(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
H01B 1/12

(11) 공개번호 10-2004-0030507
(43) 공개일자 2004년04월09일

(21) 출원번호 10-2003-7010788
(22) 출원일자 2003년08월16일
번역문 제출일자 2003년08월16일
(86) 국제출원번호 PCT/US2002/004679
(87) 국제공개번호 WO 2002/67273
(86) 국제출원출원일자 2002년02월15일
(87) 국제공개일자 2002년08월29일

(30) 우선권주장 60/269,606 2001년02월16일 미국(US)
60/298,174 2001년06월13일 미국(US)
09/999,171 2001년11월30일 미국(US)

(71) 출원인 엘콘 주식회사
미국, 메사추세스 켐스포드 턴파이크 로드 200

(72) 발명자 피터슈럴
미합중국메사추세스주웨스트우드게이스트릿779,02090

로스헤이그하이해트
미합중국메사추세스주웨스트포드칼리스타테라스3,01886

마이클빈시그어라
미합중국뉴햄프셔주함톤라파이에테로드427,03842

재류
미합중국메사추세스주로웰#306보우든스트릿142,USA

김클렌딩
미합중국메사추세스주웨이크필드오르시니드라이브15,10880

(74) 대리인 박경훈
이선우

심사청구 : 없음

(54) 용매 교환법에 의해 생성된 조성물 및 이것의 용도

요약

본 발명은 물 및 치환되거나 치환되지 않은 티오펜을 포함하는 혼합물 중의 용매를 교환하는 방법에 의해 형성된 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 조성물을 제조하는 방법 및 사용하는 방법을 기술한다.

대표도

도 1

색인어

용매교환

명세서

기술분야

본 발명은 일반적으로 용매 교환 방법에 의해 생성된 조성물에 관한 것이다. 일반적으로, 상기 방법은 티오펜 혼합물 중의 물을 1종 이상의 다른 용매로 대체한다. 바람직한 티오펜 혼합물은 수포화된 (water saturated) Baytron ™ 포물레이션이다. 본 발명은 또한 유기 용매 기재 중합 코팅제를 포함하는 유용한 물품 뿐만 아니라 이를 제조하고 사용하는 방법을 제공한다.

배경기술

광범한 전자 및 광학 물품의 성능이 전도성 분자를 포함함으로써 향상될 수 있다는 인식이 증가하고 있다. 이러한 물품의 예에는 정전기 방지 코팅제, 필름 뿐만 아니라 다양한 전자 구현물품 (implementations)이 포함된다 (참고문헌: *Handbook on Conducting Polymers* , Skotheim, T.J.ed., Dekker, New York, 1986).

많은 타입의 전도성 유기 분자가 보고되었다. 예를 들어, 미국 특허 제 6,172,591호; 제 4,237,441호; 및 제 5,378,407호에는 카본 블랙 또는 금속성 전도성 충전재를 포함하는 유기 중합체가 기재되어 있다.

본질적으로 전도성인 유기 중합체가 상당한 관심을 끌고 있다. 일반적으로, 이러한 중합체는 전자적 전하를 저장하고 전달하기 위해 전자를 옮기는 (또는 옮기기에 적당할 수 있는) sp^2 혼성화된 탄소 원자를 포함한다. 일부 중합체는 이들의 전통적인 실리콘-기재 및 금속성 전도체에 가까운 전도성을 갖는다고 생각된다. 이러한 특징 및 다른 성능상 특징은 이러한 전도성 중합체가 폭넓게 적용되기에 바람직하도록 만든다 (참고문헌: Burroughes, J.H. et al., 1986, *Nature* 335:137; Sirringhaus, H. et al., 2000, *Science* , 290, 2123; Sirringhaus, H. et al., 1999, *Nature* 401:2; 본원에 참조로 인용함)

다른 전도성 중합체가 보고되었다. 이들 중합체에는 치환되거나 치환되지 않은 많은 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리아세틸렌 및 폴리티오펜 화합물이 포함된다 (참고문헌: EP-A 302 304; EP-A 440 957; DE OS 4 211 459; 미국 특허 제 6,083,635호 및 제 6,084,040호; 및 Burroughes, J.H.의 문헌, 상기함).

많은 전도성 중합체들이 정전기 또는 정전기 방지 코팅을 제공하기 위해 유리, 플라스틱, 목재 및 섬유로부터 제조된 것들과 같은 광범한 합성 또는 천연 물품을 코팅하기 위해 사용될 수 있다고 공지되었다. 전형적인 코팅제는 공지된 코팅 및 인쇄 공정에 사용되는 스프레이, 분말 등으로서 적용될 수 있다.

그러나 많은 선행 기술의 전도성 중합체가 의도된 적용분야 전부에 유용한 것은 아니다.

예를 들어, 이러한 많은 중합체들은 많은 적용분야를 위해 충분히 전도성이 아니거나 투명하지않다. 특히, 많은 것들은 허용될 수 없는 전도성, 낮은 안정성 및 곤란한 공정 요건 상태에 있다. 그 밖의 단점들이 보고되었다 (참고문헌: 미국 특허 제 6,084,040호 및 제 6,083,635호)

종래의 몇몇 전도성 중합체를 향상시키려는 시도가 있었다.

예를 들어, 특정한 3,4-폴리에틸렌 디옥시티오펜 (Baytron ™ P로서 시판됨)은 우수한 전도성, 투명도, 안정성, 가수분해 내성 및 가공 특징을 제공하는 것으로 보고되었다 [참고문헌: Bayer AG product literature (Edition 10/97; Order No. Al 5593) Inorganics Business Group D-51368, Leverkusen, Germany].

더욱 특이적인 Baytron ™ 제형은 특이적인 적용분야에 사용되는 것으로 보고되었다. 실례가 되는 제형 (P 타입)에는 CPUD2, CPP103T, CPP105T, CPP116.6, CPP134.18, CP135, CPP 4531 I, CPP 4531 E3 및 CPG 130.6이 포함된다. Baytron ™ M은 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)의 단량체로 보고되었고 유기 전도성 중합체의 제조시에 유용한 것으로 보고되었다. Baytron ™ 제형을 사용하는 것에 관한 추가 정보는 바이엘 코포레이션 (Bayer Corporation, 100 Bayer Rd. Pittsburgh, PA 15205-9741)으로부터 입수할 수 있다. 또한 바이엘 코포레이션 웹사이트 (bayerus.com)를 참조할 수 있으며 이의 내용을 참조로 인용하였다.

불행하게도, 많은 선행 기술의 모노- 및 폴리티오펜 제형을 사용하는 것은 문제가 있었다.

예를 들어, 많은 중요한 Baytron ™ 제형은 상당한 양의 물 용매와 함께 제공 된다. 특히, 많은 Baytron ™ P 제형은 전도성 중합체의 수포화된 콜로이드 분산액으로서 이용가능하다. 전형적으로, 폴리스티렌 설폰산 (PSS)과 같은 적합한 반대이온이 상기 분산액에 첨가된다. 전부는 아닐지라도 많은 Baytron ™ 제형은 물 용매를 선택된 1종 이상의 다른 용매로 교환하기 위한 수단이 존재하는 경우 더욱 유용할 것이라는 인식이 증가하고 있다.

이러한 용매 교환 방법을 개발하려는 제한된 시도가 있었다. 이들 시도 중 거의 전부는 전통적인 액체 분별 및 증류법에 의존해 왔다. 이러한 접근법은 효과적이고 재현성있는 방법으로 물을 다른 용매로 교환할 수 없었다.

가요성 전자 디바이스 '필기' 또는 '인쇄'가 최근 주목되고 있다. 이러한 기술의 한 예는 수성이면서 전도성인 티오펜 조제물을 잉크-젯 프린터를 사용하여 분산시키는 것과 관련있다. 전형적으로, 폴리스티렌 설폰산으로 도핑된 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) (PEDOT/PSS)이 사용된다 (참고문헌: Dagni, R., *Chemistry and Engineering* , January 1, 2001, pp. 26-27; 본원에 참조로 인용함).

그러나, 이러한 필기 또는 인쇄 과정은 물을 더욱 유용한 교환 용매로 교체하는 것과 같은 효과적이고 재현성있는 수단을 필요로 하였다.

발광 다이오드 (LED) 및 광기전력 전지와 같은 많은 전자-광학 디바이스는 전극 재료로서 전기적으로 전도성이고 광학적으로 투명한 필름/코팅제를 필요로 한다고 공지되었다. 현재, 전자-광학 디바이스에서 투명한 전극은 인듐 도핑된 산화주석 (ITO) 코팅된 유리 기판으로 만들어진다.

그러나, 대부분의 종래의 ITO 층들은 단점을 가지고 있다.

예를 들어, ITO와 관련된 대부분의 선행 기술의 제조 공정은 실행하기가 번거롭고 고가이다. 한가지 예는 제어된 가스 분위기에서 진공 증착을 수행할 필요가 있다는 것이다. 또한, 대부분의 선행 기술의 ITO 필름은 부서지기 쉬워서, 제조하고 다루기가 어려우며, 특히 넓은 면적의 기판 또는 가요성 기판상의 필름 포맷에 사용되는 경우 그러하다 [참고문헌: Y. Cao, et al. in *Conjugated Polymeric Materials: Opportunities in Electronics, Optoelectronics and Molecular Electronics* , NATO Advanced Study Institute, Series E: Applied Sciences, J. L. Bredas and R. R. Chance, Eds., Vol. 82, Kluwer Academic, Holland (1990); US Pat. No. 5,618,469; EPO Patent 686,662].

특정 전도성 중합체 및 코팅제는 일부 유기 발광 다이오드 (OLED) 적용을 위해 적격일 수 있다고 생각된다. OLED는 두 전극 사이에 증착된 유기 분자 또는 중합체를 끼우는 것에 기초한 디스플레이 조성물이다. 발광 (light emission or luminescence)은 전극과 결합된 하전된 캐리어가 재결합하고 빛을 방출할 때 일어난다 (참고문헌: 미국 특허 제 5,904,961호).

더욱 상세하게는, 전형적인 OLED는 금속성 음극, 전극 수송층 (ETL), 유기 방출기, HIL, ITO 양극 및 유리 기판을 포함한다. 빛 출력은 유리 기판을 통과한다.

전기적으로 전도성이고 광학적으로 투명한 코팅제들은 폴리아닐린 (PANI) (참고문헌: 미국 특허 제 5618469호) 및 PEDOT/PSS 중합체 분산액 (참고문헌: 유럽 특허 제 686662호)으로 제조된다.

그러나, 많은 선행 기술의 코팅제들은 특히 OLED 적용과 관련된 단점들을 가진 것으로 인정되고 있다.

일례로서, 많은 코팅제들은 실제 전자-광학 디바이스를 제작하는데 있어서 제한을 갖는다. 특히, 많은 PANI 시스템이 불안정하다는 것은 널리 공지되어 있다. 성능은 시간이 지날수록 저하된다. PEDOT:PSS-기재 디바이스의 성능이 안정하다고 일부 이해되고 있기는 하지만, 많은 선행 기술의 PEDOT/PSS 중합체는 수성에 기초한다. ITO 코팅된 기판위에 PEDOT:PSS 코팅제를 제작하는 것은 번거로운 제조 공정을 필요로 한다. 또한, PEDOT:PSS 시스템의 친수성은 방습 배리어를 통해서 조차 수분을 끌어당긴다. 이러한 특징은 사용 도중 미숙한 실패를 포함하는 몇몇 단점을 갖는다.

제조 및 사용하기 쉬운 코팅제 및 관련 조성물이 바람직할 것이다. 특히 용매-교환된 PEDOT:PSS 조성물 뿐만 아니라 저항력이 낮고 OLED를 사용하기에 적합한 코팅제 및 관련 조성물을 제조하고 사용하는 방법이 바람직할 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 티오펜 혼합물 중의 물을 대체시키기 위한 용매 교환 방법에 관한 것이다. 본 발명의 바람직한 방법은 물의 일부 또는 전부를 1종 이상의 다른 용매로 대체한다. 바람직하게는, 티오펜 혼합물은 Baytron ™ 제형이다. 또한 상기 방법에 의해 생성된 조성물 뿐만 아니라 이러한 조성물로 구성되거나 이를 포함하는 유용한 물품을 제공한다. 본

발명은 소비재 및 전자적 필기 기술에 사용하기 위한 변환된 (용매 교환된) Baytron ™ 제형을 제공하는 것을 포함하여 광범한 중요 적용분야를 갖는다.

논의된 바와 같이, 많은 티오펜 혼합물, 특히 배타적이지 않게, Baytron ™ 제형으로 공지된 모노- 및 폴리티오펜 혼합물과 결합된 물을 대체하는 것은 어렵다. 이러한 제형은 종종 콜로이드 또는 수포화된 재료로서 제공된다. 본 발명은 예컨대, 물을 더욱 바람직한 1종 이상의 다른 용매로 대체 (교환)하기 위한 방법을 제공함으로써 이러한 요구를 다룬다. 특히, 본 발명의 방법은 사용자에 의해 제어될 수 있어서 혼합물 중의 물의 일부 또는 전부가 필요한 만큼 교환된다. 또한, 본 발명은 표준 실험실 장비를 사용하여 실시될 수 있으며, 이에 의해 대부분의 구체예에서 비용 효과적인 발명품을 제조할 수 있다. 본 발명의 바람직한 용도는 티오펜 혼합물, 특히 Baytron ™ 제형의 유용성을 지금까지 실시하기 어렵거나 불가능했던 적용분야로 확장시킨다.

또한 본 발명은 제조하고 사용하기 쉬운 조성물, 바람직하게는 중합체 코팅제에 관한 것이다. 전형적으로, 이러한 조성물은 비교적 안정적이고 무독성이거나 독성이 낮은 용매의 사용과 관련있다. 본 발명에 따른 바람직한 조성물은 PEDOT:PSS 조성물이고, 더욱 바람직하게는 OLED를 포함하는 전자-광학 구현물품 범위에 사용하기에 적합한 용매-교환된 PEDOT:PSS 코팅 조성물이다.

본 발명의 조성물은 우수한 전도성, 높은 광학 투명도 및 환경적 안정성을 포함하는 장점들을 제공한다. 특히, 본 발명의 바람직한 조성물은 많은 표준 OLED의 일부인 인듐 도핑된 산화주석 (ITO) 코팅된 유리 기판을 대체하기 위해 사용될 수 있다.

또한 본 발명은 본 발명의 조성물을 제조하고 사용하는 방법을 포함한다. 하나의 구체예에서, 상기 방법은 PEDOT:PSS 조성물을, 저항율을 감소 처리하지 않은 (대조표준) 조성물과 비교하는 경우, 이러한 저항율을 감소시키는 조건으로 처리하는 것과 관련있다. 바람직한 조건은 일반적으로 1회 이상의 건조 처리와 관련있다. 또한 건조 처리와 관련된 하나 이상의 상기 방법의 단계로 상기 조성물을 제조하는 방법을 기술한다. '건조 처리'는 조성물, 바람직하게는 교환된 용매로부터 직접 또는 간접적으로 용매의 유실을 초래하는 하나 이상의 조건에 노출되는 것을 의미한다.

본 발명에 의해 제공된 건조 처리는 실질적인 장점을 제공한다. 특히, 본 발명의 방법에서 이러한 처리 단계의 실시는 용매 유실을 도움으로써 조성물 성능을 향상시키는 직접적이고 비용 효과적인 방법을 제공한다. 바람직한 실시는 본 발명의 전도성 코팅제를 주위 공기로 처리하고/하거나 열처리하여 용매를 제거하는 것을 돕는 것과 관련있고, 이는 저항율과 같은 성능상 특징을 향상시키는데 도움을 준다고 밝혀졌다. 특히, 이러한 건조 처리는 대부분의 제작 공정과 호환성이고 필요에 따라 대규모화될 수 있다. 건조 처리에 대한 더욱 상세한 정보는 하기 실시예 및 논의에서 제공한다.

본 발명은 또한 PEDOT:PSS 조성물을 포함하는 본원에 기술된 1종 이상의 조 성물을 포함하는 전자-광학 구현물품을 특징으로 한다. 이러한 구현물품의 일례는 OLED 및 관련 디바이스이다. 이러한 OLED는 향상된 성능상 특징, 특히 저항력을 가지는 코팅제를 제공하는 동안 다루기 어려운 ITO 구성성분의 사용을 줄이거나 회피한다. 하기 제공되는 바와 같이, 본 발명의 목적은 선행 기술의 ITO 구성성분을 OLED 정공주입층 (HIL)으로서 제공되는 본 발명의 1종 이상의 조성물로 대체시키는 것이다.

따라서, 하나의 일면에서 본 발명은 티오펜 혼합물 중에 존재하는 물을 (완전히 또는 부분적으로) 1종 이상의 다른 용매로 교환하는 방법을 제공한다. 바람직한 혼합물은 1종 이상의 티오펜, 바람직하게는 치환되거나 치환되지 않은 모노- 또는 폴리티오펜, 더욱 바람직하게는 수포화된 Baytron ™ 제형을 포함한다. 하나의 구체예에서, 본 발명은 하기 단계 중 적어도 하나 및 바람직하게는 전부를 포함한다:

a) 물을 증발시키기에 적당한 조건하에서 용기 중의 1종 이상의 용매를 가열하는 단계;

b) 가열된 용매를 티오펜 혼합물 (물과 1종 이상의 치환되거나 치환되지 않은 모노- 또는 폴리티오펜을 포함)과 접촉시키는 단계 (여기서 접촉은 혼합물로부터 일부 이상의 물을 증기로서 제거하기에 충분하도록 수행된다); 및

c) 혼합물로부터 제거된 물을 용매와 교환하는 단계.

본 발명의 바람직한 실시는 본 발명의 일부 구체예에서 실질적으로 동시적인 용매 가열이 바람직할 수도 있지만, 티오펜 혼합물과 접촉하기 전에 용매를 가열하는 것과 관련있다. 바람직한 가열 조건은 혼합물로서 수증기를 생성시키는 조건이다. 이론에 구속됨 없이, 접촉전에 용매를 가열하는 것은 티오펜 혼합물과 교환 용매 사이에 연장된 접촉을 감소시키는데 도움을 준다고 생각된다. 이러한 제한된 접촉은 혼합물로부터 물의 유실을 향상시키고 가열된 용매로의 교환을 증가시키는 것을 포함하는 많은 이점을 가진다. 대조적으로, 선행 기술의 실시는 점진적인 액체 가열 및 근접한 용액 접촉을 특징으로 하는 좀 더 전통적인 증류 절차에 제한되었다. 이러한 절차가 교환 용매와 티오펜 혼합물 사이의 접촉을 최소화시키기 위해 항상 디자인되는 것은 아니다. 이러한 제한된 접촉은 또한 물과 교환 용매 사이의 잠

재적 결합 (공유 및 비공유)을 감소시키거나 회피한다고 생각된다. 이러한 결합은 일부 티오펜 혼합물로부터 물의 양을 감소시키거나 제거하려는 많은 과거의 시도를 방해했다고 생각된다. 하기 논의로부터 더욱 명백해지는 바와 같이, 본 발명의 이러한 특징 및 다른 특징은 지금까지 가능했던 것 보다 더욱 효율적인 용매 교환, 특히 많은 Baytron ™ 제형을 사용하는 용매 교환을 제공한다.

또한 본 발명의 바람직한 실시는 티오펜 혼합물의 접촉 면적과 관련하여 가열된 용매의 접촉 면적을 최대화시키는 것과 관련있다. 이론에 구속됨 없이, 티오펜 혼합물의 접촉 면적에 대해 가열된 용매 접촉 면적을 증가시킴으로써, 교환 용매로부터 혼합물로의 열 전달이 증진될 수 있다. 본 발명의 실시예에서, 비교적 거대한 가열된 용매 접촉 면적은 교환 용매로부터 혼합물로 신속하고 효율적으로 열을 전달하는데 도움을 준다. 본 발명의 이러한 특징은 또한 발명의 목적 즉, 물과 교환 용매 사이의 원치않는 결합의 감소 또는 제거를 달성하는데 도움을 준다.

본 발명은 많은 다른 중요한 장점들을 제공한다.

예를 들어, 다른 일면에서, 본 발명은 1종 이상의 변환된 (용매 교환된) 티오펜 혼합물로 구성되거나 이를 포함하는 매우 유용한 조성물을 제공한다. 바람직한 변환된 티오펜 혼합물은 치환되거나 치환되지 않은 모노- 또는 폴리티오펜, 특히 Baytron ™ 제형으로부터 유래되고, 여기서 물 용매는 1종 이상의 다른 용매로 완전히 또는 부분적으로 대체된다. 본 발명의 구체예에서, 이러한 변환된 티오펜 혼합물은 상응하는 변환되지 않은 (대조표준) 혼합물 보다 더욱 우수한 전기 전도성을 가짐이 밝혀졌다. 특히, 이러한 더욱 우수한 전도성은 많은 Baytron ™ 제형으로 제조된 통상적인 필름 및 코팅제 보다 얇은 필름 및 코팅제로 달성된다. 이론에 구속됨 없이, 본 발명의 바람직한 실시는 더욱 전도성인 중합체 사슬 배향을 제공한다고 생각된다. 본 발명의 이러한 특징 및 다른 특징은 Baytron ™ 제형의 용도를 우수한 전도성 및 최소의 필름 또는 코팅제 두께가 바람직한 다양한 적용분야로 확장하는데 도움을 줄 것이다. 또한 본 발명의 변환된 티오펜 혼합물이 상응하는 변환되지 않은 (대조표준) 혼합물에 비해 공기 및 수분에 대해 향상된 안정적인 특징이 있음이 밝혀졌다.

본 발명의 한가지 방법 또는 방법들의 조합에 의해 가열된 용매의 접촉 면적을 증가시키는 것이 가능함이 이해될 것이다.

예를 들어, 하나의 구체예에서, 용매 교환 방법은 혼합물의 단위 부피 당 가열된 용매의 약 1 단위 부피 이상, 예컨대 가열된 용매의 약 2 단위 부피 이상에 티오펜 혼합물 약 1 단위 부피를 첨가하는 것을 추가로 포함한다. 가열된 용매의 더 큰 부피는 교환 용매로부터 티오펜 혼합물로 열을 효율적으로 이동시키기 위한 비교적 큰 가열된 용매 접촉 면적을 제공한다.

가열된 용매, 티오펜 혼합물 (또는 둘 모두)은 가열된 용매가 혼합물에 비해 상대적으로 넓은 접촉 면적을 갖는 형태로 제공될 수 있다. 일례로서, 상기 방법의 접촉 단계는 유동 스트림, 미스트, 에어로졸; 또는 더 넓은 접촉 면적을 갖는 이들의 조합으로서 용기에 티오펜 혼합물을 첨가하는 것을 포함하도록 적합화될 수 있다.

전형적으로, 배타적이지 않게, 가열된 교환 용매는 용기에 푸울 (pool)로서 제공되며 푸울은 첨가된 혼합물에 대해 상대적으로 더 넓은 접촉 면적을 갖는다. 용기에 혼합물을 첨가하는 것은 예컨대, 반계속적 유동 스트림으로써 또는 가열된 용매의 푸울에 첨가된 혼합물의 적가로써 필요에 따라 계속적 또는 비계속적일 수 있다. 다른 예에서, 본 발명의 접촉 단계는 가열된 용매의 표면을 따라 혼합물을 분산시키는 것을 포함한다. 이러한 분산은 추가로 도움을 주기 위해 계속적이거나 반계속적으로 수행될 수 있으며 티오펜 혼합물에 대해 가열된 교환 용매의 접촉 면적을 최대화시킨다. 본 발명의 본 실시예는 교환 용매, 혼합물 (또는 둘 모두)가 제한된 양으로 이용가능한 경우에 특히 유용하다. 일부 적용의 경우, 가열된 용매의 표면 아래에 혼합물을 첨가하는 것이 바람직할 수도 있다.

본 발명의 방법은 일반적으로 가요성이고 대상 티오펜 혼합물 중의 물의 일부 또는 전부를 1종 이상의 다른 바람직한 용매로 대체시키기 위해 사용될 수 있다. 본 발명의 이러한 특징은 많은 치환되거나 치환되지 않은 모노- 및 폴리티오펜 및 특히 다수의 Baytron ™ 제형의 유용성을 추가로 향상시킨다. 예로써 본 발명은 Baytron ™ M 또는 P 제형중의 미리-결정된 양의 물을 다른 용매의 조합물을 포함하는 1종 이상의 용매로 대체시키기 위해 사용될 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 따라서 많은 새로운 티오펜 혼합물 및 특히 매우 다양한 변환된 (용매 교환된) Baytron ™ 제형을 제조하는 것이 가능하다. 용매 또는 용매의 조합으로 교환된 미리-결정된 양의 물을 가진 이러한 변환된 제형은 새로운 적용분야에서 사용될 수 있다.

이해되는 바와 같이, 본 발명은 광범한 용매와 호환성이다. 전형적으로, 교환 용매는 1종의 용매를 포함할 것이다. 그러나, 일부 적용을 위해 교환 매질로서 용매의 조합 예컨대, 2 내지 6종의 용매, 바람직하게는 약 2종의 용매를 사용하는 것이 유용할 것이다. 또 다른 구체예에서, 본 발명의 방법은 티오펜 혼합물 중의 물의 일부 또는 전부를 제 1 용매 (또는 용매 조합물)로 교환하도록 적합화될 수 있다. 생성된 변환된 티오펜 혼합물이 교환되지 않은 물을 포함하는 경우, 이 물은 제 2 용매 (또는 용매 조합물)로 추가로 (완전히 또는 부분적으로) 교환될 수 있고, 따라서 추가의 변환된 혼합물이 제조될 수 있다. 추가적인 용매 교환은 필요에 따라 수행될 수 있다. 본 발명에 따른 특정 용매 교환 절차

의 선택은 특정한 변환된 티오펜의 의도된 용도를 포함하는 인식된 파라미터에 따를 것이다.

본 발명의 더욱 특이적인 용매에는 물 증발을 위한 가열 조건에 안정한 용매들이 포함된다. 본 발명에 사용하기 위한 더욱 바람직한 용매 또는 용매 조합물은 표준 압력 [1 기압 (atm)]에서 약 100℃ 이상의 비점을 갖는다. 그러나 물 용매가 100℃ 미만 또는 이상에서 증발될 수 있는 구체예에서는 다른 용매 예컨대, 1 atm에서 100℃ 미만 또는 이상의 비점을 갖는 용매가 바람직할 수 있다. 예시적인 구체예는 약 1 atm 보다 더 낮거나 높은 내압을 갖는 용기에서의 방법의 실시를 포함한다. 더욱 특이적인 교환 용매의 예는 극성 및 비-극성 용매 뿐만 아니라 물 중에 혼화될 수 있거나 불용성인 용매를 포함한다.

언급한 바와 같이, 본 발명은 본 발명에 따라 1종 이상의 변환된 (용매 교환된) 티오펜 혼합물로 전체적으로 또는 부분적으로 제조된 조성물을 제공한다. 일 구체예에서, 조성물은 공비혼합물이다. 즉, 조성물은 분별증류법에 의해 둘 이상의 순수한 물질로 분리될 수 없다. 이러한 공비혼합물은 가열된 용매의 비점이 물 용매와 접촉에 의해 상승된 최대-비점 공비혼합물을 포함한다. 또한 가열된 용매의 비점이 물 용매와의 접촉에 의해 강하된 최소-비점 공비혼합물을 포함한다.

본 발명의 바람직한 조성물은 표준 방법에 따라 측정하는 경우 상응하는 변환되지 않은 (용매 교환 안됨) 티오펜 혼합물 보다 약 1 크기의 자리수 이상 더 큰 전기 전도성을 특징으로 한다. TOR-CP와 같은 본 발명의 특정한 변환된 폴리디옥시티오펜은 Baytron ™ P 보다 약 1 내지 2 크기의 자리수 더 큰 전도성 증가를 나타 내었다.

또 다른 구체예에서, 본 발명은 본원에 규정된 바와 같이 혼합물, 특히 코팅 조성물로부터 조성물을 형성시키고 하나 이상의 건조 처리 단계에 조성물을 처리하는 것을 포함하는 더욱 특정한 방법을 특징으로 한다. 바람직하게는, 건조 처리는 상기 방법의 단계 c) (즉, 용매 교환 단계) 이후에 수행된다. 이러한 처리는 필요에 따라 1회 이상 수행될 수 있다. 더욱 바람직한 건조 처리는 주위 실온 또는 조성물로부터 용매를 제거하기에 충분한 더 높은 온도에 대한 상당한 노출과 관련있다. 1회 이상 예컨대, 2회, 3회 또는 4회 건조 처리하는 구체예에서, 건조 처리는 필요에 따라 특정 결과를 달성하기 위해 동일하거나 상이할 수 있다. 이러한 구체예에서, 건조 처리는 직렬 또는 비계속적 포맷으로 수행될 수 있다. 일반적으로, 배타적이지 않게, 약 1일 내지 2일 미만의 건조 처리가 본 발명의 대부분의 적용을 위해 적합하다. 약 수 시간 미만, 바람직하게는 단지 몇 시간이 본 발명의 대부분의 적용을 위해 바람직할 것이다. 상기 방법에 의해 생성된 조성물의 특징을 본원에 다룬다.

또 다른 일면에서, 본 발명은 본 발명에 의해 생성된 조성물로 구성되거나 이를 포함하는 전도성 재료, 특히 코팅 재료 및 필름을 제공한다. 바람직한 필름은 적합하게는 하기 기술하는 것과 같은 1종 이상의 중합체, 공중합체 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 이러한 전도성 재료는 정전기 방지 또는 정전기 적용 분야에 널리 사용되고 있다.

또한 본 발명은 본원에 제공된 바람직하게는, 하나 이상의 하기 성능상 특징 을 가진 층으로서 배치된 (configured) 조성물로 구성되거나 이를 포함하는 전도성 코팅제를 특징으로 한다: 1) 우수한 저항율; 2) 우수한 표면 내성; 및 3) 우수한 광투과율. 바람직하게는, 이러한 조성물은 적어도 우수한 저항율을 보여준다. 바람직한 전도성 코팅제의 예는 하기 논의에서 제공된다.

또한 본 발명은 본 발명의 1종 이상의 조성물 및 코팅 재료로 구성되거나 이를 포함하는 물품을 제공한다.

일 구체예에서, 상기 물품은 하기 제공되는 바와 같은 전자-광학 구현물품 및 바람직하게는 유기 발광 디바이스 (OLED)이다.

다른 일면에서, 본 발명은 전형적으로 '필기' 또는 '인쇄'에 의해 전자적 구현물품을 제조하는 유용한 방법을 제공하며, 이 방법은 하기 단계들 중 적어도 하나 및 바람직하게는 전부를 포함한다:

a) 본원에 기술된 1종 이상의 조성물을 제 1 중합체 층과 접촉시키는 단계;

b) 전형적으로 정공을 통해 또는 연통하여, 제 1 중합체 층에서 정공을 형성하는 조건하에서 제 1 중합체 층의 일부 이상을 조성물로 용해시키는 단계; 및

c) 조성물 중의 용매를 증발시켜 전자적 구현물품을 제조하는 단계.

전자적 구현물품을 제조하는 상기 방법은 용매 표면 장력의 우수한 제어를 제공하는 것 뿐만 아니라 정공의 향상된 필기 및 인쇄 정렬을 포함하는 중요한 장점을 가진다. 또한 본 발명은 본 발명의 방법에 의해 생성된 전자적 구현물품 및 제작된 물품을 제공한다.

도면의 간단한 설명

도 1은 변환된 (용매 교환된) TOR-CP (변환된 Baytron ™ P로부터 제조된 Triton AO Resistant Conductive Polymer) 및 Baytron P [순수 (neat)]의 광투과율 대 표면 저항력을 보여주는 그래프이다. TOR-CP는 필터링되거나 필터링되지 않았다.

도 2는 폴리이미드로서 Matrimid ™ (Ciba)중의 N-메틸피롤리돈 (NMP)으로 교환된 TOR-CP; TOR-NC (Triton AO Resistant polyimide)중의 디-메틸아세트아미드로 교환된 TOR-CP; 및 TOR-NC중의 NMP로 교환된 TOR-CP의 용적 저항율 비교를 보여주는 그래프이다.

도 3은 상기 도 2에 기술된 중합체에 대한 벌크 필름 광투과율 대 부피 저항율을 보여주는 그래프이다.

도 4는 NMP로 교환된 Baytron ™ P의 8개 샘플로부터의 데이터를 보여주는 표이다. 데이터는 전도성, 점도, 고체 함량, 입자 크기 분포, 전송, pH, 밀도 및 물 함량 파라미터를 제공한다.

도 5는 NMP로 교환된 Baytron ™ P의 8개 샘플로부터의 데이터를 보여주는 표이다. 데이터는 전도성, 점도, 고체 함량, 입자 크기 분포, 투과율, pH, 밀도 및 물 함량 파라미터를 제공한다.

도 6은 NMP로 교환된 Baytron ™ P의 10개 샘플로부터의 데이터를 보여주는 표 이다. 또한 도 6은 니트 (용매로 교환되지 않은) Baytron ™ P의 6개 샘플로부터의 데이터를 보여준다.

도 7a, 7b 및 7c는 NMP 또는 DMAc로 교환된 Baytron ™ P의 선택된 샘플로부터의 데이터를 보여주는 표이다. 드로우다운 표면 저항력을 또한 도시하였다.

도 8은 몇몇 TOR-CP 배치 (batch)의 두께 및 저항력 특징을 보여주는 제형 성능 표이다.

도 9a 내지 도 9d는 코팅 두께의 함수로서 유리 기판상의 TOR-CP 및 Baytron-P의 스핀-코팅된 필름의 저항율을 보여주는 그래프이다.

도 10은 파장의 함수로서 유리 기판상의 TOR-CP 및 Baytron-P의 스핀-코팅된 필름의 광학 투명도를 보여주는 그래프이다.

도 11은 정공 주입층 (HIL)으로서 TOR-CP를 사용하여 제조된 본 발명의 OLED의 성능을 보여주는 그래프이다.

도 12는 선택된 TOR-CP 및 Baytron-P 샘플에 대한 저항율 및 표면 저항력 데이터를 보여주는 표이다. 데이터는 일반적으로 TOR-CP가 Baytron-P 보다 더 우수한 표면 저항력 및 저항율 특징이 있음을 보여준다.

도 13은 PET 기판상의 CP 코팅제 및 Baytron P의 표면 저항력을 보여주는 그래프이다.

도 14는 PET 기판상에서 CP 코팅제 및 Baytron P의 광투과율을 보여주는 그래프이다.

도 15는 도 13 및 도 14를 지지하는 데이터를 보여주는 표이다.

도 16은 다양한 온도에서 Tor-CP 및 Baytron P의 Ln-Ln 전도성 데이터를 보여주는 그래프이다.

도 17은 다양한 온도에서 Tor-CP 및 Baytron P의 Ln-Ln 전도성 데이터를 보여주는 그래프이다.

실시예

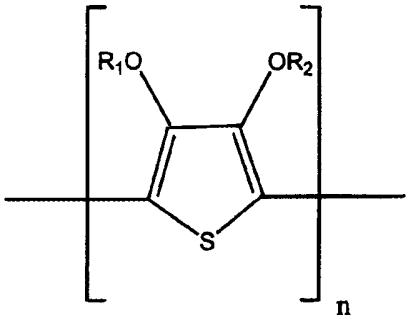
논의한 바와 같이, 본 발명은 많은 티오펜, 바람직하게는 치환되거나 치환되지 않은 모노- 및 폴리티오펜 혼합물과 결합된 물의 일부 또는 전부를 대체하기 위한 매우 유용한 방법을 제공한다. 더욱 바람직한 혼합물은 M 또는 P 타입으로서 제공되는 Baytron ™ 제형을 포함한다. 본 발명은 정전기 방지 및 정전기 코팅제, 축전기 전극 (예컨대, 탄탈 및 알루미늄)의 제작, 및 인쇄 회로 기판 (PCB)의 정공 전체 플레이팅시에 유용한 전기적으로 전도성인 조성물을 제공하는 것을 포함하여 다양한 중요 적용분야를 갖는다. 본 발명의 추가적인 용도 및 장점은 하기에 논의한다.

용어 '변환된', '용매 교환', '용매 교환된' 또는 유사 단어 또는 구절은 바람직한 교환 용매 (또는 용매들의 조합)로 티오펜 혼합물과 결합된 물의 일부 또는 전부의 대체를 의미한다. 바람직하게는, 물의 대체는 혼합물중에 본래 존재하는

물의 전체 부피에 대해 약 30%(w/v) 이상 완료, 더욱 바람직하게는 약 50%(w/v) 이 상, 더욱 바람직하게는 약 90%(w/v) 이상 완료, 가장 바람직하게는 약 99%(w/v) 이상 완료이다. 언급한 바와 같이, 본 발명의 목적은 물의 적어도 일부 및 때때로 필수적으로 물의 전부를 바람직한 부피의 교환 용매 또는 용매 조합물로 대체하여 티오펜 혼합물 중에 존재하는 물의 양을 감소시키는 것이다. 많은 본 발명의 적용을 위해, 혼합물 중의 물을 바람직한 용매 또는 용매 조합물로 실질적으로 완전히 치환시키는 것이 일반적으로 바람직할 것이다.

본 발명은 광범한 티오펜 혼합물과 완전히 호환성이다. 티오펜 혼합물은 본원에 기술한 바와 같이 1종 이상의 치환되거나 치환되지 않은 모노- 또는 폴리티오펜 티오펜을 포함하는 물질을 칭하며 이 혼합물은 바람직하게는 물 및 임의로 반대이온, 안정화제 등을 포함하지만 이에 제한되지 않는 다른 구성성분을 포함한다. 하기 화학식 I 및 화학식 II로 표시되는 양이온으로 하전된 모노디옥시티오펜 및 폴리디옥시티오펜이 바람직하다:

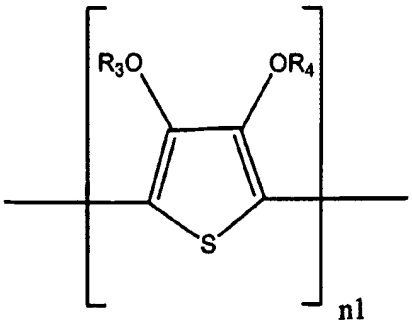
화학식 1



I

상기 식에서, R1 및 R2는 각각 독립적으로 수소 또는 치환되거나 치환되지 않은 C1-C6 알킬기를 나타내거나, 치환되거나 치환되지 않은 C1-C6 라디칼, 바람직하게는 저급 알킬기로 치환되거나 치환되지 않은 메틸렌 라디칼, C1-C12 저급 알킬 또는 페닐기로 치환되거나 치환되지 않은 에틸렌-1,2 라디칼, 또는 치환되거나 치환되지 않은 사이클로헥실렌-1,2 라디칼을 함께 형성하고, n은 1이고; 폴리티오펜은 하기 화학식 (II)로 표시된다:

화학식 2



II

상기 식에서, R3 및 R4는 각각 독립적으로 수소 또는 치환되거나 치환되지 않은 C1-C6 알킬기를 나타내거나, 치환되거나 치환되지 않은 라디칼, 바람직하게는 저급 알킬기로 치환되거나 치환되지 않은 메틸렌 라디칼, C1-C12 저급 알킬 또는 페닐기로 치환되거나 치환되지 않은 에틸렌-1,2 라디칼, 또는 치환되거나 치환되지 않은 사이클로헥실렌-1,2 라디칼을 함께 형성한다. 바람직하게는, 화학식 II의 n1은 1보다 크고, 바람직하게는 약 2 내지 약 10,000이고, 약 5 내지 약 5000 사이가 많은 적용을 위해 바람직하다.

용어 '치환되거나 치환되지 않은'은 수소, 치환되거나 치환되지 않은 (C1- C18)-알킬, 바람직하게는 (C1-C10)-, 특히 (C1-C6)-알킬, (C2-C12)-알케닐, 바람직하게는 (C2-C8)-알케닐, (C3-C7)-사이클로알킬, 바람직하게는 사이

클로페닐 또는 사이클로헥실, (C7-C15)-아르알킬, 바람직하게는 페닐-(C1-C4)-알킬, (C6-C10)-아릴, 바람직하게는 페닐 또는 나프틸, (C1-C18)-알킬옥시, 바람직하게는 (C1-C10)-알킬옥시, 예컨대, 메톡시, 에톡시, n- 또는 이소-프로폭시, 또는 (C2-C18)-알킬옥시 에스테르를 의미한다. 예시적인 치환기는 할로겐, 특히 염소, 불소 및 브롬; 저급 알킬, 알케닐, 알키닐, 또는 1개 내지 6개의 탄소를 가진 알콕시, 하이드록시, 케토, 알릴 및 설포네이트를 포함한다.

모노- 및 폴리디옥시티오펜의 더욱 특이적인 예들은 미국 특허 제 5,766,515호, 제 6,083,835호, 제 5,300,575호, 제 6,157,479호, EP-A 440 957, EP-A 339,340에 보고되어 있으며, 본원에 참조로 인용하였다. 관심있는 특정한 티오펜은 필수적으로 포함하는 것은 아니지만 디하이드록시 또는 폴리하이드록시, 및/또는 카복실기 또는 아미드기를 함유하는 1종 이상의 유기 화합물을 포함하며, 예로 락탐기는 N-메틸피롤리돈, 피롤리돈, 카프로락탐, N-메틸카프로락탐, N-옥틸피롤리돈이다. 이러한 유기 화합물이 바람직한 구체예에서, 모노- 및 폴리티오펜은 수크로오스, 글루코오스, 프럭토오스, 락토오스와 같은 당 및 당 유도체; 소르비톨, 만니톨과 같은 당 알콜; 2-푸란카복실산, 3-푸란카복실산과 같은 푸란 유도체; 에틸렌 글리콜, 글리세롤, 디- 또는 트리에틸렌 글리콜과 같은 알콜을 추가로 포함할 것이다 (참고문헌: 미국 특허 제 6,083,635호).

본 발명의 많은 구체예에서, 상기 화학식 I 및 화학식 II의 양이온으로 하전 된 모노디옥시티오펜 및 폴리디옥시티오펜은 각각 하나 이상의 적합한 폴리음이온과 결합한다. 바람직한 폴리음이온은 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산 또는 폴리말레산과 같은 중합 카복실산 또는 폴리스티렌설폰산 및 폴리비닐설폰산과 같은 중합 설폰산의 음이온들이다. 또한 이들 폴리카복실산 및 폴리설폰산은 비닐카복실산 및 비닐설폰산과 아크릴 에스테르 및 스티렌과 같은 기타 중합가능한 단량체와의 공중합체일 수 있다. 폴리스티렌설폰산의 음이온은 대부분의 본 발명의 구체예에서 반대이온으로서 특히 바람직하다.

폴리음이온을 제공하는 폴리산의 분자량은 바람직하게는 1000 내지 2,000,000, 특히 바람직하게는 2000 내지 500,000이다. 폴리산 또는 이의 알칼리 금속염은 예컨대, 폴리스티렌설폰산 및 폴리아크릴산으로 시판되고 있거나 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 기타 적합한 폴리음이온에는 폴리산의 알칼리 금속염과 상응하는 양의 모노산의 혼합물이 포함된다 (참고문헌: 미국 특허 제 6,157,479호; 본원에 참조로 인용함).

또한 상기 화학식 I 및 화학식 II에 따른 바람직한 티오펜은 R1, R2, R3 및 R4가 각각 독립적으로 C1-C4 알킬을 나타내고 C1-C4 라디칼을 함께 형성하는 티오펜을 포함한다. 더욱 바람직하게는, 모노티오펜은 모노-3,4-에틸렌 디옥시티오펜과 같은 치환되거나 치환되지 않은 모노-3,4-알킬렌 디옥시티오펜이다. 바람직한 폴리티오펜은 폴리-3,4-알킬렌 디옥시티오펜, 바람직하게는 폴리-3,4-에틸렌 디옥시티오펜을 포함한다.

모노- 및 폴리디옥시티오펜을 포함하는 기타 바람직한 티오펜에 대한 설명을 위해 미국 특허 제 5,294,372호 및 제 5,066,731호를 참조하라.

더욱 상세하게는 본 발명에 따른 바람직한 모노- 및 폴리디옥시티오펜은 Baytron ™ 제형 (Bayer Corporation, 100 Bayer Rd. Pittsburgh, PA 15205-9741)이다. 이러한 중합체 제형은 유기 전도성 중합체의 제조에서 매우 유용하다고 보고되었다. 이러한 제형의 특정 예에는 M 또는 P 제형으로 명명된 제형들이 포함되지만 이에 제한되지 않는다. 바람직한 P 타입 제형에는 CPUD2, CPP103T, CPP105T, CPP116.6, CPP134.18, CP135, CPP 4531 I, CPP 4531 E3 및 CPG 130.6이 포함된다. 바람직한 Baytron ™ M 제형은 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)의 단량체이다.

본 발명의 실시 전에 Baytron ™ M을 이의 상응하는 중합 형태로 변환시키는 것이 종종 도움을 주겠지만, 본 발명의 방법에서 Baytron ™ M의 용도를 특히 용매 교환된 Baytron ™ M 제형이 바람직한 경우에 고찰하였다. Baytron ™ M을 이의 중합 형태로 변환시키는 절차는 바이엘 코포레이션에 의해 기술되었다.

적합한 치환되거나 치환되지 않은 티오펜-함유 중합체들의 추가적인 예를 위해 하기 특허 문헌을 참조할 수 있다: 미국 특허 제 4,731,408호; 제 4,959,430호; 제 4,987,042호; 제 5,035,926호; 제 5,300,575호; 제 5,312,681호; 제 5,354,613호; 제 5,370,981호; 제 5,372,924호; 제 5,391,472호; 제 5,403,467호; 제 5,443,944호; 제 5,463,056호; 제 5,575,898호; 및 제 5,747,412호; 이들 내용은 본원에 참조로서 통합된다.

논의한 바와 같이, 본 발명은 광범한 용매 및 용매 조합물의 사용에 관한 것이다. 일반적으로, 교환 용매 또는 용매 조합물의 선택은 변환된 (용매 교환된) 모노- 또는 폴리티오펜에 대한 의도된 용도를 포함하는 인식된 파라미터에 따를 것이다. 이러한 용매의 더욱 특이적인 예는 표준 온도 및 압력 (STP)에서 약 100℃ 이상에서 안정한 (즉, 분해되지 않는) 것이다. 바람직한 용매 비점은 STP에서 약 100℃ 내지 약 250℃이다. 또한 바람직한 용매는 필요에 따라 완전히 또는 부분적으로 물에 가용성이거나 불용성일 수 있다. 용어 '용매 조합물' 또는 유사 구절은 2종 이상의 혼화가능한 용매, 바람직하게는 2종, 3종 또는 4종의 이러한 용매를 의미한다.

적합한 용매의 추가 예는 저급 알킬 아세트아미드, 디올 및 트리올을 포함하는 저급 알콜, 피롤리돈, 저급 알킬 피롤

리돈, 고급 알킬 피롤리돈, 저급 알킬 설폭시드; 뿐만 아니라 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직한 저급 알콜은 글리콜 또는 글리세린이다. 적합한 저급 알킬 설폭시드는 디메틸설폭시드 (DMSO)를 포함한다. 상세하게는 많은 본 발명의 구체예를 위해 바람직한 용매는 디-메틸아세트아미드 (DMAC) 및 N-메틸피롤리돈 (NMP)이다. 용어 '저급 알킬'은 약 1개 내지 20개의 탄소 원자 (분지형 또는 선형 사슬), 바람직하게는 약 1개 내지 약 10개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 약 1개 내지 약 4개의 탄소 원자를 가진 화합물을 의미한다.

본 발명에 따른 특정 용매 및 보조-용매는 예컨대, 의도된 용도에 따라 다를 것이다. 이러한 보조-용매 및 용매의 예에는 아세토니트릴, 벤조니트릴, 저급 알 킬 시아노아세테이트, 바람직하게는 메틸시아노아세테이트; 할로겐화된 메탄, 바람직하게는 디클로로메탄; 디에틸 에테르, 저급 알콕시 에탄, 바람직하게는 디메톡시에탄; N,N-디메틸포름아미드, 니트로벤젠, 니트로메탄, 프로피오니트릴 및 프로필렌 카보네이트가 포함되지만 이에 제한되지 않는다. 용어 '저급 알콕시'는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 부티옥시, 바람직하게는 메톡시를 의미한다. 바람직한 할로겐화된 메탄은 부분적으로 또는 완전히 염소화되거나 브롬화된 예컨대, 디클로로메탄 및 디브로모메탄이다.

1종 이상의 상기 바람직한 용매는 조합되어 용매 조합물을 생성할 수 있다. 예시적인 용매 조합물은 NMP와 DMAc의 혼합물, 예컨대 이들 두 용매의 50:50 (v/v) 혼합물일 것이다. 특정 용매 조합물의 선택은 변환된 티오펜의 의도된 용도에 따를 것이다.

앞서 언급한 바와 같이, 본 발명은 탄력적이고 한가지 이상의 방법을 사용함으로써 수행될 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시는 적합한 용매 또는 용매 조합물을 수득하고 이 용매를 용기에 첨가하는 것과 관련있다. 전형적으로, 교환 용매 또는 조합물은 약 100℃ 내지 약 250℃의 온도로 용기내에서 가열된다. 대부분의 본 발명의 구체예에서, 용기 조건은 더 높거나 낮은 압력이 다른 적용을 위해 더욱 적합할 지라도, 약 1 atm의 압력에 용매를 노출시키는 것을 추가로 포함한다.

후속하여, 치환되거나 치환되지 않은 모노- 또는 폴리티오펜을 포함하는 혼합물 약 1부를 1분당 약 2부 이상의 가열된 용매에 첨가한다. 바람직하게는, 첨가 단계는 혼합물 약 1부를 1분당 약 2 내지 약 10,000,000부, 바람직하게는 약 3 내 지 약 100부의 가열된 용매에 첨가하는 것을 추가로 포함한다. 가열된 용매 (더 큰 용적)와 혼합물 (더 작은 용적) 사이의 바람직한 접촉은 물을 증발시키기에 충분한 열을 혼합물로 신속하게 이동시킨다. 본 발명의 본 예에서, 더 큰 용매 부피 (혼합물 부피에 비해)는 혼합물로의 열 전달 및 수증기 생성을 촉진시킨다.

바람직한 구체예에서, 용기로부터 분리된 응축액 또는 증류액으로서 혼합물로부터 수증기를 수집하는 것은 유익하다. 바람직하게는, 응축된 수증기를 포집하고 보유하기 위해 챔버 또는 트랩이 사용된다. 트랩은 냉각 응축기와 같은 냉각 장치와 함께 배치되어 원하는 경우 수증기의 응축을 도울 수 있다. 트랩이 사용되는 구체예에서, 수집된 물의 양을 측정하는 것이 가능하고, 이로써 혼합물 유입된 용기로부터 포집된 수증기를 정량할 수 있다. 본 발명의 이러한 특징은 많은 장점을 제공한다. 예컨대, 용매 교환 공정이 일어남에 따라 시스템으로부터 제거된 물의 양을 사용자가 모니터링할 수 있다. 또한, 사용자는 예컨대, 교환 용매의 열 및/또는 반응 용기내로의 혼합물의 흐름을 조절함으로써 물 용매 제거의 기간 및 크기를 제어할 수 있다. 따라서, 사용자는 트랩에 수집된 물의 간단한 점검에 의해 용매 대체를 쉽게 정량화할 수 있다. 증기로서 혼합물로부터 제거된 물의 정확한 양은 예컨대, 변환된 혼합물에 대한 의도된 용도에 따라 다를 것이다. 바람직하게는, 약 100%(w/v) 미만의 물이 증기로서 혼합물로부터 제거되고, 더욱 바람직하게는 약 1%(w/v) 내지 약 95%(w/v)의 물이 제거된다.

상기 방법의 특이적 적용은 용매 교환 공정을 촉진시킬 것이다.

예를 들어, 티오펜 혼합물과 교환 용매간의 완전한 혼합 (high sheer mixing) 조건을 제공하는 것은 종종 매우 유익할 것이다. 바람직한 조건은 약 1 마이크론의 입자 크기 이상의 Baytron ™ P의 응집 (응결)을 감소시키거나 방지한다. 많은 Baytron ™ P 제형은 각각의 입자가 약 1 마이크론의 크기를 갖는 분산액으로서 제공된다. 완전한 혼합 조건이 사용되는 구체예에서, 부적합하게 거대한 입자 및 응집물의 존재는 감소되거나 회피될 수 있다. 변환된 Baytron ™ P 제형은 훨씬 더 우수한 균질을 가질 수 있다. 다양한 혼합 구현물품이 이러한 완전한 혼합 조건을 제공하기 위해 사용될 수 있다. 이러한 구현물품의 특이적인 예를 하기에 제공한다.

본 발명의 구체예의 더욱 특이적인 예에서, 상기 방법은 1종 이상의 비-반응성 가스와 가열된 용매를 접촉시키는 것을 추가로 포함한다. 이 가스는 전형적으로 흐름 또는 제트 스트림으로서 용기에 첨가되어 혼합물로부터 물 용매의 제거를 촉진시킨다. 바람직하게는, 이 가스 흐름은 하기 기술하는 바와 같이 챔버 또는 트랩으로의 증발된 물의 이동에 도움을 준다. 적합한 가스의 예에는 질소, 희가스 (He, Ar 등); 또는 이들의 혼합물이 포함된다. 원하는 경우, 가스는 용기내의 용매의 냉각을 최소화시키기 위해 가열된 용매의 온도로 예열될 수 있다. 가스는 가스 펌프를 사용하는 것을 포함하여 몇가지 방법으로 용기에 첨가될 수 있다. 용기내로 도입된 가스의 용적은 의도하는 용도에 따라 다를 테지만 일반적으로 용기로부터 챔버 또는 트랩내로의 수증기의 우수한 제거를 위해 제공하기에 충분할 것이다.

바람직한 양의 물이 교환 용매 또는 용매 조합물에 의해 대체된 후에, 변환 된 티오펜 혼합물은 일반적으로 분산액으

로서 용기로부터 수집된다. 본 발명의 특정 예에서, 분산액은 필수적으로 NMP 및 Baytron ™ P; 또는 DMAc 및 Baytron ™ P, 또는 에틸렌 글리콜 및 Baytron ™ P로 구성될 것이다. 본 발명에 따른 이러한 분산액은 Baytron ™ 제형에 대해 의도된 특이적인 적용을 포함하여 본원에 기술된 용도를 위해 잘 적합되어 있다. 필요한 경우, 본 발명의 용매 교환 방법은 동일하거나 상이한 용매의 조합물을 포함하는 1종 이상의 용매를 도입시키기 위해 이미 변환된 티오펜 혼합물을 사용하여 예컨대, 1회, 2회 또는 3회 반복될 수 있다.

본 발명에 따른 특이적인 용매 교환 방법은 1종 이상의 폴리-3,4-에틸렌 디옥시티오펜 조제물을 포함하는 콜로이드성 물 분산액 중의 물을 디-메틸아세트아미드 (DMAC) 또는 N-메틸피롤리돈 (NMP)으로 교환하는 것과 관련있다. 바람직한 조제물의 예는 Baytron ™ , 바람직하게는 Baytron ™ P이다. 본 발명의 하나의 구체예에서, 상기 방법은 하기 단계 중 하나 이상 및 바람직하게는 전부를 포함한다:

a) 제 1 용기 중의 소정량의 디-메틸아세트아미드 (DMAC) 또는 N-메틸피롤리돈 (NMP) 또는 에틸렌 글리콜을 약 100℃ 내지 약 250℃의 온도로 가열하는 단계;

b) 가열된 디-메틸아세트아미드 (DMAC) 또는 N-메틸피롤리돈 (NMP) 또는 에틸렌 글리콜을 물과 폴리-3,4-에틸렌 디옥시티오펜을 포함하는 소정량의 콜로이드성 물 분산액과 접촉시키는 단계 (여기서, 분산액은 약 0.1 내지 약 1000 ml/분, 바람직하게는 약 1 내지 100 ml/분의 속도로 가열된 용매의 표면에 첨가되고, 접촉 은 일부 이상의 물을 증기로서 분산액으로부터 제거하기에 충분하다); 및

c) 증기로서 분산액으로부터 제거된 물을 디-메틸아세트아미드 (DMAC) 또는 N-메틸피롤리돈 (NMP) 또는 에틸렌 글리콜로 교환하는 단계.

상기 방법의 일 구체예에서, 상기 방법은 증기로서 용기로부터 물의 적어도 일부분을 제거하는 것을 추가로 포함한다. 원하는 경우, 이 수증기는 1종 이상의 보조-용매를 포함하는 제 2 용기 (즉, 챔버 또는 트랩)내로 수집되거나 응축될 수 있다. 보조-용매는 제 1 용기에 사용된 교환 용매와 동일하거나 상이할 수 있다. 본 발명의 예에서, 상기 방법은 1종 이상의 보조-용매를 포함하는 제 2 용기내로 수증기를 응축시키는 것을 추가로 포함한다.

언급한 바와 같이, 교환 용매 (또는 용매 조합물) 및 폴리-3,4-에틸렌 디옥시티오펜 조제물을 포함하는 혼합물 사이에 접촉을 최대화시키는 것이 일반적으로 바람직하다. 예를 들어, 디-메틸아세트아미드 (DMAC) 또는 N-메틸피롤리돈 (NMP) 또는 에틸렌 글리콜 용매의 양 대 혼합물의 양의 비는 바람직하게는 1보다 크고, 바람직하게는 약 1.5 내지 약 10,000,000 이상, 더욱 바람직하게는 약 2 내지 약 10이다.

상기 방법의 바람직한 예에서, 치환되거나 치환되지 않은 폴리-3,4-알킬렌 디옥시티오펜은 바람직하게는 1종 이상의 반대이온을 포함하는 콜로이드성 물 분산액으로서 수득된다. 더욱 바람직하게는, 반대이온은 폴리스티렌 설폰산이고 치환되거나 치환되지 않은 폴리-3,4-알킬렌 디옥시티오펜은 폴리-3,4-에틸렌 디옥시티 오펜이다. 폴리디옥시티오펜과 같은 특정 예는 Baytron ™ P이다.

본 발명에 따른 특정 방법은 혼합물로부터 조성물, 바람직하게는 혼합물로부터 전도성 코팅 조성물을 형성시키고, 조성물을 상기 논의된 방법의 바람직하게는 단계 c) (용매 교환 단계) 이후에 1회 이상의 건조 단계로 처리하는 것과 관련있다. 전형적으로, 조성물의 형성은 예컨대, 여과, 원심분리 등에 의한 상기 방법을 수행하기 위해 사용되는 용기로부터 물질을 단리하는 것과 관련있다.

본 발명은 적어도 우수한 저항율을 가진 조성물의 생성을 촉진시키는 한, 광범한 건조 처리 단계와 호환성이다. '우수한 저항율'은 약 10nm 내지 약 250nm, 바람직하게는 약 40nm 내지 약 150nm의 두께를 가진 조성물에 대한 약 0.01 내지 약 1 [오움 (ohm)-cm], 예컨대 약 0.02 내지 약 0.6 (오움-cm)의 저항력을 의미한다. 또한 바람직한 건조 처리 단계는 약 10nm 내지 약 250nm, 바람직하게는 약 40nm 내지 약 150nm의 두께를 가진 조성물에 대한 약 100 내지 약 10,000 (오움/sq), 바람직하게는 약 200 내지 약 650 (오움/sq)의 우수한 표면 저항력을 제공한다. 추가적인 바람직한 건조 처리는 적당한 대조표준, 예컨대 Baytron-P에 비해 약 300nm 내지 약 600nm의 약 70% 이상, 바람직하게는 약 90% 이상의 우수한 광투과율 특성을 가진 조성물을 제공한다.

본 발명의 특정한 전도성 코팅제는 본원에 기술된 1종 이상의 조성물, 전형적으로 하나 이상의 하기 특징을 갖는 1종, 2종 또는 3종의 조성물, 바람직하게는 1종의 동일한 조성물을 포함한다. 1) 약 0.01 내지 1 (오움 cm)의 저항율; 2) 약 100 내지 약 10,000 (오움/sq)의 표면 저항력; 3) 약 10 nm 내지 약 250 nm의 두께; 및 4) 약 300 nm 내지 약 600 nm 파장의 약 90% 이상의 광투과율. 더욱 바람직한 조성물은 상기 특징중 2개 이상, 더욱 바람직하게는 3개 전부를 나타낸다.

코팅 조성물로서 제공된 본원에 기술된 조성물에 대한 저항율 및 표면 저항력이 관련될 수 있음이 이해될 것이다.

일반적으로, 저항율 및 표면 저항력간의 관계는 하기 수학식에 의해 정의된다:

저항력 = Pie / (ln 2) * k * t * (V/I)

상기 식에서, V (측정 전압) / I (적용 전류)는 4 포인트 프로브 측정 기술을 위해 오움/스퀘어 단위를 사용한 표면 저항력이고, Pie / (ln2)는 상수이고, k는 기하 보정 인자 (필름 두께, 프로브 이격 및 샘플 크기에 대한)이고, t는 필름 두께이다.

논의한 바와 같이, 본 발명은 광범한 적합한 건조 처리와 호환성이다.

예를 들어, 하나의 구체예에서 건조 처리는 본 발명의 조성물, 바람직하게는 코팅 조성물을 약 1일 (24 시간) 미만 동안 약 실온 (25℃) 내지 약 200℃의 온도로 처리하는 것을 포함한다. 앞서 언급한 바와 같이, 본 발명의 방법은 필요한 경우 2회 이상의 동일하거나 상이한 건조 처리 단계를 포함할 수 있다. 더욱 특이적인 건조 처리는 조성물을 약 12시간 미만 동안 약 50℃ 내지 약 150℃, 바람직하게는 약 5시간 미만, 전형적으로 1시간 미만 예컨대, 약 1분 내지 약 15분 동안 약 80℃로 처리하는 것을 포함한다.

더욱 특이적인 구체예에서, 건조 처리는 코팅 조성물을 약 2시간 미만 동안 실온 (25℃)으로 처리한 다음 약 1분 내지 약 15분 동안 약 80℃에서 처리하는 것을 포함한다.

바람직하게는, 조성물은 약 50nm 내지 약 1000 nm, 바람직하게는 약 60 nm 내지 약 750 nm의 두께를 갖는다.

논의한 바와 같이, 본 발명은 또한 본원에 기술된 용매 교환 방법에 따라 제조된 조성물을 제공한다. 이러한 조성물의 예는 치환되거나 치환되지 않은 모노-3,4-알킬렌 디옥시티오펜 또는 폴리-3,4-알킬렌 디옥시티오펜이다. 바람직하게는, 상기 조성물은 약 1%(w/v) 내지 약 100%(w/v) 디-메틸아세트아미드 (DMAC) 또는 N-메틸피롤리돈 (NMP) 또는 에틸렌 글리콜을 가진다. 바람직하게는, 치환되거나 치환되지 않은 모노-3,4-알킬렌 디옥시티오펜은 모노-3,4-에틸렌 디옥시티오펜이며 Baytron ™ M으로 시판되고 있다. 또한 바람직하게는, 치환되거나 치환되지 않은 폴리-3,4-알킬렌 디옥시티오펜은 폴리-3,4-에틸렌 디옥시티오펜이며 Baytron ™ P로 시판되고 있다.

본 발명에 따른 바람직한 조성물은 또한 앞서 기술한 특정 첨가제와 같은 1종 이상의 첨가제를 포함할 수 있다. 이러한 첨가제의 예는 페릭 (ferric) 톨루엔 설폰산 (Baytron ™ C). 바람직하게는, 페릭 톨루엔 설폰산은 미량으로 조성물내에 존재한다.

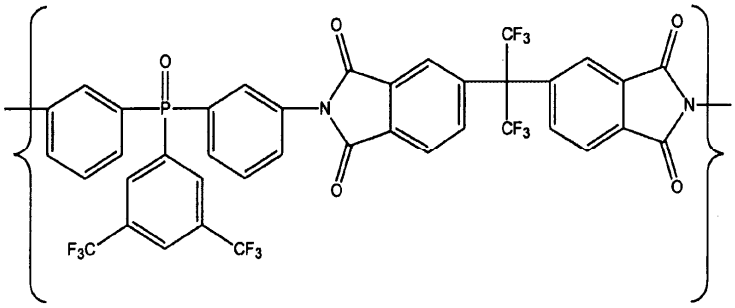
일부 구체예에서, 본 발명의 조성물을 1종 이상의 첨가제와 결합시키는 것이 바람직할 것이다. 적합한 유기, 중합 결합제 및/또는 유기, 저분자 가교제가 본 발명에 따른 코팅 용액에 첨가될 수 있다. 적당한 결합제는 예컨대 EP-A 564 911에 기술되어 있다. EP-A 564 911에 의해 제공되는 것과 같은 에폭시실란은 특히 유리 상에 부착층의 생성을 위해 본 발명에 따른 코팅 용액에 첨가될 수 있다.

특정한 변환된 폴리디옥시티오펜 조성물은 바람직하게는 양이온 형태의 분산액 또는 용액으로서 당분야에 공지된 것으로 사용된다. 즉, 이들 조성물의 형태는 예컨대, 티오펜을 산화제로 처리함으로써 수득된다. 칼륨 퍼옥소디설페이트와 같은 공지된 산화제가 전형적으로 산화를 위해 사용된다. 또한 전형적으로, 산화된 모노- 및 폴리디옥시티오펜은 포지티브 전하를 띤다. 이들 전하의 수 및 위치가 본 발명을 이해하는 데 불필요하기 때문에 상기 화학식 I 및 화학식 II에 나타내지 않았다.

본 발명에 따른 더욱 특이적인 폴리디옥시티오펜 조성물은 폴리티오펜 양이온 및 폴리음이온의 합에 기초하여 즉, 용액중 전체 고체 함량에 기초하여, 하이드록시 및 카복실기를 포함하는 화학식 I 및 화학식 II의 화합물 1 내지 100,000 중량%, 바람직하게는 10 내지 1,000 중량%를 함유하였다. 본 발명의 더욱 바람직한 조성물은 수용성이다.

논의한 바와 같이, 본 발명은 특히 코팅 또는 필름 포맷의 광범한 조성물을 특징으로 한다. 바람직한 코팅 조성물은 1종 이상의 상기 변환된 (용매 교환된) 치환되거나 치환되지 않은 폴리티오펜, 및 1종 이상의 적합한 유기 중합체, 공중합체 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 변환된 폴리티오펜에 이러한 조성물을 첨가하 는 방법은 당분야에 공지되어 있고 하기에 예시한다. 적합한 중합체, 공중합체 및 혼합물에는 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트와 같은 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리이미드, 임의로 유리-섬유 보강된 에폭시 수지, 셀룰로오스 트리아세테이트와 같은 셀룰오로스 유도체, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀이 포함되지만 이에 제한되지 않는다. 필름을 제조하는데 사용하기에 바람직한 폴리이미드의 예에는 TOR-NC (Triton Systems, Inc.), Matrimid (1,3-이소벤조푸란디온, 1(또는 3)-(4-아미노페닐)-2,3-디하이드로-1,3,3(또는 1,1,3)-트림 5-아민)과의 5,5'-카보닐비스-중합체 (Ciba); 및 Aurum (Mitsui Toatsu)이 포함된다. TOR-NC는 하기 화학식 III에 의해 표시되는 화학 구조를 가진다:

화학식 3



III

본 발명의 더욱 바람직한 코팅제 및 필름은 전도성이며 1종 이상의 변환된 티오펜 대 상기 중합체, 공중합체, 그라프트 공중합체 (예컨대, TOR-NC, Matrimid, Aurum 또는 이들의 혼합물)의 중량비는 약 10:90 내지 약 0.1 대 99.9, 바람직하게 는 6:94 내지 약 0.5:99.5이다. 바람직한 필름 조성물은 TOR-NC 폴리이미드 및 변환된 Baytron ™ P 제형 (TOR-CP, 하기 참조)이다. 다른 폴리이미드 및/또는 폴리디옥시티오펜 조합물이 다른 적용을 위해 더욱 적합할 수도 있다.

Baytron ™ P 폴리디옥시티오펜 (또는 Baytron ™ M으로부터 제조된 폴리티오펜)이 NMP 또는 DMAc 또는 에틸렌 글리콜로 교환된 물 용매의 약 90%(w/v) 이상, 바람직하게는 NMP 또는 DMAc로 교환된 물 용매의 약 95%(w/v) 이상, 더욱 바람직하게는 이렇게 교환된 물 용매의 약 99%(w/v) 이상 100%(w/v) 미만인 본 발명의 구체예에서, 변환된 Baytron ™ 제형은 종종 본원에서 TOR-CP로 명명할 것이다.

TOR-CP로부터 제조된 더욱 바람직한 코팅 필름은 관심있는 폴리이미드에 대해 약 0.5%(w/w) 내지 약 5%(w/w), 바람직하게는 약 1%(w/w) 내지 약 4%(w/w)의 TOR-CP를 포함한다 (하기 실시예 및 도면 참조).

본 발명의 바람직한 코팅 물질은 NMP 또는 DMAc 또는 에틸렌 글리콜로 교환된 TOR-CP를 포함하는 본 발명의 1종 이상의 조성물 약 1 mg/m ^{2} 내지 약 500 mg/m ^{2} 를 포함한다. TOR-CP는 1종 이상의 Matrimid 및 TOR-NC를 포함하는 1종 이상의 관심있는 폴리이미드를 포함할 수 있다. 물론, 본원에 기술된 바와 같이 다른 조성물이 다른 적용을 위해 더욱 적합할 수 있다. 또한 바람직한 코팅 물질은 약 300nm 내지 약 700nm에서 약 0.0001 내지 약 0.05의 광학 밀도를 갖는다. 또한 BYK Gardner Haze-gard 플러스 머신에 의해 측정한 바와 같이 약 10% 내지 약 95% 이상, 바람직하게는 80% 내지 약 99% 이상의 광투과율을 나타내는 코팅 물질이 바람직하다. 이러한 코팅 조성물은 종종 앞서 기술한 바와 같이 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함할 것이다. 약 80% 이상의 광투과율을 가진 코팅 조성물은 종종 많은 광학 적용시에 바람직할 것이다.

바람직한 전도성 필름 및 코팅제를 포함하는 본 발명의 조성물은 미국 특허 제 5,766,515호, 제 6,083,835호, 제 5,300,575호 및 제 6,157,479호에 기술된 공지된 공정을 참고로 하여 생성될 수 있다. 바람직한 생성 공정은 닥터 블레이드 (doctor blade), 디핑 (dipping)에 의한 적용 예컨대, 용사, 그라비어 인쇄, 실크 스크린 인쇄, 커튼 캐스팅과 같은 인쇄 공정에 의해 롤러 어플리케이터 시스템을 사용하는 적용과 관련있고, 실온 또는 300°C 미만, 바람직하게는 200°C 이하의 온도에서 건조될 수 있다. 적합한 기판은 유리 또는 플라스틱 필름 (예컨대, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리에틸렌 나프탈레이트와 같은 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리설폰 또는 폴리이미드 필름)과 같은 투명한 기판이다.

본 발명은 그 외에 다른 적용분야를 갖는다. 예를 들어, 본원에 기술된 조성물, 필름 및 코팅제는 유기 또는 무기 섬유 또는 관련 기판의 일부 또는 전부를 코팅하기 위해 사용될 수 있다. 이러한 섬유의 예에는 Kevlar ™ (아라미드), 폴리에틸렌, PBO (폴리-벤족사졸), 폴리에스테르, 나일론, 폴리아미드, 유리; 뿐만 아니라 이의 조합물로부터 전체로 또는 부분적으로 제조된 것들이 포함된다. 바람직 한 섬유는 약 0.5 내지 50 번수, 바람직하게는 약 1 내지 약 10 번수이다. 본 발명의 조성물, 필름 및 코팅제의 적용은 섬유의 전기 전도성을 향상시키는데 도움을 줄 것이다.

또한 본 발명은 전자방적에 의해 스핀-코팅된 필라멘트, 바람직하게는 모노필라멘트를 제조하기 위한 기술과 호환성이다 (참고문헌: Reneker, D.H. *Nanometer Diameter Fibres of Polymer Produced by Electrospinning* , Fourth Foresight Conference on Molecular Nanotechnology).

일부 적용에서, 예컨대 전기 전도성을 증가시키기 위해 필름과 코팅제를 결합시키는 것이 유용할 것이다. 광범한 적합한 필름 및 코팅제를 결합시키는 방법은 예를 들어 미국 특허 제 6,083,635에 기재되어 있다.

본 발명의 코팅제 및 필름은 예컨대, 의도된 용도 및 원하는 투명도 및 전도성 파라미터에 따라 다양한 두께로 사용될 수 있다. 바람직한 두께는 약 0.005 내지 약 500 μm, 바람직하게는 약 0.05 내지 약 10 μm이다. 본 발명의 바람직한 전도성 코팅 물질은 약 10 내지 약 10^{12} Ω/sq의 표면 저항력을 가진 층으로서 배치될 수 있다. 또한 약 10 내지 약 4000 Ω/sq, 바람직하게는 약 10 내지 약 2000 Ω/sq, 더욱 바람직하게는 약 10 내지 약 1000 Ω/sq의 표면 저항력을 특징으로 하는 코팅제가 바람직하다.

본원 및 2001년 2월 16일자로 가출원된 제 06/269,606호에 기술한 바와 같이, 광범한 유기 용매-기재 전도성 중합체 시스템, 특히 TOR-CP ™ 을 제공한다. Tor-CP는 NMP와 같은 PEDOT:PSS 기재 유기 용매 시스템이고, 이는 3% 미만의 매우 낮은 물 함량을 가졌다. 본 발명은 전자-광학 디바이스 적용을 위한 Tor-CP-기재 코팅제의 추가적인 연구이다. 전기적 저항력 측정 결과는 Tor-CP를 사용하여 생성된 코팅제가 바이엘 AG에 의해 공급되는 PEDOT:PSS (상표명 Baytron-P)와 같은 최신의 전도성 중합체 시스템의 전기 전도성 보다 더 높은 전기 전도성을 나타냈다. 또한, Tor-CP를 사용한 코팅제의 광학 투명도는 Baytron-P의 광학 투명도와 유사하였다. 또한, 생성된 코팅제는 주위 실험실 대기중에 매우 안정하였다. 본 출원인은 1개월 이상 보호되지 않은 주위 대기에 노출한 동안에 코팅 특성의 어떠한 저하도 관찰하지 못했다. 동일한 기간 동안, Baytron-P를 사용하여 제조되고 동일한 환경에 보관한 코팅제는 수분과의 반응으로 인해 저하되었다 (심각하게 연화되었다).

Tor-CP로부터의 코팅제의 뛰어난 전기 전도성, 높은 광학 투명도 및 환경적 안정성은 Tor-CP가 많은 전자-광학 디바이스 적용을 위한 이상적인 후보 물질임을 시사한다. 또한, Tor-CP내의 낮은 물 함량은 ITO 전극을 포함하는 전자-광학 디바이스의 손쉬운 제작이라는 추가적인 이점을 제공할 것이다. 또한, Tor-CP로부터의 코팅제의 비-산성 및 비-흡습성은 Tor-CP를 사용하여 제작된 디바이스가 수명이 길거나 성능 저하가 적음을 시사한다. Tor-CP로부터의 코팅제의 독특한 특성은 ITO의 현재 투명한 전극이 특정 적용을 위해 Tor-CP로부터의 코팅에 의해 대체될 수 있음을 추가로 시사한다. 이러한 경우, 많은 전자-광학 디바이스의 제작 비용을 현저하게 감소시키고 가요성 기판을 필요로 하는 진보한 전자-광학 디바이스를 생 성하는 기회를 기공하는 가요성 플라스틱 (또는 중합체) 기판을 포함하여, 모든 유기 물질 기재 전자-광학 디바이스가 실현될 수 있다.

또한, Tor-CP 코팅제의 전기 전도성은 특별히 디자인된 코팅 제작 공정을 사용함으로써 광학적 투명도를 저하시키지 않으면서 현저하게 증가될 수 있다.

본 발명의 전도성 필름 및 코팅제는 우수한 전기 전도성이 필요한 적용 예를 들어, 전자발광 디스플레이, LCD 디스플레이, 고체 전해질 커패시터 등에 있어서, 예를 들어 프린팅된 서킷의 제조, 태양열 전지, 전기변색 디스플레이에서 금속 예를 들어, 구리, 니켈의 증착을 위해, 예를 들어 브라운관에서 전자기 방사선의 스크리닝 또는 전하를 끌어들이기 위해 또는 금속의 부식 방지를 위한 코팅제로서, 터치 스크린의 제조를 위해 사용된다. 다른 적용 분야로는 영상 제작을 위한 시스템 예를 들어, 은염 사진법 (silver halide photography), 건판 (dry-plate) 시스템, 전자 사진술 등이 있다.

본 발명의 전도성 코팅제 및 필름은 미국특허 제 6,083,635호에 보고된 것과 같은 추가의 층과 함께 선택적 코팅제으로서 적합하다.

또한, 본 발명에 따르면 본 명세서에 기술된 1종 이상의 조성물로 구성되거나 이를 포함하는 물품이 제공된다. 이러한 물품은 비제한적인 예로서, 반방사능 코팅제, 정전기방지 코팅제, 전지 (battery), 촉매, 제빙 코팅제, 전기변색 창, 전기변색 디스플레이, 전자기 차폐, 전기기계 작동기, 전기 멤브레인, 임베디드 어레이 안테나, 연료 전지, 전외선 반사기, 지능 물질 (intelligent material), 접합 소자 (PV) 예컨대, 광기전력 전지, 리소그래피 저항력, 비부식성 페인트, 비선형 광학 디바이스, 전도성 페인트, 중합체 전해질, 접시형 레이다 (radar dish), 산화환원 커패시터, 밀폐제 (sealant), 반도체 서킷, 센서, 스마트 윈도우, 통신 장치, 도파관 (waveguide), 또는 전선 (저 전류) 등이 있다. 바람직하게는, 전기기계 작동기는 생물의료 장치, 마이크로포지셔너 (micropositioner), 마이크로소터 (microsorter), 마이크로트위저 (microtweezer) 또는 마이크로밸브이다. 또한 바람직하게는, 센서는 생물학적, 화학적, 전기기계적, 조사 량, 기계적 충격, 온도, 온도 한계, 또는 시간-온도 센서이다.

기술한 바와 같이, 많은 전자-광학 디바이스 예컨대, 발광 다이오드 (LED), 광기전력 전지가 전기 전도성이고 광학적 투명 필름/코팅제를 전극 재료로서 필요로 한다. 최근에, 전자-광학 디바이스에서 투명 전극은 ITO 코팅된 유리 기판으로 제조된다. 그러나, ITO는 몇가지 중요한 단점을 갖는다. 이것의 제조 공정은 비교적 복잡하고 고비용의 기술 예를 들어, 조절된 가스 환경에서의 진공 증착을 포함한다. 또한, ITO 필름의 깨어짐 특성으로 인하여, ITO 필름을 넓은 영역 기판 또는 가요성 기판으로서 제조하기가 어렵다.

최근 투과성 전도 중합체 및 이들의 코팅이, 유기 발광 다이오드 (OLED's)에서 정공주입층으로서 최선의 후보 물질

로서 고려된다. 이러한 적용에서, 투명 전도성 중합체의 얇은 층 (20 nm 두께 미만)이 용액 필름 캐스팅 공법 예컨대, 스핀-코팅 방법을 사용함에 의해 ITO 코팅된 표면에 증착된다. 상기한 바와 같이, ITO 층은 견고한 기판 예컨대, 유리 위에 진공 증착 공정에 의해 증착된다. ITO는 습기 및 다른 산성 화학물질에 대한 감수성이 높기 때문에, ITO 상부 표면상에 정 공주입층을 제작하는 것은 번거로운 공정을 요구하고 기판 소재의 선택성을 제한한다.

용액을 함유하는 폴리아닐린 (PANI) (미국특허 제 5618469호) 및 PEDOT/PSS 중합체 분산액 (유럽특허 제 686662호)를 사용하여 전기 전도성이고 광학적 투명인 코팅제가 성공적으로 제조되었으나, 이러한 종래기술은 실질적인 전자-광학 디바이스를 제조함에 있어 중대한 제한성을 갖는다. 예를 들어, PANI 시스템은 안정적이지 못하며, 이것의 성능은 시간의 경과에 따라 급속하게 저하되는 것으로 알려졌다. 조심스럽게 제작된 PEDOT:PSS-기재 장치는 사용시 안정적인 것으로 알려졌다. 그러나, 현재 사용중인 PEDOT:PSS 중합체는 수용성 기재 시스템이다. 따라서, ITO 코팅된 기판상의 PEDOT:PSS 코팅제의 제작은 번거로운 제작 공정을 필요로한다. 또한, PEDOT:PSS 시스템의 친수성은 수분을 유인하고 (심지어 방수 배리어를 통해서), 사용 중 조기 손상을 초래할 수 있다.

상기한 바와 같이, 본 발명에 따른 추가의 물품은, 하나 이상의 전자-광학 구현물품 예를 들어, 하나, 둘, 셋 또는 그 이상으로 구성되거나 이를 포함한다. 바람직한 구현물품은 유기 발광장치 (OLEDs), 전자-광학 스위치, 광기전력 전지 등을 포함한다.

바람직한 구체예에서, OLED는 작동적으로 상호 연결된 하기 구성 요소의 하나 이상 일반적으로 모두를 포함한다: 1) 금속 전극; 2) 전자전달층 (ETL); 3) 유기 에미터 (emitter); 4) 정공주입층 (HIL); 및 5) 유리 기판 층. 선택적으로, OLED는 이것에 작동적으로 연결된 인듐 도핑된 주석 산화물 (ITO) 양극을 추가로 포함한다. 이러한 OLED 구조의 대표적인 예가 보고되었다 [참고문헌: Cropper, A.D. et al. in Organic Light-Emitting Materials and Devices IV, Kafafi, Z. H. Editor, Procedingd of SPIE, Vol.4105 18-29 (2001)]. 특히, 'OLED 기초 구조' 표제의 크로퍼 (Cropper, A.D.) 등의 문헌의 도 2를 참조할 수 있다. '작동적으로'라는 구절은 이러한 각 구성 요소가 OLED의 적합한 기능을 달성하기에 필요한 배치로 조합되었음을 의미한다.

본 발명의 목적은 OLED의 ITO를 1종 이상의 본 명세서에 기술된 조성물 바람직하게는, 전도성 조성물로 교체하는 것이다. 본 발명의 이러한 특성은 보다 더 우수한 성능, 특히 향상된 전도성 및 광학적 투명도를 포함하는 장점을 제공한다. 본 발명의 바람직한 OLEDs는 본 명세서에 정공주입층 (HIL)로서 제공된 1종 이상의 조성물을 포함한다. 특히 바람직한 OLED는 HIL로서 TOR-CP를 포함한다.

본 발명의 특정 구체예에서, OLED는 바람직하게는 OLED가 약 4 내지 약 8 볼트에서 작동되는 경우, 약 0.02% 내지 약 0.2%의 피크 바깥양자 효율을 갖는다.

본 발명의 다른 바람직한 OLEDs는 약 1 내지 약 8 볼트의 인가 바이어스에서 약 0.5 내지 약 2 lm/W의 피크 파워 효율을 갖는다.

다른 바람직한 OLEDs는 약 7000 내지 약 9000 cd/m ^{2} 의 휘도를 갖는다. 바람직하게는, OLED는 약 4 내지 약 8 볼트에서 약 10,000 내지 약 50,000 cd/m ^{2} 의 휘도를 갖는다.

상기한 바와 같이, 본 발명은 또한 필기 또는 인쇄에 의한 전자 구현물품을 만드는데 적합한 방법을 제공한다. 바람직하게는, 이러한 방법은 반복적으로 또는 반-반복적 (semi-repetitively) 예를 들어, 적어도 단계 a)가 1회 이상 반복하여 수행된다. 특정 방법에서, 단계 a), b) 및 c)가 전자 구현물품을 필기 또는 인쇄하기 위해 2회 이상 반복된다.

본 방법의 다른 바람직한 구체예에서, 조성물에서의 용매 교환에 의한 제 1 중합체 층의 용해에 의해 생성된 정공 (정공을 통해 또는 연통하여)은, 제 1 중합체 층과 접촉하는 제 1 단부 및 기판 층과 접촉하는 제 2 단부를 포함한다. 이러한 정공은 본 방법에 따라 조성물에 의해 바람직하게는 통상적인 잉크젯 프린터에 의해 실질적으로 메워 진다. 적합한 잉크-젯 프린터는 본 발명의 조성물을 분산시키기 위한 2개 이상의 노즐을 포함하고, 각 노즐은 필요한 동일 또는 상이한 종류의 조성물을 포함한다. 바람직하게는 하나 이상의 조성물이 폴리스티렌 설폰산 (PEDOT/PSS)을 추가로 함유하는 폴리(3,4-에틸렌디옥시-티오펜)을 포함한다. 전자 구현물품의 제조 방법에 사용함에 바람직한 다른 조성물은 Baytron ^{TM} -P 또는 적합한 Baytron ^{TM} -M 중합체이다.

전자 구현물품의 제조 방법의 일 구체예에서, 제 1 중합체 층은 유전체 중합체 예를 들어, 폴리비닐페놀, 폴리이미드 및 폴리카보네이트로 구성되거 이를 포함한다. 바람직하게는, 기판층은 조성물 용매에 불용성이다. 예시적인 기판은 유리이다.

본 발명의 다른 실시예에서, 본 발명의 방법에 따라 제조된 전자 구현물품은 고전압 입력을 저전압 출력으로 전환하거나 저전압 입력을 고전압 출력으로 전환할 수 있는 인버터이다. 인버터의 제조 및 사용방법은 기술한 바와 같다. 보다 더 바람직한 인버터는 하나 이상의 소스 (source) 전극 및 하나 이상의 드레인 전극을 포함하는 전자 서킷의 구성

요소이다. 일반적으로, 이러한 전극은 상호간에 약 1 내지 10 마이크로미터 이격 된다. 본 명세서에 인용된 참고문헌 및 문헌 (Dagni, R. in Chemistry and Engineering, January 1, 2001, pp.26-27)을 참조할 수 있다.

본 발명의 방법은 약 -20 V 내지 약 0 V의 바람직한 출력을 갖는 유용한 전자 서킷의 제조에 사용될 수 있다. 다른 유용한 전자 서킷은 약 0 V 내지 약 -20 V의 입력을 갖는다. 전자 서킷의 제조 및 사용방법은 이미 기술한 바와 같다. 웹사이트 Plasticlogic.com 및 본 명세서에 인용된 참고문헌을 참조할 수 있으며, 이들은 본 명세서에 참조로서 통합된다.

상기한 바와 같이, 본 발명은 또한 본 발명의 전자 구현물품을 포함하는 물품을 제공한다. 이러한 물품의 예로는 액상 크리스탈 디스플레이, 전기영동 잉크 디스플레이, 중합체 분산 액상 크리스탈 (PDLC) 또는 소비재용으로 적합한 스마트 라벨과 같은 인식표 등이 포함된다. 이러한 소비재의 특정 예는 장난감 또는 슈퍼마켓용 물품을 포함한다.

본 발명의 특정 구체예에서, 전기 전도성이고 광학적 투명인 유기 용매 기재 중합체 코팅이 제공된다. 또한 가요성 및 환경적 안정성이 중요하게 고려되는 적용에 있어서, 이러한 코팅제의 제조 방법의 제공된다.

또한, 본 발명은 투명 전극을 포함하는 전자-광학 디바이스에서의 사용에 적 합한 코팅제의 개선된 특성 (예컨대, 전기 전도성)을 위한 유기용매 기재 폴리(에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌 설폰산) (PEDT:PSS)의 코팅제를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 구체예에서, 유기용매 기재 중합체 시스템은 인듐 도핑된 주석 산화물 (ITO)의 선행기술의 투명 전도층이 지닌 적합성 (compatibility) 문제를 갖지 않는다. 따라서, 전자-광학 디바이스의 제조 공정이 보다 더 용이하게 될 수 있다. 또한, 유기 용매 기재 전도성 중합체 시스템으로부터 제조된 필름의 높은 전도성 및 광 투과도는, 많은 전자-광학 디바이스 적용 예컨대, 유기 발광 다이오드 (OLED's), 광기전력 전지, 전자-광학 스위치 등에서 ITP 층을 대신할 수 있는 가능성을 제시한다.

하기 실시예 8에 제시되는 바와 같이, 투명 전도성 중합체의 얇은 층 (두께 20 nm 미만)이 용액 필름 캐스팅 공정 예를 들어, 스핀-코팅 방법에 의해 ITO 코팅된 기판상에 증착된다. 전기한 바와 같이, ITP 층은 견고한 기판 예를 들어, 유리상에 진공 증착 공정에 의해 증착된다. ITO는 매우 습기 및 다른 산성 화학물질에 감수성이 매우 높기 때문에, ITO 상부 표면상에 정공주입층을 제작하는 것은 번거로운 공정을 필요로하고 기판 소재의 선택성을 심각하게 제한한다.

본 발명 특성에 따른 추가의 바람직한 전도성 코팅제는, 약 10 층 미만 바람직하게는 약 5 층 미만, 보다 더 바람직하게는 약 1, 2 또는 3개 층으로 스핀-코팅되는 경우, 약 10 ohm/sq 내지 약 1000 ohm/sq의 표면 저항력을 갖는다. 비록 본 발명의 몇몇 다른 적용에서는 보다 더 얇은 층이 보다 더 바람직할 것이나, 스핀-코팅된 층은 두께 약 1000 nm 미만, 보다 더 바람직하게는 약 100 nm 미만이다.

다른 바람직한 전도성 코팅제는 본 발명에 기술된 공지의 방법에 따라 측정하여, 약 80% 이상, 바람직하게는 85% 초과, 보다 더 바람직하게는 약 86% 내지 약 95%의 광투과율을 갖는다. 또한, 바람직한 전도성 코팅제는 약 10 개층 미만, 바람직하게는 약 5개층 미만, 보다 더 바람직하게는 약 1, 2, 또는 3개층으로 스핀-코팅되는 경우, 상기한 광투과율을 나타낸다. 본 발명의 몇몇의 다른 적용의 경우 보다 더 얇은 층이 보다 더 적합할 것이나, 바람직한 스핀-코팅 층의 두께는 약 1000 nm 미만이며, 보다 바람직하게는 약 100 nm 미만 이다. 이와 같은 바람직한 전도성 코팅제는 양전극으로서의 용도를 포함하여 광범위한 적용을 갖는다. 예를 들어, 실시예 9 및 도 14 내지 15를 참조할 수 있다.

일 구체예에서, 본 명세서에 기술된 하나 이상의 전도성 코팅제로 구성되거나 이를 포함하는 양극은 약 5 kohm/sq, 바람직하게는 약 1 내지 2 kohm/sq 미만의 표면 저항력을 특징으로 한다. 또한 바람직한 전극은 약 85% 이상의 광투과율을 갖는다.

본 발명에 따른 바람직한 전도성 코팅제는 Ln-Ln 전도성 그래프에서 특성 확인하는 경우 우수한 저항율 및 전도성을 나타낸다 (실시예 10 및 도 16 및 도 17 참조). 특정 코팅제는 약 1 Ln-sigma (S/cm), 보다 바람직하게는 약 1 Ln-sigma (S/cm) 내지 약 10 Ln-sigma (S/cm), 보다 더 바람직하게는 약 1 Ln-sigma (S/cm) 내지 약 4 Ln-sigma (S/cm)를 나타낸다. 추가의 바람직한 전도성 코팅제는 고온에서 약 0.01 Ln-Temp ($K^{-1/2}$) 내지 약 0.2 Ln-Temp ($K^{-1/2}$)를 특징으로 한다.

추가의 바람직한 전도성 코팅제는, 약 0.05 Ln-Temp ($K^{-1/2}$) 내지 약 0.1 Ln-Temp ($K^{-1/2}$), 바람직하게는 약 0.06 Ln-Temp ($K^{-1/2}$) 내지 약 0.08 Ln-Temp ($K^{-1/2}$)에서 킹크를 나타내지 않는다 (참조: 실시예 10 및 도 17).

본 발명의 다른 바람직한 전도성 코팅제는 약 0.1 Ln-Temp ($K^{-1/4}$) 내지 약 0.5 Ln-Temp ($K^{-1/4}$), 바람직하게는 약 0.2 Ln-Temp ($K^{-1/4}$) 내지 약 0.35 Ln-Temp ($K^{-1/4}$), 약 1 Ln-sigma (S/cm)에서 우수한 전도성을 나타낸다. 또한, 바람직한 전도성 코팅제는, 약 0.2 Ln-Temp ($K^{-1/4}$) 내지 약 0.4 Ln-Temp ($K^{-1/4}$), 바람직하게는

약 0.24 Ln-Temp ($K^{-1/4}$) 내지 약 0.3 Ln-Temp ($K^{-1/4}$)에서 킹크 (kink)를나타내지 않는다 (참조: 실시예 10 및 도 17).

하기 실시에는 본 발명의 바람직한 면을 제시하기위한 것이며, 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다.

실시예 1 - TOR-CP/NMP를 제조하기 위한 용매 교환 공정

하기에 N-메틸프로필렌 (NMP)를 교환용매로서 사용하여 TOR-CP/NMP를 제조하기 위한 바람직한 공정을 나타낸다.

A. 방법 1

1. Ace Glass 22L RB 4목 플라스크를 Glass-Col 가열 맨틀 캐니스터에 놓았 다.

2. 상기 Ace Glass 19 mm 교반 축 w/태플론 패들 어셈블리를 취하여 22L RB 플라스크의 중심 목에 놓은 후, 교반기 베어링을 테플론으로 라이닝하였다.

3. 교반기 축을 Arrow 850 교반기 모터의 척 (chuck)에 부착했다.

4. SGA 배리액 (variac) 조절기를 Glas-Col 가열 맨틀 캐니스터에 접속시켰다.

5. Dean Stark Trap을 22L 플라스크의 왼쪽 목에 부착하고, Ace Glass 300 mm 코일 컨덴서를 그 위에 놓았다. 다음 컨덴서의 정상으로부터 튜브를 이웃하는 질소 배출 꼭지로 연결시켰다.

6. 22L 플라스크의 오른쪽 넥 내에, 테플론 코팅된 온도 프로우브 및 길몬트 인스트루먼트 유량계가 장착된 질소 라인을 배치했다.

7. 22L RB 플라스크의 중앙 목을 10,504 ml NMP (상기한 바와 같이 물 혼합 용매)로 채웠다.

8. SGA 배리액을 가동시키고 용매를 Arrow 850 교반기로 교반하면서 135°C까지 가열했다. 교반기 (rpm)는 잔여 공정 동안 고정되야 한다.

9. 질소가 플라스크를 통해 배출 꼭지에 이를 때까지 정상 흐름을 제공하도록 길몬트 인스트루먼트 질소 유량계를 설정하였다.

10. 왓슨-마로우 (Watson-Marlow) 튜브연동식 펌프를 사용하여, Baytron P를 3000 lm에서 펌핑하기 시작하여 10 ml/min의 유속으로 22L RB 플라스크내로 펌핑시켰다.

11. Baytron P를 완료시까지 (약 3시간) 반응 용기 내로 주입했다.

12. Baytron P가 반응 용기 내에 채워질 때, 물을 Dean Stark trap 내에 응축하고 포집했다.

13. 이 시점에서, 질소 유량계를 조절하여 질소 유속을 상당량 증가시키고, 코일 컨덴서 내로 수증기를 공급했다.

14. 물을 Dean Stark trap 내에서 급속하게 응축하고 포집했다. 필요에 따라 트랩을 배수 처리했다.

15. 이 공정을 목적한 양의 물이 제거될 때까지 반복 수행했다.

16. 배리액을 닫고, 플라스크내의 생성물이 RT까지 냉각될 때까지 교반 및 질소 흐름을 유지시켰다.

17. 플라스크로부터 생성물을 제거했다.

B. 방법 2

상기한 바와 같이, 티오펜 혼합물과 교환 용매에 완전한 혼합 조건을 제공하는 것이 종종 유익하였다. 이러한 조건은 입자 응집의 감소를 용이하게 하고 보다 더 우수한 생성물 균일성을 제공하였다. 완전한 혼합은 방법 1 (단계 1)의 4 목 (neck) 플라스크를 5 목 플라스크로 대체함에 의해 쉽게 수행될 수 있다. 예를 들어, 단계 7 및 8에서, 시약은 표준 호모게나이저 또는 분산기를 사용함에 의해 완전한 혼합 처리될 수 있다. 바람직한 호모게나이저는 모델 #T25 울트

라-투랙스 분산기/호모게나이저 (IKA-Works)이다. 호모게나이저의 최적의 용도는 Baytron P 입자를 예를 들어 조하하여 검출된 것으로서 응집이 없도록 한다.

실시예 2 - TOR/CP 전도성 코팅제

3가지 유형의 전도성 코팅제가 본 발명의 용매 교환 방법을 사용하여 제조되었다.

A.TOR-CP 스핀-코팅

전도성 코팅제를 실시예 1에서 제조된 용매 교환된 TOR-CP/NMP (순수) 조성물로부터 제조하였다. 구체적으로, 조성물을 통상의 방법에 따라 유리 기판위에 스핀-코팅했다. 전도성을 Keithly 2000 4 포인트 프로우브를 사용하여 측정했다.

도 1은 TOR-CP (필터링되지 않은), TOP-CP (필터링된), 및 Baytron-P 변환된 생성물을 실험한 경우 광투과율 및 표면 저항력을 제시한다. 도 1에서 확인되는 바와 같이, TOP-CP로부터 제조된 코팅제는 Baytron-P 코팅제 보다 더 우수한 광투과율 및 보다 더 낮은 표면 저항력을 가졌다. 도 1은 유리위로 TOR-CP (neat) 분산 캐스트 측정에 의해 작성되었다. 비록 이 기술은 몇몇 적용에 대해서만 적합하였으나, TOR-CP를 다른 구성요소 및 특히 1종 이상의 중합체, 공중합체, 중합체 블랜드 등과 결합시키는 것이 종종 유익하였다. 많은 예에서, 생성되는 필름은 TOR-CP 단독의 경우와 비교하여 보다 더 우수한 성능을 가졌다.

B. TOR-CP 드로우다운 코팅

표준 드로우다운 기술을 사용하여 TOR-CP를 유리 기판위로 인가시켰다. 이러한 기술은 예를 들어 에릭슨 (Erichsen)에 의해 보고된 바 있다. 구체적으로, Erichsen Testing Equipment 물품 브로셔는 이러한 기술을 기술하고 있다.

이러한 조성물을 에릭슨 모델 360 필름 적용을 사용하여 유리 기판상으로 코팅시켰다. 120 미크론의 습윤 필름을 가했으며, TOR-CP 샘플을 위한 건조 필름의 두께는 0.3 내지 0.5 미크론이었다 (도 6 참조).

Baytron ™ P 물품을 사용하는 추가의 드로우다운 코팅을 표면 저항력을 상호 비교하기 위해 제조하였다. 표면 저항력 측정은 코팅제에 은 전극을 IEC 표준 93 (VDE 03003)을 사용하여 가하고, 오움 측정기로 저항을 계측하여 수행했다 (도 6 참조).

TOR-CP의 표면 저항력이 유사한 Baytron ™ P 코팅제 보다 2 배까지 보다 덜 저항성 (즉, 보다 더 전도성)임은 매우 중요하다. 이것은 변환 (용매 교환) 공정이 예기치 않은 방법으로 기재 전도성 중합체의 전도성을 증대시키고 생성되는 TOR-CP 소재의 수행력을 현저하게 개선시킴을 제시한다.

도 7A, 7B 및 7C (NMP 또는 DMAc와 교환된 Baytron ™ P의 선택된 샘플로부터 데이터를 제시한다) 참조. 드로우다운 표면 저항력이 또한 예시되었다.

C. 제형화된 TOR-CP 코팅제

본 발명에 따라 제형화된 TOE-CP 코팅제는 스핀-코팅 또는 드로우다운 공정에 의해 적용될 수 있다.

제형화된 전도성 코팅제를 제조하는 하나의 방법은 다음과 같다. 하기 표 1에서, 구성 요소 목록은 결합되고 (wt% 비율) 주어진 순서로 혼합되었다. 일정한 교반 하에 혼합이 바람직하였다.

[표 1]

구성요소	제조자	중량%
TOR-CP	트리톤 시스템스 (Triton Systems)	45
실퀘스트 (Silquest)A 187	Witco Surfactants GmbH	0.86
이소프로판올		53.84
Bayowet FT 229	Bayer Corp	0.30
합계		100

이 방법에 의해 제조된 코팅제는 표준 스핀 코팅 또는 드로우다운 코팅 방법을 사용하여 기판에 적용될 수 있다 (상기 A 및 B 참조). 코팅제는 패들 교반 메커니즘으로 유리 용기 내에 제작된다.

도 8은 몇몇 TOR-CP 제형의 드로우다운 코팅에 대한 두께 및 저항율을 제시한다. 상기 결과는 이러한 코팅 방법을 사용한 우수한 전도성을 제시한다.

실시예 3 .- 폴리이미드를 사용한 전도성 TOR-CP 필름

전도성 폴리이미드 필름을 건조 폴리이미드 분말을 TOR-CP 변환 (즉, 용매 교환된) 용액에 가하여 제조하였다. 일반적으로, 폴리이미드 분말과 TOR-CP 변환된 소재를 혼합했다. 폴리이미드 중합체 대 전도성 중합체의 바람직한 중량비는 94:6 내지 99.5:0.5였다.

필름을 제조하는 보다 구체적인 방법을 하기 예시한다. TOR-CP 분산액의 초기량을 측정했다. 총 전도성 중합체 고체량을 총 분산액 중량에 분산액의 고체 함량을 곱하여 계산하였다. 폴리이미드를 용매 분산액에 가하여 고체 전도성 중합체 대 폴리이미드의 최종 중량비가 0.5/99.9, 1.0/99 또는 2.5/97.5가 되도록 하였다. 폴리이미드를 마그네틱 교반 막대로 교반중인 TOR-CP에 가했다.

각각 1, 2.5 및 4%의 전도성 중합체를 함유하는 필름에 대한 용적 저항율 (ohm-cm)을 측정하였다. 도 2 및 3은 트리톤 AO 내성 폴리이미드 (TOR-CP) 및 매트라미드 (Matramid)로 명명되는 시바 (Ciba)에서 시판중인 폴리이미드의 블렌드에 대해 계측된 측정값을 제시한다.

실시예 4 - 변환된 (용매 교환된) Baytron ™ P 배치의 분석

본 발명에 따라 변환된 Baytron ™ P 제형의 성능 특성을 보다 더 잘 평가하기 위해, 하기 변수를 분석하였다: 전도성, 점도, 고체 함량, 입자 크기 및 분산, 광투과율, pH 값, 밀도 및 수분 함량. 공인된 방법에 따라 분석을 수행했다 (도 4 및 5 참조 : 'MAV' 숫자는 Baytron ™ P 배치를 의미한다).

도 4 및 5의 입자 크기 분석에서, 데이터는 0.001 미크론 미만으로부터 30 미크론 이상의 범주에 속했다. 구체적으로, 도 4 및 5에는 3종의 샘플의 입자 분석이 제시되었으며, 이것에 대한 요약서는 본 발명자들이 모니터링한 몇가지 특성을 제시한다. 입자 크기 분석은 Norcross GA에서 Micromeritics로 수행했다. 사용한 기술은 Eltone ™ 입자 분석으로 명명된다.

도 6은 Baytron ™ P (neat) 및 변환된 (용매 교환된) Baytron ™ P (MAV 92-96, 83-86 및 77)을 사용한 전도성 측정치를 나타낸다. 저항력은 표준 방법에 따라 측정했다. 데이터는 Baytron ™ P 제형이 약 2 내지 3 크기 자리수의 전도성의 증가 (감소된 저항)를 나타냈다. 현저하게는, 변환된 Baytron ™ P 제형의 전도성 증가가 순수 제형의 약 1/2 두께로 달성될 수 있었다.

실시예 5 - 정전기 방지 적용에서 전도성 필름의 제조 방법

본 발명의 변환된 (용매 교환된) TOR-CP 용액과 적합한 다양한 중합체 예를 들어, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 에폭시, 폴리아릴렌 에테르, 폴리에스테르, PEN 및 다른 용액 처리 중합체를 본 명세서에 기술된 것과 같은 공지의 필름 처리 방법을 사용하여 결합시키는 것이 가능하였다. 이러한 중합체의 보다 더 구체적인 예는 문헌 [Modern Plastics Encyclopedia Vol.75, No.12 (Mid-November 1998)]에서 찾아볼 수 있다. 중합체 및 전도성 중합체 용액 (TOR-CP)의 블랜딩에 적합한 공정은 단슨 중량 측정, 실온 교반 등을 포함하는 분야에 잘 알려져 있다.

필름을 제조하기 위한 2가지의 보다 더 구체적인 방법은 하기와 같다.

A. 방법 1

먼저, 다양한 중합체를 TOR-CP 분산액에 분산시킨 용액을 제조하였다. NMP 용매에 용융성인 임의의 중합체 예컨대, 폴리이미드, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리카보네이트, 폴리설폰, 폴리에테르이미드 등이 사용될 수 있다. 한 적용예에서, 중합체를 교반된 TOR-CP에 첨가하여 전도성 중합체 대 첨가된 중합체가 0.5중량% 내지 3중량%가 되도록 하였다. 다음, 용매 (NMP) 함량을 전체 고체 함량 [전도성 중합체/(도판트와 비전도성 기재 중합체의 합)이 약 18 중량% 내지 22 중량%가 되도록 하였다. 혼합물이 균질성 벌집모양의 견실함을 가질 때까지 교반하였다. 다음, 블렌딩한 용액을 12 미크론 필터로 필터링하고 드로우다운 막대를 사용하거나 립 캐스팅 공법으로 기판위에 캐스팅 했다.

기판을 가열 섹션을 통과시켜 약 150℃ 에서 배치 또는 연속 공정여부에 따라 10 내지 30분간 처리하여 NMP 용매를 제거했다. 이 공정을 배치 및 연속 방법으로 수행하고 다양한 데이터를 수집하였다.

B. 방법 2

TOR-CP를 통합시키기 위한 다른 방법은 물 기재 Baytron P를 용매 대신에 고분자량으로 변환시킬 수 있는 능력에 따랐다. 목적하는 특정 물질은 폴리부텐 (BP Amoco) 였다. 전도성 중합체가 약 50% 농도에서 폴리부텐과 통합될 수 있다고 가정하면, 혼합물을 용융 공정 작업 중에 폴리올레핀에 가하는 것이 가능하다. 그 결과로서, 훨씬 낮은 비용의 용융 공법으로 전도성 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌을 제조할 수 있다. 이러한 조합을 처리하는 온도는 중합체 도판트로의 변화를 방지하기 위해, 폴리올레핀을 사용하는 경우, 200℃이하로 유지시켜야 했다.

전술한 방법의 어느 하나에 의해 제조된 바람직한 필름은 독립적이며 1 mil 미만에서 5 mil (1 mil = 0.001') 이상의 두께 범위 (단지 일부 표면대신)에서 전도성을 가졌다. 용적 저항율은 예를 들어, 전도성 중합체의 중량 농도에 따라 10^{4} 내지 10^{12} ohm-cm이었다. 이러한 필름의 특정 적용은 정전기 방지 포장재, 정전 방전 (ESD) 및 전자기 간섭 (EMI) 차폐 필름을 포함한다.

특별히 언급되지 않는 한, 상기 실시예에서 하기 소재들이 필요에 따라 사용 된다.

22L 둥근 바닥 4목 플라스크 (Ace Glass)

Glas-Col Heating Mantle Canister

SGA 배리액 컨트롤러

19 mm Glass Stir Shaft w/테플론 패들 어셈블리 (Ace Glass)

19 mm Teflon Lined Stirrer Bearing (Ace Glass)

왓슨-마로우 (Watson-Marlow) Peristaltic 펌프 모델 #505DU

Arrow 850 Stirrer 모터 w/척

300 mm 코일 콘덴서 (Ace Glass)

325 ml Dean Stark Trap (Aldrich)

테플론 코팅된 온도 프로우브 (Teflon Coated Temperature Probe) w/디지털 판독 (digital read)

길몬트 인스트루먼트 질소 유량계 (Gilmont Instrument Nitrogen Flowmeter)

질소 배출 꼭지 (Nitrogen Bubbler)

모델 #T 25 울트라-투랙스 (Ultra-Turrax) 분산기/호모게나이저 (Disperser/Homogenizer) (IKA-Works)

실시예 6 - 중합체 코팅제 층의 제조

하기 표 2는 본 발명에서 제조된 대표적인 코팅제의 목록이다. 바이엘 아게에서 제조되고 제공된 Baytron-P, 수용성 기재 PEDOT:PSS 전도성 중합체를 전체 실험에서 참조로서 사용하였다. TOR-CP 및 Baytron-P 코팅제를 2000 rpm 스핀 속도 의 스핀-코팅 방법을 사용하여 제작하였다. 직경 2.5 인치 및 두께 1/16인치의 붕규산염 (borosilicate) 유리 디스크를 기판으로서 사용하였다. 최종 코팅제의 두께는 동일한 스핀 속도로 10초 간의 스핀시키는 다중 스핀-코팅 작동을 적용하여 조절하였다. 각 스핀 코팅 후, 중합체 코팅제/기판 조합을 표 2에 제시한 2개의 다른 건조 방법을 사용하여 건조했다: (1) 80℃에서 5분간 오븐 건조 및 (2) 주위 온도에서 60분간 건조 및 후속하여 80℃에서 5분간 간조. 모든 건조시킨 샘플을 전기 전도성/저항율 및 광투과율/흡광도 측정 이전에, 실링한 플라스틱 용기에 저장하였다.

스핀-코팅을 위해, 보다 구체적으로, 유리 기판을 스피너의 진공 척에 부착하고 1.5 mL의 TOR-CP 또는 Baytron-P 용액을 기판의 중앙에 가한 다음, 2,000 rpm의 미리 설정한 속도로 10 초간 초기 스피닝했다. TOR-CP의 특정 배치 번호는 KAC79였으며 NMP내의 고체 함량은 0.6%였다. Baytron-P의 용매 중 고체함량은 1.3% 이었다. 코팅제의

두께를 스타일러스 표면 프로필로미터로 측정했다.

[표 2]

코팅제 ID	전도성 중합체	코팅두께 (nm)	건조 조건
Baytron-P-O1	Baytron-P	120	80℃ 오븐에서 5분간 건조
Baytron-P-O2	Baytron-P	314	80℃ 오븐에서 5분간 건조
Baytron-P-O3	Baytron-P	592	80℃ 오븐에서 5분간 건조
TOR-CP-O1	TOR-CP	52	80℃ 오븐에서 5분간 건조
TOR-CP-O2	TOR-CP	105	80℃ 오븐에서 5분간 건조
TOR-CP-O3	TOR-CP	171	80℃ 오븐에서 5분간 건조
TOR-CP-A1	TOR-CP	70	60 분간 RT 공기건조 및 후속하여 80℃ 오븐에서 5분간 건조
TOR-CP-A2	TOR-CP	107	60 분간 RT 공기건조 및 후속하여 80℃ 오븐에서 5분간 건조

하기 도 9a 내지 d를 보다 상세히 기술한다. 특히, 도 9a는 생성된 코팅제 의 전기 저항율을 Baytron-P와 Tor-CP에 대한 코팅 두께의 함수로서 제시한다. Tor-CP 코팅제에 대해, 표 2에 기술한 바와 같은 2개의 다른 건조 방법을 적용하였다. 이들 코팅제의 저항율을 표준 4 포인트 프로우브 기술을 사용하여 측정하고, 공지의 두께 및 기하보정계수 (ASTM Standard F374)로 보정하였다. 4포인트 프로우브 방법을 사용하여 측정한 저항값의 정확도를, 실험실 밖에서 선택한 코팅제에 대해 반데르파우 (Van der Pauw) 법을 사용하여 측정하였다.

코팅 두께에 대해 도 9a에 제시된 바와 같이, Tor-CP로부터의 코팅제는 Baytron-P 보다 2 크기 자리수 이상의 낮은 저항율, 높은 전기 전도성을 나타냈다. 예를 들어, 105 nm 두께 Tor-CP 코팅제의 저항율은 0.35 ohm-cm인 반면에 120 nm 두께의 Baytron-P 코팅제의 저항율은 162.74 ohm-cm 이었다. 또한, 공기/오븐 건조 Tor-CP 코팅제에서, 본 발명자들은 107 nm 코팅 두께에 대해 0.15 ohm-cm의 낮은 저항율을 측정했다. Baytron-P 전도성 중합체 계열에 대한 본 실시예에서의 측정치 보다 더 낮은 저항값이 보고된 바 있다. 그러나, 특정 시험 조건 및 코팅 공정 조건은 명확하게 보고된 바 없다. Baytron-P에 대한 외부 보고된 값 및 측정된 저항 값의 직접적인 비교가 항상 정확한 것은 아니었다. Baytron-P 코팅제에 대한 저항율 값은 Baytron-P 및 Tor-CP가 동일하게 가공되고 측정된 경우에 참조로서 사용했다.

공기/오븐 건조 코팅이 오븐 건조 코팅과 비교하여 예를 들어, 광투과율/흡광도 및 표면 형태에서 동일한 것처럼 나타났으나, 보다 더 낮은 저항율을 나타냈다. 이론에 구속됨 없이, 본 방법이 미세 구조 특성에 영향을 미쳤을 것이다.

Tor-CP 및 Baytron-P로 제조한 코팅제 샘플을 조절되지 않은 실험실 조건에 어떠한 보호 없이 고의로 노출시켰다. 약 1달 후, 이들 샘플의 저항율을 재측정했다. Tor-CP 코팅제의 저항율이 동일하게 (바뀌지 않고) 남아있는 반면에, Bayton-P 코팅제는 매우 부드럽게 되었다. 이론에 구속됨 없이, Baytron-P가 주위 대기의 수분과 반응했으리라 예측할 수 있으며, 저항율은 4 포인트 프로우브를 사용하여 측정될 수 없었다. 이러한 결과는 Tor-CP 코팅제가 Baytron-P 보다 실질적으로 더 안정적임을 제시한다.

약 200℃까지의 처리 온도가 오븐 건조시 적용되었다. 실질적으로 보다 더 우수한 결과가 항상 관찰되지는 않았다 (선택된 TOR-CP 및 Baytron-P 샘플에 대한 저항 및 저항 데이터를 제시하는 도 12 참조).

실시예 7 - TOR-CP 및 Baytron-P 코팅제의 광투과율

도 10은 UV-Vis-근적외선 IR 이중 비임 응차 분광계 (Varian Model No. 2200)로 측정한 Tor-CP 및 Baytron-P 코팅제의 광투과율을 코팅 두께의 함수로서 제시한다. 검은 유리 기판 (코팅이 없음)을 각 실험의 참조 샘플로서 사용하였다. 따라서, 투과율/흡광도의 측정값은 오로지 코팅 층의 특성이었다. 요약하면, 샘플을 900 nm 내지 260 nm 범위에서 스펙트럼 대역폭 1 nm 및 스캐닝율 1 nm/sec로 스캐닝했다. 도 10에 도시한 바와 같이, 광투과율/흡광도는 주어진 코팅 두께에서 Tor-Cp 및 Baytron-P 코팅제에 대해 동일하였다. 105 nm 두께의 Tor-CP 코팅제에 대해, 투과율은 300 nm 내지 600 nm에서 90% 초과였고, 이것은 700 nm에서 83%에 이르기까지 점진적으로 저하되었다.

120 nm 두께의 Baytron-P 코팅제는 유사한 투 과율/흡광도를 동일한 측정에서 나타냈다.

실시예 8 - OLED의 제조 및 용도

정공주입완충층으로서 Tor-CP 또는 Baytron-P를 사용하여 표준 OLED 장치를 제작하고 특성 확인하였다. 문헌 (Organic Light-Emitting Materials and Devices IV, Kafafi, Z.H. Editor, in Processing of SPIE, vol. 4105 (2001)) 및 문헌에 인용된 표준 OLED 및 관련 장치의 제조 및 사용에 관련된 기술을 참조할 수 있다.

두가지 경우에 사용된 특정 장치는 ITO (150 nm)/Tor-CP 또는 PEDOT:PSS/TPD (20 nm)/Alq_3 (40 nm)/ LiF(0.5 nm)/ Al (200 nm). 였다. 도 11에 도시된 바와 같이, Tor-CP를 사용한 OLED은 5.10V의 인가 전압 및 8,790 cd/m^2 의 휘도에서 0.18%의 피크 바깥 양자효율 또는 1.08 lm/W 피크 바깥 파워 효율에 도달했다. 32,000 cd/m^2 의 최대 휘도를 7.1 V 에서 확인했다. 이것을 같은 시간에 제작되고 5.40 V의 인가 전압 및 8,620 cd/m^2 의 휘도에서 0.15%의 피크 바깥 양자 효율 또는 0.82 lm/W의 피크 파워 효율을 갖는 물 기재 PEDOT:PSS 샘플 (50°C 에서 가열 및 N_2 에서 건조)과 비교하였다. 물 기재 (PEDOT) 장치는 7.0 V에서 최대 14,700 cd/m^2 의 휘도를 나타냈다. OLED 장치에서 Tor-CP의 우수성은 (이러한 적용예서) 전기적 특성이 향상되었음을 제시한다 (도 11 참조).

본 실시예에 예시한 바와 같이, TOR-CP를 사용한 OLED는 대응하는 Baytron-P ITO를 사용한 OLED 보다 우수하였다.

실시예 9 - 전극으로서 Tor-CP의 용도

Tor-CP는 현재 산업계 표준인 인듐 도핑된 주석 산화물 (ITO)를 대체하여 디스플레이 적용에서 양전극으로서 이용될 수 있다. 이러한 적용의 예는 도 13 및 도 14에 제시된다. 도 13에서, 5 mil 두께의 PET 기판상의 Tor-CP 코팅제의 측정된 표면 저항력 (in ohm/sq)은 스핀 코팅 층의 수의 함수로 제시된다. 바이엘 아게의 Baytron-P를 본 실시예에서 참조로서 사용했다. 2 내지 3층의 스핀 코팅 층을 사용하는 경우, Tor-CP는 약 1-2 kohm/sq 표면 저항력을 나타낸 반면, Baytron-P는 약 100 kohm/sq를 나타냈다. 동일한 코팅 형태에서 최적 투과율은 Tor-CP에서 86% 초과이고, Baytron-P에 대해서는 80% 미만이었다. 일반적으로, 특정 디스플레이 적용 예컨대, 터치스크린에서 양전극 (현재 ITO)은 1-2 kohm/sq 미만, 광투과율은 86% 초과이어야 한다. Tor-CP는 이러한 요건을 완전히 충족했다.

또한, Mil-C-4897A 테스트에 따라 이들 샘플에 대한 응착시험을 수행했다. 이 실험의 결과, Tor-CP가 PET 상의 Baytron-P의 매우 낮은 응착과 비교하여 매우 우수한 4B의 응착율을 나타냈다. 수성 기재 Baytron-P가 혼합 효과를 나타내지 않는 반면에, Tor-CP는 NMP 내에 있기 때문에 Tor-CP 및 PET 기판 사이에 혼합 효과가 있었다. 계면에서의 Tor-CP와 PET 기판 사이의 혼합 효과는 우수한 응착력을 제공하였다. 도 15는 도 13 및 도 14를 지지하는 결과를 도시한다.

실시예 10 - Tor-CP 및 Baytron-P 코팅제의 특성

Tor-CP 및 Baytron-P 코팅제의 유리 기판상의 저항율/전도성은 100 내지 300 K의 온도범위에서 반데르 파우 방법을 사용하여 측정했다. 본 실험에 사용한 코팅 제의 두께는 400 내지 500 nm 였다. 전도성 결과인 Ln-Ln 플롯은 전체 온도 범위에서 Baytron-P 보다 2 크기의 자리수 이상 높은 전도성을 나타냈다. 또한, Baytron-P 코팅제는 약 150 K에서 킹크 (kink)를 나타낸 반면, Tor-CP 코팅제의 플롯에서는 아무런 킹크도 없었다. 전도성의 Ln-Ln 플롯에서 킹크는 Baytron-P 코팅제에서의 전하 캐리어 전달 메커니즘에서의 변화를 제시한다. Tor-CP 코팅제에 킹크가 없는 것은 Tor-CP 코팅제에서 고체 전하 캐리어 전달 메커니즘을 암시하고, 이것은 Tor-CP 코팅제에서의 보다 더 높은 크기의 자리수의 이동도에 기여하는 것을 추측된다.

실시예 10 - 에틸렌글리콜을 교환용매로서 사용하는 용매 교환 공정

1. Chem Glass 500ml 4목 둥근 바닥 플라스크를 오일조에 넣었다.

2. 직경 19 mm 축이 장착된 울트라-투랙스 분산기/호모게나이저 모델 #T25을 500 ml 둥근 바닥 플라스크의 중심 목에 놓았다.

3. 열전대가 장착된 온도 조절계를 오일조에 장착했다.

4. Dean Stark Trap을 500 ml 플라스크의 왼쪽 목에 부착하고, 그 위에 300 mm 코일 컨덴서를 설치했다. 다음 튜브가 컨덴서의 상부에서 질소 배출 꼭지로 연결했다.

5. 500 ml 플라스크의 오른쪽 500 ml 내에, 길몬트 인스트루먼트사의 유량계가 구비된 질소 라인을 설치했다.

6. 100 ml 에틸렌을 500 ml 플라스크에 가했다.

7. 500 ml 플라스크의 전면 목에 왓슨-마로우 튜브연동식 펌프가 연결된 내 부 튜브를 지닌 어댑터를 설치했다.

8. 온도계 조절기를 작동시키고 용매를 울트라-투랙스 T-25 호모게나이저를 사용하여 20000 rpm으로 교반하면서 120℃로 가열했다. 속도 설정은 잔여 공정 동안 변화시키지 않았다.

9. 길몬트 인스트루먼트사의 질소 유량계는, 질소가 배출꼭지로 배출될 때까지 플라스크를 통해 정상 흐름을 생성시키도록 설정했다.

10. 왓슨-마로우 튜브연동식 펌프를 사용하여, 76 ml Baytron-P를 500 ml 플라스크로 유속 1 ml/minute으로 펌핑하기 시작했다.

11. Baytron-P를 500 ml 플라스크 내로 완료시까지 계속 펌핑하였다 (약 76 분).

12. Baytron-P가 500 ml 플라스크내에 채워질 때, 물을 Dean Stark Trap내에 응축하고 포집하기 시작했다.

13. 코일 컨덴서 내로 수증기를 보내기 위해 질소 흐름을 상당히 증가시켰다.

14. Dean Stark Trap내의 물을 급속히 응축 포집했다. 필요에 따라 트랩을 드레인했다.

15. 이 공정을 물이 목적하는 만큼 제거될 때까지 지속했다.

16. 온도 조절기 및 호모게나이저를 작동 중단시키고, 질소 흐름을 플라스크내의 생성물이 실온으로 냉각될 때까지 계속했다.

17. 플라스크에서 생성물을 제거했다.

18. 전도성 코팅제를 생성물로부터 유리 기판상의 스핀 코팅 방법으로 제조했다.

19. 표면 저항력을 Keithly 2000 4-포인트 프로우브를 사용하여 측정했다. 용적 저항 (ρ)을 하기 방정식에 따라 계산했다:

$$\rho = (\pi * \text{두께} * \text{표면저항} * k)/\ln 2$$

여기서, k = 프로우브 대 웨이퍼 직경의 비율 및 웨이퍼 두께 대 벌크 저항율의 비율에 기초한 보정 값.

20. 전도성은 용적 저항의 역수와 같다:

$$\sigma = 1/\rho$$

21. 하기 도의 숫자는 에틸렌 글리콜 용액으로부터 용매 교환에 의해 제조된 코팅이 Baytron-P 코팅제 보다 훨씬 낮은 표면 저항력을 가지며 300 배 높은 전도성을 가짐을 나타낸다.

[표 3]

배치 #	Baytron-P (V4071)	PG-02-44	PG-02-45	PG-02-49	PG-02-52	PG-02-57
양 (ml)		176	176	176	176	350
용매	물	에틸렌 글리콜	에틸렌 글리콜	에틸렌 글리콜	에틸렌 글리콜	에틸렌 글리콜
점도 (cp)			171.5	570	1480	881
고체 함량 (%)	1.2	0.92	0.7	1.09	1.3	1.24

포집된 물 (ml)		66	41	78	92	162
잔류 용액 (ml)		94	117	81	68	166
코팅두께 (nm)	85	70	50	90	130	100
표면저항력 (k-ohm/sq) 4-포인트	160	0.45	0.68	0.35	0.24	0.38
용적저항율 (ohm-cm) 4-포인트	25.808	0.060	0.065	0.060	0.059	0.072
전도성 (ohm-cm) $^{-1}$ 4-포인트	0.04	16.73	15.50	16.73	16.89	13.87
PET 기판상 투과율		T = 86.5% H = 0.71		T = 85.1% H = 1.18	T = 81% H = 0.95	

인용된 모든 문헌은 본 명세서에 참조로서 통합된다.

산업상 이용 가능성

본 발명의 바람직한 실시례가 특정 용어들을 사용하여 기술되어 왔지만, 그러한 기술은 오로지 설명을 하기 위한 것이며, 다음의 청구범위의 기술적 사상 및 범위로부터 이탈되지 않고서 여러 가지 변경 및 변화가 가해질 수 있는 것으로 이해되어져야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
a) 물을 증발시키기에 적합한 조건 하에서 용기 중의 1종 이상의 용매를 가열하는 단계,

b) 가열시킨 상기 용매를 물 및 선택적으로 치환되는 폴리티오펜을 포함하는 혼합물과 접촉시켜 상기 혼합물로부터 적어도 일부의 물이 증기로서 제거되기에 충분하게 접촉시키는 단계 및

c) 상기 혼합물로부터 제거된 상기 물을 용매와 교환시키는 단계를 포함하여, 물 및 선택적으로 치환되는 폴리티오펜을 포함하는 혼합물에서 용매를 교환하는 방법.

청구항 2.
제 1항에 있어서, 상기 용기로부터 수증기를 제거하는 단계를 추가로 더 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.
제 1항 또는 제 2항에 있어서, 적어도 1종 이상의 상기 용매의 끓는 점이 표준 온도 및 압력 (STP)에서 적어도 100℃ 근처 이상임을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.
제 1항 내지 제 3항에 있어서, 적어도 1종 이상의 상기 용매의 끓는 점이 표준 온도 및 압력 (STP)에서 약 100℃ 내지 250℃임을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.
제 1항 내지 제 4항에 있어서, 상기 용기 중의 상기 용매가 적어도 약 100℃ 이상으로 가열됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.
제 1항 내지 제 5항에 있어서, 상기 용기 중의 상기 용매가 약 100℃ 내지 약 250℃로 가열됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제 1항 내지 제 6항에 있어서, 상기 조건이 상기 용기 중의 상기 용매를 약 1 대기압에 노출하는 단계를 추가로 더 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.
제 1항 내지 제 7항에 있어서,

상기 접촉시키는 단계가, 가열된 상기 용매 적어도 약 2부에 대해 상기 혼합물을 1분당 약 1부의 비율로 가하는 단계를 추가로 더 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.
제 1항 내지 제 8항에 있어서, 상기 접촉시키는 단계가 가열된 상기 용매 약 5부 내지 약 10,000,000부에 대해 상기 혼합물을 1분당 약 1부의 비율로 가하는 단계를 추가로 더 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.
제 1항 내지 제 9항에 있어서, 상기 접촉시키는 단계가 가열된 상기 용매에 대해 상기 혼합물을 유동 스트림, 에어로졸 또는 이들의 조합된 형태로 가하는 단 계를 추가로 더 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.
제 10항에 있어서, 상기 혼합물의 첨가가 연속적임을 특징으로 하는 방법.

청구항 12.
제 10항에 있어서, 상기 혼합물의 첨가가 불연속적임을 특징으로 하는 방법.

청구항 13.
제 12항에 있어서, 상기 혼합물이 상기 용매에 불연속적 유동 스트림으로 첨가됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.
제 10항에 있어서, 상기 혼합물이 상기 용매에 적하 됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 15.
제 1항 내지 제 14항에 있어서, 상기 접촉시키는 단계가 상기 혼합물을 가열된 용매의 표면을 따라 분산시키는 단계를 추가로 더 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 16.
제 15항에 있어서, 상기 분산이 상기 혼합물과 가열된 상기 용매의 접촉을 극대화 시키도록 배치됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 17.
제 1항 내지 제 16항에 있어서, 접촉 단계가 상기 혼합물을 가열된 상기 용 매의 표면 아래로 가하는 단계를 추가로 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 18.
제 1항 내지 제 17항에 있어서, 상기 용매가 수용성임을 특징으로 하는 방법.

청구항 19.
제 1항 내지 제 18항에 있어서, 상기 용매가 물에 부분적으로 또는 완전히 불용성임을 특징으로 하는 방법.

청구항 20.
제 1항 내지 제 19항에 있어서, 상기 용매가 저급 알킬 아세트아미드, 디올 및 트리올을 포함하는 저급 알코올, 저급 알킬 피롤리돈, 고급 알킬 피롤리돈, 저급 알킬 설폭시드, 또는 이들의 혼합물임을 특징으로 하는 방법.

청구항 21.
제 20항에 있어서, 상기 저급 알킬 아세트아미드가 디메틸아세트아미드(DMAC)이고, 상기 저급 알킬 피롤리돈이 N-메틸피롤리딘(NMP)임을 특징으로 하는 방법.

청구항 22.
제 20항에 있어서, 상기 저급 알코올이 에틸렌 글리콜 또는 글리세린임을 특징으로 하는 방법.

청구항 23.
제 20항에 있어서, 상기 저급 알킬 설폭시드가 디메틸설폭시드(DMSO)임을 특 징으로 하는 방법.

청구항 24.
제 2항 내지 제 23항에 있어서, 상기 혼합물로부터 제거된 상기 수증기가 응축액 또는 증류액임을 특징으로 하는 방법.

청구항 25.
제 24항에 있어서, 상기 혼합물로부터 임의의 물이 제거됨을 특징으로 하는 방법.

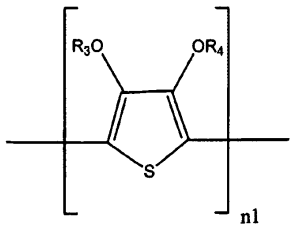
청구항 26.
제 1항 내지 제 25항에 있어서, 상기 물의 약 100% (w/v) 미만이 상기 혼합물로부터 증기로서 제거됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 27.
제 26항에 있어서, 상기 물의 약 25%(w/v) 내지 약 100%(w/v)가 상기 혼합물로부터 제거됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 28.
제 26항에 있어서, 상기 물의 약 50%(w/v) 내지 약 100%(w/v)가 상기 혼합물로부터 제거됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 29.
제 26항에 있어서, 상기 물의 약 1%(w/v) 내지 약 95%(w/v)가 상기 혼합물로부터 증기로서 제거됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 30.
제 1항에 있어서, 상기 폴리티오펜이 하기 화학식 (II)로 구성됨을 특징으로 하는 방법:



II

상기 식에서, R3 및 R4는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C6 알킬기를 나타내거나, R3와 R4가 함께 선택적으로 치환되는 C1-C6 라디칼 또는 시클로헥실렌-1,2 라디칼을 나타내고, n1은 1 보다 크다.

청구항 31.
제 30항에 있어서, 상기 폴리티오펜이 하나 이상의 폴리음이온(polyanion)과 연결됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 32.
제 31항에 있어서, 상기 폴리음이온이 폴리스티렌 설폰산(PSS)임을 특징으로 하는 방법.

청구항 33.
제 30항 내지 제 32항에 있어서, 상기 R3 및 R4이 각각 독립적으로 C1-C4 알킬을 나타내거나, R3와 R4이 함께 C1-C4 라디칼을 나타냄을 특징으로 하는 방법.

청구항 34.
제 33항에 있어서, 상기 C1-C4 라디칼이 에틸렌 1,2 라디칼임을 특징으로 하는 방법.

청구항 35.
제 30항 내지 제 33항에 있어서, 상기 n1이 약 10 미만임을 특징으로 하는 방법.

청구항 36.

제 30항 내지 제 33항에 있어서, 상기 n1이 약 5미만임을 특징으로 하는 방법.

청구항 37.
제 30항 내지 36항에 있어서, 상기 폴리티오펜이 선택적으로 치환되는 폴리-3,4-알킬렌 디옥시티오펜임을 특징으로 하는 방법.

청구항 38.
제 37항에 있어서, 상기 폴리티오펜이 폴리-3,4-에틸렌 디옥시티오펜임을 특징으로 하는 방법.

청구항 39.
제 1항 내지 제 38항에 있어서, 상기 혼합물이 하나 이상의 첨가제를 추가로 더 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 40.
제 39항에 있어서, 상기 첨가제가 결합제임을 특징으로 하는 방법.

청구항 41.
a) 제 1 용기 내의 소정량의 디-메틸티오펜 (DMAC) 또는 N-메틸피롤리돈 (NMP) 또는 에틸렌 글리콜을 약 100℃ 내지 250℃의 온도로 가열하는 단계;

b) 가열된 디-메틸아세트아미드 (DMAC) 또는 N-메틸피롤리돈 (NMP) 또는 에틸렌 글리콜을, 물 및 폴리-3,4-에틸렌 디옥시티오펜을 함유하는 소정량의 콜로이드성 물 분산액과 접촉하고, 상기 분산액이 가열된 상기 용매의 표면에 약 0.1 내지 약 1000 mls/minute의 속도로 첨가되고, 상기 접촉이 분산액로부터 일부 이상의 물을 증기로서 제거하는데 충분하도록 접촉하는 단계; 및

c) 상기 분산액로부터 증기로서 제거된 상기 물을 디-메틸아세트아미드 (DMAC) 또는 N-메틸피롤리돈 (NMP) 또는 에틸렌글리콜과 교환하는 단계를 포함하여, 폴리-3,4-에틸렌 디옥시티오펜을 함유하는 콜로이드성 물 분산액내의 물을 디-메틸아세트아미드 (DMAC) 또는 N-메틸피롤리돈 (NMP) 또는 에틸렌 글리콜로 교환하는 방법.

청구항 42.
제 41항에 있어서, 상기 용기로부터 일부 이상의 물을 증기로서 제거하는 단계를 추가로 더 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 43.
제 41항 또는 제 42항에 있어서, 트랩내의 물을 응축하는 단계를 추가로 더 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 44.
제 41항 내지 제 43항에 있어서, 상기 수증기를 적어도 하나 이상의 보조-용 매를 함유하는 제 2 용기내로 응축하는 단계를 추가로 더 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 45.
제 41항 내지 제 44항에 있어서, 상기 디-메틸아세트아미드 (DMAC) 또는 N-메틸피롤리돈 (NMP) 또는 에틸렌의 함량 대 상기 혼합물의 함량의 비가 1 초과임을 특징으로 하는 방법.

청구항 46.
제 45항에 있어서, 상기 비율이 약 1.5 내지 약 10,000,000 이상 임을 특징으로 하는 방법.

청구항 47.
제 46항에 있어서, 상기 비율이 약 2 내지 약 10임을 특징으로 하는 방법.

청구항 48.
제 1항 내지 제 47항에 있어서, 상기 혼합물로부터 물을 용이하게 제거하기 위해 가열된 상기 용매를 하나 이상의 비-반응성 가스와 접촉하는 단계를 추가로 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 49.
제 48항에 있어서, 상기 가스가 질소, 공기, 희가스 또는 이들의 혼합물임을 특징으로 하는 방법.

청구항 50.

제 49항에 있어서, 상기 가스가 가열된 상기 용매의 온도 정도로 예열됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 51.
제 50항에 있어서, 상기 보조-용매가 디-메틸아세트아미드 (DMAC), N-메틸피롤리돈 (NMP), 에틸렌 글리콜, 아세토니트릴, 벤조니트릴, 메틸시아노아세이트, 디클로로메탄; 디에틸에테르, 디메톡시에탄; N,N-디메틸포름아미드, 니트로벤젠, 니트로메탄, 프로피오니트릴, 및 프로필렌 카보네이트임을 특징으로 하는 방법.

청구항 52.
제 41항 내지 제 51항에 있어서, 상기 물의 약 100% (w/v) 미만을 상기 혼합물로부터 제거함을 특징으로 하는 방법.

청구항 53.
제 52항에 있어서, 상기 물의 약 1% (w/v) 내지 약 95% (w/v)을 상기 혼합물로부터 제거함을 특징으로 하는 방법.

청구항 54.
제 1항 내지 제 53항에 있어서, 상기 선택적으로 치환되는 폴리-3,4-알킬렌 디옥시티오펜이 콜로이드성 물 분산액로서 제공됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 55.
제 54항에 있어서, 상기 콜로이드성 물 분산액이 하나 이상의 반대이온을 추가로 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 56.
제 55항에 있어서, 상기 반대이온이 폴리스티렌 설폰산이고, 선택적으로 치 환되는 폴리-3,4-알킬렌 디옥시티오펜이 폴리-3,4-에틸렌 디옥시티오펜임을 특징으로 하는 방법.

청구항 57.
제 1항 내지 제 56항에 있어서, 상기 폴리-3,4-에틸렌 디옥시티오펜이 Baytron ™ P로부터 유도된 중합체임을 특징으로 하는 방법.

청구항 58.
제 1항 내지 제 57항에 있어서, 상기 폴리-3,4-에틸렌 디옥시티오펜이 Baytron ™ M으로부터 유도된 중합체임을 특징으로 하는 방법.

청구항 59.
제 1항 내지 제 58항에 있어서, 상기 접촉시키는 단계가, 상기 티오펜 혼합물을 상기 혼합물의 응집을 방지하거나 감소시키기에 충분하도록 완전히 혼합 (high sheer mixing)되는 단계를 추가로 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 60.
제 59항에 있어서, 상기 완전한 혼합이 균질화 또는 분산 구현물품에 의해 수행됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 61.
제 1항 내지 제 60항 중의 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 조성물.

청구항 62.
폴리-3,4-알킬렌 디옥시티오펜 및 약 1% (w/v) 내지 약 100% (w/v)의 디-메 틸아세트아미드 (DMAC) 또는 N-메틸피롤리돈 (NMP)또는 에틸렌 글리콜을 포함하는 조성물.

청구항 63.
제 62항에 있어서, 상ㅇ기 폴리-3,4-알킬렌 디옥시티오펜이 하나 이상의 폴리음이온과 연결됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 64.
제 63항에 있어서, ㅏㅇ기 폴리음이온이 폴리스티렌 설폰산 (PSS)임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 65.
제 62항 내지 제 65항에 있어서, 상기 선택적으로 치환되는 폴리-3,4-알킬렌 디옥시티오펜이 Baytron ™ P로서 시판중인 폴리-3,4-에틸렌 디옥시티오펜임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 66.
제 62항 내지 제 65항에 있어서, 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 67.
제 66항에 있어서, 상기 첨가제가 결합제임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 68.
제 66항에 있어서, 상기 첨가제가 페릭 톨루엔 설폰산 (Baytron ™ C)임을 특 징으로 하는 조성물.

청구항 69.
제 68항에 있어서, 상기 페릭 톨루엔 설폰산이 미량 존재함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 70.
제 62항 내지 제 69항에 있어서, 상기 조성물이 상응하는 교환되지 않은 티오펜 혼합물 보다 1 크기 자리수 이상의 보다 더 높은 전도성을 가짐을 특징으로 하는 조성물.

청구항 71.
제 70항에 있어서, 상기 조성물이 변환된 (용매 교환된) 폴리디옥시티오펜을 포함하고 교환되지 않은 티오펜 혼합물이 Baytron ™ P임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 72.
제 71항에 있어서, 용매 교환된 폴리디옥시티오펜 (변환된 Baytron ™ P)이 1종 이상의 NMP 또는 DMAC 또는 에틸렌글리콜을 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 73.
약 10 내지 약 10^{12} Ω/sq 의 표면 저항력을 지닌 층으로서 배치되는 제 62항 내지 제 72항 중의 어느 한 항의 조성물을 포함하는 전도성 코팅제.

청구항 74.
제 73항에 있어서, 상기 층내에 약 1 mg/m^2 내지 약 500 mg/m^2 의 조성물을 포함함을 특징으로 하는 코팅제.

청구항 75.
제 74항에 있어서, 상기 층이 약 300 nm 내지 약 700 nm에서 약 0.0001 내지 약 0.05의 광학 밀도를 가짐을 특징으로 하는 코팅제.

청구항 76.
제 75항에 있어서, 상기 층이 BYK Gardner Haze-gard 플러스 머신으로 측정하여 약 10% 내지 약 99%의 광 투과율을 가짐을 특징으로 하는 코팅제.

청구항 77.
제 76항에 있어서, 상기 층이 BYK Gardner Haze-gard 플러스 머신으로 측정하여 약 80% 내지 약 95%의 광 투과율을 가짐을 특징으로 하는 코팅제.

청구항 78.
제 62항 내지 제 65항 중 어느 한 항의 조성물 및 1종 이상의 중합체, 공중합체, 그래프트 중합체 또는 이들의 혼합체를 포함하는 전도성 필름.

청구항 79.
제 78항에 있어서, 약 10 내지 10^{12} Ω/sq의 표면 저항력을 지닌 층으로서 배치됨을 특징으로 하는 전도성 필름.

청구항 80.
제 78항 또는 제 79항에 있어서, 상기 층내에 약 1 mg/m^2 내지 약 500 mg/m^2 의 조성물을 포함함을 특징으로 하는 전도성 필름.

청구항 81.
제 78항 내지 제 80항에 있어서, 층이 약 300 nm 내지 약 700 nm에서 약 0.0001 내지 약 0.05의 광학 밀도를 가짐

을 특징으로 하는 전도성 필름.

청구항 82.
제 78항 내지 제 80항에 있어서, 층이 BYK Gardner Haze-gard 플러스 머신으로 측정하여 약 80% 내지 약 95%의 광 투과율을 가짐을 특징으로 하는 전도성 필름.

청구항 83.
제 78항 내지 제 82항에 있어서, 변환된 (용매 변환된) 폴리디옥시티오펜 대 중합체의 중량비가 약 10:90 내지 약 0.1:99.9가 되도록 중합체를 추가로 포함함을 특징으로 하는 전도성 필름.

청구항 84.
제 83항에 있어서, 변환된 (용매 교환된) 폴리디옥시티오펜 대 중합체의 중량비가 약 6:94 내지 약 0.5:99.5임을 특징으로 하는 전도성 필름.

청구항 85.
제 78항 내지 제 84항에 있어서, 상기 중합체가 폴리이미드임을 특징으로 하는 전도성 필름.

청구항 86.
제 85항에 있어서, 상기 폴리이미드가 TOR-NC임을 특징으로 하는 전도성 필 름.

청구항 87.
제 78항 내지 제 86항에 있어서, 상기 변환된 폴리디옥시티오펜이 Baytron ™ P임을 특징으로 하는 전도성 필름.

청구항 88.
제 61항 내지 제 87항 중의 어느 한 항의 조성물, 코팅제 또는 필름을 포함하는 물품.

청구항 89.
제 79항에 있어서, 반방사능 코팅제, 정전기방지 코팅제, 전지 (battery), 촉매, 제빙 코팅제, 전기변색 창, 전기변색 디스플레이, 전자기 차폐, 전기기계 작동기, 전기 멤브레인, 임베디드 어레이 안테나, 전외선 반사기, 지능 물질 (intelligent material), 접합 소자 (PV), 리소그래피 저항, 비부식성 페인트, 비선형 광학 디바이스, 전도성 페인트, 중합체 전해질, 접시형 레이다 (radar dish), 산화환원 커패시터, 밀폐제 (sealant), 반도체 서킷, 센서, 스마트 윈도우, 통신 장치, 도파관 (waveguide), 또는 전선 (저 전류) 중의 어느 하나임을 특징으로 하는 물품.

청구항 90.
제 89항에 있어서, 전기기계 작동기가 생물의료 장치, 마이크로포지셔너 (micropositioner), 마이크로소터 (microsorter), 마이크로트위저 (microtweezer) 또는 마이크로밸브임을 특징으로 하는 물품.

청구항 91.
제 89항에 있어서, 상기 센서가 생물학적, 화학적, 전기기계적, 조사량, 기계적 충격, 온도, 온도 한계, 또는 시간-온도 센서임을 특징으로 하는 물품.

청구항 92.
a) 제 61항 내지 제 87항 중의 어느 한 항의 조성물, 코팅제 또는 필름을 제 1 중합체 층과 접촉시키는 단계;

b) 제 1 중합체 내에 정공을 형성시키는 조건하에서, 제 1 중합체 층의 일부 이상을 상기 조성물로 용해시키는 단계; 및

c) 조성물내의 용매를 증발시켜 전자 구현물품을 제조하는 단계를 포함하여, 전자 구현물품을 제조하는 방법.

청구항 93.
제 92항에 있어서, 상기 전자 구현물품을 제조함에 있어 적어도 단계 a)를 1회 이상 반복 수행함을 특징으로 하는 방법.

청구항 94.
제 92항 또는 제 93항에 있어서, 상기 단계 a), b) 및 c)가 전자 구현물품을 프린팅하기 위해 2회 이상 반복 수행됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 95.
제 92항 내지 제 94항에 있어서, 정공 (hole) (정공을 통해 또는 연통하여)이 제 1 중합체와 접촉하는 제 1 단부 및 기판 층과 접촉하는 제 2 단부를 포함함 을 특징으로 하는 방법.

청구항 96.
제 95항에 있어서, 상기 정공이 조성물에 의해 실질적으로 채워짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 97.
제 92항 내지 제 96항에 있어서, 적어도 상기 단계 a)가 표준 잉크-젯 프린터를 사용하여 수행됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 98.
제 97항에 있어서, 상기 잉크-젯 프린터가 2개 이상의 노즐을 포함하고, 각 노즐이 동일하거나 다른 조성물을 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 99.
제 92항 내지 제 98항에 있어서, 1종 이상의 조성물이 폴리(3,4-에틸렌디옥시-티오펜)을 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 100.
제 99항에 있어서, 조성물이 폴리스티렌 설폰산 (PEDOT/PSS)을 추가로 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 101.
제 99항에 있어서, 상기 조성물이 Baytron ™ P 또는 Baytron ™ -M의 중합체임을 특징으로 하는 방법.

청구항 102.
제 92항 내지 제 101항에 있어서, 상기 제 1 중합체 층이 유전성 중합체로 구성되거나 유전체 중합체를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 103.
제 102항에 있어서, 상기 유전체 중합체가 폴리비닐페놀임을 특징으로 하는 방법.

청구항 104.
제 92항 내지 제 103항에 있어서, 상기 기판 층이 조성물 용매에 불용성임을 특징으로 하는 방법.

청구항 105.
제 104항에 있어서, 상기 기판층이 유기성이고 가용성이거나, 유기성이고 견고함을 특징으로 하는 방법.

청구항 106.
제 104항에 있어서, 상기 기판 층이 폴리이미드임을 특징으로 하는 방법.

청구항 107.
제 92항 내지 제 106항의 방법에 의해 생성된 전자 구현물품.

청구항 108.
제 107항에 있어서, 상기 구현물품이 고전압 입력을 저전압 출력으로 또는 저전압 입력을 고전압 출력으로 변환할 수 있는 인버터임을 특징으로 하는 전자 구현물품.

청구항 109.
제 108항에 있어서, 상기 인버터가 하나 이상의 소스 (source) 전극 및 하나 이상의 드레인 전극을 포함하는 전자 서킷의 구성요소임을 특징으로 하는 전자 구현물픔.

청구항 110.
제 109항에 있어서, 상기 소스 및 드레인 전극이 서로 약 1 내지 10 마이크로미터 이격됨을 특징으로 하는 전자 구현물픔.

청구항 111.
제 109항 또는 제 110항에 있어서, 상기 전자 서킷이 약 -20 V 내지 약 0 V의 출력을 가짐을 특징으로 하는 전자 구현물픔.

청구항 112.
제 109항 내지 제 11항에 있어서, 상기 전자 서킷이 약 0 V 내지 약 -20 V의 입력을 가짐을 특징으로 하는 전자 구현물픔.

청구항 113.
제 107항 내지 제 112항의 전자 구현물품을 포함하는 물품.

청구항 114.
제 113항에 있어서, 액정 디스플레이 (LCD), 전기영동 잉크 디스플레이, 중합체 분산 액상 크리스탈 (PDLC) 또는 인식표임을 특징으로 하는 물품.

청구항 115.
제 114항에 있어서, 상기 인식표가 소비재용으로 채택되는 스마트 라벨임을 특징으로 하는 물품.

청구항 116.
제 115항에 있어서, 상기 소비재가 장난감 또는 슈퍼마켓용임을 특징으로 하는 물품.

청구항 117.
전자-광학 디바이스에 적용함에 있어 환경적 안정성, 낮은 수분함량 및 가요성이 중요하게 고려되는 것으로서, 폴리(에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌 설폰산) (PEDOT:PSS) 계열의 유기 용매 기재 전도성 중합체를 사용하여 제조된 광학적으로 투명하고 전기 전도성인 중합체 코팅제.

청구항 118.
제 117항에 있어서, 약 107 nm의 코팅제가 약 1 ohm-cm미만의 저항율 및 약 300 nm 내지 600 nm 파장에서 90% 초과의 광투과율을 나타냄을 특징으로 하는 코팅제.

청구항 119.
제 117항의 전도성 중합체 코팅제를 제조하는 방법으로서, 광투과율을 저하시킴 없이 전기 전도성을 향상시키기 위해, 주변 온도에서 1시간 동안 공기 건조 및 후속하여 80℃에서 5분간 오븐 건조하는 조절된 건조 공정에 의해 코팅제를 제조하는 방법.

청구항 120.
제 117항의 전도성 코팅제를 사용하여 제조된 전자-광학 디바이스.

청구항 121.
제 119항의 코팅제 제조 방법을 사용하여 제조된 전자-광학 디바이스.

청구항 122.
제 1항 내지 제 60항에 있어서, 상기 단계 c) 다음에 혼합물로부터 코팅 조성물을 형성시키는 단계 및 조성물을 하나 이상의 건조 처리 단계에 적용하는 단계를 추가로 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 123.
제 122항에 있어서, 건조처리단계가 코팅 조성물을 하루 (24 시간) 미만 동안 약 실온 (25℃) 내지 약 200℃의 온도에 적용하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 124.
제 122항 또는 123항에 있어서, 2회 이상의 동일하거나 다른 건조 처리 단계를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 125.
제 122항 내지 제 124항에 있어서, 상기 코팅 조성물이 약 12시간 미만 동안 약 50℃ 내지 약 150℃에서 건조 처리됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 126.
제 122항 내지 제 125항에 있어서, 상기 코팅 조성물이 약 5시간 미만 동안 약 80℃의 건조 온도에서 처리됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 127.
제 122항 내지 제 126항에 있어서, 상기 코팅 조성물이 약 1시간 미만 동안 약 80℃의 건조 온도에서 처리됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 128.
제 127항에 있어서, 상기 코팅 조성물이 약 1 내지 15분 동안 건조 온도에서 처리됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 129.
제 122항 내지 제 128항에 있어서, 상기 건조처리 단계가 코팅 조성물을 약 2시간 미만 동안 실온 (25℃)에 적용하고 후속하여 약 1 내지 15분 동안 약 80℃에서 처리하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 130.
제 122항 내지 제 129항에 있어서, 상기 코팅 조성물이 약 50 nm 내지 약 1000 nm의 두께임을 특징으로 하는 방법.

청구항 131.
제 130항에 있어서, 상기 코팅 조성물이 약 60 nm 내지 약 750 nm의 두께임을 특징으로 하는 방법.

청구항 132.
제 122항 내지 제 131항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 조성물.

청구항 133.
약 0.01 내지 약 (ohm-cm)의 저항율 및 약 10 nm 내지 약 250 nm의 두께를 갖는 층으로서 배치된, 제 61항 내지 제 87항 및 제 132항의 조성물을 포함하는 전 도성 코팅제.

청구항 134.
약 10 내지 약 10,000 (ohm-cm)의 저항율 및 약 10 nm 내지 약 250 nm의 두께를 갖는 층으로서 배치된, 제 61항 내지 제 87항 및 제 132항의 조성물을 포함하는 전도성 코팅제.

청구항 135.
약 300 nm 내지 600 nm 파장에서 약 90% 이상의 광투과율을 갖는 층으로서 배치된, 제 61항 내지 제 87항 및 제 132항의 조성물을 포함하는 전도성 코팅제.

청구항 136.
1) 약 0.01 내지 약 1 (ohm-cm)의 저항율; 2) 약 10 내지 약 10,000 (ohm/sq)의 표면 저항력; 3) 약 10 nm 내지 약 250 nm의 두께; 및 4) 약 300 nm 내지 약 600 nm 파장에서 약 80% 이상의 광투과율 중 하나 이상의 특성을 갖는 층으로서 배치된, 제 61항 내지 제 87항 및 제 132항의 조성물을 포함하는 전도성 코팅제.

청구항 137.
제 132항 내지 제 136항 중 어느 한 항의 조성물, 코팅제 또는 필름을 포함하는 물품.

청구항 138.
제 137항에 있어서, 물품이 하나 이상의 전자-광학 구현물품으로 구성되거나 포함함을 특징으로 하는 물품.

청구항 139.
제 137항 또는 제 138항에 있어서, 전자-광학 구현물품이 유기발광 다이오드 (OLED)임을 특징으로 하는 물품.

청구항 140.
상호 작동적으로 연결된 하나 이상의 1) 금속 음극, 2) 전자 전달 층 (ELT), 3) 유기 에미터 (emitter), 4) 정공주입층 (HIL) 및 5) 유리 기판 층을 포함하는 유기 발광 다이오드 (OLED).

청구항 141.
제 140항에 있어서, 인듐 도핑된 주석 산화물 (ITO) 양극을 추가로 포함함을 특징으로 하는 유기 발광 다이오드 (OL

ED).

청구항 142.
제 140항에 있어서, HIL 층이 제 53항 내지 제 78항, 제 123항 내지 제 126항 중 하나 이상의 조성물을 포함함을 특징으로 하는 OLED.

청구항 143.
제 140항 내지 제 142항에 있어서, 약 4 내지 8 볼트에서 약 0.02% 내지 약 0.2%의 피크 바깥양자 효율을 가짐을 특징으로 하는 OLED.

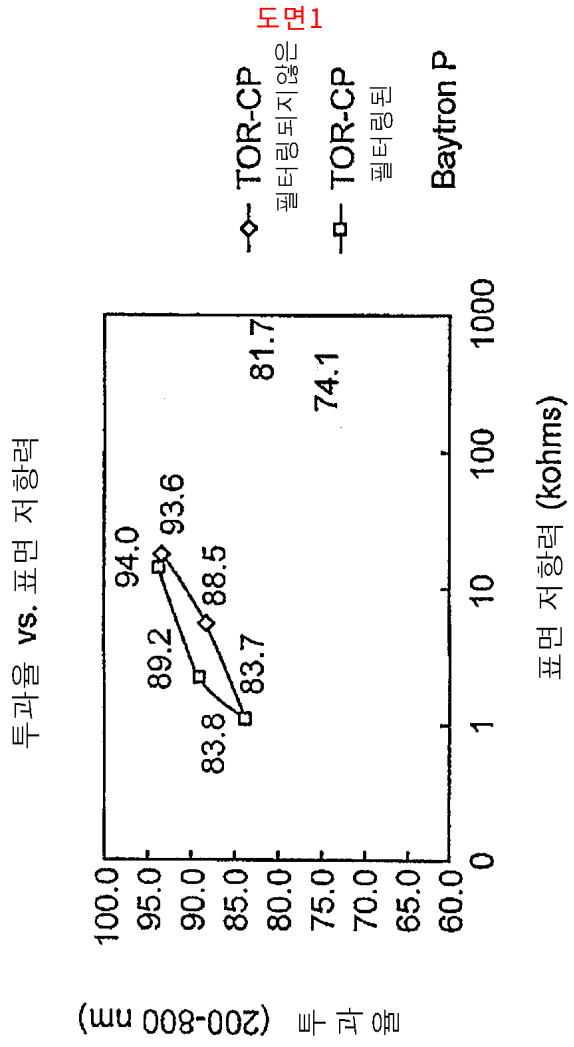
청구항 144.
제 143항에 있어서, 약 1 내지 약 8 볼트의 인가 바이어스에서, 약 0.5 내지 약 2 lm/W 피크 파워 효율을 가짐을 특징으로 하는 OLED.

청구항 145.
제 144항에 있어서, 약 7000 내지 약 9000 cd/m ^{2} 의 휘도 (luminance)를 가짐을 특징으로 하는 OLED.

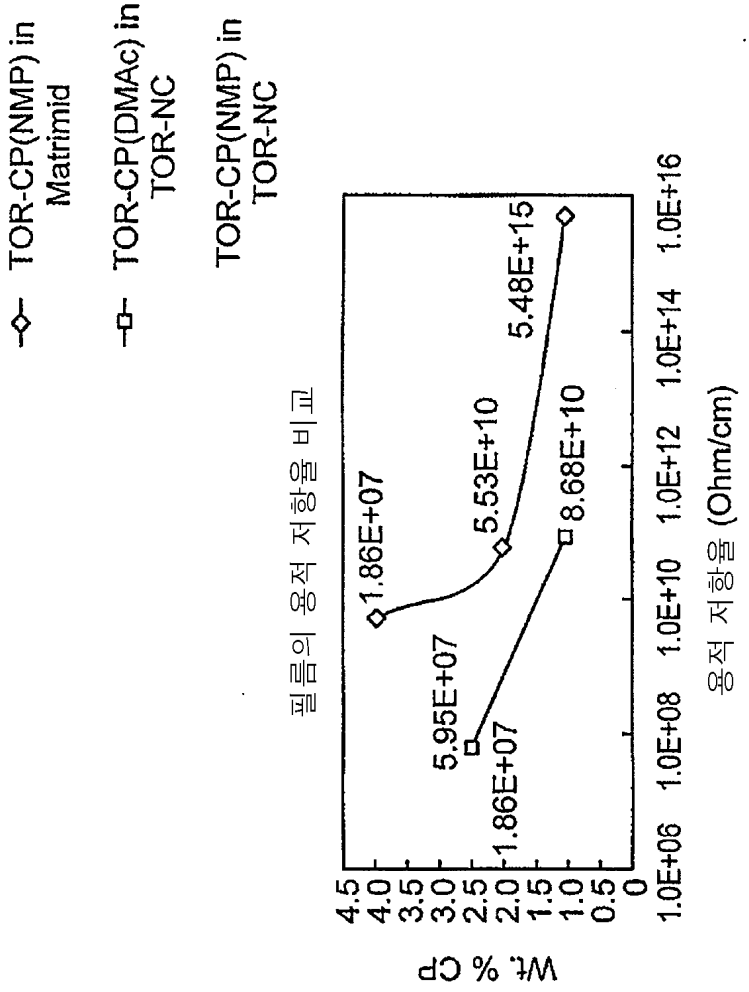
청구항 146.
제 140항 내지 제 145항에 있어서, 약 4 내지 약 8 볼트에서 약 10,000 내지 약 50,000 cd/m ^{2} 의 최대 휘도 (luminance)를 가짐을 특징으로 하는 OLED.

도면

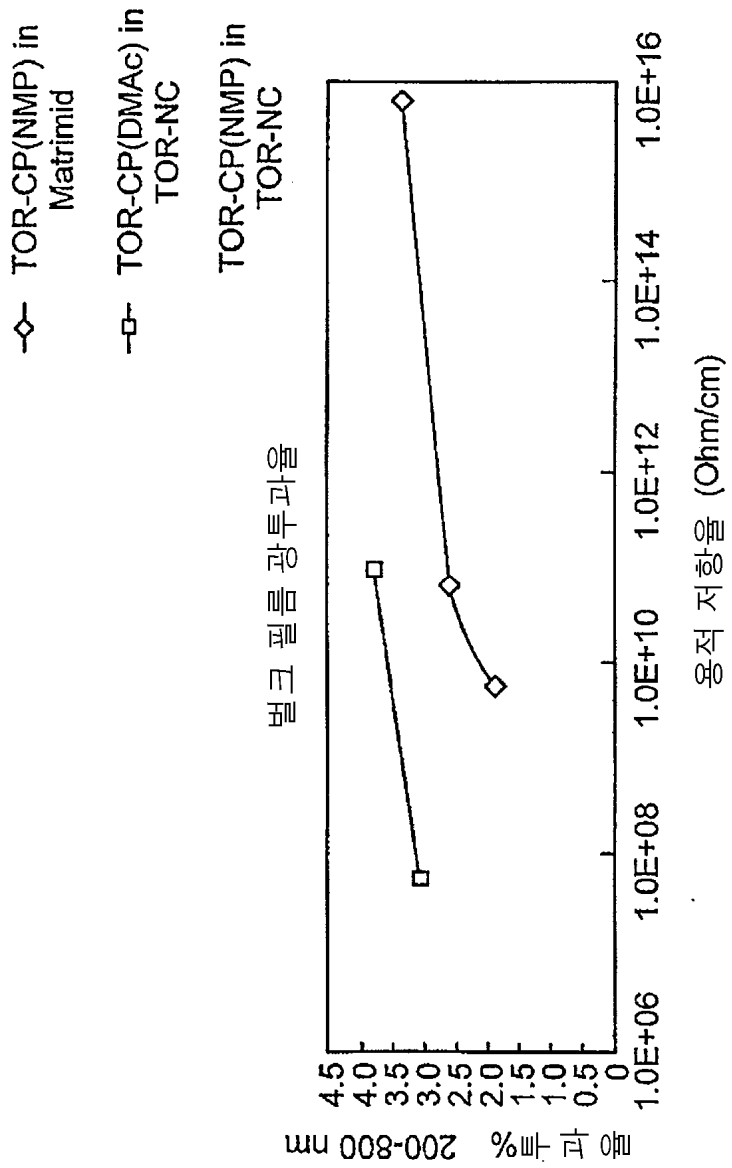
도면1



도면2


TOR-CP(NMP) in Matrimid
TOR-CP(DMAc) in TOR-NC
TOR-CP(NMP) in TOR-NC
필름의 용적 저항율 비교
Wt. % CP
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0
1.0E+06
1.0E+08
1.0E+10
1.0E+12
1.0E+14
1.0E+16
용적 저항율 (Ohm/cm)
1.86E+07
5.53E+10
5.48E+15
5.95E+07
1.86E+07
8.68E+10

도면3


TOR-CP(NMP) in Matrimid
TOR-CP(DMAc) in TOR-NC
TOR-CP(NMP) in TOR-NC
벌크 필름 광투과율
200-800 nm 필름 투과율 %
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0
1.0E+06
1.0E+08
1.0E+10
1.0E+12
1.0E+14
1.0E+16
용적 저항율 (Ohm/cm)

도면4

배치 #	MAV2-72	MAV2-77	MAV2-79	MAV2-80	MAV2-81	MAV2-82	MAV2-84	MAV2-83
함량	22L	22L	5L	1L	5L	5L	22L	5L
용매	NMP	NMP	NMP	DMAc	NMP	NMP	NMP	NMP
전도성	S=4.77x10^7 ohm/sq V=3.60x10^7 ohm-cm	S=2.91x10^7 ohm/sq V=1.86x10^7 ohm-cm	Ohm2=0.02-0.04MOhm Ohm4= 0.003-0.005 MOhm	Ohm2= 0.009-0.01 MOhm Ohm4= 0.0015MOhm	Ohm2=0.02-0.04MOhm Ohm4=0.005 MOhm	Ohm2=0.02-0.04MOhm Ohm4= 0.002-0.005 MOhm	Ohm2=0.1-0.3MOhm Ohm4= 0.03-0.04 MOhm	Ohm2= 0.005-0.01 MOhm Ohm4=0.002 MOhm
점도 Brookfield(spindle #2@100rpm)25C	40cP	48cP	51cP	50cP	51cP	42cP	51cP	45cP
고체함량 오븐온도 210C	0.52%	0.384%	0.924%	1.554%	0.951%	0.986%	0.477%	0.549%
입자크기 및 분포	1.1um	19.0um	14.5um	5.6um	11.6um	14.8um	8.0um	35.9um
투과율 5% TOR-CP	T=28.8% H=0.48%	T=32.0% H=0.22%	T=12.3% H=1.40%	T=0.22% H=13.5%	T=13.2% H=1.46%	T=14.9% H=1.18%	T=25.0% H=0.78%	T=25.8% H=0.40%
Ph 값	4.91	4.97	4.04	6.61	3.94	3.45	4.95	4.30
밀도	1.037g/cc	1.036g/cc	1.033g/cc	0.956g/cc	1.034g/cc	1.034g/cc	1.034g/cc	1.034g/cc
물함량	6.13%	4.90%	0.64%	5.75%	0.74%	1.42%	2.19%	0.37%

도면5

배치 #	MAV2-85	MAV2-86	MAV2-89	KAC2-167	MAV2-87	MAV2-88	MAV2-90	KAC3
합량	22L	5L	5L	5L	From lot 77	From lot 79	5L	5L
용매	NMP	NMP	NMP	NMP			NMP	NMP
전도성	Ohm2=0.01-0.04Mohm Ohm4=0.005-0.01MOhm	Ohm2=0.01-Mohm Ohm4=0.001MOhm	Ohm2=0.03-0.04Mohm Ohm4=0.004-0.003MOhm	Ohm2=0.02-0.06Mohm Ohm4=0.004-0.007MOhm				
점도 Brookfield (spindle #2@100rpm)25C	42cP	61cP	64cP	38cP				
고체함량 오븐온도 210C	0.378%	0.428%	0.664%	0.622%			0.904%	0.935%
입자크기 및 분포	42.5um	8.3um						
투과율 5% TOR-CP	T=40.0% H=0.20%	T=21.5% H=0.72%	T=17.9% H=0.89%	T=35.2% H=0.18%				
PH 값	2.85	3.30	3.37	3.35				
밀도	1.032g/cc	1.038g/cc	1.037g/cc	1.033g/cc				
물 함량	1.57%	3.83%						

드로우다운(drawdown) 전도성 측정

샘플 ID	고체 %	습윤 필름 두께	건조필름 두께 계산치 (0.7 x 습윤두께) x (고체 %)	옴 미터기로 측정된 저항 측정치	4포인트 프로우브 저항력 (ohm/4 scale)	외관
MAV2-92	0.55	120 미크론	0.46 미크론	1637Ω/sq, 1828Ω/sq, 1504Ω/sq	0.5K 0.8K 0.7K	부드러움
MAV2-93	0.48	120 미크론	0.40 미크론	84KΩ/sq, 94KΩ/sq	0.025M 0.022M	부드러움
MAV2-94	0.38	120 미크론	0.32 미크론	11KΩ/sq, 6KΩ/sq, 10KΩ/sq	3K 2.6K 1.7K 2K	부드러움
MAV2-95	0.43	120 미크론	0.36 미크론	1200Ω/sq, 1600Ω/sq	0.63K 0.6K 0.73K	부드러움
MAV2-96	0.62	120 미크론	0.52 미크론	13KΩ/sq, 13KΩ/sq, 17KΩ/sq, 18KΩ/sq	6K 6.1K 5.4K 6K	부드러움
MAV2-83	0.55	120 미크론	0.46 미크론	4290Ω/sq, 2429Ω/sq	0.86K 0.78K 1.5K	분리됨
MAV2-84	0.48	120 미크론	0.40 미크론	12.7KΩ/sq, 18.2KΩ/sq	5.2K 8.0K 4.3K	부드러움
MAV2-85	0.38	120 미크론	0.32 미크론	158KΩ/sq, 1400MΩ/sq		분리됨
MAV2-86	0.43	120 미크론	0.36 미크론	1200Ω/sq, 2600Ω/sq	0.5K 0.51K 0.5K	부드러움
MAV2-77	0.38	120 미크론	0.52 미크론	1776Ω/sq, 1915Ω/sq	0.74K 0.61K 0.63K	Grainy
Baytron P	1.3	120 미크론	1.09 미크론	76KΩ/sq, 65KΩ/sq, 96KΩ/sq	31K 21K 30K	부드러움
Baytron P	1.3	60 미크론	0.54 미크론	114KΩ/sq, 128KΩ/sq, 124KΩ/sq	0.05M 0.05M 0.05M	부드러움
Baytron P	1.3	30 미크론	0.27 미크론	48KΩ/sq, 43KΩ/sq, 59KΩ/sq	0.02M 1.5M 0.01M 2.5K	부드러움
Baytron P	0.5	120 미크론	0.42 미크론	37KΩ/sq, 157KΩ/sq, 46KΩ/sq	1M 7M 0.3M	부드러움
Baytron P	0.5	60 미크론	0.21 미크론	38KΩ/sq, 33KΩ/sq, 34KΩ/sq	1.1M 0.01M 0.01M 0.01M	부드러움
Baytron P	0.5	30 미크론	0.10 미크론	103KΩ/sq, 105KΩ/sq	22K 0.8M 30M	부드러움

도표6

공개특허 10-2004-0030507

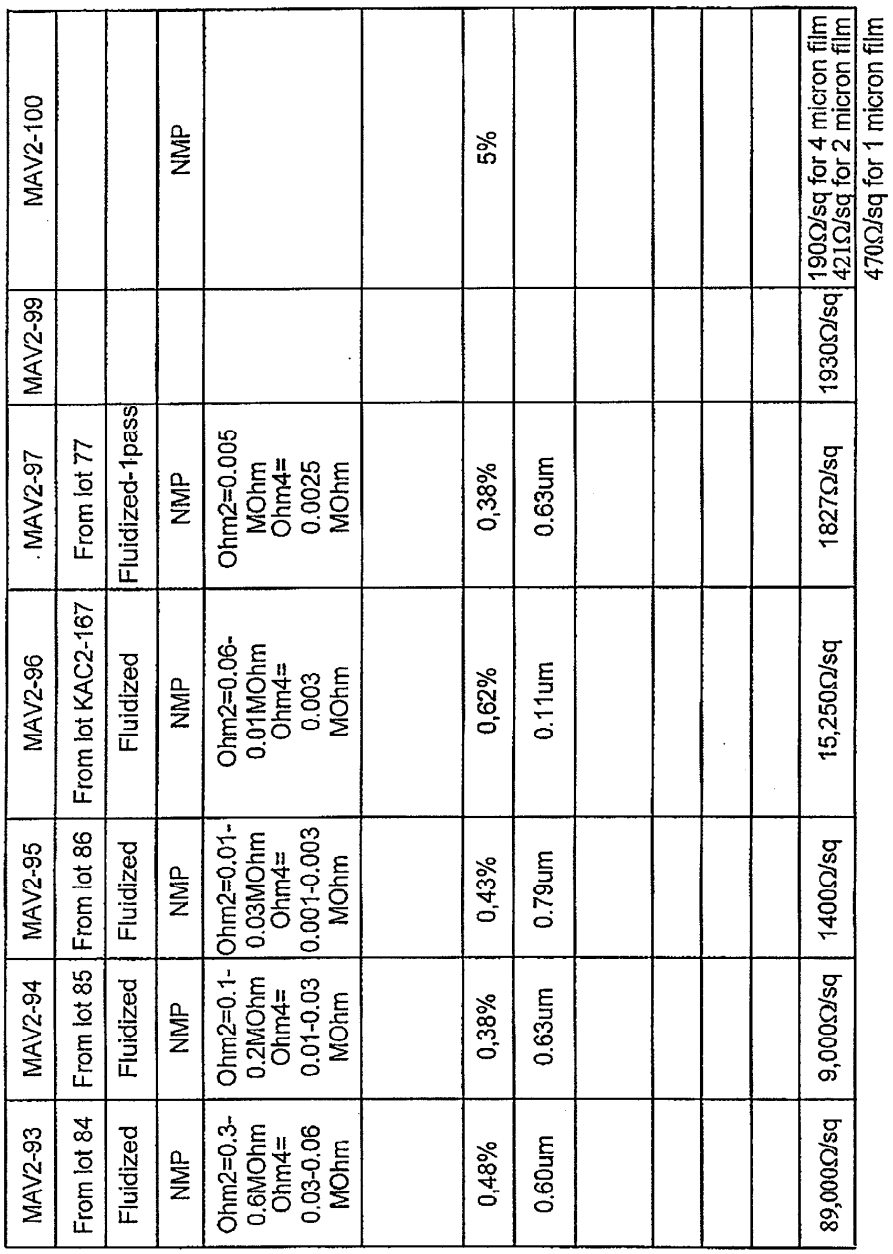
도면7a

배치 #	MAV2-72	MAV2-77	MAV2-79	MAV2-80	MAV2-81	MAV2-82	MAV2-84	MAV2-83	MAV2-85
함량	22L	22L	5L	1L	5L	5L	22L	5L	22L
용매	NMP	NMP	NMP	DMAc	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP
전도성	S=4.77x10^7 ohm/sq V=3.60x10^7 ohm-cm	S=2.91x10^7 ohm/sq V=1.86x10^7 ohm-cm	Ohm2=0.02-0.04MOhm Ohm4=0.003-0.005 MOhm	Ohm2=0.009-0.01 MOhm Ohm4=0.0015MOhm	Ohm2=0.02-0.04MOhm Ohm4=0.005 MOhm	Ohm2=0.02-0.04MOhm Ohm4=0.002-0.005 MOhm	Ohm2=0.1-0.3MOhm Ohm4=0.03-0.04 MOhm	Ohm2=0.005-0.01 MOhm Ohm4=0.002 MOhm	Ohm2=0.01-0.04MOhm Ohm4=0.005-0.01 MOhm
점도 Brookfield(spindle #2@100rpm)25C	40cP	48cP	51cP	50cP	51cP	42cP	51cP	45cP	42cP
고체함량 오븐온도 210C	0.52%	0.38%	0.92%	1.55%	0.95%	0.99%	0,48%	0.55%	0.38%
입자크기 및 분포	1.1um	19.0um	14.5um	5.6um	11.6um	14.8um	8.0um	35.9um	42.5um
투과율 5% TOR-CP	T=28.8% H=0.48%	T=32.0% H=0.22%	T=12.3% H=1.40%	T=0.22% H=13.5%	T=13.2% H=1.46%	T=14.9% H=1.18%	T=25.0% H=0.78%	T=25.8% H=0.40%	T=40.0% H=0.20%
PH 값	4.91	4.97	4.04	6.61	3.94	3.45	4.95	4.30	2.85
밀도	1.037g/cc	1.036g/cc	1.033g/cc	0.956g/cc	1.034g/cc	1.034g/cc	1.034g/cc	1.034g/cc	1.032g/cc
물 함량	6.13%	4.90%	0.64%	5.75%	0.74%	1.42%	2.19%	0.37%	1.57%
Drawdown 표면 저항력 (avg)	1236Ω/sq	1845Ω/sq	2660Ω/sq		2150Ω/sq	3720Ω/sq	15500Ω/sq	3360Ω/sq	779,000Ω/sq

도면7b

MAV2-86	MAV2-89	KAC2-167	MAV2-87	MAV2-88	MAV2-90	KAC3-26	MAV2-91	KAC3-40	MAV2-92
5L	5L	5L	From lot 77	From lot 79	5L	5L	5L	5L	From lot 83
			Fluidized	Fluidized					Fluidized
NMP	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP
Ohm2=0.01Mohm Ohm2=0.001MOhm	Ohm2=0.02-0.04Mohm Ohm4=0.004-0.005MOhm	Ohm2=0.02-0.06Mohm Ohm4=0.004-0.007MOhm	Ohm2= 0.01Mohm Ohm2= 0.002MOhm		Ohm2=0.05-0.01Mohm Ohm4=0.005-0.01MOhm	Ohm2=0.06-0.1Mohm Ohm4=0.006-0.01MOhm	Ohm2=0.01-0.02Mohm Ohm4=0.001-0.002MOhm	Ohm2=0.06-0.1Mohm Ohm4= 0.005MOhm	Ohm2=0.02-0.04Mohm Ohm4=0.002-0.004MOhm
61cP	64cP	38cP			48cP	45cP	54cP	64cP	
0.43%	0.66%	0.62%	0.38%	0.92%	0.90%	0.94%	0.62%	0.77%	0.55%
8.3um	2.4um	33.7um	0.21um	1.14um	20.8um	23.5um	24.8um	6.6um	0.34um
T=21.5% H=0.72%	T=17.9% H=0.89%	T=35.2% H=0.18%			T=19.2% H=1.09%	T=24.2% H=1.09%	T=17.8% H=1.41%	T=13.5% H=1.06%	
3.3	3.37	3.35			3.49	3.32	3.68	3.74	
1.038g/cc	1.037g/cc	1.033g/cc			1.035g/cc	1.034g/cc	1.035g/cc	1.034g/cc	
3.83%	4.49%	0.83%			0.51%	0.20%	1.48%	2.35%	
1900Ω/sq	4040Ω/sq	29,000Ω/sq	1880Ω/sq	13,625Ω/sq	24,000Ω/sq	24,710Ω/sq	3100Ω/sq	10,000Ω/sq	1656Ω/sq

도면7c



MAV2-93	MAV2-94	MAV2-95	MAV2-96	MAV2-97	MAV2-99	MAV2-100
From lot 84	From lot 85	From lot 86	From lot KAC2-167	From lot 77		
Fluidized	Fluidized	Fluidized	Fluidized	Fluidized-1pass		
NMP	NMP	NMP	NMP	NMP		NMP
Ohm2=0.3-0.6MOhm Ohm4= 0.03-0.06 MOhm	Ohm2=0.1-0.2MOhm Ohm4= 0.01-0.03 MOhm	Ohm2=0.01-0.03MOhm Ohm4= 0.001-0.003 MOhm	Ohm2=0.06-0.01MOhm Ohm4= 0.003 MOhm	Ohm2=0.005 MOhm Ohm4= 0.0025 MOhm		
0,48%	0,38%	0,43%	0,62%	0,38%		5%
0.60um	0.63um	0.79um	0.11um	0.63um		
89,000Ω/sq	9,000Ω/sq	1400Ω/sq	15,250Ω/sq	1827Ω/sq	1930Ω/sq	190Ω/sq for 4 micron film 421Ω/sq for 2 micron film 470Ω/sq for 1 micron film

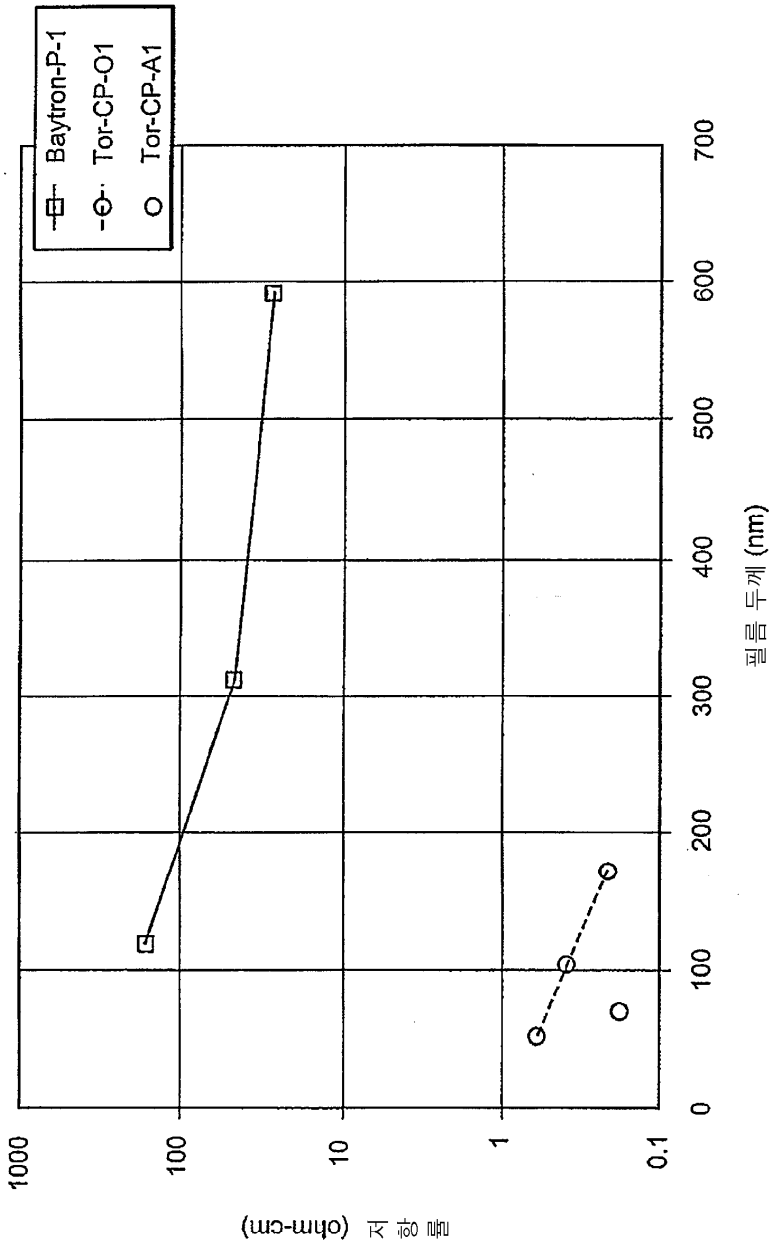
제형 성능 표

Triton ID	전도성 구성성분	표면 저항력 (Ohms/sq)	두께	코멘트
MAV2-87-1	TOR-CP	0.62/mOhm 620K		
MAV2-87-2	TOR-CP	0.42/mOhm 420K		
MAV2-87	TOR-CP	0.81/mOhm 810K		1 layer 1ml wet
MAV2-87	TOR-CP	48K		2 layer 1ml wet
MAV2-77	TOR-CP	No reading		1 layer 1ml wet
MAV2-77	TOR-CP	No reading		2 layer 1ml wet

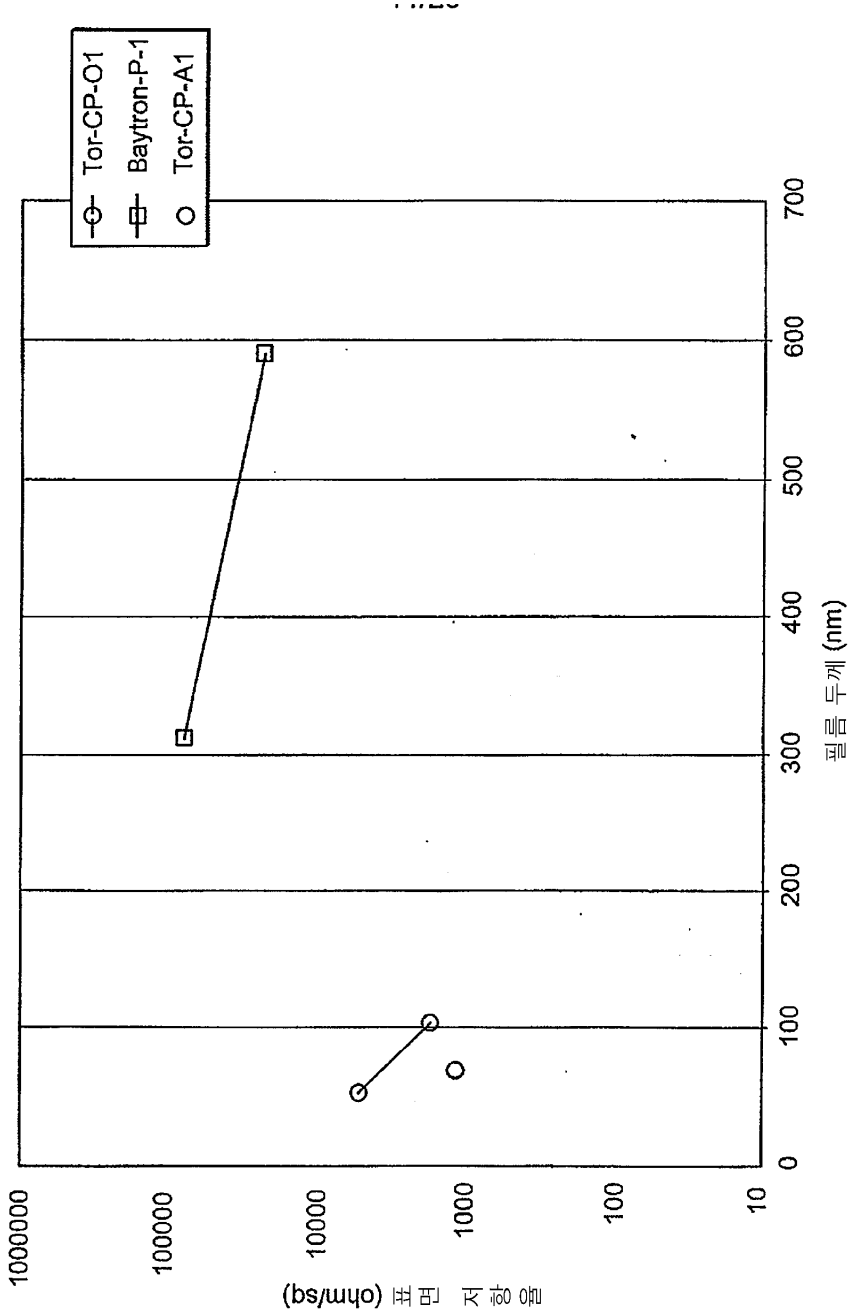
표8

공개특허 10-2004-0030507

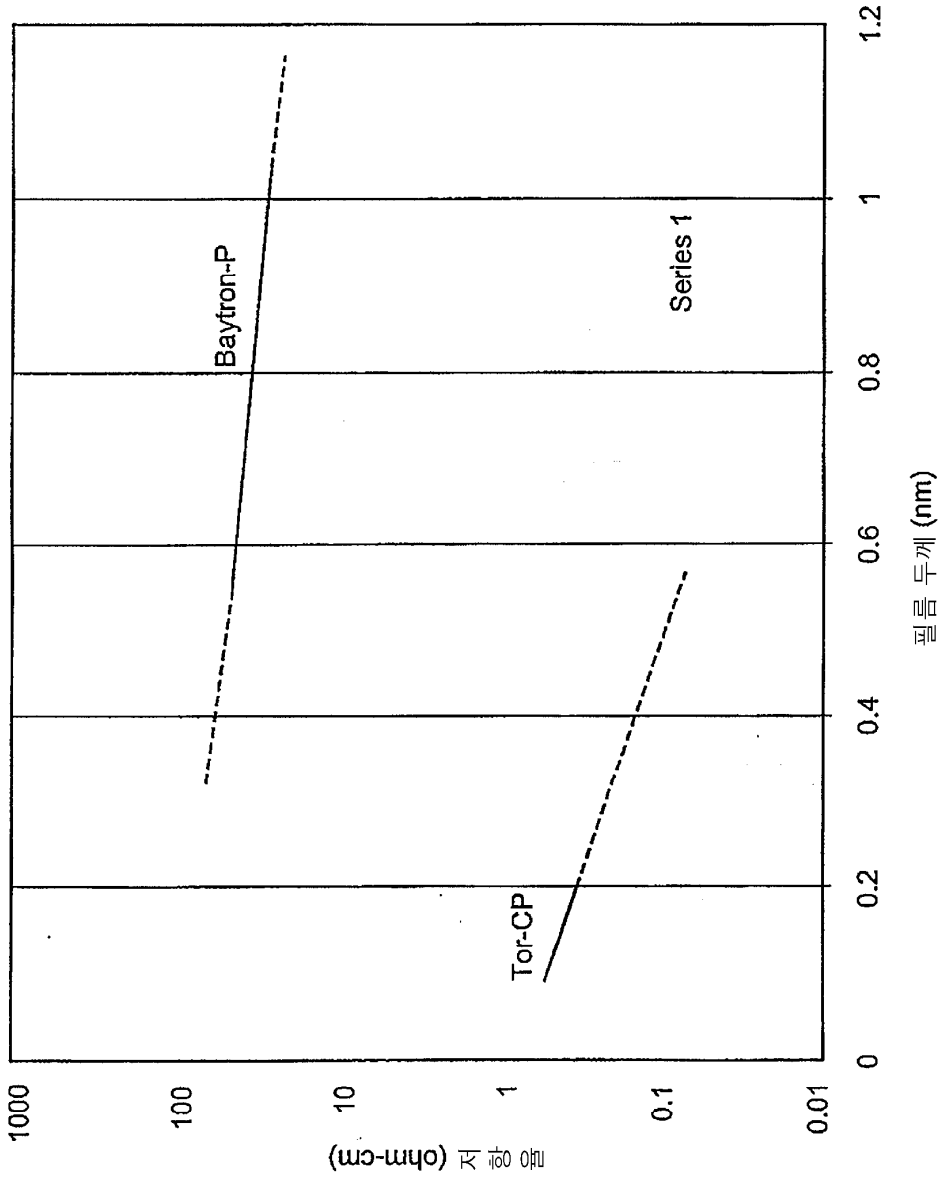
도면9a


Baytron-P-1
Tor-CP-O1
Tor-CP-A1
1000
100
10
1
0.1
저 항 률 (ohm-cm)
0
100
200
300
400
500
600
700
필름 두께 (nm)

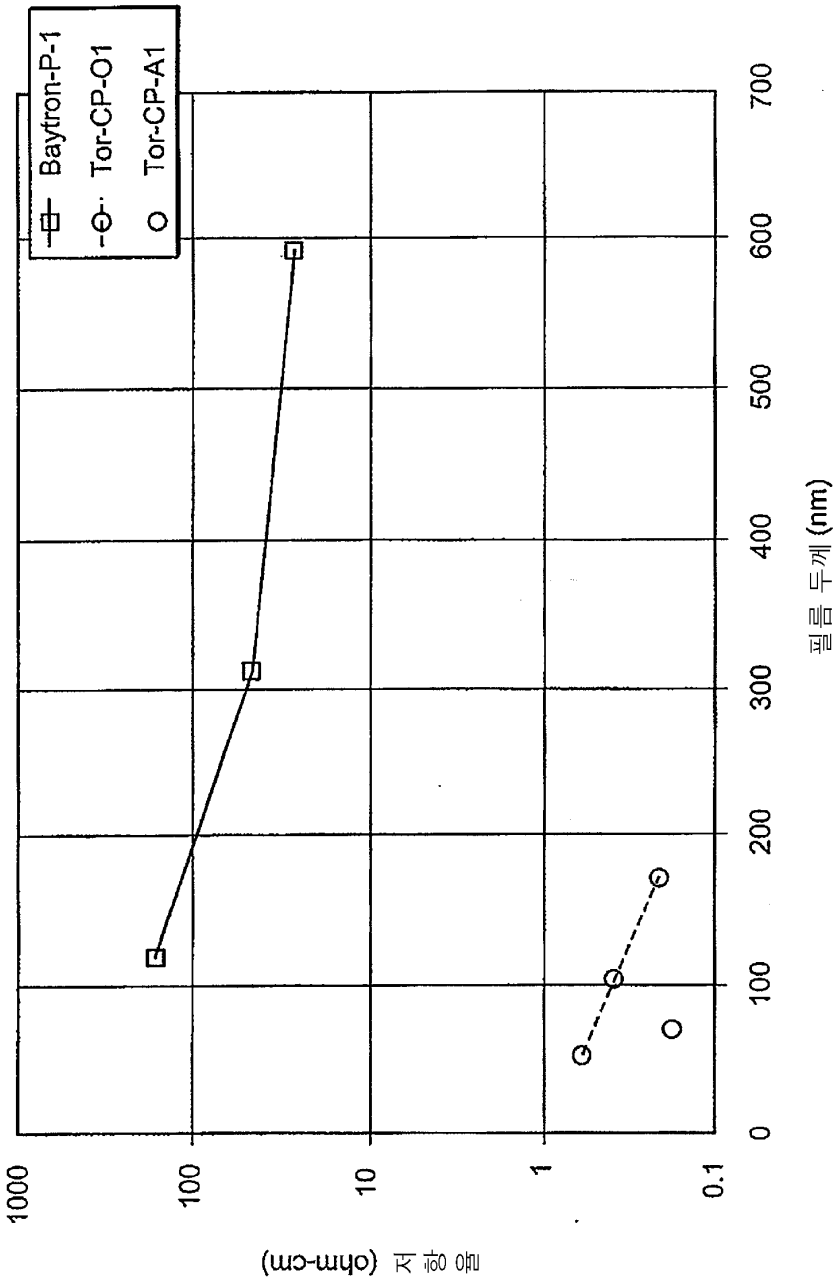
도면9b


Tor-CP-O1
Baytron-P-1
Tor-CP-A1
700
600
500
400
300
200
100
0
필름 두께 (nm)
1000000
100000
10000
1000
100
10
표면 저항율 (ohm/sq)

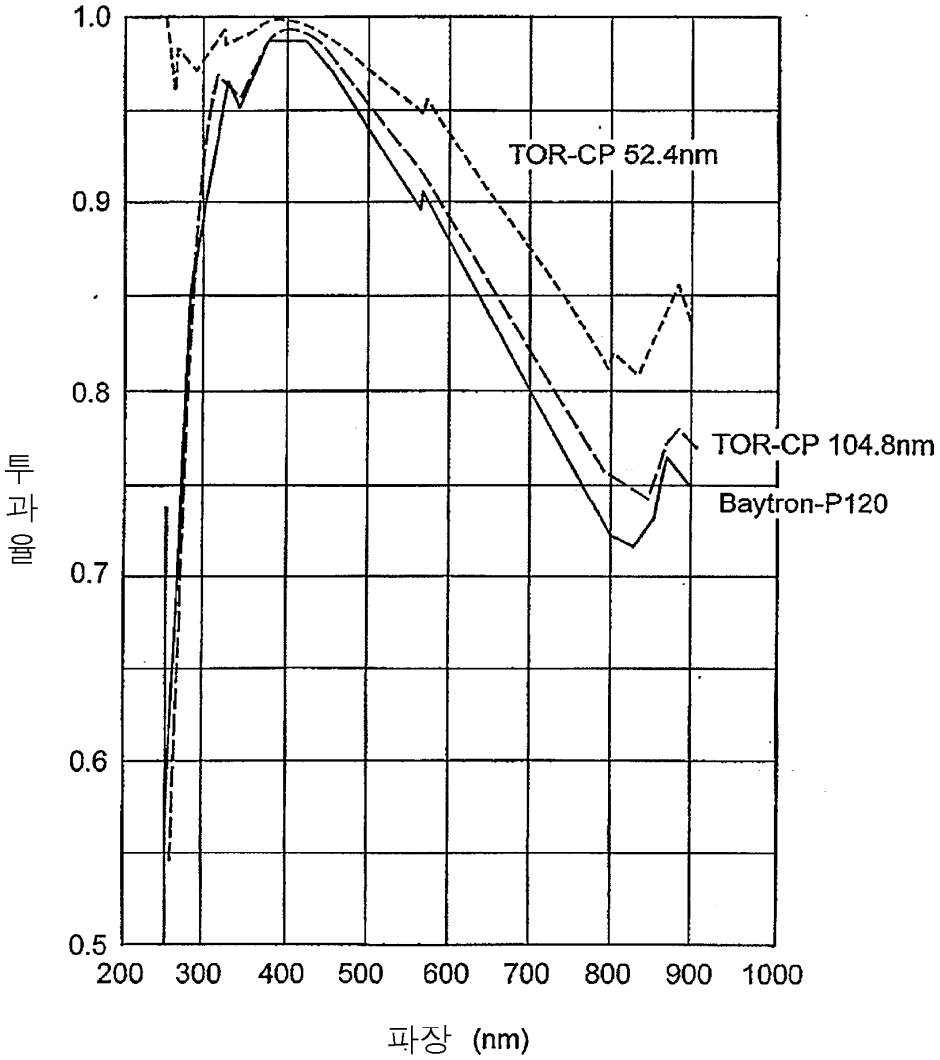
도면9c


Baytron-P
Series 1
Tor-CP
1000
100
10
1
0.1
0.01
저 항 률 (ohm-cm)
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
필름 두께 (nm)

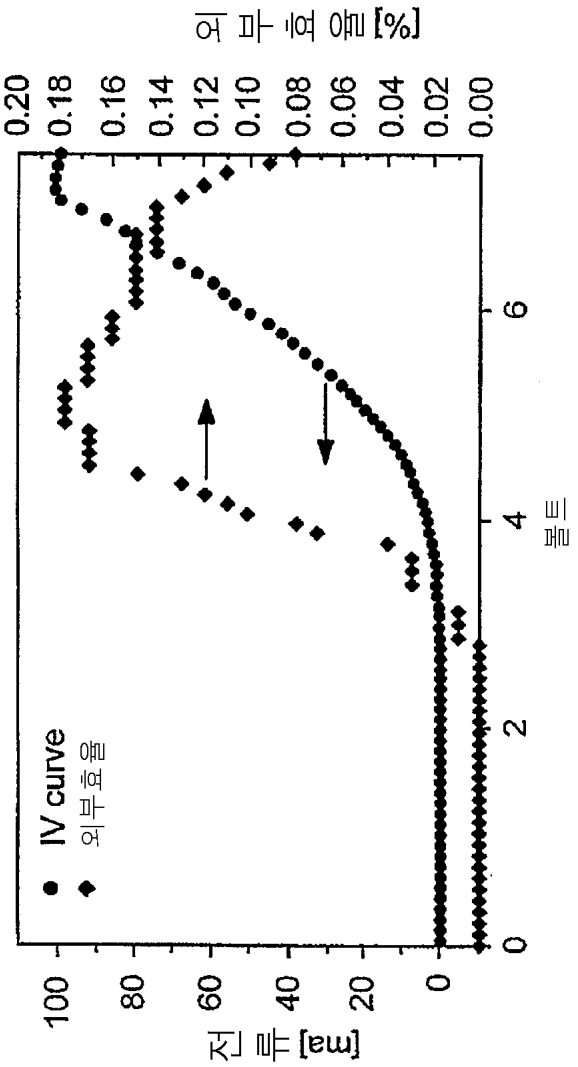
도면9d


Baytron-P-1
Tor-CP-O1
Tor-CP-A1
1000
100
10
1
0.1
0
100
200
300
400
500
600
700
필름 두께 (nm)
저항률 (ohm-cm)

도면10


1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
투과율
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
파장 (nm)
TOR-CP 52.4nm
TOR-CP 104.8nm
Baytron-P120

도면11


외부 효율 [%]
0.20
0.18
0.16
0.14
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
전류 [ma]
100
80
60
40
20
0
0
2
4
6
볼트
IV curve
외부효율

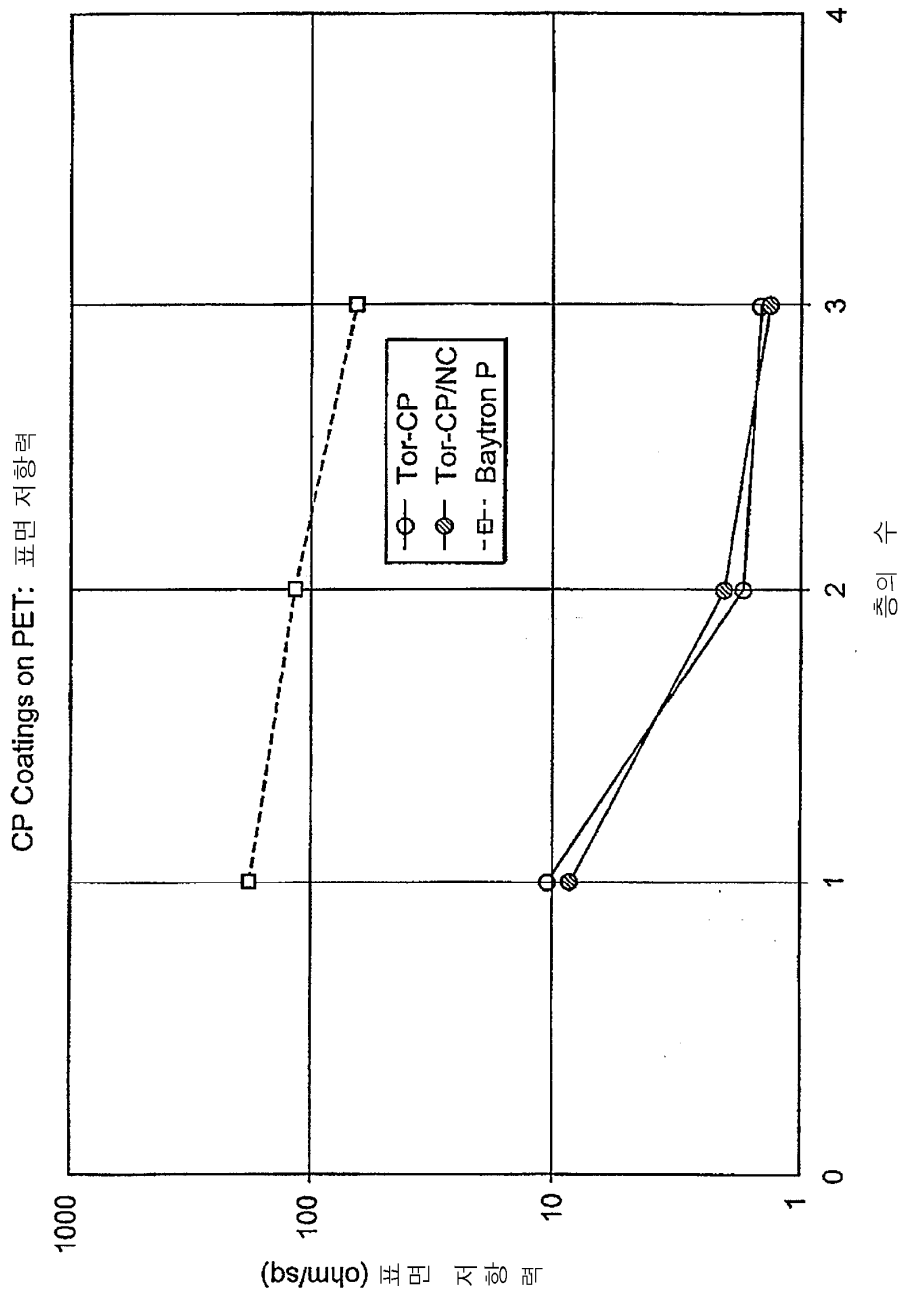
도면12

저항력 / 표면 저항력

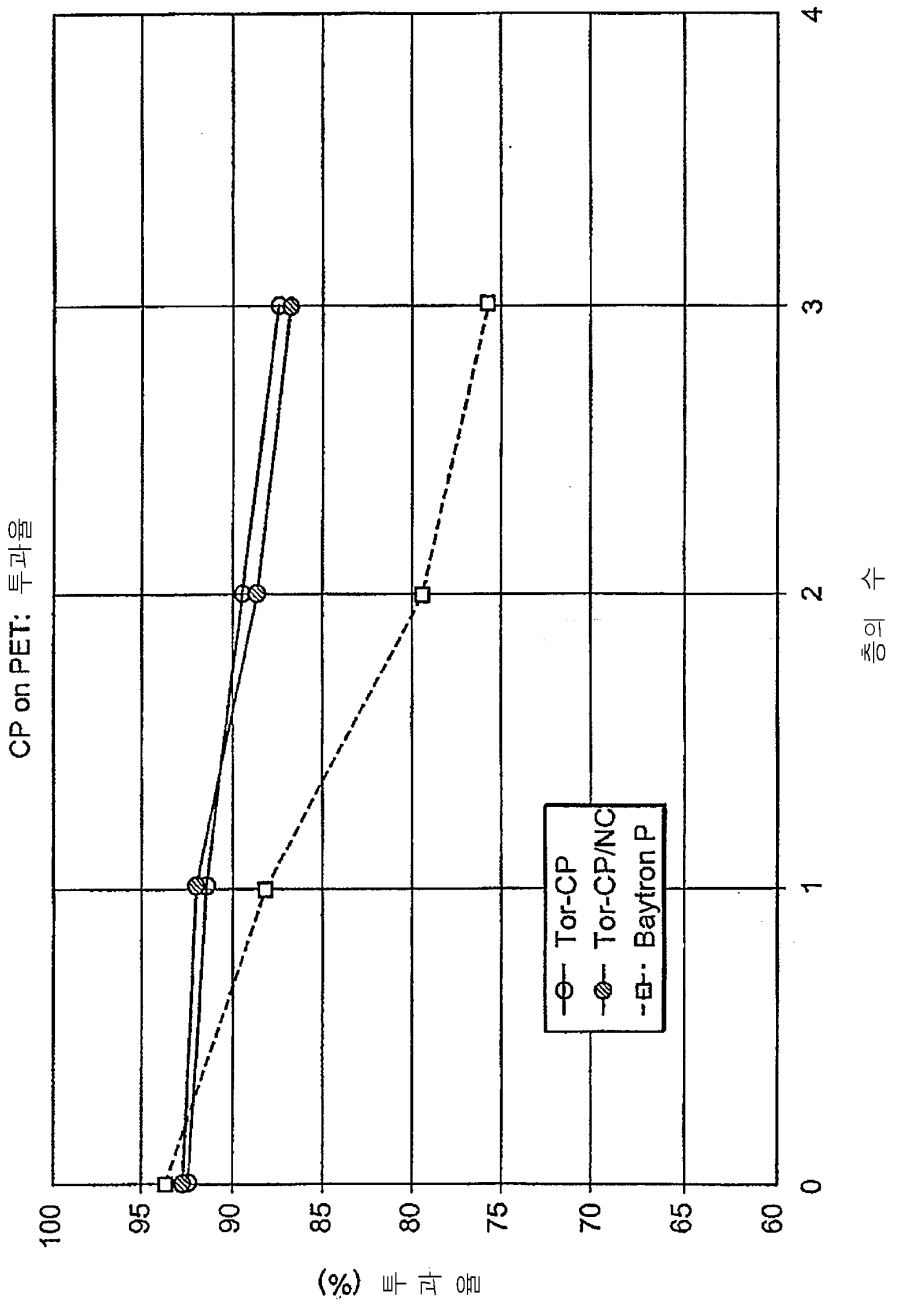
샘플	두께 (nm)	표면 저항력 (ohm/sq)	저항력 (ohm-cm)
Tor-CP-A1	69.9	1221	0.175
Tor-CP-A2	107	744	0.15
Tor-CP-O1	53	5546	0.596
Tor-CP-O1	104.8	1846	0.397
Tor-CP-O1	171	654	0.211
Baytron-P-1	120	158400	162.74
Baytron-P-1	314.3	75700	48.77
Baytron-P-1	592.0	22130	26.86

Tor-CP-A1	69.9	0.175
Tor-CP-A2	107	0.15
Tor-CP-O1	53	0.596
Tor-CP-O1	104.8	0.397
Tor-CP-O1	171	0.211
Baytron-P-1	120	162.74
Baytron-P-1	314.3	48.77
Baytron-P-1	592.0	26.86

도면13


CP Coatings on PET: 표면 저항력
Tor-CP
Tor-CP/NC
Baytron P
1000
100
10
1
0
1
2
3
4
층의 수
표면 저항력 (ohm/sq)

도면14

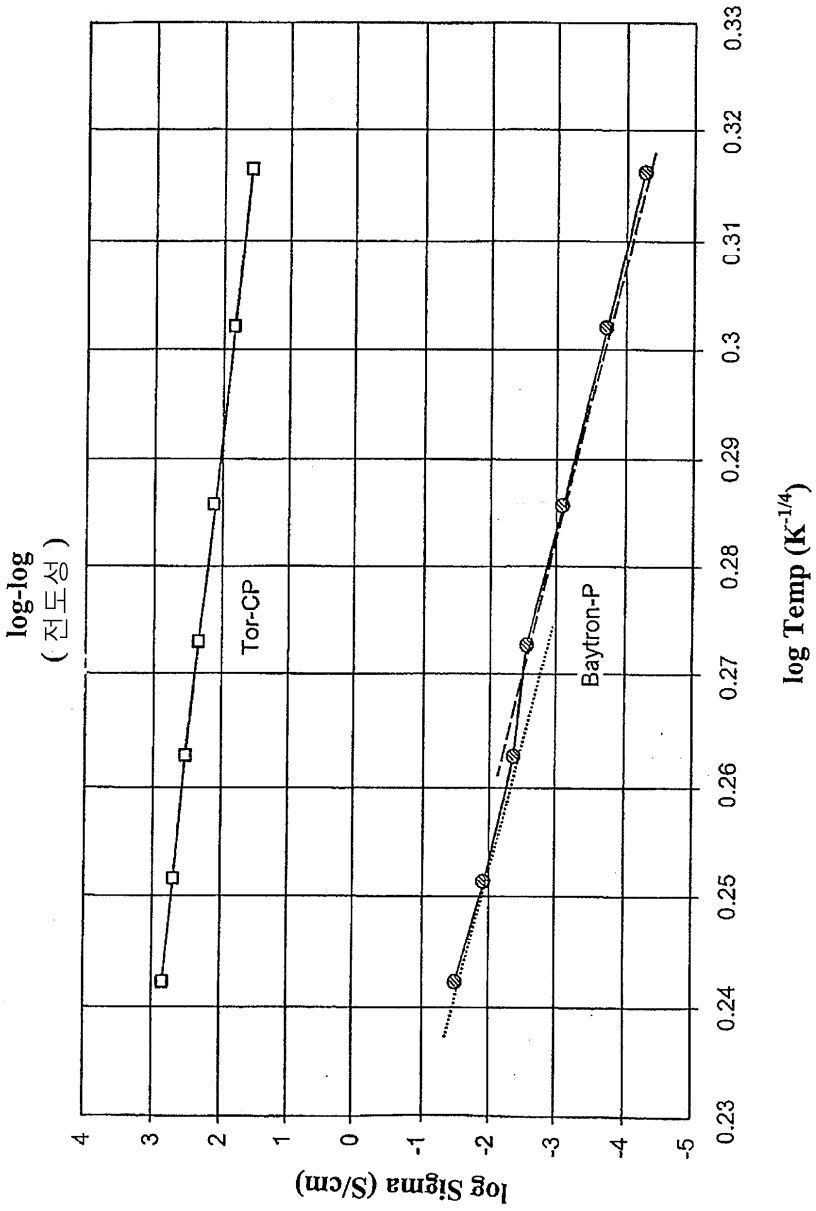

CP on PET: 투과율
(%) 투 과 율
100
95
90
85
80
75
70
65
60
0
1
2
3
4
층 의 수
Tor-CP
Tor-CP/NC
Baytron P

도면15

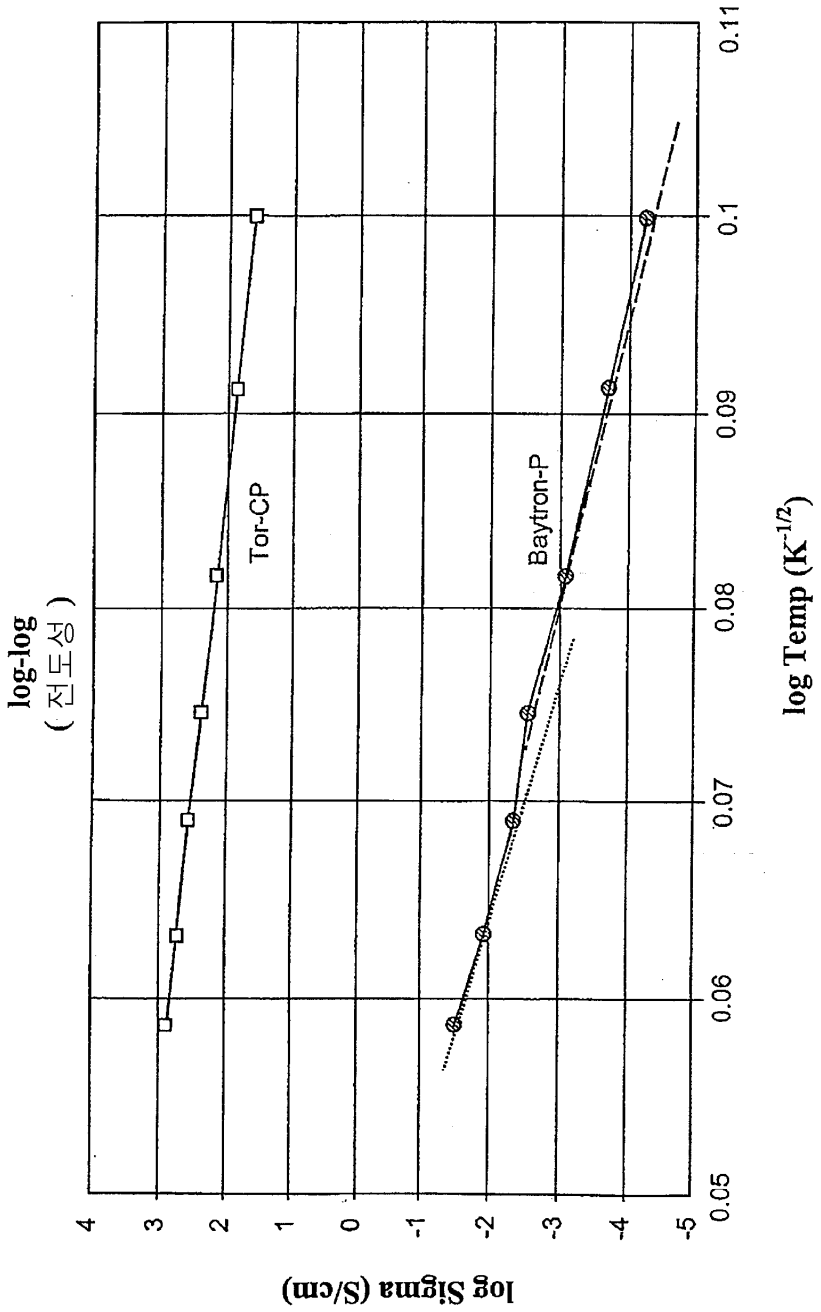
층	QZ01-72			QZ01-72 5% NC			Baytron P		
	헤이즈	투과율	표면 저항력	헤이즈	투과율	표면 저항력	헤이즈	투과율	표면 저항력
0	0.93	92.6	not conductive	0.95	92.6	not conductive	0.94	93.6	not conductive
1	1.66	91.6	10.29	1.25	91.9	8.50	1.19	88.2	180
2	2.13	89.4	1.67	1.90	88.8	1.93	1.24	79.4	116
3	2.18	87.4	1.36	1.93	87.0	1.30	1.17	75.9	64

주석: 이 샘플들은 PET (supplied by 3M)상에 코팅됨

도면16


log-log
(전도성)
Tor-CP
Baytron-P
log Sigma (S/cm)
log Temp ($K^{-1/4}$)
4
3
2
1
0
-1
-2
-3
-4
-5
0.23
0.24
0.25
0.26
0.27
0.28
0.29
0.3
0.31
0.32
0.33

도면17


log-log
(전도성)
log Sigma (S/cm)
log Temp ($K^{-1/2}$)
Tor-CP
Baytron-P
4
3
2
1
0
-1
-2
-3
-4
-5
0.05
0.06
0.07
0.08
0.09
0.1
0.11