



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년12월31일

(11) 등록번호 10-1581991

(24) 등록일자 2015년12월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 101/12 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)

C08L 27/12 (2006.01) H01B 1/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7027924

(22) 출원일자(국제) 2010년04월23일

심사청구일자 2015년04월15일

(85) 번역문제출일자 2011년11월23일

(65) 공개번호 10-2012-0000113

(43) 공개일자 2012년01월03일

(86) 국제출원번호 PCT/US2010/032175

(87) 국제공개번호 WO 2010/124166

국제공개일자 2010년10월28일

(30) 우선권주장

61/172,396 2009년04월24일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020030092119 A

KR1020060117277 A

KR1020080027469 A

KR1020070011480 A

(73) 특허권자

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미국 19805 델라웨어주 윌밍톤 피.오. 박스 2915
센터 로드 974 체스트넛 런 플라자

(72) 발명자

수, 채-호시영

미국 19808 델라웨어주 윌밍톤 머메이드 볼르바드
4803

(74) 대리인

양영준, 양영환, 김영

전체 청구항 수 : 총 18 항

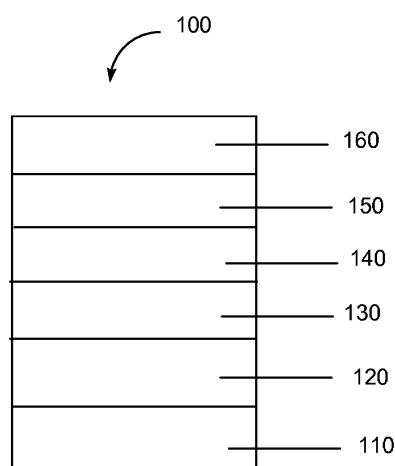
심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 전기 전도성 중합체 조성물 및 그로부터 제조된 필름

(57) 요약

본 발명은 전기 전도성 중합체 조성물, 및 전자 소자에서의 그의 용도에 관한 것이다. 조성물은 (i) 비-플루오르화 중합체 산으로 도핑된 적어도 하나의 전기 전도성 중합체; (ii) 적어도 하나의 고도로-플루오르화된 산 중합체; 및 (iii) 전기 절연성 산화물 나노입자를 포함하는 수성 분산물이다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

- (i) 비-플루오르화 중합체 산으로 도핑된 적어도 하나의 전기 전도성 중합체;
- (ii) 적어도 하나의 고도로-플루오르화된 산 중합체; 및
- (iii) 전기 절연성 산화물 나노입자

를 포함하고,

여기서, 상기 전기 전도성 중합체는 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리피롤, 중합체성의 용합된 다환식 헤테로방향족, 다환식 방향족 중합체, 이들의 공중합체, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며,

상기 "고도로-플루오르화된"은 탄소에 결합된 이용가능한 수소의 적어도 80 %가 불소로 대체된 것을 의미하며,

상기 전기 절연성 산화물은 규소 산화물, 티타늄 산화물, 지르코늄 산화물, 몰리브덴 삼산화물, 바나듐 산화물, 알루미늄 산화물, 아연 산화물, 사마륨 산화물, 이트륨 산화물, 세슘 산화물, 제2구리 산화물, 제2주석 산화물, 안티몬 산화물, 탄탈륨 산화물, 또는 이들 산화물 나노입자의 2종 이상의 조합을 포함하는 것인,

비-플루오르화 중합체 산에 대한 고도로-플루오르화된 산 중합체의 산 당량 비가 2 이하인, 수성 분산물.

청구항 2

제1항에 있어서, 전기 전도성 중합체가 폴리티오펜, 폴리(셀레노펜), 폴리(텔루로펜), 폴리피롤, 폴리아닐린, 다환식 방향족 중합체, 이들의 공중합체, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 분산물.

청구항 3

제1항에 있어서, 전기 전도성 중합체가 비치환된 폴리아닐린, 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜), 비치환된 폴리피롤, 폴리(4-아미노인돌), 폴리(7-아미노인돌), 폴리(티에노(2,3-b)티오펜), 폴리(티에노(3,2-b)티오펜), 및 폴리(티에노(3,4-b)티오펜)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 분산물.

청구항 4

제1항에 있어서, 고도로-플루오르화된 산 중합체가 적어도 90 % 플루오르화된 것인 분산물.

청구항 5

제1항에 있어서, 고도로-플루오르화된 산 중합체가 설펜산 및 설펜이미드로부터 선택되는 것인 분산물.

청구항 6

제1항에 있어서, 고도로-플루오르화된 산 중합체가 퍼플루오로-에테르-설펜산 측쇄를 갖는 퍼플루오로올레핀인 분산물.

청구항 7

제1항에 있어서, 고도로-플루오르화된 산 중합체가 1,1-다이플루오로에틸렌과 2-(1,1-다이플루오로-2-(트라이플루오로메틸)알릴옥시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설펜산의 공중합체, 에틸렌과 2-(2-(1,2,2-트라이플루오로비닐옥시)-1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로폭시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설펜산의 공중합체, 테트라플루오로에틸렌과 퍼플루오로(3,6-다이옥사-4-메틸-7-옥텐설펜산)의 공중합체, 및 테트라플루오로에틸렌과 퍼플루오로(3-옥사-4-펜텐설펜산)의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 분산물.

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항에 있어서, 전기 절연성 산화물 나노입자가 이산화규소, 이산화티타늄, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 분산물.

청구항 10

제1항의 분산물로부터 제조된 적어도 하나의 층을 포함하는 전자 소자.

청구항 11

(i) 비-플루오르화 중합체 산으로 도핑된 적어도 하나의 전기 전도성 중합체;

(ii) 적어도 하나의 고도로-플루오르화된 산 중합체; 및

(iii) 전기 절연성 산화물 나노입자

를 포함하고,

여기서, 상기 전기 전도성 중합체는 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리피롤, 중합체성의 용합된 다환식 헤테로방향족, 다환식 방향족 중합체, 이들의 공중합체, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며,

상기 "고도로-플루오르화된"은 탄소에 결합된 이용가능한 수소의 적어도 80 %가 불소로 대체된 것을 의미하며,

상기 전기 절연성 산화물은 규소 산화물, 티타늄 산화물, 지르코늄 산화물, 몰리브덴 삼산화물, 바나듐 산화물, 알루미늄 산화물, 아연 산화물, 사마륨 산화물, 이트륨 산화물, 세슘 산화물, 제2구리 산화물, 제2주석 산화물, 안티몬 산화물, 탄탈륨 산화물, 또는 이들 산화물 나노입자의 2종 이상의 조합을 포함하는 것인,

전기 절연성 산화물 나노입자의 입자 크기가 50 nm 이하인, 수성 분산물.

청구항 12

제11항에 있어서, 전기 전도성 중합체가 폴리티오펜, 폴리(셀레노펜), 폴리(텔루로펜), 폴리피롤, 폴리아닐린, 다환식 방향족 중합체, 이들의 공중합체, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 분산물.

청구항 13

제11항에 있어서, 전기 전도성 중합체가 비치환된 폴리아닐린, 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜), 비치환된 폴리피롤, 폴리(4-아미노인돌), 폴리(7-아미노인돌), 폴리(티에노(2,3-b)티오펜), 폴리(티에노(3,2-b)티오펜), 및 폴리(티에노(3,4-b)티오펜)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 분산물.

청구항 14

제11항에 있어서, 고도로-플루오르화된 산 중합체가 적어도 90 % 플루오르화된 것인 분산물.

청구항 15

제11항에 있어서, 고도로-플루오르화된 산 중합체가 설펜산 및 설펜이미드로부터 선택되는 것인 분산물.

청구항 16

제11항에 있어서, 고도로-플루오르화된 산 중합체가 퍼플루오로-에테르-설펜산 측쇄를 갖는 퍼플루오로올레핀인 분산물.

청구항 17

제11항에 있어서, 고도로-플루오르화된 산 중합체가 1,1-다이플루오로에틸렌과 2-(1,1-다이플루오로-2-(트라이플루오로메틸)알릴옥시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설펜산의 공중합체, 에틸렌과 2-(2-(1,2,2-트라이플루오로비닐옥시)-1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로폭시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설펜산의 공중합체, 테트라플루오로에틸렌과 퍼플루오로(3,6-다이옥사-4-메틸-7-옥텐설펜산)의 공중합체, 및 테트라플루오로에틸렌과 퍼플루오로(3-옥사-4-펜텐설펜산)의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 분산물.

청구항 18

삭제

청구항 19

제11항에 있어서, 전기 절연성 산화물 나노입자가 이산화규소, 이산화티타늄, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 분산물.

청구항 20

제11항의 분산물로부터 제조된 적어도 하나의 층을 포함하는 전자 소자.

발명의 설명

기술 분야

관련 출원

본 출원은 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함되는 2009년 4월 24일자로 출원된 미국 가출원 제61/172,396호로부터 35 U.S.C. § 119(e) 하에 우선권을 주장한다.

본 발명은 일반적으로 첨가제를 포함하는 전기 전도성 중합체의 수성 분산물, 및 전자 소자에서의 그 사용에 관한 것이다.

배경 기술

전자 소자는 활성 층을 포함하는 제품의 카테고리(category)를 한정한다. 유기 전자 소자는 적어도 하나의 유기 활성 층을 갖는다. 그러한 소자는 발광 다이오드와 같이 전기 에너지를 방사선으로 변환시키거나, 전자 공정을 통해 신호를 검출하거나, 광전지와 같이 방사선을 전기 에너지로 변환시키거나, 또는 하나 이상의 유기 반도체 층을 포함한다.

유기 발광 다이오드(OLED: organic light-emitting diode)는 전계발광(electroluminescence)이 가능한 유기 층을 포함하는 유기 전자 소자이다. 전도성 중합체를 포함하는 OLED는 하기의 구성을 가질 수 있다(전극 사이에 부가적인 층을 동반함):

애노드/정공 주입 층(hole injection layer)/EL 재료/캐소드

통상적으로 애노드는, 예를 들어 인듐/주석 산화물(ITO)과 같이 EL 재료에 정공(hole)을 주입하는 능력을 가진 임의의 재료이다. 애노드는 선택적으로 유리 또는 플라스틱 기판 상에 지지된다. EL 재료에는 형광 화합물, 형광 및 인광 금속 착물, 공액 중합체 및 이들의 혼합물이 포함된다. 캐소드는 전형적으로 EL 재료 내로 전자를 주입하는 능력을 가진 임의의 재료(예컨대, Ca 또는 Ba와 같음)이다. 10^{-3} 내지 10^{-7} S/cm 범위의 낮은 전도도를 갖는 전기 전도성 중합체가 ITO와 같은 전기 전도성, 무기 산화물 애노드에 직접 접촉하는 정공 주입 층으로서 통상 사용된다.

개선된 유기 전도성 재료가 계속 요구되고 있다.

발명의 내용

(i) 적어도 하나의 비-플루오르화 중합체 산으로 도핑된 적어도 하나의 전기 전도성 중합체; (ii) 적어도 하나의 고도로-플루오르화된 산 중합체; 및 (iii) 전기 절연성 산화물 나노입자를 포함하는 수성 분산물이 제공된다.

다른 실시양태에서, 상기 분산물로부터 형성된 필름이 제공된다.

다른 실시양태에서, 상기 필름을 포함하는 적어도 하나의 층을 포함하는 전자 소자가 제공된다.

도면의 간단한 설명

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

<도 1>

도 1은 유기 전자 소자의 개략도이다.

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

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] (i) 적어도 하나의 비-플루오르화 중합체 산으로 도핑된 적어도 하나의 전기 전도성 중합체; (ii) 적어도 하나의 고도로-플루오르화된 산 중합체; 및 (iii) 전기 절연성 산화물 나노입자를 포함하는 수성 분산물이 제공된다. 상기 분산물은 본 명세서에서 "신규 복합 분산물"로 지칭한다. 일부 실시양태에서, 신규 복합 분산물은 (i) 적어도 하나의 비-플루오르화 중합체 산으로 도핑된 적어도 하나의 전기 전도성 중합체; (ii) 적어도 하나의 고도로-플루오르화된 산 중합체; 및 (iii) 전기 절연성 산화물 나노입자를 주성분으로 포함한다.

[0014] 본 명세서에는 다수의 양태 및 실시양태가 기술되며, 이들은 단순히 예시적인 것으로서 한정하는 것이 아니다. 본 명세서를 읽은 후에, 숙련자는 다른 양태 및 실시예가 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 가능함을 이해할 것이다.

[0015] 실시양태들 중 임의의 하나 이상의 실시양태의 다른 특징 및 이득이 하기의 상세한 설명 및 특허청구범위로부터 명백해질 것이다. 상세한 설명은 먼저 용어의 정의와 해설을 다루며, 이어서 도핑된 전기 전도성 중합체, 고도로-플루오르화된 산 중합체, 전기 절연성 산화물 나노입자, 신규 복합 분산물의 제조, 정공 주입 층, 전자 소자, 및 마지막으로 실시예가 이어진다.

[0016] 1. 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어의 정의 및 해설

[0017] 이하에서 설명되는 실시양태의 상세 사항을 다루기 전에, 몇몇 용어를 정의하거나 또는 명확히 하기로 한다.

[0018] 용어 "산 중합체"는 산성 기를 가진 중합체를 지칭한다.

[0019] 용어 "산성 기"는 이온화되어 브뢴스테드 염기에 수소 이온을 공여할 수 있는 기를 지칭한다.

[0020] 용어 "수성"은 대부분이 물인 액체를 말하며, 일 실시양태에는, 적어도 약 60 중량%가 물이다.

[0021] 재료에 관련되는 "전도성" 또는 전기 전도성"이라는 용어는 카본 블랙 또는 전도성 금속 입자를 첨가하지 않고서도 원래부터 또는 본질적으로 전기적 전도가 가능한 재료를 의미하고자 하는 것이다.

[0022] 용어 "전도체" 및 그의 변형은, 전위의 실질적인 하락 없이 층 재료, 부재(member) 또는 구조를 통해 전류가 흐르도록 하는 전기적 특성을 가진 층 재료, 부재 또는 구조를 지칭하고자 한다. 이 용어는 반도체를 포함하고자 한다. 일부 실시양태에서, 전도체는 적어도 10^{-7} S/cm의 전도도를 가지는 층을 형성할 것이다.

[0023] 전기 전도성 중합체에 관련되는 용어 "도핑된"은, 전기 전도성 중합체가 전도성 중합체 상에 전하 균형을 이루기 위한 중합체성 반대이온을 가짐을 의미하고자 한다.

[0024] 용어 "도핑된 전도성 중합체"는 전도성 중합체 및 그에 연계된 중합체성 반대이온을 의미하고자 한다.

[0025] 산화물 나노입자에 관련되는 용어 "전기 절연성"은 조성물 또는 필름에 상기 나노입자를 임의의 양으로 첨가하여도 상기 조성물 또는 필름의 전도도를 증가시키지 않는 것을 의미하고자 한다.

[0026] 층, 재료, 부재 또는 구조에 관련된 경우에, 용어 "전자 수송"은, 상기의 층, 재료, 부재 또는 구조를 통해 다른 층, 재료, 부재 또는 구조 내로 음전하의 이동을 촉진하거나 용이하게 하는 상기의 층, 재료, 부재 또는 구조를 의미한다.

[0027] 접두사 "플루오로"는 하나 이상의 이용가능한 수소 원자가 불소 원자로 치환되었음을 나타낸다. 용어 "완전히-플루오르화된" 및 "퍼플루오르화"는 호환적으로 사용되며, 탄소에 결합된 이용가능한 수소가 모두 불소로 대체된 화합물을 지칭한다. 용어 "고도로-플루오르화된"은 탄소에 결합된 이용가능한 수소의 적어도 80 %가 불소로 대체된 화합물을 지칭한다. 상기 재료는 적어도 80 %가 플루오르화된 것으로서 지칭된다. "비-플루오르화"라는 용어는 탄소에 결합된 이용가능한 수소의 25 % 미만이 불소로 치환되어 있는 화합물을 말한다. 상기 재료는

25 % 미만인 플루오르화된 것으로서 지칭된다.

- [0028] 층, 재료, 부재 또는 구조에 관련된 경우에, 용어 "정공 수송"은, 상기의 층, 재료, 부재 또는 구조가 상대적 효율(relative efficiency) 및 적은 전하 손실을 동반하면서 상기의 층, 재료, 부재 또는 구조의 두께를 통한 양전하의 이동을 용이하게 함을 의미하고자 한다.
- [0029] 용어 "층"은 용어 "필름"과 호환적으로 사용되며 목적하는 영역을 덮는 코팅을 지칭한다. 이 용어는 크기에 의해 한정되지 않는다. 영역은 전체 소자만큼 크거나, 실제 영상 디스플레이(visual display)와 같은 특정 기능성 영역만큼 작거나, 단일 부화소(sub-pixel)만큼 작을 수 있다. 층 및 필름은 임의의 관용적인 침착(deposition) 기술, 예를 들어 증착(vapor deposition), 액체 침착(liquid deposition)(연속식 및 불연속식 기술), 및 열전사(thermal transfer)에 의해 형성될 수 있다.
- [0030] 용어 "나노입자"는 50 부피%의 누적 분포에서 입자 크기가 50 nm 미만인 재료를 지칭한다.
- [0031] 용어 "유기 전자 소자"는 하나 이상의 반도체 층 또는 재료를 포함하는 소자를 의미하고자 한다. 유기 전자 소자는 하기의 것들을 포함하나 이에 한정되지 않는다: (1) 전기 에너지를 방사선으로 전환시키는 소자(예를 들어, 발광 다이오드, 발광 다이오드 디스플레이, 다이오드 레이저 또는 조명 패널(lighting panel)), (2) 전자적 처리과정을 통해 신호를 검출하는 소자(예를 들어, 광검출기 광전도 전지, 광저항기(photoresistor), 광스위치(photoswitch), 광트랜지스터, 광전관, 적외선("IR": infrared) 검출기 또는 바이오센서), (3) 방사선을 전기 에너지로 전환시키는 소자(예를 들어, 광발전 소자 또는 태양 전지) 및 (4) 하나 이상의 유기 반도체 층을 포함하는 하나 이상의 전자 구성 요소를 포함하는 소자(예를 들어, 트랜지스터 또는 다이오드).
- [0032] 용어 "중합체"는 적어도 하나의 반복되는 단량체 유닛을 가진 재료를 의미하고자 한다. 이 용어는 오직 한 종류, 또는 한 화학종의 단량체 단위를 갖는 단일중합체, 및 상이한 화학종의 단량체 단위로부터 형성된 공중합체를 비롯한 둘 이상의 상이한 단량체 단위를 갖는 공중합체를 포함한다.
- [0033] 용어 "반전도성"은 절연체보다는 크고 양호한 전도체보다는 작은 전기 전도도를 갖는 반도체의 특성을 갖는 재료를 지칭하고자 한다.
- [0034] 필름에 관련되는 용어 "습윤성"은 유기 용매가 필름의 표면 전체를 고르게 뒤덮을 것이라는 것을 의미하고자 한다.
- [0035] "일 함수"라는 용어는 전도성 또는 반전도성 재료로부터의 전자를 표면으로부터 무한 거리 떨어진 지점까지 떼어놓는 데 필요한 최소 에너지를 의미하고자 하는 것이다. 일 함수는 자외선 광전자방출 분광법(UPS: Ultraviolet Photoemission Spectroscopy), 켈빈-프로브 접촉 전위차 측정법(Kelvin-probe contact potential differential measurement), 또는 저 강도 X-선 광전자방출 분광법(LIXPS: low intensity X-ray photoemission spectroscopy)에 의해서 얻을 수 있다. LIXPS는 본 명세서에서 실시예에서만 사용된다.
- [0036] 발광 재료가 또한 일부 전하 수송 특성을 가질 수 있지만, "정공 수송 층, 재료, 부재, 또는 구조" 및 "전자 수송 층, 재료, 부재, 또는 구조"라는 용어는 주된 기능이 발광인 층, 재료, 부재 또는 구조를 포함하고자 하는 것은 아니다.
- [0037] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "함유하다", "함유하는", "포함하다", "포함하는", "갖는다", "갖는" 또는 이들의 임의의 다른 변형은 비배타적인 포함을 망라하고자 하는 것이다. 예를 들어, 요소들의 목록을 포함하는 공정, 방법, 용품, 또는 기구는 반드시 그러한 요소만으로 제한되지는 않고, 명확하게 열거되지 않거나 그러한 공정, 방법, 용품, 또는 기구에 내재적인 다른 요소를 포함할 수도 있다. 더욱이, 달리 표현되어 언급되지 않는 한, "또는"은 포합적인 의미이고 제한적인 의미가 아니다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 하기 중 어느 하나에 의해 만족된다: A는 참(또는 존재함)이고 B는 거짓(또는 존재하지 않음), A는 거짓(또는 존재하지 않음)이고 B는 참(또는 존재함), A 및 B 모두가 참(또는 존재함).
- [0038] 또한, 부정관사("a" 또는 "an")의 사용은 본 명세서에서 설명되는 요소들 및 구성요소들을 설명하기 위해 채용된다. 이는 단지 편의상 그리고 본 발명의 범주의 전반적인 의미를 제공하기 위해 행해진다. 이 표현은 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 파악되어야 하며, 단수형은 그 수가 명백하게 단수임을 의미하는 것이 아니라면 복수형을 또한 포함한다.
- [0039] 원소의 주기율표 내의 컬럼(column)에 대응하는 족(group) 번호는 문헌[CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition(2000-2001)]에 나타난 바와 같은 "새로운 표기(New Notation)" 규정을 사용한다.

[0040] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속한 기술 분야의 숙련자에게 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 화학식에서, 문자 Q, R, T, W, X, Y, 및 Z는 그 안에 정의된 원자 또는 기를 표기하기 위해 사용된다. 다른 모든 문자들은 관용적인 원자 기호를 표기하기 위해 사용된다. 원소의 주기율표 내의 껍질에 대응하는 족 번호는 문헌 [CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition (2000)]에 나타난 바와 같은 "새로운 표기" 규정을 사용한다.

[0041] 본 명세서에서 설명되지 않는 범위에서, 특정 재료, 가공 행위, 및 회로에 관한 많은 상세 사항은 관용적이며, 유기 발광 다이오드 디스플레이, 광원, 광검출기, 광발전 및 반전도성 부재 기술 분야 내의 교재 및 기타 출처에서 발견할 수 있다.

[0042] 2. 도핑된 전기 전도성 중합체

[0043] 도핑된 전기 전도성 중합체는 비-플루오르화 중합체 산으로부터 유래된 중합체성 반대이온을 가져 전도성 중합체 상의 전하의 평형을 이룬다.

[0044] a. 전기 전도성 중합체

[0045] 임의의 전기 전도성 중합체가 신규 복합 분산물 중에 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 전기 전도성 중합체는 전도도가 1×10^{-3} 내지 1×10^{-7} S/cm 범위인 필름을 형성할 것이다. 따라서, 본 명세서에 기재된 신규 복합 분산물은 전도도가 약 1×10^{-7} S/cm보다 크고 1×10^{-3} S/cm보다는 크지 않은 필름을 형성하는데 사용될 수 있다.

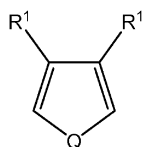
[0046] 신규 복합 분산물에 적합한 전도성 중합체는, 단독으로 중합되는 경우 전기 전도성 단일중합체를 형성하는 적어도 하나의 단량체로부터 제조된다. 이러한 단량체를 본 명세서에서는 "전도성 전구 단량체(Conductive precursor monomer)"라고 한다. 단독으로 중합될 때 전기 전도성이 아닌 단일중합체를 형성하는 단량체는 "비-전도성 전구 단량체"라고 한다. 전도성 중합체는 단일중합체 또는 공중합체일 수 있다. 신규 복합 분산물에 적합한 전도성 공중합체는 둘 이상의 전도성 전구 단량체로부터 또는 하나 이상의 전도성 전구 단량체 및 하나 이상의 비-전도성 전구 단량체의 조합으로부터 제조될 수 있다.

[0047] 일부 실시양태에서는, 티오펜, 피롤, 아닐린 및 다환식 방향족으로부터 선택된 적어도 하나의 전도성 전구 단량체로부터 전도성 중합체가 제조된다. 용어 "다환식 방향족"은 하나를 초과하는 방향족 고리를 갖는 화합물을 지칭한다. 고리는 하나 이상의 결합에 의해 연결되거나, 함께 융합될 수 있다. 용어 "방향족 고리"는 헤테로방향족 고리를 포함하고자 한다. "다환식 헤테로방향족" 화합물은 적어도 하나의 헤테로방향족 고리를 갖는다.

[0048] 일부 실시양태에서는, 티오펜, 셀레노펜, 텔루로펜, 피롤, 아닐린 및 다환식 방향족으로부터 선택된 적어도 하나의 전구 단량체로부터 전도성 중합체가 제조된다. 이들 단량체로부터 제조된 중합체를 본 명세서에서는 각각 폴리티오펜, 폴리(셀레노펜), 폴리(텔루로펜), 폴리피롤, 폴리아닐린 및 다환식 방향족 중합체라고 지칭한다. 용어 "다환식 방향족"은 하나를 초과하는 방향족 고리를 갖는 화합물을 지칭한다. 고리는 하나 이상의 결합에 의해 연결되거나, 함께 융합될 수 있다. 용어 "방향족 고리"는 헤테로방향족 고리를 포함하고자 한다. "다환식 헤테로방향족" 화합물은 적어도 하나의 헤테로방향족 고리를 갖는다. 일부 실시양태에서, 다환식 방향족 중합체는 폴리(티에노티오펜)이다.

[0049] 일부 실시양태에서, 신규 복합 분산물 중의 전기 전도성 중합체를 형성시키기 위한 용도로 고려되는 단량체는 하기 화학식 I을 포함한다:

[0050] [화학식 I]



[0051]

[0052] 여기서,

[0053] Q는 S, Se 및 Te로 구성된 군으로부터 선택되고;

[0054] R¹은 각 경우에 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되며, 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오,

아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 다이알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설퍼닐, 아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카르보닐, 아릴설퍼닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 하이드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알코올, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도설퍼네이트, 에테르 설퍼네이트, 에스테르 설퍼네이트, 및 우레탄으로부터 선택되며; 또는 둘 모두의 R^1 기는 함께 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성하여 3, 4, 5, 6, 또는 7-원 방향족 또는 지환족 고리를 완성할 수 있으며, 이 고리는 선택적으로 하나 이상의 2가 질소, 셀레늄, 텔루륨, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있다.

[0055] 본 명세서에서 사용되는 용어 "알킬"은 지방족 탄화수소로부터 유도된 기를 지칭하며, 비치환되거나 치환될 수 있는 선형, 분지형 및 환형 기를 포함한다. 용어 "헤테로알킬"은, 알킬 기 내의 하나 이상의 탄소 원자가 다른 원자, 예를 들어 질소, 산소, 황 등에 의해 대체된 알킬 기를 의미하고자 한다. 용어 "알킬렌"은 2개의 부착 지점을 가진 알킬 기를 지칭한다.

[0056] 본 명세서에서 사용되는 용어 "알케닐"은 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 가진 지방족 탄화수소로부터 유도된 기를 지칭하며, 비치환되거나 치환될 수 있는 선형, 분지형 및 환형 기를 포함한다. 용어 "헤테로알케닐"은, 알케닐 기 내의 하나 이상의 탄소 원자가 다른 원자, 예를 들어 질소, 산소, 황 등에 의해 대체된 알케닐 기를 의미하고자 한다. 용어 "알케닐렌"은 2개의 부착 지점을 가진 알케닐 기를 지칭한다.

[0057] 본 명세서에서 사용되는 치환기에 관한 하기 용어들은 하기에 주어진 화학식을 지칭한다:

[0058]	"알코올"	$-R^3-OH$
[0059]	"아미도"	$-R^3-C(O)N(R^6)R^6$
[0060]	"아미도설퍼네이트"	$-R^3-C(O)N(R^6)R^4-SO_3Z$
[0061]	"벤질"	$-CH_2-C_6H_5$
[0062]	"카르복실레이트"	$-R^3-C(O)O-Z$ 또는 $-R^3-O-C(O)-Z$
[0063]	"에테르"	$-R^3-(O-R^5)_p-O-R^5$
[0064]	"에테르 카르복실레이트"	$-R^3-O-R^4-C(O)O-Z$ 또는 $-R^3-O-R^4-O-C(O)-Z$
[0065]	"에테르 설퍼네이트"	$-R^3-O-R^4-SO_3Z$
[0066]	"에스테르 설퍼네이트"	$-R^3-O-C(O)-R^4-SO_3Z$
[0067]	"설퍼온이מיד"	$-R^3-SO_2-NH-SO_2-R^5$
[0068]	"우레탄"	$-R^3-O-C(O)-N(R^6)_2$

[0069] 여기서 모든 "R" 기는 각 경우에 동일하거나 상이하며:

[0070] R^3 은 단일 결합 또는 알킬렌 기이고

[0071] R^4 는 알킬렌 기이며

[0072] R^5 는 알킬 기이고

[0073] R^6 은 수소 또는 알킬 기이며

[0074] p는 0 또는 1 내지 20의 정수이고

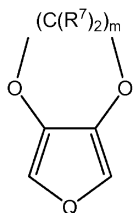
[0075] Z는 H, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, $N(R^5)_4$ 또는 R^5 이다.

[0076] 상기 기 중 임의의 것이 추가로 비치환되거나 치환될 수 있으며, 임의의 기가 하나 이상의 수소 대신 치환된 F (퍼플루오르화 기를 포함함)를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 알킬 및 알킬렌 기는 1 내지 20개의 탄소 원자를 가진다.

[0077] 일부 실시양태의 단량체에서는, 2개의 R^1 이 함께 $-W-(CY^1Y^2)_m-W-$ 를 형성하며, 여기서 m 은 2 또는 3이고, W 는 O, S, Se, PO, NR^6 이며, Y^1 은 각 경우에 동일하거나 상이하고 수소 또는 불소이며, Y^2 는 각 경우에 동일하거나 상이하고 수소, 할로젠, 알킬, 알코올, 아미도설포네이트, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트 및 우레탄으로부터 선택되며, 여기서 Y 기는 부분적으로 또는 완전히 플루오르화될 수 있다. 일부 실시양태에서는, 모든 Y 가 수소이다. 일부 실시양태에서, 중합체는 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜) ("PEDOT")이다. 일부 실시양태에서는, 적어도 하나의 Y 기가 수소가 아니다. 일부 실시양태에서는, 적어도 하나의 Y 기가 적어도 하나의 수소 대신 치환된 F를 가진 치환기이다. 일부 실시양태에서는, 적어도 하나의 Y 기가 퍼플루오르화된다.

[0078] 일부 실시양태에서, 단량체는 화학식 I(a)를 가진다:

[0079] [화학식 I(a)]



[0080]

[0081] 여기서,

[0082] Q는 S, Se 및 Te로 구성된 군으로부터 선택되고;

[0083] R^7 은 각 경우에 동일하거나 상이하고 수소, 알킬, 헤테로알킬, 알케닐, 헤테로알케닐, 알코올, 아미도설포네이트, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트 및 우레탄으로부터 선택되며, 단, 적어도 하나의 R^7 은 수소가 아니고,

[0084] m 은 2 또는 3이다.

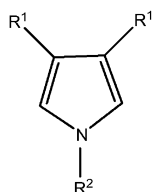
[0085] 화학식 I(a)의 일부 실시양태에서, m 은 2이고, 하나의 R^7 은 5개를 초과하는 탄소 원자의 알킬 기이며 다른 모든 R^7 은 수소이다. 화학식 I(a)의 일부 실시양태에서는, 적어도 하나의 R^7 기가 플루오르화된다. 일부 실시양태에서는, 적어도 하나의 R^7 기가 적어도 하나의 불소 치환기를 가진다. 일부 실시양태에서는, R^7 기가 완전히 플루오르화된다.

[0086] 화학식 I(a)의 일부 실시양태에서, 단량체상의 융합 지환족 고리의 R^7 치환기는 물 중의 단량체의 개선된 용해도를 제공하고 플루오르화된 산 중합체의 존재하에 중합을 용이하게 한다.

[0087] 화학식 I(a)의 일부 실시양태에서, m 은 2이고, 하나의 R^7 은 설펜산-프로필렌-에테르-메틸렌이며, 다른 모든 R^7 은 수소이다. 일부 실시양태에서, m 은 2이고, 하나의 R^7 은 프로필-에테르-에틸렌이며, 다른 모든 R^7 은 수소이다. 일부 실시양태에서, m 은 2이고, 하나의 R^7 은 메톡시이며, 다른 모든 R^7 은 수소이다. 일부 실시양태에서, 하나의 R^7 은 설펜산 다이플루오로메틸렌 에스테르 메틸렌($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$)이고, 다른 모든 R^7 은 수소이다.

[0088] 일부 실시양태에서, 신규 복합 분산물 중의 전기 전도성 중합체를 형성시키기 위한 용도로 고려되는 피롤 단량체는 하기 화학식 II를 포함한다.

[0089] [화학식 II]



[0090]

[0091] 상기 화학식 II에서,

[0092] R^1 은 각 경우에 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되며, 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 다이알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설퍼닐, 아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카르보닐, 아릴설퍼닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 하이드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알코올, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 아미도설퍼네이트, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설퍼네이트, 에스테르 설퍼네이트, 및 우레탄으로부터 선택되며; 또는 둘 모두의 R^1 기는 함께 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성하여 3, 4, 5, 6, 또는 7-원 방향족 또는 지환족 고리를 완성할 수 있으며, 이 고리는 선택적으로 하나 이상의 2가 질소, 황, 셀레늄, 텔루륨 또는 산소 원자를 포함할 수 있으며,

[0093] R^2 는 각 경우에 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되며 수소, 알킬, 알케닐, 아릴, 알카노일, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 에폭시, 실란, 실록산, 알코올, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설퍼네이트, 에스테르 설퍼네이트 및 우레탄으로부터 선택된다.

[0094] 일부 실시양태에서, R^1 은 각 경우에 동일하거나 상이하며 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 알코올, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 아미도설퍼네이트, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설퍼네이트, 에스테르 설퍼네이트, 우레탄, 에폭시, 실란, 실록산, 및 설퍼산, 카르복실산, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 하이드록실, 에폭시, 실란 또는 실록산 부분 중 하나 이상으로 치환된 알킬로부터 독립적으로 선택된다.

[0095] 일부 실시양태에서, R^2 는 수소, 알킬, 및 설퍼산, 카르복실산, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 시아노, 하이드록실, 에폭시, 실란 또는 실록산 부분 중 하나 이상으로 치환된 알킬로부터 선택된다.

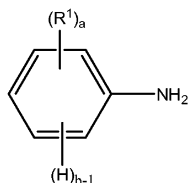
[0096] 일부 실시양태에서, 피롤 단량체는 비치환되며 R^1 및 R^2 는 모두 수소이다. 비치환된 폴리피롤은 본 명세서에서 "PPy"로 약칭된다.

[0097] 일부 실시양태에서는, 2개의 R^1 이 함께 6- 또는 7-원 지환족 고리를 형성하며, 이는 알킬, 헤테로알킬, 알코올, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설퍼네이트, 에스테르 설퍼네이트 및 우레탄으로부터 선택된 기로 추가로 치환된다. 이들 기는 단량체 및 생성된 중합체의 용해도를 개선할 수 있다. 일부 실시양태에서는, 2개의 R^1 이 함께 6- 또는 7-원 지환족 고리를 형성하며, 이는 알킬 기로 추가로 치환된다. 일부 실시양태에서는, 2개의 R^1 이 함께 6- 또는 7-원 지환족 고리를 형성하며, 이는 적어도 1개의 탄소 원자를 가진 알킬 기로 추가로 치환된다.

[0098] 일부 실시양태에서는, 2개의 R^1 이 함께 $-O-(CH_2)_m-O-$ 를 형성하며, 여기서 m 은 2 또는 3이고, Y 는 각 경우에 동일하거나 상이하며 수소, 알킬, 알코올, 벤질, 카르복실레이트, 아미도설퍼네이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설퍼네이트, 에스테르 설퍼네이트 및 우레탄으로부터 선택된다. 일부 실시양태에서는, 적어도 하나의 Y 기가 수소가 아니다. 일부 실시양태에서는, 적어도 하나의 Y 기가 적어도 하나의 수소 대신 치환된 F를 가진 치환기이다. 일부 실시양태에서는, 적어도 하나의 Y 기가 퍼플루오르화된다.

[0099] 일부 실시양태에서, 신규 복합 분산물 중의 전기 전도성 중합체를 형성하기 위한 용도로 고려되는 아닐린 단량체는 하기 화학식 III을 포함한다.

[0100] [화학식 III]



[0101]

여기서,

[0102]

a는 0 또는 1 내지 4의 정수이고;

[0103]

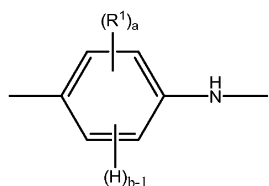
b는 1 내지 5의 정수이며, 단, a + b = 5이고;

[0104]

[0105] R^1 은 각 경우에 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되며 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 다이알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설퍼닐, 아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카르보닐, 아릴설퍼닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 하이드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알코올, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도설퍼네이트, 에테르 설퍼네이트, 에스테르 설퍼네이트, 및 우레탄으로부터 선택되며; 또는 둘 모두의 R^1 기는 함께 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성하여 3, 4, 5, 6, 또는 7-원 방향족 또는 지환족 고리를 완성할 수 있으며, 이 고리는 선택적으로 하나 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있다.

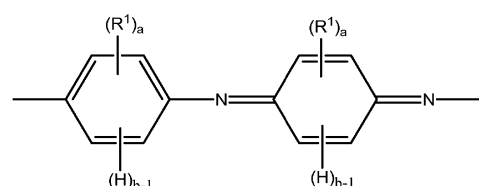
[0106] 중합될 경우, 아닐린 단량체 유닛은 하기에 나타내는 화학식 IV(a) 또는 화학식 IV(b), 또는 2개 화학식의 조합을 가질 수 있다:

[0107] [화학식 IV(a)]



[0108]

[0109] [화학식 IV(b)]



[0110]

[0111] 여기서 a, b 및 R^1 은 상기 정의된 바와 같다.

[0112]

일부 실시양태에서, 아닐린 단량체는 비치환되고 a = 0이다.

[0113]

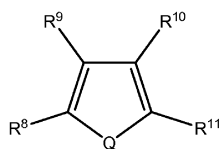
일부 실시양태에서는, a가 0이 아니고 적어도 하나의 R^1 이 플루오르화된다. 일부 실시양태에서는, 적어도 하나의 R^1 이 퍼플루오르화된다.

[0114]

일부 실시양태에서, 신규 복합 분산물 중의 전기 전도성 중합체를 형성하기 위한 용도로 고려되는 융합된 다환식 헤테로방향족 단량체는 둘 이상의 융합된 방향족 고리를 가지며, 그 중 적어도 하나는 헤테로방향족이다. 일부 실시양태에서, 융합 다환식 헤테로방향족 단량체는 화학식 V를 가진다:

[0115]

[화학식 V]



여기서,

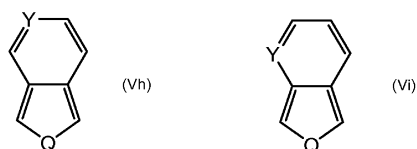
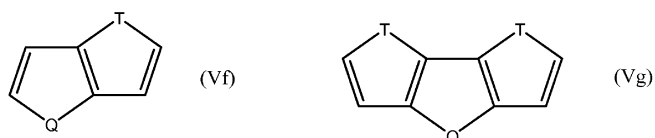
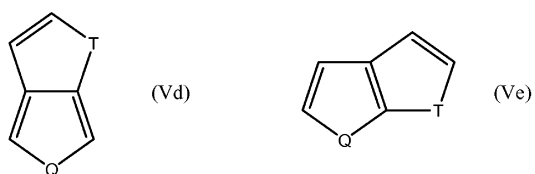
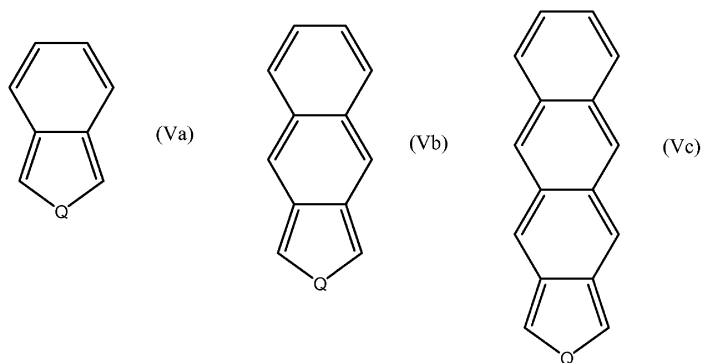
Q는 S, Se, Te 또는 NR^6 이고;

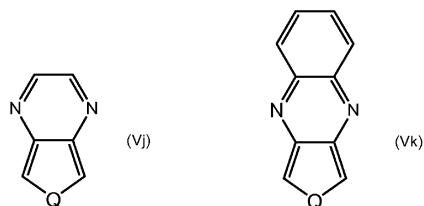
R^6 는 수소 또는 알킬이며;

R^8 , R^9 , R^{10} 및 R^{11} 은 각 경우에 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되며, 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 다이알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설포닐, 아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카르보닐, 아릴설포닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 니트릴, 시아노, 하이드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알코올, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도설포네이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택되며;

R^8 와 R^9 , R^9 과 R^{10} , 그리고 R^{10} 과 R^{11} 중 적어도 하나는 함께 알케닐렌 사슬을 형성하여 5 또는 6-원 방향족 고리를 완성하며, 이 고리는 선택적으로 하나 이상의 2가 질소, 황, 셀레늄, 텔루륨, 또는 산소 원자를 포함할 수 있다.

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





[0127]

[0128]

[0129]

[0130]

[0131]

[0132]

[0133]

[0134]

[0135]

[0136]

여기서,

Q는 S, Se, Te 또는 NH이고;

T는 각 경우에 동일하거나 상이하며 S, NR^6 , O, SiR_2^6 , Se, Te 및 PR^6 로부터 선택되고;

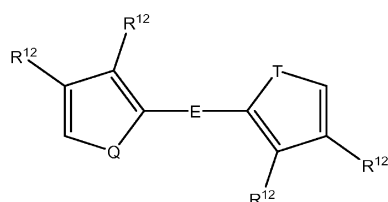
Y는 N이고;

R^6 는 수소 또는 알킬이다.

융합 다환식 헤테로방향족 단량체는 알킬, 헤테로알킬, 알코올, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트 및 우레탄으로부터 선택된 기로 추가로 치환될 수 있다. 일부 실시양태에서, 치환기는 플루오르화된다. 일부 실시양태에서, 치환기는 완전히 플루오르화된다.

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

일부 실시양태에서, 신규 복합 분산물 중의 중합체를 형성하는데 사용하기 위해 고려되는 다환식 헤테로방향족 단량체는 화학식 VI를 포함한다:



[0137]

[0138]

[0139]

[0140]

[0141]

[0142]

[0143]

여기서,

Q는 S, Se, Te 또는 NR^6 이고;

T는 S, NR^6 , O, SiR_2^6 , Se, Te 및 PR^6 으로부터 선택되며;

E는 알케닐렌, 아릴렌 및 헤테로아릴렌으로부터 선택되고;

R^6 는 수소 또는 알킬이며;

R^{12} 는 각 경우에 알케닐 동일하거나 상이하며 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 다이알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설포닐, 아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카르보닐, 아릴설포닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 니트릴, 시아노, 하이드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알코올, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도설포네이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택되며; 또는 둘 모두의 R^{12}

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

[0144] 일부 실시양태에서, 전기 전도성 중합체는 전구 단량체 및 적어도 하나의 제2 단량체의 공중합체이다. 공중합체의 목적하는 특성에 유해한 영향을 주지 않는한, 임의의 유형의 제2 단량체를 사용할 수 있다. 일부 실시양태에서, 제2 단량체는 단량체 유닛의 총수를 기준으로 중합체의 50 % 이하를 포함한다. 일부 실시양태에서, 제2 단량체는 단량체 유닛의 총수를 기준으로 30 % 이하를 포함한다. 일부 실시양태에서, 제2 단량체는 단량체 유닛의 총수를 기준으로 10 % 이하를 포함한다.

[0145] 제2 단량체의 예시적 유형은 알케닐, 알킬닐, 아릴렌 및 헤테로아릴렌을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 제2 단량체의 예는 플루오렌, 옥사다디아졸, 티아다디아졸, 벤조티아다디아졸, 페닐렌비닐렌, 페닐렌에티닐렌, 피리딘, 디아진 및 트리아진을 포함하나 이에 한정되지 않으며, 이들 모두는 추가로 치환될 수 있다.

[0146] 일부 실시양태에서는, 먼저 구조 A-B-C를 가진 중간체 전구 단량체를 형성시킴으로써 공중합체가 제조되며, 여기서 A 및 C는 동일하거나 상이할 수 있는 전구 단량체를 나타내고, B는 제2 단량체를 나타낸다. 야마모토(Yamamoto), 스틸(Stille), 그리냐르 복분해(Grignard metathesis), 스즈키(Suzuki) 및 네기쉬(Negishi) 커플링과 같은 표준 유기 합성 기술을 사용하여 A-B-C 중간체 전구 단량체를 제조할 수 있다. 이어서, 중간체 전구 단량체 단독의, 또는 하나 이상의 부가적 전구 단량체를 동반하는 산화성 중합에 의해 공중합체가 형성된다.

[0147] 일부 실시양태에서, 전기 전도성 중합체는 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리피롤, 중합체성의 용융된 다환식 헤테로방향족, 이들의 공중합체, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0148] 일부 실시양태에서, 전기 전도성 중합체는 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜), 비치환된 폴리아닐린, 비치환된 폴리피롤, 폴리(4-아미노인돌), 폴리(7-아미노인돌), 폴리(티에노(2,3-b)티오펜), 폴리(티에노(3,2-b)티오펜), 및 폴리(티에노(3,4-b)티오펜)으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0149] b. 비-플루오르화 중합체 산

[0150] 전도성 중합체를 도핑할 수 있는 임의의 비-플루오르화 중합체 산은 신규 복합 분산물을 제조하는데 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 비-플루오르화 중합체 산은 10 % 미만으로 플루오르화되고; 일부 실시양태에서, 1 % 미만으로 플루오르화된다. 일부 실시양태에서, 비-플루오르화 중합체 산은 불소를 갖지 않는다.

[0151] 그러한 산을 폴리티오펜, 폴리아닐린, 및 폴리피롤과 같은 전도성 중합체와 함께 사용하는 것이 본 기술 분야에 잘 알려져 있다. 산성 기의 예는 카르복실산 기, 설펡산 기, 설펡이미드 기, 인산 기, 포스폰산 기 및 그의 조합을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 산성 기가 모두 동일하거나, 중합체가 하나 초과와 유형의 산성 기를 가질 수 있다.

[0152] 일 실시양태에서, 산은 비-플루오르화 중합체 설펡산이다. 이들 산의 일부 비제한적인 예는 폴리(스티렌설펡산)("PSSA"), 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설펡산)("PAAMPSA") 및 그의 혼합물이다.

[0153] 존재하는 비-플루오르화 중합체 산의 양은 일반적으로 전도성 중합체 상의 전하에 대해 평형을 이루는 데 필요한 양을 초과한다. 일부 실시양태에서, 전도성 중합체의 몰 당량에 대한 비-플루오르화 중합체 산의 산 당량의 비는 1 내지 5의 범위이다.

[0154] 신규 복합 분산물 중의 도핑된 전도성 중합체의 양은 분산물의 총 중량을 기준으로 일반적으로 적어도 0.1 중량 %이다. 일부 실시양태에서, 이러한 양은 0.2 내지 5 중량 %이다.

[0155] 도핑된 중합체로부터 제조된 필름의 전도도는 1×10^{-3} 내지 1×10^{-7} S/cm 범위이다.

[0156] c. 도핑된 전기 전도성 중합체의 제조

[0157] 도핑된 전기 전도성 중합체는 수성 매질 중에서 비-플루오르화 중합체 산의 존재 하에 전구 단량체의 산화 중합에 의해 형성된다. 이러한 단량체의 산화 중합은 잘 알려져 있다. 과황산나트륨 또는 과황산칼륨과 같은 산화제가 사용될 수 있다. 일부 경우에, 황산제2철과 같은 촉매가 또한 사용될 수 있다. 얻어지는 생성물은 도핑된 전기 전도성 중합체의 수성 분산물이다.

[0158] 일부 도핑된 전기 전도성 중합체는 상업적으로 입수가 가능하다. 예로는 하.체 스타크(H.C Starck)에서 클레비오스(Clevios)TM (이미 베이트론(Baytron)-P로 공지되어 있음)로 시판되는 PEDOT/PSSA 및 알드리치 케미컬(Aldrich Chemical)에서 시판되는 PPy/PSSA가 포함된다.

[0159]

3. 고도로-플루오르화된 산 중합체

[0160]

고도로-플루오르화된 산 중합체 ("HFAP")는 신규 복합 분산물로부터 제조된 필름의 일 함수를 향상시키는데 사용된다. HFAP는 고도로-플루오르화되며 산성 양성자를 갖는 산성 기를 가진 임의의 중합체일 수 있다. 산성 기는 이온화가능한 양성자를 공급한다. 일부 실시양태에서, 산성 양성자는 pKa가 3 미만이다. 일부 실시양태에서, 산성 양성자는 pKa가 0 미만이다. 일부 실시양태에서, 산성 양성자는 pKa가 -5 미만이다. 산성 기는 중합체 골격에 직접 부착될 수 있거나, 중합체 골격 상의 측쇄에 부착될 수 있다. 산성 기의 예는 카르복실산 기, 설폰산 기, 설폰이미드 기, 인산 기, 포스폰산 기 및 그의 조합을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 산성 기가 모두 동일하거나, 중합체가 하나 초과 유형의 산성 기를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 산성 기는 설폰산 기, 설폰아미드 기 및 그의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0161]

일부 실시양태에서, HFAP는 적어도 90 % 플루오르화되며; 일부 실시양태에서, 적어도 95 % 플루오르화되며; 일부 실시양태에서, 완전히-플루오르화된다.

[0162]

일부 실시양태에서 HFAP는 수용성이다. 일부 실시양태에서 HFAP는 수분산성이다. 일부 실시양태에서 HFAP는 유기용매 습윤성이다.

[0163]

적합한 중합체 골격의 예에는 폴리올레핀, 폴리알킬테이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리아라미드, 폴리알킬아미드, 폴리스티렌, 및 이들의 공중합체가 포함되지만 이로 한정되지 않고, 이들 모두는 고도로-플루오르화되며, 일부 실시양태에서는 완전히-플루오르화된다.

[0164]

일 실시양태에서, 산성 기는 설폰산 기 또는 설폰이미드 기이다. 설폰이미드 기는 하기 화학식을 갖는다:

[0165]



[0166]

여기서, R은 알킬 기이다.

[0167]

일 실시양태에서, 산성 기는 플루오르화된 측쇄 상에 존재한다. 일 실시양태에서, 플루오르화된 측쇄는 알킬 기, 알콕시 기, 아미도 기, 에테르 기 및 그의 조합으로부터 선택되며, 이들은 완전히 플루오르화된다.

[0168]

일 실시양태에서 HFAP는, 고도로-플루오르화된 에테르 설포네이트 기, 고도로-플루오르화된 에스테르 설포네이트 기, 고도로-플루오르화된 에테르 설폰이미드 기, 또는 고도로-플루오르화된 알킬 설포네이트 펜던트 기가 있는 고도로-플루오르화된 올레핀 골격을 가진다. 일 실시양태에서, HFAP는 퍼플루오로-에테르-설폰산 측쇄를 가진 퍼플루오로올레핀이다. 일 실시양태에서, 중합체는 1,1-다이플루오로에틸렌과 2-(1,1-다이플루오로-2-(트라이플루오로메틸)알릴옥시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설폰산의 공중합체이다. 일 실시양태에서, 중합체는 에틸렌과 2-(2-(1,2,2-트라이플루오로비닐옥시)-1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로폭시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설폰산의 공중합체이다. 이들 공중합체는, 상응하는 설포닐 플루오라이드 중합체로서 제조될 수 있고, 그 후에 설폰산 형태로 전환될 수 있다.

[0169]

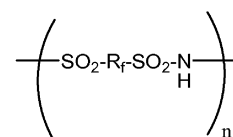
일 실시양태에서 HFAP는, 플루오르화되고 부분적으로 설폰화된 폴리(아릴렌 에테르 설폰)의 공중합체 또는 단일 중합체이다. 공중합체는 블록 공중합체일 수 있다.

[0170]

일 실시양태에서, HFAP는 화학식 IX를 가지는 설폰이미드 중합체이다:

[0171]

[화학식 IX]



[0172]

여기서,

[0173]

R_f는 고도로-플루오르화된 알킬렌, 고도로-플루오르화된 헤테로알킬렌, 고도로-플루오르화된 아릴렌, 및 고도로-플루오르화된 헤테로아릴렌으로부터 선택되며, 이들은 하나 이상의 에테르 산소로 치환될 수 있고;

[0175]

n은 적어도 4이다.

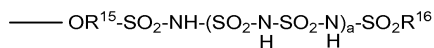
[0176]

화학식 IX의 일 실시양태에서, R_f는 퍼플루오로알킬 기이다. 일 실시양태에서, R_f는 퍼플루오로부틸 기이다.

일 실시양태에서, R_f는 에테르 산소를 포함한다. 일 실시양태에서 n은 10을 초과한다.

일 실시양태에서, HFAP는 고도로-플루오르화된 중합체 골격 및 화학식 X를 가진 측쇄를 포함한다:

[화학식 X]



여기서,

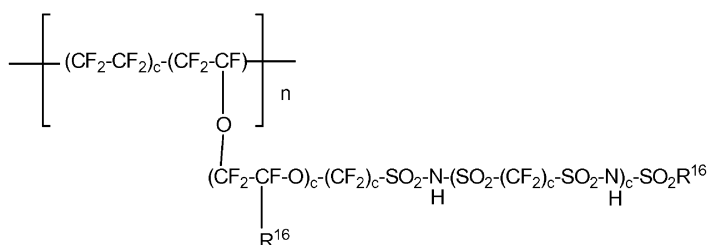
R¹⁵는 고도로-플루오르화된 알킬렌 기 또는 고도로-플루오르화된 헤테로알킬렌 기이고;

R¹⁶은 고도로-플루오르화된 알킬기 또는 고도로-플루오르화된 아릴기이고;

a는 0 또는 1 내지 4의 정수이다.

일 실시양태에서, HFAP는 화학식 XI을 가진다:

[화학식 XI]



여기서,

R¹⁶은 고도로-플루오르화된 알킬 또는 고도로-플루오르화된 아릴 기이며;

c는 독립적으로 0 또는 1 내지 3의 정수이고;

n은 적어도 4이다.

HFAP의 합성은 예를 들어, 문헌[A. Feiring et al., J. Fluorine Chemistry 2000, 105, 129-135]; 문헌[A. Feiring et al., Macromolecules 2000, 33, 9262-9271]; 문헌[D. D. Desmarteau, J. Fluorine Chem. 1995, 72, 203-208]; 문헌 [A. J. Appleby et al., J. Electrochem. Soc. 1993, 140(1), 109-111]; 및 미국 특허 제 5,463,005호 (Desmarteau)에 기재되어 있다.

일 실시양태에서, HFAP는 또한 적어도 하나의 고도로-플루오르화된 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 유닛을 포함한다. 퍼플루오로올레핀은 2 내지 20개의 탄소 원자를 포함한다. 대표적인 퍼플루오로올레핀은 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 퍼플루오로-(2,2-다이메틸-1,3-다이옥솔), 퍼플루오로-(2-메틸렌-4-메틸-1,3-다이옥솔란), CF₂=CFO(CF₂)_tCF=CF₂(여기서, t는 1 또는 2임), 및 R_f'OCF=CF₂(여기서, R_f'는 1 내지 약 10개의 탄소 원자의 포화 퍼플루오로알킬 기임)를 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 일 실시양태에서, 공단량체는 테트라플루오로에틸렌이다.

일 실시양태에서, HFAP는 콜로이드-형성 중합체 산이다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "콜로이드-형성"은, 수 불용성이며 수성 매질 내에 분산될 경우 콜로이드를 형성하는 재료를 지칭한다. 콜로이드-형성 중합체 산은 전형적으로 약 10,000 내지 약 4,000,000 범위의 분자량을 갖는다. 일 실시양태에서, 중합체 산은 약 100,000 내지 약 2,000,000의 분자량을 갖는다. 콜로이드 입자 크기는 전형적으로 2 나노미터(nm) 내지 약 140 nm 범위이다. 일 실시양태에서, 콜로이드는 2 nm 내지 약 30 nm의 입자 크기를 갖는다. 산성 양성자를 가진 임의의 고도로-플루오르화된 콜로이드-형성 중합체성 재료를 사용할 수 있다.

본 명세서에서 앞서 기술한 일부 중합체는 비-산 형태로, 예를 들어 염, 에스테르 또는 설포닐 플루오라이드로서 형성될 수 있다. 하기의 전도성 조성물의 제조를 위하여, 이들이 산 형태로 전환될 것이다.

- [0195] 일부 실시양태에서, HFAP는 고도로-플루오르화된 탄소 골격 및 하기 화학식으로 나타내는 측쇄를 포함한다:
- [0196] $-(O-CF_2CFR_f^3)_a-O-CF_2CFR_f^4SO_3E^5$
- [0197] 여기서, R_f^3 및 R_f^4 는 독립적으로 F, Cl, 또는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 고도로-플루오르화된 알킬기로 부터 선택되며, a는 0, 1 또는 2이고, E^5 . 일부 경우에 E^5 는 Li, Na 또는 K와 같은 양이온일 수 있으며, 산 형태로 전환될 수 있다.
- [0198] 일부 실시양태에서, HFAP는 미국 특허 제3,282,875호 및 제4,358,545호 및 제4,940,525호에 개시된 중합체일 수 있다. 일부 실시양태에서, HFAP는 화학식
- [0199] $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_3E^5$
- [0200] (여기서, E^5 는 상기 정의한 바와 같음)로 표현되는 퍼플루오로카본 골격 및 측쇄를 포함한다. 이러한 유형의 HFAP는 미국 특허 제3,282,875호에 개시되며, 테트라플루오로에틸렌(TFE)과 퍼플루오르화 비닐 에테르 $CF_2=CF-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_2F$, 퍼플루오로(3,6-다이옥사-4-메틸-7-옥텐설폰닐 플루오라이드)(PDMOF)를 공중합한 다음, 설폰닐 플루오라이드 기를 가수분해하여 설포네이트 기로 변환하고, 필요시 이온 교환하여 그를 원하는 이온 형태로 변환함으로써 제조할 수 있다. 미국 특허 제4,358,545호 및 제4,940,525호에 개시된 유형의 중합체의 예는 측쇄 $-O-CF_2CF_2SO_3E^5$ 를 가지며, 여기서 E^5 는 상기에 정의한 바와 같다. 이 중합체는 테트라플루오로에틸렌(TFE)과 퍼플루오르화 비닐 에테르 $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$, 퍼플루오로(3-옥사-4-펜텐설폰닐플루오라이드)(POPF)를 공중합한 다음, 가수분해하고 필요시 추가로 이온 교환하여 제조할 수 있다.
- [0201] 한 가지 유형의 HFAP가 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and Company, 미국 델라웨어주 월밍턴 소재)로부터 수정 나피온(Nafion)® 분산물로 구매가능하다.
- [0202] 본 명세서에 기재된 신규 복합 분산물에서, 비-플루오르화 도핑 산의 산 당량에 대한 HFAP의 산 당량의 비는 적어도 0.1 내지 2 이하; 일부 실시양태에서, 1 이하이다.
- [0203] 일부 실시양태에서, HFAP는 고비점 용매 중에 용해되거나 분산될 수 있다.
- [0204] 4. 비-전도성 산화물 나노입자
- [0205] 산화물 나노입자는 전기 절연성이며, 입자 크기가 50 부피%의 누적 분포에서 50 nm 이하이다. 일부 실시양태에서, 입자 크기는 20 nm 이하; 일부 실시양태에서, 10 nm 이하; 일부 실시양태에서, 5 nm 이하이다.
- [0206] 산화물은 단일 산화물 또는 둘 이상의 산화물의 혼합물일 수 있다. 나노입자의 형상은 예를 들어, 구형, 타원형(elongated), 사슬형, 침상형, 코어-셸형(core-shell) 나노입자, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0207] 전기 절연성 산화물의 예로는 규소 산화물, 티타늄 산화물, 지르코늄 산화물, 몰리브덴 삼산화물, 바나듐 산화물, 알루미늄 산화물, 아연 산화물, 사마륨 산화물, 이트륨 산화물, 세슘 산화물, 제2구리 산화물, 제2주석 산화물, 안티몬 산화물, 탄탈륨 산화물 등이 포함되지만 이에 제한되지는 않는다. 둘 이상의 산화물 나노 입자의 조합이 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 전기 절연성 산화물 나노입자는 이산화규소, 이산화티타늄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0208] 산화물 나노입자는 선택된 산화물 및 다중 성분 산화물의 증발에 의해 또는 무기 화합물, 예를 들어 사염화규소의 증기상 가수분해에 의해 제조될 수 있다. 가수분해 가능한 금속 화합물, 특히 다양한 원소들의 알콕사이드를 사용하여 가수분해 및 증축합에 의해 서로 반응시켜 다중 성분 및 다차원 네트워크 산화물(multi-dimensional network oxide)을 형성시키는 졸-겔 화학에 의해 이를 생산할 수도 있다.
- [0209] 신규 분산물 중의 전기 절연성 산화물 나노입자의 중량%는 분산물의 총 중량을 기준으로 1 내지 20 중량% 범위이고; 일부 실시양태에서, 5 내지 10 중량%이다. 다른 고체 (도핑된 전도성 중합체, HFAP, 및 임의적인 첨가제) 전체에 대한 전기 절연성 산화물 나노입자의 중량비는 적어도 0.5이고; 일부 실시양태에서, 적어도 2이다. 전도성 중합체에 대한 전기 절연성 산화물 나노입자의 중량비는 0.5 내지 10 범위이고; 일부 실시양태에서, 2 내지 5이다.
- [0210] 5. 신규 복합 분산물 및 필름의 제조

- [0211] 하기 논의에서, 도핑된 전도성 중합체, HFAP, 및 전기 절연성 산화물 나노입자는 단수 형태로 지칭될 것이다. 그러나, 이들 전부 또는 임의의 것 중의 하나를 초과하여 사용할 수 있는 것으로 해석된다.
- [0212] 신규 복합 분산물은 먼저 도핑된 전도성 중합체를 형성한 후, 임의의 순서로 HFAP, 전기 절연성 산화물 나노입자, 및 임의적인 첨가제를 첨가하여 제조된다.
- [0213] 도핑된 전기 전도성 중합체는 일반적으로 수성 매질 중에서 비-플루오르화 중합체 산의 존재 하에 전구 단량체의 산화 중합에 의해 형성된다. 많은 이러한 재료가 구매가능하다. HFAP를 우선 용매 또는 용매/물 혼합물에 용해 또는 분산시킬 수 있다. 전기 절연성 산화물 나노입자를 유사하게 물 또는 용매/물 혼합물 중에 분산시킬 수 있다. 이어서, 이러한 혼합물을 도핑된 전도성 중합체의 수성 분산물에 첨가할 수 있다. 전기 절연성 산화물 나노입자를 또한 HFAP와 함께 또는 도핑된 전도성 중합체와 함께 분산시킬 수 있다.
- [0214] 대안적으로, 전기 절연성 산화물 나노입자를 도핑된 전도성 중합체 분산물에 고체로서 직접 첨가할 수 있다. HFAP를 이러한 혼합물에 첨가할 수 있다.
- [0215] 존재하는 경우, 임의적인 첨가제를 임의의 시점에 첨가할 수 있다. 첨가제를 물 또는 용매/물 혼합물 중의 분산물로서 첨가할 수 있거나, 또는 고체로서 직접 첨가할 수 있다.
- [0216] 일부 실시양태에서, 전기 절연성 산화물 나노입자 및 임의로는 첨가제의 첨가 전에 또는 후에 pH를 증가시킨다. pH는 전기 절연성 산화물 나노입자 및 임의로는 첨가제의 첨가 전에 양이온 교환 수지 및/또는 염기성 수지로 처리하여 조절될 수 있다. 일부 실시양태에서는 염기 수용액을 첨가함으로써 pH를 조정한다. 염기를 위한 양이온은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 암모늄 및 알킬암모늄일 수 있으나 이에 한정되지 않는다. 일부 실시양태에서는, 알칼리 토금속 양이온보다 알칼리 금속이 바람직하다.
- [0217] 본 명세서에 기재된 신규 복합 수성 분산물로부터 제조된 필름은 이하 "본 명세서에 기재된 신규 필름"이라고 지칭한다. 연속식 및 불연속식 기술을 포함하는 임의의 액체 침착 기술을 사용하여 필름을 제조할 수 있다. 연속식 침착 기술은 스핀 코팅(spin coating), 그라비어 코팅(gravure coating), 커튼 코팅(curtain coating), 침지 코팅(dip coating), 슬롯-다이 코팅(slot-die coating), 분무 코팅(spray coating), 및 연속식 노즐 코팅(continuous nozzle coating)을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 불연속식 침착 기술은 잉크젯 인쇄(ink jet printing), 그라비어 인쇄(gravure printing) 및 스크린 인쇄(screen printing)를 포함하나 이에 한정되지 않는다.
- [0218] 따라서, 형성된 필름은 매끄럽고(smooth) 비교적 투명하다.
- [0219] 적어도 하나의 비-플루오르화 중합체 산으로 도핑된 전기 전도성 중합체의 수성 분산물로부터 제조된 필름은 종종 낮은 일 함수를 갖는다. 고도로-플루오르화된 중합체 산의 첨가는 일 함수의 증가를 유발할 수 있다. 그러나, 고도로-플루오르화된 재료를 포함하는 필름은 일반적으로 매우 낮은 표면 에너지를 갖고 유기 용매에 대해 습윤성이 아니다. 놀랍고도 예상치 못하게, 본 명세서에 기재된 신규 필름은 유기 용매에 대해 습윤성이다. 일부 실시양태에서, 신규 필름은 50° 미만의 접촉각으로 비극성 유기 용매에 대해 습윤성이다. 일부 실시양태에서, 신규 필름은 40° 이하의 접촉각으로; 일부 실시양태에서, 35° 이하의 접촉각으로 톨루엔 또는 p-자일렌에 대해 습윤성이다. 일부 실시양태에서, 신규 필름은 50° 이하의 접촉각으로; 일부 실시양태에서, 45° 이하의 접촉각으로 아니솔에 대해 습윤성이다. 접촉각의 측정법은 널리 공지되어 있다.
- [0220] 본 명세서에 기재된 신규 필름은 높은 일 함수를 갖는다. 일부 실시양태에서, 일 함수는 5.3 초과; 일부 실시양태에서, 5.5 초과이다. 저 강도 X-선 광전자방출 분광법 (LIXPS)은 문헌 [Y. Yi, et. al., Journal of Applied Physics 100, 093719 (2006)]에 기재된 바와 같이 전기 전도도가 낮거나 광자 복사에 민감한 샘플의 일 함수를 측정하는데 매우 유용한 것으로 입증된 기술이다. 전통적인 일 함수 측정 기술인 자외선 광전자방출 분광법 (UPS)과 비교하여, 이 기술은 매우 낮은 강도의 x선 (원소 분석을 위한 XPS에서 전형적인 X-선보다 10배 정도 낮고, UPS에서 상업적인 UV 광원보다 100 내지 1000배 정도 낮음)을 사용하여, 광방사선, 예를 들어 충전 또는 광화학 반응에 의해 도입되는 아티팩트(artifact)를 회피하여 일 함수의 정확한 측정을 가능하게 한다.
- [0221] 6. 정공 주입 층
- [0222] 유기 발광 다이오드(OLED: organic light-emitting diode)는 전계발광(electroluminescence)이 가능한 유기 층을 포함하는 유기 전자 소자이다. OLED는 하기 구성을 가질 수 있다(전극 사이에 부가적인 층을 동반함):
- [0223] 애노드/정공 주입 층/EL 재료/캐소드

- [0224] 10^{-3} 내지 10^{-7} S/cm 범위의 낮은 전도도를 갖는 전기 전도성 중합체가 ITO와 같은 전기 전도성 무기 산화물 애노드에 직접 접촉하는 정공 주입 층으로서 통상 사용된다.
- [0225] 본 발명의 다른 실시양태에서, 신규 복합 분산물로부터 침착된 정공 주입 층이 제공된다. 용어 "정공 주입 층" 또는 "정공 주입 재료"는 전기 전도성 또는 반전도성 재료를 의미하고자 하는 것으로, 유기 전자 소자에서, 하부 층의 평탄화, 전하 수송 및/또는 전하 주입 특성, 산소 또는 금속 이온과 같은 불순물의 제거, 및 유기 전자 소자의 성능을 증진시키거나 개선하는 다른 측면을 포함하지만 이로 한정되지 않는 하나 이상의 기능을 가질 수 있다. 용어 "층"은 용어 "필름"과 호환적으로 사용되며 목적하는 영역을 덮는 코팅을 지칭한다. 이 용어는 크기에 의해 한정되지 않는다. 영역은 전체 소자만큼 크거나, 실제 영상 디스플레이와 같은 특정 기능성 영역만큼 작거나, 단일 부화소만큼 작을 수 있다. 층 및 필름은 임의의 관용적인 침착 기술, 예를 들어 증착, 액체 침착 (연속식 및 불연속식 기술), 및 열전사에 의해 형성될 수 있다. 연속식 침착 기술은 스핀 코팅, 그라비아 코팅, 커튼 코팅, 침지 코팅, 슬롯-다이 코팅, 분무 코팅 및 연속식 노즐 코팅을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 불연속식 침착 기술은 잉크젯 인쇄(ink jet printing), 그라비아 인쇄(gravure printing) 및 스크린 인쇄(screen printing)를 포함하나 이에 한정되지 않는다.
- [0226] 7. 전자 소자
- [0227] 본 명세서에 기재된 신규 필름은 투명도와 함께 높은 일 함수가 요구되는 전자 소자에 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 필름은 정공 주입 층으로서 사용된다.
- [0228] 전자 소자의 예에는 (1) 전기 에너지를 방사선으로 변환시키는 소자(예를 들어, 발광 다이오드, 발광 다이오드 디스플레이, 다이오드 레이저, 또는 조명 패널), (2) 전자적 처리과정을 사용하여 신호를 검출하는 소자(예를 들어, 광검출기, 광전도 전지, 광저항기, 광스위치, 광트랜지스터, 광전관, 적외선("IR") 검출기, 또는 바이오센서), (3) 방사선을 전기 에너지로 변환시키는 소자(예를 들어, 광발전 소자 또는 태양 전지), (4) 하나 이상의 유기 반도체 층을 포함하는 하나 이상의 전자 구성요소를 포함하는 소자(예를 들어, 트랜지스터 또는 다이오드), (5) 전해 커패시터 또는 항목 (1) 내지 (5)의 소자들의 임의의 조합을 포함하지만 이로 한정되지 않는다.
- [0229] 일부 실시양태에서, 2개의 전기 접촉 층 사이에 위치한 적어도 하나의 전기활성 층을 포함하고, 새로운 정공 주입 층을 추가로 포함하는 전자 소자가 제공된다. 층 또는 재료에 관한 용어 "전기활성"은 전자 또는 전기-방사성 특성을 나타내는 층 또는 재료를 의미하고자 한다. 전기활성 층 재료는, 방사를 받을 경우 전자-정공 쌍의 농도에 변화를 나타내거나 방사를 낼 수 있다.
- [0230] 도 1에 나타난 바와 같이, 소자의 일 실시양태(100)는 애노드 층(110), 전기활성 층(140), 및 캐소드 층(160)을 갖는다. 또한, 정공 주입 층(120); 임의적인 정공 수송 층(130); 및 임의적인 전자 주입/수송 층(150)이 나타나 있다.
- [0231] 소자는 애노드 층(110) 또는 캐소드 층(160)에 인접할 수 있는 (도시하지 않은) 지지체 또는 기판을 포함할 수 있다. 더 빈번하게, 지지체는 애노드 층(110)에 인접한다. 지지체는 가요성 또는 강성, 유기 또는 무기일 수 있다. 지지체 재료의 예는 유리, 세라믹, 금속 및 플라스틱 필름을 포함하나 이에 한정되지 않는다.
- [0232] 애노드 층(110)은 캐소드 층(160)에 비해 정공을 주입하는 데 있어서 더 효율적인 전극이다. 따라서, 애노드는 캐소드보다 높은 일 함수를 갖는다. 애노드는 금속, 혼합 금속, 합금, 금속 산화물 또는 혼합 산화물을 함유한 재료를 포함할 수 있다. 적합한 재료는 11족 원소, 4, 5 및 6족 내의 원소, 8 내지 10족 전이원소 및 2족 원소(즉, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra)의 혼합 산화물을 포함한다. 애노드 층(110)이 광 투과성이어야 하는 경우, 12족, 13족 및 14족 원소의 혼합 산화물이 사용될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 문구 "혼합 산화물"은 2족 원소 또는 12족, 13족 또는 14족 원소로부터 선택된 둘 이상의 상이한 양이온을 갖는 산화물을 말한다. 적합한 재료의 예로는 인듐-주석-산화물 ("ITO"), 인듐-아연-산화물 ("IZO"), 알루미늄-주석-산화물 ("ATO"), 알루미늄-아연-산화물 ("AZO"), 지르코늄-주석-산화물 ("ZTO"), 금, 은, 구리 및 니켈이 포함되지만, 이로 제한되지는 않는다.
- [0233] 일부 실시양태에서, 혼합 산화물 층은 패턴화된다. 패턴은 목적에 따라 변동될 수 있다. 층은 예를 들어, 불연속식 침착 기술을 사용하여 패턴으로 형성될 수 있다. 대안적으로, 층은 (전면 침착(blanket deposit)으로 또한 불리는) 전체 층으로서 적용되고, 이후에 예를 들어 패턴화된 레지스트 층 및 습식 화학 또는 건식 에칭 기술을 사용하여 패턴화될 수 있다. 당업계에 주지된 다른 패턴화 공정도 사용할 수 있다.
- [0234] 정공 주입 층(120)은 본 명세서에 기재된 신규 필름을 포함한다. 일부 실시양태에서, 정공 주입 층은 본질적인

로 본 명세서에 기재된 수성 조성물로부터 제조된 필름으로 구성된다.

[0235]

일부 실시양태에서, 임의적인 정공 수송 층(130)은 정공 주입 층(120)과 전기활성 층(140) 사이에 존재한다. 정공 수송 층을 위한 정공 수송 재료의 예에는 예를 들어 문헌 [Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Vol. 18, p. 837-860, 1996, by Y. Wang]에 요약되어 있다. 정공 수송 소분자 및 중합체 둘 다 사용할 수 있다. 통상적으로 사용되는 정공 수송 분자는 4,4'-트리스(N,N'-다이페닐-아미노)-트라이페닐아민 (TDATA); 4,4'-트리스(N-3-메틸페닐-N-페닐-아미노)-트라이페닐아민 (MTDATA); N,N'-다이페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이아민 (TPD); 4,4'-비스(카르바졸-9-일)바이페닐 (CBP); 1,3-비스(카르바졸-9-일)벤젠 (mCP); 1,1-비스[(다이-4-톨릴아미노) 페닐]사이클로hexan (TAPC); N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-[1,1'-(3,3'-다이메틸)바이페닐]-4,4'-다이아민 (ETPD); 테트라키스-(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌다이아민 (PDA); α -페닐-4-N,N'-다이페닐아미노스티렌 (TPS); p-(다이에틸아미노)벤즈알데히드 다이페닐하이드라존 (DEH); 트라이페닐아민 (TPA); 비스(4-(N,N'-다이에틸아미노)-2-메틸페닐)(4-메틸페닐)메탄 (MPMP); 1-페닐-3-[p-(다이에틸아미노)스티릴]-5-[p-(다이에틸아미노)페닐] 피라졸린 (PPR 또는 DEASP); 1,2-트랜스-비스(9H-카르바졸-9-일)사이클로부탄 (DCZB); N,N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)-(1,1'-바이페닐)-4,4'-다이아민 (TTB); N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스-(페닐)벤지딘 (α -NPB); 및 포르피린 화합물, 예를 들어 구리 프탈로시아닌을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 통상적으로 사용되는 정공 수송 중합체는 폴리비닐카르바졸, (페닐메틸)폴리실란, 폴리(다이옥시티오펜), 폴리알릴린 및 폴리피롤을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 상기 언급한 것들과 같은 정공 수송 분자를 폴리스티렌 및 폴리카보네이트와 같은 중합체 내로 도핑함으로써 정공 수송 중합체를 수득할 수도 있다. 일부 경우에는, 트리아릴아민 중합체, 특히 트리아릴아민-플루오렌 공중합체를 사용한다. 일부 경우에, 중합체 및 공중합체는 가교결합성이다. 가교결합성 정공 수송 중합체의 예는, 예를 들어 미국 특허 출원 공보 제2005-0184287호 및 PCT 출원 공보 제WO 2005/052027호에서 확인할 수 있다. 일부 실시양태에서, 정공 수송 층은 p-도판트, 예를 들어, 테트라플루오로테트라시아노퀴노다아미메탄 및 페릴렌-3,4,9,10-테트라카복실릭-3,4,9,10-다이엔하이드라이드로 도핑된다.

[0236]

소자의 용도에 따라, 전기활성 층(140)은 인가된 전압에 의해 활성화되는 발광 층(발광 다이오드 또는 발광 전기화학 전지에서와 같이), 방사 에너지에 응답하여 인가된 바이어스 전압에 의해 또는 바이어스 전압 없이 신호를 발생시키는 재료의 층(광검출기에서와 같이)일 수 있다. 일 실시양태에서, 전기활성 재료는 유기 전계발광 ("EL": electroluminescent) 재료이다. 소분자 유기 형광 화합물, 형광 및 인광 금속 착물, 공액 중합체 및 그의 혼합물을 포함하나 이에 한정되지 않는 임의의 EL 재료를 소자에 사용할 수 있다. 형광 화합물의 예는, 크리센, 피렌, 페릴렌, 루브렌, 쿠마린, 안트라센, 티아다리아졸, 그의 유도체, 및 그의 혼합물을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 금속 착물의 예에는 금속 킬레이트(metal chelated) 옥시노이드 화합물, 예를 들어 트리스(8-하이드록시퀴놀레이토)알루미늄 (Alq3); 고리금속(cyclometalated) 이리듐 및 백금 전계발광 화합물, 예를 들어, 페트로브(Petrov) 등의 미국 특허 제6,670,645호 및 국제특허 공개 WO 03/063555호 및 WO 2004/016710호에 개시된 바와 같은, 페닐 피리딘, 페닐퀴놀린, 또는 페닐피리미딘 리간드와의 이리듐의 착물, 및 예를 들어, 국제특허 공개 WO 03/008424호, WO 03/091688호, 및 WO 03/040257호에 기재된 유기금속 착물, 및 이들의 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 일부 경우에, 소분자 형광 또는 유기금속 재료는 가공 및/또는 전자 특성을 개선하기 위하여 호스트 재료와 함께 도판트로서 침착된다. 공액 중합체의 예에는 폴리(페닐렌비닐렌), 폴리플루오렌, 폴리(스피로바이폴루오렌), 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌), 그 공중합체, 및 그 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0237]

임의적인 전자 수송 층(150)은 전자 주입/수송 둘 모두를 용이하게 하도록 기능할 수 있고, 또한 층 계면에서의 켄칭(quenching) 반응을 방지하기 위한 제한 층으로서 역할할 수 있다. 더욱 구체적으로, 층(150)은 전자 이동성을 증대시키며, 층(140 및 160)들이 달리 직접 접촉하는 경우에 켄칭 반응의 가능성을 감소시킬 수 있다. 임의적인 전자 수송 층(150)에서 사용될 수 있는 전자 수송 재료의 예에는 금속 킬레이트 옥시노이드 화합물, 예를 들어 금속 킬레이트 유도체, 예컨대 트리스(8-하이드록시퀴놀레이토)알루미늄 (AlQ), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(p-페닐페놀라토)알루미늄 (BA1Q), 테트라키스-(8-하이드록시퀴놀레이토)하프늄 (HfQ) 및 테트라키스-(8-하이드록시퀴놀레이토) 지르코늄 (ZrQ); 아졸 화합물, 예를 들어, 2-(4-바이페닐릴)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사다리아졸 (PBD), 3-(4-바이페닐릴)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸 (TAZ) 및 1,3,5-트라이(페닐-2-벤즈이미다졸)벤젠 (TPBI); 퀴녹살린 유도체, 예를 들어 2,3-비스(4-플루오로페닐)퀴녹살린; 페난트롤린, 예를 들어, 4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린 (DPA) 및 2,9-다이메틸-4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린 (DDPA); 및 이들의 혼합물이 포함된다. 일부 실시양태에서, 전자 수송 층은 n-도판트를 추가로 포함한다. n-

도판트의 예는 Cs 또는 다른 알칼리 금속을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

- [0238] 캐소드 층(160)은 전자 또는 음전하 캐리어를 주입하는 데 있어서 특히 효율적인 전극이다. 캐소드 층(160)은 제1 전기 접촉 층(이 경우에, 애노드 층(110))보다 더 낮은 일 함수를 갖는 임의의 금속 또는 비금속일 수 있다. 캐소드(160)는 전자 또는 음전하 캐리어를 주입하는 데 있어서 특히 효율적인 전극이다. 캐소드는 애노드보다 낮은 일 함수를 갖는 임의의 금속 또는 비금속일 수 있다. 캐소드를 위한 재료는 1족의 알칼리 금속(예를 들어, Li, Cs), 2족(알칼리 토류) 금속, 12족 금속(희토류 원소 및 란타늄 및 악티늄족 원소 포함)으로부터 선택될 수 있다. 알루미늄, 인듐, 칼슘, 바륨, 사마륨 및 마그네슘과 같은 재료와 더불어 그의 조합을 사용할 수 있다. 작동 전압을 낮추기 위해서, Li-포함 유기금속 화합물, LiF, Li₂O, Cs-포함 유기금속 화합물, CsF, Cs₂O, 및 Cs₂CO₃가 또한 유기 층과 캐소드 층 사이에 침착될 수 있다. 이러한 층은 전자 주입 층으로 지칭할 수 있다.
- [0239] 캐소드 층(160)은 보통은 화학 또는 물리 증착 공정에 의해 형성된다. 일부 실시양태에서는, 애노드 층 (110)에 관련하여 앞서 논의된 바와 같이 캐소드 층이 패터닝될 것이다.
- [0240] 소자 내의 다른 층은, 이러한 층에 의해 제공될 기능을 고려하여 이러한 층에 유용한 것으로 공지된 임의의 재료로 제조될 수 있다.
- [0241] 일부 실시양태에서, 바람직하지 않은 성분, 예컨대 물 및 산소가 소자(100) 내로 도입되는 것을 방지하기 위해서, 캡슐화(encapsulation) 층 (도시되지 않음)이 접촉 층(160) 위에 침착된다. 이러한 성분은 유기 층(140)에 해로운 효과를 가질 수 있다. 일 실시양태에서는 캡슐화 층은 배리어 층 또는 필름이다. 일 실시양태에서는 캡슐화 층은 유리 덮개이다.
- [0242] 도시하지는 않았지만, 소자(100)는 부가적인 층을 포함할 수 있는 것으로 해석된다. 당업계에 공지되거나 달리 공지된 다른 층이 사용될 수 있다. 또한, 앞서 기술한 층들 중 임의의 것이 2개 이상의 서브층을 포함하거나 적층 구조를 형성할 수 있다. 대안적으로, 애노드 층(110), 정공 주입 층(120), 정공 수송 층(130), 전자 수송 층(150), 캐소드 층(160), 및 다른 층들 중 일부 또는 전부를 처리, 특히 표면 처리하여 소자의 전하 캐리어 수송 효율 또는 다른 물리적 특성을 증가시킬 수 있다. 각각의 성분 층을 위한 재료의 선정은, 소자 작동 수명의 고려, 제작 시간 및 복잡성 인자 및 당업자가 인식하는 기타 고려 사항과, 높은 소자 효율을 소자에 제공하는 목표의 균형에 의해 바람직하게 결정된다. 최적 성분, 성분 구성 및 조성상의 정체성(compositional identity)의 결정은 당업자에게 일상적인 것으로 인정될 것이다.
- [0243] 일 실시양태에서, 상이한 층들은 하기 범위의 두께를 갖는다: 애노드(110)는 500 내지 5000 Å이고, 일 실시양태에서는 1000 내지 2000 Å이고; 정공 주입 층(120)은 50 내지 2000 Å이고, 일 실시양태에서는 200 내지 1000 Å이고; 임의적인 정공 수송 층(130)은 50 내지 2000 Å이고, 일 실시양태에서는 100 내지 1000 Å이고; 전자활성 층(140)은 10 내지 2000 Å이고, 일 실시양태에서는 100 내지 1000 Å이고; 임의적인 전자 수송 층(150)은 50 내지 2000 Å이고, 일 실시양태에서는 100 내지 1000 Å이고; 캐소드(160)는 200 내지 10000 Å이고, 일 실시양태에서는 300 내지 5000 Å이다. 소자 내의 전자-정공 재조합 구역(electron-hole recombination zone)의 위치, 즉 소자의 발광 스펙트럼은 각 층의 상대적인 두께에 의해 영향을 받을 수 있다. 따라서 전자-정공 재결합 구역이 발광 층 내에 존재하도록 전자-수송 층의 두께를 선정해야 한다. 층 두께의 목적하는 비율은 사용되는 재료의 정확한 성질에 따라 달라질 것이다.
- [0244] 작동 시, 적절한 전력 공급장치 (도시되지 않음)로부터의 전압이 소자(100)에 인가된다. 따라서, 전류는 소자(100)의 층으로 통과한다. 전자는 광자를 방출하는 유기 중합체 층으로 도입된다. 능동 매트릭스 OLED 디스플레이라고 지칭되는 일부 OLED에서는, 광활성 유기 필름의 개별적인 침착이 전류의 통과에 의해 독립적으로 여기되어 개별적인 화소의 발광을 유발할 수 있다. 수동 매트릭스 OLED 디스플레이라고 지칭되는 일부 OLED에서는, 광활성 유기 필름의 침착이 전기 접촉 층의 행 및 열에 의해 여기될 수 있다.
- [0245] 본 명세서에서 기술되는 것과 유사하거나 균등한 방법 및 재료가 본 발명의 실시 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료는 하기에 기술된다. 본 명세서에 언급되는 모든 간행물, 특허 출원, 특허 및 기타 참고 문헌은 원용에 의해 그 전체 내용이 포함된다. 상충되는 경우에는, 정의를 비롯하여 본 명세서가 좌우할 것이다. 또한 재료, 방법, 및 실시예는 단지 예시적인 것이며 한정하고자 하는 것은 아니다.
- [0246] 명확함을 위해 별개의 실시양태들로 상기 및 하기에 기재된 본 발명의 특정 특징부들이 조합되어 단일 실시양태로 또한 제공될 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 역으로, 간략함을 위해 단일 실시예와 관련하여 설명된 본

발명의 다양한 특징부들은 별개로 또는 임의의 하위 조합으로 또한 제공될 수 있다. 아울러, 범위로 기재된 값의 참조는 그 범위 내의 각각의 모든 값을 포함한다.

[0247] 실시예

[0248] 전기 저항 측정 및 전기 전도도 계산의 일반적인 절차:

[0249] 슬라이드의 2/3 면적을 덮도록 각각의 분산물 샘플 1 방울을 $7.6 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$ ($3" \times 1"$) 현미경 슬라이드 상에 뿔었다. 과량의 액체를 슬라이드 한 모서리로 기울여서 티슈로 흡수시켰다. 매끄럽고 균일한 액체 층이 완성되면, 실온에서의 초기 건조를 위해서 슬라이드를 평탄한 표면에 놓았다. 이어서, 슬라이드를 160°C 에서 설정된 핫 플레이트에 10분 동안 놓았다. 전체 작업은 공기 중에서 수행하였다. 필름을 포함하는 슬라이드를 핫 플레이트로부터 제거하고, 면도날을 사용하여 필름을 긴 스트립으로 잘라내었다. 스트립의 폭 범위는 0.2 cm 내지 0.7 cm 이었고, 길이는 약 3 cm 이었다. 이어서, 은 페이스트를 스트립의 길이에 대해 수직으로 페인팅하여 4개의 전극을 형성하였다. 키에틀레이 모델(Keithley model) 225 전류 공급원에 의해서 공급되는 주지된 전류를 다른 2개의 평행한 전극에 인가할 경우 전압을 측정하기 위해서 2개의 평행한 내부 전극을 약 0.3 cm 내지 0.5 cm 이격시키고, 키에틀레이 모델 616 전위계에 연결하였다. 실온에서 얻은 일련의 대응하는 전류/전압 데이터를 기록하여 옴(Ohm)의 법칙을 따르는지 확인하였다. 실시예 및 비교예의 모든 샘플은 옴의 법칙을 따랐고, 이는 대응하는 전류/전압 데이터에 대해서 다소 동일한 저항을 제공하였다. 측정을 수행하고, 프로파일로미터(Profilometer)를 사용하여 2개의 내부 전극의 영역의 두께를 측정하였다. 2개의 내부 전극의 저항, 두께, 이격 거리, 및 필름 스트립의 폭을 알고 있으므로, 이어서 전기 전도도를 계산한다. 전도도 단위는 S/cm (센티미터 당 지멘스)로 표현한다.

[0250] 일 함수 측정을 위한 일반적인 절차:

[0251] 비교예 및 실시예에 기재된 각각의 샘플을 스핀-코팅하기 전에, $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ ITO를 먼저 물 및 이소프로판올로 세정하고, 이어서 5분 동안 UV-오존처리(ozne)하였다. 각각의 분산물 샘플 3방울을 각각의 ITO 기판에 적용한 후, 스핀 코팅기 상에서 4,000 rpm 으로 08초 동안 처리하고, 1분 동안 그 속도에서 유지시켰다. 이어서, 코팅된 샘플을 공기 중 140°C 에서 7분 동안 베이킹하였다. 샘플을 공기 중에서 냉각시킨 후, 저-강도 X-선 광전자 방출 분광법(LIXPS)용 챔버에 하나씩 적재하였다. 샘플을 (공기 중) 층류 후드 내의 티타늄 샘플 걸이 상에 놓았다. 샘플 걸이 및 (코너 상의) 샘플의 표면을 프로빙(probing)하는 옴미터에 의해서 전기적 접촉을 확인하였다. 이어서, 로드락(loadlock)에서, 샘플 및 걸이를 대기압에서 UHV로 펌핑하였다. 샘플을 대략 $2.67 \times 10^{-9} \text{ Pa}$ (2×10^{-11} 토르(Torr))의 기저 압력을 갖고, 대략 1.33×10^{-8} 내지 $2.67 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ (1×10^{-10} 내지 2×10^{-10} 토르)의 작동 압력을 갖는 분석 챔버로 옮겼다.

[0252] 본 출원에 존재하는 LIXPS 실험은, 3 W (최대 출력 전력 200 W)에서, XR50 X-선 광원을 사용하는 시판되는 통합 초고진공 표면 분석 시스템(ultrahigh vacuum surface analysis system) (독일 베를린에 소재하는 셉스(SEPCS))에서 Mg 애노드 (Mg K α , 1253.6 eV, 건(gun) 대 샘플 거리 약 6 cm)를 사용하여 수행하였다.

[0253] 접촉각 측정을 위한 일반적인 절차:

[0254] 슬라이드 표면의 2/3를 덮도록 실시예들에서 제조된 각각의 조성물 액체 몇방울을 $7.6 \times 5.1 \text{ cm}$ ($3" \times 2"$) 현미경 슬라이드에 놓았다. 액체를 공기 중에서 건조하여 매끄러운 필름을 형성하고, 이어서 공기 중 120° 에서 10분 동안 베이킹하였다. 이어서, p-자일렌 또는 아니솔 1 방울을 필름에 떨어뜨렸다. 소프트웨어 프로그램을 사용하여 접촉각을 측정하기 위해서, 액체와 필름 표면 간의 접촉을 디스플레이 스크린 상에 캡처하였다.

[0255] 나노입자 크기 측정을 위한 일반적인 절차:

[0256] 액체 중에 분산된 나노입자를, 동적 광 산란 기술(dynamic light scattering technique)을 기초로 하는 마이크로트랙 나노트랙(Microtrac Nanotrak)을 사용하여 다양한 농도에서 측정하였다. 입자 크기를 부피%의 누적 분포로 요약하였다.

[0257] 비교예 A

[0258] 본 비교예는 비-플루오르화 중합체 산으로 도핑되고 퍼플루오르화된 산 중합체와 블렌딩된 전도성 중합체의 제조 및 특성을 예시한다.

[0259] 베이트론-P® AI4083는 하.체. 스타크 게엠베하 (독일 레버쿠손 소재)로부터의 PEDOT-PSSA의 수성 분산물이다.

PEDOT/PSSA는 폴리 (스티렌설포산)인 비플루오르화 중합체 산으로 도핑된 폴리 (3,4-에틸렌-다이옥시티오펜)의 약어이다. 제품 브로셔에 따르면, 베이트론-P[®]의 PEDOT 대 PSSA의 중량비는 1:6이다. 일 함수는 5.33 eV로 측정되었다. 박막 필름의 전기 전도도는 실온에서 1.7×10^{-4} S/cm 및 7.9×10^{-4} S/cm로 측정되었다.

[0260] p-(TFE-PSEPVE)로 지칭되는 HFAP는 테트라플루오로에틸렌 (TFE)과 퍼플루오로-3,6-다이옥사-4-메틸-7-옥텐설포산 (PSEPVE)의 공중합체이었다. 블렌딩에 사용되는 p-(TFE-PSEPVE)는 산 당량 (EW)이 1000인 수성 콜로이드 분산물이었다. EW는 설포산 기 하나 당 중합체의 중량 (g)을 의미한다. 온도가 대략 270°C인 것을 제외하고는, 미국 특허 제6,150,426호의 실시예 1, 파트 2의 절차와 유사한 절차를 사용하여 물 중 p-(TFE-PSEPVE)의 25 % (w/w) 분산물을 제조하였다. 분산물을 물로 희석하여 추가 사용을 위한 10.93 % (w/w) 분산물을 형성하였다.

[0261] p-(TFE-PSEPVE) 1.5099 g을 AI4083 10.0085 g에 천천히 첨가하였다. 생성된 분산물은 고체를 2.86% 포함하였고, p-(TFE-PSEPVE) 중합체와 PSSA 간의 산 당량 비가 0.22이었다. 본원에서 사용될 경우 "당량 비"는 PSSA의 산 당량 수에 대한 p-(TFE-PSEPVE) 중합체의 산 당량 수의 비를 의미하고자 한다. PEDOT-PSSA/p-(TFE-PSEPVE) 분산물 몇 방울로 박막 필름을 제조하였다. 일 함수는 5.94 eV로 측정되었고, 이는 정공 주입 층으로서 OLED 응용분야에 효과적이며, 높은 값이다. 그러나, 접촉각은 p-자일렌에 대해 48.5° 이었다. 이러한 접촉 각은 매우 큰 것이며, 이는 표면이 유기 용매에 대해 습윤성이 아니라는 것을 의미한다.

[0262] 실시예 1

[0263] 본 실시예는 비-플루오르화 중합체 산, 고도로-플루오르화된 산 중합체, 및 전기 절연성 산화물 나노입자로 도핑된 전도성 중합체의 수성 분산물의 특성을 예시한다.

[0264] 비교예 A에서 제조된 PEDOT-PSSA/TFE-PSEPVE 공중합체 분산물 2.4928 g을 에틸렌 글리콜 중의 21.2% (w/w) 실리카 0.3840 g과 함께 첨가하였다. 에틸렌 글리콜 중의 실리카는 미국 텍사스주 휴스턴에 소재한 니싼 케미컬 컴퍼니에서 EG-ST로 시판된다. PEDOT-PSSA/TFE-PSEPVE 공중합체/실리카 분산물은 전체 고체를 5.31 중량% 포함하였으며, 여기서 2.83 %는 실리카이고 나머지 2.48 %는 PEDOT-PSSA/p-(TFE-PSEPVE)이다. 전체 고체에 대한 실리카의 중량%는 53.3 %이다. EG-ST로부터 존재하는 에틸렌 글리콜은 분산물의 총 중량을 기준으로 10.5 중량%이다.

[0265] PEDOT-PSSA/p-(TFE-PSEPVE)/실리카 분산물 몇 방울로 박막 필름을 만들었고, 일 함수는 5.72 eV로 측정되었고, 이는 비교예 A에서의 재료에 비교할 경우, 실리카로 인해서 0.24 eV 만이 낮아진 것이었고, 정공 주입 층으로서의 OLED 응용분야를 위해서 여전히 매우 높다. 더욱이, p-자일렌에 대한 접촉각은 p-자일렌에 대해서 48.5° 에서 29° 로 작아졌다. 접촉각의 감소는 상당하였고, 이는 필름 표면이 유기 용매에 대해 매우 습윤성이라는 것을 의미한다.

[0266] 에틸렌 글리콜 중의 실리카 분산물은 50 부피%의 누적 분포에서 입자 크기가 약 3.9 나노미터이다. 입자 크기는 매우 작으며, 이는 PEDOT-PSSA/p-(TFE-PSEPVE) 필름 표면이 습윤성이 되도록 하는데 효과적이다.

[0267] 표 1은 3가지 농도에서 에틸렌 글리콜 중의 실리카 분산물의 입자 크기를 나타낸다. 이것은 50 부피%의 누적 분포에서 입자 크기가 약 3.9 나노미터 (nm)이다.

표 1

입자 크기 분포						
샘플 ID	가동 #	5 %	16 %	50 %	84 %	95 %
EG-ST (21.2 % 실리카)	가동 1	3.310	3.500	4.000	4.650	5.150
	가동 2	3.300	3.470	3.920	4.460	4.860
	가동 3	3.270	3.410	3.770	4.210	4.430
	평균	3.293	3.460	3.897	4.440	4.813
EG-ST (10.6 % 실리카)	가동 1	3.270	3.410	3.790	4.260	4.530
	가동 2	3.260	3.390	3.720	4.140	4.360
	가동 3	3.260	3.380	3.700	4.120	4.340
	평균	3.263	3.393	3.737	4.173	4.410
EG-ST (5.3 % 실리카)	가동 1	3.270	3.410	3.780	4.270	4.560
	가동 2	3.270	3.420	3.800	4.280	4.590
	가동 3	3.270	3.410	3.780	4.260	4.550
	평균	3.270	3.413	3.787	4.270	4.567

[0268]

[0269]

비교예 B

[0270]

본 비교예는 고도로-플루오르화된 산 중합체와 블렌딩된 비-플루오르화 중합체 산으로 도핑된 전도성 중합체의 수성 분산물의 특성을 예시하며, 여기서 HFAP는 비교예 A에서보다 높은 농도로 존재한다.

[0271]

본 비교예에서, PEDOT/PSSA 및 p-(TFE-PSEPVE)를 사용하였다. p-(TFE-PSEPVE) 2.7817 g을 베이트론-P® AI4083 10.0137 g에 천천히 첨가하였다. 생성된 분산물은 고체를 3.66 %(w/w) 포함하였으며, 여기서 p-(TFE-PSEPVE) 중합체와 PSSA 간의 산 당량 비는 0.4이다. PEDOT-PSSA/ p-(TFE-PSEPVE) 분산물 몇 방울로 박막 필름을 제조하였고, 일 함수는 6.07 eV로 측정되었으며, 이는 정공 주입 층으로서 OLED 응용분야에 효과적이며, 매우 높은 값이다. 그러나, p-자일렌에 대한 접촉각은 48.5° 이었고, 아니솔에 대한 접촉각은 55.8° 이었다. 이러한 접촉각은 매우 높은 값이며, 필름 표면이 유기 용매에 대해 습윤성이 아니다.

[0272]

실시예 2

[0273]

본 실시예는 비-플루오르화 중합체 산, 고도로-플루오르화된 산 중합체, 및 전기 절연성 산화물 나노입자로 도핑된 전도성 중합체의 수성 분산물의 특성을 예시한다.

[0274]

비교예 2에서 제조된 PEDOT-PSSA/TFE-PSEPVE 공중합체 분산물 3.9980 g을 에틸렌 글리콜 중의 21.2 % (w/w) 실리카 1.3784 g과 함께 첨가하였다. PEDOT-PSSA/TFE-PSEPVE 공중합체/실리카 분산물은 전체 고체를 8.16 중량% 포함하였으며, 여기서 5.43 %는 실리카이고 나머지 2.73%는 PEDOT-PSSA/p(TFE-PSEPVE)이다. 전체 고체에 대한 실리카의 중량%는 66.5 %이다. EG-ST로부터 존재하는 에틸렌 글리콜은 분산물의 총 중량을 기준으로 20.2 중량%이다.

[0275]

PEDOT-PSSA/p-(TFE-PSEPVE)/실리카 분산물 몇 방울로 박막 필름을 제조하였고, 일 함수는 5.81 eV로 측정되었고, 이는 실리카로 인해서 0.26 eV 만이 낮아진 것이었지만, 정공 주입 층으로서의 OLED 응용분야를 위해서 여전히 매우 높다. 실리카 함유 분산물로부터의 박막 필름 주형(cast)의 전기 전도도는 실온에서 1.7×10^{-4} S/cm, 및 9.3×10^{-5} S/cm인 것으로 측정되었다. 전도도는 베이트론-P® AI4083의 전도도와 유사하다. 이러한 데이터는 실리카 및 에틸렌 글리콜의 첨가가 전기 전도도에 영향을 미치지 않는다는 것을 나타낸다.

[0276]

더욱이, p-자일렌 및 아니솔에 대한 접촉각은 각각 48.5° 에서 30.3° 로, 55.8° 에서 48.1° 로 작아졌다. 접촉각의 감소는 상당하였고, 이는 필름 표면이 유기 용매에 대해 매우 습윤성이라는 것을 의미한다.

[0277]

모든 실시예의 요약은 하기 표 2에 기재한다.

표 2

특성의 요약

실시예	산 당량 비	실리카 중량%	Wf eV	CA p- 자일렌	CA 아니솔
비교예 A	0.22	없음	5.94	48.5	
실시예 1	0.22	53.3	5.72	29	
비교예 B	0.4	없음	6.07	48.5	55.8
실시예 2	0.4	66.5	5.81	30.3	48.1

실리카 중량%는 전체 고체를 기준으로 하며; 산 당량 비는 PSSA에 대한 p-(TFE-PSEPVE)의 산 당량 비이며; Wf는 일 함수이며; CA는 접촉각(도)이다.

[0278]

[0279]

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

[0280]

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

[0281]

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

[0282]

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

[0283]

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

도면

도면1

