF₂)_e (여기서, e는 2 내지 10임)이고; R⁴는 알킬렌기이고; E²는 OH, 할로젠, 또는 OR⁵이고; R⁵는 알킬기이되; R¹⁷ 내지 R²⁰ 중 적어도 하나는 Y, R⁴Y 또는 OR⁴Y이고, R⁴, R⁵, 및 R¹⁷ 내지 R²⁰은 임의로는 할로젠 또는 에테르 산소로 치환될 수 있다)

청구항 2

제1항에 있어서, 전도성 물질이 12족, 13족 및 14족 원소의 혼합 산화물; 금속; 및 전도성 중합체로부터 선택되는 복합 전도체.

청구항 3

제2항에 있어서, 전도성 물질이 산화인듐주석, 산화인듐아연, 산화알루미늄주석 및 산화안티몬주석으로부터 선택되는 복합 전도체.

청구항 4

제2항에 있어서, 전도성 물질이 금, 은, 구리 및 니켈로부터 선택되는 복합 전도체.

청구항 5

제2항에 있어서, 전도성 물질이 치환되거나 비치환될 수 있는 티오펜, 피롤, 아닐린 및 폴리시클릭 방향족의 단독중합체 및 공중합체로부터 선택되는 복합 전도체.

청구항 6

제1항에 있어서, 플루오르화 산 중합체가 부분적으로, 고도로 또는 완전히 플루오르화된 복합 전도체.

청구항 7

제1항에 있어서, 플루오르화 산 중합체가 카르복실산, 술폰산, 술폰이미드, 인산, 포스폰산 기, 및 이들의 조합

으로부터 선택된 산성 기를 포함하는 복합 전도체.

청구항 8

제7항에 있어서, 산성 기가 플루오르화된 측쇄 상에 존재하는 복합 전도체.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

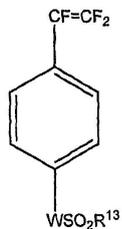
청구항 11

삭제

청구항 12

제1항에 있어서, 트리플루오로스티렌 단량체가 하기 화학식 VIII을 갖는 복합 전도체.

<화학식 VIII>



(상기 식에서, W는 (CF₂)_b, O(CF₂)_b, S(CF₂)_b, (CF₂)_bO(CF₂)_b로부터 선택되고, b는 독립적으로 1 내지 5의 정수이고, R¹³은 OH 또는 NHR¹⁴이고, R¹⁴는 알킬, 플루오로알킬, 술폰알킬, 또는 술폰플루오로알킬이다)

청구항 13

삭제

청구항 14

제1항에 있어서, R_f 및 R_g가 퍼플루오로알킬렌기인 복합 전도체.

청구항 15

제1항에 있어서, R_f 및 R_g가 에테르 산소를 포함하는 복합 전도체.

청구항 16

제1항에 있어서, 화학식 IX에서의 n이 20 초과인 복합 전도체.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

제1항의 복합 전도체를 포함하는 전자 장치.

명세서

[0001] <관련 출원의 상호 참조>

[0002] 본원은, 전체가 본원에 참고로 도입된 미국 가출원 제60/765,031호 ("Transparent Composite Conductors Having High Work Function," Hsu, et al., 2006년 2월 3일 출원됨)로부터의 35 U.S.C. § 1.19(e) 하의 우선권의 이익을 청구한다.

기술분야

[0003] 본원의 개시는 일반적으로 투명한 전도체 및 이러한 투명한 전도체를 함유하는 전자 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0004] 과거에 사용되었던 투명한 전도체는 산화인듐주석 ("ITO"), 산화인듐아연 ("IZO"), 은 및 탄소 나노튜브를 포함한다. 일반적으로, 이들 전도체는 5.0 eV 미만의 일 함수를 갖는다. 전자 장치에서는, 보다 높은 일 함수를 갖는 투명한 전도체가 필요하다.

[0005] <발명의 요약>

[0006] 5.0 eV 초과인 일 함수를 갖는 복합 전도체가 제공된다. 복합 전도체는 5.0 eV 미만의 일 함수를 갖는 투명한 전도성 물질을 포함하는 제1층, 및 플루오로중합체 산 또는 플루오르화 폴리술폰이미드를 포함하는 제2층을 포함한다.

[0007] 또한, 상기 투명한 복합 전도체를 함유하는 전자 장치가 제공된다.

[0008] 상기 일반적 설명 및 하기 상세한 설명은 예시적이고, 설명적인 것이며, 첨부된 청구의 범위에 정의된 바와 같은 본 발명을 제한하는 것이 아니다.

발명의 상세한 설명

[0013] 5.0 eV 초과인 일 함수를 갖는 복합 전도체가 제공된다. 복합 전도체는 투명한 전도성 물질을 포함하는 제1층, 및 플루오르화 산 중합체를 포함하는 제2층을 포함한다.

[0014] 일 실시양태에서, 제1층은 5.0 eV 미만의 일 함수를 갖는다.

[0015] 일 실시양태에서, 제1층은 제2층의 두께보다 큰 두께를 갖는다.

[0016] 일 실시양태에서, 제2층은 100 nm 미만의 두께를 갖는다. 일 실시양태에서, 제2층의 두께는 10 nm 미만이다.

[0017] 또한, 상기 투명한 복합 전도체를 함유하는 전자 장치가 제공된다.

[0018] 많은 국면 및 실시양태가 본원에 기재되어 있고, 이들은 단지 예시적인 것이며 제한적인 것이 아니다. 당업자는 본 명세서를 읽은 후, 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 다른 국면 및 실시양태가 가능하다는 것을 인지할 것이다.

[0019] 임의의 하나 이상의 실시양태의 다른 특징 및 이점은 하기 상세한 설명 및 청구의 범위로부터 명확해질 것이다. 상세한 설명에서는, 먼저 용어의 정의 및 설명, 그 후, 투명한 전도성 물질, 플루오르화 산 중합체, 복합 전도체의 제조 방법, 유기 전자 장치, 및 마지막으로 실시예가 제공된다.

[0020] 1. 용어의 정의 및 설명

[0021] 하기 실시양태의 상세한 설명을 제공하기 전에, 일부 용어를 정의 또는 설명한다.

[0022] 용어 "전도체" 및 이의 변형은, 전류가 실질적인 전위 강하 없이 층 물질, 부재 또는 구조를 통해 흐르도록 하

는 전기적 특성을 갖는 이러한 층 물질, 부재 또는 구조를 의미하도록 의도된다. 이 용어는 반도체를 포함하도록 의도된다. 일 실시양태에서, 전도체는 10^{-5} S/cm 이상의 전도도를 갖는 층을 형성한다.

[0023] 용어 "일 함수"는 물질로부터의 전자를 표면으로부터 멀리 무한한 거리의 지점으로 제거하는 데 필요한 최소 에너지를 의미하도록 의도된다.

[0024] 용어 "플루오르화 산 중합체"는, 탄소에 결합된 하나 이상의 수소가 플루오르로 치환된 산성 기를 갖는 중합체를 지칭한다. 이 용어는 모든 C-H 수소가 플루오르로 치환된 퍼플루오르화 화합물을 포함한다. 용어 "산성기"는 이온화되어 브뢴스테드(Bronsted) 염기에 수소 이온을 공여하여 염을 형성할 수 있는 기를 지칭한다.

[0025] 용어 "플루오로폴리술폰이미드"는, 다수의 술폰이미드기를 갖고, 탄소에 결합된 하나 이상의 수소가 플루오르로 치환된 중합체를 지칭한다. 이 용어는 모든 C-H 수소가 플루오르로 치환된 퍼플루오르화 화합물을 포함한다.

[0026] 용어 "투명한"은, 사용된 두께에서 물질이 400 내지 700 nm 범위의 입사광의 50% 이상을 투과시키는 것을 의미하도록 의도된다. 일 실시양태에서, 물질은 입사광의 80% 이상을 투과시킨다. 물질은 하나의 두께에서 투명하고 보다 큰 두께에서 투명하지 않을 수 있음이 이해된다.

[0027] 본원에서 사용된 용어 "포함하다(comprise, include)", "포함하는(comprising, including)", "갖는다", "갖는" 또는 이들의 임의의 다른 변형은 비배타적인 포함을 망라하도록 의도된다. 예를 들어, 요소의 목록을 포함하는 공정, 방법, 물질, 또는 장치는 반드시 이들 목록의 요소만으로 제한되는 것은 아니며, 명백히 나열되지 않은 다른 요소 또는 이러한 공정, 방법, 물질, 또는 장치 고유의 요소를 포함할 수 있다. 또한 달리 명백히 언급되지 않는 한, "또는"은 총괄적인 "또는"을 나타내며 배타적인 "또는"을 나타내는 것이 아니다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 하기 중 어느 하나에 의해 만족된다: A는 참이고 (또는 존재하고) B는 거짓이고 (또는 존재하지 않고), A는 거짓이고 (또는 존재하지 않고) B는 참이고 (또는 존재하고), A 및 B 둘 다 참이다 (또는 존재한다).

[0028] 또한, 본원에 기재된 요소 및 성분을 기재하기 위해 영문에서 "a" 또는 "an"이 사용된다. 이는 단지 편의를 위한 것이고 본 발명의 범위의 일반적인 의미를 부여한다. 다른 의미를 갖는 것이 명백하지 않은 한, 이러한 기재는 하나 또는 하나 이상을 포함하며, 단수형은 복수형 또한 포함한다.

[0029] 원소 주기율표 내의 열에 상응하는 족 번호는 문헌 [CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition (2000-2001)]에 나타내어진 "신 표기법(New Notation)" 협정을 사용한다.

[0030] 달리 정의되지 않는 한, 본원에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속한 업계의 숙련자에 의해 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 본원에 기재된 것과 유사하거나 동등한 방법 및 물질을 본 발명의 실시 또는 시험에서 사용할 수 있으나, 적합한 방법 및 물질을 하기에 기재한다. 본원에서 언급된 모든 출판물, 특허 출원, 특허, 및 다른 참고 문헌은 전체가 본원에 참고로 도입된다. 불일치시, 정의를 포함한 본 명세서가 우선할 것이다. 또한, 물질, 방법, 및 예는 단지 예시적인 것이며, 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0031] 본원에 기재되지 않은 범위까지, 특정 물질, 가공 조제 및 회로에 대한 많은 상세사항은 통상적이고, 이들은 유기 발광 다이오드 디스플레이, 광검출기, 광전지 및 반도체 부재 분야 내의 교본 및 다른 자료에서 찾아볼 수 있다.

[0032] **2. 투명한 전도체**

[0033] 복합 전도체 내의 제1층은 투명한 전도체 물질을 포함한다. 일 실시양태에서, 제1층은 5.0 eV 미만의 일 함수를 갖는다. 전도성 물질은 금속, 혼합 금속, 합금, 금속 산화물, 혼합 산화물, 전도성 중합체 또는 탄소 나노튜브일 수 있다.

[0034] 일 실시양태에서, 전도성 물질은 12족, 13족 및 14족 원소의 혼합 산화물로부터 선택된다. 본원에서 사용된 어구 "혼합 산화물"은, 2족 원소 또는 12, 13 또는 14족 원소로부터 선택된 2종 이상의 상이한 양이온을 갖는 산화물을 지칭한다. 전도성 혼합 산화물의 일부 비제한적인 구체적 예로는, 산화인듐주석("ITO"), 산화인듐아연, 산화알루미늄주석 및 산화안티몬주석이 포함되나, 이에 제한되지는 않는다. 일 실시양태에서, 전도성 물질은 ITO이다.

[0035] 일 실시양태에서, 전도성 물질은 금속이다. 금속층은 본원에 정의된 바와 같이 투명하기에 충분히 얇다. 일 실시양태에서, 금속은 금, 은, 구리 또는 니켈이다. 일 실시양태에서, 금속은 은이다.

[0036] 일 실시양태에서, 전도성 물질은 전도성 중합체이다. 전도성 중합체의 일부 비제한적인 구체적 예로는, 치환되거나 비치환될 수 있는 티오펜, 피롤, 아닐린 및 폴리시클릭 방향족의 단독중합체 및 공중합체가 포함된다. 용어 "폴리시클릭 방향족"은, 하나 초과인 방향족 고리를 갖는 화합물을 지칭한다. 고리는 하나 이상의 결합에 의해 연결될 수 있거나, 또는 이들은 함께 접합될 수 있다. 용어 "방향족 고리"는 헤테로방향족 고리를 포함하도록 의도된다. "폴리시클릭 헤테로방향족" 화합물은 하나 이상의 헤테로방향족 고리를 갖는다.

[0037] **3. 플루오르화 산 중합체**

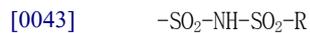
[0038] 플루오르화 산 중합체는 플루오르화되고 산성 양성자를 갖는 산성 기가 있는 임의의 중합체일 수 있다. 이 용어는 부분적으로 및 완전히 플루오르화된 물질을 포함한다. 일 실시양태에서, 플루오르화 산 중합체는 고도로 플루오르화된다. 용어 "고도로 플루오르화된"은 탄소에 결합된 이용가능한 수소 중 50% 이상이 플루오르로 치환된 것을 의미한다. 산성 기는 이온화가능한 양성자를 공급한다. 일 실시양태에서는, 산성 양성자의 pKa가 3 미만이다. 일 실시양태에서는, 산성 양성자의 pKa가 0 미만이다. 일 실시양태에서는, 산성 양성자의 pKa가 -5 미만이다. 산성 기는 중합체 주쇄에 직접 부착될 수 있거나, 또는 중합체 주쇄 상의 측쇄에 부착될 수 있다. 산성 기의 예로는, 카르복실산기, 술폰산기, 술폰이미드기, 인산기, 포스폰산기, 및 이들의 조합이 포함되나, 이에 제한되지는 않는다. 산성 기는 모두 동일할 수 있거나, 또는 중합체는 1종 초과인 산성 기를 가질 수 있다.

[0039] 일 실시양태에서, 플루오르화 산 중합체는 수용성이다. 일 실시양태에서, 플루오르화 산 중합체는 수 분산성이다.

[0040] 일 실시양태에서, 플루오르화 산 중합체는 유기 용매 습윤성이다. 용어 "유기 용매 습윤성"은 필름으로 형성될 경우 유기 용매에 의해 습윤성인 물질을 지칭한다. 일 실시양태에서, 습윤성 물질은 40° 이하의 접촉각으로 페닐헥산에 의해 습윤성인 필름을 형성한다. 본원에서 사용된 용어 "접촉각"은 도 1에 나타낸 각도 Φ 를 의미하도록 의도된다. 액체 매질의 액적의 경우, 각도 Φ 는 표면의 평면과 표면에 대한 액적의 외부 테두리로부터의 선의 교차점에 의해 정의된다. 또한, 각도 Φ 는 적용 후 액적이 표면상의 평형 위치에 도달한 후에 측정한다 (즉, "정적 접촉각"). 유기 용매 습윤성 플루오르화 중합체 산의 필름은 표면 역할을 한다. 일 실시양태에서, 접촉각은 35° 이하이다. 일 실시양태에서, 접촉각은 30° 이하이다. 접촉각을 측정하기 위한 방법은 공지되어 있다.

[0041] 일 실시양태에서, 중합체 주쇄는 플루오르화된다. 적합한 중합체 주쇄의 예로는, 폴리올레핀, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리아라미드, 폴리아크릴아미드, 폴리스티렌 및 이들의 공중합체가 포함되나, 이에 제한되지는 않는다. 일 실시양태에서, 중합체 주쇄는 고도로 플루오르화된다. 일 실시양태에서, 중합체 주쇄는 완전히 플루오르화된다.

[0042] 일 실시양태에서, 산성 기는 술폰산기 또는 술폰이미드기이다. 술폰이미드기는 하기 화학식을 갖는다.



[0044] 상기 식에서, R은 알킬기이다.

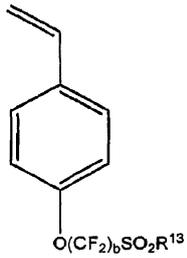
[0045] 일 실시양태에서, 산성 기는 플루오르화된 측쇄 상에 존재한다. 일 실시양태에서, 플루오르화된 측쇄는 알킬기, 알콕시기, 아미도기, 에테르기 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0046] 일 실시양태에서, 플루오르화 산 중합체는 펜던트 플루오르화 에테르 술포네이트, 플루오르화 에스테르 술포네이트, 또는 플루오르화 에테르 술폰이미드기가 있는 플루오르화 올레핀 주쇄를 갖는다. 일 실시양태에서, 중합체는 1,1-디플루오로에틸렌과 2-(1,1-디플루오로-2-(트리플루오로메틸)알릴옥시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술폰산의 공중합체이다. 일 실시양태에서, 중합체는 에틸렌과 2-(2-(1,2,2-트리플루오로비닐옥시)-1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로폭시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술폰산의 공중합체이다. 이들 공중합체는 상응하는 술폰 플루오라이드 중합체로서 제조할 수 있고, 이어서 이를 술폰산 형태로 전환시킬 수 있다.

[0047] 일 실시양태에서, 플루오르화 산 중합체는 플루오르화되고 부분적으로 술폰화된 폴리(아릴렌 에테르 술폰)의 단독중합체 또는 공중합체이다. 상기 공중합체는 블록 공중합체일 수 있다. 공단량체의 예로는, 부타디엔, 부틸렌, 이소부틸렌, 스티렌, 및 이들의 조합을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.

[0048] 일 실시양태에서, 플루오르화 산 중합체는 하기 화학식 VII을 갖는 단량체의 단독중합체 또는 공중합체이다.

화학식 VII



[0049]

[0050]

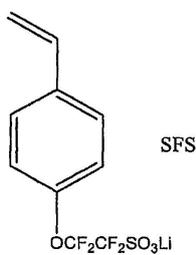
[0051]

[0052]

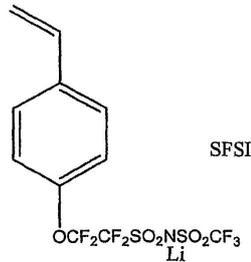
[0053]

[0054]

상기 식에서,
 b는 1 내지 5의 정수이고,
 R^{13} 은 OH 또는 NHR^{14} 이고,
 R^{14} 는 알킬, 플루오로알킬, 술폰닐알킬, 또는 술폰닐플루오로알킬이다.
 일 실시양태에서, 단량체는 하기에 나타낸 "SFS" 또는 "SFSI"이다.



SFS



SFSI

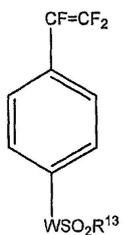
[0055]

[0056]

[0057]

중합 후, 중합체는 산 형태로 전환될 수 있다.
 일 실시양태에서, 플루오르화 산 중합체는 산성 기를 갖는 트리플루오로스티렌의 단독중합체 또는 공중합체이다. 일 실시양태에서, 트리플루오로스티렌 단량체는 하기 화학식 VIII을 갖는다.

화학식 VIII



[0058]

[0059]

[0060]

[0061]

[0062]

[0063]

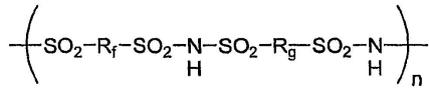
[0064]

상기 식에서,
 W는 $(CF_2)_b$, $O(CF_2)_b$, $S(CF_2)_b$, $(CF_2)_qO(CF_2)_b$ 로부터 선택되고,
 b는 독립적으로 1 내지 5의 정수이고,
 R^{13} 은 OH 또는 NHR^{14} 이고,
 R^{14} 는 알킬, 플루오로알킬, 술폰닐알킬, 또는 술폰닐플루오로알킬이다.
 일 실시양태에서는, $S(CF_2)_q$ 와 동등한 W를 함유하는 단량체를 중합한 후 산화시켜 $SO_2(CF_2)_q$ 와 동등한 W를 함유하는 중합체를 얻는다. 일 실시양태에서는, F와 동등한 R^{13} 을 함유하는 중합체를 R^{13} 이 OH 또는 NHR^{14} 와 동등한 그

의 산 형태로 전환시킨다.

[0065] 일 실시양태에서, 플루오르화 산 중합체는 하기 화학식 IX를 갖는 술폰이미드 중합체이다.

화학식 IX



[0066]

[0067] 상기 식에서,

[0068] R_f는 플루오르화 알킬렌, 플루오르화 헤테로알킬렌, 플루오르화 아릴렌, 또는 플루오르화 헤테로아릴렌으로부터 선택되고;

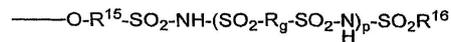
[0069] R_g는 플루오르화 알킬렌, 플루오르화 헤테로알킬렌, 플루오르화 아릴렌, 플루오르화 헤테로아릴렌, 아릴렌, 또는 헤테로아릴렌으로부터 선택되고;

[0070] n은 4 이상이다.

[0071] 화학식 IX의 일 실시양태에서는, R_f 및 R_g가 퍼플루오로알킬렌기이다. 일 실시양태에서는, R_f 및 R_g가 퍼플루오로부틸렌기이다. 일 실시양태에서는, R_f 및 R_g가 에테르 산소를 함유한다. 일 실시양태에서, n은 20 초과이다.

[0072] 일 실시양태에서, 플루오르화 산 중합체는 플루오르화 중합체 주쇄 및 하기 화학식 X를 갖는 측쇄를 포함한다.

화학식 X



[0073]

[0074] 상기 식에서,

[0075] R¹⁵는 플루오르화 알킬렌기 또는 플루오르화 헤테로알킬렌기이고;

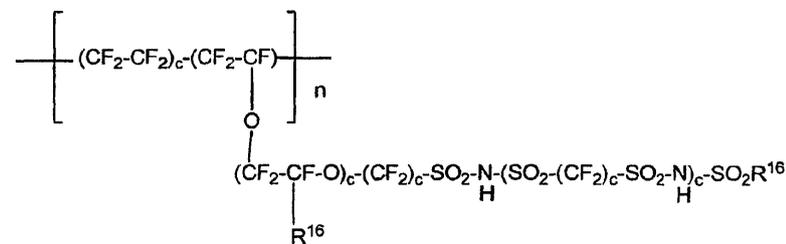
[0076] R¹⁶은 플루오르화 알킬 또는 플루오르화 아릴기이고;

[0077] R_g는 플루오르화 알킬렌, 플루오르화 헤테로알킬렌, 플루오르화 아릴렌, 플루오르화 헤테로아릴렌, 아릴렌, 또는 헤테로아릴렌으로부터 선택되고;

[0078] a는 0 또는 1 내지 4의 정수이다.

[0079] 일 실시양태에서, 플루오르화 산 중합체는 하기 화학식 XI을 갖는다.

화학식 XI



[0080]

[0081] 상기 식에서,

[0082] R¹⁶은 플루오르화 알킬 또는 플루오르화 아릴기이고;

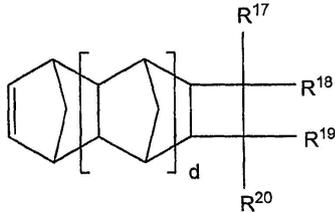
[0083] c는 각 경우에 동일하거나 상이하고, 독립적으로 0 또는 1 내지 4의 정수이고;

[0084] n은 4 이상이다.

[0085] 플루오르화 산 중합체의 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 데스마르토(Desmarteau)의 미국 특허 제5,463,005호에 기재되어 있다.

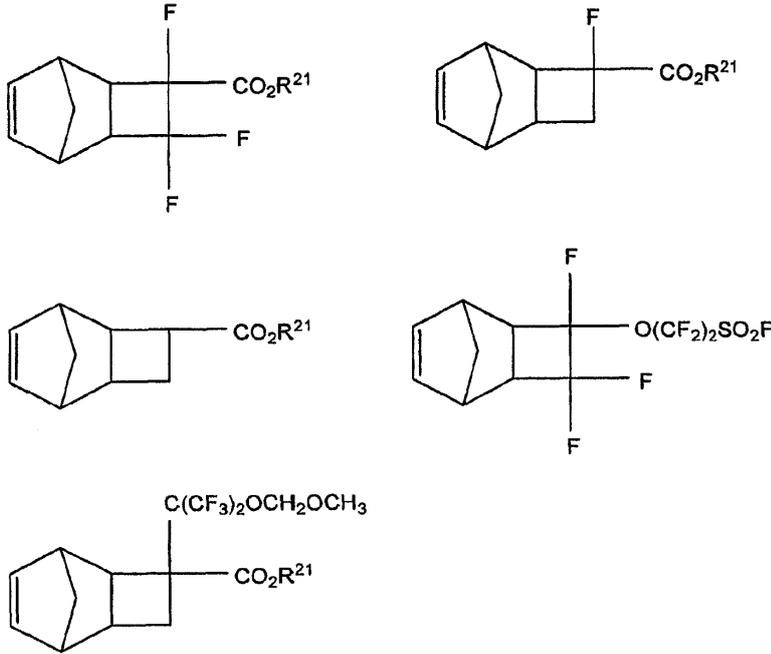
[0086] 일 실시양태에서, 플루오르화 산 중합체는 하기 화학식 XII를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 하나 이상의 반복 단위를 포함한다.

화학식 XII



- [0087]
- [0088] 상기 식에서,
- [0089] d는 0, 1, 또는 2이고;
- [0090] R¹⁷ 내지 R²⁰은 독립적으로 H, 할로젠, 1개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 알콕시, Y, C(R_f')(R_f')OR²¹, R⁴Y 또는 OR⁴Y이고;
- [0091] Y는 COE², SO₂E², 또는 술폰이미드이고;
- [0092] R²¹은 수소 또는 산 불안정성 보호기이고;
- [0093] R_f'은 각 경우에 동일하거나 상이하고, 1개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나, 또는 함께 (CF₂)_e (여기서, e는 2 내지 10임)이고;
- [0094] R⁴는 알킬렌기이고;
- [0095] E²는 OH, 할로젠, 또는 OR⁵이고;
- [0096] R⁵는 알킬기이되;
- [0097] R¹⁷ 내지 R²⁰ 중 적어도 하나는 Y, R⁴Y 또는 OR⁴Y이고, R⁴, R⁵, 및 R¹⁷ 내지 R²⁰은 임의로는 할로젠 또는 에테르 산소로 치환될 수 있다.

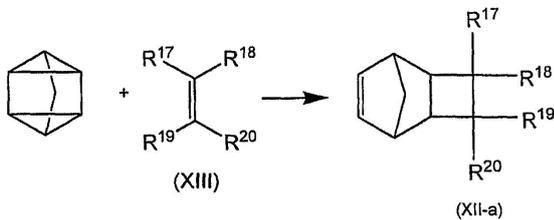
[0098] 본 발명의 범위 내의 화학식 XII의 대표적 단량체의 일부 비제한적인 예를 하기에 나타내었다.



[0099]

[0100] 상기 식에서, R²¹은 3급 양이온을 형성하거나 또는 이로 재배열될 수 있는 기, 보다 전형적으로는 1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 가장 전형적으로는 t-부틸기이다.

[0101] d가 0인 화학식 XII의 화합물 (예를 들어, 화학식 XII-a)은 하기 반응식에 나타난 바와 같이 쿼드리시클란 (테트라시클로[2.2.1.0^{2,6}.0^{3,5}]헵탄)과 화학식 XIII의 불포화 화합물의 시클로첨가반응에 의해 제조할 수 있다.



[0102]

[0103] 상기 반응은 약 0°C 내지 약 200°C, 보다 전형적으로는 약 30°C 내지 약 150°C 범위의 온도에서 디에틸 에테르와 같은 불활성 용매의 부재 또는 존재 하에 수행할 수 있다. 1종 이상의 시약 또는 용매의 비점 이상에서 반응을 수행할 경우, 휘발성 성분의 손실을 피하기 위해 전형적으로 닫힌 반응기를 사용한다. d가 더 높은 값 (즉, d = 1 또는 2)인 화학식 XII의 화합물은 당업계에서 공지된 바와 같이, 시클로펜타디엔과 d가 0인 화학식 XII의 화합물의 반응에 의해 제조할 수 있다.

[0104] 일 실시양태에서, 플루오르화 산 중합체는 또한, 에틸렌계 불포화 탄소에 부착된 1개 이상의 플루오르 원자를 함유하는 1종 이상의 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위를 포함한다. 플루오로올레핀은 2개 내지 20개의 탄소 원자를 포함한다. 대표적 플루오로올레핀으로는, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 비닐리텐 플루오라이드, 비닐 플루오라이드, 퍼플루오로-(2,2-디메틸-1,3-디옥솔), 퍼플루오로-(2-메틸렌-4-메틸-1,3-디옥솔란), CF₂=CFO(CF₂)_tCF=CF₂ (여기서, t는 1 또는 2임), 및 R_f"OCF=CF₂ (여기서, R_f"는 1개 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 포화 플루오로알킬기임)가 포함되나, 이에 제한되지는 않는다. 일 실시양태에서, 공단량체는 테트라플루오로에틸렌이다.

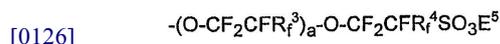
[0105] 일 실시양태에서, 플루오르화 산 중합체는 콜로이드 형성 중합체 산이다. 본원에서 사용된 용어 "콜로이드 형성"은 물 중에서 불용성이고, 수성 매질에 분산될 경우 콜로이드를 형성하는 물질을 지칭한다. 콜로이드 형성 중합체 산의 분자량은 전형적으로 약 10,000 내지 약 4,000,000의 범위이다. 일 실시양태에서, 중합체 산의 분자량은 약 100,000 내지 약 2,000,000이다. 콜로이드 입자 크기는 전형적으로 2 나노미터 (nm) 내지 약 140 nm의 범위이다. 일 실시양태에서, 콜로이드의 입자 크기는 2 nm 내지 약 30 nm이다. 산성 양성자를 갖는 임의의

[0122] 일 실시양태에서, 콜로이드 형성 중합체 산은 고도로 플루오르화된 술포산 중합체 ("FSA 중합체")이다. "고도로 플루오르화"는 중합체 내 할로젠 및 수소 원자의 총 수의 약 50% 이상, 일 실시양태에서는 약 75% 이상, 또 다른 실시양태에서 약 90% 이상이 플루오르 원자인 것을 의미한다. 일 실시양태에서, 중합체는 퍼플루오르화된 다. 용어 "술포네이트 관능기"는 술포산기 또는 술포산기의 염, 또한 일 실시양태에서는 알칼리 금속 또는 암모늄염을 지칭한다. 관능기는 화학식 $-SO_3E^5$ 로 표시되며, 여기서 E^5 는 "반대이온"으로도 공지된 양이온이다. E^5 는 H, Li, Na, K 또는 $N(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)$ 일 수 있고, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 동일하거나 상이하고 일 실시양태에서는 H, CH_3 또는 C_2H_5 이다. 또다른 실시양태에서, E^5 는 H이고, 이 경우 중합체는 "산 형태"로 존재한다고 언급된다. E^5 는 또한 Ca^{++} , 및 Al^{+++} 와 같은 이온으로 표시되는 바와 같이 다가일 수 있다. 일반적으로 M^{x+} 로 표시되는 다가 반대이온의 경우, 반대이온 당 술포네이트 관능기의 수는 원자가 "x"와 동등할 것이 당업자에게 명백하다.

[0123] 일 실시양태에서, FSA 중합체는 양이온 교환기를 갖는, 주쇄에 부착된 반복되는 측쇄가 있는 중합체 주쇄를 포함한다. 중합체는 단독중합체 또는 2종 이상의 단량체의 공중합체를 포함한다. 공중합체는 전형적으로 비관능성 단량체 및 양이온 교환기 또는 그의 전구체, 예를 들어 술포닐 플루오라이드기 ($-SO_2F$) (이는 이어서 술포네이트 관능기로 가수분해할 수 있음)를 갖는 제2 단량체로부터 형성된다. 예를 들어, 제1 플루오르화 비닐 단량체와 술포닐 플루오라이드기 ($-SO_2F$)를 갖는 제2 플루오르화 비닐 단량체를 함께 갖는 공중합체를 사용할 수 있다. 가능한 제1 단량체는 테트라플루오로에틸렌 (TFE), 헥사플루오로프로필렌, 비닐 플루오라이드, 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르), 및 이들의 조합을 포함한다. TFE가 바람직한 제1 단량체이다.

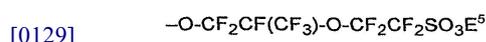
[0124] 다른 실시양태에서, 가능한 제2 단량체는 술포네이트 관능기 또는 중합체에 요망되는 측쇄를 제공할 수 있는 전구체 기가 있는 플루오르화 비닐 에테르를 포함한다. 요망되는 경우, 에틸렌, 프로필렌 및 $R-CH=CH_2$ (여기서, R은 1개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오르화 알킬기임)를 포함한 추가의 단량체가 이들 중합체 내에 혼합될 수 있다. 중합체는 본원에서 랜덤 공중합체로 언급되는 유형의 중합체, 즉 중합체쇄를 따르는 단량체 단위의 분포가 공단량체의 상대적인 농도 및 상대적인 반응성에 따르도록 공단량체의 상대적인 농도가 가능한 한 일정하게 유지되는 중합에 의해 제조된 공중합체일 수 있다. 중합 과정에서 단량체의 상대적인 농도를 변화시켜 제조한 보다 덜 랜덤한 공중합체를 또한 사용할 수 있다. 유럽 특허 출원 제1 026 152 A1호에 개시된 바와 같이, 블록 공중합체라고 불리는 유형의 중합체를 또한 사용할 수 있다.

[0125] 일 실시양태에서, 본 발명에서 사용하기 위한 FSA 중합체는 고도로 플루오르화되고, 일 실시양태에서는, 퍼플루오르화된 탄소 주쇄 및 하기 화학식으로 표시되는 측쇄를 포함한다.



[0127] 상기 식에서, R_1^3 및 R_1^4 는 F, Cl 또는 1개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오르화 알킬기로부터 독립적으로 선택되고, a는 0, 1 또는 2이고, E^5 는 H, Li, Na, K 또는 $N(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)$ 이고 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 동일하거나 상이하고, 일 실시양태에서는 H, CH_3 또는 C_2H_5 이다. 또다른 실시양태에서 E^5 는 H이다. 상기에 언급된 바와 같이, E^5 는 또한 다가일 수 있다.

[0128] 일 실시양태에서, FSA 중합체는, 예를 들어, 미국 특허 제3,282,875호, 동 제4,358,545호 및 동 제4,940,525호에 개시된 중합체를 포함한다. 바람직한 FSA 중합체의 일례는 퍼플루오로카본 주쇄 및 하기 화학식으로 표시되는 측쇄를 포함한다.



[0130] 상기 식에서, E^5 는 상기에 정의된 바와 같다. 이러한 유형의 FSA 중합체는 미국 특허 제3,282,875호에 개시되어 있고, 이는 테트라플루오로에틸렌 (TFE)과 퍼플루오르화 비닐 에테르 $CF_2=CF-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_2F$, 퍼플루오로(3,6-디옥사-4-메틸-7-옥텐술포닐 플루오라이드) (PDMOF)를 공중합하고, 이어서 술포닐 플루오라이드기의 가수분해에 의해 술포네이트기로 전환시키고 이들을 목적하는 이온 형태로 전환시키기 위해 필요에 따라 이온

교환하여 제조할 수 있다. 미국 특허 제4,358,545호 및 동 제4,940,525호에 개시된 유형의 중합체의 일례는 측쇄 $-O-CF_2CF_2SO_3E^5$ 를 갖는다 (여기서, E^5 는 상기에 정의된 바와 같음). 상기 중합체는 테트라플루오로에틸렌 (TFE)과 퍼플루오르화 비닐 에테르 $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$, 퍼플루오로(3-옥사-4-펜텐술포닐 플루오라이드) (POPF)를 공중합한 후, 가수분해하고, 필요에 따라 추가로 이온 교환시킴으로써 제조할 수 있다.

[0131] 일 실시양태에서, 본 발명에서 사용하기 위한 FSA 중합체의 이온 교환 비율은 전형적으로 약 33 미만이다. 이러한 용도에서, "이온 교환 비율" 또는 "IXR"은 양이온 교환기에 대한 중합체 주쇄 중 탄소 원자의 수로 정의된다. 약 33 미만의 범위 내에서, IXR은 특정 용도에 요망되는 바에 따라 변경할 수 있다. 일 실시양태에서, IXR은 약 3 내지 약 33이고, 또다른 실시양태에서는 약 8 내지 약 23이다.

[0132] 중합체의 양이온 교환능은 흔히 등가 중량 (EW)으로 표현된다. 이러한 용도를 위해, 등가 중량 (EW)은 수산화 나트륨 1 당량을 중화시키기 위해 요구되는 산 형태의 중합체의 중량으로 정의된다. 중합체가 퍼플루오로카본 주쇄를 갖고 측쇄가 $-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-SO_3H$ (또는 이들의 염)인 술포네이트 중합체의 경우, 약 8 내지 약 23의 IXR에 상응하는 등가 중량 범위는 약 750 EW 내지 약 1500 EW이다. 상기 중합체에 대한 IXR은 수학적식: $50 IXR + 344 = EW$ 를 이용하여 등가 중량과 연관시킬 수 있다. 동일한 IXR 범위가 미국 특허 제4,358,545호 및 동 제4,940,525호에 개시된 술포네이트 중합체, 예를 들어, 측쇄 $-O-CF_2CF_2SO_3H$ (또는 이들의 염)을 갖는 중합체에 대해 이용되지만, 양이온 교환기를 함유하는 단량체 단위의 보다 낮은 분자량으로 인해 등가 중량은 다소 더 낮다. 약 8 내지 약 23의 바람직한 IXR 범위에 대해, 상응하는 등가 중량 범위는 약 575 EW 내지 약 1325 EW이다. 상기 중합체에 대한 IXR은 수학적식: $50 IXR + 178 = EW$ 를 이용하여 등가 중량과 연관시킬 수 있다.

[0133] FSA 중합체는 콜로이드 수 분산액으로 제조할 수 있다. 이들은 또한 예를 들어, 알콜, 테트라히드로푸란과 같은 수용성 에테르, 수용성 에테르의 혼합물, 및 이들의 조합을 포함하나 이에 제한되지는 않는 다른 매질 중 분산액의 형태일 수 있다. 분산액의 제조에서, 중합체는 산 형태로 사용할 수 있다. 미국 특허 제4,433,082호, 동 제6,150,426호 및 WO 03/006537호에는 수성 알콜성 분산액의 제조 방법이 개시되어 있다. 분산액을 제조한 후, 농도 및 분산 액체 조성은 당업계에 공지된 방법으로 조정할 수 있다.

[0134] FSA 중합체를 포함한 콜로이드 형성 중합체 산의 수 분산액은 안정한 콜로이드가 형성되는 한, 전형적으로 가능한 한 작은 입자 크기 및 가능한 한 작은 EW를 갖는다.

[0135] FSA 중합체의 수 분산액은 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤 컴파니(E. I. du Pont de Nemours and Company) (미국 델라웨어주 윌밍톤 소재)로부터의 나피온(Nafion)® 분산액으로서 상업적으로 입수가 가능하다.

[0136] **4. 복합 전도체의 제조 방법**

[0137] 복합 전도체의 제1층 및 제2층은 임의의 층 형성 기술을 이용하여 제조할 수 있다. 일 실시양태에서는, 제1층을 먼저 형성시키고, 제1층의 적어도 일부 상에 제2층을 직접 형성시킨다. 일 실시양태에서, 제2층은 전체 제1층 상에 이를 덮어 직접 형성시킨다. 일 실시양태에서는, 제2층을 먼저 형성시키고, 제2층의 적어도 일부 상에 제1층을 직접 형성시킨다.

[0138] 일 실시양태에서는, 제1층을 기판 상에 증착에 의해 형성시킨다. 스퍼터링(sputtering), 열 증발, 화학적 증착 등을 비롯한 임의의 증착 기술을 이용할 수 있다. 화학적 증착은 플라즈마-향상된 화학적 증착 ("PECVD") 또는 금속 유기 화학적 증착 ("MOCVD")으로서 수행할 수 있다. 물리적 증착은 모든 형태의 스퍼터링, 예컨대 이온 빔 스퍼터링 뿐만 아니라 e-빔 증발 및 저항 증발을 포함할 수 있다. 물리적 증착의 특정 형태는, rf 마그네트론 스퍼터링 및 유도 결합 플라즈마 물리적 증착 ("IMP-PVD")을 포함한다. 이들 증착 기술은 반도체 제작 업계 내에 공지되어 있다. 일 실시양태에서, 제1층은 전도성 금속, 금속 산화물 또는 혼합 산화물을 포함하며, 이는 증착에 의해 형성된다.

[0139] 일 실시양태에서, 제1층은 전도성 중합체를 포함하며, 이는 액체 조성물로부터의 액체 침착에 의해 기판 상에 형성된다. 용어 "액체 조성물"은 물질이 용해되어 용액을 형성하는 액체 매질, 물질이 분산되어 분산액을 형성하는 액체 매질, 또는 물질이 현탁되어 현탁액 또는 에멀전을 형성하는 액체 매질을 의미하도록 의도된다. 용어 "액체 매질"은 순수한 액체, 용액, 분산액, 현탁액, 에멀전 및 액체의 조합을 포함한다. 액체 매질은 1종 이상의 용매가 존재하는지의 여부에 관계 없이 사용된다. 일 실시양태에서, 액체 매질은 1종의 용매 또는 2종 이상의 용매의 조합이다. 전도성 중합체의 층을 형성할 수 있는 한 임의의 용매 또는 용매의 조합을 사용할 수 있다. 액체 매질은 다른 물질, 예컨대 코팅 조제를 포함할 수 있다.

- [0140] 연속적 액체 침착 기술로는, 스핀-코팅, 그라비아 코팅, 커튼 코팅, 딥 코팅, 슬롯-다이 코팅, 분무 코팅 및 연속적 노즐 코팅이 포함되나, 이에 제한되지는 않는다. 불연속적 액체 침착 기술로는, 잉크젯 프린팅, 그라비아 프린팅, 플렉소그래픽 프린팅 및 스크린 프린팅이 포함되나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0141] 일 실시양태에서, 제1층은 탄소 나노튜브를 포함하고, 이는 액체 조성물로부터 액체 침착에 의해 형성된다.
- [0142] 용어 "기판"은, 강성 또는 가요성일 수 있는 기재 물질을 의미하도록 의도되며, 이는 1종 이상의 물질의 하나 이상의 층을 포함할 수 있다. 기판 물질로는, 유리, 중합체, 금속 또는 세라믹 물질 또는 이들의 조합이 포함되나, 이에 제한되지는 않는다. 기판은 전자 부품, 회로, 전도성 부재 또는 다른 물질의 층을 포함하거나 포함하지 않을 수 있다.
- [0143] 일 실시양태에서, 제2층은 액체 조성물로부터 액체 침착에 의해 제1층의 적어도 일부 상에 직접 형성된다. 일 실시양태에서, 액체 조성물은 수용성 플루오르화 산 중합체의 용액이다.
- [0144] 제1층의 두께는 의도된 용도를 위해 요망되는 바와 같이 클 수 있다. 일 실시양태에서, 제1층은 독립형(free-standing) 층이고, 기판 상에 존재하지 않는다. 일 실시양태에서는, 제1층이 100 nm 내지 200 μm 범위의 두께를 갖는다. 일 실시양태에서는, 제1층이 50 내지 500 nm 범위의 두께를 갖는다. 일 실시양태에서, 제1층은 제2층의 두께보다 큰 두께를 갖는다.
- [0145] 제2층의 두께는 단일의 단층만큼 작을 수 있다. 일 실시양태에서, 두께는 100 nm 미만이다. 일 실시양태에서, 두께는 10 nm 미만이다. 일 실시양태에서, 두께는 1 nm 미만이다.
- [0146] 일 실시양태에서는, 플루오르화 산 중합체를 부분 중화시킨 후에 제1층 상에 침착시켜 pH를 상승시킨다. 제1층의 물질이 산에 의해 쉽게 부식되는 경우, 보다 높은 pH를 갖는 물질이 요망될 수 있다.
- [0147] **5. 전자 장치**
- [0148] 본 발명의 또다른 실시양태에서는, 복합 전도체를 포함하는 전자 장치가 제공된다. 일 실시양태에서, 복합 전도체는 전극이다.
- [0149] 일 실시양태에서, 전자 장치는 전기 접촉층 중 하나가 신규한 복합 전도체인 2개의 전기 접촉층 사이에 배치된 하나 이상의 전기활성층을 포함한다. 일 실시양태에서, 신규한 복합 전도체는 애노드(anode)이다. 층 또는 물질을 언급할 때 용어 "전기활성"은 전자 또는 전기-방사(electro-radiative) 특성을 나타내는 층 또는 물질을 의미하도록 의도된다. 전기활성층 물질은 방사선을 방출하거나, 또는 방사선 수용시 전자-정공 쌍의 농도 변화를 나타낼 수 있다. 일 실시양태에서, 전자 장치는 활성층이 유기층인 유기 전자 장치이다.
- [0150] 유기 전자 장치의 일례를 도 2에 나타내었다. 장치 (100)은 애노드층 (110), 완충층 (120), 전기활성층 (130) 및 캐소드(cathode)층 (150)을 갖는다. 캐소드층 (150)에 인접하여 임의의 전자-주입/수송층 (140)이 존재한다.
- [0151] 장치는 애노드층 (110) 또는 캐소드층 (150)에 인접할 수 있는 지지체 또는 기판 (도시하지 않음)을 포함할 수 있다. 가장 빈번히, 지지체는 애노드층 (110)에 인접하게 한다. 지지체는 가요성 또는 경질 유기 또는 무기물일 수 있다. 지지체 물질의 예로는, 유리, 세라믹, 금속, 및 플라스틱 필름이 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0152] 애노드층 (110)은 캐소드층 (150)에 비해 정공을 주입하기에 보다 효율적인 전극이다. 애노드 (110)은, 5.0 eV 미만의 일 함수를 갖는 투명한 전도체 물질을 포함하는 제1층 (111) 및 플루오르화 산 중합체를 포함하는 제2층 (112)을 갖는, 본원에 기재된 신규한 복합 전도체일 수 있다.
- [0153] 복합 전도체 (110)은 본원에 기재된 바와 같이 형성될 수 있다. 일 실시양태에서, 제1층은 증착 방법에 의해 형성되고, 제2층은 액체 침착 방법에 의해 형성된다.
- [0154] 일 실시양태에서, 애노드 (110)은 리소그래피 작업 동안 패터닝된다. 패터닝은 요망되는 바에 따라 달라질 수 있다. 층은, 예를 들어 패터닝된 마스크 또는 레지스트를 제1 가요성 복합체 배리어 구조 상에 배치한 후, 제1 전기 접촉층 물질을 도포함으로써 일정 패턴으로 형성될 수 있다. 별법으로, 층들을 전체 층으로서 도포하고 (블랭킷 침착이라고도 불림), 이어서 예를 들어 패터닝된 레지스트층 및 습윤 화학 또는 건조 에칭 기술을 이용하여 패터닝할 수 있다. 당업계에 공지된 다른 패터닝 방법을 이용할 수도 있다. 애노드는 제1층 (111)을 형성하고, 이 층을 패터닝하고, 이어서 제2층 (112)을 제1층 상에 도포함으로써 패터닝할 수 있다. 제2층 (112)을 제1층 (111) 및 하부 기판 (도시하지 않음) 둘 다를 덮어 전체적으로 도포할 수 있다. 또는, 이는 제1층

(111) 바로 위에 패턴방식(pattern-wise)으로 도포할 수 있다. 일 실시양태에서, 제1층 (111)은 산화인듐주석 ("ITO"), 산화인듐아연, 산화알루미늄주석 및 산화안티몬주석으로 구성된 균으로부터 선택된 물질이다. 일 실시양태에서, 제1층은 50 내지 500 nm 범위의 두께를 갖는다. 일 실시양태에서, 제2층 (112)는 유기 용매 흡윤성이다. 일 실시양태에서, 제2층은 수용성이다. 일 실시양태에서, 제2층은 1 내지 100 nm 범위의 두께를 갖는다.

[0155] 용어 "완충층" 또는 "완충 물질"은 전기 전도체 또는 반도체 물질을 의미하도록 의도되며, 이는 유기 전자 장치에서 하부층의 평면화, 전하 수송 및/또는 전하 주입 특성, 산소 또는 금속 이온과 같은 불순물의 제거, 및 유기 전자 장치의 성능을 촉진시키거나 개선하기 위한 다른 면을 포함하나 이에 제한되지는 않는, 하나 이상의 기능을 가질 수 있다. 완충 물질은 중합체, 올리고머 또는 소분자일 수 있고, 용액, 분산액, 현탁액, 에멀전, 콜로이드 혼합물, 또는 다른 조성물의 형태일 수 있다. 완충층 (120)은 통상적으로, 당업자에게 공지된 각종 기술을 이용하여 기판 상에 침착시킨다. 전형적인 침착 기술은, 상기에서 논의된 바와 같은 증착, 액체 침착 (연속적 및 불연속적 기술) 및 열 전달을 포함한다.

[0156] 일 실시양태에서, 완충층은 정공 수송 물질을 포함한다.

[0157] 완충층 (120)과 전기활성층 (130) 사이에 임의의 층 (도시하지 않음)이 존재할 수 있다. 이 층은 정공 수송 물질을 포함할 수 있다. 층 (120)을 위한 정공 수송 물질의 예는, 예를 들어 와이. 왕(Y. Wang)의 문헌 [Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Vol. 18, p. 837-860, 1996]에 요약되어 있다. 정공 수송 분자 및 중합체 둘 다를 사용할 수 있다. 통용되는 정공 수송 분자로는, 4,4',4"-트리스(N,N-디페닐-아미노)-트리페닐아민 (TDATA); 4,4',4"-트리스(N-3-메틸페닐-N-페닐-아미노)-트리페닐아민 (MTDATA); N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민 (TPD); 1,1-비스[(디-4-톨릴아미노)페닐]시클로hex산 (TAPC); N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-[1,1'-(3,3'-디메틸)비페닐]-4,4'-디아민 (ETPD); 테트라키스-(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌디아민 (PDA); α-페닐-4-N,N-디페닐아미노스티렌 (TPS); p-(디에틸아미노)벤즈알데히드 디페닐히드라존 (DEH); 트리페닐아민 (TPA); 비스[4-(N,N-디에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄 (MPMP); 1-페닐-3-[p-(디에틸아미노)스티릴]-5-[p-(디에틸아미노)페닐]피라졸린 (PPR 또는 DEASP); 1,2-트랜스-비스(9H-카르바졸-9-일)시클로부탄 (DCZB); N,N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민 (TTB); N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스-(페닐)벤지딘 (α-NPB); 및 포피린계 화합물, 예컨대 구리 프탈로시아닌을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 통용되는 정공 수송 중합체로는, 폴리(9,9-디옥틸-플루오렌-co-N-(4-부틸페닐)디페닐아민) 등, 폴리비닐카르바졸, (페닐메틸)폴리실란, 폴리(디옥시티오펜), 폴리아닐린, 및 폴리피롤이 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 상기에 언급된 것과 같은 정공 수송 분자를 폴리스티렌 및 폴리카르보네이트와 같은 중합체 내에 도핑하여 정공 수송 중합체를 얻는 것도 또한 가능하다.

[0158] 일 실시양태에서, 완충층은 흔히 양성자성 산으로 도핑된 폴리아닐린 (PANI) 또는 폴리에틸렌디옥시티오펜 (PEDOT) 등의 중합체 물질로 형성된다. 양성자성 산은, 예를 들어 폴리(스티렌술폰산), 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술폰산) 등일 수 있다. 완충층 (120)은 전하 수송 화합물 등, 예컨대 구리 프탈로시아닌 및 테트라티아폴발렌-테트라시아노퀴노디메탄 시스템 (TTF-TCNQ)을 포함할 수 있다. 일 실시양태에서, 완충층 (120)은 전도성 중합체 및 콜로이드 형성 중합체 산의 분산액으로부터 제조된다. 이러한 물질은, 예를 들어 미국 특허 출원 공개 제2004-0102577호 및 동 제2004-0127637호에 기재되어 있다.

[0159] 장치 용도에 따라, 전기활성층 (130)은 인가된 전압에 의해 활성화되는 (예컨대 발광 다이오드 또는 발광 전기화학 전지 내의) 발광층, 방사 에너지에 반응하여 인가된 바이어스 전압에 따라 또는 인가된 바이어스 전압 없이 신호를 발생시키는 (예컨대 광검출기 내의) 물질의 층일 수 있다. 일 실시양태에서, 전기활성 물질은 유기 전계발광 ("EL") 물질이다. 소분자 유기 형광 화합물, 형광 및 인광 금속 착물, 공액 중합체, 및 이들의 혼합물을 포함하나 이에 제한되지 않는 임의의 EL 물질을 장치에서 사용할 수 있다. 형광 화합물의 예로는, 피렌, 페릴렌, 루브렌, 쿠마린, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물이 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 금속 착물의 예로는, 금속 킬레이트 옥시노이드 화합물, 예컨대 트리스(8-히드록시퀴놀레이트)알루미늄 (Alq3); 테트라(8-히드록시퀴놀레이트)지르코늄 (ZrQ), 시클로메탈화 이리듐 및 백금 전계발광 화합물, 예컨대 페트로브(Petrov) 등의 미국 특허 제6,670,645호 및 PCT 특허출원 공개 제WO 03/063555호 및 동 제WO 2004/016710호에 개시된 이리듐과 페닐피리딘, 페닐퀴놀린, 또는 페닐피리미딘 리간드와의 착물, 및 예를 들어, PCT 특허출원 공개 제WO 03/008424호, 동 제WO 03/091688호, 및 동 제WO 03/040257호에 기재된 유기금속 착물, 및 이들의 혼합물이 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 전하 운송 호스트 물질 및 금속 착물을 포함하는 전계발광 방출층은 톰슨 (Thompson) 등의 미국 특허 제6,303,238호, 및 버로우즈(Burrows) 및 톰슨의 PCT 특허출원 공개 제WO 00/70655

호 및 동 제W0 01/41512호에 기재되어 있다. 공액 중합체의 예로는, 폴리(페닐렌비닐렌), 폴리플루오렌, 폴리(스피로비플루오렌), 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌), 이들의 공중합체, 및 이들의 혼합물이 포함되나, 이에 제한되지는 않는다.

[0160] 임의적인 층 (140)은 전자 주입/수송 둘 다를 용이하게 하도록 기능할 수 있고, 또한 층 계면에서의 소광 반응을 방지하도록 제한층으로서 작용할 수도 있다. 보다 구체적으로, 층 (140)은 전자 이동성을 증진시키고 층 (130) 및 (150)이 다른 방식으로 직접 접촉하고 있을 경우 켄칭 반응의 가능성을 감소시킬 수 있다. 임의적인 층 (140)을 위한 물질의 예로는, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이토)(파라-페닐-페놀레이토)알루미늄(III) (BAIQ), 테트라(8-히드록시퀴놀레이토)지르코늄 (ZrQ), 및 트리스(8-히드록시퀴놀레이토)알루미늄 (AlQ₃)과 같은 금속 킬레이트 옥시노이드 화합물; 2-(4-비페닐릴)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸 (PBD), 3-(4-비페닐릴)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸 (TAZ), 및 1,3,5-트리(페닐-2-벤즈이미다졸)벤젠 (TPBI)과 같은 아졸 화합물; 2,3-비스(4-플루오로페닐)퀴놀살린과 같은 퀴놀살린 유도체; 9,10-디페닐페난트롤린 (DPA) 및 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (DDPA)과 같은 페난트롤린 유도체; 및 이들 1종 이상의 임의의 조합이 포함되나, 이에 제한되지는 않는다. 별법으로, 임의적인 층 (140)은 무기물일 수 있고, BaO, LiF, Li₂O 등을 포함할 수 있다.

[0161] 캐소드층 (150)은 전자 또는 음전하 캐리어(carrier)의 주입을 위해 특히 효율적인 전극이다. 캐소드층 (150)은 제1 전기 접촉층 (이 경우, 애노드층 (110))보다 낮은 일 함수를 갖는 임의의 금속 또는 비금속일 수 있다. 본원에서 사용된 용어 "보다 낮은 일 함수"는 약 4.4 eV 이하의 일 함수를 갖는 물질을 의미하도록 의도된다.

[0162] 캐소드층을 위한 물질은 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 이들의 조합과 같은 물질을 또한 사용할 수 있다. 캐소드층 (150)을 위한 물질의 비제한적인 구체적 예로는, 바륨, 리튬, 세륨, 세슘, 유로퓸, 루비듐, 이트륨, 마그네슘, 사마륨, 및 이들의 합금 및 조합이 포함되나, 이에 제한되지는 않는다.

[0163] 캐소드층 (150)은 통상적으로 화학적 또는 물리적 증착 방법에 의해 형성된다. 일부 실시양태에서, 캐소드층은 애노드층 (110)에 관하여 상기에서 논의된 바와 같이 패틴화될 것이다.

[0164] 장치 내 다른 층은 이러한 층에 의해 제공되는 기능을 고려하여 이러한 층에서 유용하다고 공지된 임의의 물질로 제조할 수 있다.

[0165] 일부 실시양태에서, 캡슐화층 (도시하지 않음)은 접촉 층 (150) 위에 침착되어 물 및 산소와 같은 바람직하지 않는 성분의 장치 (100)로의 도입을 방지한다. 이러한 성분은 유기층 (130)에 해로운 영향을 미칠 수 있다. 일 실시양태에서, 캡슐화층은 배리어층 또는 필름이다. 일 실시양태에서, 캡슐화층은 유리 뚜껑 (glass lid)이다.

[0166] 도시하지는 않았으나, 장치 (100)은 추가 층을 포함할 수 있음이 이해된다. 당업계에 공지된 또는 다른 방식의 다른 층을 사용할 수 있다. 또한, 상기한 층 중 임의의 것은 둘 이상의 하위-층(sub-layer)을 포함할 수 있거나 층상 구조를 형성할 수 있다. 별법으로, 애노드층 (110), 완충층 (120), 전자 수송층 (140), 캐소드층 (150), 및 다른 층의 일부 또는 전부를 처리, 특히 표면 처리하여 전하 캐리어 수송 효율 또는 장치의 다른 물리적 특성을 증가시킬 수 있다. 각 성분 층을 위한 물질의 선택은 바람직하게는 장치 작동 수명을 고려하고 제작 시간 및 복잡성 인자 및 당업자에 의해 인지되는 다른 것을 고려하여 장치 효율이 높은 장치를 제공하는 목적에 견주어 결정한다. 최적 성분, 성분 배치, 및 조성물의 본질을 결정하는 것은 당업자에게 일상적인 것임을 인지할 것이다.

[0167] 일 실시양태에서, 상이한 층은 하기 범위의 두께를 갖는다: 애노드 (110), 500 내지 5000 Å, 일 실시양태에서는 1000 내지 2000 Å; 완충층 (120), 50 내지 2000 Å, 일 실시양태에서는 200 내지 1000 Å; 임의적인 정공 수송층, 50 내지 2000 Å, 일 실시양태에서는 100 내지 1000 Å; 광활성층 (130), 10 내지 2000 Å, 일 실시양태에서는 100 내지 1000 Å; 임의적인 전자 수송층 (140), 50 내지 2000 Å, 일 실시양태에서는 100 내지 1000 Å; 캐소드 (150), 200 내지 10000 Å, 일 실시양태에서는 300 내지 5000 Å. 장치 내 전자-정공 재조합 대역의 위치, 및 그에 따른 장치의 발광 스펙트럼은 각 층의 상대적인 두께에 의해 영향을 받을 수 있다. 따라서 전자 수송층의 두께는 전자-정공 재조합 대역이 발광층 내에 있도록 선택되어야 한다. 층 두께의 요망되는 비율은 사용되는 물질의 정확한 특성에 따라 달라진다.

[0168] 작동시, 적절한 전원 (도시하지 않음)으로부터의 전압을 장치 (100)에 인가한다. 따라서 전류는 장치 (100)의 층을 가로질러 통과한다. 전자가 유기 중합체 층에 도입되어, 광자를 방출시킨다. 능동 매트릭스 OLED 디스플레이라고 불리는 일부 OLED에서는, 광활성 유기 필름의 개별 침착물이 독립적으로 전류의 통과에 의해 여기되어, 광 방출의 개별 픽셀을 야기할 수 있다. 수동 매트릭스 OLED 디스플레이라고 불리는 일부 OLED에서는, 광활성 유기 필름의 침착물이 전기 접촉층의 행과 열에 의해 여기될 수 있다.

실시예

[0169] 본원에 기재된 개념을 하기 실시예에서 추가로 설명하며, 이는 청구의 범위에 기재된 본 발명의 범위를 제한하지 않는다.

[0170] 샘플 제조 및 일 함수 측정의 일반적 절차

[0171] 실시예 및 비교예에서 사용되는 중합체 산을 표면 상에 스핀-코팅하였다. 인듐/주석 반도체 산화물 (ITO)의 경우, 30 mm x 30 mm 유리/ITO 기판을 사용하였다. ITO/유리 기판은 100 내지 150 nm의 ITO 두께를 갖는 중앙의 15 mm x 20 mm의 ITO 영역을 포함하였다. 15 mm x 20 mm ITO 영역의 한쪽 코너에서, 유리/ITO의 연부로 연장되는 ITO 필름 표면은 켈빈(Kelvin) 프로브 전극과의 전기적 접촉체로서 작용하였다. 실시예 및 비교예에서 예시된 바와 같이 중합체 용액 또는 분산액으로 스핀-코팅하기 전에, ITO/유리 기판을 세정하고, 이어서 ITO쪽을 10분 동안 UV-오존으로 처리하였다. 중합체 산으로 스핀-코팅되면, 연장된 ITO 필름의 코너 상의 침착된 중합체층을 수분-습윤화된 면-스와쓰(cotton-swath) 팁으로 제거하였다. 노출된 ITO 패드는 켈빈 프로브 전극과 접촉시키기 위한 것이었다. 이어서, 침착된 필름을 10분 동안 약 120°C에서 공기 중에서 베이킹하였다. 이어서, 베이킹된 샘플을 질소 충전된 유리병에 배치하고 캡핑하였다.

[0172] 표면의 일 함수 측정을 위해, 주변-에이징된 금 필름을 기준물로서 먼저 측정한 후, 샘플을 측정하였다. 동일한 크기의 유리 조각 상의 금 필름을 정사각형 강철 용기 저부에서 차단된 공동내에 배치하였다. 공동의 측면 상에는, 샘플 조각을 적소에 단단히 유지하기 위한 4개의 유지 클립이 존재하였다. 유지 클립 중 하나를 켈빈 프로브와 접촉시키기 위한 전선에 부착하였다. 금 필름을 위를 향하게 배치하면서, 강철 뚜껑의 중앙으로부터 돌출된 켈빈 프로브 팁을 금 필름 표면의 중앙 위로 하강시켰다. 이어서, 뚜껑을 4개의 코너에서 정사각형 강철 용기 상에 단단히 고정시켰다. 정사각형 강철 용기 상의 측면 포트를 튜브와 연결시켜 질소가 켈빈 프로브 셀을 스위칭하도록 하면서 질소 출구 포트를 셉텀으로 캡핑시켰고, 여기에는 주변 압력을 유지시키기 위해 강철 니들이 삽입되었다. 이어서, 프로브 셋팅을 프로브에 대해 최적화시키고, 전체 측정 동안 팁의 높이만을 변화시켰다. 켈빈 프로브를, 하기 파라미터를 갖는 맥알리스터(McAllister) KP6500 켈빈 프로브계에 연결시켰다: 1) 주파수: 230; 2) 진폭: 20; 3) DC 오프셋: 샘플마다 다름; 4) 상부 배킹 전위: 2 볼트; 5) 하부 배킹 전위: -2 볼트; 6) 스캔 속도: 1; 7) 트리거 지연: 0; 8) 수집(A)/데이터(D) 포인트: 1024; 9) A/D 속도: 19.0 사이클에서 12405; 10) D/A: 지연: 200; 11) 세트 포인트 구배: 0.2; 12) 스텝 크기: 0.001 ; 13) 최대 구배 편차: 0.001. 트래킹 구배가 안정화되자마자, 금 필름간의 접촉 전위차 ("CPD") (볼트)를 기록하였다. 이어서, 금의 CPD를 프로브 팁에 대해 (5.7-CPD)eV로 기준화하였다. 5.7eV (전자 볼트)는 주변 에이징된 금 필름 표면의 일 함수이다 (문헌 [Surface Science, 316, (1994), P380]). 금의 CPD를 주기적으로 측정하면서 샘플의 CPD를 측정하였다. 각 샘플을 4개의 유지 클립을 사용하여 금 필름 샘플과 동일한 방식으로 공동 내에 로딩하였다. 유지 클립이 샘플과 전기적 접촉되도록 하면서, 한쪽 코너에서 노출된 ITO 패드와 우수한 전기적 접촉이 보장되도록 주의하였다. CPD 측정 동안, 소량의 질소 스트림을 프로브 팁을 방해하지 않으면서 셀을 통해 유도시켰다. 샘플의 CPD를 기록한 후, 샘플의 CPD를 5.7eV와 금의 CPD의 차에 더하여 샘플의 일 함수를 계산하였다.

[0173] 실시예 1

[0174] 본 실시예는, 폴리(퍼플루오로-2-(2-플루오로술폰에톡시)프로필비닐에테르 ("PSEPVE")의 제조 및 술폰 플루오라이드에서 술폰산으로의 전환을 나타내는 것이다. 투명한 전도성 복합 전도체는 제1층으로서 ITO를, 또한 제2층으로서 PSEPVE를 사용하여 형성된다.

[0175] a) PSEPVE 술폰 플루오라이드 단독중합체의 합성:

[0176] 자기 교반 바 및 사이드 아암(side arm)이 장착된 1500 mL의 둥근 바닥 플라스크에 200 mL의 PSEPVE [CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂F]를 로딩하였다. 플라스크의 상부에 T 핏팅(T-fitting)을 유지하는 테플론(Teflon) 슬리브를 장착하였다. 질소를 T 핏팅의 한쪽에서 광유 발포기를 향해 다른 쪽으로 진행시켜 플라스크 내의 질소의 양의 압력을 제공하였다. 플라스크의 사이드 아암에 고무 셉텀을 장착하였다. 긴 시린지 니들을

셉텀을 통해 플라스크 내의 PSEPVE 액체의 표면 하부로 아래로 췌어 넣었다. 시린지 니들을 사용하여 질소를 1 분 동안 활발히, 이어서 3시간 동안 보다 서서히 PSEPVE를 통해 버블링시키면서 자기 교반하였다. 플라스크 상부에서의 T 핏팅을 통한 질소 유동을 계속하면서 시린지 니들을 통한 질소 유동을 중단하였다. 베르트렐 (Vertrel) XF 중에 용해된 0.037 mol의 HFPO 이량체 과산화물 3 mL를 고무 셉텀을 통해 주입하였다. 활발한 질소 유동을 긴 시린지 니들을 통해 1분 동안 재개하고, 그 후 시린지 니들을 회수하고, 고무 셉텀을 알루미늄 호일로 덮었다. 추가의 HFPO 이량체 과산화물 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)(\text{C}=\text{O})\text{OO}(\text{C}=\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3]$ 용액 3 mL를 2, 4, 7, 9, 11 및 13일에 주입하였다. 16, 18, 20, 23, 25, 27 및 30일에, 추가의 베르트렐 XF [듀폰 컴파니 (DuPont Company)에서 제조된 $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$] 중의 0.167 mol의 HFPO 이량체 과산화물 용액 3 mL 부분을 주입하였다. 32일에, 반응 혼합물 2.47 g을 시린지로 회수하고, 이를 유리판 상에서 증발시켰다. 이로부터 0.99 g의 필름을 얻고, 70°C 진공 오븐에서 4일 동안 가열시 0.9 g으로 더 건조되었다. 37일에, 반응 혼합물을 베르트렐 XF 약 20 mL를 함유하는 1 L의 둥근 바닥 플라스크내로 세척 첨가하였다. 여러 비등 칩을 첨가하고, 휘발물을 서서히 주의깊게 진공 펌프로 인취하였다 (자기 교반에도 불구하고 많은 발포 및 이어서 버블링이 발생). 펌프 진공 하에 3일 후, 75°C 진공 오븐 내에서 2.5일의 시간 동안 가온시키면서 플라스크를 거꾸로 하여 그의 내용물을 테플론 라이닝된 트레이 내로 배출시켰다.

[0177] 냉각된 생성물은 투명하고, 취성이며, 다소 점착성인 고체 83.68 g이었다. 1% 용액은 퍼플루오로(부틸테트라히드로푸란)에 가까운 것으로 여겨지는 3M에서 제조된 전자 용매, 25°C의 플루오리네트(Fluorinert) FC-75 중에서 0.0278 dL/g의 고유 점도를 가졌다. DSC (시차 주사 열량계)는 N_2 하에 10°C/분으로 제2 가열시 6.4°C에서 Tg를 나타내었다. SEC에서는 125°C에서 플루텍(Flutec) PP 11 [퍼플루오로(테트라테카히드로페난트렌)] 용매 중에서 실행시 폴리스티렌에 대해 $M_n = \sim 4300$ 및 $M_w = 9900$ 인 것으로 나타났다. 열 중량 분석 (TGA)에서는, 약 300°C에서 빠른 중량 손실이 개시되면서 실온과 250°C 사이에서 2.8%의 중량 손실이 나타났다.

[0178] b) PSEPVE 술폰닐 플루오라이드 단독중합체의 가수분해에 의한 산 단독중합체로의 전환:

[0179] 술폰닐 플루오라이드 단독중합체를 하기 순서로 전환시켰다:

[0180] 1) 술폰닐 플루오라이드 중합체 15.36 g (34.43 meq SO_2F)을 전환에 사용하였다.

[0181] 2) 50:50 메탄올/물 (v/v) 142.17 g을 중합체에 첨가하여 9.75% w/w의 중합체/용매를 얻었다. 중합체/용매 혼합물은 용액이 아니었다.

[0182] 3) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 13.2 g (137.68 meq)을 첨가하였다.

[0183] 4) 반응 혼합물이 투명하고 균질해질 때까지 오일조를 70°C로 가열하였다.

[0184] 5) 소량의 샘플을 취하여 건조시켰다. ^{19}F -NMR에서는 -840이 부재하는 것으로 나타났고, 이는 술폰닐 플루오라이드가 검출 한계 미만으로 가수분해되었음을 나타낸다.

[0185] 6) 혼합물을 병으로 옮기고, 여기에 앰벌리스트(Amberlyst) 15 레진(Resin) (58.60 g, 275.42 meq)을 서서히 첨가하였다. 이 슬러리를 대략 2시간 동안 롤링시켰다.

[0186] 7) 슬러리를 코어스 프릿티드 펀넬(Coarse Fritted Funnel)을 통해 진공 여과시켰다.

[0187] 8) 여액을 미리 세척된 병으로 다시 옮겼다.

[0188] 9) 미리 행군 (필요에 따라) 다우엑스 모노스피어(DOWEX Monosphere) 550A (OH) (56.02 g, 68.86 meq) 및 앰벌리스트 15 레진 (14.65 g, 68.86 meq)을 중합체 용액에 첨가하였다.

[0189] 10) 생성된 슬러리를 약 2시간 동안 롤링시켰다.

[0190] 11) 단계 7 내지 10을 반복하였다.

[0191] 12) 슬러리를 코어스 프릿티드 펀넬을 통해 진공 여과시켰다.

[0192] 13) 중합체 용액을 미리 세척된 병으로 다시 옮기고, 여기에 앰벌리스트 15 레진 (18.31 g, 86.06 meq)를 첨가하였다. 이 슬러리를 대략 2시간 동안 롤링시켰다.

[0193] 14) 슬러리를 코어스 프릿티드 펀넬을 통해 진공 여과시켰다.

- [0194] 15) 여액을 큰, 즉 3 L의 둥근 바닥 플라스크로 옮기고, 메탄올을 감압 하에 제거하여, 수용액만을 남겼다.
- [0195] 물 중의 최종 농도 22.2% (w/w)의 술폰산 PSEPVE 단독중합체를 제조하였다. 이온 크로마토그래피에서, 수성 액체 1 g이 단지 14.5 ppm (백만분율)의 나트륨, 5.9 ppm의 칼륨 및 6.8 ppm의 칼슘을 함유하는 것으로 나타났다. 이들은 사용된 용기로부터 생성된 것으로 여겨지는 미량 오염물이었다.
- [0196] 실시예 2
- [0197] 본 실시예는, 폴리(PSEPVE) 술폰산의 제2층으로 스핀-코팅된 ITO의 제1층을 갖는 복합 전도체를 나타내는 것이다.
- [0198] 실시예 1에서 제조된 2.16% (w/w)의 폴리(PSEPVE)의 술폰산은 1.1의 pH를 가졌다. 이를 오존 처리된 ITO 표면 상에 0.45 μm 의 HV 필터를 통해 여과시켰다. 스핀-코터를 60초 동안 3,000 RPM으로 셋팅하였다. 필름을 10분 동안 공기 중에서 120°C에서 베이킹하였고, 이는 16 nm (나노미터)로 측정되었다. 샘플을 켈빈 프로브 셀에 로딩하였다. 샘플과 프로브 팁 사이의 접촉 전위차 (CPD)는 2.17 볼트로 측정되었다. 이어서, 산 개질된 표면의 일 함수는 미리 계산된 금 필름의 CPD (0.69 볼트임)를 기준으로 6.18 eV로 계산되었다.
- [0199] 술폰산 단독중합체가 콜로이드 형태 또는 용액으로 존재하는지를 결정하기 위해, 수성 술폰산 PSEPVE를 먼저 질소 유동시키며 건조시켰다. 건조된 고체는 용이하게 물로 다시 복귀되었다. 건조된 고체의 일부를 2시간 동안 120°C에서 진공 오븐 내에 넣고, 그 동안 소량의 질소 스트림을 오븐 챔버를 통해 유동시켰다. 베이킹된 고체를 주변 온도에서 곧 물로 복귀되었다. 베이킹 온도는 TGA를 기준으로 술폰산 PSEPVE 단독중합체의 분해 온도 훨씬 미만이었다. 고체가 콜로이드로서 존재하는 경우, 베이킹은 콜로이드를 용합시켜 고체가 물 중에서 불용성이 되도록 한다. 중합체가 수용액으로서 존재하기 때문에, 이는 투명한 전도체 또는 반도체 상의 층의 두께를 조절하는 것을 매우 용이하게 한다. 요망되는 경우, 투명한 반도체 또는 전도체 상에 단층을 형성하는 것도 가능하다.
- [0200] 실시예 3
- [0201] 본 실시예는, pH 2.9로 조정된 폴리(PSEPVE) 술폰산의 제2층으로 스핀-코팅된 ITO의 제1층을 갖는 복합 전도체의 일 함수를 나타내는 것이다.
- [0202] 실시예 1에서 제조된 폴리(PSEPVE)의 술폰산의 소량의 샘플을 묽은 NaOH/물 용액에 의해 pH 2.9로 조정하였다. pH 2.9 용액은 7.5%의 중합체 산 및 나트륨염을 가졌다. 이를 오존 처리된 ITO 표면 상에서 0.45 μm 의 HV 필터를 통해 여과시켰다. 스핀-코터를 60초 동안 3,000 RPM으로 셋팅하였다. 필름을 10분 동안 공기 중에서 120°C에서 베이킹하였고, 이는 48 nm (나노미터)로 측정되었다. 샘플을 켈빈 프로브 셀에 로딩하였다. 샘플과 프로브 팁 사이의 접촉 전위차 (CPD)는 1.43 볼트로 측정되었다. 부분 중화된 폴리(PSEPVE) 산으로 침착된 ITO 표면의 일 함수는 미리 계산된 금 필름의 CPD (0.69 볼트임)를 기준으로 5.44 eV로 계산되었다. 실시예 1과 비교하면, 폴리(PSEPVE) 단독중합체의 술폰산에 양이온을 첨가함으로써 일 함수 향상에 대한 효과가 감소된다는 것이 입증된다. 그러나, 이는 비교예 1에 나타낸 ITO에 비해 훨씬 높은 것이다.
- [0203] 비교예 A
- [0204] 본 비교예는, ITO의 일함수를 나타내는 것이다.
- [0205] 표면 개질에 사용된 ITO 기판 조각을 10분 동안 UV-오존으로 처리하였다. 샘플을 ITO가 켈빈 프로브 팁을 향하도록 하여 켈빈 프로브 셀에 로딩하였다. ITO와 프로브 팁 사이의 접촉 전위차 (CPD)는 0.69 볼트로 측정되었다. 이어서, 표면의 일 함수는 미리 계산된 금 필름의 CPD (0.69 볼트임)를 기준으로 4.9 eV로 계산되었다. ITO의 일 함수는, 실시예 2에서 나타난 술폰산 PSEPVE 단독중합체로 개질된 표면의 일 함수 (6.18 eV)보다 훨씬 더 낮았다.
- [0206] 비교예 B
- [0207] 본 비교예는, 비-플루오르화 중합체 산인 폴리(스티렌술폰산)으로 스핀-코팅된 ITO의 일 함수를 나타내는 것이다.
- [0208] 본 비교예에서는, 폴리(스티렌술폰산)인 PSSA (폴리사이언시즈(PolySciences)로부터 구입, Cata.# 08770)를 ITO 표면 상의 표면 코팅에 사용하였다. 이는 물 중의 30% (w/w)의 PSSA를 함유하였다. 이를 물로 2.57% (w/w)로 희석하고, 오존 처리된 ITO 표면 상에서 0.45 μm 의 HV 필터를 통해 여과시켰다. 스핀-코터를 60초 동안 3,000 RPM으로 셋팅하였다. 필름을 10분 동안 공기 중에서 120°C에서 베이킹하였고, 이는 30 nm (나노미

터)로 측정되었다. 샘플을 켈빈 프로브 셀에 로딩하였다. 샘플과 프로브 팁 사이의 접촉 전위차 (CPD)는 0.77 볼트로 측정되었다. 이어서, 산 개질된 표면의 일 함수는 미리 계산된 금 필름의 CPD (0.69 볼트임)를 기준으로 4.8 eV로 계산되었다. 일 함수는, 실시예 2에서 나타난 술폰산 PVEPVE 단독중합체로 개질된 표면의 일 함수 (6.18 eV)보다 훨씬 더 낮았다.

[0209] 실시예 4

[0210] 본 실시예는, 테트라플루오로에틸렌 (TFE) 및 3,3,4-트리플루오로-4-(퍼플루오로술폰닐에톡시)-트리시클로[4.2.1.0^{2,5}]-논-7-엔 (NBD-PSEPVE)의 공중합체 (이후 술폰산 형태로 전환됨)의 제조를 나타내는 것이다.

[0211] 생성된 중합체는 술폰산 형태로 "TFE/NBD-PSEPVE"로 약칭된다. 산 공중합체는 복합 전도체에서 제2층으로서 사용하기 위한 것이었다.

[0212] a) 3.3.4-트리플루오로-4-(퍼플루오로술폰닐에톡시)-트리시클로[4.2.1.0^{2,5}]-논-7-엔 (NBD-PSEVE)의 합성:

[0213] 1000 mL의 하스텔로이(Hastelloy) C276 반응 용기를 2,5-노르보르나디엔 (98%, 알드리치(Aldrich), 100 g) 및 히드로퀴논 (0.5 g)으로 충전시켰다. 용기를 -6°C로 냉각시키고, -20 PSIG로 배기시키고, 질소로 퍼징하였다. 압력을 다시 -20 PSIG로 감소시키고, 2-(1,2,2-트리플루오로비닐옥시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술폰닐 플루오라이드 (305 g)를 첨가하였다. 용기를 교반하고, 190°C로 가열하였고, 이 때 내부 압력은 126 PSIG였다. 반응 온도를 190°C에서 6시간 동안 유지시켰다. 압력이 47 PSIG로 강하되었을 때, 용기를 배기시키고, 25°C로 냉각시켰다.

[0214] 조 단량체를 스피닝-밴드 컬럼 (BP = 40 Torr에서 110 내지 120°C, 2100 RPM)을 사용하여 증류시켜 이성질체의 혼합물로 구성된 무색 액체 361 g을 수득하였다. 화학적 구조를 GCMS 및 ¹⁹F 및 ¹H NMR에 의해 확인하였다. MS: m/e 372 (M⁺), 353 (염기, M⁺-F), 289 (M⁺-SO₂F), 173 (C₉H₈F₃⁺).

[0215] b) TFE 및 NBD-PSEVE 술폰닐 플루오라이드 공중합체의 합성:

[0216] 400 mL의 압력 용기를 질소로 스위핑하고, NBD-PSEVE 74.4 g (0.20 mol), 솔칸(Solkane) 365 mfc (1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄) 50 mL 및 페르카독스(Perkadox)[®] 16N 0.80 g으로 충전시켰다. 용기를 밀폐하고, 드라이 아이스 내에서 냉각시키고, 배기시키고, TFE 30 g (0.30 mol)로 충전시켰다. 용기 내용물을 50°C로 가열하고, 내부 압력이 194 psi에서 164 psi로 감소함에 따라 18시간 동안 교반하였다. 용기를 실온으로 냉각시키고, 1 기압으로 배기시켰다. 용기 내용물을 서서히 과량의 헥산에 첨가하였다. 고체를 여과시키고, 헥산으로 세척하고, 약 80°C에서 진공 오븐에서 건조시켰다. 백색 공중합체 32.3 g이 단리되었다. 그의 플루오르 NMR 스펙트럼에서는, +44.7 (1F, SO₂F), -74 내지 -87 (2F, OCF₂), -95 내지 -125 (CF₂, NBD-PSEVE로부터 4F 및 TFE로부터 4F), -132.1 (1F, CF)에서 피크가 나타났다. NMR 적분으로부터, 중합체 조성이 48%의 TFE 및 52%의 NBD-PSEVE인 것으로 계산되었다. GPC 분석: Mn = 9500, Mw = 17300, Mw/Mn = 1.82. DSC: 207°C에서의 Tg. 분석 실측치: C, 33.83; H, 1.84; F, 45.57.

[0217] b) TFE/NBD-PSEVE 술폰닐 플루오라이드 공중합체의 가수분해로 인한 산 공중합체로의 전환:

[0218] TFE/NBD-PSEVE의 술폰닐 플루오라이드 중합체를 하기 순서로 전환시켰다:

- [0219] 1) 중합체 20.00 g (31.33 meq SO₂F)을 전환에 사용하였다.
- [0220] 2) 50:50 메탄올/물 (v/v) 750 mL를 중합체에 첨가하였다. 중합체/용매 혼합물은 용액이었다.
- [0221] 3) (NH₄)₂CO₃ 12.04 g (125.30 meq)을 첨가하였다.
- [0222] 4) 반응 혼합물이 투명하고 균일해질 때까지 오일조를 70°C로 가열하였다.
- [0223] 5) 소량의 샘플을 취하여 건조시켰다. ¹⁹F-NMR에서는 -84이 부재하는 것으로 나타났고, 이는 술폰닐 플루오라이드가 검출 한계 미만으로 가수분해되었음을 나타낸다.
- [0224] 6) 메탄올을 N₂ 스트림 및 50°C에서 교반을 이용하여 증발시켰다. 이는 중합체를 겔화시켰다.
- [0225] 7) 겔 입자를 재용해시키기 위해 DI 물을 첨가하였다.

- [0226] 8) 혼합물을 미리 행균 병으로 다시 옮기고, 미리 행균 다우엑스 모노스피어 550A (OH) (205.6 g, 252.7 meq)를 중합체/용매 용액에 첨가하였다. 이 슬러리를 대략 4시간 동안 롤링시켰다.
- [0227] 9) 슬러리를 코어스 프릿티드 편셀을 통해 진공 여과시켰다.
- [0228] 10) 여액을 미리 세척된 병으로 다시 옮겼다.
- [0229] 11) 미리 행균 다우엑스 모노스피어 550A (OH) (212 g, 260.6 meq)를 중합체/용매 용액에 첨가하였다. 이 슬러리를 대략 4시간 동안 롤링시켰다.
- [0230] 12) 슬러리를 코어스 프릿티드 편셀을 통해 진공 여과시켰다.
- [0231] 13) 여액을 미리 세척된 병으로 다시 옮겼다.
- [0232] 14) 엠벌리스트 15 (67.83 g, 318.8 meq)를 중합체/용매 용액에 첨가하였다. 이 슬러리를 밤새 롤링시켰다.
- [0233] 15) 슬러리를 코어스 프릿티드 편셀을 통해 진공 여과시켰다.
- [0234] 16) 여액을 미리 세척된 병으로 다시 옮겼다.
- [0235] 17) 엠벌리스트 15 (72.52 g, 340.8 meq)를 중합체/용매 용액에 첨가하였다. 이 슬러리를 밤새 롤링시켰다.
- [0236] 18) 슬러리를 코어스 프릿티드 편셀을 통해 진공 여과시켰다.
- [0237] 19) 여액을 미리 세척된 병으로 다시 옮겼다.
- [0238] 물 중의 최종 농도 4.10% (w/w)의 TFE/NBD-PSEVE 술폰산 공중합체를 제조하였다. 이온 크로마토그래피에서, 수성 액체 1 g이 단지 5.5 ppm (백만분율)의 칼슘을 함유하는 것으로 나타났다. 이는 사용된 용기로부터 생성된 것으로 여겨지는 미량 오염물이었다.
- [0239] 실시예 5
- [0240] 본 실시예는, 폴리(TFE/NBD-PSEPVE) 술폰산의 제2층으로 스핀-코팅된 ITO의 제1층을 갖는 복합 전도체의 일 합수를 나타내는 것이다.
- [0241] 실시예 4에서 제조된 1.04% (w/w)의 폴리(TFE/NBD-PSEPVE) 술폰산을 오존-처리된 ITO 표면 상에서 0.45 μm 의 HV 필터를 통해 여과시켰다. 스핀-코터를 60초 동안 3,000 RPM으로 셋팅하였다. 필름을 10분 동안 공기 중에서 120°C에서 베이킹하였다. ITO 상의 중합체층은 너무 얇아 측정할 수 없었다. 샘플을 켈빈 프로브 셀에 로딩하였다. 샘플과 프로브 팁 사이의 접촉 전위차 (CPD)는 2.12 볼트로 측정되었다. 이어서, 산 개질된 표면의 일 함수는 미리 계산된 금 필름의 CPD (0.69 볼트임)를 기준으로 6.13 eV로 계산되었다. 일 함수는 16 nm 두께의 PSEPVE 단독중합체 술폰산으로 코팅된 ITO의 일 함수와 대략 동일하였다. 두께 비교에서는, 높은 일 함수가 PSEPVE 단독중합체 술폰산의 박층 상에서도 달성될 수 있음이 명백히 나타났다.
- [0242] 실시예 6
- [0243] 본 실시예는, 중합도가 21인 폴리(피플루오로부탄술폰이미드)의 제조를 나타내는 것이다.
- [0244] 질소 퍼징된 글로브 박스 내에서, 교반 바, 환류 응축기 및 셉텀이 장착된 건조 50 mL의 둥근 바닥 플라스크 (RBF)를 피플루오로부탄-1,4-디술폰닐 디플루오라이드 (3.662 g, 10 mmol), 무수 아세트니트릴 (15 mL), 피플루오로부탄-1,4-디술폰아미드 (3.602 g, 10 mmol) 및 무수 트리에틸아민 (5.6 mL, 40 mmol)으로 충전시켰다. 용액을 질소 하에 밤새 환류로 가열하였다. 용액을 500 mL의 RBF로 옮기고, 수산화나트륨 (1.65 g, 41 mmol), 염화칼슘 (1.11 g, 10 mmol) 및 200 mL의 탈이온수로 처리하였다. 용액을 감압 하에 회전 증발기 상에서 증발시키고, 잔류물을 진공 하에 건조시켰다. ^1H NMR (DMSO)에서는 트리에틸아민이 부재하는 것으로 나타났다. 잔류물을 200 mL의 탈이온수 중에 용해시키고, 탈색 탄소로 처리하고, 환류로 가열하였다. 냉각된 혼합물을 필터 조제로 처리하고, 질소 압력을 적용함으로써 유리 마이크로섬유 예비-필터 및 5.0 μm 의 PTFE 멤브레인 필터가 장착된 스테인레스강 필터 깔대기를 사용하여 여과시켰다. 필터를 추가의 탈이온수로 세척하여 용액을 400 mL로 회석하였다. 투명한 용액을 다우엑스(Dowex)® 50WX8-100 이온 교환 수지 (강한 산성, 8% 가교, 50 내지 100 메쉬) 200 g을 함유하는 이온 교환 컬럼을 통해 서서히 용출시켰고, 이를 메탄올, 그 후 물로 세척하고, 250 mL의 1 N 염산, 그 후 탈이온수로 용출시킴으로써 상대조절하였다. 추가의 탈이온수로 컬럼을 용출시킴으로써 산성 수성 분획을 수거하고, 감압 하에 회전 증발기 상에서 증발시키고, 잔류물을 진공 하에 건조시켰다.

6.03 g (수율 87.9%)을 수득하였다. ¹⁹F NMR (CD₃CN): -120.95 (m, -CF₂-CF₂-), -113.78 (m, 2 -CF₂-SO₂-). 각각 -114.33 및 -115.45에서의 술폰아מיד (-CF₂-SO₂-NH₂) 및 술폰산 (-CF₂-SO₃H) 말단기 피크의 적분에서는, 중합도가 27인 것으로 나타났고, 이는 9,430의 수평균 분자량으로 해석되었다.

[0245] 실시예 7

[0246] 본 실시예는, 폴리(피플루오로부탄술폰이미드)의 제2층으로 스핀-코팅된 ITO의 제1층을 갖는 복합 전도체의 일 합수를 나타내는 것이다.

[0247] 폴리(피플루오로부탄술폰이미드)의 제조를 위해, 실시예 6에 나타난 것과 유사한 중합을 수행하였다. 이 중합에서는, 12의 중합도 (DP)가 얻어졌다. 물 중의 1.54% (w/w)의 폴리(피플루오로부탄술폰이미드)를 제조하고, 이를 오존-처리된 ITO 표면 상에서 0.45 μm의 HV 필터를 통해 여과시켰다. 스핀-코터를 60초 동안 3,000 RPM으로 셋팅하였다. 필름을 10분 동안 공기 중에서 120°C에서 베이킹하였다. 베이킹된 필름을 평탄하지 않았고, 따라서 두께가 다양하였다. 불균일성은 아마도 저분자량의 중합체로 인한 것으로 여겨진다. 샘플을 켈빈 프로브 셀에 로딩하였다. 샘플과 프로브 팁 사이의 접촉 전위차 (CPD)는 1.80 볼트로 측정되었다. 이어서, 산 개질된 표면의 일 함수는 미리 계산된 금 필름의 CPD (0.69 볼트임)를 기준으로 5.81 eV로 계산되었다. 일 함수는 비교예 1에서 나타난 UV-오존 처리된 ITO 표면의 일 함수 (4.9 eV)에 비해 훨씬 더 높았다. 이는 또한 폴리(스티렌술폰산) 개질된 ITO의 일 함수 (4.8 eV)에 비해 훨씬 더 높았다.

[0248] 실시예 8

[0249] 본 실시예는, 나피온[®] (폴리(피플루오로에틸렌테르술폰산)의 제2층으로 스핀-코팅된 ITO의 제1층을 갖는 복합 전도체의 일 합수를 나타내는 것이다.

[0250] 온도가 대략 270°C인 것을 제외하고는 미국 특허 제6,150,426호의 실시예 1, 파트 2에 기재된 절차와 유사한 절차를 이용하여 1050의 EW를 갖는 나피온[®]의 25% (w/w)의 수성 콜로이드 분산액을 제조하였다. 분산액을 물로 희석하여 중합을 위한 12% (w/w)의 분산액을 제조하였다.

[0251] 2.02% (w/w)의 나피온[®]을 오존-처리된 ITO 표면 상에서 0.45 μm의 HV 필터를 통해 여과시켰다. 스핀-코터를 60초 동안 3,000 RPM으로 셋팅하였다. 필름을 10분 동안 공기 중에서 120°C에서 베이킹하였고, 이는 12 nm로 측정되었다. 샘플을 켈빈 프로브 셀에 로딩하였다. 샘플과 프로브 팁 사이의 접촉 전위차 (CPD)는 1.87 볼트로 측정되었다. 이어서, 산 개질된 표면의 일 함수는 미리 계산된 금 필름의 CPD (0.69 볼트임)를 기준으로 5.9 eV로 계산되었다. 일 함수는 또한 높았으나, 실시예 2에서 나타난 16 nm 두께의 PSEPVE 단독중합체 술폰산으로 코팅된 ITO의 일 함수 (6.12 eV)만큼, 또한 실시예 5에서 나타난 폴리(TFE/NBD-PSEPVE) 술폰산으로 스핀-코팅된 ITO의 일 함수 (6.13 eV)만큼 높지는 않았다. 후자의 두가지 산은 수용액으로서 존재하였다. 이 비교는, 수용액으로서 존재하는 플루오로중합체 산 또는 피플루오로중합체 산이, 특히 단층과 같은 극히 얇은 층 침착에 바람직할 수 있음을 보여준다.

[0252] 상기 일반적 설명 또는 실시예에 기재된 모든 실시가 요구되는 것은 아니고, 특정 실시 중 일부가 요구되지 않을 수 있고, 하나 이상의 추가 실시가 기재된 실시예 추가로 수행될 수 있음을 인지한다. 또한, 열거된 실시의 순서는 반드시 이들이 수행되는 순서는 아니다.

[0253] 상기 명세서에서는, 개념들을 특정 실시양태를 참조로 하여 기재하였다. 그러나, 당업자는 하기 청구의 범위에 기재된 본 발명의 범위로부터 벗어나지 않는 다양한 변형 및 변화가 이루어질 수 있음을 인지할 것이다. 따라서, 명세서 및 도면은 제한적 의미보다는 예시적인 의미로 간주되어야 하고, 모든 이러한 변형은 본 발명의 범위 내에 포함되는 것으로 의도된다.

[0254] 이익, 다른 이익, 및 문제에 대한 해결책을 특정 실시양태에 대하여 상기에 기재하였다. 그러나, 이익, 이점, 문제에 대한 해결책, 및 임의의 이익, 이점 또는 해결책을 발생시키거나 더욱 현저하게 할 수 있는 임의의 특징(들)은 임의의 또는 모든 청구의 범위의 중대한, 필요한 또는 필수적인 특징으로서 의도되어선 안된다.

[0255] 명확화를 위해 개별 실시양태로 본원에 기재된 특정 특징은 단일 실시양태에서 조합되어 제공될 수도 있음을 인지하여야 한다. 반대로, 간략화를 위해 단일 실시양태로 기재된 다양한 특징은 개별적으로 또는 임의의 하위조합(sub-combination)으로 제공될 수도 있다. 본원에서 특정된 다양한 범위의 수치의 사용은, 언급된 범위 내의 최소값 및 최대값이 둘 다 용어 "약"에 의해 수식되지 않아도 근사치로서 언급되는 것이다. 이러한 방식으로,

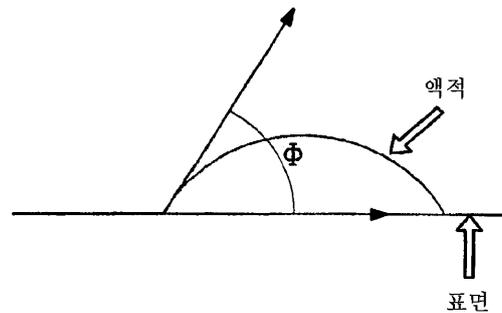
언급된 범위 초과 및 미만의 약간의 변화를 이용하여 그 범위 내의 값과 실질적으로 동일한 결과를 달성할 수 있다. 또한, 이들 범위의 개시는, 하나의 값의 일부 성분을 다른 값의 것과 조합하는 경우 생성될 수 있는 분수값을 포함한 최소 및 최대 평균값 사이의 모든 값을 포함하는 연속적 범위로서 의도된다. 또한, 보다 넓거나 좁은 범위가 개시되는 경우, 하나의 범위로부터의 최소값과 또다른 범위로부터의 최대값 및 그 반대를 조화시키는 것도 본 발명의 고려 범위 내에 있다.

도면의 간단한 설명

- [0009] 실시양태를 본원에 기재된 개념의 이해를 증진시키기 위해 첨부된 도면에서 예시한다.
- [0010] 도 1은 접촉각을 나타내는 도이다.
- [0011] 도 2는 유기 전자 장치의 예를 포함한다.
- [0012] 당업자는 도면 내의 물체가 간략화 및 명확화를 위해 예시된 것이고, 이는 반드시 일정한 비율로 도시된 것은 아님을 인지할 것이다. 예를 들어, 도면 내의 일부 물체의 치수는 실시양태의 이해 증진을 돕기 위해 다른 물체에 비해 과장될 수 있다.

도면

도면1



도면2

