



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년08월23일
(11) 등록번호 10-1176716
(24) 등록일자 2012년08월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 79/04 (2006.01) C08G 73/06 (2006.01)
C08G 61/12 (2006.01) B82Y 30/00 (2011.01)
(21) 출원번호 10-2006-7021442
(22) 출원일자(국제) 2005년03월16일
심사청구일자 2010년03월16일
(85) 번역문제출일자 2006년10월16일
(65) 공개번호 10-2007-0004850
(43) 공개일자 2007년01월09일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/008763
(87) 국제공개번호 WO 2005/090435
국제공개일자 2005년09월29일
(30) 우선권주장
10/802,341 2004년03월17일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
EP01061530 A1*
JP07165892 A*
WO2004020444 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
슈, 체-시영
미국 19808 델라웨어주 월밍톤 머메이드 블러바드
4803
스쿠라손, 잭티
미국 93427 캘리포니아주 불톤 밸리 테일리 로드
341
스미스, 에릭, 뮤리스
미국 19707 델라웨어주 호케신 스프링하우스 레인
359
(74) 대리인
김영, 주성민

전체 청구항 수 : 총 29 항

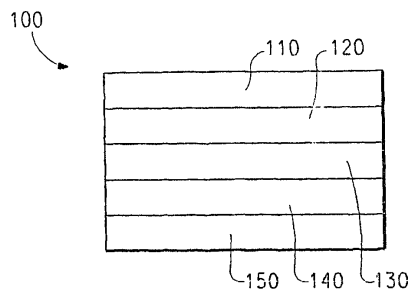
심사관 : 이상우

(54) 발명의 명칭 전자제품 응용을 위한 중합체 산 콜로이드와 함께 제조된수분산성 폴리피롤

(57) 요약

적어도 1종의 폴리피롤 및 적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 산의 수성 분산액을 포함하는 조성물 및 상기 조성물의 제조 방법이 제공된다. 신규 조성물은 유기 발광 다이오드 디스플레이와 같은 유기 전자 장치, 메모리 저장, 전자파 차폐, 전기변색 디스플레이 및 박막 트랜지스터, 전계 효과 저항 장치를 비롯한 전자 장치에 유용하다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

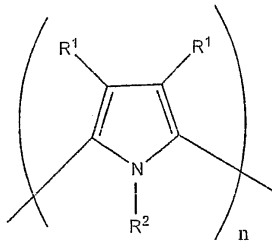
청구항 1

폴리피롤 및 적어도 1종의 플루오르화 콜로이드-형성 중합체 술포산 또는 그의 염의 수성 분산액을 포함하며, 이때 중합체 산 중 할로젠과 수소 원자의 총 수의 50% 이상이 플루오르 원자인 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 폴리피롤이 하기 화학식 (I)을 가지며, 단독중합체 또는 공중합체일 수 있는 조성물.

<화학식 I>



상기 식에서,

R¹은 각각이 동일 또는 상이하며, 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬술피닐, 알콕시알킬, 알킬술포닐, 아릴티오, 아릴술포닐, 알콕시카르보닐, 아릴술포닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알코올, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도술포네이트, 에테르 술포네이트 및 우레탄에서 독립적으로 선택되거나, 2개의 R¹ 기는 함께 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성하여 3, 4, 5, 6 또는 7-원 방향족 또는 지환족 고리를 만들 수 있고, 상기 고리는 선택적으로 하나 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있고;

R²는 각각이 동일 또는 상이하며, 수소, 알킬, 알케닐, 아릴, 알카노일, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 에폭시, 실란, 실록산, 아미도술포네이트, 알코올, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 술포네이트 및 우레탄에서 독립적으로 선택된다.

청구항 3

제 2 항에 있어서, R¹은 각각이 동일 또는 상이하며, 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 시클로알킬, 시클로알케닐, 알코올, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도술포네이트, 에테르 술포네이트, 우레탄, 에폭시, 실란, 실록산, 및 하나 이상의 술포산, 카르복실산, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란 또는 실록산 잔기로 치환된 알킬에서 독립적으로 선택되는 조성물.

청구항 4

제 2 항에 있어서, R²가 수소, 알킬, 및 하나 이상의 술포산, 카르복실산, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란 또는 실록산 잔기로 치환된 알킬에서 선택되는 조성물.

청구항 5

제 2 항에 있어서, R¹ 및 R²가 수소인 조성물.

청구항 6

제 2 항에 있어서, 2개의 R¹이 함께 6- 또는 7-원 지환족 고리를 형성하며, 이는 알킬, 헤테로알킬, 알코올, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도술포네이트, 에테르 술포네이트 및 우레탄에서 선

택된 기로 더 치환된 조성물.

청구항 7

제 2 항에 있어서, 2개의 R¹이 함께 -O-(CHY)_m-O-을 형성하고, 여기에서 m은 2 또는 3이고 Y는 각각이 동일 또는 상이하며, 수소, 알킬, 알코올, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도술포네이트, 에테르 술포네이트 및 우레탄에서 선택되는 조성물.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제 1 항에 있어서, 전도성 중합체, 금속 입자, 흑연 섬유, 흑연 입자, 탄소 나노튜브, 탄소 나노입자, 금속 나노와이어, 유기 전도성 잉크, 유기 전도성 페이스트, 무기 전도성 잉크, 무기 전도성 페이스트, 전하 이송 물질, 반도체성 무기 산화물 나노-입자, 절연 무기 산화물 나노-입자, 압전성 산화물 나노-입자, 압전성 중합체, 초전성(pyroelectric) 산화물 나노-입자, 초전성 중합체, 강유전성 산화물 나노-입자, 강유전성 중합체, 분산제, 가교제 및 이들의 조합에서 선택된 적어도 하나를 더 포함하는 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 1 내지 8의 pH를 갖는 조성물.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 상기 중합체 술포산이 퍼플루오로알킬렌술포산인 조성물.

청구항 13

적어도 1종의 폴리피롤 및 적어도 1종의 플루오르화 콜로이드-형성 중합체 술포산 또는 그의 염을 포함하며, 이때 중합체 산 중 할로젠과 수소 원자의 총 수의 50% 이상이 플루오르 원자인, 적어도 하나의 층을 포함하는 전자 장치.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 상기 층이 pH 3.5를 초과하는 제 1 항의 조성물로부터 제조되는 것인 장치.

청구항 15

삭제

청구항 16

제 13 항에 있어서, 광센서, 광스위치, 광트랜지스터, 광전도체, 바이오센서, 광전관, IR 검출기, 광기전력 장치, 광전도성 전지, 포토레지스터, 태양 전지, 발광 다이오드, 발광 다이오드 디스플레이, 다이오드, 전기변색 디스플레이, 전자파 차폐 장치, 메모리 저장 장치, 트랜지스터, 전계 효과 저항 장치, 고체 전해질 콘덴서, 2차 전지 및 다이오드 레이저인 전자 장치.

청구항 17

적어도 1종의 폴리피롤 및 적어도 1종의 플루오르화 콜로이드-형성 중합체 술포산 또는 그의 염을 포함하는 조성물을 포함하며, 이때 중합체 산 중 할로젠과 수소 원자의 총 수의 50% 이상이 플루오르 원자인, 적어도 하나의 전극을 포함하는 박막 전계 효과 트랜지스터.

청구항 18

제 17 항에 있어서, 상기 전극이 금속 나노와이어, 금속 나노입자 또는 탄소 나노튜브, 또는 이들의 혼합물을 더 포함하는 박막 전계 효과 트랜지스터.

청구항 19

적어도 1종의 피롤 및 적어도 1종의 플루오르화 콜로이드-형성 중합체 술폰산 또는 그의 염을 포함하며, 이때 중합체 산 중 할로젠과 수소 원자의 총 수의 50% 이상이 플루오르 원자인, 적어도 하나의 층을 포함하는 정전-방지 코팅 및 부식-방지 보호 코팅.

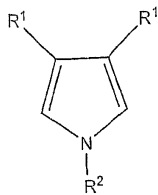
청구항 20

물, 적어도 1종의 피롤 단량체, 적어도 1종의 플루오르화 콜로이드-형성 중합체 술폰산 또는 그의 염(이때 중합체 산 중 할로젠과 수소 원자의 총 수의 50% 이상이 플루오르 원자임) 및 산화제의 조합물을 임의의 순서로 형성하는 것을 포함하되, 단 적어도 1종의 피롤 단량체 및 산화제가 첨가될 때는 플루오르화 콜로이드-형성 중합체 술폰산 또는 그의 염의 적어도 일부가 존재하는, 제 1 항에 따르는 조성물의 제조 방법.

청구항 21

제 20 항에 있어서, 상기 피롤 단량체는 하기 화학식(II)에서 선택되는 것인 방법.

<화학식 II>



상기 식에서,

R¹은 각각이 동일 또는 상이하며, 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬술피닐, 알콕시알킬, 알킬술폰닐, 아릴티오, 아릴술피닐, 알콕시카르보닐, 아릴술폰닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알코올, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도술폰네이트, 에테르 술폰네이트 및 우레탄에서 독립적으로 선택되거나, 2개의 R¹ 기는 함께 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성하여 3, 4, 5, 6 또는 7-원 방향족 또는 지환족 고리를 만들 수 있고, 상기 고리는 선택적으로 하나 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있고;

R²는 각각이 동일 또는 상이하며, 수소, 알킬, 알케닐, 아릴, 알카노일, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 에폭시, 실란, 실록산, 아미도술폰네이트, 알코올, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도술폰네이트, 에테르 술폰네이트 및 우레탄에서 독립적으로 선택된다.

청구항 22

제 20 항에 있어서, 촉매, 공-분산제, 보조-산 또는 이들의 혼합물에서 선택된 물질을 가하는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 23

제 20 또는 22 항에 있어서, 적어도 1종의 피롤 단량체가 조절된 첨가 속도로 반응 혼합물에 첨가되는 방법.

청구항 24

제 20 또는 22 항에 있어서, 상기 단량체가 상기 반응 혼합물에 조절된 첨가 속도의 산화제와 동시에 및 별도로 첨가되는 방법.

청구항 25

제 22 항에 있어서, 공-분산제가 반응 혼합물에 첨가되는 방법.

청구항 26

제 25 항에 있어서, 상기 분산제가 비제한적으로 메탄올, n-프로판올, 이소-프로판올, 부탄올 등인 방법.

청구항 27

제 20 또는 22 항에 있어서, 폴리피롤 및 플루오르화 콜로이드-형성 중합체 술폰산 또는 그의 염의 수성 분산액을 적어도 1종의 이온 교환 수지와 접촉시키는 방법.

청구항 28

제 20 또는 22 항에 있어서, 폴리피롤 및 플루오르화 콜로이드-형성 중합체 술폰산 또는 그의 염의 수성 분산액을 적어도 1종의 양이온 교환 수지 및 1종의 음이온 교환 수지와 접촉시키는 방법.

청구항 29

삭제

청구항 30

제 28 항에 있어서, 폴리피롤 및 플루오르화 콜로이드-형성 중합체 술폰산 또는 그의 염의 수성 분산액을 염기성 수용액으로 더 처리하는 방법.

청구항 31

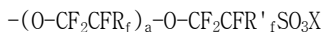
제 30 항에 있어서, 전도성 중합체, 금속 입자, 흑연 섬유, 흑연 입자, 탄소 나노튜브, 탄소 나노입자, 금속 나노와이어, 유기 전도성 잉크, 유기 전도성 페이스트, 무기 전도성 잉크, 무기 전도성 페이스트, 전하 이송 물질, 반도체성 무기 산화물 나노-입자, 절연 무기 산화물 나노-입자, 압전성 산화물 나노-입자, 압전성 중합체, 초전성 산화물 나노-입자, 초전성 중합체, 강유전성 산화물 나노-입자, 강유전성 중합체, 분산제, 가교제 및 이들의 조합에서 선택된 적어도 하나를 가하는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 32

제 22 항에 있어서, 공-분산제가 중합의 종료 시에 첨가되는 방법.

청구항 33

제 1 항에 있어서, 상기 플루오르화 콜로이드-형성 중합체 술폰산은 고도로 플루오르화된 탄소 골격 및 하기 화학식으로 표시되는 측쇄를 포함하는 조성물.



(상기 식에서, R_f 및 R'_f는 독립적으로 F, Cl 또는 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 과플루오르화된 알킬 기에서 독립적으로 선택되고, a = 0, 1 또는 2이며, X는 H, Li, Na, K 또는 N(R₁)(R₂)(R₃)(R₄)이고, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 동일 또는 상이하며 H, CH₃ 또는 C₂H₅임)

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 피롤의 전기 전도성 중합체의 수성 분산액에 관한 것이며, 여기에서 전기 전도성 중합체는 중합체 산 콜로이드의 존재 하에 합성된다.

배경기술

[0002] 전기 전도성 중합체는, 발광 디스플레이에 사용하기 위한 전장발광(EL) 장치의 개발을 비롯한 다양한 유기 전자 장치에 사용되어 왔다. 전도성 중합체를 함유하는 유기 발광 다이오드(OLEDs)와 같은 EL 장치와 관련하여, 상

기 장치는 일반적으로 다음 구성: 양극 / 완충층 / EL 물질 / 음극 을 갖는다.

[0003] 양극은 전형적으로 투명하고, 예를 들면 인듐/주석 산화물(ITO)과 같은 EL 물질 내로 구멍을 주입하는 능력을 갖는 임의의 물질이다. 양극은 선택적으로 유리 또는 플라스틱 기관 상에 지지된다. EL 물질은 형광 염료, 형광 및 인광 금속 착물, 공역된 중합체 및 이들의 혼합물을 포함한다. 음극은 전형적으로 EL 물질 내로 전자를 주입하는 능력을 갖는 임의의 물질(예, Ca 또는 Ba 등)이다.

[0004] 완충층은 전형적으로 전기 전도성 중합체이고 양극으로부터 EL 물질 층으로 구멍의 주입을 용이하게 한다. 완충층은 또한 구멍-주입 층, 구멍 이송 층이라고도 할 수 있으며, 또는 이중층 양극의 부분으로 특정될 수도 있다. 완충층으로 사용되는 전형적인 전도성 중합체는 폴리아닐린 및 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDT)과 같은 폴리디옥시티오펜을 포함한다. 상기 물질은 예를 들면 발명의 명칭이 "폴리티오펜 분산액, 그들의 제조 및 그들의 용도"인 미국 특허 제 5,300,575 호에 기재된 바와 같이, 폴리(스티렌술폰산)(PSS)과 같은 수용성 중합체 산의 존재 하에 수용액에서 아닐린 또는 디옥시티오펜 단량체를 중합시킴으로써 제조될 수 있다. 잘 알려진 PEDT/PSS 물질은 하. 체. 스타크 게엠베하(H.C. Starck, GmbH; 독일 레버쿠젠 소재)로부터 시판되는 베이트론(등록상표)-P이다.

[0005] 전기 전도성 폴리피롤은 피롤 또는 치환된 피롤 단량체를 수용액 중에서 과황산 암모늄(APS), 과황산 나트륨, 과황산 칼륨, 염화 제2철 또는 황산 제2철과 같은 산화제를 이용하는 산화성 중합에 의해 중합시킴으로써 전형적으로 제조된다. 상기 수용액은 일반적으로 수용성 술폰산을 함유한다. 일반적으로, 양의 전하를 가진 폴리피롤 골격을 균형맞추기 위한 반대-음이온으로 작용하기에 충분한 산이 존재하며, 여기에서 폴리피롤 양이온/중합체 산 음이온 착물의 형성은 폴리피롤을 전기 전도성으로 만든다. 폴리피롤은 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich; 미국 미주리주 세인트 루이스 소재)로부터 5 중량% 수용액으로 시판된다.

[0006] 수용성 중합체 술폰산과 함께 합성된 수성 전기 전도성 중합체 분산액은 바람직하지 못하게 낮은 pH 수준을 갖는다. 낮은 pH는 그러한 물질을 함유하는 EL 장치의 감소된 응력 수명의 원인이 될 수 있고, 장치 내의 부식의 원인일 수 있다.

[0007] 개량된 전도성 중합체에 대한 요구가 존재한다.

[0008] **발명의 요약**

[0009] 적어도 1종의 폴리피롤 및 적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 산의 수성 분산액을 포함하는 조성물이 제공된다.

[0010] 본 발명의 또 하나의 구현예에서는, 물, 적어도 1종의 피롤 단량체, 적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 산 및 산화제의 조합물을 임의의 순서대로 형성하는 것을 포함하되, 단 적어도 1종의 피롤 단량체 및 산화제가 첨가될 때는 상기 콜로이드-형성 중합체 산의 적어도 일부가 존재하는, 적어도 1종의 폴리피롤 및 적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 산의 수성 분산액의 제조 방법이 제공된다.

[0011] 또 하나의 구현예에서는, 상기 신규 조성물을 포함하는 적어도 하나의 층을 포함하는 전자 장치가 제공된다.

[0012] 전술한 일반적 기재 및 후술하는 상세한 설명은 예시적이고 설명을 위한 것일 뿐이며 첨부된 청구항에 정의된 본 발명을 제한하지 않는다.

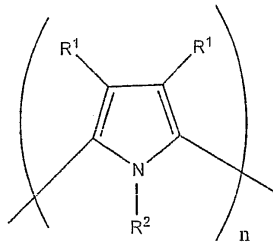
발명의 상세한 설명

[0016] 본 발명의 하나의 구현예에서는, 적어도 1종의 폴리피롤과 적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 산의 수성 분산액을 포함하는 조성물이 제공된다.

[0017] 하나의 구현예에서, 상기 신규 조성물은 적어도 1종의 폴리피롤 및 적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 산이 분산되어 있는 연속적 수성 상을 포함한다.

[0018] 본 발명의 실시예에 사용이 고려되는 폴리피롤은 하기 화학식 (I)을 갖는다.

화학식 I



- [0019]
- [0020] 상기 식에서,
- [0021] n은 약 4보다 크고;
- [0022] R¹은 각각이 동일 또는 상이하며, 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬술피닐, 알콕시알킬, 알킬술포닐, 아릴티오, 아릴술피닐, 알콕시카르보닐, 아릴술포닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로겐, 니트로, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알코올, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도술포네이트, 에테르 술포네이트 및 우레탄에서 독립적으로 선택되거나, 2개의 R¹ 기는 함께 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성하여 3, 4, 5, 6 또는 7-원 방향족 또는 지환족 고리를 만들 수 있고, 상기 고리는 선택적으로 하나 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있으며 하나 이상의 R²기로 치환될 수 있고;
- [0023] R²는 각각이 동일 또는 상이하며, 수소, 알킬, 알케닐, 아릴, 알카노일, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 에폭시, 실란, 실록산, 알코올, 아미도술포네이트, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 술포네이트 및 우레탄에서 독립적으로 선택된다.
- [0024] 폴리피롤은 단독중합체이거나 2종 이상의 피롤 단량체 단위의 공중합체일 수 있다. 폴리피롤 및 콜로이드-형성 중합체 산의 수성 분산액은 1종 또는 그 이상의 폴리피롤 중합체 및 1종 또는 그 이상의 콜로이드-형성 중합체 산을 포함할 수 있다.
- [0025] 하나의 구현예에서, 폴리피롤은 양의 전하를 띤 전도성 중합체이다.
- [0026] 하나의 구현예에서, R¹은 각각이 동일 또는 상이하며, 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 시클로알킬, 시클로알케닐, 알코올, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미노, 아미도술포네이트, 에테르 술포네이트, 우레탄, 에폭시, 실란, 실록산, 및 하나 이상의 술포산, 카르복실산, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로겐, 니트로, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란 또는 실록산 잔기로 치환된 알킬에서 독립적으로 선택된다.
- [0027] 하나의 구현예에서, R²는 수소, 알킬, 및 하나 이상의 술포산, 카르복실산, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로겐, 시아노, 아미노, 아미도술포네이트, 히드록실, 에폭시, 실란 또는 실록산 잔기로 치환된 알킬에서 선택된다.
- [0028] 하나의 구현예에서, 폴리피롤은 치환되지 않은 것이고 R¹ 및 R²는 둘 다 수소이다.
- [0029] 하나의 구현예에서, 2개의 R¹은 함께 6- 또는 7-원 지환족 고리를 형성하며, 이는 알킬, 헤테로알킬, 알코올, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 술포네이트, 아미도술포네이트, 알킬아미도술포네이트, 아미도알킬술포네이트 및 우레탄에서 선택된 기로 더 치환된다. 이들 기는 단량체 및 수득되는 중합체의 용해도를 향상시킬 수 있다. 하나의 구현예에서, 2개의 R¹은 함께 6- 또는 7-원 지환족 고리를 형성하며, 이는 알킬 기로 더 치환된다. 하나의 구현예에서, 2개의 R¹은 함께 6- 또는 7-원 지환족 고리를 형성하며, 이는 적어도 5 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기로 더 치환된다.
- [0030] 하나의 구현예에서, 2개의 R¹은 함께 화학식 -O-(CHY)_m-O-을 형성하며, 여기에서 m은 2 또는 3이고, Y는 각각이 동일 또는 상이하며, 수소, 알킬, 알코올, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미노, 알킬아미도술포네이트, 아미도알킬술포네이트, 에테르 술포네이트 및 우레탄에서 선택된다. 하나의 구현예에서, 적어도 하나의 Y 기는 수소가 아니다. 하나의 구현예에서, 적어도 하나의 Y 기는 적어도 하나의 수소 대신 치

환된 F를 갖는 치환체이다. 하나의 구현예에서, 적어도 하나의 Y 기는 과플루오르화된 것이다.

[0031] 여기에서 사용되는 용어 "분산액"은 미세한 입자의 현탁액을 함유하는 연속적 액체 매질을 의미한다. "연속적 매질"은 수성 액체를 포함한다. 여기에서 사용되는, "수성"이라는 용어는 상당한 분량의 물을 갖는 액체를 의미하며, 하나의 구현예에서 이는 적어도 약 40 중량%이 물이다. 여기에서 사용되는 "콜로이드"라는 용어는 연속적 매질 중에 현탁된 미세 입자를 의미하며, 상기 입자는 나노미터-규모의 입자 크기를 갖는다. 여기에서 사용되는 "콜로이드 형성"이라는 용어는 수용액에 분산될 경우 미세 입자를 형성하는 물질을 나타내며, 즉 "콜로이드-형성" 중합체 산은 수용성이 아니다.

[0032] 여기에 사용되는 "공-분산 액체"라는 용어는 실온에서 액체이고 물과 혼화성인 물질을 의미한다. 여기에서 사용되는 "혼화성"이라는 용어는 상기 공-분산 액체가 물과 혼합되어 (각각의 특정 공-분산 액체에 대하여 여기에 기재된 농도로) 실질적으로 균질 용액을 형성할 수 있음을 의미한다.

[0033] "층" 또는 "막"이라는 용어는 원하는 영역을 덮는 코팅을 의미한다. 상기 영역은 전체 장치만큼 크거나, 실제의 가시 디스플레이 영역과 같이 특정의 기능 영역만큼 작거나, 하나의 서브-픽셀(sub-pixel)만큼 작을 수 있다. 막은 증착 및 액체 침착을 비롯한, 임의의 통상적인 침착 기술에 의해 형성될 수 있다. 전형적인 액체 침착 기술은 스핀 코팅, 그라비아 코팅, 커튼 코팅, 침지 코팅, 슬롯-다이 코팅, 분무 코팅 및 연속적인 노즐 코팅과 같은 연속적 침착 기술; 및 잉크 젯 인쇄, 그라비아 인쇄 및 스크린 인쇄와 같은 비연속적 침착 기술을 비제한적으로 포함한다.

[0034] 여기에서 "알킬"이라는 용어는 지방족 탄화수소에서 유래된 기를 의미하며, 치환되지 않았거나 치환될 수 있는 직쇄, 분지쇄 및 고리형 기를 포함한다. "헤테로알킬"이라는 용어는 알킬 기 내 하나 이상의 탄소 원자가 질소, 산소, 황 등과 같은 다른 원자로 대체된 알킬 기를 의미하도록 의도된다. "알킬렌"이라는 용어는 2 부착 지점을 갖는 알킬 기를 의미한다.

[0035] 여기에서 사용되는 "알케닐"이라는 용어는 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 지방족 탄화수소에서 유래된 기를 의미하며, 치환되지 않았거나 치환될 수 있는 직쇄, 분지쇄 및 고리형 기를 포함한다. "헤테로알케닐"이라는 용어는 알케닐 기 내 하나 이상의 탄소 원자가 질소, 산소, 황 등과 같은 다른 원자로 대체된 알케닐 기를 의미하도록 의도된다. "알케닐렌"이라는 용어는 2 부착 지점을 갖는 알케닐 기를 의미한다.

[0036] 여기에서 사용되는, 치환기에 대한 다음 용어는 아래에 주어진 화학식을 의미한다:

[0037] "알코올" $-R^3-OH$

[0038] "아미도술포네이트" $-R^3-C(O)N(R^6)R^4-SO_3Z$

[0039] "벤질" $-CH_2-C_6H_5$

[0040] "카르복실레이트" $-R^3-C(O)O-Z$

[0041] "에테르" $-R^3-O-R^5$

[0042] "에테르 카르복실레이트" $-R^3-O-R^4-C(O)O-Z$

[0043] "에테르 술포네이트" $-R^3-O-R^4-SO_3Z$

[0044] "우레탄" $-R^3-O-C(O)-N(R^6)_2$

[0045] 여기에서, 모든 "R" 기는 각각이 동일 또는 상이하며,

[0046] R^3 는 단일 결합 또는 알킬렌 기이고,

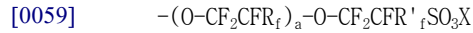
[0047] R^4 는 알킬렌 기이며,

[0048] R^5 는 알킬 기이고,

- [0049] R^6 는 수소 또는 알킬 기이며,
- [0050] Z는 H, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, $N(R^5)_4$ 또는 R^5 이다.
- [0051] 임의의 상기 기는 더 이상 치환되지 않거나 치환될 수 있고, 임의의 기는 과플루오르화된 기를 포함하여 하나 이상의 수소 대신 F로 치환될 수 있다.
- [0052] 여기에서 사용되는 "포함한다(comprise, include)", "포함하는(comprising, including)", "갖는다", "갖는" 또는 이들의 다른 임의의 변형은 배타적이지 않은 포함을 의미하도록 의도된다. 예를 들면, 일련의 요소들을 포함하는 공정, 방법, 물품 또는 장치는 단지 그들 요소에만 반드시 한정되지 않고, 명시적으로 나열되지 않거나 그러한 공정, 방법, 물품 또는 장치에 고유한 여타 요소들을 포함할 수 있다. 또한, 반대로 명시적으로 언급되지 않는 한, "또는"은 포괄적인 '또는'을 의미하며 배타적인 '또는'이 아니다. 예를 들면, 조건 A 또는 B는 다음의 어느 하나에 의해 만족된다: A가 참(또는 존재)이고 B가 거짓(또는 부재)인 경우, A가 거짓(또는 부재)이고 B가 참(또는 존재)인 경우, 및 A 및 B가 모두 참(또는 존재)인 경우.
- [0053] 또한, 관사("a" 또는 "an")의 사용이 본 발명의 요소 및 성분을 기재하기 위해 사용된다. 이는 단지 편리를 위한 것이며 본 발명의 일반적 이해를 제공하기 위함이다. 이러한 기재는 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 이해되어야 하며, 단수는 또한 달리 의미하는 것이 명백하지 않는 한 복수를 포함한다.
- [0054] 신규 조성물의 실시예에 사용이 고려되는 콜로이드-형성 중합체 산은 물에 불용성이며 수성 매질 내에 분산될 경우 콜로이드를 형성한다. 중합체 산은 전형적으로 약 10,000 내지 약 4,000,000 범위의 분자량을 갖는다. 하나의 구현예에서, 중합체 산은 약 100,000 내지 약 2,000,000의 분자량을 갖는다. 콜로이드 입자 크기는 전형적으로 2 나노미터(nm) 내지 약 140 nm의 범위이다. 하나의 구현예에서, 콜로이드는 2 nm 내지 약 30 nm의 입자 크기를 갖는다. 물에 분산될 경우 콜로이드를 형성하는 임의의 중합체 산이 본 발명의 실시예에 사용하기 적합하다. 하나의 구현예에서, 상기 콜로이드-형성 중합체 산은 중합체 술폰산이다. 다른 허용가능한 중합체 산은 중합체 인산, 중합체 포스폰산, 중합체 카르복실산, 중합체 아크릴산, 및 중합체 술폰산을 갖는 혼합물을 포함하는 이들의 혼합물을 포함한다. 또 다른 구현예에서, 상기 중합체 술폰산은 플루오르화된 것이다. 또 다른 구현예에서, 상기 콜로이드-형성 중합체 술폰산은 과플루오르화된 것이다. 또 다른 구현예에서, 콜로이드-형성 중합체 술폰산은 퍼플루오로알킬렌술폰산이다.
- [0055] 또 다른 구현예에서, 콜로이드-형성 중합체 산은 고도로 플루오르화된 술폰산 중합체("FSA 중합체")이다. "고도로 플루오르화된"은 중합체 중 할로젠과 수소 원자의 총 수의 약 50% 이상이 플루오르 원자임을 의미하고, 하나의 구현예에서는 약 75% 이상, 또 다른 구현예에서는 약 90% 이상이 그러하다. 또 다른 구현예에서, 상기 중합체는 과플루오르화된 것이다. "술폰네이트 작용기"라는 용어는 술폰산 기 또는 술폰산 기의 염을 의미하며, 하나의 구현예에서는 알칼리 금속 또는 암모늄 염을 의미한다. 상기 작용기는 화학식 SO_3X (X는 "반대이온"이라고도 알려진 양이온임)로 표시된다. X는 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 동일 또는 상이하며, 하나의 구현예에서는 H, CH_3 또는 C_2H_5 이다. 하나의 구현예에서 X는 H이고, 이 경우 상기 중합체를 "산 형태"라고 한다. X는 또한 Ca^{++} 및 Al^{+++} 이온으로 나타내는 것과 같이 다가일 수도 있다. M^{n+} 로 일반적으로 표시되는 다가의 반대이온의 경우, 반대이온 하나 당 술폰네이트 작용기의 수는 원자가 "n"과 같을 것이 당업자에게는 명백하다.
- [0056] 하나의 구현예에서, FSA 중합체는 골격에 부착된 반복되는 측쇄를 갖는 중합체 골격을 포함하며, 상기 측쇄가 양이온 교환 기를 담지한다. 중합체는 단독중합체 또는 2종 이상의 단량체로 된 공중합체를 포함한다. 공중합체는 비작용성 단량체 및 양이온 교환기, 또는 그의 전구체, 예를 들면 나중에 술폰네이트 작용기로 가수분해될 수 있는 술폰닐 플루오라이드 기($-SO_2F$)를 담지하는 두 번째 단량체로부터 전형적으로 형성된다. 예를 들면 첫 번째 플루오르화된 비닐 단량체와, 술폰닐 플루오라이드 기($-SO_2F$)를 갖는 두 번째 플루오르화된 비닐 단량체의 공중합체가 사용될 수 있다. 가능한 첫 번째 단량체로서 테트라플루오로에틸렌(TFE), 헥사플루오로프로필렌, 비닐 플루오라이드, 비닐리딘 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르) 및 이들의 조합을 들 수 있다. TFE가 바람직한 첫 번째 단량체이다.
- [0057] 가능한 두 번째 단량체로서 술폰네이트 작용기 또는 중합체에 원하는 측쇄를 제공할 수 있는 전구체 기를 갖는 플루오르화된 비닐 에테르를 들 수 있다. 에틸렌, 프로필렌 및 $R'-CH=CH_2$ (R' 은 1 내지 10 개의 탄소 원자로 된

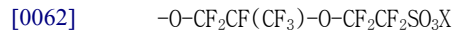
과플루오르화된 알킬 기임)를 포함하는 추가의 단량체가 필요에 따라 상기 중합체 내에 도입될 수 있다. 상기 중합체는 랜덤 공중합체, 즉, 공단량체의 상대적 농도가 가능한 한 일정하게 유지되는 중합에 의해 제조된 공중합체로서 여기에 언급된 종류의 것이어서, 중합체 사슬을 따라서 단량체 단위의 분포가 그들의 상대적 농도 및 상대적 반응성에 따르도록 할 수 있다. 중합 도중 단량체의 상대적 농도를 변화시킴으로써 제조된 덜 랜덤한 공중합체가 사용될 수도 있다. 유럽 특허 출원 제 1 026 152 A1에 개시된 것과 같은 블록 공중합체라고 불리는 종류의 중합체도 사용될 수 있다.

[0058] 하나의 구현예에서, 본 발명에 사용하기 위한 FSA 중합체는 과플루오르화된 것을 포함하여 고도로 플루오르화된 탄소 골격 및 하기 화학식으로 표시되는 측쇄를 포함한다.



[0060] 상기 식에서, R_f 및 R'_f 는 독립적으로 F, Cl 또는 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 과플루오르화된 알킬 기에서 독립적으로 선택되고, $a = 0, 1$ 또는 2 이며, X는 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 동일 또는 상이하하며 하나의 구현예에서 H, CH_3 또는 C_2H_5 이다. 또 다른 구현예에서 X는 H이다. 위에서 언급한 바와 같이, X는 다가일 수도 있다.

[0061] 바람직한 FSA 중합체는 예를 들면 미국 특허 제 3,282,875 호 및 미국 특허 제 4,358,545 호 및 4,940,525 호에 개시된 중합체를 포함한다. 바람직한 FSA 중합체의 하나의 예는 퍼플루오로카본 골격과 다음 화학식으로 표시되는 측쇄를 포함한다.



[0063] 상기 식에서, X는 상기 정의된 바와 같다. 이러한 유형의 FSA 중합체는 미국 특허 제 3,282,875 호에 개시되어 있으며 테트라플루오로에틸렌(TFE) 및 과플루오르화된 비닐 에테르 $CF_2=CF-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_2F$, 퍼플루오로(3,6-디옥사-4-메틸-7-옥텐술폴닐 플루오라이드)(PDMOF)의 공중합에 이어 술폰 플루오라이드 기를 가수분해에 의해 술포네이트기로 변환시키고 필요에 따라 이온 교환하여 그들을 원하는 이온 형태로 변환시킴으로써 제조될 수 있다. 미국 특허 제 4,358,545 호 및 4,940,525 호에 개시된 종류의 바람직한 중합체의 하나의 예는 측쇄 $-O-CF_2CF_2SO_3X$ (X는 상기 정의된 바와 같음)를 갖는다. 상기 중합체는 테트라플루오로에틸렌(TFE) 및 과플루오르화된 비닐 에테르 $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$, 퍼플루오로(3-옥사-4-펜텐술폴닐 플루오라이드)(POPF)의 공중합에 이어 가수분해 및 필요하다면 이온 교환에 의해 제조될 수 있다.

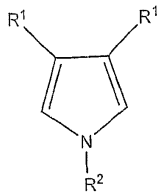
[0064] 본 발명에 사용하기 위한 FSA 중합체는 약 33 미만의 이온 교환비를 갖는다. 본 출원에서 "이온 교환 비" 또는 "IXR"은 양이온 교환 기와 관련하여 중합체 골격 중 탄소 원자의 수로 정의된다. 약 33 미만 범위 내에서, IXR은 특정 응용에 대하여 필요한 대로 변할 수 있다. 대부분의 중합체에서, IXR은 약 3 내지 약 33이고, 하나의 구현예에서는 약 8 내지 약 23이다.

[0065] 중합체의 양이온 교환 능력은 종종 당량(EW)으로 표현된다. 본 출원의 목적을 위해 당량(EW)은 수산화 나트륨 1 당량을 중화시키는 데 필요한 산 형태의 중합체의 중량으로 정의된다. 중합체가 퍼플루오로카본 골격을 가지고 측쇄가 $-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-SO_3H$ 인 술포네이트 중합체(또는 그의 염)의 경우, 약 8 내지 약 23의 IXR에 해당하는 당량 범위는 약 750 EW 내지 약 1500 EW이다. 상기 중합체의 경우 IXR은 수학식: $50 IXR + 344 = EW$ 를 이용하여 당량과 관계지어질 수 있다. 예를 들면 측쇄 $-O-CF_2CF_2SO_3H$ 를 갖는 중합체(또는 그의 염)와 같은, 미국 특허 제 4,358,545 호 및 미국 특허 제 4,940,525 호에 개시된 술포네이트 중합체에 대하여 동일한 IXR 범위가 사용되지만, 상기 당량은 양이온 교환 기를 함유하는 단량체 단위의 보다 낮은 분자량 때문에 약간 더 낮다. 약 8 내지 약 23의 바람직한 IXR 범위에 대하여, 상응하는 당량 범위는 약 575 EW 내지 약 1325 EW이다. 상기 중합체에 대한 IXR은 수학식: $50 IXR + 178 = EW$ 를 이용하여 당량과 관계지어질 수 있다.

[0066] FSA 중합체의 합성은 공지되어 있다. FSA 중합체는 콜로이드성 수성 분산액으로 제조될 수 있다. 이들은 또한 예를 들면 알코올, 테트라히드로푸란과 같은 수용성 에테르, 수용성 에테르의 혼합물 및 이들의 조합을 비제한적으로 포함하는 다른 매질 중 분산액의 형태일 수도 있다. 상기 분산액을 제조함에 있어서, 중합체는 산 형태로 사용될 수 있다. 미국 특허 제 4,433,082 호, 미국 특허 제 6,150,426 호 및 WO 03/006537은 수성 알코올계 분산액의 제조 방법을 개시하고 있다. 상기 분산액이 제조된 후, 농도 및 분산되는 액체 조성물의 조성은 당 분야에 공지된 방법으로 조절될 수 있다.

- [0067] FSA 중합체의 수성 분산액은, 안정한 콜로이드가 형성되는 한, 가능한 한 작은 입자 크기 및 가능한 한 작은 EW를 갖는다.
- [0068] FSA 중합체의 수성 분산액은 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니(E. I. du Pont de Nemours and Company; 미국 델라웨어주 윌밍톤 소재)로부터 나피온(Nafion; 등록상표) 분산액으로 시판된다.
- [0069] 하나의 구현예에서, 안정한 수성 분산액은 수성 콜로이드-형성 중합체 산 분산액의 존재 하에 전기 전도성 폴리피롤을 먼저 합성함으로써 전기 전도성 폴리피롤 및 콜로이드성 중합체 산을 포함하는 합성된-그대로의 수성 분산액을 형성함으로써 제조된다. 본 발명 방법에 사용되는 전기 전도성 폴리피롤은 피롤 또는 치환된 피롤 단량체를, 과황산 암모늄(APS), 과황산 나트륨, 과황산 칼륨 등과 같은 산화제의 존재 하에 수성 콜로이드-형성 중합체 산 분산액에서 산화적으로 중합시킴으로써 전형적으로 제조된다. 산화적 중합은, 예를 들면 술포네이트 음이온, 카르복실레이트 음이온, 아세틸레이트 음이온, 인산염 음이온, 포스포네이트 음이온, 조합 등과 같이 콜로이드 내 함유된 중합체 산의 음의 전하를 띤 측쇄에 의해 전하 균형이 맞춰지는, 양의 전하를 띤 전도성 중합체 피롤 및/또는 치환된 피롤을 함유하는 안정한 수성 분산액을 초래한다.
- [0070] 적어도 1종의 폴리피롤 및 적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 산의 수성 분산액을 제조하는 새로운 방법은 물, 피롤 단량체, 콜로이드-형성 중합체 산 및 산화제를 임의의 순서로 조합하여 반응 혼합물을 형성하는 것을 포함하되, 단 적어도 1종의 피롤 단량체 및 산화제가 첨가될 때는 콜로이드-형성 중합체 산의 적어도 일부가 존재한다.
- [0071] 하나의 구현예에서, 콜로이드-형성 중합체 산은 전부 FSA이고, FSA 분산액의 공-분산 액체는 선택적으로 피롤 단량체의 중합 이전 또는 이후에 제거된다.
- [0072] 피롤 단량체는 일반적으로 하기 화학식 (II)을 갖는다.

화학식 II



- [0073]
- [0074] 상기 식에서, R¹ 및 R²는 상기 정의된 것과 같다.
- [0075] 하나의 구현예에서, 적어도 1종의 폴리피롤 및 적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 산의 수성 분산액을 제조하는 방법은
- [0076] (a) 콜로이드-형성 중합체 산의 수성 분산액을 제공하고;
- [0077] (b) 산화제를 단계 (a)의 분산액에 가하고;
- [0078] (c) 피롤 단량체를 단계 (b)의 분산액에 가하는 것을 포함한다.
- [0079] 또 하나의 구현예에서는, 피롤 단량체를 산화제 첨가 전 콜로이드-형성 중합체 산의 수성 분산액에 가한다. 산화제를 가하는 상기 단계 (b)를 그 후에 수행한다.
- [0080] 또 다른 구현예에서는, 물과 피롤 단량체의 혼합물이 전형적으로 약 0.5 중량% 내지 약 4.0 중량% 범위의 피롤 농도로 형성된다. 상기 피롤 혼합물을 상기 콜로이드-형성 중합체 산의 수성 분산액에 첨가한 다음, 산화제를 가하는 상기 단계 (b)를 수행한다.
- [0081] 또 다른 구현예에서, 수성 중합 분산액은 황산 제이철, 염화 제이철 등과 같은 중합 촉매를 포함할 수 있고, 이는 과황산 암모늄 등보다 높은 산화 전위를 갖는다. 상기 촉매는 마지막 단계 전에 첨가된다. 또 다른 구현예에서는, 촉매가 산화제와 함께 첨가된다.
- [0082] 하나의 구현예에서, 중합은 물과 혼화성인 공-분산 액체의 존재 하에 수행된다. 적합한 공-분산 액체의 예로서 에테르, 알코올, 알코올 에테르, 고리형 에테르, 케톤, 니트릴, 술폭시드, 아마이드 및 이들의 조합을 들 수 있지만, 이에 국한되지는 않는다. 하나의 구현예에서, 상기 공-분산 액체는 적어도 1종의 알코올이다. 하나의 구

현예에서, 상기 공-분산 액체는 n-프로판올, 이소프로판올, t-부탄올, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 및 이들의 혼합물에서 선택된 적어도 1종의 유기 용매를 포함한다. 하나의 구현예에서, 공-분산 액체의 양은 약 60 부피% 미만이어야 한다. 하나의 구현예에서, 공-분산 액체의 양은 약 30 부피% 미만이다. 하나의 구현예에서, 공-분산 액체의 양은 약 5 내지 50 부피% 사이이다. 중합반응에서 공-분산 액체를 사용하는 것은 입자 크기를 상당히 감소시키고 상기 분산액의 여과적성을 개선한다. 하나의 구현예에서, 상기 공정에 의해 수득된 완충층 물질은 증가된 점도를 나타내고, 상기 분산액으로부터 제조된 막은 높은 품질의 것이다.

- [0083] 상기 공-분산 액체는 공정의 임의 시점에 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 예를 들면, 상기 공-분산 액체는 중합의 완료 후, 그러나 이후에 기재하는 이온-교환 수지 처리 단계의 완료에 앞서, 또는 도중 또는 그 후에 첨가될 수 있다.
- [0084] 하나의 구현예에서, 중합은 보조-산의 존재 하에 수행된다. 보조-산은 HCl, 황산 등과 같은 무기 산, 또는 p-톨루엔술폰산, 도데실벤젠술폰산, 메탄술폰산, 트리플루오로메탄술폰산, 캄포르술폰산, 아세트산 등과 같은 유기 산일 수 있다. 그렇지 않으면, 보조-산은 폴리(스티렌술폰산), 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술폰산) 등과 같은 수용성 중합체 산, 또는 적어도 전술한 바와 같은 두 번째 콜로이드-형성 산일 수 있다. 보조-산의 조합이 사용될 수 있다.
- [0085] 보조-산은 산화제 또는 피롤 단량체 중 어느 것이 마지막에 첨가되든지 그 첨가 이전, 공정의 임의 시점에 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 하나의 구현예에서, 보조-산은 피롤 단량체와 콜로이드-형성 중합체 산 양자보다 앞서 첨가되고, 산화제가 마지막으로 첨가된다. 하나의 구현예에서, 상기 보조-산은 피롤 단량체의 첨가에 앞서 첨가되고, 그 후 콜로이드-형성 중합체 산이 첨가되며, 산화제가 마지막으로 첨가된다.
- [0086] 하나의 구현예에서, 중합은 공-분산 액체 및 보조-산 모두의 존재 하에 수행된다. 보조-산의 존재 하에 중합되고 중합의 종료 시 알코올이 첨가된 폴리피롤/나피온(등록상표)으로부터 제조된 완충층을 갖는 장치는 높은 효율, 낮은 작동 전압 및 낮은 전류 밀도를 나타낸다.
- [0087] 적어도 1종의 폴리피롤과 적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 산의 수성 분산액을 제조하는 방법에서, 산화제 대 피롤 단량체의 몰비는 일반적으로 0.1 내지 2.0, 하나의 구현예에서는 0.4 내지 1.5의 범위이다. 콜로이드-형성 중합체 산 대 피롤 단량체의 몰비는 일반적으로 0.2 내지 5의 범위이다. 하나의 구현예에서, 상기 비는 1 내지 4의 범위이다. 전체적인 고형분 함량은 일반적으로 약 1.0 중량% 내지 10 중량%, 하나의 구현예에서는 약 2% 내지 4.5%의 범위이다. 반응 온도는 일반적으로 약 4°C 내지 50°C, 하나의 구현예에서는 약 20°C 내지 35°C의 범위이다. 선택적인 보조-산 대 피롤 단량체의 몰비는 약 0.05 내지 4이다. 산화제의 첨가 시간이 입자 크기 및 점도에 영향을 준다. 즉, 입자 크기는 첨가 속도를 늦춤으로써 감소될 수 있다. 동시에, 점도는 첨가 속도를 늦춤으로써 증가된다. 반응 시간은 일반적으로 약 1 내지 약 30 시간의 범위이다.
- [0088] 합성되었을 때, 폴리피롤 및 중합체 산 콜로이드의 수성 분산액은 일반적으로 매우 낮은 pH를 갖는다. 상기 pH는 장치의 성질에 나쁜 영향을 주지 않고 약 1 내지 약 8 사이로 전형적으로 조절될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 산성은 부식성일 수 있기 때문에 거의 중성인 pH를 갖는 것이 흔히는 바람직하다. pH는 예를 들면 이온 교환 또는 염기성 수용액을 이용한 적정과 같은 공지의 기술을 이용하여 조절될 수 있음이 밝혀졌다.
- [0089] 하나의 구현예에서는, 피롤 단량체를 콜로이드-형성 중합체 산 입자, 산화제 및 그 안의 촉매를 포함하는 수성 반응 혼합물과, 상기 반응 혼합물을 계속 혼합하면서 조절된 첨가 속도로 피롤 단량체를 분배하여 반응 혼합물의 단량체-메니스커스(maniscus)를 형성함으로써 조합한다.
- [0090] 하나의 구현예에서는, 물에 미리 용해된 산화제를 콜로이드-형성 중합체 산 입자, 피롤 단량체 및 그 안의 촉매를 포함하는 수성 반응 혼합물과, 상기 반응 혼합물을 계속 혼합하면서 조절된 첨가 속도로 상기 산화제 용액을 분배함으로써 조합한다.
- [0091] 하나의 구현예에서는, 상기 반응 혼합물에 산화제 및 피롤 단량체를 별도로 및 동시에, 동일 또는 상이한 조절된 첨가 속도로 최종적으로 원하는 양의 산화제가 달성될 때까지 가하여, 상기 단량체를 상기 산화적 중합 반응에 조절된 속도로 소모되도록 한다.
- [0092] 하나의 구현예에서, 피롤 단량체의 조절되는 첨가 속도는 분배 메카니즘으로부터 단량체 첨가의 속도를 조절하여 반응 혼합물 내에서의 신속한 용해를 보장하도록 사용되는 물질의 양을 고려하여 결정된다. 조절된 첨가를 이용하여, 중합 및 산화 화학법은 고르고 균일한 방식으로 일어난다. 분배 메카니즘의 예는 튜브, 주사기, 피펫, 노즐 총, 분무기, 호스, 관 등을 비제한적으로 포함한다. 하나의 구현예에서, 프릿화된-유리 관과 같은 천

공된 말단, 또는 전술한 장치에 부착된 작은 직경의 튜브가 상기 반응 혼합물의 단량체-메니스커스를 만드는 데 바람직하다.

[0093] 첨가 속도는 반응의 규모, 용액이 교반되는 속도 및 분배 메카니즘 오리피스스의 분배 말단의 기하학 및 수에 의존한다. 하나의 구현예에서는, 상기 분배 메카니즘의 분배 말단을 수성 콜로이드-형성 중합체 산을 함유하는 반응 혼합물 중에 잠기게 한다. 예를 들면, 약 100 내지 500 그램의 수성 콜로이드-형성 중합체 산 조성물의 반응 혼합물 규모에 대하여 피롤 단량체 첨가 속도는 시간 당 약 1 내지 1000 마이크로리터이다. 하나의 구현예에서 첨가 속도는 약 500 그램의 수성 콜로이드-형성 중합체 산에 대하여 시간 당 약 5 내지 100 마이크로리터 사이이다. 다른 규모(더 크거나 더 작은)의 반응 혼합물의 경우 첨가 속도는 적절한 방향으로 1차 함수로 비례될 수 있다.

[0094] 하나의 구현예에서는, 반응 용기에 물, 알코올 공-분산제 및 무기 보조-산의 혼합물을 먼저 넣는다. 여기에, 적어도 1종의 피롤 단량체, 및 플루오르화된 중합체 술폰산 콜로이드의 수성 분산액 및 산화제를 순서대로 가한다. 산화제는, 산 콜로이드를 불안정화할 수 있는 높은 이온 농도의 국소화된 부분을 형성하지 않도록 서서히 적가된다. 혼합물을 교반한 다음 반응을 제어된 온도에서 진행시킨다. 중합이 완료되면, 상기 반응 혼합물을 강산 양이온 수지로 처리하고, 교반 및 여과하고; 이어서 염기 음이온 교환 수지로 처리하고 교반 및 여과한다. 전술한 바와 같이 다른 첨가 순서가 사용될 수 있다.

[0095] 하나의 구현예에서는, 중합 반응의 완료 후, 합성된 상태의 수성 분산액을, 분해된 화학중, 부반응 생성물 및 반응하지 않은 단량체를 제거하고, 이온 불순물을 제거하며 pH를 조절하기에 적합한 조건 하에 적어도 1종의 이온 교환 수지와 접촉시켜, 원하는 pH를 갖는 안정한 수성 분산액을 제조한다. 하나의 구현예에서는, 합성된 상태의 상기 수성 분산액을 첫 번째 이온 교환 수지 및 두 번째 이온 교환 수지와 임의의 순서로 접촉시킨다. 합성된-상태의 수성 분산액을 동시에 첫 번째 및 두 번째 이온 교환 수지 양자로 처리하거나, 하나에 이어 다른 것으로 순차적으로 처리할 수 있다.

[0096] 이온 교환은 유체 매질 (수성 분산액 등) 중 이온이 상기 유체 매질에서 불용성인 고정된 고체 입자에 부착된 유사하게 전하를 가진 이온 대신 교환되는 가역적인 화학 반응이다. 여기에서 사용되는 "이온 교환 수지"라는 용어는 모든 그러한 물질을 의미한다. 수지는 이온 교환기가 부착된 중합체 지지체의 가교된 성질로 인하여 불용성이 된다. 이온 교환 수지는 양이온 교환수지 또는 음이온 교환수지로 분류된다. 양이온 교환 수지는, 전형적으로 양성자 또는 나트륨 이온 등 금속 이온을 교환하는 데 사용가능한, 양전하를 가진 이동성 이온을 갖는다. 음이온 교환 수지는, 전형적으로 수산화 이온과 같이 음의 전하를 가진 교환가능한 이온을 갖는다.

[0097] 하나의 구현예에서, 첫 번째 이온 교환 수지는 양성자성 또는 금속 이온, 전형적으로 나트륨 이온의 형태일 수 있는 양이온, 산 교환 수지이다. 두 번째 이온 교환 수지는 염기성, 음이온 교환 수지이다. 양성자 교환 수지를 비롯한 산성 양이온 교환 수지 및 염기성 음이온 교환 수지 모두 본 발명의 실시에서 사용이 고려된다. 하나의 구현예에서, 상기 산성 양이온 교환 수지는 무기 산, 양이온 교환 수지, 예를 들면 술폰산 양이온 교환 수지이다. 신규 조성물의 실시에서 사용이 고려되는 술폰산 양이온 교환 수지는 예를 들면 술폰화된 스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 술폰화된 가교된 스티렌 중합체, 페놀-포름알데히드-술폰산 수지, 벤젠-포름알데히드-술폰산 수지 및 이들의 혼합물을 포함한다. 또 다른 구현예에서, 산성 양이온 교환 수지는 유기 산, 양이온 교환 수지, 예를 들면 카르복실산, 아크릴계 또는 인 양이온 교환 수지이다. 뿐만 아니라, 상이한 양이온 교환 수지의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0098] 또 다른 구현예에서, 염기성 음이온 교환 수지는 3차 아민 음이온 교환 수지이다. 신규 조성물의 실시에서 사용이 고려되는 3차 아민 음이온 교환 수지는 예를 들면 3차-아민화된 스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 3차-아민화된 가교된 스티렌 중합체, 3차-아민화된 페놀-포름알데히드 수지, 3차-아민화된 벤젠-포름알데히드 수지 및 이들의 혼합물을 포함한다. 또 다른 구현예에서, 상기 염기성, 음이온 교환 수지는 4차 아민 음이온 교환 수지, 또는 상기 및 여타 교환 수지의 혼합물이다.

[0099] 첫 번째 및 두 번째 이온 교환 수지는 상기 수성 분산액과 동시에 또는 순차적으로 접촉할 수 있다. 예를 들면, 하나의 구현예에서, 양 수지를 동시에 전기 전도성 중합체의 수성 분산액에 첨가하고, 약 1 시간 이상, 예를 들면 약 2 시간 내지 약 20 시간 동안 분산액과 접촉을 유지하게 둔다. 상기 이온 교환 수지를 그 후 여과에 의해 분산액으로부터 제거할 수 있다. 필터의 크기는 비교적 큰 이온 교환 수지 입자는 제거되는 한편 보다 작은 분산액 입자는 통과하도록 선택된다. 이론에 구애되지 않더라도, 이온 교환 수지가 중합을 중지시키고 이온성 및 비이온성 불순물 및 합성된 상태의 수성 분산액으로부터의 미반응 단량체의 대부분을 효과적으로 제거하는 것으로 생각된다. 또한, 염기성 음이온 교환 및/또는 산성 양이온 교환 수지는 상기 산성 부위

를 더욱 염기성으로 만들어, 분산액의 증가된 pH를 초래한다. 일반적으로, 폴리피롤/중합체 산 콜로이드 1 그램 당 약 1 내지 5 그램의 이온 교환 수지가 사용된다.

- [0100] 하나의 구현예에서는, pH를 원하는 수준으로 조절하기 위해 상기 염기성 이온 교환 수지가 사용될 수 있다. 하나의 구현예에서, pH는 수산화 나트륨, 수산화 암모늄 등의 용액과 같은 염기성 수용액으로 더욱 조절될 수 있다.
- [0101] 하나의 구현예에서, 반응 혼합물은 공-분산제, 보조-산, 촉매, 산화제 또는 이들의 혼합물을 더 포함할 수 있다.
- [0102] 또 다른 구현예에서는, 폴리피롤과 콜로이드-형성 중합체 산의 수성 분산액에 고도로 전도성인 첨가제를 가함으로써 더욱 전도성인 분산액이 형성된다. 비교적 높은 pH를 갖는 분산액이 형성될 수 있기 때문에, 상기 전도성 첨가제, 특히 금속 첨가제는 분산액에서 산에 의해 공격을 받지 않는다. 더욱이, 중합체 산이 산 기를 주로 함유하는 표면을 가지고 본래 콜로이드성이기 때문에, 전기 전도성 폴리피롤이 상기 콜로이드성 표면 상에 형성된다. 이러한 독특한 구조 때문에, 삼출 경계에 도달하는 데 단지 낮은 중량 백분율의 매우 전도성인 첨가제가 필요하다. 적합한 전도성 첨가제의 예로서, 전도성 중합체, 금속 입자 및 나노입자, 금속 나노와이어, 탄소 나노튜브, 탄소 나노입자, 흑연 섬유 또는 입자, 탄소 입자 및 이들의 조합을 들 수 있지만 이에 국한되지는 않는다. 상기 전도성 첨가제의 분산을 촉진하기 위해 분산제가 포함될 수 있다.
- [0103] 하나의 구현예에서, 신규 조성물은 침착되어, 단독으로 사용되거나 전극, 전기활성 요소, 광활성 요소 또는 생활성 요소와 같은 여타 전기활성 물질과 조합되어 사용되는 전기 전도성 또는 반도체성 층을 형성한다. 여기에서 사용되는 "전기활성 요소", "광활성 요소" 및 "생활성 요소"라는 용어는 전자기장, 전기 전위, 태양 에너지 복사선 및 생물학적 자극 계와 같은 자극에 반응하여 언급된 활성을 나타내는 요소를 의미한다.
- [0104] 하나의 구현예에서는, 신규 조성물을 침착시켜 전자 장치의 완충층을 형성한다. 여기에서 사용되는 "완충층"이라는 용어는 양극과 활성 유기 물질의 사이에서 사용될 수 있는 전기 전도성 또는 반도체성 층을 의미하도록 의도된다. 완충층은, 다른 국면들 중에서도 유기 전자 장치의 성능을 촉진하거나 개선하기 위하여, 유기 전자 장치에서 아래에 놓인 층의 평탄화, 구멍 이송, 구멍 주입, 산소 및 금속 이온과 같은 불순물 제거를 비제한적으로 포함하는 하나 이상의 기능을 수행하는 것으로 생각된다.
- [0105] 하나의 구현예에서는, 폴리피롤 및 콜로이드-형성 중합체 산을 포함하는 수성 분산액으로부터 침착된 완충층이 제공된다. 하나의 구현예에서, 완충층은 콜로이드-형성 중합체 술폰산을 포함하는 수성 분산액으로부터 침착된다. 하나의 구현예에서, 완충층은 폴리피롤 및 플루오르화된 중합체 산 콜로이드를 함유하는 수성 분산액으로부터 침착된다. 또 다른 구현예에서, 상기 플루오르화된 중합체 산 콜로이드는 플루오르화된 중합체 술폰산 콜로이드이다. 또 다른 구현예에서, 상기 완충층은 폴리피롤 및 퍼플루오로에틸렌술폰산 콜로이드를 함유하는 수성 분산액으로부터 침착된다.
- [0106] 또 다른 구현예에서는, 적어도 1종의 폴리피롤, 적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 산 및 적어도 1종의 공-분산 액체를 포함하는 수성 분산액으로부터 침착된 완충층이 제공된다. 하나의 구현예에서, 상기 공-분산 액체는 n-프로판올, 이소프로판올, t-부탄올, 메탄올 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 에틸렌 글리콜 및 이들의 혼합물에서 선택된다.
- [0107] 또 다른 구현예에서는, 다른 수용성 또는 분산성 물질과 배합된 적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 산 및 적어도 1종의 폴리피롤을 포함하는 수성 분산액으로부터 침착된 완충층이 제공된다. 물질의 최종 용도에 따라, 첨가될 수 있는 추가의 수용성 또는 분산성 물질의 종류의 예는 중합체, 염료, 코팅 보조제, 탄소 나노튜브, 금속 나노와이어 및 나노입자, 유기 및 무기 전도성 잉크 및 페이스트, 전하 이송 물질, 압전성, 초전성 또는 강유전성 산화물 나노-입자 또는 중합체, 광전도성 산화물 나노입자 또는 중합체, 광전도성 중합체, 분산제, 가교제 및 이들의 조합을 비제한적으로 포함한다. 상기 물질은 단순한 분자 또는 중합체일 수 있다. 적합한 여타 수용성 또는 분산성 중합체의 예는 폴리아크릴아미드, 폴리비닐알코올, 폴리(2-비닐피리딘), 폴리(비닐아세테이트), 폴리(비닐메틸에테르), 폴리(비닐피롤리돈), 폴리(비닐부티랄), 폴리(스티렌술폰산), 전술한 것과 같은 콜로이드-형성 중합체 산, 및 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리아민, 폴리피롤, 폴리아세틸렌과 같은 전도성 중합체, 및 이들의 조합을 비제한적으로 포함한다.
- [0108] 또 다른 구현예에서는, 상기 신규 조성물로부터 제조된 적어도 1종의 전기 전도성 또는 반도체성 층을 포함하는 전자 장치가 제공된다. 적어도 1종의 폴리피롤, 및 적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 산의 조성물을 포함하는 하나 이상의 층을 갖는 것으로부터 유익할 수 있는 유기 전자 장치는 (1) 전기 에너지를 복사 에너지로 변환

시키는 장치(예, 발광 다이오드, 발광 다이오드 디스플레이 또는 다이오드 레이저), (2) 전자공학적 공정을 통해 신호를 검출하는 장치(예, 광검출기 (예, 광전도성 전지, 포토레지스터, 광스위치, 광트랜지스터, 광전관), IR 검출기), (3) 복사 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 장치(예, 광기전력 장치 또는 태양 전지), 및 (4) 하나 이상의 유기 반도체 층을 포함하는 하나 이상의 전자 요소를 포함하는 장치(예, 트랜지스터 또는 다이오드)를 비제한적으로 포함한다. 상기 신규 조성물의 다른 용도는 메모리 저장 장치, 정전방지 막, 바이오센서, 전기변색 장치, 고체 전해질 콘덴서, 2차 전지와 같은 에너지 저장 장치, 및 전자파 차폐 응용을 위한 코팅 재료를 포함한다.

[0109] 하나의 구현예에서, 폴리피롤 및 플루오르화된 중합체 술폰산 콜로이드와 같은 중합체 산 콜로이드의 건조된 층은 물에 재분산가능하지 않다. 하나의 구현예에서, 신규 조성물을 포함하는 적어도 하나의 층을 포함하는 유기 장치는 다수의 박막으로 만들어진다. 하나의 구현예에서, 상기 층은 유기 전자 장치에서 층의 기능 또는 성능을 실질적으로 손상하지 않고 각종 수용성 또는 수분산성 물질의 층으로 덮코팅될 수 있다.

[0110] 하나의 구현예에서, 상기 유기 전자 장치는 2 개의 전기 접촉 층 사이에 위치한 전기활성 층을 포함하며, 여기에서 상기 장치의 적어도 하나의 층은 상기 신규 완충층을 포함한다. 하나의 구현예가 도 1에 나타낸 것과 같은 OLED 장치의 한 유형으로 도시되며, 이는 양극층(110), 완충층(120), 전장발광 층(130) 및 음극층(150)을 갖는 장치이다. 음극층(150)에 인접하여 선택적인 전자-주입/이송 층(140)이 존재한다. 상기 완충층(120)과 음극층(150)(또는 선택적으로 전자 주입/이송 층(140))의 사이에 전장발광 층(130)이 있다.

[0111] 상기 장치는 양극층(110) 또는 음극층(150)에 인접할 수 있는 지지체 또는 기판(도시되지 않음)을 포함할 수 있다. 가장 빈번하게는, 상기 지지체는 양극층(110)에 인접한다. 상기 지지체는 유연성 또는 강성이며, 유기물 또는 무기물일 수 있다. 일반적으로, 유리 또는 유연성 유기막이 지지체로 사용된다. 양극층(110)은 음극층(150)에 비하여 구멍을 주입하는 데 더욱 효과적인 전극이다. 양극은 금속, 혼합된 금속, 합금, 금속 산화물 또는 혼합된 산화물을 함유하는 재료를 포함할 수 있다. 적합한 재료는 2족 원소(즉, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), 11족 원소, 4, 5 및 6족의 원소, 및 8-10족의 전이 원소의 혼합된 산화물을 포함한다. 상기 양극층(110)이 광 투과성이어야 할 경우, 12, 13 및 14족 원소의 혼합된 산화물, 예를 들면 인듐-주석-산화물이 사용될 수 있다. 여기에서 사용되는 "혼합된 산화물"이라는 어구는 2족 원소 또는 12, 13 또는 14족 원소에서 선택된 2종 이상의 상이한 양이온을 갖는 산화물을 의미한다. 양극층(110)을 위한 재료의 몇 가지 비제한적인 구체적인 예는 인듐-주석-산화물("ITO"), 알루미늄-주석-산화물, 금, 은, 구리 및 니켈을 비제한적으로 포함한다. 양극은 또한 폴리아닐린, 폴리티오펜 또는 폴리피롤과 같은 유기 물질을 포함할 수도 있다. IUPAC 번호 체계가 사용되며, 여기에서 주기율표의 족은 왼쪽부터 오른쪽으로 1에서 18로 번호매겨진다 (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition, 2000).

[0112] 양극층(110)은 화학적 또는 물리적 증착 공정 또는 스핀-코팅 공정에 의해 형성될 수 있다. 화학적 증착은 플라즈마-향상된 화학적 증착("PECVD") 또는 금속 유기 화학적 증착("MOCVD")으로 수행될 수 있다. 물리적 증착은 이온 빔 스퍼터링을 포함하는 모든 형태의 스퍼터링, 뿐만 아니라 e-빔 증발 및 저항 증발을 포함할 수 있다. 물리적 증착의 구체적인 형태는 rf 마그네트론 스퍼터링 및 유도적으로-짜이어진 플라즈마 물리적 증착("IMP-PVD")을 포함한다. 상기 증착 기술은 반도체 제작 분야에 잘 알려져 있다.

[0113] 통상적으로, 양극층(110)은 석판술 작업 도중에 패턴형성될 수 있다. 패턴은 원하는 대로 변화시킬 수 있다. 상기 층은, 예를 들면 첫 번째 전기 접촉 층 재료를 적용하기 전에 상기 첫 번째 유연성 복합 장벽 구조 상에 패턴을 가진 마스크 또는 레지스트를 위치시킴으로써 패턴으로 형성될 수 있다. 그렇지 않으면, 상기 층을 전체 층(블랭킷 침착(blanket deposit)이라고도 함)으로서 적용한 다음 예를 들면, 패턴형성된 레지스트 층 및 습윤 화학적 또는 건조 에칭 기술을 이용하여 패턴형성할 수 있다. 당 분야에 공지된 패턴형성을 위한 여타 공정이 사용될 수도 있다. 전자 장치가 어레이 내에 위치할 경우, 상기 양극층(110)은 전형적으로 실질적으로 동일한 방향으로 뻗어있는 길이를 갖는 실질적으로 평행한 줄로 형성된다.

[0114] 완충층(120)은 당업자에게 공지된 임의의 기술을 이용하여 기판 상에 침착될 수 있다.

[0115] 전장발광 (EL) 층(130)은 전형적으로 형광 염료, 형광 및 인광 금속 착물, 공역된 중합체 및 이들의 혼합물을 비제한적으로 포함하는 임의의 유기 EL 물질일 수 있다. 형광 염료의 예로서 피렌, 페릴렌, 루브렌, 이들의 유도체 및 이들의 혼합물을 들 수 있지만, 이에 국한되지는 않는다. 금속 착물의 예로서 금속 킬레이트화된 옥시노이드 화합물, 예를 들면 트리스(8-히드록시퀴놀레이토)알루미늄(Alq3); 시클로메탈화된 이리듐 및 플라티늄 전장발광 화합물, 예를 들면 국제 특허 출원 공개 WO 02/02714 (Petrov 등)에 개시된 것과 같은 이리듐과 페닐피리딘, 페닐퀴놀린 또는 페닐피리미딘 리간드의 착물, 및 예를 들면 미국 특허 출원 공개 US 2001/0019782, EP

1191612, WO 02/15645 및 EP 1191614에 기재된 유기금속 착물; 및 이들의 혼합물을 들 수 있지만 이에 국한되지는 않는다. 전하를 담지하는 호스트 물질 및 금속 착물을 포함하는 전장발광 층이 미국 특허 제 6,303,238 호 (Thompson 등), 및 국제 특허 출원 공개 WO 00/70655 및 WO 01/41512 (Burrows 및 Thompson)에 기재되었다. 공역된 중합체의 예는 폴리(페닐렌비닐렌), 폴리플루오렌, 폴리(스피로비플루오렌), 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌), 이들의 공중합체 및 이들의 혼합물을 비제한적으로 포함한다.

[0116] 선택되는 특정 물질은 특정 용도, 작동 도중 사용되는 전압 또는 여타 요인에 의존할 수 있다. 전장발광 유기 물질을 함유하는 EL 층(130)은 증착, 용액 가공 기술 또는 열 전이를 포함하는 임의의 다수의 기술을 이용하여 적용될 수 있다. 또 다른 구현예에서는, EL 중합체 전구체가 적용된 다음, 전형적으로 열 또는 다른 외부 에너지 원천(예, 가시광선 또는 UV 조사)에 의해 중합체로 변환될 수 있다.

[0117] 선택적인 층(140)은 전자 주입/이송을 모두 용이하게 하는 기능을 할 수 있고, 또한 층 계면에서 증지 반응을 방지하도록 제한 층으로서 작용할 수도 있다. 더욱 구체적으로, 층(140)은 전자 이동성을 촉진하고, 그렇지 않으면 층(130 및 150)이 직접 접촉할 경우 증지 반응의 경향을 감소시킬 수 있다. 선택적 층(140)을 위한 재료의 예는 금속-킬레이트화된 옥시노이드 화합물(예, Alq₃ 등); 페난트롤린-기재 화합물(예, 2,9-디페닐-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린("DDPA"), 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린("DPA") 등); 아졸 화합물(예, 2-(4-비페닐릴)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸("PBD" 등), 3-(4-비페닐릴)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸("TAZ" 등); 기타 유사한 화합물; 또는 이들 중 임의의 하나 이상의 조합을 비제한적으로 포함한다. 그렇지 않으면, 선택적 층(140)은 무기물이고 BaO, LiF, Li₂O 등을 포함할 수 있다.

[0118] 음극층(150)은 전자 또는 음의 전하 담체를 주입하는 데 특히 효율적인 전극이다. 음극층(150)은 첫 번째 전기 접촉 층(이 경우, 양극층(110))보다 낮은 작동 기능을 갖는 임의의 금속 또는 비금속일 수 있다. 여기에서 사용되는 "보다 낮은 작동 기능"이라는 용어는 약 4.4 eV 이하의 작동 기능을 갖는 물질을 의미하도록 의도된다. 여기에서 사용되는 "보다 높은 작동 기능"이란 약 4.4 eV 이상의 작동 기능을 갖는 물질을 의미하도록 의도된다.

[0119] 음극층의 재료는 1족의 알칼리 금속 (예, Li, Na, K, Rb, Cs), 2족 금속 (예, Mg, Ca, Ba 등), 12족 금속, 란타네 원소(예, Ce, Sm, Eu 등), 및 액티나이드(예, Th, U 등)에서 선택될 수 있다. 알루미늄, 인듐, 이트륨 및 이들의 조합과 같은 재료가 또한 사용될 수 있다. 음극층(150)을 위한 재료의 구체적인 비제한적 예는 바륨, 리튬, 세륨, 세슘, 유로퓸, 루비듐, 이트륨, 마그네슘, 사마륨 및 이들의 합금 및 조합을 비제한적으로 포함한다.

[0120] 음극층(150)은 일반적으로 화학적 또는 물리적 증착 공정에 의해 형성된다. 일반적으로, 음극층은 상기 논의된 바와 같이, 양극층(110)과 관련하여 패턴형성될 것이다. 상기 장치가 어레이 내에 놓일 경우, 음극층(150)은 실질적으로 평행한 조각으로 패턴형성될 수 있고, 여기에서 음극층 조각의 길이는 실질적으로 동일한 방향으로 뻗어 있고 실질적으로 상기 양극층 조각의 길이에 대해 수직이다. 픽셀이라고 불리는 전자 요소가 교차 지점(어레이를 평면 또는 상면에서 볼 때, 여기에서 양극층 조각이 음극층 조각과 교차됨)에 형성된다.

[0121] 다른 구현예에서는 유기 전자 장치 내에 추가의 층(들)이 존재할 수 있다. 예를 들면 완충층(120)과 EL 층(130) 사이의 층(도시되지 않음)은 양의 전하 이송, 층들의 밴드-간격 조화, 보호 층으로서의 기능 등을 용이하게 할 수 있다. 유사하게, EL 층(130)과 음극층(150) 사이의 추가 층(도시되지 않음)은 음의 전하 이송, 층들 사이의 밴드-간격 조화, 보호 층으로서의 기능 등을 용이하게 할 수 있다. 당 분야에 알려진 층들이 사용될 수 있다. 뿐만 아니라, 전술한 층 중 임의의 것은 2 개 이상의 층으로 만들어질 수 있다. 그렇지 않으면, 무기 양극층(110), 완충층(120), EL 층(130) 및 음극층(150)의 일부 또는 전부는 전하 담체 이송 효율을 증가시키기 위해 표면 처리될 수 있다. 상기 각 성분 층을 위한 재료의 선택은 높은 장치 효율을 갖는 장치를 제공하는 목적과 제작 비용, 제조의 복잡성 또는 잠재적인 다른 요인들을 균형맞춰 결정될 수 있다.

[0122] 다양한 층은 임의의 적합한 두께를 가질 수 있다. 하나의 구현예에서, 무기 양극층(110)은 통상적으로 약 500 nm 이하, 예를 들면 약 10-200 nm이고; 완충층(120)은 통상적으로 약 250 nm 이하, 예를 들면 약 50-200 nm이며; EL 층(130)은 통상적으로 약 100 nm 이하, 예를 들면 약 50-80 nm이고; 선택적인 층(140)은 통상적으로 약 100 nm 이하, 예를 들면 약 20-80 nm이며; 음극층(150)은 통상적으로 약 100 nm 이하, 예를 들면 약 1-50 nm이다. 양극층(110) 또는 음극층(150)이 적어도 약간의 빛을 투과할 필요가 있다면, 상기 층의 두께는 약 100 nm를 넘지 않을 수도 있다.

[0123] 전자 장치의 응용에 따라, EL 층(130)은 신호에 의해 활성화되는 발광 층(발광 다이오드에서와 같은) 또는 복사

에너지에 반응하여 전압이 인가되거나 인가되지 않고 신호를 생성하는 물질의 층(검출기 또는 볼타 전지와 같은)일 수 있다. 복사 에너지에 반응할 수 있는 전자 장치의 예는 광전도성 전지, 포토레지스터, 광스위치, 바이오센서, 광트랜지스터, 광전관 및 광기전력 전지로부터 선택된다. 본 명세서를 읽은 후, 당업자는 그들의 특정 응용에 적합한 물질(들)을 선택할 수 있을 것이다. 발광 재료는 첨가제의 존재 또는 부재 하에 또 다른 재료의 매트릭스에 분산되거나, 또는 단독으로 층을 형성할 수도 있다. EL 층(130)은 일반적으로 약 50-500 nm 범위의 두께를 갖는다. 하나의 구현예에서, EL 층(130)은 약 200 nm 미만이다.

- [0124] 유기 발광 다이오드(OLEDs)에서 음극층(150) 및 양극층(110)으로부터 각각 EL 층(130) 내로 주입된 전자 및 구멍은 중합체 내에서 음의 전하 및 양의 전하를 가진 폴라론을 형성한다. 이들 폴라론은 인가된 전기장의 영향 하에 이동하여 반대 전하를 가진 화학종과 함께 폴라론 엑시톤을 형성하고 이어서 복사전 재조합을 진행한다. 통상적으로 약 12 볼트 미만이고, 많은 경우에 약 5 볼트 이하인 양극과 음극 사이의 충분한 전위 차가 상기 장치에 적용될 수 있다. 실제 전위 차는 보다 큰 전자 요소에서의 장치의 용도에 의존할 수 있다. 많은 구현예에서, 양극층(110)은 양의 전압에 편향되어 있고, 음극층(150)은 전자 장치의 작동 도중 실질적으로 바닥 전위 또는 0 볼트이다. 배터리 또는 다른 전원(들)이 도 1에는 도시되지 않았지만 회로의 부분으로서 상기 전자 장치에 전기적으로 접속될 수 있다.
- [0125] 중합체 피롤 및 콜로이드-형성 중합체 산을 포함하는 수성 분산액으로부터 침착된 완충층이 제공된 OLEDs는 개선된 성능을 갖는 것으로 밝혀졌다. 상기 완충층은 폴리피롤 및 플루오르화된 중합체 술폰산 콜로이드의 수성 분산액으로부터 침착될 수 있고; 하나의 구현예에서 상기 수성 분산액은 pH가 약 3.5 이상으로 조절된 것이다.
- [0126] 산성이 덜하거나 pH가 중성인 물질을 사용하는 것은 장치 제작 도중 ITO층의 상당히 적은 에칭을 초래하고, 따라서 훨씬 낮은 농도의 In 및 Sn 이온의 OLED의 중합체 층 안으로의 확산을 초래한다. In 및 Sn 이온은 감소된 작동 수명을 초래하는 것으로 의심되므로, 이는 중요한 장점이다.
- [0127] 더 낮은 산성 또한 제작 도중 및 장기 보관에 걸쳐 디스플레이의 금속 요소(예, 전기 접촉 패드)의 부식을 감소시킨다. 완충층 중의 산 잔류물이 잔류 습기와 상호작용하여 디스플레이 내에 산을 방출하여 느린 부식의 결과를 가져올 것이다.
- [0128] 신규 조성물을 포함하는 완충층은 보다 낮은 습기 흡수를 가지며 따라서 보다 적은 양의 물이 상기 장치 제작 공정에 포함된다. 이러한 보다 낮은 습기 수준은 또한 장치에 대한 더 나은 작동 수명 및 감소된 부식의 결과를 가져올 수 있다.
- [0129] 산성 완충층을 분배하기 위해 사용되는 장치는 강한 산성을 취급하도록 특수하게 고안될 필요가 있다. 예를 들면, 산성 PANI/PSSA의 완충층을 ITO 기판에 코팅하도록 사용되는 크롬-도금된 슬롯-다이 코팅-헤드는 PANI/PSSA의 산성으로 인하여 부식하는 것이 발견되었다. 이는 코팅된 막이 크롬의 입자로 오염되기 때문에 헤드를 사용할 수 없게 만든다. 유사한 문제가 산성 폴리피롤 완충층에도 일어날 것으로 예상될 것이다. 또한, 특정의 잉크-젯 인쇄 헤드가 OLED 디스플레이의 제작에 중요하다. 이들은 완충층과 발광 중합체 층을 디스플레이 상의 정확한 위치에 분배하기 위해 사용된다. 상기 프린트-헤드는 니켈 체 필터를 잉크 중 입자에 대한 내부 트랩으로 포함한다. 상기 니켈 필터는 산성 물질에 의해 분해되어 사용할 수 없게 된다. 이러한 부식의 문제는, 산성이 낮아진 신규 조성물의 폴리피롤 수성 분산액을 이용하면 나타나지 않을 것이다.
- [0130] 또한, 특정의 발광 중합체는 산성 조건에 민감하며, 이들의 발광 능력은 그들이 산성 완충층과 접촉할 경우 저하되는 것으로 밝혀졌다. 보다 낮은 산성 또는 중성 때문에 완충층을 형성하기 위해 신규 조성물의 폴리피롤 수성 분산액을 사용하는 것이 유리하다.
- [0131] 2종 이상의 상이한 발광 재료를 사용하는 총-천연색 또는 부분-칼라 디스플레이의 제작은 각 발광 재료가 그 성능을 최적화하기 위해 상이한 음극 재료를 필요로 할 경우 복잡해진다. 디스플레이 장치는 빛을 방출하는 다수의 픽셀로 이루어진다. 다색상 장치에서는, 상이한 색상의 빛을 방출하는 적어도 2 가지의 상이한 종류의 픽셀(중중 서브-픽셀이라고도 함)이 존재한다. 서브-픽셀은 상이한 발광 재료로 구성된다. 모든 발광체에 대하여 양호한 장치 성능을 부여하는 하나의 음극 재료를 갖는 것이 매우 바람직하다. 이는 장치 제작의 복잡성을 극소화한다. 완충층이 본 발명의 폴리피롤 수성 분산액으로부터 제조되는 다색상 장치에서는, 각각의 색상에 대하여 양호한 장치 성능을 유지하면서 공통의 음극을 사용하는 것이 가능할 수 있다. 음극은 전술한 재료 중 임의의 것으로부터 제조될 수 있고; 알루미늄과 같이 더욱 비활성인 금속이 덧 코팅된 바륨일 수 있다.
- [0132] 폴리피롤과 적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 산의 수성 분산액을 포함하는 하나 이상의 층을 갖는 것으로부터 유익할 수 있는 다른 유기 전자 장치는 (1) 전기 에너지를 복사 에너지로 변환시키는 장치(예, 발광 다이오드)

드, 발광 다이오드 디스플레이 또는 다이오드 레이저), (2) 전자공학적인 공정을 통해 신호를 검출하는 장치 (예, 광검출기 (예, 광전도성 전지, 포토레지스터, 광스위치, 광트랜지스터, 광전관), IR 검출기), (3) 복사 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 장치(예, 광기전력 장치 또는 태양 전지), 및 (4) 하나 이상의 유기 반도체 층을 포함하는 하나 이상의 전자 요소를 포함하는 장치(예, 트랜지스터 또는 다이오드)를 포함한다. 상기 조성물의 다른 용도는 메모리 저장 장치, 정전방지 막, 바이오센서, 전기변색 장치 및 전자파 차폐를 위한 코팅 재료를 포함한다.

[0133] 상기 원층층, 또는 전기 전도성 또는 전기 반도체성 층은 또한 수용액 또는 용매로부터 적용되는 전도성 중합체의 층으로 덧 코팅될 수 있다. 전도성 중합체는 전하 전송을 촉진하고 또한 코팅적성을 개선할 수 있다. 적합한 전도성 중합체의 예는 폴리아닐린, 폴리티오펜, 함께 계류 중인 출원 번호 제 10/669577 호에 개시된 것들과 같은 폴리아닐린/중합체-산-콜로이드, 함께 계류 중인 출원 번호 제 10/669494 호에 개시된 것들과 같은 폴리티오펜/중합체-산-콜로이드, 또는 폴리티오펜/폴리스티렌술폰산, 폴리피롤, 폴리아세틸렌 및 이들의 조합을 비제한적으로 포함한다.

[0134] 그러한 층을 포함하는 조성물은 전도성 중합체를 더 포함할 수 있고, 또한 염료, 탄소 나노튜브, 탄소 나노입자, 금속 나노와이어, 금속 나노입자, 탄소 섬유 및 입자, 흑연 섬유 및 입자, 코팅 보조제, 유기 및 무기 전도성 잉크 및 페이스트, 전하 이송 물질, 반도체성 또는 절연성 무기 산화물 입자, 압전성, 초전성 또는 강유전성 산화물 나노입자 또는 중합체, 광전도성 산화물 나노입자 또는 중합체, 광전도성 중합체, 분산제, 가교제 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 물질은 단량체의 중합반응 전 또는 후에 및/또는 적어도 1종의 이온-교환수지로 처리하기 전 또는 후에 상기 신규 조성물에 첨가될 수 있다.

[0135] 본 발명의 또 다른 구현예에서는, 폴리피롤 및 콜로이드-형성 중합체 술폰산을 포함하는 전극을 포함하는 박막 전계 효과 트랜지스터가 제공된다. 박막 전계 효과 트랜지스터에서 전극으로 사용하기 위해서는, 전도성 중합체 또는 반도체성 중합체의 재-용해를 방지하기 위해, 전도성 중합체 및 상기 전도성 중합체를 분산시키기 위한 액체가 반도체성 중합체 및 상기 반도체성 중합체를 위한 용매와 상용성이어야 한다. 전도성 중합체로부터 제작된 박막 전계 효과 트랜지스터 전극은 10 S/cm를 초과하는 전도성을 가져야 한다. 그러나, 수용성 중합체 산으로 만들어진 전기 전도성 중합체는 단지 $\sim 10^{-2}$ S/cm 이하 범위의 전도성을 제공한다. 따라서, 하나의 구현예에서, 전극은 금속 나노와이어 및 나노 입자, 탄소 나노튜브 등과 같은 전기 전도성 향상제와 조합된 폴리피롤 및 플루오르화된 콜로이드-형성 중합체 술폰산을 포함한다. 또 다른 구현예에서, 전극은 금속 나노와이어 및 나노입자, 탄소 나노튜브 등과 같은 전기 전도성 향상제와 조합된 폴리피롤 및 콜로이드-형성 퍼플루오로에틸렌 술폰산을 포함한다. 본 발명의 조성물은 게이트 전극, 드레인 전극 또는 소스 전극으로서 박막 전계 효과 트랜지스터에 사용될 수 있다.

[0136] 도 2에 나타난 것과 같은 박막 전계 효과 트랜지스터는 하기의 방법으로 전형적으로 제작된다. 유전체 중합체 또는 유전체 산화물 박막(210)은 한편에서는 게이트 전극(220)을 가지며, 다른 편에서는 드레인 전극 및 소스 전극(각각 230 및 240)을 갖는다. 드레인 전극 및 소스 전극의 사이에, 유기 반도체성 막(250)이 침착되어 있다. 나노와이어 또는 탄소 나노튜브를 함유하는 본 발명의 수성 분산액이, 용액 박막 침착에서 그들의 유기 기재 유전체 중합체 및 반도체성 중합체와의 상용성 때문에, 게이트, 드레인 및 소스 전극의 적용을 위해 이상적이다. 상기 신규 조성물, 예를 들면 폴리피롤 및 콜로이드성 퍼플루오로에틸렌 술폰산이 콜로이드성 분산액으로 존재하기 때문에, 높은 전기 전도성을 위한 삼출 경계에 도달하는 데 보다 적은 중량 백분율의 전도성 충전제가 요구된다 (수용성 중합체 술폰산을 함유하는 조성물에 비하여).

[0137] 또 다른 구현예에서는, 화학식 I(a) 또는 화학식 I(b)를 갖는 적어도 1종의 폴리티오펜 및 적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 술폰산을 포함하는 하나의 층을 포함하는 전계 효과 저항 장치가 제공된다. 상기 전계 효과 저항 장치는 문헌[pages 339-343, No. 2, 2002, Current Applied Physics]에 예시된 것과 같은 게이트 전압의 펄스에 가해질 경우 전도성 중합체 막에서 저항의 가역적인 변화를 진행한다.

[0138] 또 다른 구현예에서는 화학식 I(a) 또는 화학식 I(b)을 갖는 적어도 1종의 폴리티오펜 및 적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 술폰산을 포함하는 적어도 하나의 층을 포함하는 전기변색 디스플레이가 제공된다. 전기변색 디스플레이는 재료의 박막이 전기 전위에 가해질 때 색상의 변화를 이용한다. 하나의 구현예에서, 신규 조성물의 전기 전도성 폴리티오펜/중합체 산 콜로이드는 분산액의 높은 pH, 및 낮은 습기 흡수 및 상기 분산액으로부터 제조된 건조된 고체 막의 물에 대한 비-분산성 때문에 본 응용을 위해 유효한 재료이다.

[0139] 또 다른 구현예에서는, 화학식 I(a) 또는 화학식 I(b)을 갖는 적어도 1종의 폴리티오펜 및 적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 술폰산을 포함하는 조성물로 상도된 실리콘 칩을 포함하는 메모리 저장 장치가 제공된다. 예를

들면, 한 번 기록하고 여러 번 재생가능한 (WORM) 메모리가 당 분야에 공지되어 있다 (Nature, Page 166 ~ 169, vol. 426, 2003). 정보가 기록될 때, 실리콘 칩의 회로 격자 중 특정 지점에서 더 높은 전압이 상기 지점에서 폴리티오펜을 파괴하여 "0" 비트 데이터를 만든다. 손상되지 않은 지점에서 폴리티오펜은 전기 전도성을 유지하여 "1" 비트 데이터가 된다.

[0140] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 화학식 (I)을 갖는 폴리피롤의 수성 분산액은, 바이오센서, 전기변색, 정전방지, 고체 전해질 콘덴서 또는 전자파 차폐 응용을 위한 (하지만 이에 국한되지는 않음) 코팅을 형성하는데 사용된다.

[0141] 본 발명의 또 다른 구현예에서는, 피롤 단량체를 중합체 산 콜로이드의 존재 하에 중합시키는 것을 포함하는 폴리피롤의 수성 분산액의 제조 방법이 제공된다. 또 다른 구현예에서, 콜로이드-형성 중합체 산은 카르복실산, 아크릴산, 술폰산, 인산, 포스폰산 등, 또는 이들의 조합이다. 상기 신규 조성물을 제조하기 위한 신규 방법의 한 구현예에서, 상기 폴리피롤은 치환되지 않은 폴리피롤이고 상기 콜로이드-형성 중합체 산은 플루오르화된 것이다. 신규 방법의 또다른 구현예에서, 상기 폴리피롤은 치환되지 않은 폴리피롤이고 상기 콜로이드-형성 중합체 산은 과플루오르화된 것이다. 또 다른 구현예에서, 상기 콜로이드-형성 산은 폴리에틸렌술폰산이다. 또 다른 구현예에서, 상기 폴리에틸렌술폰산은 과플루오르화된 것이다. 중합은 물에서 수행된다. 또 다른 구현예에서, 상기 퍼플루오로에틸렌술폰산 함유 중합반응은 전술한 추가의 산과 함께 수행된다. 수득되는 반응 혼합물을 이온 교환 수지로 처리하여 반응 부산물을 제거하고 원하는 pH의 수성 분산액을 수득할 수 있다. 또 다른 구현예에서, pH는 이온 교환수지 또는 염기성 수용액을 이용하여 더 조절될 수 있다.

[0142] 하나의 구현예에서는, 피롤 단량체의 중합이 종료되기 전에 상기 반응 혼합물에 적어도 1종의 공-분산 액체가 첨가된다. 또 다른 구현예에서는, 피롤의 중합이 종료된 후 상기 반응혼합물에 적어도 1종의 공-분산 액체가 첨가된다. 또 다른 구현예에서는, 적어도 1종의 공-분산 액체의 일부가 피롤 중합의 종료 이전에 첨가되고 적어도 1종의 공-분산 액체의 추가량이 피롤 중합의 종료 후에 첨가된다.

[0143] 신규 조성물, 그의 신규 제조 방법 및 용도를 이하의 비제한적인 실시예를 들어 더욱 상세하게 기재할 것이다.

실시예

[0144] 실시예 1

[0145] 본 실시예는 분산된 폴리피롤이 피롤 및 콜로이드성 퍼플루오로에틸렌술폰산인 나피온("PPy/Nafion(등록상표)")으로 만들어진, 폴리피롤 수성 분산액의 제조를 보여준다.

[0146] 온도를 약 270°C로 한 것 외에는, 미국 특허 제 6,150,426 호, 실시예 1, 항목 2의 절차와 유사한 절차를 사용하여 1050의 EW를 갖는 퍼플루오로에틸렌술폰산의 25%(w/w) 수성 콜로이드성 분산액을 제조하였다. 분산액을 물로 희석하여 중합을 위한 12%(w/w) 분산액을 형성하였다.

[0147] 전기적으로 제어되는 프로펠러형 교반 패들이 장착된 500 mL 들이 반응 용기에 64.6 g(7.38 mmole의 나피온(등록상표) 단량체 단위)의 나피온(등록상표) 중합체 분산액, 125 g의 탈이온수, 62 mg의 황산 제2철(알드리치, Cat.# 307718) 및 0.175 mL(2.10 mmole)의 37%(w/w) 염산 수용액(엡슈랜드 케미칼즈(Ashland Chemicals); 미국 오하이오주 콜럼버스 소재; cat. # 3471440)을 가하고, 반응 혼합물을 200 RPM에서 교반하였다. 5 분 동안 교반한 후, 0.253 mL(3.58 mmole)의 갓 증류된 피롤(아크로스 오가닉스(Acros Organics), cat. # 157711000)을 가하면 반응 혼합물의 색상이 투명에서 암록색으로 급속히 변하였다. 5 분 동안 더 교반한 후, 10 mL의 탈이온수 중 1.01 g(4.24 mmole)의 과황산 나트륨(플루카(Fluka), cat.# 71889)으로 만들어진 산화 용액을 서서히 주입하는 것을 1.0 mL/h의 속도로 개시하였다. 이는 관의 말단을 반응 혼합물보다 약 4" 위에 있도록 하여, 반응 용기 내 자동 주사기 펌프 상의 10 mL 주사기로부터 작은 관을냄으로써 수행되었다. 산화제를 반응 혼합물에 가하면, 그 색상은 암록색에서 녹색으로 변하였다. 산화제 용액의 첨가는 완료하기까지 약 10 시간이 소요되었다. 중합 및 산화제 용액의 첨가는 모두 상온에서 수행되었다. 첨가 종료까지, 애큐사이저(Accusizer)(Model 780A, 파티클 사이징 시스템즈(Particle Sizing Systems), 미국 캘리포니아주 산타바바라 소재)로 측정된 입자 크기 계수는 상기 입자가 0.75 μm보다 클 경우 분산액 각 1 mL 중 120만 개의 입자였다. 상기 반응 혼합물을 7 시간 반 동안 더 진행시킨 다음, 15 g의 레바티트 모노플러스(Lewatit Monoplus) S100, 15 g의 레바티트 MP62WS 및 20 g의 n-프로판올을 가하였다. 레바티트 모노플러스 S100은 가교된 폴리스티렌 이온 교환 수지의 나트륨 술포네이트에 대한 바이엘(Bayer; 피츠버그 소재)의 상표명이다. 레바티트 MP62WS는 가교된 폴리스티렌 이온 교환 수지의 3차/4차 아민에 대한 바이엘의 상표명이다. 상기 수지를 사용 전에 수중에 서 색상이 없을 때까지 먼저 탈이온수로 씻었다. 수지를 함유하는 반응 혼합물을 4 시간 반 동안 교반한 다음

두 장의 와트만(Whatman) #54 여과지를 통해 여과하였다. 입자 크기 계수는 입자가 0.75 μm보다 클 경우 분산액 각 1 mL 중 75만 개 입자였다. 분산액은 어떠한 침강의 징조도 없이 매우 안정하였다. 분산액의 pH는 pH 측정기로 측정할 때 5.4 였고, 건조된 막의 전도성은 5.4×10^{-6} S/cm 였다. 소량의 분산액을 고체 백분율을 위해 질소의 유동 기류로 건조시켜 고체 막을 형성하였다. 이는 4.1%로 측정되었다.

[0148] 실시예 2

[0149] 본 실시예는 중합체 발광 다이오드를 위한 PPy/나피온(등록상표) 수성 분산액의 적용을 보여준다.

[0150] 실시예 1에서 제조된 PPy/나피온(등록상표) 수성 분산액을 사용하여 인듐/주석 산화물(ITO)/유리 기판 상에 발광 다이오드를 제조하였다. 100 내지 150 nm의 ITO 두께 및 발광을 위한 15 mm x 20 mm의 ITO 면적을 갖는 유리/ITO 기판(30 mm x 30 mm)을 세정하고 이어서 UV 오존으로 처리하였다. PPy/나피온(등록상표) 수성 분산액을 62 nm 두께로 상기 ITO/유리 기판 상에 스핀-코팅하였다. 다음, 스핀-코팅된 막을 90°C에서 진공 중 30 분 동안 구웠다. 발광층의 경우, 다우 케미칼즈(Dow Chemicals; 미국 미시간주 미드랜드 소재)의 제품인 루미네이션 그린(Lumination Green)의 1% (w/v) 툴루엔 용액을 PPy/나피온(등록상표) 막의 상단에 스핀-코팅하고 이어서 질소 중 130°C에서 30 분 동안 구웠다. 그 직후, 3.0 nm 두께의 바륨 및 550 nm의 알루미늄을 루미네이션 그린 막 위에 침착시켜 음극으로 작용하게 하였다. 상기 다이오드는 5.7 mA/cm^2 의 전류 밀도 및 3.4 V의 전압에서 $1,000 \text{ cd/m}^2$ 의 휘도 및 18 cd/A의 효율을 가졌다.

[0151] 실시예 3

[0152] 본 실시예는 폴리피롤/나피온(등록상표) 수성 분산액으로부터 제조된 건조된 고체의 일부 성질을 보여준다.

[0153] 실시예 1에서 제조된 0.418 g의 건조된 PPy/나피온(등록상표)을 9.6 g의 탈이온수와 혼합하였다. 물은 장시간 정치한 후에도 투명함을 유지하였다. 상기 결과는 건조 PPy/나피온(등록상표) 막이 물에 재-분산되지 않았음을 명백히 보여주었다. 건조된 PPy/나피온(등록상표)과 접촉하는 물은 6.3의 pH를 가졌고, 이는 산이 침출되지 않았음을 보여준다. 또한, 습기 흡수는 주위 조건에서 24 시간 후 1% 미만이었다. 이러한 특징은 OLEDs, 정전 방지 코팅, 전자파 차폐 및 전계 효과 트랜지스터, 전기변색 디스플레이 및 메모리 저장과 같은 마이크로전자제품 응용을 목적으로 하는 재료에 중요하다.

[0154] 비교예 3A

[0155] 본 비교예는 수용성 폴리(스티렌술포산)으로 만들어진 시판 PEDT 수성 분산액으로부터 건조된 고체 막의 성질을 보여준다.

[0156] 하. 체. 스타크 게엠베하 (독일 레버쿠젠 소재)의 제품인 약 30 mL의 베이트론-P VP Al 4083(Lot# 06Y76982)을 질소 유동 하에 실온에서 유리 비커 중에서 고체 막으로 건조시켰다. 건조된 막 플레이크를 약 10 mL의 탈이온수와 혼합하고, 혼합물을 손으로 흔들었다. 물은 푸른 색으로 변하였고 플레이크 대부분이 물에 재-분산되면서 매우 어두운 색이 되었다. 물은 또한 pH 측정기를 이용할 때 2 미만의 pH를 가지며 매우 산성이 되었다.

[0157] 비교예 3B

[0158] 본 비교예는 수용성 폴리(스티렌술포산)으로 만들어진 또 다른 시판 PEDT 수성 분산액으로부터 건조된 고체 막의 습기 흡수를 보여준다.

[0159] 하. 체. 스타크 게엠베하 (독일 레버쿠젠 소재)의 제품인 약 30 mL의 베이트론-P CH8000(Lot# CHN0004)을 질소 유동 하에 실온에서 유리 비커 중에서 고체 막으로 건조시켰다. 건조된 막의 주요 부분을 약 10 mL 탈이온수 중 산도 및 재-분산성에 대하여 시험하였고, 이는 비교예 3A에 기재된 것과 같은 성질을 갖는 것으로 밝혀졌다. 다음, 소량의 건조된 막 플레이크를 주위 조건에서 평형시키고 나서 열 중량 분석기(20°C/분, 질소 중)에 의해 습기 흡수에 대하여 분석하였다. 막 플레이크는 주위 조건에서 29.4%의 물을 흡수하였다.

[0160] 상기 결과는 PEDT 막이 매우 흡습성이며 흡수된 임의의 습기는 매우 산성이 될 수 있음을 명백히 보여준다. VP Al 4083 및 CH8000 PEDT는 둘 다 완충층으로서 OLEDs에 사용하기 위해 시판된다.

도면의 간단한 설명

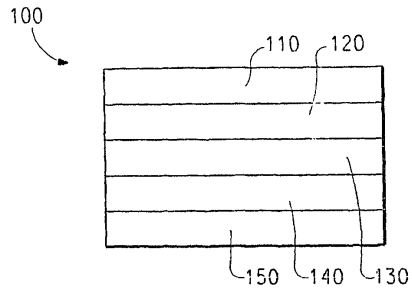
[0013] 본 발명을 첨부 도면에서 비제한적인 예로서 설명한다.

[0014] 도 1은 본 발명에 따르는 완충층을 포함하는 전자 장치의 단면도를 보여준다.

[0015] 도 2는 신규 조성물의 한 구현예를 포함하는 전극을 포함하는 박막 전계 효과 트랜지스터의 단면도를 보여준다.

도면

도면1



도면2

