



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년10월28일

(11) 등록번호 10-1563908

(24) 등록일자 2015년10월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 5/18 (2006.01) B05D 3/00 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01) C08J 7/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7023267

(22) 출원일자(국제) 2010년03월03일

심사청구일자 2015년03월02일

(85) 번역문제출일자 2011년10월04일

(65) 공개번호 10-2011-0139247

(43) 공개일자 2011년12월28일

(86) 국제출원번호 PCT/US2010/026091

(87) 국제공개번호 WO 2010/102036

국제공개일자 2010년09월10일

(30) 우선권주장

61/157,411 2009년03월04일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP평성09087849 A*

KR100832309 B1

US20040233343 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

제록스 코퍼레이션

미합중국 커넥티컬 노워크 글로버 애비뉴 45 (피오박스 4505)

(72) 발명자

코데 아드리앵 피에르

캐나다 온타리오 엘5제이 4제이7 클락슨 브롬스그로브 로드 2440 #83

호이프트 매튜 에이.

캐나다 온타리오 엘6엘 6엑스4 오크빌 더스키윙웨이 222

(74) 대리인

장훈

전체 청구항 수 : 총 26 항

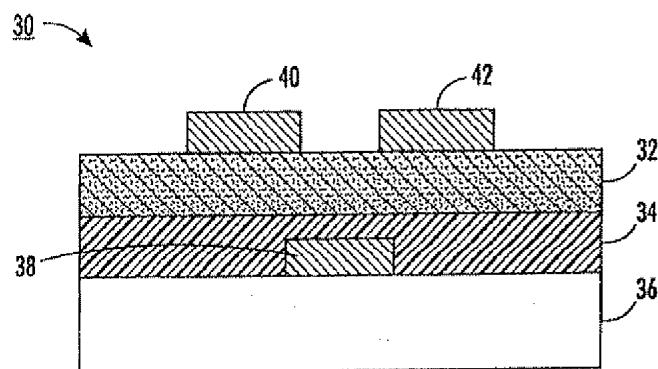
심사관 : 최춘식

(54) 발명의 명칭 추가 기능을 갖는 구조화 유기 필름

(57) 요약

본 발명은 공유 유기 골격체로서 배열된 다수의 세그먼트와 다수의 링커를 포함하는, 추가 기능을 갖는 구조화 유기 필름에 관한 것이며, 여기서, 상기 구조화 유기 필름은 멀티-세그먼트 두께의 구조화 유기 필름일 수 있다.

대표도 - 도4



명세서

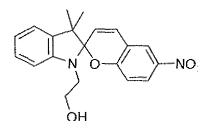
청구범위

청구항 1

공유 유기 골격체(covalent organic framework; COF)로서 배열된 다수의 세그먼트(segment)와 다수의 링커(linker)를 포함하고, 상기 다수의 세그먼트는 적어도 제1 세그먼트 타입(segment type)을 포함하고, 상기 다수의 링커는 적어도 제1 링커 타입(linker type)을 포함하는 구조화 유기 필름(structured organic film; SOF)으로서,

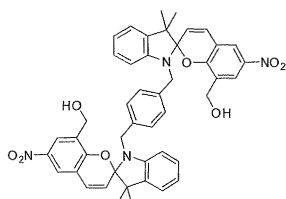
상기 제1 세그먼트 타입 및/또는 상기 제1 링커 타입은 탄소가 아닌 적어도 하나의 원자를 포함하고, 상기 구조화 유기 필름은 추가 기능(added functionality)을 가지며;

상기 세그먼트는 벤젠-1,4-디메탄올, N4,N4,N4',N4'-테트라키스(4-(메톡시메틸)페닐)비페닐-4,4'-디아민, 벤젠-1,3,5-트리메탄올, 1,6-n-헥산디올, 4,4'-(사이클로헥산-1,1-디일)디페놀, (4,4',4'',4'''-(비페닐-4,4'-디일비스(아잔트리일))테트라키스(벤젠-4,1-디일)테트라메탄올, 4,4',4''-니트릴로트리스(벤젠-4,1-디일)트리메탄올, 3,3'-(4,4'-(비페닐-4-일아잔디일)비스(4,1-페닐렌))디프로판-1-올, 테레프탈알데히드, 트리스(4-아미노페닐)아민, 4,4',4''-니트릴로트리벤즈알데히드, 글리옥살, 트리스-[(4-하이드록시메틸)-페닐]-아민, N,N'-디페닐-N,N'-비스-(3-하이드록시페닐)-비페닐-4,4'-디아민, 디프로필카보네이트, 1,3,5-트리하이드록시사이클로헥산, 1,1'-카보닐디이미다졸, 트리메산, 헥사메틸렌디아민, 1,4-디이소시아네이트벤젠, 1,4-디이소시아네이트헥산, 트리에탄올아민, N,N,N',N'-테트라키스-[(4-하이드록시메틸)페닐]-비페닐-4,4'-디아민, 4-하이드록시벤질 알코올, 4-(하이드록시메틸)벤조산, 1,4-디아미노벤젠, 1,3,5-트리포밀벤젠, 트리스-(4-하이드록시메틸)트리페닐아민,



N,N'-디페닐-N,N'-비스-(3-하이드록시페닐)-테르페닐-4,4'-디아민, 화학식

의 스피로피란



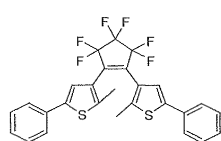
1-OH, 화학식

의 비스스피로피란

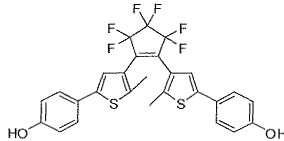
2-OH,

스피로옥사진,

화학식



의 DTE 및 화학식



의 DTE 2-OH로부터 선택되는 하나 이상으

로부터 얻어지고;

상기 링커는 단일 공유 결합 링커, 이중 공유 결합 링커, 에스테르 링커, 케톤 링커, 아마이드 링커, 이민 링커, 에테르 링커, 우레탄 링커 및 카보네이트 링커로부터 선택되는 하나 이상이고;

상기 구조화 유기 필름은 대기 조건하에서 400℃ 초과 열 안정성을 갖고;

상기 구조화 유기 필름은 1cm²당 직경이 250나노미터 초과인 핀홀, 세공 또는 갭을 10개 미만으로 함유하는, 실질적으로 결함이 없는 필름인, 구조화 유기 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 구조화 유기 필름의 상기 추가 기능이 상기 구조화 유기 필름의 상기 세그먼트들의 경향성(inclined property)으로부터 야기되는, 구조화 유기 필름.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 구조화 유기 필름의 상기 추가 기능이 상기 구조화 유기 필름의 상기 세그먼트들의 경향성으로부터 야기되지 않는, 구조화 유기 필름.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 구조화 유기 필름이, 상기 구조화 유기 필름의 상기 추가 기능과 동일한 경향성을 갖는 분자 빌딩 블록(molecular building block)들로부터 형성되는, 구조화 유기 필름.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 구조화 유기 필름이, 분자 빌딩 블록들로부터 형성되고, 상기 구조화 유기 필름의 상기 추가 기능이 상기 분자 빌딩 블록들의 경향성으로부터 야기되지 않는, 구조화 유기 필름.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 구조화 유기 필름의 상기 추가 기능을 약화시키는 부차적 성분(secondary component)을 추가로 포함하는, 구조화 유기 필름.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 구조화 유기 필름의 상기 추가 기능을 증진시키는 부차적 성분을 추가로 포함하는, 구조화 유기 필름.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 다수의 세그먼트가 탄소가 아닌 적어도 하나의 원자를 포함하는 제1 세그먼트 타입을 갖는 세그먼트들로 이루어지고, 상기 다수의 링커가 제1 링커 타입을 갖는 링커들로 이루어지는, 구조화 유기 필름.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 다수의 세그먼트가 적어도 제1 세그먼트 타입 및 제2 세그먼트 타입을 포함하고, 상기 제1 세그먼트 타입은 탄소가 아닌 적어도 하나의 원자를 포함하며, 상기 제2 세그먼트 타입은 상기 제1 세그먼트 타입과는 구조가 상이한, 구조화 유기 필름.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 추가 기능이, 소수성 추가 기능, 초소수성 추가 기능, 친수성 추가 기능, 소유성 추가 기능, 초소유성 추가 기능, 친유성 추가 기능, 광변색성(photochromic) 추가 기능 및 전기활성 추가 기능으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 구조화 유기 필름.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 구조화 유기 필름이, 소수성 추가 기능, 초소수성 추가 기능, 친수성 추가 기능, 소유성 추가 기능, 초소유성 추가 기능, 친유성 추가 기능, 광변색성 추가 기능 및 전기활성 추가 기능으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 경향성을 갖는 분자 빌딩 블록들로부터 형성되는, 구조화 유기 필름.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 추가 기능이 광변색성 추가 기능 또는 전기활성 추가 기능인, 구조화 유기 필름.

청구항 13

(a) 하나의 세그먼트와 다수의 관능 그룹을 각각 포함하는 다수의 분자 빌딩 블록으로서, 상기 분자 빌딩 블록들은 경향성을 갖는 것인, 다수의 분자 빌딩 블록을 포함하는 액체-함유 반응 혼합물을 제조하는 단계;

(b) 상기 반응 혼합물을 습윤 필름으로서 침착시키는 단계; 및

(c) 상기 습윤 필름의 변화를 촉진시켜, 추가 기능을 갖는 건식 구조화 유기 필름을 형성하는 단계로서, 상기

건식 구조화 유기 필름은 대기 조건하에서 400℃ 초과와 열 안정성을 갖고, 상기 구조화 유기 필름은 1cm²당 직경이 250나노미터 초과인 핀홀, 세공 또는 갭을 10개 미만으로 함유하는, 실질적으로 결함이 없는 필름인 것인, 건식 구조화 유기 필름을 형성하는 단계

를 포함하는, 추가 기능을 갖는 구조화 유기 필름(SOF)의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 분자 빌딩 블록들의 경향성이 상기 구조화 유기 필름의 추가 기능과 동일한, 방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 구조화 유기 필름의 추가 기능이 상기 분자 빌딩 블록들의 경향성이 아닌, 방법.

청구항 16

제13항에 있어서, 상기 습윤 필름의 변화를 촉진시켜, 추가 기능을 갖는 건식 구조화 유기 필름을 형성하는 단계가, 상기 분자 빌딩 블록들의 경향성을 증진시키는, 방법.

청구항 17

제13항에 있어서, 상기 습윤 필름의 변화를 촉진시켜, 추가 기능을 갖는 건식 구조화 유기 필름을 형성하는 단계가, 상기 분자 빌딩 블록들의 경향성을 약화시키는, 방법.

청구항 18

제13항에 있어서, 상기 추가 기능이, 소수성 추가 기능, 초소수성 추가 기능, 친수성 추가 기능, 소수성 추가 기능, 초소수성 추가 기능, 친유성 추가 기능, 광변색성 추가 기능 및 전기활성 추가 기능으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 방법.

청구항 19

제13항에 있어서, 상기 건식 구조화 유기 필름은 공유 유기 골격체로서 배열된 다수의 세그먼트와 다수의 링커를 포함하고, 상기 다수의 세그먼트는 적어도 제1 세그먼트 타입을 포함하며, 상기 다수의 링커는 적어도 제1 링커 타입을 포함하고,

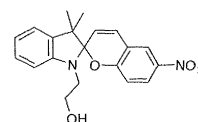
상기 제1 세그먼트 타입 및/또는 상기 제1 링커 타입은 탄소가 아닌 적어도 하나의 원자를 포함하는 것인, 방법.

청구항 20

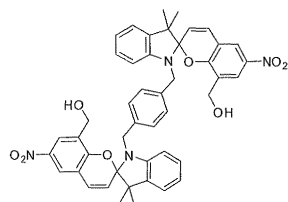
공유 유기 골격체로서 배열된 다수의 세그먼트와 다수의 링커를 포함하고, 상기 다수의 세그먼트는 적어도 제1 세그먼트 타입을 포함하고, 상기 다수의 링커는 적어도 제1 링커 타입을 포함하는 구조화 유기 필름(SOF)으로서,

상기 제1 세그먼트 타입 및/또는 상기 제1 링커 타입은 수소를 포함하고, 상기 구조화 유기 필름은 추가 기능을 가지며;

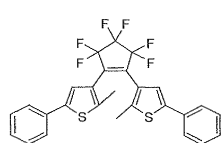
상기 세그먼트는 벤젠-1,4-디메탄올, N4,N4,N4',N4'-테트라키스(4-(메톡시메틸)페닐)비페닐-4,4'-디아민, 벤젠-1,3,5-트리메탄올, 1,6-n-헥산디올, 4,4'-(사이클로헥산-1,1-디일)디페놀, (4,4',4'',4'''-(비페닐-4,4'-디일비스(아잔트리일))테트라키스(벤젠-4,1-디일))테트라메탄올, 4,4',4''-니트릴로트리스(벤젠-4,1-디일)트리메탄올, 3,3'-(4,4'-(비페닐-4-일아잔디일)비스(4,1-페닐렌))디프로판-1-올, 테레프탈알데히드, 트리스(4-아미노페닐)아민, 4,4',4''-니트릴로트리벤즈알데히드, 글리옥살, 트리스-[(4-하이드록시메틸)-페닐]-아민, N,N'-디페닐-N,N'-비스-(3-하이드록시페닐)-비페닐-4,4'-디아민, 디프로필카보네이트, 1,3,5-트리하이드록시사이클로헥산, 1,1'-카보닐디이미다졸, 트리메산, 헥사메틸렌디아민, 1,4-디이소시아네이트벤젠, 1,4-디이소시아네이트헥산, 트리에탄올아민, N,N,N',N'-테트라키스-[(4-하이드록시메틸)페닐]-비페닐-4,4'-디아민, 4-하이드록시벤질 알코올, 4-(하이드록시메틸)벤조산, 1,4-디아미노벤젠, 1,3,5-트리포밀벤젠, 트리스-(4-하이드록시메틸)트리페닐아민,



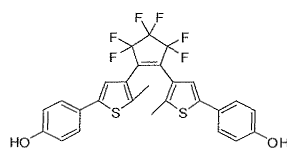
N,N'-디페닐-N,N'-비스-(3-하이드록시페닐)-테르페닐-4,4'-디아민, 화학식 의 스피로피란



1-OH, 화학식 의 비스스피로피란 2-OH, 스피로옥사진, 화학식



의 DTE 및 화학식



의 DTE 2-OH로부터 선택되는 하나 이상으

로부터 얻어지고;

상기 링커는 단일 공유 결합 링커, 이중 공유 결합 링커, 에스테르 링커, 케톤 링커, 아마이드 링커, 이민 링커, 에테르 링커, 우레탄 링커 및 카보네이트 링커로부터 선택되는 하나 이상이고;

상기 구조화 유기 필름은 대기 조건하에서 400℃ 초과 열 안정성을 갖고;

상기 구조화 유기 필름은 1cm²당 직경이 250나노미터 초과인 핀홀, 세공 또는 갭을 10개 미만으로 함유하는, 실질적으로 결함이 없는 필름인, 구조화 유기 필름.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 다수의 세그먼트가 수소를 포함하는 제1 세그먼트 타입을 갖는 세그먼트들로 이루어지고, 상기 다수의 링커가 제1 링커 타입을 갖는 링커들로 이루어지는, 구조화 유기 필름.

청구항 22

제20항에 있어서, 상기 다수의 세그먼트가 적어도 제1 세그먼트 타입 및 제2 세그먼트 타입을 포함하고, 상기 제1 세그먼트 타입은 수소를 포함하며, 상기 제2 세그먼트 타입은 상기 제1 세그먼트 타입과는 구조가 상이한, 구조화 유기 필름.

청구항 23

제20항에 있어서, 상기 다수의 링커가 적어도 제1 링커 타입 및 제2 링커 타입을 포함하고, 상기 제1 링커 타입은 수소를 포함하며, 상기 제2 링커 타입은 상기 제1 링커 타입과는 구조가 상이한, 구조화 유기 필름.

청구항 24

제20항에 있어서, 상기 구조화 유기 필름이 결함이 없는 구조화 유기 필름인, 구조화 유기 필름.

청구항 25

제20항에 있어서, 상기 구조화 유기 필름이 10Å 내지 250Å 두께의 모노-세그먼트 두께의 층이거나, 20nm 내지 5mm 두께의 멀티-세그먼트 두께의 층인, 구조화 유기 필름.

청구항 26

제1항에 있어서, 상기 구조화 유기 필름이 10Å 내지 250Å 두께의 모노-세그먼트 두께의 층이거나, 20nm 내지 5mm 두께의 멀티-세그먼트 두께의 층인, 구조화 유기 필름.

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 "구조화 유기 필름(Structured Organic Films)"이라는 발명의 명칭으로 2009년 3월 4일자로 출원되어 전문이 본 명세서에 참고로 인용되어 있는 미국 가특허원 제61/157,411호의 이익을 청구한다.

[0002] 관련 출원에 대한 상호참조

[0003] 각각 "구조화 유기 필름", "구조화 유기 필름을 제조하기 위한 혼합 용매법(Mixed Solvent Process for Preparing Structured Organic Films)", "복합 구조화 유기 필름", "_____ "이라는 발명의 명칭으로 동시에 출원되어 공동으로 양도된 미국 특허원 제_____호 모두는, 전문이 본 명세서에 참고로 인용되어 있으며, 구조화 유기 필름, 구조화 유기 필름의 제조 방법, 및 구조화 유기 필름의 용도를 기재하고 있다.

배경 기술

[0004] 화학적 구조가 공유 결합에 의해 연결되어 확장된 구조로 되는 분자로 이루지는 물질은 2가지 부류로 간주할 수 있다: (1) 중합체 및 가교 결합된 중합체, 및 (2) 공유 유기 골격체(covalent organic frameworks)(공유적으로 연결된 유기 네트워크로도 공지됨).

[0005] 제1 부류인 중합체 및 가교 결합된 중합체는 전형적으로, 공유 결합된 분자들의 긴 직쇄를 형성하는 분자 단량체들의 중합에 의해 구현된다. 중합체 화학 공정은 중합된쇄들이 차례로 또는 동시에 '가교 결합'되도록 할 수 있다. 중합체 화학의 성질은 형성된 물질의 분자-수준 구조에 대해 불량한 제어를 제공하며, 즉, 중합체쇄의 구성, 및쇄들 간의 분자 단량체의 패턴화는 대개 랜덤하다. 규칙화된 로드(ordered rod)로서 효율적으로 패키징되어 있는 일부 선형 중합체를 제외하고는 거의 모든 중합체가 무정형이다. 일부 중합체 물질, 특히 블록 공중합체는 이들의 벌크 내에 규칙도가 있는 영역(regions of order)을 가질 수 있다. 2가지 상기 경우에서, 중합체쇄의 패턴화는 계획적으로 이루어지는 것이 아니며, 분자-수준에서의 임의의 규칙화(ordering)는 본래의 분자간 패키징 성향의 결과이다.

[0006] 제2 부류인 공유 유기 골격체(COF)는, COF가 고도로 패턴화되도록 의도된다는 점에서 제1 부류(중합체/가교 결합된 중합체)와는 상이하다. COF 화학에서, 분자 성분은 단량체라기 보다는 분자 빌딩 블록(molecular building block)이라고 불린다. COF 합성 동안, 분자 빌딩 블록들은 반응하여 2차원 또는 3차원 네트워크를 형성한다. 그 결과, 분자 빌딩 블록들은 COF 물질 전반에 걸쳐 패턴화되고, 분자 빌딩 블록들은 강한 공유 결합을 통해 서로 연결된다.

[0007] 지금까지 개발된 COF는 전형적으로 고다공성 분말이며, 이례적으로 낮은 밀도를 갖는 물질이다. COF는 거의 기록적인 양(near-record amount)의 아르곤과 질소를 저장할 수 있다. 이러한 종래의 COF가 유용하기는 하지만, 증진된 특징들의 측면에서 종래의 COF를 능가하는 이점을 제공하는 신규한 물질이 요구되고 있으며, 본 발명의 양태들에 의해 다루어지고 있다.

[0008] 종래의 COF의 특성들 및 특징들이 다음의 문헌에 기재되어 있다:

[0009] Yaghi et al., 미국 특허 제7,582,798호;

[0010] Yaghi et al., 미국 특허 제7,196,210호;

[0011] Shun Wan et al., "A Belt-Shaped, Blue Luminescent, and Semiconducting Covalent Organic Framework," Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 47, pp. 8826-8830 (published on web 01/10/2008);

[0012] Nikolas A. A. Zwaneveld et al., "Organized Formation of 2D Extended Covalent Organic Frameworks at Surfaces," J. Am. Chem. Soc., Vol. 130, pp. 6678-6679 (published on web 04/30/2008);

- [0013] Adrien P. Cote et al., "Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks," Science, Vol. 310, pp. 1166- 1170 (November 18, 2005);
- [0014] Hani El-Kaderi et al., "Designed Synthesis of 3D Covalent Organic Frameworks," Science, Vol. 316, pp. 268-272 (Apr. 13, 2007);
- [0015] Adrien P. Cote et al., "Reticular Synthesis of Microporous and Mesoporous Covalent Organic Frameworks" J Am, Chem. Soc, Vol. 129, 12914- 12915 (published on web Oct. 6, 2007);
- [0016] Omar M. Yaghi et al., "Reticular synthesis and the design of new materials," Nature, Vol. 423, pp. 705-714 (June 12, 2003);
- [0017] Nathan W. Ockwig et al., "Reticular Chemistry: Occurrence and Taxonomy of Nets and Grammar for the Design of Frameworks," Ace. Chem. Res., Vol. 38, No. 3, pp. 176-182 (published on web January 19, 2005);
- [0018] Pierre Kuhn et al., 'Porous, Covalent Triazine-Based Frameworks Prepared by Ionothermal Synthesis,' Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 47, pp. 3450-3453. (Published on web Mar. 10, 2008);
- [0019] Jia-Xing Jiang et al., "Conjugated Microporous Poly(aryleneethynylene) Networks," Angew. Chem. Int. Ed, Vol. 46, (2008) pp, 1-5 (Published on web Sept, 26, 2008); 및
- [0020] Hunt, J.R. et al. "Reticular Synthesis of Covalent-Organic Borosilicate Frameworks," J. Am. Chem. Soc, Vol. 130, (2008), 11872-11873. (published on web Aug. 16, 2008).

발명의 내용

- [0021] 여러 양태들에서, 공유 유기 골격체로서 배열된 다수의 세그먼트(segment)와 다수의 링커(linker)를 포함하는 구조화 유기 필름이 제공되며, 여기서, 거시적 수준(macroscopic level)에서 공유 유기 골격체는 필름이다.
- [0022] 본 발명의 다른 측면들은 예시적인 양태들을 나타내는 하기 도면들을 참고로 하여 다음의 설명이 진행됨에 따라 자명해질 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명의 SOF를 혼입한 예시적인 광수용체(photoreceptor)의 단순 측면도를 나타낸다.
- 도 2는 본 발명의 SOF를 혼입한 예시적인 제2 광수용체의 단순 측면도를 나타낸다.
- 도 3은 본 발명의 SOF를 혼입한 예시적인 제3 광수용체의 단순 측면도를 나타낸다.
- 도 4는 본 발명의 SOF를 삽입한 예시적인 제1 박막 트랜지스터의 단순 측면도를 나타낸다.
- 도 5는 대조 실험 혼합물의 생성물의 퓨리에 변환 적외선 스펙트럼을 비교한 그래프를 나타내며, 여기서, N4,N4,N4',N4'-테트라키스(4-(메톡시메틸)페닐)비페닐-4,4'-디아민만이 액체 반응 혼합물에 첨가되고(최상부), 벤젠-1,4-디메탄올만이 액체 반응 혼합물에 첨가되며(중간부), 패터화된 타입 2 SOF를 형성하는데 필요한 필수 성분이 액체 반응 혼합물에 포함된다(최하부).
- 도 6은 N4,N4,N4',N4'-테트라-p-톨릴비페닐-4,4'-디아민 세그먼트, p-크실릴 세그먼트 및 에테르 링커를 포함하는 프리 스탠딩 SOF(free standing SOF)의 퓨리에 변환 적외선 스펙트럼의 그래프를 나타낸다.
- 도 7은 N4,N4,N4',N4'-테트라-p-톨릴비페닐-4,4'-디아민 세그먼트, n-헥실 세그먼트 및 에테르 링커를 포함하는 프리 스탠딩 SOF의 퓨리에 변환 적외선 스펙트럼의 그래프를 나타낸다.
- 도 8은 N4,N4,N4',N4'-테트라-p-톨릴비페닐-4,4'-디아민 세그먼트, 4,4'-(사이클로헥산-1,1-디일)디페닐 및 에테르 링커를 포함하는 프리 스탠딩 SOF의 퓨리에 변환 적외선 스펙트럼의 그래프를 나타낸다.
- 도 9는 트리페닐아민 세그먼트 및 에테르 링커를 포함하는 프리 스탠딩 SOF의 퓨리에 변환 적외선 스펙트럼의

그래프를 나타낸다.

도 10은 트리페닐아민 세그먼트, 벤젠 세그먼트 및 이민 링커를 포함하는 프리 스탠딩 SOF의 푸리에 변환 적외선 스펙트럼의 그래프를 나타낸다.

도 11은 트리페닐아민 세그먼트 및 이민 링커를 포함하는 프리 스탠딩 SOF의 푸리에 변환 적외선 스펙트럼의 그래프를 나타낸다.

도 12는 타입 1 구조화 유기 필름 오버코트 층의 광전도도를 예시하는 광-유도된 방전 곡선(photo-induced discharge curve; PIDC)의 그래프를 나타낸다.

도 13은 왁스 첨가제를 함유하는 타입 1 구조화 유기 필름 오버코트 층의 광전도도를 예시하는 광-유도된 방전 곡선(PIDC)의 그래프를 나타낸다.

도 14는 타입 2 구조화 유기 필름 오버코트 층의 광전도도를 예시하는 광-유도된 방전 곡선(PIDC)의 그래프를 나타낸다.

도 15는 실시예 26 및 54에서 제조된 SOF에 대한 2차원 X선 산란 데이터의 그래프를 나타낸다.

별도의 언급이 없는 한, 상이한 도면에서의 동일한 참조 번호는 동일하거나 유사한 특징을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024]

"구조화 유기 필름"(structured organic film; SOF)은, 거시적 수준에서 필름인 COF를 나타내기 위해 본 발명에 의해 도입된 새로운 용어이다. 용어 "SOF"는 거시적 수준에서 필름인 공유 유기 골격체(COF)를 나타낸다. 어구 "거시적 수준"은, 예를 들면, 본 발명의 SOF의 육안 시각을 나타낸다. COF가 "미시적 수준" 또는 "분자 수준"에서 네트워크이기는 하지만(강력한 확대 장치의 사용을 필요로 하거나 산란 방법을 사용하여 평가되는 바와 같이), 본 발명의 SOF는 "거시적 수준"에서 근본적으로 상이한데, 그 이유는, 상기 필름이 미시적 수준 COF 네트워크보다도 커버리지(coverage)에 있어서, 예를 들면 수십 배 더 크기 때문이다. 본 명세서에 기재된 SOF는 이전에 합성된 전형적인 COF와는 매우 상이한 거시적 모폴로지를 갖는다. 이전에 합성된 COF는 전형적으로 다결정질 또는 미립자 분말로서 수득되며, 여기서, 상기 분말은 적어도 수천 개의 입자들(결정들)의 집합체이고, 각각의 입자(결정)는 나노미터로부터 밀리미터에 이르는 치수를 가질 수 있다. 상기 입자의 형태는 플레이트, 구체, 입방체, 블록, 프리즘 등에 이를 수 있다. 각각의 입자(결정)의 조성은 전체 입자 전반에 걸쳐 동일한 반면, 입자의 가장자리 또는 표면에서, 공유 결합된 골격체의 세그먼트가 끝난다. 본 명세서에 기재된 SOF는 입자의 집합체가 아니다. 대신에, 본 발명의 SOF는, 거시적 수준에서, 연속 공유 유기 골격체(이는, 예를 들면, 밀리미터보다 훨씬 큰 것과 같은 보다 큰 길이 규모에 걸쳐 1미터, 및 이론적으로는 수백 미터만큼 긴 길이로 연장할 수 있다)를 갖는 실질적으로 결함이 없는 SOF 또는 결함이 없는 SOF이다. 또한, SOF는 큰 중형비를 갖는 경향이 있음을 인지할 것이며, 여기서, 전형적으로 SOF의 2개의 치수는 3번째 치수보다 훨씬 클 것이다. SOF는 COF 입자의 집합체보다 현저하게 더 적은 거시적 가장자리 및 분리된 외부 표면을 갖는다.

[0025]

여러 양태들에서, "실질적으로 결함이 없는 SOF" 또는 "결함이 없는 SOF"는 기저 기관의 표면 위에 침착된 반응 혼합물로부터 형성될 수 있다. 용어 "실질적으로 결함이 없는 SOF"는, 예를 들면, 기저 기관 위에 형성되고, 1 cm²당 2개의 인접 세그먼트들의 코어들 사이의 간격보다 더 큰 핀홀, 세공 또는 갭을 실질적으로 함유하지 않는, 예를 들면, 1 cm²당 직경이 약 250 나노미터 이상인 핀홀, 세공 또는 갭을 10개 미만으로 함유하거나, 1 cm²당 직경이 약 100 나노미터 이상인 핀홀, 세공 또는 갭을 5개 미만으로 함유하는 SOF로서, 상기 기저 기관으로부터 제거할 수 있거나 제거할 수 없는 SOF를 나타낸다. 용어 "결함이 없는 SOF"는, 예를 들면, 기저 기관 위에 형성되고, 1 마이크로²당 2개의 인접 세그먼트들의 코어들 사이의 간격보다 더 큰 핀홀, 세공 또는 갭을 함유하지 않는, 예를 들면, 1 마이크로²당 직경이 약 100 Å 이상인 핀홀, 세공 또는 갭을 함유하지 않거나, 1 마이크로²당 직경이 약 50 Å 이상인 핀홀, 세공 또는 갭을 함유하지 않거나, 1 마이크로²당 직경이 약 20 Å 이상인 핀홀, 세공 또는 갭을 함유하지 않는 SOF로서, 상기 기저 기관으로부터 제거할 수 있거나 제거할 수 없는 SOF를 나타낸다.

[0026]

여러 양태들에서, SOF는 탄소가 아닌 원소의 적어도 하나의 원자, 예를 들면, 수소, 산소, 질소, 규소, 인, 셀레늄, 불소, 붕소 및 황으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원자를 포함한다. 추가의 양태들에서, SOF는 보록신-, 보라진-, 보로실리케이트- 및 보로네이트 에스테르-비함유 SOF이다.

[0027]

분자 빌딩 블록

[0028]

본 발명의 SOF는 하나의 세그먼트(S) 및 관능 그룹(Fg)들을 갖는 분자 빌딩 블록들을 포함한다. 분자 빌딩 블록은 적어도 2개의 관능 그룹들($x \geq 2$)을 필요로 하며, 단일 타입의 또는 2개 이상의 타입의 관능 그룹을 포함할 수 있다. 관능 그룹들은, SOF 형성 공정 동안 세그먼트들을 함께 연결시키는 화학 반응에 참여하는 분자 빌딩 블록들의 반응성 화학 잔기들이다. 세그먼트는 관능 그룹들을 지지하는 분자 빌딩 블록의 부분이며, 관능 그룹과 회합(association)되지 않은 모든 원자들을 포함한다. 추가로, 분자 빌딩 블록 세그먼트의 조성은 SOF 형성 후에도 변하지 않는다.

[0029]

관능 그룹

[0030]

관능 그룹들은 SOF 형성 공정 동안 세그먼트들을 함께 연결시키는 화학 반응에 참여하는 분자 빌딩 블록들의 반응성 화학 잔기들이다. 관능 그룹들은 단일 원자로 이루어질 수 있거나, 관능 그룹들은 하나 이상의 원자로 이루어질 수 있다. 관능 그룹들의 원자 조성들은 화학적 화합물들에서의 반응성 잔기들과 정상적으로 회합되는 조성들이다. 관능 그룹의 비제한적인 예는 할로젠, 알코올, 에테르, 케톤, 카복실산, 에스테르, 카보네이트, 아민, 아마이드, 이민, 우레아, 알데하이드, 이소시아네이트, 토실레이트, 알켄, 알킨 등을 포함한다.

[0031]

분자 빌딩 블록들은 다수의 화학 잔기를 함유하지만, 이러한 화학 잔기들의 하위세트(subset)만이 SOF 형성 공정 동안 관능 그룹들인 것으로 의도된다. 화학 잔기가 관능 그룹으로 간주되는지 그렇지 않은지의 여부는, SOF 형성 공정을 위해 선택되는 반응 조건에 따라 좌우된다. 관능 그룹(Fg)은 반응성 잔기인, 즉 SOF 형성 공정 동안의 관능 그룹인 화학 잔기를 나타낸다.

[0032]

SOF 형성 공정에서, 관능 그룹의 조성은 원자들의 소실, 원자들의 획득, 또는 원자들의 소실과 획득 둘 다를 통해 변하거나; 관능 그룹은 완전히 소실될 수 있다. SOF에서, 관능 그룹들과 이미 회합된 원자들은, 세그먼트들을 함께 결합시키는 화학 잔기들인 링커 그룹들과 회합된다. 관능 그룹들은 특징적인 화학들을 가지며, 당업계의 통상의 숙련가들은 본 발명의 분자 빌딩 블록들에 있어서 관능 그룹(들)을 구성하는 원자(들)를 일반적으로 인지할 수 있다. 원자 또는 분자 빌딩 블록 관능 그룹의 일부분으로 확인된 원자들의 그룹화가 SOF의 링커 그룹에 보존될 수 있음을 주지해야 한다. 링커 그룹은 아래에 기재되어 있다.

[0033]

세그먼트

[0034]

세그먼트는 관능 그룹들을 지지하는 분자 빌딩 블록의 부분이며, 관능 그룹들과 회합되지 않은 모든 원자들을 포함한다. 추가로, 분자 빌딩 블록 세그먼트의 조성은 SOF 형성 후에도 변하지 않는다. 여러 양태들에서, SOF는 제2 세그먼트와 동일하거나 상이한 구조를 갖는 제1 세그먼트를 함유할 수 있다. 다른 양태들에서, 제1 및/또는 제2 세그먼트의 구조는 제3 세그먼트, 제4 세그먼트, 제5 세그먼트 등과 동일하거나 상이할 수 있다. 세그먼트는 또한 경향성(inclined property)을 제공할 수 있는 분자 빌딩 블록의 부분이다. 경향성은 본 발명의 양태들에서 이후에 기재된다.

[0035]

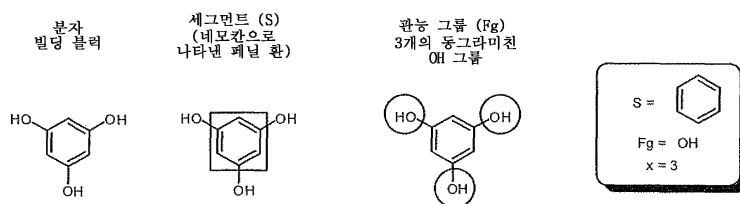
특정 양태들에서, SOF의 세그먼트는 탄소가 아닌 원소의 적어도 하나의 원자, 예를 들면, 수소, 산소, 질소, 규소, 인, 셀레늄, 불소, 붕소 및 황으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원자를 포함한다.

[0036]

분자 빌딩 블록의 예가 아래에 예시되어 있다. 각각의 예에는, 세그먼트(S) 및 관능 그룹(Fg)으로서 규정된 분자 빌딩 블록의 부분이 나타나 있다.

[0037]

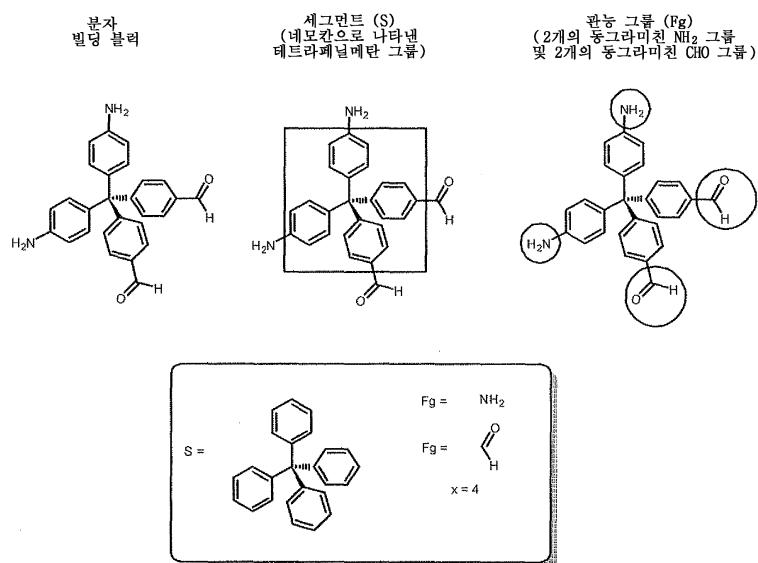
1가지 타입의 관능 그룹을 갖는 분자 빌딩 블록



[0038]

[0039]

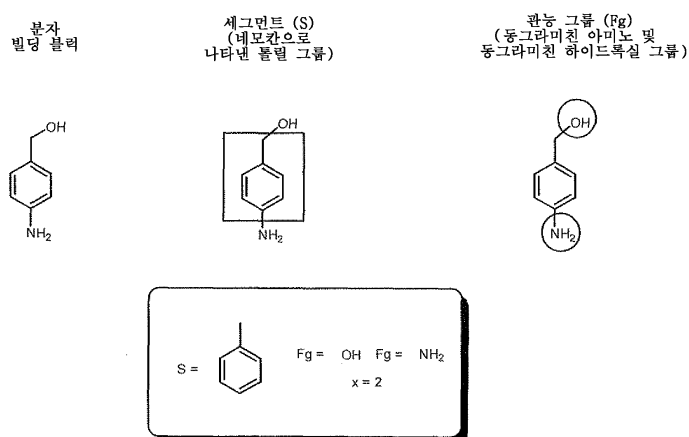
2가지 타입의 관능 그룹들을 갖는 분자 빌딩 블럭



[0040]

[0041]

2가지 타입의 관능 그룹들을 갖는 분자 빌딩 블럭



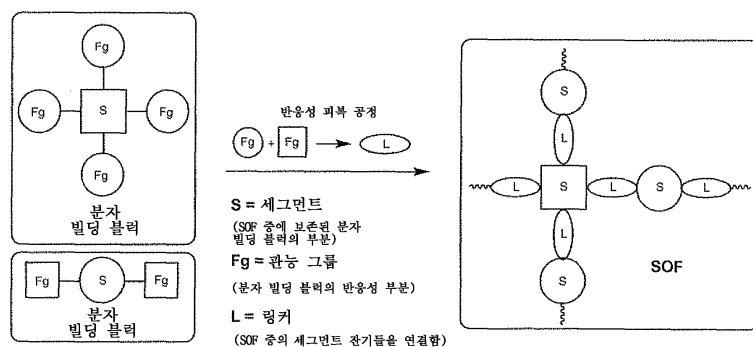
[0042]

[0043]

링커

[0044]

링커는 분자 빌딩 블록들에 존재하는 관능 그룹들 간의 화학 반응시 SOF에 출현하는 화학 잔기이다(아래에 예시 됨).



[0045]

[0046]

링커는 공유 결합, 단일 원자, 또는 공유 결합된 원자들의 그룹을 포함할 수 있다. 전자는 공유 결합 링커로서

정의되며, 예를 들면, 단일 공유 결합 또는 이중 공유 결합일 수 있고, 모든 짝을 이룬(partnered) 빌딩 블록들의 관능 그룹들이 전부 소실되는 경우에 나타난다. 후자의 링커 유형은 화학 잔기 링커로서 정의되며, 단일 공유 결합, 이중 공유 결합, 또는 상기 둘의 조합에 의해 함께 결합된 하나 이상의 원자를 포함할 수 있다. 연결 그룹(linking group)에 함유된 원자들은, SOF 형성 공정 전의 분자 빌딩 블록들의 관능 그룹들에 존재하는 원자들로부터 기원한다. 화학 잔기 링커들은 널리 공지된 화학 그룹, 예를 들면, 에스테르, 케톤, 아미드, 이민, 에테르, 우레탄, 카보네이트 등 또는 이들의 유도체일 수 있다.

[0047] 예를 들면, 2개의 하이드록실(-OH) 관능 그룹이 산소 원자를 통해 SOF 중의 세그먼트들을 연결시키는데 사용되는 경우, 상기 링커는 산소 원자일 것이며, 이것은 또한 에테르 링커로서 기재될 수 있다. 여러 양태들에서, SOF는, 제2 링커와 동일하거나 상이한 구조를 갖는 제1 링커를 함유할 수 있다. 다른 양태들에서, 제1 링커 및/또는 제2 링커의 구조는 제3 링커 등과 동일하거나 상이할 수 있다.

[0048] 특정 양태들에서, 링커는 탄소가 아닌 원소의 적어도 하나의 원자, 예를 들면, 수소, 산소, 질소, 규소, 인, 셀레늄, 불소, 붕소 및 황으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원자를 포함한다.

[0049] SOF 타입

[0050] 예시적인 3가지 타입의 SOF가 아래에 기재되어 있다. 이들 SOF 타입은 세그먼트 및 링커 조합의 측면에서 표현된다. 특정 SOF 타입과 연관된 네이밍은, 선택된 빌딩 블록의 조성, 또는 SOF의 합성에 사용되는 과정, 또는 SOF의 물리적 특성에 대한 의미를 갖지는 않는다.

[0051] 타입 1 SOF: 하나의 세그먼트 타입과 하나의 링커 타입을 포함함.

[0052] 타입 2 SOF: 2개의 세그먼트 타입과 하나의 링커 타입을 포함함.

[0053] 타입 3 SOF: 다수의 세그먼트 타입 및/또는 다수의 링커 타입.

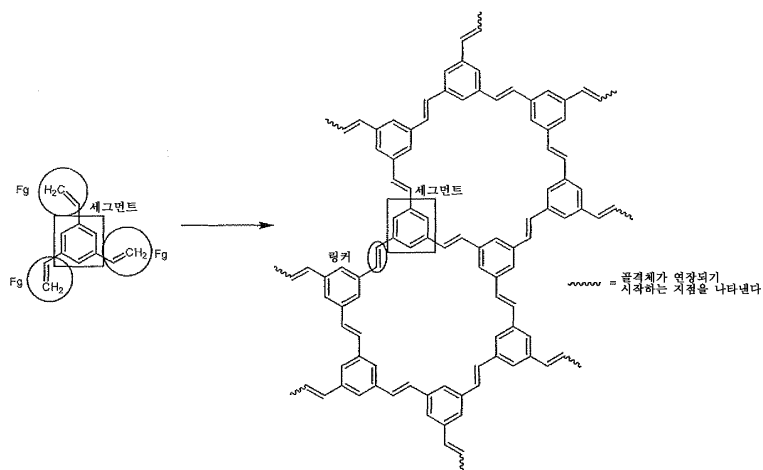
[0054] 여러 양태들에서, SOF의 발생을 위한 단일 공정에 다수의 빌딩 블록 타입이 사용될 수 있으며, 이때 상기 다수의 빌딩 블록 타입은 또한 빌딩 블록 관능 그룹들 간의 반응성이 양립할 수 있는 한 다수의 세그먼트 타입을 함유한다. 다수의 세그먼트 타입 및/또는 다수의 링커 타입을 포함하는 SOF는 타입 3 SOF로서 기재된다.

[0055] 예를 들면, 타입 3 SOF에 대한 다양한 가능성들 중에서, 타입 3 SOF는, 구조가 상이한 제1 링커와 제2 링커(및 임의로 제3, 제4 또는 제5 링커 등)를 적어도 포함하는 다수의 링커들, 및 구조가 상이한 제1 세그먼트와 제2 세그먼트(및 임의로 제3, 제4 또는 제5 세그먼트 등)를 적어도 포함하는 다수의 세그먼트들을 포함할 수 있고, 여기서, 제1 세그먼트는, 제1 세그먼트가 SOF의 가장자리에 있지 않는 경우, 적어도 3개의 다른 세그먼트들(예를 들면, 링커를 통해 제1 세그먼트에 연결되는 제2 세그먼트들 중의 3개)에 연결되고, 상기 연결들 중 적어도 하나는 제1 링커를 통해 이루어지고, 상기 연결들 중 적어도 하나는 제2 링커를 통해 이루어지거나; 타입 3 SOF는, 구조가 상이한 제1 링커와 제2 링커(및 임의로 제3, 제4 또는 제5 링커 등)를 적어도 포함하는 다수의 링커, 및 동일한 구조를 갖는 세그먼트들로 이루어진 다수의 세그먼트들을 포함할 수 있고, 여기서, SOF의 가장자리들에 있지 않는 세그먼트들은 링커에 의해 적어도 3개의 다른 세그먼트들에 연결되고, 상기 연결들 중 적어도 하나는 제1 링커를 통해 이루어지고, 상기 연결들 중 적어도 하나는 제2 링커를 통해 이루어지거나; 타입 3 SOF는, 구조가 상이한 제1 세그먼트와 제2 세그먼트(및 임의로 제3, 제4 또는 제5 세그먼트 등)를 적어도 포함하는 다수의 세그먼트를 포함할 수 있으며, 여기서, 제1 세그먼트는, 제1 세그먼트가 SOF의 가장자리에 있지 않는 경우, 하나 이상의 링커에 의해 적어도 3개의 다른 세그먼트들(예를 들면, 3개의 제2 세그먼트들 또는 존재하는 각종 다른 세그먼트들)에 연결된다.

[0056] SOF 타입의 예시

[0057] 예시적인 화학 구조를 갖는 특정 SOF 타입을 합성하기 위한 방법의 비제한적인 예가 아래에 기재되어 있다. 아래의 예시로부터, 상이한 세트들의 분자 빌딩 블록들을 사용하여 동일한 SOF 타입을 합성할 수 있음이 자명해진다. 아래에 제공된 각각의 방법에는 SOF의 화학 구조의 단편(fragment)만이 표시되어 있다.

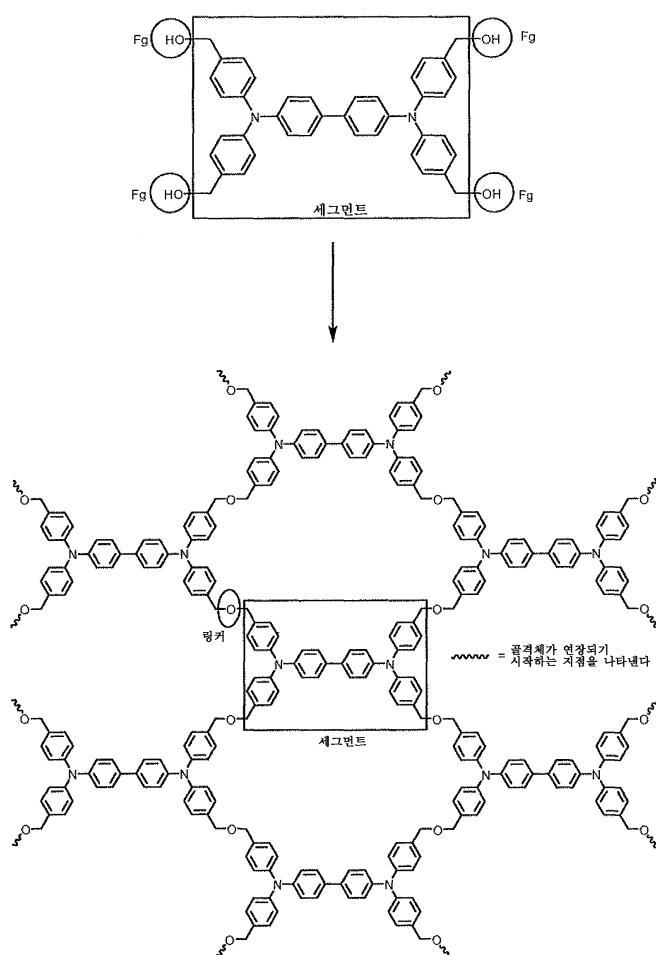
[0058] 방법 1: 1가지 타입의 분자 빌딩 블록을 사용한 타입 1 SOF의 제조. 당해 SOF는 에틸렌(2개의 원자) 링커 타입을 함유한다.



[0059]

[0060]

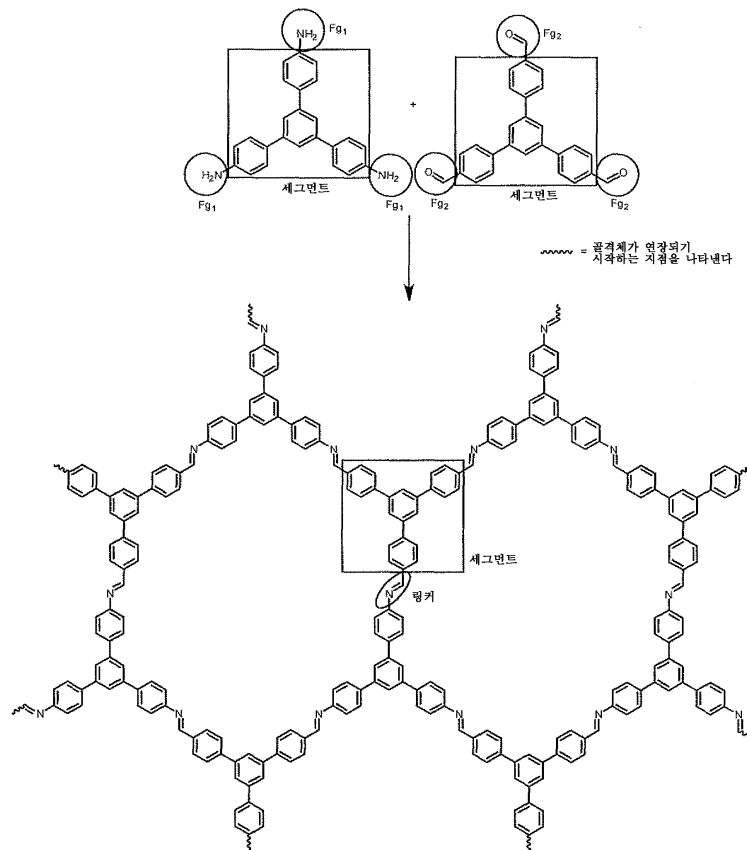
방법 2: 1가지 타입의 분자 빌딩 블록을 사용한 타입 1 SOF의 제조. 당해 SOF는 단일 원자 링커 타입을 함유한다.



[0061]

[0062]

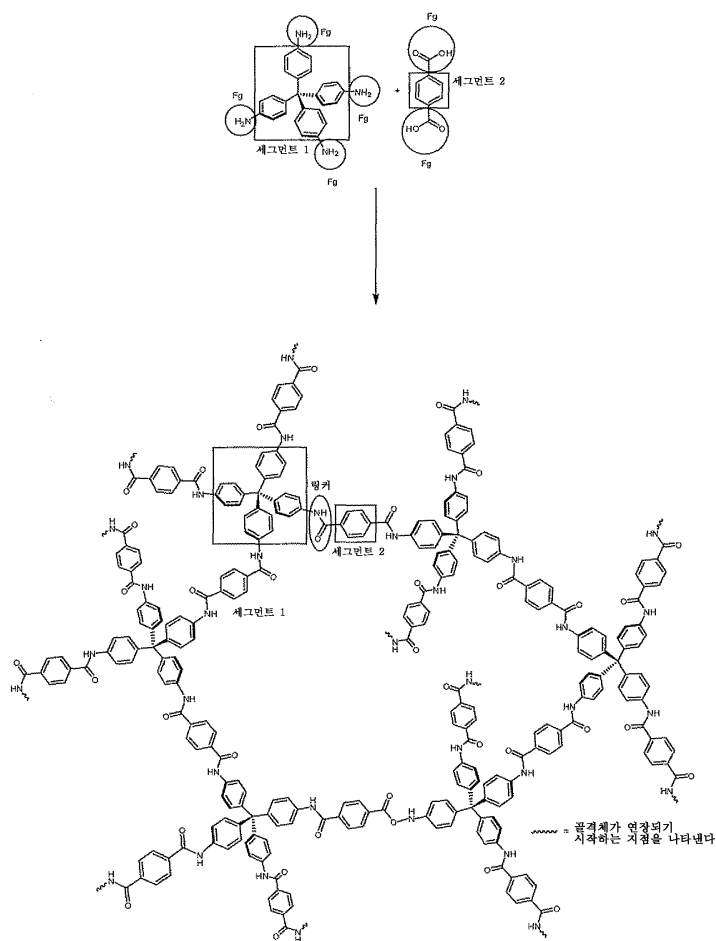
방법 3: 2가지 타입의 분자 빌딩 블록들을 사용한 타입 1 SOF의 제조. 당해 SOF는 이진(2개의 원자) 링커 타입을 함유한다.



[0063]

[0064]

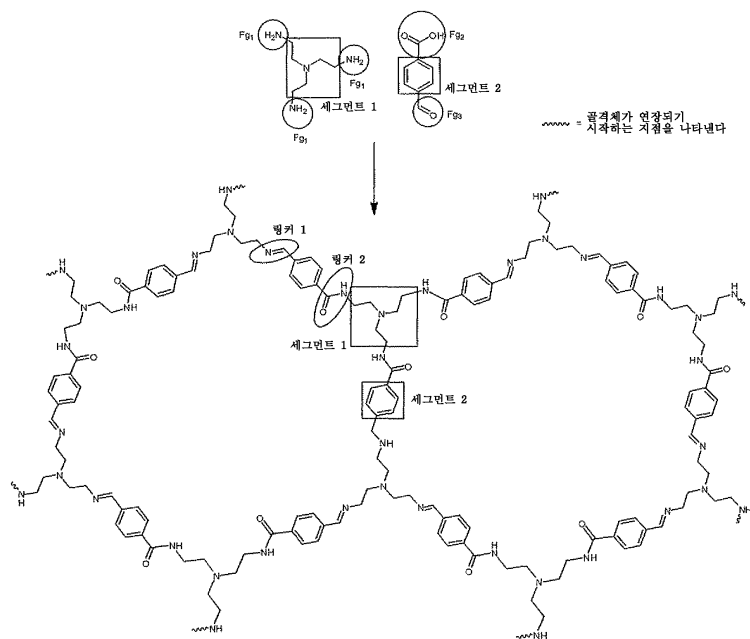
방법 4: 2가지 타입의 분자 빌딩 블록들을 사용한 타입 2 SOF의 제조. 당해 SOF는 2개의 세그먼트 타입들과 단일 링커 타입(아미드, 4개의 원자)을 함유한다.



[0065]

[0066]

방법 5: 2가지 타입의 분자 빌딩 블럭들을 사용한 타입 3 SOF의 제조. 이 경우, 세그먼트의 수는 2개이고, 링 커 타입의 수는 2개이다. 또한, SOF는 이민(3개의 원자) 및 아미드(4개의 원자) 링커들에 의해 연결된 패턴화된 세그먼트들을 갖는다.



[0067]

- [0068] **SOF의 측량 파라미터(metrical parameter)**
- [0069] SOF는 임의의 적합한 중횡비를 갖는다. 여러 양태들에서, SOF는, 예를 들면, 약 30:1 이상 또는 약 50:1 이상, 또는 약 70:1 이상, 또는 약 100:1 이상, 예를 들면, 약 1000:1의 중횡비를 갖는다. SOF의 중횡비는 SOF의 평균 두께(즉, 가장 짧은 치수)에 대한 SOF의 평균 너비 또는 직경(즉, SOF의 두께 다음으로 큰 치수)의 비로서 정의된다. 여기서 사용되는 용어 '중횡비'는 이론에 결부되지 않는다. SOF의 가장 긴 치수는 SOF의 길이이며, 이것은 SOF 중횡비의 계산에서 고려되지 않는다.
- [0070] 일반적으로, SOF는 약 500 μm 이상, 예를 들면, 약 10mm 또는 30mm의 너비 및 길이 또는 직경을 갖는다. SOF는 다음의 예시적인 두께를 갖는다: 모노-세그먼트 두께의 층의 경우 약 10Å 내지 약 250Å, 예를 들면, 약 20Å 내지 약 200Å, 멀티-세그먼트 두께의 층의 경우 약 20nm 내지 약 5mm, 약 50nm 내지 약 10mm.
- [0071] SOF 치수는 각종 기구와 방법을 사용하여 측정할 수 있다. 약 1 μm 이하 치수의 경우, 주사 전자 현미경이 바람직한 방법이다. 약 1 μm 이상 치수의 경우, 마이크로미터(또는 룰러)가 바람직한 방법이다.
- [0072] **SOF의 선택 주기성(optional periodicity)**
- [0073] SOF는 결정성 또는 비결정성 형태로 분리될 수 있다. 결정성 필름은, 전자기 방사선, 예를 들면 X선 및/또는 아원자 입자(subatomic particle), 예를 들면 중성자를 간섭적으로 산란(회절)시킬 수 있도록 어떠한 길이 규모에서도 충분한 주기성을 갖는 것이다. 간섭성 산란(coherent scattering)은, 사용되는 방사선 또는 입자를 검출하는데 적합한 검출 시스템을 사용하여 1-, 2- 또는 3-차원으로 검출되는 바와 같이 관찰된 회절 패턴으로서 입증될 것이다. 비결정성 필름은 전자기 방사선, 예를 들면, X선 및/또는 아원자 입자, 예를 들면, 중성자를 간섭적으로 산란(회절)시키지 못하는 것이다.
- [0074] 회절분석 분야의 모든 기구, 또는 산란 데이터를 수집하는 부차적 성능을 갖는 기구가 간섭성 및 비간섭성 산란을 측정하는데 이용가능하다. 이러한 기구는, 1-, 2- 또는 3-차원으로 산란(전자기적 및/또는 아원자적)을 검출할 수 있는 점, 선 또는 면적 검출 시스템이 장착된 1-, 2-, 3- 또는 4-째를 고니오미터(goniometer), 물질로부터 산란된 전자를 검출하기 위해 장착된 전자 현미경과 같지만 이에 제한되지 않는 이미징 기구(imaging tool)를 포함하지만 이에 제한되지 않는다.
- [0075] 또는, 마이크로 및 서브마이크론 규모로 구조를 맵핑(mapping)할 수 있는 이미징 방법을 사용하여 SOF의 주기성을 평가할 수 있다. 이러한 방법은 주사 전자 현미경법, 터널링 전자 현미경법 및 원자력 현미경법을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.
- [0076] **다층 SOF**
- [0077] SOF는 단일 층 또는 다수의 층(즉, 2개, 3개 또는 그 이상의 층)을 포함할 수 있다. 다수의 층으로 이루어진 SOF는 물리적으로 결합되거나(예를 들면, 쌍극자 및 수소 결합) 화학적으로 결합될 수 있다. 물리적으로 부착된 층들은 더욱 약한 층간 상호작용 또는 접착성을 특징으로 하며; 따라서, 물리적으로 부착된 층들은 서로 층 분리(delamination)되기 쉬울 수 있다. 화학적으로 부착된 층들은 화학 결합(예를 들면, 공유 또는 이온 결합)을 갖거나, 인접 층들을 강하게 연결하는 다수의 물리적 또는 분자간(초분자: supramolecular) 얽힘(entanglement)을 갖는 것으로 예상된다.
- [0078] 따라서, 화학적으로 부착된 층들의 층분리는 훨씬 더 어렵다. 층들 간의 화학적 부착은, 초점화 자외선(focusing infrared) 또는 라만 분광법(Raman spectroscopy)과 같은 분광법을 사용하거나, 계면에서 화학 종을 정확하게 검출할 수 있는 공간 해상도를 갖는 기타의 방법으로 검출할 수 있다. 층들 간의 화학적 부착이 층들 자체 내에서의와는 상이한 화학 종인 경우, 고체상 핵 자기 공명 분광법(solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy)과 같은 민감성 벌크 분석(sensitive bulk analyse)으로 또는 기타의 벌크 분석법을 사용하여 이러한 부착을 검출할 수 있다.
- [0079] 여러 양태들에서, SOF는 단일 층(모노-세그먼트 두께 또는 멀티-세그먼트 두께) 또는 다중 층(각각의 층은 모노-세그먼트 두께 또는 멀티-세그먼트 두께이다)일 수 있다. "두께"는, 예를 들면, 필름의 최소 치수를 나타낸다. 위에 논의한 바와 같이, SOF에서, 세그먼트는, 링커를 통해 공유 결합하여 필름의 분자 골격체를 생성하는 분자 단위이다. 필름의 두께는 또한, 필름의 단면을 봤을 때 필름의 축을 따라 카운팅한 세그먼트의 갯

수 측면에서 정의할 수 있다. "단층" SOF는 가장 단순한 경우이며, 예를 들면, 필름이 1개의 세그먼트 두께인 것을 나타낸다. 이러한 층을 따라 2개 이상의 세그먼트가 존재하는 SOF는 "멀티-세그먼트" 두께 SOF라고 한다.

[0080]

물리적으로 부착된 다층 SOF를 제조하기 위한 예시적인 방법은 다음을 포함한다: (1) 제1 경화 사이클에 의해 경화될 수 있는 기저 SOF 층을 형성하고, (2) 상기 기저 층 위에 제2 반응성 습윤 층을 형성한 다음 제2 경화 사이클을 수행하고, 경우에 따라, 상기 제2 단계를 반복하여 제3 층, 제4 층 등을 형성한다. 물리적으로 적층된 다층 SOF는 약 20Å 이상의 두께, 예를 들면, 다음의 예시적인 두께를 가질 수 있다: 약 20Å 내지 약 10cm, 예를 들면, 약 1nm 내지 약 10mm, 또는 약 0.1mmÅ 내지 약 5mm. 원칙적으로, 이러한 공정에서 물리적으로 적층될 수 있는 층의 수에는 제한이 없다.

[0081]

여러 양태들에서, 다층 SOF는, (1) 제1 반응성 습윤 층으로부터 표면에 존재하는 관능 그룹(또는 땀글링(dangling) 관능 그룹)을 갖는 베이스 SOF 층(base SOF layer)을 형성하고, (2) 상기 베이스 층 위에, 베이스 SOF 층의 표면 위의 땀글링 관능 그룹과 반응할 수 있는 관능 그룹을 갖는 분자 빌딩 블록을 포함하는 제2 반응성 습윤 층으로부터 제2 SOF 층을 형성함으로써, 화학적으로 부착된 다층 SOF를 제조하는 방법에 의해 형성된다. 경우에 따라, 제2 SOF 층을 형성하는데 사용되는 제형은, 베이스 층으로부터의 땀글링 관능 그룹과 반응할 수 있는 관능 그룹 뿐만 아니라, 제3 층이 제2 층에 화학적으로 부착되도록 할 수 있는 추가의 관능 그룹을 갖는 분자 빌딩 블록을 포함해야 한다. 화학적으로 적층된 다층 SOF는 약 20Å 이상의 두께, 예를 들면, 다음의 예시적인 두께를 가질 수 있다: 약 20Å 내지 약 10cm, 예를 들면, 약 1nm 내지 약 10mm, 또는 약 0.1mmÅ 내지 약 5mm. 원칙적으로, 이러한 공정에서 화학적으로 적층될 수 있는 층의 수에는 제한이 없다.

[0082]

여러 양태들에서, 화학적으로 부착된 다층 SOF를 제조하는 방법은, SOF(베이스 층)를 형성하는데 사용되는 공정 동안 하나의 분자 빌딩 블록을 약간 과량으로 사용함으로써(하나 이상의 분자 빌딩 블록이 존재하는 경우) 존재하는 SOF(베이스 층)로의 제2 SOF의 화학적 부착을 촉진시킴을 포함하며, 이로써 이러한 분자 빌딩 블록에 존재하는 관능 그룹이 베이스 층 표면 위에 존재하게 될 것이다. 베이스 층의 표면은 땀글링 관능 그룹의 반응성을 증진시키거나 땀글링 관능 그룹의 수를 증가시키는 제제로 처리할 수 있다.

[0083]

하나의 양태에서, SOF의 표면에 존재하는 땀글링 관능 그룹은, 베이스 층 또는 임의의 추가의 기판 또는 SOF 층에 대한 특정 종류의 분자 또는 개별 분자, 예를 들면, SOF의 공유 부착에 대한 경향을 증가시키도록(또는, 대안적으로 공유 부착을 하지 않도록) 변경할 수 있다. 예를 들면, 반응성 땀글링 관능 그룹을 함유할 수 있는 베이스 층, 예를 들면, SOF 층의 표면은 캡핑 화학 그룹으로의 표면 처리를 통해 진정시킬 수 있다. 예를 들면, 땀글링 하이드록실 알코올 그룹을 갖는 SOF 층은, 트리메틸실릴 클로라이드로 처리하여 하이드록실 그룹을 안정한 트리메틸실릴에테르로서 캡핑함으로써 진정시킬 수 있다. 또는, 베이스 층의 표면을 비화학적 결합제(binder), 예를 들면, 왁스로 처리하여 후속 층으로부터의 땀글링 관능 그룹과의 반응을 차단할 수 있다.

[0084]

분자 빌딩 블록 대칭(symmetry)

[0085]

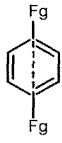
분자 빌딩 블록 대칭은 분자 빌딩 블록 세그먼트의 주변의 관능 그룹(Fg)의 위치결정(positioning)과 관련된다. 화학적 또는 수학적 이론에 결부시키고자 하는 것은 아니지만, 대칭적인 분자 빌딩 블록은, Fg의 위치결정이 로드의 말단, 규칙적인 기하학적 형태(regular geometric shape)의 정점(vertex) 또는 비틀어진 로드(distorted rod) 또는 비틀어진 기하학적 형태의 정점과 연관될 수 있는 것이다. 예를 들면, 4개의 Fg를 함유하는 분자 빌딩 블록에 대한 가장 대칭적인 옵션은, Fg가 정사각형의 모서리 또는 사면체의 꼭지점(apex)과 오버레이되는 것이다.

[0086]

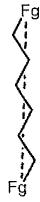
대칭적인 빌딩 블록의 사용은 2가지 이유로 본 발명의 양태들에서 실시된다; (1) 규칙적인 형태(regular shape)의 연결이 망상 화학(reticular chemistry)에서 보다 잘 이해되는 공정이기 때문에, 분자 빌딩 블록의 패턴화가 보다 잘 예상될 수 있고, (2) 분자 빌딩 블록들 간의 완전한 반응이 촉진되는데, 그 이유는, 덜 대칭적인 빌딩 블록의 경우 SOF 내에서 수많은 연결 결합을 개시할 수 있는 잘못된 배열/배향을 취할 수 있기 때문이다.

[0087]

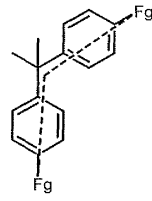
아래에는 빌딩 블록들의 대칭적인 원소들을 개략적으로 나타낸 빌딩 블록이 도시되어 있다. 이러한 대칭적인 원소들은 본 발명의 개시에 사용되는 빌딩 블록들에서 발견된다.



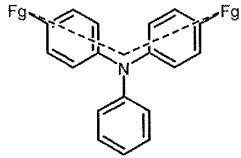
이상적인 로드 빌딩 블록



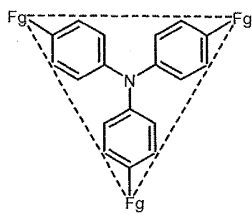
이상적인 로드 빌딩 블록,



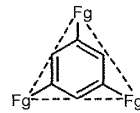
비틀어진 로드 빌딩 블록,



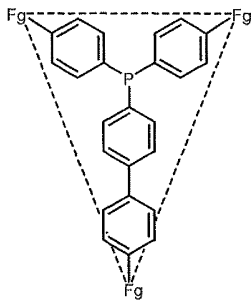
비틀어진 로드 빌딩 블록



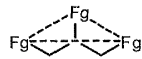
이상적인 삼각형 빌딩 블록,



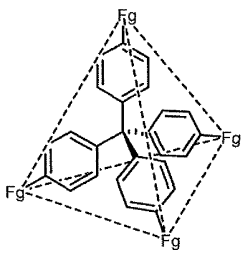
이상적인 삼각형 빌딩 블록,



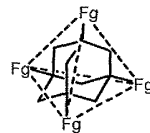
비틀어진 삼각형 빌딩 블록,



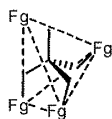
비틀어진 삼각형 빌딩 블록



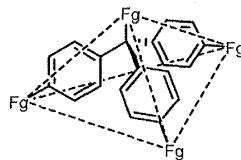
이상적인 사면체 빌딩 블록,



이상적인 사면체 빌딩 블록,



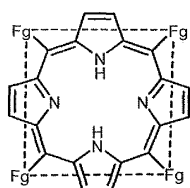
비틀어진 사면체 빌딩 블록,



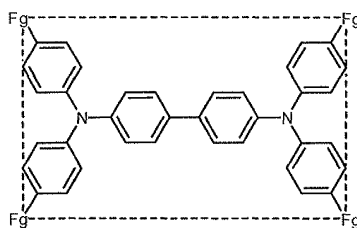
비틀어진 사면체 빌딩 블록

[0088]

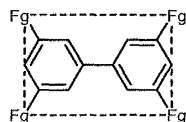
[0089]



이상적인 정사각형 빌딩 블록,



비틀어진 정사각형/사면체 빌딩 블록,



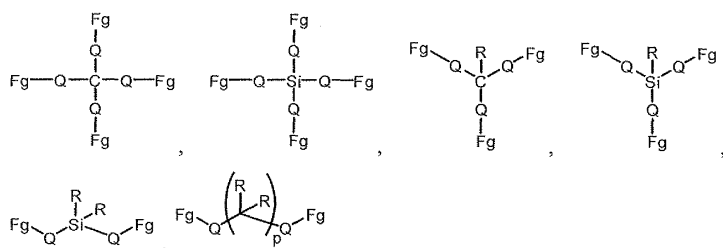
비틀어진 정사각형/사면체 빌딩 블록,

여러 양태들에서, 타입 1 SOF는, SOF의 가장자리들에 위치하지 않으며 링커들에 의해 적어도 3개의 다른 세그먼트들에 연결되는 세그먼트들을 함유한다. 예를 들면, 여러 양태들에서, SOF는 이상적인 삼각형 빌딩 블록, 비틀어진 삼각형 빌딩 블록, 이상적인 사면체 빌딩 블록, 비틀어진 사면체 빌딩 블록, 이상적인 정사각형 빌딩 블록, 및 비틀어진 정사각형 빌딩 블록으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 대칭적인 빌딩 블록을 포함한다. 여러 양태들에서, 타입 2 SOF 및 타입 3 SOF는, SOF의 가장자리들에 위치하지 않으며 링커들에 의해 적어도 3개의 다른 세그먼트들에 연결되는 적어도 하나의 세그먼트 타입을 함유한다. 예를 들면, 여러 양태들에서, SOF는 이상적인 삼각형 빌딩 블록, 비틀어진 삼각형 빌딩 블록, 이상적인 사면체 빌딩 블록, 비틀어진 사면체 빌딩 블록, 이상적인 정사각형 빌딩 블록, 및 비틀어진 정사각형 빌딩 블록으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 대칭적인 빌딩 블록을 포함한다.

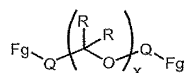
분자 빌딩 블록 목록

아래에는 예시적인 분자 개체(molecular entity)의 종류의 목록 및 본 발명에 개시된 SOF를 위한 분자 빌딩 블록으로서 작용할 수 있는 각 종류의 구성원의 예가 열거되어 있다.

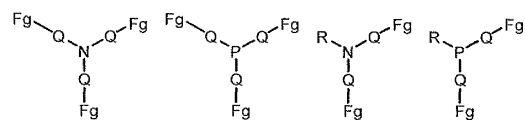
탄소 또는 규소 원자 코어를 함유하는 빌딩 블록:



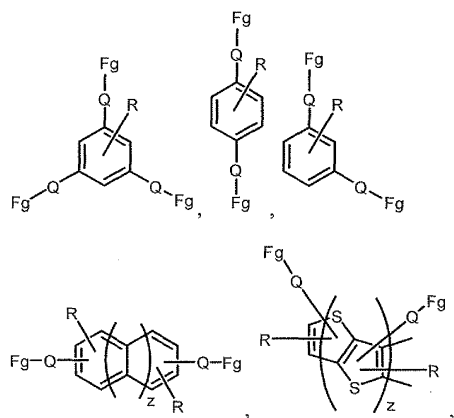
알콕시 코어를 함유하는 빌딩 블록:



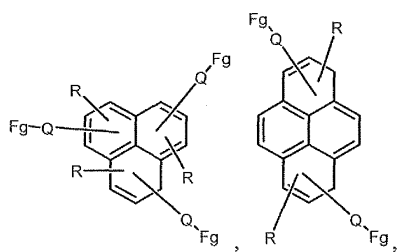
질소 또는 인 원자 코어를 함유하는 빌딩 블록:



[0100] 아릴 코어를 함유하는 빌딩 블록:

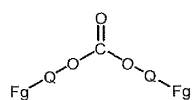


[0101]



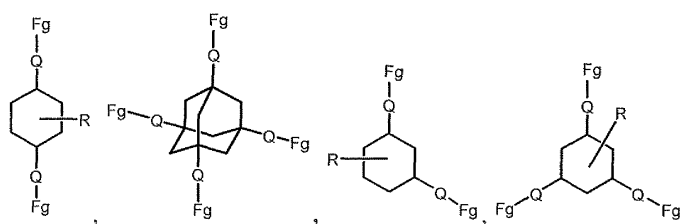
[0102]

[0103] 카보네이트 코어를 함유하는 빌딩 블록:

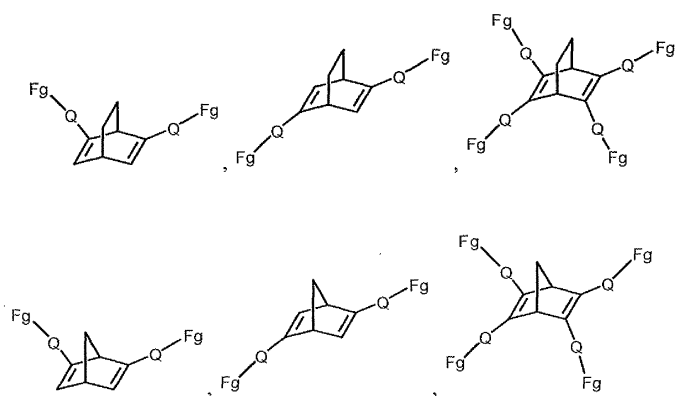


[0104]

[0105] 카보사이클릭-, 카보비사이클릭- 또는 카보트리사이클릭 코어를 함유하는 빌딩 블록:

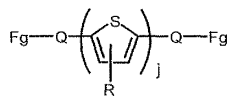


[0106]



[0107]

[0108] 올리고티오펜 코어를 함유하는 빌딩 블록:



[0109]

[0110] 여기서, Q는 다음으로부터 독립적으로 선택될 수 있다:

[0111] - C1-C8 측쇄 및 비측쇄 알킬, 측쇄 및 비측쇄 C1-C8 퍼플루오로알킬, C1-C6 카보사이클릭, 아미노, 하이드록실, 할로젠, 시아노, 니트로, 케톤, 카복실산, 카복실산 에스테르, 머캡틸, 티오에테르로 임의로 치환된, 아릴, 비아릴, 트리아릴 및 나프틸;

[0112] - C1-C8 측쇄 및 비측쇄 알킬, 측쇄 및 비측쇄 C1-C8 퍼플루오로알킬, C1-C6 카보사이클릭, 아미노, 하이드록실, 할로젠, 시아노, 니트로, 카복실산, 카복실산 에스테르, 머캡틸, 티오에테르로 임의로 치환되며, 환 1개당 1 내지 3개의 헤테로원자를 함유하는, 아릴, 비아릴, 트리아릴, 나프틸;

[0113] - 측쇄 및 비측쇄 C1-C8 퍼플루오로알킬, C1-C6 카보사이클릭, 아미노, 하이드록실, 할로젠, 시아노, 니트로, 카복실산, 케톤, 카복실산 에스테르, 머캡틸, 티오에테르, 알킬 에테르, 아릴 에테르;

[0114] - C1-C12 측쇄 및 비측쇄 알킬;

[0115] - C1-C12 측쇄 및 비측쇄 퍼플루오로알킬;

[0116] - 최대 12개의 C-O 단위를 함유하는 올리고에테르;

[0117] - IV족 원자 코어의 p는 약 1 내지 약 24, 예를 들면, 약 12 내지 약 24이고; 알콕시 코어의 x는 약 1 내지 약 12, 예를 들면, 약 6 내지 약 12이며; z는 약 1 내지 약 4, 예를 들면, 약 2 내지 약 4이고; j는 약 1 내지 약 12, 예를 들면, 약 1 내지 약 12이다.

[0118] 여기서, Fg는 본 발명의 양태에서 앞서 정의한 바와 같은 관능 그룹이며,

[0119] - 알코올, 알킬 또는 아릴 에테르, 시아노, 아미노, 할로젠, 케톤, 카복실산, 카복실산 에스테르, 카복실산 클로라이드, 아릴 또는 알킬 설포닐, 포밀, 수소 및 이소시아네이트로부터 독립적으로 선택될 수 있다.

[0120] 여기서, R은 다음으로부터 독립적으로 선택된다:

[0121] - C1-C8 측쇄 및 비측쇄 알킬, 측쇄 및 비측쇄 C1-C8 퍼플루오로알킬, C1-C6 카보사이클릭, 아미노, 하이드록실, 할로젠, 시아노, 니트로, 케톤, 카복실산, 카복실산 에스테르, 머캡틸, 티오에테르로 임의로 치환된, 아릴, 비아릴, 트리아릴 및 나프틸;

[0122] - 환 1개당 1 내지 3개의 헤테로원자를 함유하고, C1-C8 측쇄 및 비측쇄 알킬, 측쇄 및 비측쇄 C1-C8 퍼플루오로알킬, C1-C6 카보사이클릭, 아미노, 하이드록실, 할로젠, 시아노, 니트로, 케톤, 카복실산, 카복실산 에스테르, 머캡틸, 티오에테르로 임의로 치환된, 아릴, 비아릴, 트리아릴, 나프틸;

[0123] - 측쇄 및 비측쇄 C1-C8 퍼플루오로알킬, C1-C6 카보사이클릭, 아미노, 하이드록실, 할로젠, 시아노, 니트로, 케톤, 카복실산, 카복실산 에스테르, 머캡틸, 티오에테르, 알킬 에테르, 아릴 에테르;

[0124] -C1-C12 측쇄 및 비측쇄 알킬;

[0125] -C1-C12 측쇄 및 비측쇄 퍼플루오로알킬;

[0126] - 최대 12개의 C-O 단위를 함유하는 올리고에테르;

[0127] - 알코올, 알킬 또는 아릴 에테르, 시아노, 아미노, 할로젠, 카복실산, 카복실산 에스테르, 케톤, 카복실산 클로라이드, 아릴 또는 알킬 설포닐, 포밀, 수소, 이소시아네이트 등.

[0128] 연결 화학(linking chemistry)의 실행

[0129] 여러 양태들에서, 관능 그룹들 간의 반응이 필름 형성 공정 동안 또는 후에 SOF로부터 대부분 증발되거나 제거될 수 있는 휘발성 부산물을 생성하거나 또는 부산물이 형성되지 않는, 연결 화학이 일어날 수 있다. 연결 화학은, 연결 화학 부산물의 존재가 바람직하지 않은 용도를 위한 SOF를 달성하도록 선택될 수 있다. 연결 화학

반응은, 예를 들면, 축합, 부가/제거, 및 부가 반응, 예를 들면, 에스테르, 이민, 에테르, 카보네이트, 우레탄, 아마이드, 아세탈 및 실릴 에테르를 생성하는 반응을 포함할 수 있다.

[0130] 여러 양태들에서, 연결 화학은 필름 형성 공정 후 SOF 내에 대부분 혼입되어 잔류하는 비휘발성 부산물을 생성하는 관능 그룹들 간의 반응을 통해 일어난다. 연결 화학은, 여러 양태들에서, 연결 화학 부산물의 존재가 특성에 영향을 미치지 않는 용도 또는 연결 화학 부산물의 존재가 SOF의 특성(예를 들면, SOF의 전기활성, SOF의 소수성 또는 친수성 성질)을 변경할 수 있는 용도를 위한 SOF를 달성하도록 선택될 수 있다. 연결 화학 반응은, 예를 들면, 치환, 복분해, 및 금속 촉매된 커플링 반응, 예를 들면, 탄소-탄소 결합을 생성하는 것을 포함할 수 있다.

[0131] 모든 연결 화학에 대해, 빌딩 블록 관능 그룹들 간의 화학을 통해 빌딩 블록 간의 반응의 속도 및 정도를 조절하는 능력이 본 발명의 중요한 국면이다. 반응의 속도 및 정도를 조절하는 이유는, 필름 형성 공정을 상이한 피복법에 적합하게 하고 상기 양태들에 정의된 바와 같이 주기성 SOF를 달성하기 위해 빌딩 블록의 미시적 배열을 조정함을 포함할 수 있다.

[0132] **COF의 고유의 특성(innate property)**

[0133] COF는 높은 열 안정성(전형적으로 대기 조건하에서 400°C 이상); 유기 용매에서의 불량한 용해도(화학적 안정성) 및 다공성(가역적으로 게스트를 흡수할 수 있음)과 같은 고유의 특성들을 갖는다. 여러 양태들에서, SOF가 또한 이들 고유의 특성을 지닐 수 있다.

[0134] **SOF의 추가 기능(added functionality)**

[0135] 추가 기능은 종래의 COF에서는 고유하지 않은 특성으로서, 분자 빌딩 블록의 선택에 의해 발생할 수 있는 특성을 나타내며, 여기서, 상기 분자 조성이 생성되는 SOF에 추가 기능을 제공한다. 추가 기능은, 이러한 추가 기능을 위한 "경향성"을 갖는 분자 빌딩 블록들을 조립할 때 생길 수 있다. 추가 기능은 또한, 이러한 추가 기능을 위한 "경향성"을 갖지 않지만 생성된 SOF가 세그먼트(S)와 링커를 SOF로 되도록 연결한 결과로서 추가 기능을 갖게 되는 분자 빌딩 블록들을 조립할 때 생길 수 있다. 더욱이, 추가 기능의 출현은, 추가 기능을 위한 "경향성"을 지닌 분자 빌딩 블록들(이의 경향성은 세그먼트와 링커를 SOF로 되도록 함께 연결시키는 경우 변성되거나 증진된다)을 사용함으로써 인한 합동 효과로부터 야기될 수 있다.

[0136] **분자 빌딩 블록의 경향성**

[0137] 분자 빌딩 블록의 "경향성"은, 예를 들면, 특정 분자 조성에 대해 존재하는 것으로 공지된 특성 또는 세그먼트의 분자 조성 검사시 당업계의 숙련가들에 의해 합리적으로 확인 가능한 특성을 나타낸다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "경향성" 및 "추가 기능"은 동일한 일반적인 특성(예를 들면, 소수성, 전기활성 등)을 나타내지만, "경향성"은 분자 빌딩 블록의 맥락에서 사용되고, "추가 기능"은 SOF의 맥락에서 사용된다.

[0138] SOF의 소수성(초소수성), 친수성, 소유성(lipophobic)(초소유성), 친유성, 광변색성(photochromic) 및/또는 전기활성(도체, 반도체, 전하 수송 물질)이 SOF의 "추가 기능"을 나타낼 수 있는 특성의 몇 가지 예이다. 이러한 및 기타의 추가 기능은 분자 빌딩 블록의 경향성으로부터 야기될 수 있거나, SOF에서 관찰되는 각각의 추가 기능을 갖지 않는 빌딩 블록으로부터 야기될 수 있다.

[0139] 용어 소수성(초소수성)은, 예를 들면, 물, 또는 메탄올과 같은 기타의 극성 화학종을 반발시키는 특성을 나타내며, 이것은 또한 물을 흡수하고/하거나 그 결과로서 팽윤시킬 수 없음을 의미한다. 추가로, 소수성은, 물 또는 다른 수소 결합 화학종에 대해 강한 수소 결합을 형성하지 못함을 의미한다. 접촉각 고니오미터 또는 관련 장치를 사용하여 측정되는 바와 같이, 소수성 물질은 전형적으로 90° 이상의 수 접촉각을 가짐을 특징으로 하며, 초소수성 물질은 150° 이상의 수 접촉각을 갖는다.

[0140] 용어 친수성은, 예를 들면, 물 또는 기타의 극성 화학종 또는 이러한 화학종에 의해 쉽게 습윤되는 표면을 끌어당기거나 흡착하거나 흡수하는 특성을 나타낸다. 친수성 물질은 전형적으로, 접촉각 고니오미터 또는 관련 장치를 사용하여 측정되는 바와 같이, 20° 미만의 수 접촉각을 가짐을 특징으로 한다. 친수성은 또한 물 또는 기타의 극성 화학종 또는 자체를 통해 물 또는 기타의 극성 화학종을 확산 또는 수송할 수 있는 물질에 의한 물

질의 팽윤을 특징으로 할 수 있다. 친수성은 추가로, 물 또는 기타의 수소 결합 화학종 대해 강한 또는 많은 수소 결합을 형성할 수 있음을 특징으로 한다.

[0141] 용어 소수성(lipophobic)(oleophobic)은, 예를 들면, 오일 또는 기타의 비극성 화학종, 예를 들면, 알칸, 지방 및 왁스에 반발하는 특성을 나타낸다. 소수성 물질은 전형적으로, 접촉각 고니오미터 또는 관련 장치를 사용하여 측정되는 바와 같이, 90° 이상의 오일 접촉각을 가짐을 특징으로 한다.

[0142] 용어 친유성(lipophilic)(oleophilic)은, 예를 들면, 오일 또는 기타의 비극성 화학종, 예를 들면, 알칸, 지방 및 왁스, 또는 이러한 화학종에 의해 쉽게 습윤되는 표면을 끌어당기는 특성을 나타낸다. 친유성 물질은 전형적으로, 예를 들면, 접촉각 고니오미터를 사용하여 측정되는 바와 같이, 오일 접촉각이 낮거나 없음을 특징으로 한다. 친유성은 또한 핵산 또는 기타의 비극성 액체에 의한 물질의 팽윤을 특징으로 할 수 있다.

[0143] 용어 광변색성은, 예를 들면, 전자기 방사선에 노출되는 경우 가역적인 색 변화를 입증할 수 있는 능력을 나타낸다. 광변색성 분자를 함유하는 SOF 조성물이 제조될 수 있으며, 전자기 방사선에 노출되는 경우 가역적인 색 변화를 입증할 수 있다. 이러한 SOF는 광변색성의 추가 기능을 가질 수 있다. 광변색성 SOF의 강건성(robustness)은, 지워지는 종이(erasable paper)를 위한 광변색성 SOF 및 윈도우 착색(tinting)/차광(shading) 및 안경류를 위한 광 반응성 필름과 같은 다수의 용도에서 이들이 사용될 수 있도록 할 수 있다. SOF 조성물은 SOF 분자 빌딩 블록으로서의 이관능성 광변색성 분자(SOF 구조에 화학적으로 결합됨), SOF 캡핑 그룹으로서의 일관능성 광변색성 분자(SOF 구조에 화학적으로 결합됨), SOF 복합체에서의 관능화되지 않은 광변색성 분자(SOF 구조에 화학적으로 결합되지 않음)와 같은 임의의 적합한 광변색성 분자를 함유할 수 있다. 광변색성 SOF는 선택된 파장의 광에 노출시 색을 변화시킬 수 있으며, 색 변화는 가역적일 수 있다.

[0144] SOF 구조에 화학적으로 결합하는 광변색성 분자를 함유하는 SOF 조성물은 매우 화학적으로 및 기계적으로 강건한 광변색성 물질이다. 이러한 광변색성 SOF 물질은 구입 가능한 중합체성 대체물보다 우수한 다수의 특성들, 예를 들면, 다수의 가역적인 색 변화 공정을 입증한다.

[0145] 용어 전기활성은, 예를 들면, 전하(전자 및/또는 정공)를 수송하는 특성을 나타낸다. 전기활성 물질은 도체, 반도체 및 전하 수송 물질을 포함한다. 도체는 전위차의 존재하에서 전하를 용이하게 수송하는 물질로서 정의된다. 반도체는 본래 전하를 전도하지는 않지만 전위차 및 인가된 자극, 예를 들면, 전계, 전자기 방사선, 열 등의 존재하에서 전도성으로 될 수 있는 물질로서 정의된다. 전하 수송 물질은, 전하가 전위차의 존재하에서, 예를 들면 염료, 안료 또는 금속과 같은 또 다른 물질로부터 주입되는 경우 전하를 수송할 수 있는 물질로서 정의된다.

[0146] 도체는 전위차계(potentiometer)를 사용하여 약 0.1 내지 약 10^7 S/cm 에서 시그널을 제공하는 물질로서 추가로 정의될 수 있다.

[0147] 반도체는 인가된 자극, 예를 들면 전계, 전자기 방사선, 열 등의 존재하에서 전위차계를 사용하여 약 10^{-6} 내지 약 10^4 S/cm 에서 시그널을 제공하는 물질로서 추가로 정의될 수 있다. 또는, 반도체는, 인가된 자극, 예를 들면 전계, 전자기 방사선, 열 등에 노출되는 경우, 비행시간(time-of-flight) 기술을 사용하여 측정된 10^{-10} 내지 약 $10^6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 범위의 전자 및/또는 정공 이동도를 갖는 물질로서 정의될 수 있다.

[0148] 전하 수송 물질은 비행시간 기술을 사용하여 측정된 10^{-10} 내지 약 $10^6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 범위의 전자 및/또는 정공 이동도를 갖는 물질로서 추가로 정의될 수 있다. 일부 환경하에서는 전하 수송 물질이 또한 반도체로서 분류될 수 있음을 주지해야 한다.

[0149] 소수성의 추가 기능을 갖는 SOF는 소수성 경향성을 갖는 분자 빌딩 블록을 사용하여 제조할 수 있고/있거나, 서브마이크론 내지 마이크로 규모의 거칠거나 텍스처화되거나 다공성인 표면을 갖는다. 소수성인 서브마이크론 내지 마이크로 크기의 거칠거나 텍스처화되거나 다공성인 표면을 갖는 물질을 설명하는 논문이 캐시(Cassie)와 벅스터(Baxter)에 의해 문헌[참조: Cassie, A. B. D.; Baxter, S. Trans. Faraday Soc, 1944, 40, 546]에 기재되어 있다.

[0150] 고도로-불소화된 세그먼트를 포함하거나 갖는 분자 빌딩 블록은 소수성 경향성을 갖고, 소수성의 추가 기능을 갖는 SOF를 야기할 수 있다. 고도로-불소화된 세그먼트는, 세그먼트(들)에 존재하는 불소 원자의 수를 세그먼트(들)에 존재하는 수소 원자의 수로 나눈 것으로서 정의되며, 1 이상이다. 고도로-불소화된 세그먼트가 아닌

불소화된 세그먼트가 또한 소수성의 추가 기능을 갖는 SOF를 야기할 수 있다.

[0151] 상기한 불소화 세그먼트는, 예를 들면, 테트라플루오로하이드로퀴논, 퍼플루오로아디프산 하이드레이트, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리텐)디프탈산 무수물, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리텐)디페놀 등을 포함할 수 있다.

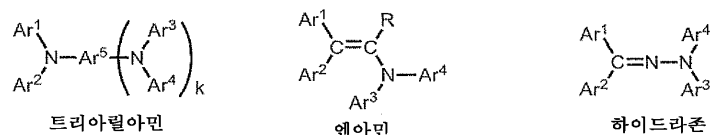
[0152] 서브-마이크론 내지 마이크론 크기의 거칠거나 텍스처화되거나 다공성인 표면을 갖는 SOF는 또한 소수성일 수 있다. 거칠거나 텍스처화되거나 다공성인 SOF 표면은 필름 표면에 존재하는 탭핑 관능 그룹으로부터 또는 SOF의 구조로부터 야기될 수 있다. 패턴의 타입 및 패턴화도는 분자 빌딩 블록의 기하학 및 연결 화학 효능에 따라 좌우된다. 표면 조도 또는 텍스처를 야기하는 피쳐 크기(feature size)는 약 100nm 내지 약 10 μ m, 예를 들면, 약 500nm 내지 약 5 μ m이다.

[0153] 친수성의 추가 기능을 갖는 SOF는 친수성 경향성을 갖고/갖거나 극성 연결 그룹을 포함하는 분자 빌딩 블록을 사용하여 제조할 수 있다.

[0154] 극성 치환체를 갖는 세그먼트를 포함하는 분자 빌딩 블록은 친수성 경향성을 갖고, 친수성의 추가 기능을 갖는 SOF를 야기할 수 있다. 용어 극성 치환체는, 예를 들면, 물과 수소 결합을 형성할 수 있는 치환체를 나타내며, 예를 들면, 하이드록실, 아미노, 암모늄 및 카보닐(예를 들면, 케톤, 카복실산, 에스테르, 아마이드, 카보네이트, 우레아)을 포함한다.

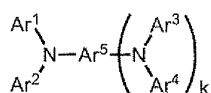
[0155] 전기활성의 추가 기능을 갖는 SOF는, 전기활성 경향성을 갖는 분자 빌딩 블록을 사용하여 제조할 수 있고/있거나 접합된(conjugated) 세그먼트와 링커의 조합으로 인해 전기활성이다. 다음의 부분에는 정공 수송 경향성(inclined hole transport property), 전자 수송 경향성 및 반도체 경향성을 갖는 분자 빌딩 블록이 기재되어 있다.

[0156] 정공 수송 추가 기능을 갖는 SOF는 다음의 일반적인 구조를 갖는 세그먼트 코어, 예를 들면, 트리아릴아민, 하이드라존(토카르스키 등(Tokarski et al.)의 미국 특허 제7,202,002 B2호) 및 엔아민(콘도 등(Kondoh et al.)의 미국 특허 제7,416,824 B2호)을 선택함으로써 획득될 수 있다:



[0157] 하기 화학식으로 나타내는 트리아릴아민을 포함하는 세그먼트 코어:

[0158]



[0159]

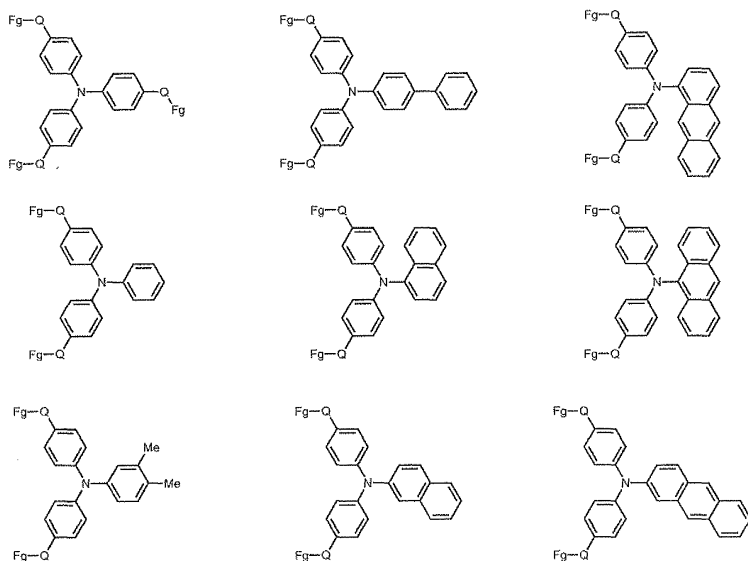
[0160] 위의 화학식에서, Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴ 및 Ar⁵는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 아릴 그룹을 나타내거나, Ar⁵는 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 아릴렌 그룹을 나타내고, k는 0 또는 1이며, 여기서, Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴ 및 Ar⁵ 중의 적어도 2개는 Fg(위에 정의됨)를 포함한다. Ar⁵는, 예를 들면, 치환된 페닐 환, 치환된/치환되지 않은 페닐렌, 치환된/치환되지 않은 1가 연결된 방향족 환, 예를 들면, 비페닐, 테르페닐 등, 또는 치환된/치환되지 않은 융합된 방향족 환, 예를 들면, 나프틸, 안트라닐, 페난트릴 등으로서 추가로 정의될 수 있다.

[0161] 정공 수송 추가 기능을 갖는 아릴아민을 포함하는 세그먼트 코어는, 예를 들면, 아릴 아민, 예를 들면, 트리페닐아민, N,N,N',N'-테트라페닐-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민, N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민, N,N'-비스(4-부틸페닐)-N,N'-디페닐-[p-터페닐]-4,4'-디아민; 하이드라존, 예를 들면, N-페닐-N-메틸-3-(9-에틸)카바질 하이드라존 및 4-디에틸 아미노 벤즈알데히드-1,2-디페닐 하이드라존; 및 옥사디아졸, 예를 들면, 2,5-비스(4-N,N'-디에틸아미노페닐)-1,2,4-옥사디아졸, 스틸벤 등을 포함한다.

[0162] 정공 수송 경향성을 갖는 트리아릴아민 코어 세그먼트를 포함하는 분자 빌딩 블록은, 예를 들면, 아래에 열거된

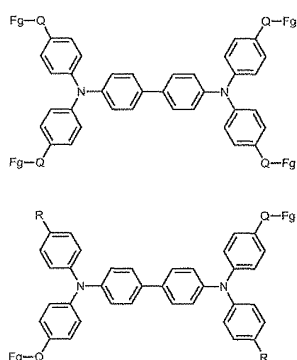
것들을 포함하는 화학 구조의 목록으로부터 유도될 수 있다:

트리아릴아민 코어



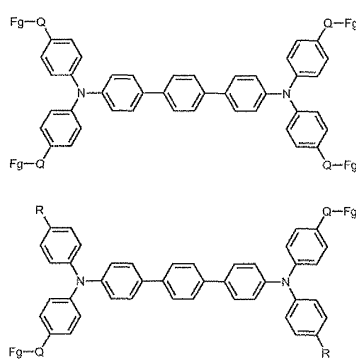
[0163]

테트라아릴비페닐렌디아민(TBD) 코어

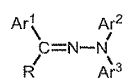


[0164]

테트라아릴테라페닐렌디아민(TER) 코어

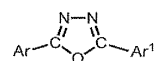


[0165] 하기 화학식으로 나타내는 하이드라존을 포함하는 세그먼트 코어:



[0166]

[0167] 위의 화학식에서, Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 은 각각 독립적으로 하나 이상의 치환체를 임의로 함유하는 아릴 그룹을 나타내고, R은 수소 원자, 알킬 그룹, 또는 치환체를 임의로 함유하는 알킬 그룹을 나타내며; 여기서, Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 중 적어도 2개는 Fg(위에 정의됨)를 포함하고; 관련 옥사디아졸은 다음의 화학식으로 나타낸다:

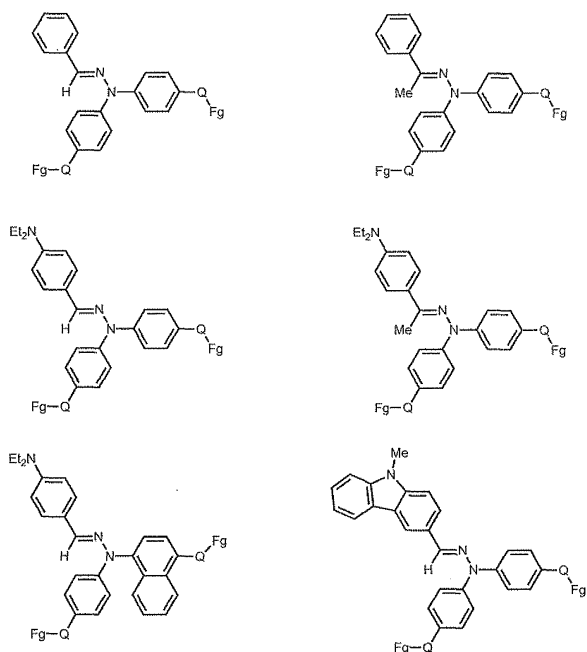


[0168]

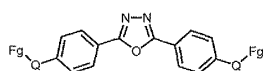
[0169] 위의 화학식에서, Ar 및 Ar^1 은 각각 독립적으로 Fg(위에 정의됨)를 포함하는 아릴 그룹을 나타낸다.

[0170] 정공 수송 경향성을 갖는 하이드라존 및 옥사디아졸 코어 세그먼트를 포함하는 분자 빌딩 블록은, 예를 들면, 아래에 열거된 것들을 포함하는 화학 구조의 목록으로부터 유도될 수 있다:

하이드라존 코어



옥사디아졸 코어

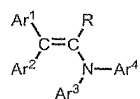


[0171]

[0172]

하기 화학식으로 나타내는 엔아민을 포함하는 세그먼트 코어:

[0173]



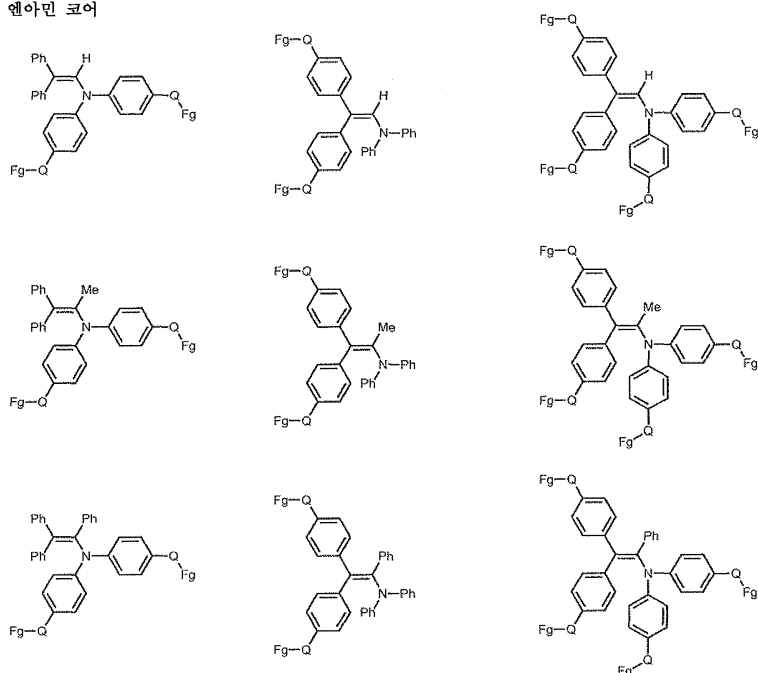
[0174]

위의 화학식에서, Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 및 Ar^4 는 각각 독립적으로, 하나 이상의 치환체를 임의로 함유하는 아릴 그룹 또는 하나 이상의 치환체를 임의로 함유하는 헤테로사이클릭 그룹을 나타내고, R은 수소 원자, 아릴 그룹, 또는 치환체를 임의로 함유하는 알킬 그룹을 나타내며; 여기서, Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 및 Ar^4 중의 적어도 2개는 Fg(위에 정의됨)를 포함한다.

[0175]

정공 수송 경향성을 갖는 엔아민 코어 세그먼트를 포함하는 분자 빌딩 블록은, 예를 들면, 아래에 열거된 것들을 포함하는 화학 구조의 목록으로부터 유도될 수 있다:

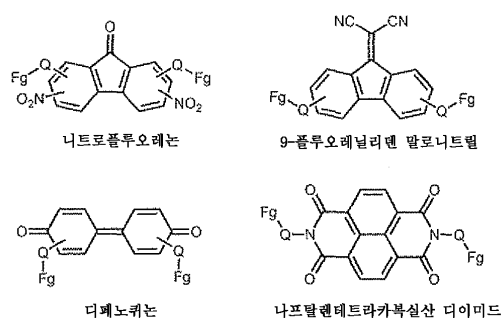
엔아민 코어



[0176]

[0177]

전자 수송 추가 기능을 갖는 SOF는, 다음의 일반적인 구조를 갖는 세그먼트 코어, 예를 들면, 니트로플루오레논, 9-플루오레닐리덴 말로니트릴, 디페노퀴논 및 나프탈렌테트라카복실산 디이미드를 선택함으로써 획득될 수 있다:



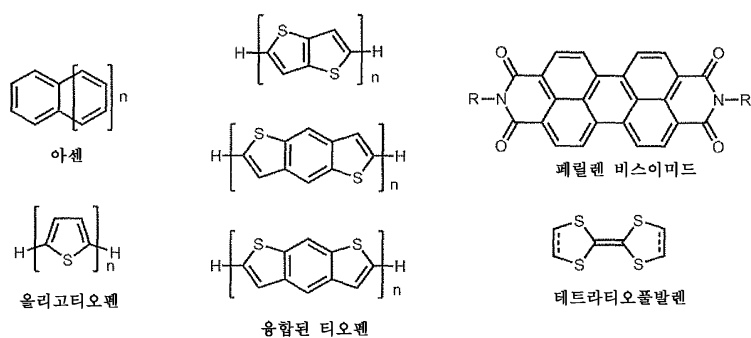
[0178]

[0179]

디페닐퀴논의 카보닐 그룹은 또한 SOF 형성 공정에서 Fg로서 작용할 수 있음을 주지해야 한다.

[0180]

반도체 추가 기능을 갖는 SOF는, 다음의 일반적인 구조를 갖는 세그먼트 코어, 예를 들면, 아센(acene), 티오펜/올리고티오펜/융합된 티오펜, 페릴렌 비스이미드 또는 테트라티오폴발렌, 및 이들의 유도체를 선택함으로써 획득될 수 있다:



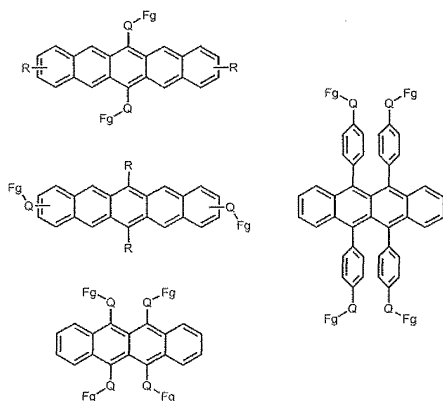
[0181]

[0182]

SOF는 p-타입 반도체, n-타입 반도체 또는 이극성(ambipolar) 반도체일 수 있다. SOF 반도체 타입은 분자 빌딩 블록의 성질에 따라 좌우된다. 알킬, 알콕시, 아릴 및 아미노 그룹과 같은 전자 공여 특성을 갖는 분자 빌딩 블록은, SOF에 존재하는 경우, SOF를 p-타입 반도체로 되게 할 수 있다. 또는, 시아노, 니트로, 플루오로, 불소화 알킬, 및 불소화 아릴 그룹과 같은 전자 구인성(electron withdrawing) 분자 빌딩 블록은 SOF를 n-타입 반도체로 되게 할 수 있다.

[0183]

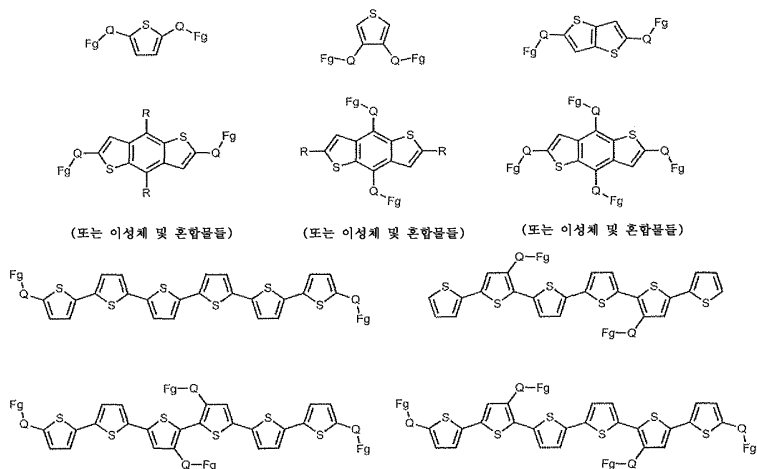
반도체 경향성을 갖는 아센 코어 세그먼트를 포함하는 분자 빌딩 블록은, 예를 들면, 아래에 열거된 것들을 포함하는 화학 구조의 목록으로부터 유도될 수 있다:



[0184]

[0185]

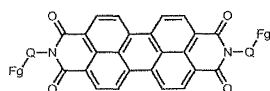
반도체 경향성을 갖는 티오펜/올리고티오펜/융합된 티오펜 코어 세그먼트를 포함하는 분자 빌딩 블록은, 예를 들면, 아래에 열거된 것들을 포함하는 화학 구조의 목록으로부터 유도될 수 있다:



[0186]

[0187]

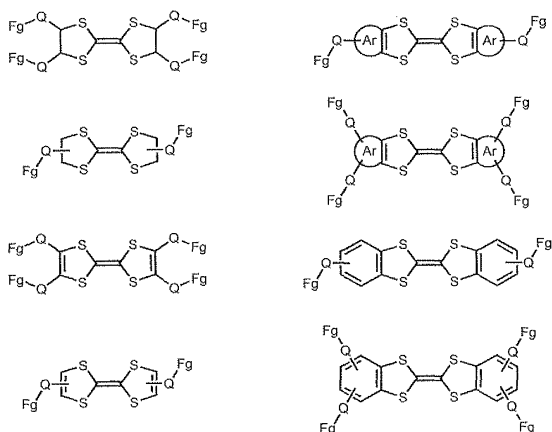
반도체 경향성을 갖는 페릴렌 비스이미드 코어 세그먼트를 포함하는 분자 빌딩 블록의 예는 아래의 화학 구조로부터 유도될 수 있다:



[0188]

[0189]

반도체 경향성을 갖는 테트라티오폴발렌 코어 세그먼트를 포함하는 분자 빌딩 블록은, 예를 들면, 아래에 열거된 것들을 포함하는 화학 구조의 목록으로부터 유도될 수 있다:



[0190]

[0191]

위의 화학식에서, Ar은 각각 독립적으로 하나 이상의 치환체를 임의로 함유하는 아릴 그룹 또는 하나 이상의 치환체를 임의로 함유하는 헤테로사이클릭 그룹을 나타낸다.

[0192]

유사하게도, 이러한 분자 빌딩 블록에 의해 제조된 SOF의 전기활성은 세그먼트의 성질, 링커의 성질 및 세그먼트가 SOF 내에 배향되는 방법에 따라 좌우될 것이다. SOF에서의 세그먼트 잔기의 바람직한 배향을 돕는 링커가 보다 높은 전기활성을 야기할 것으로 예상된다.

[0193]

구조화 유기 필름의 제조 방법

[0194]

SOF의 제조 방법은 전형적으로, 임의의 적합한 순서로 수행될 수 있거나, 또는 2개 이상의 활동들이 수행되는 경우, 동시에 또는 아주 근접한 시간 간격으로 수행될 수 있는 다수의 활동들 또는 단계(아래에 기재됨)들을 포함한다:

[0195]

구조화 유기 필름의 제조 방법은 다음을 포함한다:

[0196]

(a) 하나의 세그먼트 및 다수의 관능 그룹을 각각 포함하는 다수의 분자 빌딩 블록을 포함하는 액체-함유 반응 혼합물을 제조하는 단계;

[0197]

(b) 상기 반응 혼합물을 습윤 필름으로서 침착시키는 단계;

[0198]

(c) 상기 분자 빌딩 블록을 포함하는 상기 습윤 필름의, 공유 유기 골격체로서 배열된 다수의 세그먼트와 다수의 링커를 포함하는 SOF를 포함하는 건식 필름(여기서, 거시적 수준에서, 상기 공유 유기 골격체는 필름이다)으로의 변화를 촉진시키는 단계;

[0199]

(d) 상기 피복 기관으로부터 상기 SOF를 임의로 제거하여 프리 스탠딩 SOF를 수득하는 단계;

[0200]

(e) 프리 스탠딩 SOF를 롤로 되도록 임의로 가공하는 단계;

[0201]

(f) 상기 SOF를 벨트로 되도록 임의로 절단하고 봉합(seaming)하는 단계; 및

[0202]

(g) 후속적인 SOF 형성 공정(들)을 위한 기관으로서의 SOF(상기 SOF 형성 공정에 의해 제조됨)에 대해 위의 SOF 형성 공정(들)을 임의로 수행하는 단계.

[0203]

위의 활동들 또는 단계들은 대기압에서, 초대기압에서 또는 대기압 미만의 압력(subatmospheric pressure)에서 수행할 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "대기압"은 약 760torr의 압력을 나타낸다. 용어 "초대기압"은 대기압보다 높지만 20atm 미만인 압력을 나타낸다. 용어 "대기압 미만의 압력"은 대기압보다 낮은 압력을 나타낸다. 하나의 양태에서, 상기 활동들 또는 단계들은 대기압에서 또는 대기압 부근에서 수행할 수 있다. 일반적으로, 약 0.1atm 내지 약 2atm, 예를 들면, 약 0.5atm 내지 약 1.5atm, 또는 0.8atm 내지 약 1.2atm의 압력이 통상적으로 사용될 수 있다.

[0204]

공정 작업 A: 액체-함유 반응 혼합물의 제조

- [0205] 상기 반응 혼합물은 액체에 용해되거나 현탁되거나 혼합된 다수의 분자 빌딩 블록을 포함한다. 다수의 분자 빌딩 블록은 1가지 타입이거나 2가지 이상의 타입일 수 있다. 분자 빌딩 블록 중의 하나 이상이 액체인 경우, 추가의 액체의 사용은 선택적이다. 촉매를 상기 반응 혼합물에 임의로 가하여 SOF 형성을 가능케 하거나 상기한 작업 C 동안 SOF 형성의 동력학(kinetics)을 개질시킬 수 있다. 첨가제 또는 부차적 성분(secondary component)을 반응 혼합물에 임의로 가하여, 생성되는 SOF의 물리적 특성을 변경시킬 수 있다.
- [0206] 상기 반응 혼합물 성분들(분자 빌딩 블록, 임의로 액체, 임의로 촉매, 및 임의로 첨가제)을 용기에서 배합한다. 상기 반응 혼합물 성분들의 첨가 순서는 가변적일 수 있으나, 통상적으로 촉매를 마지막에 가한다. 특정 양태들에서, 분자 빌딩 블록의 용해를 돕기 위해 분자 빌딩 블록을 촉매의 부재하에 액체 중에서 가열한다. 상기 반응 혼합물을 습윤 필름으로서 침착시키기 전에 제형 성분들의 균일한 분포를 확실히 하기 위해, 상기 반응 혼합물의 혼합, 교반, 밀링 등을 수행할 수도 있다.
- [0207] 여러 양태들에서, 상기 반응 혼합물을 습윤 필름으로서 침착시키기 전에 가열할 수 있다. 이것은, 습윤 층을 침착시키기 전에 반응 혼합물의 부분 반응에 의해, 분자 빌딩 블록들 중의 하나 이상의 용해를 돕고/돕거나 반응 혼합물의 점도를 증가시킬 수 있다. 이러한 방법은 반응 혼합물 중의 분자 빌딩 블록의 부하량(loadings)을 증가시키는데 사용될 수 있다.
- [0208] 특정 양태들에서, 상기 반응 혼합물은 침착된 습윤 층을 지지할 수 있는 점도를 가질 필요가 있다. 반응 혼합물 점도는 약 10 내지 약 50,000cps, 예를 들면, 약 25 내지 약 25,000cps, 또는 약 50 내지 약 1000cps에 이른다.
- [0209] 분자 빌딩 블록 부하량 또는 반응 혼합물 중의 "부하량"은 분자 빌딩 블록 및 임의로 촉매의 총 중량을 반응 혼합물의 총 중량으로 나눈 것으로 정의된다. 빌딩 블록 부하량은 약 3 내지 100%, 예를 들면, 약 5 내지 약 50%, 또는 약 15 내지 약 40%에 이를 수 있다. 액체 분자 빌딩 블록이 반응 혼합물의 유일한 액체 성분으로서 사용되는 경우(즉, 추가의 액체가 사용되지 않음), 빌딩 블록 부하량은 약 100%일 것이다.
- [0210] 반응 혼합물에 사용되는 액체는 순수 액체, 예를 들면, 용매 및/또는 용매 혼합물일 수 있다. 액체는 반응 혼합물에 분자 빌딩 블록 및 촉매/개질제를 용해시키거나 현탁시키는데 사용된다. 액체 선택은 일반적으로, 분자 빌딩 블록의 용해도/분산성 및 특정 빌딩 블록 부하량의 균형, 반응 혼합물의 점도, 및 습윤 층에서 건식 SOF로의 촉진에 영향을 미치는 액체의 비점을 기준으로 한다. 적합한 액체는 약 30 내지 약 300℃, 예를 들면, 약 65℃ 내지 약 250℃, 또는 약 100℃ 내지 약 180℃의 비점을 가질 수 있다.
- [0211] 액체는 알칸(헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 사이클로헥산, 사이클로헵탄, 사이클로옥탄, 데칼린); 혼합된 알칸(헥산, 헵탄); 측쇄 알칸(이소옥탄); 방향족 화합물(톨루엔, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌, 메시틸렌, 니트로벤젠, 벤조니트릴, 부틸벤젠, 아닐린); 에테르(벤질 에틸 에테르, 부틸 에테르, 이소아밀 에테르, 프로필 에테르); 사이클릭 에테르(테트라하이드로푸란, 디옥산), 에스테르(에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 부틸 부티레이트, 에톡시에틸 아세테이트, 에틸 프로피오네이트, 페닐 아세테이트, 메틸 벤조에이트); 케톤(아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸케톤, 디에틸 케톤, 클로로아세톤, 2-헵타논), 사이클릭 케톤(사이클로펜타논, 사이클로헥사논), 아민(1°, 2° 또는 3° 아민, 예를 들면, 부틸아민, 디이소프로필아민, 트리에틸아민, 디이소프로필에틸아민, 피리딘); 아마이드(디메틸포름아미드, N-메틸피롤리디논, N,N-디메틸포름아미드); 알코올(메탄올, 에탄올, n-, i-프로판올, n-, i-, t-부탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 헥산올, 사이클로헥산올, 3-펜탄올, 벤질 알코올); 니트릴(아세토니트릴, 벤조니트릴, 부티로니트릴), 할로젠화 방향족(클로로벤젠, 디클로로벤젠, 헥사플루오로벤젠), 할로젠화 알칸(디클로로메탄, 클로로포름, 디클로로에틸렌, 테트라클로로에탄); 및 물과 같은 분자 종류들을 포함할 수 있다.
- [0212] 제1 용매, 제2 용매, 제3 용매 등을 포함하는 혼합 액체가 또한 반응 혼합물에 사용될 수 있다. 분자 빌딩 블록의 용해/분산을 돕고/돕거나; 분자 빌딩 블록 부하량을 증가시키고/시키거나; 기관 및 침착 기구의 습윤화율도와 안정한 습윤 필름이 침착되도록 하고/하거나; 습윤 층에서 건식 SOF로의 촉진을 조절하기 위해, 2종 이상의 액체를 사용할 수 있다. 여러 양태들에서, 제2 용매는 비점 또는 증기-압력 곡선 또는 분자 빌딩 블록에 대한 친화도가 제1 용매의 것과는 상이한 용매이다. 여러 양태들에서, 제1 용매는 제2 용매보다 높은 비점을 갖는다. 하나의 양태에서, 제2 용매는 약 100℃ 이하, 예를 들면, 약 30℃ 내지 약 100℃, 또는 약 40℃ 내지 약 90℃, 또는 약 50℃ 내지 약 80℃의 비점을 갖는다.
- [0213] 여러 양태들에서, 제1 용매 또는 고비점 용매는 약 65℃ 이상, 예를 들면, 약 80℃ 내지 약 300℃, 또는 약 100℃ 내지 약 250℃, 또는 약 100℃ 내지 약 180℃의 비점을 갖는다. 상기 고비점 용매는, 예를 들면, 다음을 포

함할 수 있다(괄호 안의 값은 화합물의 비점이다): 탄화수소 용매, 예를 들면, 아밀벤젠(202℃), 이소프로필벤젠(152℃), 1,2-디에틸벤젠(183℃), 1,3-디에틸벤젠(181℃), 1,4-디에틸벤젠(184℃), 사이클로헥실벤젠(239℃), 디펜텐(177℃), 2,6-디메틸나프탈렌(262℃), p-시멘(177℃), 캄포르 오일(160 내지 185℃), 용매 나프타(110 내지 200℃), 시스-데칼린(196℃), 트랜스-데칼린(187℃), 데칸(174℃), 테트라린(207℃), 테레빈유(turpentine oil)(153 내지 175℃), 케로센(200 내지 245℃), 도데칸(216℃), 도데실벤젠(측쇄) 등; 케톤 및 알데히드 용매, 예를 들면, 아세토페논(201.7℃), 이소포론(215.3℃), 포론(198 내지 199℃), 메틸사이클로헥산(169.0 내지 170.5℃), 메틸 n-헵틸 케톤(195.3℃) 등; 에스테르 용매, 예를 들면, 디에틸 프탈레이트(296.1℃), 벤질 아세테이트(215.5℃), γ-부티로락톤(204℃), 디부틸 옥살레이트(240℃), 2-에틸헥실 아세테이트(198.6℃), 에틸 벤조에이트(213.2℃), 벤질 포르메이트(203℃) 등; 디에틸 설페이트(208℃), 설펜(285℃) 및 할로탄화수소 용매; 에테르화 탄화수소 용매; 알코올 용매; 에테르/아세탈 용매; 다가 알코올 용매; 카복실산 무수물 용매; 페놀성 용매; 물; 및 실리콘 용매.

[0214] 혼합 액체의 비는 당업계의 숙련가에 의해 확립될 수 있다. 2원 혼합 액체의 액체 비는 용적으로 약 1:1 내지 약 99:1, 예를 들면, 약 1:10 내지 약 10:1, 또는 약 1:5 내지 약 5:1일 수 있다. n개의 액체가 사용되는 경우(n은 약 3 내지 약 6이다), 각 액체의 양은, 각 액체 분포의 합계가 100%로 되도록 약 1% 내지 약 95%이다.

[0215] 여러 양태들에서, 상기 혼합 액체는 상이한 비점을 갖는 적어도 제1 용매 및 제2 용매를 포함한다. 추가의 양태들에서, 제1 용매 및 제2 용매 간의 비점 차는 약 0 내지 약 150℃, 예를 들면, 0 내지 약 50℃일 수 있다. 예를 들면, 제1 용매의 비점은 제2 용매의 비점을 약 1℃ 내지 약 100℃, 예를 들면, 약 5℃ 내지 약 100℃ 또는 약 10℃ 내지 약 50℃까지 초과할 수 있다. 상기 혼합 액체는 상이한 증기압을 갖는 적어도 제1 용매 및 제2 용매, 예를 들면, 고증기압 용매들 및/또는 저증기압 용매들의 배합물을 포함할 수 있다. 용어 "고증기압 용매"는, 예를 들면, 적어도 약 1kPa, 예를 들면, 약 2kPa, 또는 약 5kPa의 증기압을 갖는 용매를 나타낸다. 용어 "저증기압 용매"는, 예를 들면, 약 1kPa 미만, 예를 들면, 약 0.9kPa, 또는 약 0.5kPa의 증기압을 갖는 용매를 나타낸다. 여러 양태들에서, 제1 용매는 저증기압 용매, 예를 들면, 테르펜올, 디에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 헥실렌 글리콜, N-메틸-2-피롤리돈 및 트리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테릴 수 있다. 고증기압 용매는 비점 이하의 온도에서 건조 및/또는 증발에 의해 용매를 신속하게 제거할 수 있다. 고증기압 용매는, 예를 들면, 아세톤, 테트라하이드로푸란, 톨루엔, 크실렌, 에탄올, 메탄올, 2-부탄올 및 물을 포함할 수 있다.

[0216] 제1 용매, 제2 용매, 제3 용매 등을 포함하는 혼합 액체가 반응 혼합물에 사용되는 양태에서, 습윤 필름의 변화를 촉진시키고 건식 SOF를 형성하는 단계는, 예를 들면, 습윤 필름을 반응 혼합물의 비점 초과 온도에서 가열하여 건식 SOF 필름을 형성하거나; 제1 용매를 실질적으로 잔류시키면서 제2 용매를 제거하기 위해 습윤 필름을(제1 용매의 비점의 온도보다 낮은) 제2 용매의 비점 초과 온도에서 가열한 다음, 제2 용매를 실질적으로 제거한 후, 생성되는 조성물을 제1 용매의 비점보다 높거나 낮은 온도에서 가열함으로써 제1 용매를 제거하여 건식 SOF 필름을 형성하거나; 제1 용매를 실질적으로 잔류시키면서 제2 용매(고증기압 용매)를 제거하기 위해 습윤 필름을 제2 용매의 비점 이하에서 가열하고, 제2 용매를 실질적으로 제거한 후, 생성된 조성물을 제1 용매의 비점보다 높거나 낮은 온도에서 가열함으로써 제1 용매를 제거하여, 건식 SOF 필름을 형성함을 포함할 수 있다.

[0217] 용어 "실질적으로 제거하는"은, 예를 들면, 각각의 용매의 적어도 90%, 예를 들면, 각각의 용매의 약 95%의 제거를 나타낸다. 용어 "실질적으로 잔류시키는"은, 예를 들면, 각각의 용매의 2% 이하의 제거, 예를 들면, 각각의 용매의 1% 이하의 제거를 나타낸다.

[0218] 이러한 혼합 액체는 SOF의 특징을 조절하기 위해 습윤 층의 SOF로의 전환 속도를 지연시키거나 가속시키는데 사용될 수 있다. 예를 들면, 축합 및 부가/제거 연결 화학에서, 물, 1°, 2° 또는 3° 알코올(예를 들면, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 3급-부탄올)과 같은 액체가 사용될 수 있다.

[0219] 습윤 층의 건식 SOF로의 전환의 촉진을 돕기 위해 임의로 촉매가 반응 혼합물에 존재할 수 있다. 임의의 촉매의 선택 및 사용은 분자 빌딩 블록 상의 관능 그룹에 따라 좌우된다. 촉매는 균질(용해됨)하거나 불균질(용해되지 않거나 부분 용해됨)할 수 있으며, 브뢴스테드 산(HCl(수성), 아세트산, p-톨루엔설폰산, 아민-보호된 p-톨루엔설폰산, 예를 들면, 피리딘 p-톨루엔설폰네이트, 트리플루오로아세트산); 루이스 산(보론 트리플루오로에테레이트, 삼염화알루미늄); 브뢴스테드 염기(금속 수산화물, 예를 들면, 수산화나트륨, 수산화리튬, 수산화칼륨; 1°, 2° 또는 3° 아민, 예를 들면, 부틸아민, 디이소프로필아민, 트리에틸아민, 디이소프로필에틸아민); 루이스 염기(N,N-디메틸-4-아미노피리딘); 금속(Cu 브론즈); 금속 염(FeCl₃, AuCl₃); 및 금속 착물(리게이티드

(LIGATED) 팔라듐 착물, 리게이티드 루테튬 촉매)을 포함한다. 전형적인 촉매 부하량은 반응 혼합물 중의 분자 빌딩 블록 부하량의 약 0.01% 내지 약 25%, 예를 들면 약 0.1% 내지 약 5%에 이른다. 상기 촉매는 최종 SOF 조성에 존재하거나 존재하지 않을 수 있다.

[0220]

임의로 첨가제 또는 부차적 성분, 예를 들면, 도펀트가 반응 혼합물 및 습윤 층에 존재할 수 있다. 이러한 첨가제 또는 부차적 성분은 또한 건식 SOF에 통합될 수 있다. 첨가제 또는 부차적 성분은 반응 혼합물 및 습윤 층에서 또는 건식 SOF에서 균질하거나 불균질할 수 있다. 용어 "첨가제" 또는 "부차적 성분"은, 예를 들면, SOF에 공유 결합되지 않지만 조성물에 랜덤하게 분포되는 원자 또는 분자를 나타낸다. 여러 양태들에서, 통상의 첨가제와 같은 부차적 성분을 사용하여 이러한 통상의 첨가제와 관련된 공지된 특성을 이용할 수 있다. 이러한 첨가제는 전기적 특성(전도성, 반전도성, 전자 수송, 정공 수송), 표면 에너지(소수성, 친수성), 인장 강도 및 열 전도도와 같은 SOF의 물리적 특성을 변경시키는데 사용될 수 있으며; 이러한 첨가제는 내충격성 개질제, 강화 섬유, 윤활제, 대전방지제, 커플링제, 습윤제, 방담제(antifogging agent), 난연제, 자외선 안정제, 산화방지제, 살생물제, 염료, 안료, 방향제(odorant), 탈취제, 핵형성제(nucleating agent) 등을 포함할 수 있다.

[0221]

여러 양태들에서, SOF는 산화로부터 SOF를 보호하기 위해 부차적 성분으로서 산화방지제를 함유할 수 있다. 적합한 산화방지제의 예는 (1) N,N'-헥사메틸렌 비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시 하이드로신나미드)(IRGANOX 1098, 제조원: Ciba-Geigy Corporation), (2) 2,2-비스(4-(2-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시하이드로신나미드옥시))에톡시페닐)프로판(TOPANOL-205, 제조원: ICI America Corporation), (3) 트리스(4-3급-부틸-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질)이소시아누레이트(CYANOX 1790, 41,322-4, LTDP, Aldrich D12,840-6), (4) 2,2'-에틸리덴 비스(4,6-디-3급-부틸페닐)플루오로 포스포나이트(ETHANOX-398, 제조원: Ethyl Corporation), (5) 테트라키스(2,4-디-3급-부틸페닐)-4,4'-비페닐 디포스포나이트(ALDRICH 46,852-5; 경도 값 90), (6) 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트(TCI America #P0739), (7) 트리부틸암모늄 하이포스포나이트(Aldrich 42,009-3), (8) 2,6-디-3급-부틸-4-메톡시페놀(Aldrich 25,106-2), (9) 2,4-디-3급-부틸-6-(4-메톡시벤질)페놀(Aldrich 23,008-1), (10) 4-브로모-2,6-디메틸페놀(Aldrich 34,951-8), (11) 4-브로모-3,5-디디메틸페놀(Aldrich B6,420-2), (12) 4-브로모-2-니트로페놀(Aldrich 30,987-7), (13) 4-(디에틸 아미노메틸)-2,5-디메틸페놀(Aldrich 14,668-4), (14) 3-디메틸아미노페놀(Aldrich D14,400-2), (15) 2-아미노-4-3급-아밀페놀(Aldrich 41,258-9), (16) 2,6-비스(하이드록시메틸)-p-크레졸(Aldrich 22,752-8), (17) 2,2'-메틸렌디페놀(Aldrich B4,680-8), (18) 5-(디에틸 아미노)-2-니트로소페놀(Aldrich 26,951-4), (19) 2,6-디클로로-4-플루오로페놀(Aldrich 28,435-1), (20) 2,6-디브로모 플루오로 페놀(Aldrich 26,003-7), (21) α 트리플루오로-o-크레졸(Aldrich 21,979-7), (22) 2-브로모-4-플루오로페놀(Aldrich 30,246-5), (23) 4-플루오로페놀(Aldrich F1,320-7), (24) 4-클로로페닐-2-클로로-1,1,2-트리-플루오로에틸 설펜(Aldrich 13,823-1), (25) 3,4-디플루오로 페닐아세트산(Aldrich 29,043-2), (26) 3-플루오로페닐아세트산(Aldrich 24,804-5), (27) 3,5-디플루오로 페닐아세트산(Aldrich 29,044-0), (28) 2-플루오로페닐아세트산(Aldrich 20,894-9), (29) 2,5-비스(트리플루오로메틸)벤조산(Aldrich 32,527-9), (30) 에틸-2-(4-(4-(트리플루오로메틸)페녹시)페녹시)프로피오네이트(Aldrich 25,074-0), (31) 테트라키스(2,4-디-3급-부틸 페닐)-4,4'-비페닐 디포스포나이트(Aldrich 46,852-5), (32) 4-3급-아밀 페놀(Aldrich 15,384-2), (33) 3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-하이드록시 페닐알코올(Aldrich 43,071-4), NAUGARD 76, NAUGARD 445, NAUGARD 512 및 NAUGARD 524(제조원: Uniroyal Chemical Company) 등 뿐만 아니라 이들의 혼합물을 포함한다. 산화방지제는, 존재하는 경우, 목적하는 양 또는 유효량으로, 예를 들면, SOF의 약 0.25 내지 약 10중량%, 또는 SOF의 약 1 내지 약 5중량%로 SOF 복합체에 존재할 수 있다.

[0222]

여러 양태들에서, SOF는 부차적 성분으로서 당업계에 공지된 임의의 적합한 중합체성 물질, 예를 들면, 폴리카보네이트, 아크릴레이트 중합체, 비닐 중합체, 셀룰로즈 중합체, 폴리에스테르, 폴리실록산, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리스티렌, 폴리스티렌, 폴리올레핀, 불소화 탄화수소(플루오로카본) 및 엔지니어링 수지(engineered resin) 뿐만 아니라 이의 블록, 랜덤 또는 교호 공중합체를 추가로 포함할 수 있다. SOF 복합체는 단독중합체, 고차 중합체 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있으며, 1종의 중합체성 물질 또는 다수 종의 중합체성 물질의 혼합물, 예를 들면, 2개, 3개, 4개, 5개 또는 그 이상의 다수 종의 중합체성 물질의 혼합물을 포함할 수 있다. 여러 양태들에서, 상기 중합체의 적합한 예는, 예를 들면, 결정형 및 무정형 중합체 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 여러 양태들에서, 상기 중합체는 플루오로엘라스토머이다.

[0223]

적합한 플루오로엘라스토머는 미국 특허 제5,166,031호, 제5,281,506호, 제5,366,772호, 제5,370,931호, 제4,257,699호, 제5,017,432호 및 제5,061,965호에 상세하게 기재된 것들이며, 이들 각각은 전문이 본 명세서에 참고로 인용되어 있다. SOF에 존재하는 플루오로엘라스토머 화합물의 양은, 전체 고체 중량으로, SOF의 약 1

내지 약 50중량%, 또는 약 2 내지 약 10중량%이다. 본 명세서에서 사용되는 전체 고체(total solid)는 부차적 성분과 SOF의 양을 포함한다.

[0224]

여러 양태들에서, 스티렌계 단량체 및 아크릴레이트계 단량체의 예는, 예를 들면, 폴리(스티렌-알킬 아크릴레이트), 폴리(스티렌-1,3-디엔), 폴리(스티렌-알킬 메타크릴레이트), 폴리(스티렌-알킬 아크릴레이트-아크릴산), 폴리(스티렌-1,3-디엔-아크릴산), 폴리(스티렌-알킬 메타크릴레이트-아크릴산), 폴리(알킬 메타크릴레이트-알킬 아크릴레이트), 폴리(알킬 메타크릴레이트-아릴 아크릴레이트), 폴리(아릴 메타크릴레이트-알킬 아크릴레이트), 폴리(알킬 메타크릴레이트-아크릴산), 폴리(스티렌-알킬 아크릴레이트-아크릴로니트릴-아크릴산), 폴리(스티렌-1,3-디엔-아크릴로니트릴-아크릴산), 폴리(알킬 아크릴레이트-아크릴로니트릴-아크릴산), 폴리(스티렌-부타디엔), 폴리(메틸스티렌-부타디엔), 폴리(메틸 메타크릴레이트-부타디엔), 폴리(에틸 메타크릴레이트-부타디엔), 폴리(프로필 메타크릴레이트-부타디엔), 폴리(부틸 메타크릴레이트-부타디엔), 폴리(메틸 아크릴레이트-부타디엔), 폴리(에틸 아크릴레이트-부타디엔), 폴리(프로필 아크릴레이트-부타디엔), 폴리(부틸 아크릴레이트-부타디엔), 폴리(스티렌-이소프렌), 폴리(메틸스티렌-이소프렌), 폴리(메틸 메타크릴레이트-이소프렌), 폴리(에틸 메타크릴레이트-이소프렌), 폴리(프로필 메타크릴레이트-이소프렌), 폴리(부틸 메타크릴레이트-이소프렌), 폴리(메틸 아크릴레이트-이소프렌), 폴리(에틸 아크릴레이트-이소프렌), 폴리(프로필 아크릴레이트-이소프렌) 및 폴리(부틸 아크릴레이트-이소프렌); 폴리(스티렌-프로필 아크릴레이트), 폴리(스티렌-부틸 아크릴레이트), 폴리(스티렌-부타디엔-아크릴산), 폴리(스티렌-부타디엔-메타크릴산), 폴리(스티렌-부타디엔-아크릴로니트릴-아크릴산), 폴리(스티렌-부틸 아크릴레이트-아크릴산), 폴리(스티렌-부틸 아크릴레이트-메타크릴산), 폴리(스티렌-부틸 아크릴레이트-아크릴로니트릴), 폴리(스티렌-부틸 아크릴레이트-아크릴로니트릴-아크릴산) 및 기타의 유사한 중합체를 포함한다.

[0225]

SOF에서 부차적 성분으로서 사용하기에 적합한 각종 중합체의 추가의 예는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부타디엔, 폴리설폰, 폴리아릴에테르, 폴리아릴설폰, 폴리에테르설폰, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리데센, 폴리도데센, 폴리테트라데센, 폴리헥사데센, 폴리옥타데센 및 폴리사이클로데센, 폴리올레핀 공중합체, 폴리올레핀의 혼합물, 관능성 폴리올레핀, 산성 폴리올레핀, 측쇄 폴리올레핀, 폴리메틸펜텐, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐부티랄, 폴리실록산, 폴리아크릴레이트, 폴리비닐 아세탈, 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리스티렌 및 아크릴로니트릴 공중합체, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐 알코올, 폴리-N-비닐피롤리돈), 비닐클로라이드 및 비닐 아세테이트 공중합체, 아크릴레이트 공중합체, 폴리(아미드이미드), 스티렌-부타디엔 공중합체, 비닐리덴클로라이드-비닐클로라이드 공중합체, 비닐아세테이트-비닐리덴클로라이드 공중합체, 폴리비닐카바졸, 폴리에틸렌-테레프탈레이트, 폴리프로필렌-테레프탈레이트, 폴리부틸렌-테레프탈레이트, 폴리펜틸렌-테레프탈레이트, 폴리헥살렌-테레프탈레이트, 폴리헵타덴-테레프탈레이트, 폴리옥탈렌-테레프탈레이트, 폴리에틸렌-세바케이트, 폴리프로필렌 세바케이트, 폴리부틸렌-세바케이트, 폴리에틸렌-아디페이트, 폴리프로필렌-아디페이트, 폴리부틸렌-아디페이트, 폴리펜틸렌-아디페이트, 폴리헥살렌-아디페이트, 폴리헵타덴-아디페이트, 폴리옥탈렌-아디페이트, 폴리에틸렌-글루타레이트, 폴리프로필렌-글루타레이트, 폴리부틸렌-글루타레이트, 폴리펜틸렌-글루타레이트, 폴리헥살렌-글루타레이트, 폴리헵타덴-글루타레이트, 폴리옥탈렌-글루타레이트, 폴리에틸렌-피멜레이트, 폴리프로필렌-피멜레이트, 폴리부틸렌-피멜레이트, 폴리펜틸렌-피멜레이트, 폴리헥살렌-피멜레이트, 폴리헵타덴-피멜레이트, 폴리(프로폭시화 비스페놀-푸마레이트), 폴리(프로폭시화 비스페놀-석시네이트), 폴리(프로폭시화 비스페놀-아디페이트), 폴리(프로폭시화 비스페놀-글루타레이트), SPAR™(Dixie Chemicals), BECKOSOL™(Reichhold Chemical Inc), ARAKOTE™(Ciba-Geigy Corporation), HETRON™(Ashland Chemical), PARAPLEX™(Rohm & Hass), POLYLITE™(Reichhold Chemical Inc), PLASTHALL™(Rohm & Hass), CYGAL™(American Cyanamide), ARMCOTM(Armco Composites), ARPOL™(Ashland Chemical), CELANEX™(Celanese Eng), RYNITE™(DuPont), STYPOL™(Freeman Chemical Corporation), 이들의 혼합물 등을 포함한다.

[0226]

여러 양태들에서, 중합체를 포함하는 부차적 성분은 SOF 중에 균질하게 또는 불균질하게, 예를 들면, 선형 또는 비선형 구배로 분포할 수 있다. 여러 양태들에서, 상기 중합체는 섬유, 또는 크기가 약 50nm 내지 약 2mm일 수 있는 입자의 형태로 SOF에 혼입될 수 있다. 상기 중합체는, 존재하는 경우, 임의의 목적하는 양 또는 유효량으로, 예를 들면, SOF의 약 1 내지 약 50중량%, 또는 SOF의 약 1 내지 약 15중량%로 SOF 복합체 중에 존재할 수 있다.

[0227]

여러 양태들에서, SOF는, 미국 특허 제5,165,909호; 제5,456,897호; 제5,707,916호; 제5,877,110호; 제5,110,693호; 제5,500,200호 및 제5,569,635호에 기재된 바와 같이, 탄소 나노튜브를, 또는 나노튜브의 미시적 미립자 구조인 나노섬유 집합체를 추가로 포함할 수 있으며, 상기 문헌 모두는 전문이 본 명세서에 참고로 인용

되어 있다.

[0228] 여러 양태들에서, SOF는 부차적 성분으로서 금속 입자를 추가로 포함할 수 있으며; 이러한 금속 입자는 귀금속과 비-귀금속 및 이들의 합금을 포함한다. 적합한 귀금속의 예는 알루미늄, 티탄, 금, 은, 백금, 팔라듐 및 이들의 합금을 포함한다. 적합한 비-귀금속의 예는 구리, 니켈, 코발트, 납, 철, 비스무트, 아연, 루테튬, 로듐, 루비듐, 인듐 및 이들의 합금을 포함한다. 금속 입자의 크기는 약 1nm 내지 1mm에 이를 수 있으며, 분자 또는 분산성 분자 등의 안정화에 의해 이들의 표면은 개질될 수 있다. 상기 금속 입자는, 존재하는 경우, 임의의 목적하는 양 또는 유효량으로, 예를 들면, SOF의 약 0.25 내지 약 70중량% 또는 SOF의 약 1 내지 약 15중량%로 SOF 복합체에 존재할 수 있다.

[0229] 여러 양태들에서, SOF는 부차적 성분으로서 산화물 및 황화물을 추가로 포함할 수 있다. 적합한 금속 산화물의 예는 이산화티탄(티타니아, 루틸 및 관련 다형체); 알루미늄, 수화 알루미늄 등을 포함하는 산화알루미늄; 실리카, 석영, 크리스토팔라이트 등을 포함하는 산화규소, 제올라이트, 활석 및 점토를 포함하는 알루미늄실리케이트, 산화니켈, 산화철, 산화코발트를 포함한다. 산화물의 또 다른 예는 유리, 예를 들면, 실리카 유리, 보로실리케이트 유리, 알루미늄실리케이트 유리 등을 포함한다. 적합한 황화물의 예는 황화니켈, 황화납, 황화카드뮴, 황화주석 및 황화코발트를 포함한다. 산화물 및 황화물 물질의 직경은 약 50nm 내지 1mm에 이를 수 있으며, 분자 또는 분산성 분자 등의 안정화에 의해 이들의 표면은 개질될 수 있다. 상기 산화물은, 존재하는 경우, 임의의 목적하는 양 또는 유효량으로, 예를 들면, SOF의 약 0.25 내지 약 20중량% 또는 SOF의 약 1 내지 약 15중량%로 SOF 복합체에 존재할 수 있다.

[0230] 여러 양태들에서, SOF는 주기율표로부터의 준금속 또는 금속형 원소를 추가로 포함할 수 있다. 적합한 준금속 원소의 예는 규소, 셀레늄, 텔루륨, 주석, 납, 게르마늄, 갈륨, 비소, 안티몬 및 이들의 합금 또는 금속간 화합물(intermetallic)을 포함한다. 금속 입자의 크기는 약 10nm 내지 1mm에 이를 수 있으며, 분자 또는 분산성 분자 등의 안정화에 의해 이들의 표면은 개질될 수 있다. 준금속 입자는, 존재하는 경우, 목적하는 양 또는 유효량으로, 예를 들면, SOF의 약 0.25 내지 약 10중량% 또는 SOF의 약 1 내지 약 5중량%의 양으로 SOF 복합체에 존재할 수 있다.

[0231] 여러 양태들에서, SOF는 부차적 성분으로서 정공 수송 분자 또는 전자 수용체를 추가로 포함할 수 있으며, 이러한 전하 수송 분자는, 예를 들면, 주쇄 또는 측쇄에 폴리아이클릭 방향족 환을 갖는 화합물, 예를 들면, 안트라센, 피렌, 페난트렌, 코로넨 등, 또는 같은 질소-함유 헤테로 환을 갖는 화합물, 예를 들면, 인돌, 카바졸, 옥사졸, 이소옥사졸, 티아졸, 이미다졸, 피라졸, 옥사디아졸, 피라졸린, 티아디아졸, 트리아졸 및 하이드라존 화합물로부터 선택된 양성 정공(positive hole) 수송 물질을 포함한다. 전형적인 정공 수송 물질은 전자 공여체 물질, 예를 들면, 카바졸; N-에틸 카바졸; N-이소프로필 카바졸; N-페닐 카바졸; 테트라페닐피렌; 1-메틸 피렌; 페릴렌; 크리센; 안트라센; 테트라렌; 2-페닐 나프탈렌; 아조피렌; 1-에틸 피렌; 아세틸 피렌; 2,3-벤조크리센; 2,4-벤조피렌; 1,4-브로모피렌; 폴리(N-비닐카바졸); 폴리(비닐피렌); 폴리(비닐테트라렌); 폴리(비닐테트라렌) 및 폴리(비닐페릴렌)를 포함한다. 적합한 전자 수송 물질은 전자 수용체, 예를 들면, 2,4,7-트리니트로-9-플루오레논; 2,4,5,7-테트라니트로-플루오레논; 디니트로안트라센; 디니트로아크리렌; 테트라시아노피렌; 디니트로안트라퀴논; 및 부틸카보닐플루오렌말로노니트릴을 포함한다(전문이 본 명세서에 참고로 인용되어 있는 미국 특허 제4,921,769호 참조). 또 다른 정공 수송 물질은 전문이 본 명세서에 참고로 인용되어 있는 미국 특허 제4,265,990호에 기재된 아릴아민, 예를 들면, N,N'-디페닐-N,N'-비스(알킬페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민을 포함하며, 여기서, 알킬은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 헥실 등으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 예를 들면, 각각 전문이 본 명세서에 참고로 인용되어 있는 미국 특허 제4,306,008호; 제4,304,829호; 제4,233,384호; 제4,115,116호; 제4,299,897호; 제4,081,274호 및 제5,139,910호에 기재된 타입의 정공 수송 분자가 있다. 또 다른 공지된 전하 수송 층 분자가, 예를 들면, 미국 특허 제4,921,773호 및 제4,464,450호를 참고로 하여 선택될 수 있으며, 이들의 기재내용은 전문이 본 명세서에 참고로 인용되어 있다. 정공 수송 분자 또는 전자 수용체는, 존재하는 경우, 임의의 목적하는 양 또는 유효량으로, 예를 들면, SOF의 약 0.25 내지 약 50중량% 또는 SOF의 약 1 내지 약 20중량%로 SOF 복합체 중에 존재할 수 있다.

[0232] 여러 양태들에서, SOF는 부차적 성분으로서 살생물제를 추가로 포함할 수 있다. 살생물제는 SOF의 약 0.1 내지 약 1.0중량%의 양으로 존재할 수 있다. 적합한 살생물제는, 예를 들면, 소르브산, DOWICIL 200(Dow Chemical Company)으로서 시판중인 1-(3-클로로알릴)-3,5,7-트리아자-1-아조니아아다만탄 클로라이드, CYTOX 3711(American Cyanamid Company)로서 시판중인 비닐렌-비스 티오시아네이트, DITHONE D14(Rohm & Haas Company)로서 시판중인 이나트륨 에틸렌비스-디티오카바메이트, BIOCID N-1386(Stauffer Chemical Company)로서 시판중인 비스(트리클로로메틸)셀폰, 아연 오마딘(zinc omadine)(Olin Corporation)으로서 시판중인 아연 피

리딘티온, ONYXIDE 500(Onyx Chemical Company)으로서 시판중인 2-브로모-t-니트로프로판-1,3-디올, BOSQOAT MB50(Louza, Inc.) 등을 포함한다.

[0233] 여러 양태들에서, SOF는 부차적 성분으로서 유기 소분자를 추가로 포함할 수 있으며; 이러한 유기 소분자는 제1 용매 및 제2 용매에 대해 위에 논의된 것들을 포함한다. 유기 소분자는, 존재하는 경우, 임의의 목적하는 양 또는 유효량으로, 예를 들면, SOF의 약 0.25 내지 약 50중량% 또는 SOF의 약 1 내지 약 10중량%의 양으로 SOF에 존재할 수 있다.

[0234] 존재하는 경우, 부차적 성분 또는 첨가제는, 각각 또는 조합하여, 임의의 목적하는 양 또는 유효량으로, 예를 들면, 상기 조성물의 약 1 내지 약 50중량% 또는 상기 조성물의 약 1 내지 약 20중량%로 조성물 중에 존재할 수 있다.

[0235] SOF를 부차적 성분(도펀트 및 첨가제, 예를 들면, 정공 수송 분자(mTBD), 중합체(폴리스티렌), 나노입자(C60 Buckminster fullerene), 유기 소분자(비페닐), 금속 입자(구리 미세분말) 및 전자 수용체(퀴논))에 의해 개질시키면 복합 구조화 유기 필름이 제공된다. 부차적 성분은, 변화가 촉진되어 SOF를 형성하는 습윤 필름을 생성하는데 사용되는 액체 제형에 도입될 수 있다. 부차적 성분(도펀트, 첨가제 등)은 반응 혼합물에 용해되거나 용해되지 않을(현탁될) 수 있다. 부차적 성분은 필름의 네트워크에 결합되지 않는다. 예를 들면, 부차적 성분은, 하나의 세그먼트 위에 4개의 메톡시 그룹(-OMe)을 갖는 다수의 빌딩 블록, 예를 들면, N4,N4,N4',N4'-테트라-p-톨릴비페닐-4,4'-디아민을 함유하는 반응 혼합물에 첨가될 수 있으며, 이것은 습윤 필름에서의 변화의 촉진시, p-크실릴 세그먼트를 함유하는 1,4-벤젠디메탄올과 같은 빌딩 블록 상에서 오로지 2개의 알코올(-OH) 그룹과 반응한다. 빌딩 블록을 연결시키는 화학은 산 촉매된 에테르 교환 반응이다. -OH 그룹은 오직 -OMe 그룹과 반응하고(또는 -OMe 그룹은 오직 -OH 그룹과 반응하고) 부차적 성분과는 반응하지 않기 때문에, 이들 분자 빌딩 블록은 단지 하나의 경로만을 따를 수 있다. 따라서, SOF는, 혼입된 부차적 성분을 SOF 구조 내에 및/또는 주변에 잔류시키는 방식으로 분자들을 정렬하도록 프로그래밍된다. 분자들을 패터닝시키고 부차적 성분을 혼입시키는 이러한 능력은, 통상의 중합체 및 구입 가능한 대체물과 비교하여 이들 특성을 능가하는 우수한 성능과 전례 없는 제어를 제공한다.

[0236] 여러 양태들에서, 부차적 성분은, 성능 표적을 충족시킬 수 있도록, SOF의 의도된 특성을 강조하거나 하이브리드시키는 유사하거나 상이한 특성(상승 효과 또는 개선 효과 뿐만 아니라, SOF의 고유의 특성 또는 경향성을 감소시킬 수 있는 능력)을 가질 수 있다. 예를 들면, SOF를 산화방지제 화합물로 도핑하는 것은 화학적 분해 경로를 방지함으로써 SOF의 수명을 연장시킬 것이다. 추가로, 첨가제는, SOF를 형성하기 위한 반응 혼합물의 변화의 촉진 과정에서 일어나는 반응을 조정함으로써 SOF의 형태학적 특성을 개선시키기 위해 첨가될 수 있다.

[0237] 공정 작업 B: 습윤 필름으로서의 반응 혼합물의 침착

[0238] 반응 혼합물을 다수의 액체 침착 기술을 사용하여 습윤 필름으로서 각종 기판에 도포할 수 있다. SOF의 두께는 습윤 필름의 두께 및 반응 혼합물 중의 분자 빌딩 블록 부하량에 따라 좌우된다. 습윤 필름의 두께는 반응 혼합물의 점도, 및 반응 혼합물을 습윤 필름으로서 침착시키는데 사용되는 방법에 따라 좌우된다.

[0239] 기판은, 예를 들면, 중합체, 종이, 금속 및 금속 합금, 주기율표의 III족 내지 VI족으로부터의 원소의 도핑된 형태 및 비도핑된 형태, 금속 산화물, 금속 칼코게나이드(chalcogenide) 및 이전에 제조된 SOF 필름을 포함한다. 중합체 필름 기판의 예는 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 폴리비닐클로라이드, 이들의 블록 및 랜덤 공중합체 등을 포함한다. 금속성 표면의 예는 금속화 중합체, 금속 호일, 금속 플레이트; 혼합 물질 기판, 예를 들면, 중합체 위에 패터닝되거나 침착된 금속, 반도체, 금속 산화물 또는 유리 기판을 포함한다. 주기율표의 III족 내지 VI족으로부터의 도핑된 원소 및 비도핑된 원소로 이루어진 기판의 예는 알루미늄, 규소, 인으로 n-도핑된 규소, 붕소로 p-도핑된 규소, 주석, 갈륨 비소, 납, 갈륨 인듐 인화물, 및 인듐을 포함한다. 금속 산화물의 예는 이산화규소, 이산화티탄, 산화인듐주석, 이산화주석, 이산화셀레늄 및 알루미늄을 포함한다. 금속 칼코게나이드의 예는 황화 카드뮴, 텔루르화 카드뮴 및 셀레늄 아연을 포함한다. 추가로, 상기 기판의 화학적으로 처리되거나 기계적으로 개질된 형태는 반응 혼합물로 피복될 수 있는 표면의 범위내에 있는 것으로 인지된다.

[0240] 여러 양태들에서, 기판은, 예를 들면, 규소, 유리 플레이트, 플라스틱 필름 또는 시트로 이루어질 수 있다. 구조적으로 가요성인 장치의 경우, 플라스틱 기판, 예를 들면, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리이미드 시트 등이 사용될 수 있다. 기판의 두께는 대략 10 μ m 내지 10mm 이상일 수 있으며, 예시적인 두께는 특히 가요성 플

라스틱 기관의 경우에는 약 50 내지 약 100 μm 이고, 유리 또는 규소와 같은 강성 기관의 경우에는 약 1 내지 약 10mm이다.

[0241] 반응 혼합물은, 예를 들면, 스핀 코팅, 블레이드 코팅, 웹 코팅(web coating), 침지 피복, 컵 코팅(cup coating), 로드 코팅(rod coating), 스크린 인쇄, 잉크젯 인쇄, 분무 피복, 스탬핑 등을 포함하는 다수의 액체 침착 기술을 사용하여 기관에 도포할 수 있다. 습윤 층을 침착시키는데 사용되는 방법은 기관의 성질, 크기 및 형태와 목적하는 습윤 층 두께에 따라 좌우된다. 습윤 층의 두께는 약 10nm 내지 약 5mm, 예를 들면, 약 100nm 내지 약 1mm, 또는 약 1 μm 내지 약 500 μm 에 이를 수 있다.

[0242] 여러 양태들에서, 부차적 성분은 상기한 공정 작업 B를 완료한 후에 도입할 수 있다. 이러한 방식으로의 부차적 성분의 혼입은, 부차적 성분을 습윤 필름 위에 균질하게, 불균질하게 또는 특정 패턴으로 분포시키는 작용을 하는 임의의 수단에 의해 달성할 수 있다. 부차적 성분을 도입한 후, 후속적인 공정 작업은 공정 작업 C를 재개하면서 수행할 수 있다.

[0243] 예를 들면, 공정 작업 B를 완료한 후(즉, 반응 혼합물을 기관에 도포한 후), 부차적 성분(도펀트, 첨가제 등)을 임의의 적합한 방법에 의해, 예를 들면, 상기 부차적 성분을 습윤 층의 상부에 분포(예를 들면, 상기 부차적 성분이 입자, 분말 또는 액체인지에 따라 더스팅, 분무, 푸어링(pouring), 살수(sprinkling) 등)시킴으로써 습윤 층에 가할 수 있다. 부차적 성분을, 각종 패턴을 포함한 균질한 또는 불균질한 방식으로, 형성된 습윤 층에 도포할 수 있으며, 여기서, 부차적 성분의 농도 또는 밀도는 특정 영역에서 감소되어, 예를 들면, 습윤 층 위에 소정의 너비의 부차적 성분의 고농도 및 저농도의 교호 밴드의 패턴을 형성한다. 여러 양태들에서, 부차적 성분을 습윤 층의 상부에 도포하면, 부차적 성분의 일부를 습윤 층으로 확산시키거나 침수(sinking)시켜, 이에 따라, SOF의 두께내에 부차적 성분의 불균질한 분포를 형성하여, 습윤 층으로부터 건식 SOF로의 변화를 촉진시킨 후 수득된 SOF에서 선형 또는 비선형 농도 구배를 수득할 수 있다. 여러 양태들에서, 부차적 성분을 침착된 습윤 층의 상부 표면에 가할 수 있으며, 이것은, 습윤 필름의 변화 촉진시, 건식 SOF에 부차적 성분이 불균질하게 분포된 SOF를 야기한다. 습윤 필름의 밀도 및 부차적 성분의 밀도에 따라, 부차적 성분의 대부분은 건식 SOF의 상부 반(upper half)(이는 기관 반대편이다)에서 끝나거나, 부차적 성분의 대부분은 건식 SOF의 하부 반(lower half)(이는 기관에 인접한다)에서 끝날 수 있다.

[0244] 공정 작업 C: 습윤 필름으로부터 건식 SOF로의 변화 촉진

[0245] 용어 "촉진하는(promoting)"은, 예를 들면, 분자 빌딩 블록의 반응, 예를 들면, 빌딩 블록의 관능 그룹의 화학 반응을 촉진시키기 위한 임의의 적합한 기술을 나타낸다. 건식 필름을 형성하기 위해 액체를 제거해야 할 필요가 있는 경우, "촉진하는"은 또한 액체의 제거를 나타낸다. 분자 빌딩 블록의 반응 및 액체의 제거는 순차적으로 또는 동시에 일어날 수 있다. 특정 양태들에서, 액체는 분자 빌딩 블록 중의 하나이기도 하며, SOF로 혼입된다. 용어 "건식 SOF"는, 예를 들면, 실질적으로 건조한 SOF, 예를 들면, 액체 함량이 SOF의 약 5중량% 미만 또는 액체 함량이 SOF의 2중량% 미만인 SOF를 나타낸다.

[0246] 습윤 층을 촉진시켜 건식 SOF를 형성하는 것은 임의의 적합한 기술에 의해 달성할 수 있다. 습윤 층을 촉진시켜 건식 SOF를 형성하는 것은 전형적으로, 예를 들면, 오븐 건조, 적외선(IR) 등을 포함한 열 처리를 포함하며, 온도는 40 내지 350 $^{\circ}\text{C}$, 60 내지 200 $^{\circ}\text{C}$ 및 85 내지 160 $^{\circ}\text{C}$ 에 이른다. 총 가열 시간은 약 4초 내지 약 24시간, 예를 들면, 1분 내지 120분, 또는 3분 내지 60분에 이를 수 있다.

[0247] 습윤 층의 COF 필름으로의 IR 촉진은 벨트 운반 시스템 위에 장착된 IR 히터 모듈을 사용하여 달성할 수 있다. 각종 타입의 IR 이미터(emitter), 예를 들면, 카본 IR 이미터 또는 단파 IR 이미터(제조원: Heraerus)가 사용될 수 있다. 카본 IR 이미터 또는 단파 IR 이미터에 관한 추가의 예시적인 정보가 아래 표에 요약되어 있다.

IR 램프	피크 파장	램프의 갯수	모듈 전위 (kW)
카본	2.0마이크론	2-쌍자관	4.6
단파	1.2 내지 1.4마이크론	3-쌍자관	4.5

[0248]

[0249] 공정 작업 D: 피복 기관으로부터 SOF를 임의로 제거하여 프리 스탠딩 SOF를 수득함

- [0250] 여러 양태들에서, 프리 스탠딩 SOF가 바람직하다. 프리 스탠딩 SOF는, 습윤 층의 침착을 지지하기 위해 적절한 저 접착성 기관을 사용하는 경우에 수득될 수 있다. SOF에 대해 낮은 접착성을 갖는 적합한 기관은, 예를 들면, 금속 호일, 금속화 중합체 기관, 박리지 및 SOF, 예를 들면, 낮은 접착성 또는 접착이나 부착에 대해 감소된 경향을 갖도록 변경된 표면을 갖도록 제조된 SOF를 포함할 수 있다. 지지 기관으로부터의 SOF의 제거는 당업계의 숙련가들에 의해 다수의 방법으로 달성할 수 있다. 예를 들면, 기관으로부터의 SOF의 제거는 필름의 모서리 또는 가장자리로부터 출발하여 일어날 수 있으며, 임의로 기관과 SOF를 곡면(curved surface) 위로 통과 시킴으로써 도울 수 있다.
- [0251] **공정 작업 E: 임의로 프리 스탠딩 SOF를 물로 되도록 가공함**
- [0252] 임의로, 프리 스탠딩 SOF 또는 가요성 기관에 의해 지지된 SOF를 물로 가공할 수 있다. SOF는 저장, 취급 및 각종 다른 목적을 위해 물로 가공할 수 있다. 물의 출발 곡률(curvature)은, 롤링 공정 동안 SOF가 비틀어지거나 균열되지 않도록 선택된다.
- [0253] **공정 작업 F: 임의로 SOF를 형태, 예를 들면, 벨트와 같은 형태로 되도록 절단하고 통합함**
- [0254] SOF를 절단하고 통합하는 방법은 (중합체 필름에 대해) 1995년 10월 3일자로 허여된 미국 특허 제5,455,136호에 기재된 바와 유사하며, 이의 기재내용은 전체가 본 명세서에 참고로 인용되어 있다. SOF 벨트는 단일 SOF, 다층 SOF, 또는 웹으로부터 절단된 SOF 시트로부터 제작할 수 있다. 이러한 시트는 직사각형이거나 임의의 원하는 특정 형태일 수 있다. SOF(들)의 모든 면은 길이가 동일할 수 있거나, 한 쌍의 평행 면이 다른 쌍의 평행 면보다 더 길 수 있다. SOF(들)는 SOF 시트의 마주보는 가장자리 말단 영역들을 겹쳐서 접합시킴으로써 벨트와 같은 형태로 제조할 수 있다. 이음매(seam)는 전형적으로 접합점(point of joining)의 접친 가장자리 말단 영역에 생긴다. 접합(joining)은 임의의 적합한 수단으로 수행할 수 있다. 전형적인 접합 기술은, 예를 들면, 용접(초음파 용접 포함), 글루잉(gluing), 테이핑, 압력 열 용융 등을 포함한다. 초음파 용접과 같은 방법은, 이들의 속도, 청결도(무 용매) 및 얇고 좁은 이음매 생성 때문에, 가요성 시트를 접합하는데 바람직한 일반적인 방법이다.
- [0255] **공정 작업 G: 임의로 SOF를 후속적인 SOF 형성 공정을 위한 기관으로서 사용함**
- [0256] SOF를 SOF 형성 공정에서 기관으로서 사용하여 다층 구조화 유기 필름을 수득할 수 있다. 다층 SOF의 층들은 화학적으로 결합되거나 물리적으로 접촉될 수 있다. 화학적으로 결합된 다층 SOF는 기관 SOF 표면 위에 존재하는 관능 그룹이 제2 구조화 유기 필름 층을 형성하는데 사용되는 침가된 습윤 층에 존재하는 분자 빌딩 블럭과 반응할 수 있는 경우에 형성된다. 물리적으로 접촉되어 있는 다층 SOF는 서로 화학적으로 결합되지 않을 수 있다.
- [0257] SOF 기관을 임의로 제2 SOF 층의 화학적 부착을 가능케 하거나 촉진시키도록 습윤 층의 침착 전에 화학적으로 처리하여, 다층 구조화 유기 필름을 형성할 수 있다.
- [0258] 또는, SOF 기관을 임의로 제2 SOF 층의 화학적 부착을 불가능하게 하도록 습윤 층의 침착 전에 화학적으로 처리하여(표면 진정(surface pacification)), 물리적으로 접촉된 다층 SOF를 형성할 수 있다.
- [0259] 또 다른 방법, 예를 들면, 둘 이상의 SOF의 적층을 또한 사용하여 물리적으로 접촉된 다층 SOF를 제조할 수 있다.
- [0260] **SOF의 용도**
- [0261] SOF는, 예를 들면, 태양 전지, 무선 인식 태그, 유기 발광 다이오드, 광수용체, 박막 트랜지스터 등과 같은 전자 장치에 사용될 수 있다.
- [0262] **용도 A: 광수용체 층에서의 SOF**
- [0263] 전자사진 이미징 부재(electrophotographic imaging member)(예를 들면, 광수용체)의 대표적인 구조가 도 1 내

지 3에 도시되어 있다. 이러한 이미징 부재에는 컬 방지 층(anti-curl layer)(1), 지지 기관(2), 전기전도성 접지면(ground plane)(3), 전하 차단 층(4), 접착 층(5), 전하 발생 층(6), 전하 수송 층(7), 오버코팅 층(8) 및 접지 스트립(ground strip)(9)이 제공되어 있다. 도 3에서, 이미징 부재(10)(전하 발생 물질과 전하 수송 물질을 둘 다 함유함)는 별도의 전하 발생 층(6) 및 전하 수송 층(7)의 장소를 차지한다.

[0264] 도면에서 알 수 있는 바와 같이, 광수용체를 제조하는데 있어서, 전하 발생 물질(charge generating material; CGM)과 전하 수송 물질(charge transport material; CTM)은 CGM과 CTM이 상이한 층에 있는 적층 타입 배열(예를 들면, 도 1 및 2) 또는 CGM과 CTM이 동일한 층에 있는 단층 배열(예를 들면, 도 3)로 기관 표면에 침착될 수 있다. 여러 양태들에서, 광수용체는 전기전도성 층 위에 전하 발생 층(6) 및 임의로, 전하 수송 층(7)을 도포함으로써 제조할 수 있다. 여러 양태들에서, 전하 발생 층 및, 존재하는 경우, 전하 수송 층은 순서대로 도포할 수 있다.

[0265] 컬 방지 층

[0266] 몇몇 용도를 위해, 전기 절연성이거나 약간 반전도성인 필름-형성 유기 또는 무기 중합체를 포함하는 임의의 컬 방지 층(1)이 제공될 수 있다. 컬 방지 층은 평탄성(flatness) 및/또는 내마모성을 제공한다.

[0267] 컬 방지 층(1)은 이미징 층 반대편의 기관(2)의 배면(back side)에 형성될 수 있다. 컬 방지 층은, 필름-형성 수지 이외에도, 접착 촉진제 폴리에스테르 첨가제를 포함할 수 있다. 컬 방지 층으로서 유용한 필름-형성 수지의 예는 폴리아크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리(4,4'-이소프로필리덴 디페닐카보네이트), 폴리(4,4'-사이클로헥실리덴 디페닐카보네이트), 이들의 혼합물 등을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0268] 첨가제는 컬 방지 층의 약 0.5 내지 약 40중량% 범위로 컬 방지 층에 존재할 수 있다. 첨가제는 내마모성을 추가로 개선시키고/시키거나 전하 이완 특성(charge relaxation property)을 제공할 수 있는 유기 및 무기 입자를 포함한다. 유기 입자는 테플론 분말, 카본 블랙 및 흑연 입자를 포함한다. 무기 입자는 절연성 및 반전도성 금속 산화물 입자, 예를 들면, 실리카, 산화아연, 산화주석 등을 포함한다. 또 다른 반전도성 첨가제는 미국 특허 제5,853,906호에 기재된 바와 같은 산화된 올리고머 염이다. 상기 올리고머 염은 산화된 N,N,N',N'-테트라-p-톨릴-4,4'-비페닐디아민 염이다.

[0269] 첨가제로서 유용한 전형적인 접착 촉진제는 duPont 49,000(duPont), Vitel PE-100, Vitel PE-200, Vitei PE-307(Goodyear), 이들의 혼합물 등을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 필름-형성 수지의 중량을 기준으로 하여, 통상적으로 약 1 내지 약 15중량%의 접착 촉진제가 필름-형성 수지 첨가를 위해 선택된다.

[0270] 컬 방지 층의 두께는 전형적으로 약 3 μ m 내지 약 35 μ m, 예를 들면, 약 10 μ m 내지 약 20 μ m, 또는 약 14 μ m이다.

[0271] 컬 방지 피막(anti-curl coating)은 필름-형성 수지와 접착 촉진제를 용매, 예를 들면, 메틸렌 클로라이드에 용해시켜 제조된 용액으로서 도포할 수 있다. 상기 용액을, 예를 들면, 웹 코팅 또는 당업계에 공지된 기타의 방법으로 광수용체 장치의 지지 기관의 후면(rear surface)(이미징 층의 반대면)에 도포할 수 있다. 오버코트 층 및 컬 방지 층의 피복은, 전하 수송 층, 전하 발생 층, 접착 층, 차단 층, 접지면 및 기관을 포함하는 다층 광수용체에 웹 코팅시킴으로써 동시에 달성할 수 있다. 이어서, 습윤 필름 피막을 건조시켜 컬 방지 층(1)을 생성한다.

[0272] 지지 기관

[0273] 위에 나타난 바와 같이, 광수용체는 먼저 기관(2), 즉 지지체를 제공함으로써 제조된다. 기관은 불투명하거나 실질적으로 투명할 수 있으며, 미국 특허 제4,457,994호; 제4,871,634호; 제5,702,854호; 제5,976,744호; 및 제7,384,717호에 기재된 것과 같이 소정의 요구되는 기계적 특성을 갖는 추가의 적합한 물질(들)을 포함할 수 있으며, 상기 문헌들의 기재내용은 전문이 본 명세서에 참고로 인용되어 있다.

[0274] 기관은 전기 비전도성 물질의 층 또는 전기 전도성 물질의 층, 예를 들면, 무기 또는 유기 조성물을 포함할 수 있다. 비-전도성 물질이 사용되는 경우, 이러한 비-전도성 물질 위에 전기 전도성 접지면을 제공하는 것이 필요할 수 있다. 전도성 물질이 기관으로서 사용되는 경우, 별도의 접지면 층이 필요하지 않을 수 있다.

[0275] 기관은 가요성이거나 강성일 수 있으며, 예를 들면, 시트, 스크롤, 무한 가요성 벨트(endless flexible belt), 웹, 실린더 등과 같은 다수의 상이한 형태를 가질 수 있다. 광수용체는 강성의 불투명한 전도성 기관, 예를 들

면, 알루미늄 드럼 상에 피복시킬 수 있다.

[0276] 예를 들면, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리우레탄 등을 포함한 각종 수지가 전기 비전도성 물질로서 사용될 수 있다. 이러한 기판은 MYLAR™(제조원: E.I. duPont de Nemours & Co.), MELINEX™(제조원: ICI Americas Inc.) 또는 HOSTAPHAN™(제조원: American Hoechst Corporation)으로서 공지된 시판중인 이축 배향된 폴리에스테르를 포함할 수 있다. 기판을 구성할 수 있는 다른 물질은 중합체성 물질, 예를 들면, TEDLAR™(제조원: E.I. duPont de Nemours & Co.)로서 이용 가능한 폴리비닐 플루오라이드, MARLEX™(제조원: Phillips Petroleum Company)로서 이용 가능한 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌, RYTON™(제조원: Phillips Petroleum Company)으로서 이용 가능한 폴리페닐렌 설파이드, 및 KAPTON™(제조원: E.I. duPont de Nemours & Co.)으로서 이용 가능한 폴리아미드를 포함한다. 광수용체는 또한, 상기한 바와 같이 전도성 접지면이 이의 표면에 이미 피복되어 있는 한, 절연성 플라스틱 드럼 상에 피복될 수 있다. 이러한 기판은 이음매가 있거나 이음매가 없을 수 있다.

[0277] 전도성 기판이 사용되는 경우, 적합한 전도성 물질이 사용될 수 있다. 예를 들면, 전도성 물질은 금속 플레이크, 분말 또는 섬유, 예를 들면, 금속 산화물, 황화물, 규화물, 4급 암모늄 염 조성물을 포함하는 결합제 수지 중의, 알루미늄, 티탄, 니켈, 크롬, 황동, 금, 스테인리스 강, 카본 블랙, 흑연 등; 전도성 중합체, 예를 들면, 폴리아세틸렌 또는 이의 열분해 및 분자 도핑된 생성물, 전하 전송 착물(charge transfer complex) 및 폴리페닐 실란, 및 폴리페닐 실란으로부터의 분자 도핑된 생성물을 포함하지만 이에 제한되지 않을 수 있다. 전도성 플라스틱 드럼 뿐만 아니라 알루미늄과 같은 물질로부터 제조된 전도성 금속 드럼이 사용될 수 있다.

[0278] 기판의 두께는 요구되는 기계적 성능 및 경제적 상황을 포함한 다수의 인자에 따라 좌우된다. 기판의 두께는, 작은 직경의 롤러, 예를 들면, 19mm 직경의 롤러 주위에서 순환하는 경우, 최적의 가요성 및 최소 유도된 표면 굴곡 응력을 위해, 전형적으로 약 65 μ m 내지 약 150 μ m, 예를 들면, 약 75 μ m 내지 약 125 μ m이다. 가요성 벨트용 기판은, 최종 광전도 장치에 불리한 영향이 없는 한, 예를 들면, 200 μ m 이상의 상당한 두께이거나, 예를 들면, 50 μ m 미만의 최소 두께일 수 있다. 드럼이 사용되는 경우, 두께는 필요한 강성을 제공하기에 충분해야 한다. 이것은 통상적으로 약 1 내지 6mm이다.

[0279] 층이 도포되는 기판의 표면은, 이러한 층의 보다 큰 접촉성을 촉진시키기 위해 세정할 수 있다. 세정은, 예를 들면, 기판 층의 표면을 플라즈마 방전, 이온 충격(ion bombardment) 등에 노출시킴으로써 수행할 수 있다. 용매 세정과 같은 다른 방법이 또한 사용될 수 있다.

[0280] 금속 층을 형성하는데 사용되는 기술과 무관하게, 공기에 노출시 대부분의 금속의 외부면에 박층의 금속 산화물이 일반적으로 형성된다. 따라서, 금속 층 위에 있는 외부 층이 "연속(contiguous)" 층임을 특징으로 하는 경우, 이러한 위에 놓인 연속 층은 산화 가능한 금속 층의 외부면에 형성된 금속 산화물 박층과 사실상 접촉할 수 있는 것으로 의도된다.

[0281] 전기 전도성 접지면

[0282] 위에 명시한 바와 같이, 여러 양태들에서, 제조된 광수용체는 전기 전도성이거나 전기 비전도성인 기판을 포함한다. 비전도성 기판이 사용되는 경우, 전기 전도성 접지면(3)이 사용되어야 하며, 접지면이 전도성 층으로서 작용한다. 전도성 기판이 사용되는 경우, 상기 기판이 전도성 층으로서 작용할 수 있지만 전도성 접지면이 또한 제공될 수 있다.

[0283] 전기 전도성 접지면이 사용되는 경우, 이것은 기판 위에 배치된다. 전기 전도성 접지면에 적합한 물질은, 예를 들면, 알루미늄, 지르코늄, 니오븀, 탄탈, 바나듐, 하프늄, 티탄, 니켈, 스테인리스 강, 크롬, 텅스텐, 몰리브덴, 구리 등과 이들의 혼합물 및 합금을 포함한다. 여러 양태들에서, 알루미늄, 티탄 및 지르코늄이 사용될 수 있다.

[0284] 접지면은 공지된 피복 기술, 예를 들면, 용액 피복, 증착 및 스퍼터링에 의해 도포할 수 있다. 전기 전도성 접지면을 도포하는 방법은 진공 증착이다. 기타의 적합한 방법이 또한 사용될 수 있다.

[0285] 여러 양태들에서, 접지면의 두께는 전기광전도성 부재(member)에 대해 요구되는 광학 투과율 및 가요성에 따라 실질적으로 광범위한 범위에 걸쳐 변할 수 있다. 예를 들면, 가요성 광응답성 이미징 장치(photoresponsive imaging device)의 경우, 전도성 층의 두께는 약 20Å 내지 약 750Å일 수 있고; 예를 들면, 전기전도성, 가요성 및 광 투과율의 최적 조합을 위해서는 약 50Å 내지 약 200Å일 수 있다. 그러나, 접지면은, 경우에 따라,

불투명할 수 있다.

[0286] 전하 차단 층

[0287] 전기 전도성 접지면 층의 침착 후, 전하 차단 층(4)을 이에 도포할 수 있다. 양으로 하전된 광수용체를 위한 전자 차단 층은 광수용체의 이미징 표면으로부터 정공이 전도성 층으로 이동하도록 할 수 있다. 음으로 하전된 광수용체의 경우, 전도성 층으로부터 맞은편의 광전도성 층으로의 정공 주입을 방지하는 장벽(barrier)을 형성할 수 있는 적합한 정공 차단 층이 사용될 수 있다.

[0288] 차단 층이 사용되는 경우, 이것은 전기전도성 층 위에 배치될 수 있다. 다수의 상이한 타입의 층과 관련하여 본 명세서에서 사용되는 용어 "위에(over)"는 층들이 연속되어 있는 경우에 제한되지 않는 것으로 이해해야 한다. 오히려, 용어 "위에"는, 예를 들면, 층들의 상대적 배치를 나타내며, 불특정 중간층의 삽입을 포함한다.

[0289] 차단 층(4)은 미국 특허 제4,338,387호; 제4,286,033호; 및 제4,291,110호에 기재된 바와 같이, 중합체, 예를 들면, 폴리비닐 부티랄, 에폭시 수지, 폴리에스테르, 폴리실록산, 폴리아미드, 폴리우레탄 등; 질소-함유 실록산 또는 질소-함유 티탄 화합물, 예를 들면, 트리메톡시실릴 프로필 에틸렌 디아민, N-베타(아미노에틸) 감마-아미노프로필 트리메톡시 실란, 이소프로필 4-아미노벤젠 설포닐 티타네이트, 디(도데실벤젠 설포닐) 티타네이트, 이소프로필 디(4-아미노벤조일)이소스테아로일 티타네이트, 이소프로필 트리(N-에틸 아미노) 티타네이트, 이소프로필 트리안트라닐 티타네이트, 이소프로필 트리(N,N-디메틸-에틸 아미노) 티타네이트, 티탄-4-아미노 벤젠 설포네이트 옥시아세테이트, 티탄 4-아미노벤조에이트 이소스테아레이트 옥시아세테이트, 감마-아미노부틸 메틸 디메톡시 실란, 감마-아미노프로필 메틸 디메톡시 실란 및 감마-아미노프로필 트리메톡시 실란을 포함할 수 있으며, 상기 문헌들의 기재내용은 전문이 본 명세서에 참고로 인용되어 있다.

[0290] 차단 층은 연속적일 수 있으며, 예를 들면, 약 0.01 내지 약 10 μ m, 예를 들면, 약 0.05 내지 약 5 μ m의 두께를 가질 수 있다.

[0291] 차단 층(4)은 임의의 적합한 기술, 예를 들면, 분무, 침지 피복, 드로우 바 코팅(draw bar coating), 그라비아 피복, 실크 스크리닝, 에어 나이프 피복, 역상 롤 피복, 진공 증착, 화학 처리 등에 의해 도포할 수 있다. 박 층 수득시의 편의를 위해, 차단 층을 묽은 용액의 형태로 도포할 수 있으며, 용매는 피막의 침착 후에 통상의 기술, 예를 들면, 진공, 가열 등에 의해 제거한다. 일반적으로, 약 0.5:100 내지 약 30:100, 예를 들면, 약 5:100 내지 약 20:100의 차단 층 물질과 용매의 중량비가 분무 및 침지 피복에 충분하다.

[0292] 본 발명은 추가로 전자사진 광수용체를 형성하는 방법을 제공하며, 여기서, 전하 차단 층은 결정립 형상의 입자, 니들 형상의 입자, 결합체 수지 및 유기 용매로 이루어진 피복 용액을 사용하여 형성된다.

[0293] 유기 용매는 C₁₋₃ 저급 알코올의 공비 혼합물과, 디클로로메탄, 클로로포름, 1,2-디클로로에탄, 1,2-디클로로프로판, 톨루엔 및 테트라하이드로푸란으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 또 다른 유기 용매와의 혼합물일 수 있다. 상기한 공비 혼합물은 액체 상의 조성과 증기 상의 조성이 특정 압력에서 서로 일치하여 일정한 비점을 갖는 혼합물을 제공하는 혼합물 용액이다. 예를 들면, 메탄올 35중량부와 1,2-디클로로에탄 65중량부로 이루어진 혼합물은 공비 용액이다. 공비 조성물의 존재는 균일한 증발을 초래하며, 이에 의해, 피복 결함 없이 전하 차단 피복 용액의 저장 안정성을 개선시키면서 균일한 전하 차단 층을 형성한다.

[0294] 차단 층에 함유된 결합체 수지는 단일 수지 층으로서 형성된 차단 층과 동일한 물질로 형성될 수 있다. 이들 중에서, 폴리아미드 수지가 사용될 수 있는데, 이것은 (i) 폴리아미드 수지는 차단 층 상에 이미징 층을 형성하는데 사용되는 용액에 용해되거나 팽윤되지 않고, (ii) 폴리아미드 수지는 전도성 지지체에 대한 탁월한 접착성 뿐만 아니라 가요성을 갖는 것과 같이 결합체 수지에 요구되는 다양한 조건을 만족시키기 때문이다. 폴리아미드 수지에서, 알코올 가용성 나일론 수지, 예를 들면, 6-나일론, 6,6-나일론, 610-나일론, 11-나일론, 12-나일론 등과 중합된 공중합체 나일론; 및 N-알콕시 메틸 변성 나일론 및 N-알콕시 에틸 변성 나일론과 같은 화학적으로 변성된 나일론이 사용될 수 있다. 사용될 수 있는 또 다른 타입의 결합체 수지는 페놀성 수지 또는 폴리비닐 부티랄 수지이다.

[0295] 전하 차단 층은, 결합체 수지, 결정립 형상의 입자 및 니들 형상의 입자를 용매에 분산시켜 차단 층을 위한 피복 용액을 형성하고; 전도성 지지체를 피복 용액으로 피복시키고 이를 건조시킴으로써 형성된다. 용매는, 용매 중의 분산을 개선시키고 피복 용액이 시간 경과에 따라 겔화되는 것을 방지하도록 선택된다. 추가로, 공비 용매는 시간이 지남에 따라 피복 용액의 조성이 변하는 것을 방지하기 위해 사용될 수 있으며, 이에 의해, 피복

용액의 저장 안정성이 개선될 수 있고, 피복 용액이 재생될 수 있다.

[0296] 어구 "n-타입"은, 예를 들면, 주로 전자를 전송하는 물질을 나타낸다. 전형적인 n-타입 재료는 디브로모안탄론, 벤즈이미다졸 페틸렌, 산화아연, 산화티탄, 아조 화합물, 예를 들면, 클로로디안 블루 및 비스아조 안료, 치환된 2,4-디브로모트리아진, 다핵 방향족 퀴논, 아연 설파이드 등을 포함한다.

[0297] 어구 "p-타입"은, 예를 들면, 정공을 수송하는 물질을 나타낸다. 전형적인 p-타입 유기 안료는, 예를 들면, 금속-비함유 프탈로시아닌, 티타닐 프탈로시아닌, 갈륨 프탈로시아닌, 하이드록시 갈륨 프탈로시아닌, 클로로갈륨 프탈로시아닌, 구리 프탈로시아닌 등을 포함한다.

[0298] 접착 층

[0299] 접착성을 촉진시키기 위해 차단 층과 전하 발생 층 사이에, 경우에 따라, 중간 층(5)이 제공될 수 있다. 그러나, 여러 양태들에서, 침지 피복된 알루미늄 드럼이 접착 층 없이 사용될 수 있다.

[0300] 추가로, 인접 층들의 접착을 확실히 하기 위해, 필요에 따라, 광수용체에서의 층들 사이에 접착 층이 제공될 수 있다. 대안적으로 또는 추가로, 접착 물질을 접착시키고자 하는 각각의 층 중의 하나 또는 둘 다에 혼입할 수 있다. 이러한 임의의 접착 층은 약 $0.001\mu\text{m}$ 내지 약 $0.2\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있다. 이러한 접착 층은, 예를 들면, 접착 물질을 적합한 용매에 용해시키고, 수동, 분무, 침지 피복, 드로우 바 코팅, 그라비아 피복, 실크 스크리닝, 에어 나이프 피복, 진공 증착, 화학 처리, 롤 피복, 와이어 권취 로드 코팅(wire wound rod coating) 등에 의해 도포하고, 건조시켜 용매를 제거함으로써 도포할 수 있다. 적합한 접착제는, 예를 들면, 필름-형성 중합체, 예를 들면, 폴리에스테르, dupont 49,000(제조원: E.I. duPont de Nemours & Co.), Vitel PE-100(제조원: Goodyear Tire and Rubber Co.), 폴리비닐 부티랄, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리메틸 메타크릴레이트 등을 포함한다. 접착 층은 M_n 이 약 50,000 내지 약 100,000, 예를 들면, 약 70,000이고, M_w 이 약 35,000인 폴리에스테르로 이루어질 수 있다.

[0301] 이미징 층(들)

[0302] 이미징 층은 전하 발생 물질, 전하 수송 물질, 또는 전하 발생 물질과 전하 수송 물질 둘 다를 함유하는 층 또는 층들을 나타낸다.

[0303] n-타입 또는 p-타입 전하 발생 물질이 본 발명의 광수용체에 사용될 수 있다.

[0304] 전하 발생 물질과 전하 수송 물질이 상이한 층, 예를 들면, 전하 발생 층 및 전하 수송 층에 있는 경우, 전하 수송 층은 SOF를 포함할 수 있다. 추가로, 전하 발생 물질과 전하 수송 물질이 동일한 층에 있는 경우, 이들 층은 SOF를 포함할 수 있다.

[0305] 전하 발생 층

[0306] 예시적인 유기 광전도성 전하 발생 물질은 아조 안료, 예를 들면, 수단 레드(Sudan Red), 디안 블루(Dian Blue), 야누스 그린(Janus Green) B 등; 퀴논 안료, 예를 들면, 알골 옐로우(Algol Yellow), 피렌 퀴논(Pyrene Quinone), 인단트렌 브릴리언트 바이올렛(Indanthrene Brilliant Violet) RRP 등; 퀴노시아닌 안료; 페틸렌 안료, 예를 들면, 벤즈이미다졸 페틸렌; 인디고 안료, 예를 들면, 인디고, 티오인디고 등; 비스벤조이미다졸 안료, 예를 들면, 인도파스트 오렌지(Indofast Orange) 등; 프탈로시아닌 안료, 예를 들면, 구리 프탈로시아닌, 알루미늄노클로로-프탈로시아닌, 하이드록시갈륨 프탈로시아닌, 클로로갈륨 프탈로시아닌, 티타닐 프탈로시아닌 등; 퀴나크리돈 안료; 또는 아줄렌 화합물을 포함한다. 적합한 무기 광전도성 전하 발생 물질은, 예를 들면, 카덤 설파이드, 카드뮴 셀레나이드, 카드뮴 셀레나이드, 결정형 및 무정형 셀레늄, 산화납 및 기타의 칼코게나이드를 포함한다. 여러 양태들에서, 셀레늄의 합금이 사용될 수 있으며, 예를 들면, 셀레늄-비스소, 셀레늄-텔루륨-비스소 및 셀레늄-텔루륨을 포함한다.

[0307] 임의의 적합한 불활성 수지 결합제 물질이 전하 발생 층에 사용될 수 있다. 전형적인 유기 수지성 결합제는 폴리카보네이트, 아크릴레이트 중합체, 메타크릴레이트 중합체, 비닐 중합체, 셀룰로즈 중합체, 폴리에스테르, 폴리실록산, 폴리아미드, 폴리우레탄, 에폭사이드, 폴리비닐아세탈 등을 포함한다.

- [0308] 피복 조성물로서 유용한 분산액을 제조하기 위해, 용매가 전하 발생 물질에 사용된다. 용매는, 예를 들면, 사이클로헥사논, 메틸 에틸 케톤, 테트라하이드로푸란, 알킬 아세테이트 및 이들의 혼합물일 수 있다. 알킬 아세테이트(예를 들면, 부틸 아세테이트 및 아밀 아세테이트)는 알킬 그룹에 3개 내지 5개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 조성물 중의 용매의 양은, 조성물의 중량을 기준으로 하여, 예를 들면, 약 70% 내지 약 98중량%에 이른다.
- [0309] 조성물 중의 전하 발생 물질의 양은, 용매를 포함한 조성물의 중량을 기준으로 하여, 예를 들면, 약 0.5 내지 약 30중량%에 이른다. 건조된 광전도성 피막에 분산된 광전도성 입자(즉, 전하 발생 물질)의 양은 선택된 특정 광전도성 안료 입자에 따라 어느 정도 변한다. 예를 들면, 티타닐 프탈로시아닌 및 금속-비함유 프탈로시아닌과 같은 프탈로시아닌 유기 안료가 사용되는 경우, 건조된 광전도성 피막이, 건조된 광전도성 피막의 총 중량을 기준으로 하여, 모든 프탈로시아닌 안료를 약 30중량% 내지 약 90중량% 포함할 때 만족스러운 결과가 달성된다. 광전도성 특징은 피복된 cm^2 당 안료의 상대량에 의해 영향을 받기 때문에, 건조된 광전도성 피복 층이 더 두꺼우면 더 낮은 안료 부하량이 사용될 수 있다. 반대로, 건조된 광전도성 층이 더 얇은 경우에는 보다 높은 안료 부하량이 바람직하다.
- [0310] 일반적으로, 광전도성 피막이 침지 피복에 의해 도포되는 경우에는 약 $0.6\mu\text{m}$ 미만의 평균 광전도성 입자 크기에서 만족스러운 결과가 달성된다. 평균 광전도성 입자 크기는 약 $0.4\mu\text{m}$ 미만일 수 있다. 여러 양태들에서, 광전도성 입자 크기는 또한 당해 입자가 분산되는 건조된 광전도성 피막의 두께보다 작다.
- [0311] 전하 발생 층에서, 결합제에 대한 전하 발생 물질("CGM")의 중량비는 30(CGM):70(결합제) 내지 70(CGM):30(결합제)에 이른다.
- [0312] 전하 발생 층(본 명세서에서는 광전도성 층이라고도 함) 및 전하 수송 층을 포함하는 다층 광수용체의 경우, 약 $0.1\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$ 의 건조된 광전도성 층 피복 두께에서 만족스러운 결과가 달성될 수 있다. 여러 양태들에서, 광전도성 층 두께는 약 $0.2\mu\text{m}$ 내지 약 $4\mu\text{m}$ 이다. 그러나, 이러한 두께는 또한 안료 부하량에 따라 좌우된다. 따라서, 보다 높은 안료 부하량은 보다 얇은 광전도성 피막의 사용을 가능케 한다. 본 발명의 목적이 달성되는 한, 이러한 범위를 벗어나는 두께가 선택될 수 있다.
- [0313] 임의의 적합한 기술을 사용하여, 광전도성 입자를 피복 조성물의 결합제 및 용매에 분산시킬 수 있다. 전형적인 분산 기술은, 예를 들면, 볼 밀링, 롤 밀링, 수직 어트리터(vertical attritor)에서의 밀링, 샌드 밀링 등을 포함한다. 볼 롤 밀(ball roll mill)을 사용한 전형적인 밀링 시간은 약 4일 내지 약 6일이다.
- [0314] 전하 수송 물질은, 광여기된 정공의 주입을 지지하고 광전도성 물질로부터 전자를 수송하며 이러한 정공 또는 전자가 유기 층을 통해 수송되도록 하여 표면 전하를 선택적으로 확산시킬 수 있는 유기 중합체, 비-중합체성 물질 또는 SOF를 포함한다.
- [0315] 유기 중합체 전하 수송 층
- [0316] 예시적인 전하 수송 물질은, 예를 들면, 주쇄 또는 측쇄에 폴리아이클릭 방향족 환을 갖는 화합물, 예를 들면, 안트라센, 피렌, 페난트렌, 코로넨 등, 또는 질소-함유 헤테로 환을 갖는 화합물, 예를 들면, 인돌, 카바졸, 옥사졸, 이소옥사졸, 티아졸, 이미다졸, 피라졸, 옥사디아졸, 피라졸린, 티아디아졸, 트리아졸 및 하이드라존 화합물로부터 선택된 양성 정공 수송 물질을 포함한다. 전형적인 정공 수송 물질은 전자 공여체 물질, 예를 들면, 카바졸; N-에틸 카바졸; N-이소프로필 카바졸; N-페닐 카바졸; 테트라페닐피렌; 1-메틸 피렌; 페릴렌; 크리센; 안트라센; 테트라렌; 2-페닐 나프탈렌; 아조피렌; 1-에틸 피렌; 아세틸 피렌; 2,3-벤조크리센; 2,4-벤조피렌; 1,4-브로모피렌; 폴리(N-비닐카바졸); 폴리(비닐피렌); 폴리(비닐테트라렌); 폴리(비닐테트라센) 및 폴리(비닐페릴렌)를 포함한다. 적합한 전자 수송 물질은 전자 수용체, 예를 들면, 2,4,7-트리니트로-9-플루오레논; 2,4,5,7-테트라니트로-플루오레논; 디니트로안트라센; 디니트로아크리렌; 테트라시아노피렌; 디니트로안트라퀴논; 및 부틸카보닐플루오렌알로노니트릴을 포함한다(전문이 본 명세서에 참고로 인용되어 있는 미국 특허 제 4,921,769호 참조). 또 다른 정공 수송 물질은 전문이 본 명세서에 참고로 인용되어 있는 미국 특허 제 4,265,990호에 기재된 아릴아민, 예를 들면, N,N'-디페닐-N,N'-비스(알킬페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민을 포함하며, 여기서, 알킬은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 헥실 등으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 또 다른 공지된 전하 수송 층 분자가, 예를 들면, 미국 특허 제 4,921,773호 및 제 4,464,450호를 참고로 하여 선택될 수 있으며, 이들의 기재내용은 전문이 본 명세서에 참고로 인용되어 있다.

- [0317] 적합한 불활성 수지 결합제가 전하 수송 층에 사용될 수 있다. 메틸렌 클로라이드에 가용성인 전형적인 불활성 수지 결합제는 폴리카보네이트 수지, 폴리 비닐카바졸, 폴리에스테르, 폴리아릴레이트, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리에테르, 폴리설폰 등을 포함한다. 분자량은 약 20,000 내지 약 1,500,000로 가변적일 수 있다.
- [0318] 전하 수송 층에서, 결합제에 대한 전하 수송 물질("CTM")의 중량비는 30(CTM):70(결합제) 내지 70(CTM):30(결합제)에 이른다.
- [0319] 적합한 기술을 사용하여, 전하 수송 층과 전하 발생 층을 기판에 도포할 수 있다. 전형적인 피복 기술은 침지 피복, 롤 피복, 분무 피복, 회전식 분무기(rotary atomizer) 등을 포함한다. 피복 기술은 광범위한 농도의 고체를 사용할 수 있다. 고체 함량은, 분산액의 총 중량을 기준으로 하여, 약 2중량% 내지 30중량%이다. 표현 "고체"는, 예를 들면, 전하 수송 피복 분산액의 전하 수송 입자 및 결합제 성분을 나타낸다. 이러한 고체 농도는 침지 피복, 롤, 분무 피복 등에서 유용하다. 일반적으로, 보다 진한 피복 분산액이 롤 피복에 사용될 수 있다. 침착된 피막의 건조는 적합한 통상의 기술, 예를 들면, 오븐 건조, 적외선 건조, 공기 건조 등에 의해 수행할 수 있다. 일반적으로, 수송 층의 두께는 약 5 μ m 내지 약 100 μ m이지만, 이러한 범위를 벗어나는 두께가 또한 사용될 수 있다. 일반적으로, 전하 발생 층에 대한 전하 수송 층의 두께의 비는, 예를 들면, 약 2:1 내지 200:1로 유지되며, 몇몇 경우에는 약 400:1 정도로 클 수 있다.
- [0320] SOF 전하 수송 층
- [0321] 예시적인 전하 수송 SOF는, 예를 들면, 폴리사이클릭 방향족 환을 갖는 화합물, 예를 들면, 안트라센, 피렌, 페난트렌, 코로넨 등, 또는 질소-함유 헤테로 환을 갖는 화합물, 예를 들면, 인돌, 카바졸, 옥사졸, 이소옥사졸, 티아졸, 이미다졸, 피라졸, 옥사디아졸, 피라졸린, 티아디아졸, 트리아졸 및 하이드라존 화합물을 함유하는 세그먼트를 갖는 화합물로부터 선택된 양성 정공 수송 물질을 포함한다. 전형적인 정공 수송 SOF 세그먼트는 전자 공여체 물질, 예를 들면, 카바졸; N-에틸 카바졸; N-이소프로필 카바졸; N-페닐 카바졸; 테트라페닐피렌; 1-메틸 피렌; 페틸렌; 크리센; 안트라센; 테트라펜; 2-페닐 나프탈렌; 아조피렌; 1-에틸 피렌; 아세틸 피렌; 2,3-벤조크리센; 2,4-벤조피렌; 1,4-브로모피렌을 포함한다. 적합한 전자 수송 SOF 세그먼트는 전자 수용체, 예를 들면, 2,4,7-트리니트로-9-플루오레논; 2,4,5,7-테트라니트로-플루오레논; 디니트로안트라센; 디니트로아크리렌; 테트라시아노피렌; 디니트로안트라퀴논; 및 부틸카보닐플루오렌말로노이트릴을 포함한다(미국 특허 제4,921,769호 참조). 또 다른 정공 SOF 세그먼트는 미국 특허 제4,265,990호에 기재된 아릴아민, 예를 들면, N,N'-디페닐-N,N'-비스(알킬페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민을 포함하며, 여기서, 알킬은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 헥실 등으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 또 다른 공지된 전하 수송 SOF 세그먼트가, 예를 들면, 미국 특허 제4,921,773호 및 제4,464,450호를 참고로 하여 선택될 수 있다.
- [0322] SOF 전하 수송 층은
- [0323] (a) 하나의 세그먼트와 다수의 관능 그룹을 각각 포함하는 전하 수송 경향성을 갖는 다수의 분자 빌딩 블록을 포함하는 액체-함유 반응 혼합물을 제조하는 단계;
- [0324] (b) 상기 반응 혼합물을 습윤 필름으로서 침착시키는 단계; 및
- [0325] (c) 상기 분자 빌딩 블록을 포함하는 습윤 필름의, 공유 유기 골격체로서 배열된 다수의 세그먼트와 다수의 링 커를 포함하는 SOF를 포함하는 건식 필름(여기서, 거시적 수준에서, 상기 공유 유기 골격체는 필름이다)으로의 변화를 촉진시키는 단계에 의해 제조될 수 있다.
- [0326] 반응 혼합물을 습윤 층으로서 침착시키는 것은 적합한 통상의 기술에 의해 달성할 수 있으며, 다수의 도포방법으로 도포할 수 있다. 전형적인 도포방법은, 예를 들면, 수동 피복, 분무 피복, 웹 코팅, 침지 피복 등을 포함한다. SOF 형성 반응 혼합물은 광범위한 분자 빌딩 블록 부하량을 사용할 수 있다. 여러 양태들에서, 부하량은, 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 하여, 약 2중량% 내지 50중량%이다. 용어 "부하량"은, 예를 들면, 전하 수송 SOF 반응 혼합물의 분자 빌딩 블록 성분을 나타낸다. 이러한 부하량은 침지 피복, 롤, 분무 피복 등에서 유용하다. 일반적으로, 보다 진한 피복 분산액이 롤 피복에 사용될 수 있다. 침착된 피막을 건조시키는 것은 적합한 통상의 기술, 예를 들면, 오븐 건조, 적외선 건조, 공기 건조 등에 의해 수행할 수 있다. 일반적으로, 전하 수송 SOF 층의 두께는 약 5 μ m 내지 약 100 μ m, 예를 들면, 약 10 μ m 내지 약 70 μ m, 또는 10 μ m 내지 약 40 μ m이다. 일반적으로, 전하 발생 층에 대한 전하 수송 층의 두께의 비는 약 2:1 내지 200:1로 유지될 수 있으며,

몇몇 경우에는 400:1 정도로 클 수 있다.

[0327] 단층 P/R - 유기 중합체

[0328] 본 명세서에 기재된 물질 및 과정을 사용하여, 결합제, 전하 발생 물질 및 전하 수송 물질을 함유하는 단일 이미징 층 타입 광수용체를 제조할 수 있다. 예를 들면, 단일 이미징 층을 위한 분산액 중의 고체 함량은, 분산액의 중량을 기준으로 하여, 약 2 내지 약 30중량%에 이를 수 있다.

[0329] 이미징 층이 전하 발생 층과 전하 수송 층의 기능을 조합한 단일 층인 경우, 이에 함유된 성분의 예시적인 양은 다음과 같다: 전하 발생 물질(약 5 내지 약 40중량%), 전하 수송 물질(약 20 내지 약 60중량%) 및 결합제(이미징 층의 잔여량).

[0330] 단층 P/R - SOF

[0331] 본 명세서에 기재된 물질 및 과정을 사용하여, 전하 발생 물질 및 전하 수송 SOF를 함유하는 단일 이미징 층 타입 광수용체를 제조할 수 있다. 예를 들면, 단일 이미징 층을 위한 분산액 중의 고체 함량은, 분산액의 중량을 기준으로 하여, 약 2 내지 약 30중량%에 이를 수 있다.

[0332] 이미징 층이 전하 발생 층과 전하 수송 층의 기능을 조합한 단일 층인 경우, 이에 함유된 성분의 예시적인 양은 다음과 같다: 전하 발생 물질(약 2 내지 약 40중량%), 경향성 있는 추가 기능(inclined added functionality)의 전하 수송 분자 빌딩 블록(약 20 내지 약 75 중량%).

[0333] 오버코팅 층

[0334] 본 발명에 따르는 양태는 임의로, 사용되는 경우, 전하 발생 층 위에 또는 전하 수송 층 위에 배치되는 오버코팅 층 또는 층들(8)을 추가로 포함할 수 있다. 이러한 층은 전기절연성이거나 약간 반전도성인 SOF를 포함한다.

[0335] 이러한 보호 오버코팅 층은 전하 수송 세그먼트를 임의로 함유하는 다수의 분자 빌딩 블록을 함유하는 SOF 형성 반응 혼합물을 포함한다.

[0336] 첨가제는 오버코팅 층의 약 0.5 내지 약 40중량% 범위로 오버코팅 층에 존재할 수 있다. 여러 양태들에서, 첨가제는 내마모성을 더욱 개선시키고/시키거나 전하 이완 특성을 제공할 수 있는 유기 및 무기 입자를 포함한다. 여러 양태들에서, 유기 입자는 테플론 분말, 카본 블랙 및 흑연 입자를 포함한다. 여러 양태들에서, 무기 입자는 절연성 및 반전도성 금속 산화물 입자, 예를 들면, 실리카, 산화아연, 산화주석 등을 포함한다. 또 다른 반전도성 첨가제는 전문이 본 명세서에 참고로 인용되어 있는 미국 특허 제5,853,906호에 기재된 바와 같은 산화된 올리고머 염이다. 하나의 양태에서, 올리고머 염은 산화된 N,N,N',N'-테트라-p-톨릴-4,4'-비페닐디아민 염이다.

[0337] SOF 오버코팅 층은

[0338] (a) 하나의 세그먼트와 다수의 관능 그룹을 각각 포함하는 전하 수송 경향성을 갖는 다수의 분자 빌딩 블록을 포함하는 액체-함유 반응 혼합물을 제조하는 단계;

[0339] (b) 상기 반응 혼합물을 습윤 필름으로서 침착시키는 단계; 및

[0340] (c) 상기 분자 빌딩 블록을 포함하는 상기 습윤 필름의, 공유 유기 골격체로서 배열된 다수의 세그먼트와 다수의 링커를 포함하는 SOF를 포함하는 건식 필름(여기서, 거시적 수준에서, 상기 공유 유기 골격체는 필름이다)으로의 변화를 촉진시키는 단계에 의해 제조될 수 있다.

[0341] 반응 혼합물을 습윤 층으로서 침착시키는 것은 적합한 통상의 기술에 의해 달성할 수 있으며, 다수의 도포방법으로 도포할 수 있다. 전형적인 도포방법은, 예를 들면, 수동 피복, 분무 피복, 웹 코팅, 침지 피복 등을 포함한다. 습윤 필름의 건식 SOF로의 변화를 촉진시키는 것은 적합한 통상의 기술, 예를 들면, 오븐 건조, 적외선 건조, 공기 건조 등에 의해 수행할 수 있다.

[0342] 약 2 μ m 내지 약 15 μ m, 예를 들면, 약 3 μ m 내지 약 8 μ m의 오버코팅 층이, 내스크래치성 및 내마모성을 제공하는

것 이외에, 전하 수송 분자 누출, 결정화 및 전하 수송 층 균열을 방지하는데 있어서 효과적이다.

[0343]

접지 스트립

[0344]

접지 스트립(9)은 필름-형성 결합제 및 전기 전도성 입자를 포함할 수 있다. 셀룰로스를 사용하여 전도성 입자를 분산시킬 수 있다. 적합한 전기 전도성 입자가 전기 전도성 접지 스트립 층(8)에 사용될 수 있다. 접지 스트립(8)은, 예를 들면, 전문이 본 명세서에 참고로 인용되어 있는 미국 특허 제4,664,995호에 열거된 것들을 포함하는 물질을 포함할 수 있다. 전형적인 전기 전도성 입자는, 예를 들면, 카본 블랙, 흑연, 구리, 은, 금, 니켈, 탄탈, 크롬, 지르코늄, 바나듐, 니오븀, 산화인듐주석 등을 포함한다.

[0345]

전기 전도성 입자는 적합한 형태를 가질 수 있다. 전형적인 형태는 부정형(irregular), 과립형, 구형, 타원형, 입방형, 플레이크, 필라멘트 등을 포함한다. 여러 양태들에서, 과도하게 부정형인 외부면을 갖는 전기 전도성 접지 스트립 층을 피하기 위해, 전기 전도성 입자는 전기 전도성 접지 스트립 층의 두께보다 작은 입자 크기를 가져야 한다. 약 $10\mu\text{m}$ 미만의 평균 입자 크기가 일반적으로, 건조된 접지 스트립 층의 외부면에 전기 전도성 입자가 과도하게 돌출되는 것을 피하고 건조된 접지 스트립 층의 매트릭스를 통해 입자가 비교적 균일하게 분산되도록 보장한다. 접지 스트립에 사용되는 전도성 입자의 농도는 사용되는 특정 전도성 물질의 전도율과 같은 인자에 따라 좌우된다.

[0346]

여러 양태들에서, 접지 스트립 층은 약 $7\mu\text{m}$ 내지 약 $42\mu\text{m}$, 예를 들면, 약 $14\mu\text{m}$ 내지 약 $27\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있다.

[0347]

용도 B: 박막 트랜지스터에서의 SOF

[0348]

도 4는 기관(36), 게이트 전극(38), 소스 전극(40) 및 드레인 전극(42), 절연 층(34) 및 유기 반도체 층(32)으로 이루어진 박막 트랜지스터(TFT) 구성(configuration)(30)을 개략적으로 도시하고 있다.

[0349]

기관은, 예를 들면, 실리콘 웨이퍼, 유리 플레이트, 금속 시트, 플라스틱 필름 또는 시트로 이루어질 수 있다. 구조적으로 가요성인 장치의 경우, 플라스틱 기관, 예를 들면, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리이미드 시트 등이 사용될 수 있다. 기관의 두께는 $10\mu\text{m}$ 내지 10mm 이상일 수 있으며, 예시적인 두께는 특히 가요성 플라스틱 기관의 경우 약 $50\mu\text{m}$ 내지 약 2mm 이고, 유리 또는 실리콘과 같은 강성 기관의 경우에는 약 0.4 내지 약 10mm 이다.

[0350]

게이트 전극, 소스 전극 및 드레인 전극의 구성이 이하에서 논의된다. 게이트 전극은 얇은 금속 필름, 전도성 중합체 필름, 전도성 잉크 또는 페이스트로부터 제조된 전도성 필름 또는 기관 자체, 예를 들면, 고농도로 도핑된 실리콘일 수 있다. 게이트 전극 물질의 예는, 예를 들면, 알루미늄, 은, 금, 크롬, 산화인듐주석, 전도성 중합체, 예를 들면, 폴리스티렌 설포네이트-도핑된 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PSS-PEDOT), 카본 블랙/흑연 또는 중합체 결합제 중의 콜로이드성 은 분산액으로 이루어진 전도성 잉크/페이스트, 예를 들면, ELECTROD AG™ (제조사: Aclieson Colloids Company)를 포함한다. 게이트 전극 층은, 금속 또는 전도성 금속 산화물을 진공 증발, 스퍼터링하고, 스핀 코팅, 캐스팅 또는 인쇄에 의해 전도성 중합체 용액 또는 전도성 잉크로부터 피복시켜 제조할 수 있다. 게이트 전극 층의 두께는, 예를 들면, 금속 필름의 경우 약 10 내지 약 200nm 에 이르고, 중합체 전도체의 경우 약 1 내지 약 $10\mu\text{m}$ 에 이른다. 소스 전극 및 드레인 전극 층은 반도체 층에 대해 낮은 저항 옴 접촉(resistance ohmic contact)을 제공하는 물질로부터 제조할 수 있다. 소스 전극 및 드레인 전극으로 사용하기에 적합한 전형적인 물질은 은, 금, 니켈, 알루미늄, 백금, 전도성 중합체 및 전도성 잉크와 같은 게이트 전극 물질을 포함한다. 소스 전극 및 드레인 전극의 전형적인 두께는, 예를 들면, 약 40nm 내지 약 $1\mu\text{m}$, 예를 들면, 약 100 내지 약 400nm 이다.

[0351]

절연 층은 일반적으로 무기 물질 필름 또는 유기 중합체 필름일 수 있다. 절연 층으로서 적합한 무기 물질은, 예를 들면, 산화규소, 질화규소, 산화알루미늄, 티탄산바륨, 바륨 지르코늄 티타네이트 등을 포함하며; 절연 층을 위한 유기 중합체의 예는 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리(비닐 페놀), 폴리이미드, 폴리스티렌, 폴리(메타크릴레이트), 폴리(아크릴레이트), 에폭시 수지, 액체 유리 등을 포함한다. 절연 층의 두께는, 사용되는 유전 물질의 유전 상수에 따라, 예를 들면, 약 10nm 내지 약 500nm 이다. 절연 층의 예시적인 두께는 약 100nm 내지 약 500nm , 예를 들면, 약 200nm 내지 약 400nm 이다. 절연 층은, 예를 들면, 약 10^{-12} S/cm 미만의 전도율을 가질 수 있다.

- [0352] 예를 들면, 절연 층과 소스/드레인 전극 사이에 및 이들에 접촉하여 반도체 층이 위치하며, 여기서, 반도체 층의 두께는 일반적으로, 예를 들면, 약 10nm 내지 약 1 μ m, 또는 약 40 내지 약 100nm이다. 반도체 층은 반도체 추가 기능을 갖는 SOF를 포함할 수 있다. 반도체 추가 기능을 갖는 SOF를 제조하는 방법은 다음과 같다:
- [0353] (a) 반도체 경향성을 갖는 하나의 세그먼트와 다수의 관능 그룹을 각각 포함하는 다수의 분자 빌딩 블록을 포함하는 액체-함유 반응 혼합물을 제조하는 단계;
- [0354] (b) 상기 반응 혼합물을 습윤 필름으로서 침착시키는 단계; 및
- [0355] (c) 상기 분자 빌딩 블록을 포함하는 상기 습윤 필름의, 공유 유기 골격체로서 배열된 다수의 세그먼트와 다수의 링커를 포함하는 SOF를 포함하는 건식 필름(여기서, 거시적 수준에서, 상기 공유 유기 골격체는 멀티-세그먼트 두께의 필름이다)으로의 변화를 촉진시키는 단계.
- [0356] 절연 층, 게이트 전극, 반도체 층, 소스 전극, 및 드레인 전극은 임의의 순서로 형성되며, 특히 양태에서, 게이트 전극과 반도체 층이 둘 다 절연 층과 접촉하고, 소스 전극과 드레인 전극이 둘 다 반도체 층과 접촉한다. 어구 "임의의 순서로"는 순차적 형성 및 동시 형성을 포함한다. 예를 들면, 소스 전극과 드레인 전극은 동시에 또는 순차적으로 형성될 수 있다. 박막 트랜지스터의 조성, 제조 및 조작에 대해 바오 등(Bao et al.)의 미국 특허 제6,107,117호에 기재되어 있으며, 이의 기재내용은 전체가 본 명세서에 참고로 인용되어 있다.

[0357] 실시예

- [0358] SOF를 제조하는데 사용되는 방법의 다수의 예가 본 명세서에 기재되어 있으며, 이것은 사용될 수 있는 상이한 조성물, 조건, 기술의 예시이다. 이러한 활동과 관련된 공칭 작업(nominal action)은 각각의 실시예 내에서 동일하다. 작업의 순서 및 횟수는 조작 파라미터, 예를 들면, 온도, 시간, 피복방법 등과 같은 조작 파라미터와 함께 하기 실시예에 의해 제한되지 않는다. 모든 비율은 달리 나타내지 않는 한 중량 기준이다. 용어 "rt"는, 예를 들면, 약 20°C 내지 약 25°C의 온도를 나타낸다. 기계적 측정치는 당업계의 표준 방법을 사용하여 TA Instruments DMA Q800 동적 기계 분석기에서 측정하였다. 시차 주사 열량 분석은 당업계의 표준 방법을 사용하여 TA Instruments DSC 2910 시차 주사 열량계에서 측정하였다. 열 중량 분석은 당업계의 표준 방법을 사용하여 TA Instruments TGA 2950 열 중량 분석기에서 측정하였다. FT-IR 스펙트럼은 당업계의 표준 방법을 사용하여 Nicolet Magna 550 분광계에서 측정하였다. 1마이크론 미만의 두께 측정은 Dektak 6m 표면형상 측정기(Surface Profiler)에서 측정하였다. 표면 에너지는 당업계의 표준 방법을 사용하여 Fibro DAT 1100(Sweden) 접촉각 기기에서 측정하였다. 별도의 언급이 없는 한, 하기 실시예에서 제조된 SOF는 결함이 없는 SOF 또는 실질적으로 결함이 없는 SOF이었다.
- [0359] Mylar에 피복된 SOF를 실온 수욕에 침지시켜 층분리하였다. 10분 동안 침지시킨 후, SOF 필름이 일반적으로 Mylar 기판으로부터 분리되었다. 이러한 공정은 유리, 운모, 염 등과 같은 높은 표면 에너지(극성)를 갖는 것으로 공지된 기판에 피복된 SOF에서 가장 능률적이다.
- [0360] 아래에 제공된 실시예에서 본 발명의 방법에 의해 제조된 조성물은 다수의 타입의 성분들로 실행할 수 있으며 상기한 바에 따라 및 이하에서 지적인 바와 같이 다수의 상이한 용도를 가질 수 있음이 자명할 것이다.

[0361] 패턴화 SOF 조성물의 양태

- [0362] 본 발명의 양태는, 세그먼트의 미시적 배열이 패턴화되어 있는 SOF를 달성하는 것이다. 용어 "패턴화(patterning)"는, 예를 들면, 세그먼트들이 함께 연결되어 있는 순서를 나타낸다. 따라서, 패턴화된 SOF는, 예를 들면, 세그먼트 A가 단지 세그먼트 B에만 연결되고, 반대로, 세그먼트 B가 단지 세그먼트 A에만 연결되어 있는 조성물을 포함한다. 게다가, 단지 하나의 세그먼트(세그먼트 A라고 한다)만이 존재하는 시스템이 패턴화된는데, 그 이유는 A가 단지 A와 반응하도록 의도되기 때문이다. 원칙적으로, 패턴화된 SOF는 임의의 갯수의 세그먼트 타입을 사용하여 달성할 수 있다. 세그먼트의 패턴화는, 분자 빌딩 블록 자신의 관능 그룹 반응성이 파트너 분자 빌딩 블록을 컴플리먼트(compliment)하도록 의도되고 분자 빌딩 블록이 자체 반응할 가능성이 최소화된 분자 빌딩 블록을 사용하여 조절할 수 있다. 세그먼트 패턴화에 대한 상기한 방법은 비제한적이다. 패턴화를 조절하기 위한 특정 방법을 고의로 수행하지 않는 경우도 본 명세서에 포함된다.
- [0363] 패턴화된 필름은 SOF 층의 연결 그룹들의 성공적인 형성을 평가할 수 있는 분광 기술을 사용하여 검지할 수 있

다. 이러한 분광법은, 예를 들면, 푸리에 변환 적외선 분광법, 라만 분광법 및 고체상 핵 자기 공명 분광법을 포함한다. 분광 기술에 의해 샘플로부터 데이터를 획득할 때, 빌딩 블록들 상의 관능 그룹들로부터의 시그널의 부재 및 연결 그룹들로부터의 시그널들의 출현은, 빌딩 블록들 간의 반응 및 수반되는 SOF의 패턴화 및 형성을 나타낸다.

[0364] 상이한 패턴화도(degree of patterning)들이 또한 포함된다. SOF의 완전 패턴화(full patterning)는 빌딩 블록 관능 그룹으로부터의 분광분석 시그널의 완전한 부재에 의해 검지될 것이다. SOF 내에 패턴화의 도메인이 존재하는 감소된 패턴화도를 갖는 SOF가 또한 포함된다. 패턴화 도메인을 갖는 SOF는, 분광법으로 측정하는 경우, 패턴화된 도메인의 주변에서 변성되지 않은 채로 있는 빌딩 블록 관능 그룹들로부터의 시그널들을 생성할 것이다.

[0365] 매우 낮은 패턴화도는 빌딩 블록들 간의 비효율적인 반응 및 필름 형성 불능과 관련되는 것으로 인지된다. 따라서, 본 발명의 방법의 성공적인 실시는 SOF 내에서의 빌딩 블록들 간의 상당한 패턴화를 필요로 한다. SOF를 형성하는데 필요한 패턴화도는 가변적이며, 선택된 빌딩 블록 및 목적하는 연결 그룹에 따라 좌우될 수 있다. 요구되는 최소 패턴화도는 본 명세서에 기재된 공정을 사용하여 필름을 형성하는데 필요한 정도이며, 의도된 연결 그룹 약 20% 이상의 형성, 예를 들면, 의도된 연결 그룹 약 40% 이상의 형성, 또는 의도된 연결 그룹 약 50% 이상의 형성으로서 정량할 수 있으며; 본 발명에 의해 구현된 공칭 패턴화도는 의도된 연결 그룹 약 60%의 형성, 예를 들면, 의도된 연결 그룹 약 100%의 형성이다. 연결 그룹의 형성은 본 발명의 양태들에서 앞서 기재한 바와 같이 분광분석에 의해 검지할 수 있다.

[0366] 패턴화 SOF의 제조

[0367] 하기 실험은 패턴화 SOF의 개발을 입증한다. SOF에서 패턴화를 발생시키는데 여러 타입의 방법이 사용될 수 있음이 자명한 바와 같이 아래에 기재된 활동은 비제한적이다.

[0368] 실시예 1은 에테르화 연결 화학이 2개의 빌딩 블록들 사이에서 촉진되도록 성분들이 배합되어 있는 타입 2 SOF의 형성을 기술한다. 산 촉매의 존재 및 가열 작업이 실시예 1에 기재된 방법으로 SOF를 생성한다.

[0369] 실시예 1 : 타입 2 SOF

[0370] (작업 A) 액체 함유 반응 혼합물의 제조. 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 벤젠-1,4-디메탄올[세그먼트 = p-크실릴; Fg = 하이드록실(-OH); (0.47g, 3.4mmol)] 및 제2 빌딩 블록 N4,N4,N4',N4'-테트라키스(4-(메톡시메틸)페닐)비페닐-4,4'-디아민[세그먼트 = N4,N4,N4',N4'-테트라-p-톨릴비페닐-4,4'-디아민; Fg = 메톡시 에테르(-OCH₃); (1.12g, 1.7mmol)] 및 1-메톡시-2-프로판올 17.9g. 균질 용액이 생성될 때까지 상기 혼합물을 진탕하고 60℃로 가열하였다. 실온으로 냉각시, 상기 용액을 0.45마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. 상기 여과된 용액에, 1-메톡시-2-프로판올 중의 p-톨루엔설폰산의 10중량% 용액 0.31g으로서 제공된 산 촉매를 가하여, 액체 함유 반응 혼합물을 수득하였다.

[0371] (작업 B) 습윤 필름으로서의 반응 혼합물의 침착. 상기 반응 혼합물을 갭이 8mil인 버드 바(bird bar)가 장착된 등속 드로우 다운 피복기(constant velocity draw down coater)를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기관의 반사면에 도포하였다.

[0372] (작업 C) 습윤 필름으로부터 건식 SOF로의 변화의 촉진. 상기 습윤 층을 지지하는 금속화 MYLAR™ 기관을 130℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 단일 프리 스탠딩 SOF로서 기관으로부터 충분리할 수 있는 약 3 내지 6마이크론 범위의 두께를 갖는 SOF를 제공하였다. SOF의 색상은 녹색이었다. 이러한 SOF의 일부의 푸리에-변환 적외선 스펙트럼이 도 5에 제공되어 있다.

[0373] 실시예 1에서 제조된 SOF가, SOF 내에 패턴화되어 있는 사용된 분자 빌딩 블록으로부터의 세그먼트를 포함한다는 것을 입증하기 위해, 3가지 대조 실험을 수행하였다. 즉, 3개의 액체 반응 혼합물을 실시예 1의 작업 A에 기재된 바와 동일한 과정을 사용하여 제조하였으며, 그러나, 이들 3가지 제형 각각은 다음과 같이 개질시켰다:

[0374] • (대조 반응 혼합물 1; 실시예 2) 빌딩 블록 벤젠-1,4-디메탄올은 포함시키지 않았다.

[0375] • (대조 반응 혼합물 2; 실시예 3) 빌딩 블록 N4,N4,N4',N4'-테트라키스(4-(메톡시메틸)페닐)비페닐-4,4'-디아민은 포함시키지 않았다.

- [0376] · (대조 반응 혼합물 3; 실시예 4) 촉매 p-톨루엔설폰산은 포함시키지 않았다.
- [0377] 상기한 대조 실험에 대한 SOF 형성 공정의 전체 설명이 아래 실시예 2 내지 4에 상세하게 기재되어 있다.
- [0378] 실시예 2 : (빌딩 블록 벤젠-1,4-디메탄올이 포함되지 않는 대조 실험)
- [0379] (작업 A) 액체 함유 반응 혼합물의 제조. 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 N₄,N₄,N₄',N₄'-테트라키스(4-(메톡시메틸)페닐)비페닐-4,4'-디아민[세그먼트 = N₄,N₄,N₄',N₄'-테트라-p-톨릴비페닐-4,4'-디아민; Fg = 메톡시 에테르(-OCH₃); (1.12g, 1.7mmol)] 및 1-메톡시-2-프로판올 17.9g. 균질 용액이 생성될 때까지 상기 혼합물을 진탕하고 60℃로 가열하였다. 실온으로 냉각시, 상기 용액을 0.45마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. 상기 여과된 용액에, 1-메톡시-2-프로판올 중의 p-톨루엔설폰산의 10중량% 용액 0.31g으로서 제공된 산 촉매를 가하여, 액체 함유 반응 혼합물을 수득하였다.
- [0380] (작업 B) 습윤 필름으로서의 반응 혼합물의 침착. 상기 반응 혼합물을 갭이 8mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기판의 반사면에 도포하였다.
- [0381] (작업 C) 습윤 필름으로부터 건식 SOF로의 변화의 시도된 촉진(attempted promotion). 상기 습윤 층을 지지하는 금속화 MYLAR™ 기판을 130℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 필름을 제공하지 않았다. 대신에, 빌딩 블록의 침전 분말이 기판 위에 침착되었다.
- [0382] 실시예 3: (빌딩 블록 N₄,N₄,N₄',N₄'-테트라키스(4-(메톡시메틸)페닐)비페닐-4,4'-디아민이 포함되지 않는 대조 실험)
- [0383] (작업 A) 액체 함유 반응 혼합물의 제조. 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 벤젠-1,4-디메탄올[세그먼트 = p-크실릴; Fg = 하이드록실(-OH); (0.47g, 3.4mmol)] 및 1-메톡시-2-프로판올 17.9g. 균질 용액이 생성될 때까지 상기 혼합물을 진탕하고 60℃로 가열하였다. 실온으로 냉각시, 상기 용액을 0.45마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. 상기 여과된 용액에, 1-메톡시-2-프로판올 중의 p-톨루엔설폰산의 10중량% 용액 0.31g으로서 제공된 산 촉매를 가하여, 액체 함유 반응 혼합물을 수득하였다.
- [0384] (작업 B) 습윤 필름으로서의 반응 혼합물의 침착. 상기 반응 혼합물을 갭이 8mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기판의 반사면에 도포하였다.
- [0385] (작업 C) 습윤 필름으로부터 건식 SOF로의 변화의 시도된 촉진. 상기 습윤 층을 지지하는 금속화 MYLAR™ 기판을 130℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 필름을 제공하지 않았다. 대신에, 빌딩 블록의 침전 분말이 기판 위에 침착되었다.
- [0386] 실시예 4: (산 촉매 p-톨루엔설폰산이 포함되지 않는 대조 실험)
- [0387] (작업 A) 액체 함유 반응 혼합물의 제조. 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 벤젠-1,4-디메탄올[세그먼트 = p-크실릴; Fg = 하이드록실(-OH); (0.47g, 3.4mmol)] 및 제2 빌딩 블록 N₄,N₄,N₄',N₄'-테트라키스(4-(메톡시메틸)페닐)비페닐-4,4'-디아민[세그먼트 = N₄,N₄,N₄',N₄'-테트라-p-톨릴비페닐-4,4'-디아민; Fg = 메톡시 에테르(-OCH₃); (1.12g, 1.7mmol)] 및 1-메톡시-2-프로판올 17.9g. 균질 용액이 생성될 때까지 상기 혼합물을 진탕하고 60℃로 가열하였다. 실온으로 냉각시, 상기 용액을 0.45마이크론 PTFE 막을 통해 여과하여 액체 함유 반응 혼합물을 수득하였다.
- [0388] (작업 B) 습윤 필름으로서의 반응 혼합물의 침착. 상기 반응 혼합물을 갭이 8mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기판의 반사면에 도포하였다.
- [0389] (작업 C) 습윤 필름으로부터 건식 SOF로의 변화의 시도된 촉진. 상기 습윤 층을 지지하는 금속화 MYLAR™ 기판을 130℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 필름을 제공하지 않았다. 대신에, 빌딩 블록의 침전 분말이 기판 위에 침착되었다.
- [0390] 실시예 2 내지 4에 기재된 바와 같이, 3가지 대조 반응 혼합물 각각을 실시예 1에 요약된 바와 같은 작업 B 및 작업 C에 적용하였다. 그러나, 모든 경우에서 SOF는 형성되지 않았으며; 빌딩 블록은 기판 위에만 침전되었다.

이러한 결과로부터, 빌딩 블록은 명시된 가공 조건하에서 자체 반응할 수 없고 빌딩 블록은 촉진제(p-톨루엔설펜산)의 부재하에서 반응할 수 없는 것으로 결론지어진다. 따라서, 실시예 1에 기재된 활동은 빌딩 블록(벤젠-1,4-디메탄올 및 N4,N4,N4',N4'-테트라키스(4-(메톡시메틸)페닐)비페닐-4,4'-디아민)이 이를 위해 촉진되는 경우에 서로 반응할 수 있는 것이다. 패턴화 SOF는 세그먼트 p-크실릴 및 N4,N4,N4',N4'-테트라-p-톨릴비페닐-4,4'-디아민이 서로 결합되는 경우에만 야기된다. 퓨리에-변환 적외선 스펙트럼은, SOF의 대조 실험의 생성물과 비교하여(도 6), 출발 물질로부터의 관능 그룹의 부재(특히 벤젠-1,4-디메탄올로부터의 하이드록실 밴드의 부재)를 보여주며, 세그먼트들 간의 결합이 상기한 바와 같이 진행된다는 것을 추가로 뒷받침한다. 또한, SOF에 대한 스펙트럼에서 하이드록실 밴드의 완전한 부재는 패턴화가 매우 고도로 이루어짐을 나타낸다.

[0391] 아래에는 본 발명에 따라 제조된 결합이 없는 SOF 및/또는 실질적으로 결합이 없는 SOF의 추가의 실시예가 기재되어 있다. 하기 실시예에서, (작업 A)는 액체 함유 반응 혼합물의 제조이고; (작업 B)는 습윤 필름으로서의 반응 혼합물의 침착이고; (작업 C)는 습윤 필름으로부터 건식 SOF로의 변화의 촉진이다.

[0392] 실시예 5 : 타입 2 SOF

[0393] (작업 A) 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 벤젠-1,3,5-트리메탄올[세그먼트 = 벤젠-1,3,5-트리메틸; Fg = 하이드록실(-OH); (0.2g, 1.2mmol)] 및 제2 빌딩 블록 N4,N4,N4',N4'-테트라키스(4-(메톡시메틸)페닐)비페닐-4,4'-디아민[세그먼트 = N4,N4,N4',N4'-테트라-p-톨릴비페닐-4,4'-디아민; Fg = 메톡시 에테르(-OCH₃); (0.59g, 0.8mmol)] 및 1-메톡시-2-프로판올 8.95g. 균질 용액이 생성될 때까지 상기 혼합물을 진탕하고 60℃로 가열하였다. 실온으로 냉각시, 상기 용액을 0.45마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. 상기 여과된 용액에, 1-메톡시-2-프로판올 중의 p-톨루엔설펜산의 10중량% 용액 0.16g으로서 제공된 산 촉매를 가하여, 액체 함유 반응 혼합물을 수득하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 갱이 20mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기관의 반사면에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 금속화 MYLAR™ 기관을 130℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 단일 프리 스탠딩 SOF로서 기관으로부터 충분리할 수 있는 약 2 내지 4마이크론 범위의 두께를 갖는 SOF를 제공하였다. SOF의 색상은 녹색이었다.

[0394] 실시예 6: 타입 2 SOF

[0395] (작업 A) 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 1,6-n-헥산디올[세그먼트 = n-헥실; Fg = 하이드록실(-OH); (0.21g, 1.8mmol)] 및 제2 빌딩 블록 N4,N4,N4',N4'-테트라키스(4-(메톡시메틸)페닐)비페닐-4,4'-디아민[세그먼트 = N4,N4,N4',N4'-테트라-p-톨릴비페닐-4,4'-디아민; Fg = 메톡시 에테르(-OCH₃); (0.58g, 0.87mmol)] 및 1-메톡시-2-프로판올 8.95g. 균질 용액이 생성될 때까지 상기 혼합물을 진탕하고 60℃로 가열하였다. 실온으로 냉각시, 상기 용액을 0.45마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. 상기 여과된 용액에, 1-메톡시-2-프로판올 중의 p-톨루엔설펜산의 10중량% 용액 0.16g으로서 제공된 산 촉매를 가하여, 액체 함유 반응 혼합물을 수득하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 갱이 20mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기관의 반사면에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 금속화 MYLAR™ 기관을 130℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 단일 프리 스탠딩 SOF로서 기관으로부터 충분리할 수 있는 약 4 내지 5마이크론 범위의 두께를 갖는 SOF를 제공하였다. SOF의 색상은 녹색이었다. 이러한 SOF의 일부의 퓨리에-변환 적외선 스펙트럼이 도 7에 제공되어 있다.

[0396] 실시예 7: 타입 2 SOF

[0397] (작업 A) 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 벤젠-1,4-디메탄올[세그먼트 = p-크실릴; Fg = 하이드록실(-OH); (0.64g, 4.6mmol)] 및 제2 빌딩 블록 N4,N4,N4',N4'-테트라키스(4-(메톡시메틸)페닐)비페닐-4,4'-디아민[세그먼트 = N4,N4,N4',N4'-테트라-p-톨릴비페닐-4,4'-디아민; Fg = 메톡시 에테르(-OCH₃); (1.54g, 2.3mmol)] 및 1,4-디옥산 7.51g. 균질 용액이 생성될 때까지 상기 혼합물을 진탕하고 60℃로 가열한 다음 0.45마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. 상기 여과된 용액에, 1,4-디옥산 중의 p-톨루엔설펜산의 10중량% 용액 0.28g으로서 제공된 산 촉매를 가하여, 액체 함유 반응 혼합물을 수득하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 갱이 10mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기관의 반사면에 도포하였다. (작업 C)

업 C) 습윤 층을 지지하는 금속화 MYLAR™ 기판을 130℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 4분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 단일 프리 스탠딩 필름으로서 기판으로부터 층분리할 수 있는 약 8 내지 12마이크론 범위의 두께를 갖는 SOF를 제공하였다. SOF의 색상은 녹색이었다.

[0398]

실시예 8: 타입 2 SOF

[0399]

(작업 A) 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 1,6-*n*-헥산디올[세그먼트 = *n*-헥실; Fg = 하이드록실(-OH); (0.57g, 4.8mmol)] 및 제2 빌딩 블록 N₄,N₄,N₄',N₄'-테트라키스(4-(메톡시메틸)페닐)비페닐-4,4'-디아민[세그먼트 = N₄,N₄,N₄',N₄'-테트라-*p*-톨릴비페닐-4,4'-디아민; Fg = 메톡시 에테르(-OCH₃); (1.61g, 2.42mmol)] 및 1,4-디옥산 7.51g. 균질 용액이 생성될 때까지 상기 혼합물을 진탕하고 60℃로 가열하였다. 실온으로 냉각시, 상기 용액을 0.45마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. 상기 여과된 용액에, 1,4-디옥산 중의 *p*-톨루엔설폰산의 10중량% 용액 0.22g으로서 제공된 산 촉매를 가하여, 액체 함유 반응 혼합물을 수득하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 겐이 10mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기판의 반사면에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 금속화 MYLAR™ 기판을 130℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 단일 프리 스탠딩 필름으로서 기판으로부터 층분리할 수 있는 약 12 내지 20마이크론 범위의 두께를 갖는 SOF를 제공하였다. SOF의 색상은 녹색이었다.

[0400]

실시예 9: 타입 2 SOF

[0401]

(작업 A) 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 4,4'-(사이클로헥산-1,1-디일)디페놀[세그먼트 = 4,4'-(사이클로헥산-1,1-디일)디페닐; Fg = 하이드록실(-OH); (0.97g, 6mmol)] 및 제2 빌딩 블록 N₄,N₄,N₄',N₄'-테트라키스(4-(메톡시메틸)페닐)비페닐-4,4'-디아민[세그먼트 = N₄,N₄,N₄',N₄'-테트라-*p*-톨릴비페닐-4,4'-디아민; Fg = 메톡시 에테르(-OCH₃); (1.21g, 1.8mmol)] 및 1,4-디옥산 7.51g. 균질 용액이 생성될 때까지 상기 혼합물을 진탕하고 60℃로 가열하였다. 실온으로 냉각시, 상기 용액을 0.45마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. 상기 여과된 용액에, 1,4-디옥산 중의 *p*-톨루엔설폰산의 10중량% 용액 0.22g으로서 제공된 산 촉매를 가하여, 액체 함유 반응 혼합물을 수득하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 겐이 10mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기판의 반사면에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 금속화 MYLAR™ 기판을 130℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 단일 프리 스탠딩 필름으로서 기판으로부터 층분리할 수 있는 약 12 내지 20마이크론 범위의 두께를 갖는 SOF를 제공하였다. SOF의 색상은 녹색이었다. SOF의 퓨리에-변환 적외선 스펙트럼이 도 8에 제공되어 있다.

[0402]

실시예 10: 타입 2 SOF

[0403]

(작업 A) 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 벤젠-1,4-디메탄올[세그먼트 = *p*-크실릴; Fg = 하이드록실(-OH); (0.52g, 3.8mmol)] 및 제2 빌딩 블록 N₄,N₄,N₄',N₄'-테트라키스(4-(메톡시메틸)페닐)비페닐-4,4'-디아민[세그먼트 = N₄,N₄,N₄',N₄'-테트라-*p*-톨릴비페닐-4,4'-디아민; Fg = 메톡시 에테르(-OCH₃); (1.26g, 1.9mmol)] 및 1,4-디옥산 6.3g 및 *n*-부틸 아세테이트 1.57g. 균질 용액이 생성될 때까지 상기 혼합물을 진탕하고 60℃로 가열한 다음 0.45마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. 상기 여과된 용액에, 1,4-디옥산 중의 *p*-톨루엔설폰산의 10중량% 용액 0.28g으로서 제공된 산 촉매를 가하여, 액체 함유 반응 혼합물을 수득하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 겐이 10mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기판의 반사면에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 금속화 MYLAR™ 기판을 130℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 4분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 단일 프리 스탠딩 필름으로서 기판으로부터 층분리할 수 있는 7 내지 10마이크론 범위의 두께를 갖는 SOF를 제공하였다. SOF의 색상은 녹색이었다.

[0404]

실시예 11 : 타입 2 SOF

[0405]

(작업 A) 실시예 7과 동일하다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 겐이 10mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기판 위에 지지된 안료 및 중합체성 결합제를 함유하는 광전도성 층에

도포하였다. (작업 C) 지지된 습윤 층을 120℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 20분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 SOF가 9 내지 10마이크론 범위의 두께를 갖는 균일하게 피복된 다층 장치를 제공하였다.

[0406] 실시예 12: 타입 2 SOF

[0407] (작업 A) 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 벤젠-1,4-디메탄올[세그먼트 = p-크실릴; Fg = 하이드록실(-OH); (0.52g, 3.8mmol)] 및 제2 빌딩 블록 N4,N4,N4',N4'-테트라키스(4-(메톡시메틸)페닐)비페닐-4,4'-디아민[세그먼트 = N4,N4,N4',N4'-테트라-p-톨릴비페닐-4,4'-디아민; Fg = 메톡시 에테르(-OCH₃); (1.26g, 1.9mmol)] 및 1,4-디옥산 6.3g 및 메틸 이소부틸 케톤 1.57g. 균질 용액이 생성될 때까지 상기 혼합물을 진탕하고 60℃로 가열한 다음 0.45마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. 상기 여과된 용액에, 1,4-디옥산 중의 p-톨루엔설폰산의 10중량% 용액 0.28g으로서 제공된 산 촉매를 가하여, 액체 함유 반응 혼합물을 수득하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 갭이 10mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기관의 반사면에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 금속화 MYLAR™ 기관을 130℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 4분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 단일 프리 스탠딩 필름으로서 기관으로부터 충분히할 수 있는 약 7 내지 10마이크론 범위의 두께를 갖는 SOF를 제공하였다. SOF의 색상은 녹색이었다.

[0408] 실시예 13: 타입 2 SOF

[0409] (작업 A) 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 1,6-n-헥산디올[세그먼트 = n-헥실; Fg = 하이드록실(-OH); (0.47g, 4.0mmol)] 및 제2 빌딩 블록 N4,N4,N4',N4'-테트라키스(4-(메톡시메틸)페닐)비페닐-4,4'-디아민[세그먼트 = N4,N4,N4',N4'-테트라-p-톨릴비페닐-4,4'-디아민; Fg = 메톡시 에테르(-OCH₃); (1.31g, 2.0mmol)], 1,4-디옥산 6.3g 및 n-부틸 아세테이트 1.57g. 균질 용액이 생성될 때까지 상기 혼합물을 진탕하고 60℃로 가열하였다. 실온으로 냉각시, 상기 용액을 0.45마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. 상기 여과된 용액에, 1,4-디옥산 중의 p-톨루엔설폰산의 10중량% 용액 0.22g으로서 제공된 산 촉매를 가하여, 액체 함유 반응 혼합물을 수득하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 갭이 10mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기관의 반사면에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 금속화 MYLAR™ 기관을 130℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 단일 프리 스탠딩 필름으로서 기관으로부터 충분히할 수 있는 약 8 내지 12마이크론 범위의 두께를 갖는 SOF를 제공하였다. SOF의 색상은 녹색이었다.

[0410] 실시예 14: 타입 2 SOF

[0411] (작업 A) 실시예 10과 동일하다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 갭이 10mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기관 위에 지지된 안료 및 중합체성 결합제를 함유하는 광전도성 층에 도포하였다. (작업 C) 지지된 습윤 층을 120℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 20분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 SOF가 9 내지 10마이크론 범위의 두께를 갖는 균일하게 피복된 다층 장치를 제공하였다.

[0412] 실시예 15: 타입 2 SOF

[0413] (작업 A) 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 1,6-n-헥산디올[세그먼트 = n-헥실; Fg = 하이드록실(-OH); (0.47g, 4.0mmol)] 및 제2 빌딩 블록 N4,N4,N4',N4'-테트라키스(4-(메톡시메틸)페닐)비페닐-4,4'-디아민[세그먼트 = N4,N4,N4',N4'-테트라-p-톨릴비페닐-4,4'-디아민; Fg = 메톡시 에테르(-OCH₃); (1.31g, 2.0mmol)], 1,4-디옥산 6.3g 및 메틸 이소부틸 케톤 1.57g. 균질 용액이 생성될 때까지 상기 혼합물을 진탕하고 60℃로 가열하였다. 실온으로 냉각시, 상기 용액을 0.45마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. 상기 여과된 용액에, 1,4-디옥산 중의 p-톨루엔설폰산의 10중량% 용액 0.22g으로서 제공된 산 촉매를 가하여, 액체 함유 반응 혼합물을 수득하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 갭이 10mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여

여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기관의 반사면에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 금속화 MYLAR™ 기관을 130℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 단일 프리 스탠딩 필름로서 기관으로부터 충분리할 수 있는 약 8 내지 12마이크론 범위의 두께를 갖는 SOF를 제공하였다. SOF의 색상은 녹색이었다.

[0414] 실시예 16: 타입 2 SOF

[0415] (작업 A) 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 4,4'-(사이클로헥산-1,1-디일)디페놀[세그먼트 = 4,4'-(사이클로헥산-1,1-디일)디페닐; Fg = 하이드록실(-OH); (0.8g)] 및 제2 빌딩 블록 N4,N4,N4',N4'-테트라키스(4-(메톡시메틸)페닐)비페닐-4,4'-디아민[세그먼트 = N4,N4,N4',N4'-테트라-p-톨릴비페닐-4,4'-디아민; Fg = 메톡시 에테르(-OCH₃);(0.8g, 1.5mmol)], 1,4-디옥산 및 n-부틸 아세테이트 1.57g. 균질 용액이 생성될 때까지 상기 혼합물을 진탕하고 60℃로 가열하였다. 실온으로 냉각시, 상기 용액을 0.45마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. 상기 여과된 용액에, 1,4-디옥산 중의 p-톨루엔설폰산의 10중량% 용액 0.22g으로서 제공된 산 촉매를 가하여, 액체 함유 반응 혼합물을 수득하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 갇히 10mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기관의 반사면에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 금속화 MYLAR™ 기관을 130℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 단일 프리 스탠딩 필름으로서 기관으로부터 충분리할 수 있는 약 12마이크론의 두께를 갖는 SOF를 제공하였다. SOF의 색상은 녹색이었다.

[0416] 실시예 17: 타입 2 SOF

[0417] (작업 A) 실시예 13과 동일하다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 갇히 10mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기관 위에 지지된 안료 및 중합체성 결합체를 함유하는 광전도성 층에 도포하였다. (작업 C) 지지된 습윤 층을 120℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 20분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 SOF가 9 내지 10마이크론 범위의 두께를 갖는 균일하게 피복된 다층 장치를 제공하였다.

[0418] 실시예 18: 타입 2 SOF

[0419] (작업 A) 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 4,4'-(사이클로헥산-1,1-디일)디페놀[세그먼트 = 4,4'-(사이클로헥산-1,1-디일)디페닐; Fg = 하이드록실(-OH); (0.8g, 3.0mmol)] 및 제2 빌딩 블록 N4,N4,N4',N4'-테트라키스(4-(메톡시메틸)페닐)비페닐-4,4'-디아민[세그먼트 = N4,N4,N4',N4'-테트라-p-톨릴비페닐-4,4'-디아민; Fg = 메톡시 에테르(-OCH₃);(0.8g, 1.5mmol)], 1,4-디옥산 및 메틸 이소부틸 케톤 1.57g. 균질 용액이 생성될 때까지 상기 혼합물을 진탕하고 60℃로 가열하였다. 실온으로 냉각시, 상기 용액을 0.45마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. 상기 여과된 용액에, 1,4-디옥산 중의 p-톨루엔설폰산의 10중량% 용액 0.22g으로서 제공된 산 촉매를 가하여, 액체 함유 반응 혼합물을 수득하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 갇히 10mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기관의 반사면에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 금속화 MYLAR™ 기관을 130℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 단일 프리 스탠딩 필름으로서 기관으로부터 충분리할 수 있는 약 12마이크론의 두께를 갖는 SOF를 제공하였다. SOF의 색상은 녹색이었다.

[0420] 실시예 19: 타입 2 SOF

[0421] (작업 A) 실시예 7과 동일하다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 갇히 10mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기관 위에 지지된 안료 및 중합체성 결합체를 함유하는 광전도성 층에 도포하였다. (작업 C) 지지된 습윤 층을 활발하게 배출되는 퓨움 후드(fume hood)에서 주위 온도에서 5분 동안 건조시킨 다음 120℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 옮겨 15분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 SOF가 9 내지 10마이크론 범위의 두께를 갖는 균일하게 피복된 다층 장치를 제공하였다.

- [0422] 실시예 20: 타입 2 SOF
- [0423] (작업 A) 실시예 10과 동일하다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 갱이 10mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기관 위에 지지된 안료 및 중합체성 결합제를 함유하는 광전도성 층에 도포하였다. (작업 C) 지지된 습윤 층을 활발하게 배출되는 퓨움 후드에서 주위 온도에서 5분 동안 건조시킨 다음 120℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 옮겨 15분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 SOF가 9 내지 10마이크론 범위의 두께를 갖는 균일하게 피복된 다층 장치를 제공하였다.
- [0424] 실시예 21 : 타입 2 SOF
- [0425] (작업 A) 실시예 13과 동일하다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 갱이 10mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기관 위에 지지된 안료 및 중합체성 결합제를 함유하는 광전도성 층에 도포하였다. (작업 C) 지지된 습윤 층을 활발하게 배출되는 퓨움 후드에서 주위 온도에서 5분 동안 건조시킨 다음 120℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 옮겨 15분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 SOF가 9 내지 10마이크론 범위의 두께를 갖고 충분히할 수 없는 균일하게 피복된 다층 장치를 제공하였다.
- [0426] 실시예 22: 타입 2 SOF
- [0427] (작업 A) 실시예 7과 동일하다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 갱이 10mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우다운 피복기를 사용하여 중합체성 결합제에 분산된 디아민 타입 분자를 함유하는 전송 층 및 발생제 층을 포함하는 층상 감광체(photosensitive member)에 도포하였다. (작업 C) 지지된 습윤 층을 활발하게 배출되는 퓨움 후드에서 주위 온도에서 5분 동안 건조시킨 다음 120℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 옮겨 15분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 SOF가 9 내지 10마이크론 범위의 두께를 갖는 균일하게 피복된 다층 장치를 제공하였다.
- [0428] 실시예 23: 타입 2 SOF
- [0429] (작업 A) 실시예 10과 동일하다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 갱이 10mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우다운 피복기를 사용하여 중합체성 결합제에 분산된 디아민 타입 분자를 함유하는 전송 층 및 발생제 층을 포함하는 층상 감광체에 도포하였다. (작업 C) 지지된 습윤 층을 활발하게 배출되는 퓨움 후드에서 주위 온도에서 5분 동안 건조시킨 다음 120℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 옮겨 15분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 SOF가 9 내지 10마이크론 범위의 두께를 갖는 균일하게 피복된 다층 장치를 제공하였다.
- [0430] 실시예 24: 타입 2 SOF
- [0431] (작업 A) 실시예 13과 동일하다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 갱이 10mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우다운 피복기를 사용하여 중합체성 결합제에 분산된 디아민 타입 분자를 함유하는 전송 층 및 발생제 층을 포함하는 층상 감광체에 도포하였다. (작업 C) 지지된 습윤 층을 활발하게 배출되는 퓨움 후드에서 주위 온도에서 5분 동안 건조시킨 다음 120℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 옮겨 15분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 SOF가 9 내지 10마이크론 범위의 두께를 갖는 균일하게 피복된 다층 장치를 제공하였다.
- [0432] 실시예 25: 타입 1 SOF
- [0433] (작업 A) 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 (4,4',4'',4'''-(비페닐-4,4'-디일비스(아잔트리일))테트라키스(벤젠-4,1-디일))테트라메탄올[세그먼트 = (4,4',4'',4'''-(비페닐-4,4'-디일비스(아잔트리일))테트라키스(벤젠-4,1-디일); Fg = 알코올(-OH); (1.48g, 2.4mmol)] 및 1,4-디옥산 8.3g. 균질 용액이 생성될 때까지 상기 혼합물을 진탕하고 60℃로 가열하였다. 실온으로 냉각시, 상기 용액을 0.45마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. 상기 여과된 용액에, 1,4-디옥산 중의 p-톨루엔설폰산의 10중량% 용액 0.15g으로서 제공된 산 촉매를 가하여, 액체 함유 반응 혼합물을 수득하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 갱이 25mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기관의 반사면에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 금속

화 MYLAR™ 기판을 130℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 약 8 내지 24마이크론 범위의 두께를 갖는 SOF를 제공하였다. SOF의 색상은 녹색이었다.

[0434]

실시예 26: 타입 1 SOF

[0435]

(작업 A) 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 4,4',4"-니트릴로트리스(벤젠-4,1-디일)트리메탄올[세그먼트 = 4,4',4"-니트릴로트리스(벤젠-4,1-디일)트리메탄올]; Fg = 알코올(-OH); (1.48g, 4.4mmol)] 및 1,4-디옥산 8.3g. 균질 용액이 생성될 때까지 상기 혼합물을 진탕하고 60℃로 가열하였다. 실온으로 냉각시, 상기 용액을 0.45마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. 상기 여과된 용액에, 1,4-디옥산 중의 p-톨루엔설폰산의 10중량% 용액 0.15g으로서 제공된 산 촉매를 가하여, 액체 함유 반응 혼합물을 수득하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 겔이 15mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기판의 반사면에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 금속화 MYLAR™ 기판을 130℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 단일 프리 스탠딩 필름으로서 기판으로부터 충분히 할 수 있는 약 6 내지 15마이크론 범위의 두께를 갖는 SOF를 제공하였다. SOF의 색상은 녹색이었다. 당해 필름의 푸리에-변환 적외선 스펙트럼이 도 9에 제공되어 있다. 2차원 X선 산란 데이터가 도 15에 제공되어 있다. 도 15에서 알 수 있는 바와 같이, 백그라운드 위에는 어떠한 시그널도 존재하지 않으며, 이것은 검지 가능한 주기성을 갖는 분자 순서의 부재를 나타낸다.

[0436]

실시예 27: 타입 2 SOF

[0437]

(작업 A) 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 N4,N4,N4',N4'-테트라키스(4-(메톡시메틸)페닐)비페닐-4,4'-디아민[세그먼트 = N4,N4,N4',N4'-테트라-p-톨릴비페닐-4,4'-디아민; Fg = 메톡시 에테르(-OCH₃); (0.26g, 0.40mmol)] 및 제2 빌딩 블록 3,3'-(4,4'-(비페닐-4-일아잔디일)비스(4,1-페닐렌))디프로판-1-올[세그먼트 = 3,3'-(4,4'-(비페닐-4-일아잔디일)비스(4,1-페닐렌))디프로필; Fg = 하이드록시(-OH); (0.34g, 0.78mmol)] 및 1-메톡시-2-프로판올 1.29mL. 균질 용액이 생성될 때까지 상기 혼합물을 진탕하고 60℃로 가열하였다. 실온으로 냉각시, 상기 용액을 0.45마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. 상기 여과된 용액에, 1-메톡시-2-프로판올 중의 p-톨루엔설폰산의 10중량% 용액 0.2g으로서 제공된 산 촉매를 가하여, 액체 함유 반응 혼합물을 수득하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 겔이 8mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기판의 반사면에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 금속화 MYLAR™ 기판을 150℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 단일 프리 스탠딩 필름으로서 기판으로부터 충분히 할 수 있는 약 15 내지 20마이크론의 두께를 갖는 SOF를 제공하였다. SOF의 색상은 녹색이었다.

[0438]

실시예 28: 타입 2 SOF

[0439]

(작업 A) 실시예 24와 동일하다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 겔이 5mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 중합체성 결합제에 분산된 디아민 타입 분자를 함유하는 전송 층 및 발생제 층을 포함하는 층상 감광체에 도포하였다. (작업 C) 지지된 습윤 층을 130℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 SOF가 약 5마이크론의 두께를 갖는 균일하게 피복된 다층 장치를 제공하였다.

[0440]

실시예 29: 타입 2 SOF

[0441]

(작업 A) 실시예 24와 동일하다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 750rpm에서 회전하는 스핀 코팅 장치에 부착된 중합체성 결합제에 분산된 디아민 타입 분자를 함유하는 전송 층 및 발생제 층을 포함하는 층상 감광체에 도포하였다. 액체 반응 혼합물을 회전하는 중심 기판에 적하하여 습윤 층을 침착시켰다. (작업 C) 지지된 습윤 층을 140℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 SOF가 약 0.2마이크론의 두께를 갖는 균일하게 피복된 다층 장치를 제공하였다.

- [0442] 실시예 30: 타입 2 SOF
- [0443] (작업 A) 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 테레프탈알데히드[세그먼트 = 벤젠; Fg = 알데히드(-CHO); (0.18g, 1.3mmol)] 및 제2 빌딩 블록 트리스(4-아미노페닐)아민[세그먼트 = 트리페닐아민; Fg = 아민(-NH₂); (0.26g, 0.89mmol)] 및 테트라하이드로푸란 2.5g. 균질 용액이 생성될 때까지 상기 혼합물을 진탕시켰다. 실온으로 냉각시, 상기 용액을 0.45마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. 상기 여과된 용액에, 1-테트라하이드로푸란 중의 p-톨루엔설푼산의 10중량% 용액 0.045g으로서 제공된 산 촉매를 가하여, 액체 함유 반응 혼합물을 수득하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 갱이 5mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기관의 반사면에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 금속화 MYLAR™ 기관을 120℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 단일 프리 스탠딩 필름으로서 기관으로부터 충분히 분리할 수 있는 약 6마이크론의 두께를 갖는 SOF를 제공하였다. SOF의 색상은 적색-오렌지색이었다. 당해 필름의 퓨리에-변환 적외선 스펙트럼이 도 10에 제공되어 있다.
- [0444] 실시예 31: 타입 1 SOF
- [0445] (작업 A) 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 4,4',4"-니트릴로트리벤즈알데히드[세그먼트 = 트리페닐아민; Fg = 알데히드(-CHO); (0.16g, 0.4mmol)] 및 제2 빌딩 블록 트리스(4-아미노페닐)아민[세그먼트 = 트리페닐아민; Fg = 아민(-NH₂); (0.14g, 0.4mmol)] 및 테트라하이드로푸란 1.9g. 균질 용액이 생성될 때까지 상기 혼합물을 교반하였다. 실온으로 냉각시, 상기 용액을 0.45마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 갱이 5mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기관의 반사면에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 금속화 MYLAR™ 기관을 120℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 단일 프리 스탠딩 필름으로서 기관으로부터 충분히 분리할 수 있는 약 6마이크론의 두께를 갖는 SOF를 제공하였다. SOF의 색상은 적색이었다. 당해 필름의 퓨리에-변환 적외선 스펙트럼이 도 11에 제공되어 있다.
- [0446] 실시예 32: 타입 2 SOF
- [0447] (작업 A) 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 글리옥살[세그먼트 = 단일 공유 결합; Fg = 알데히드(-CHO); (0.31g, 5.8mmol - 물 중의 40중량% 용액, 즉, 수성 글리옥살 0.77g으로서 첨가됨)] 및 제2 빌딩 블록 트리스(4-아미노페닐)아민[세그먼트 = 트리페닐아민; Fg = 아민(-NH₂); (1.14g, (3.9mmol)] 및 테트라하이드로푸란 8.27g. 균질 용액이 생성될 때까지 상기 혼합물을 진탕시켰다. 실온으로 냉각시, 상기 용액을 0.45마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 갱이 10mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기관의 반사면에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 금속화 MYLAR™ 기관을 120℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 단일 프리 스탠딩 필름으로서 기관으로부터 충분히 분리할 수 있는 약 6 내지 12마이크론 범위의 두께를 갖는 SOF를 제공하였다. SOF의 색상은 적색이었다.
- [0448] 실시예 33: 타입 2 SOF
- [0449] (작업 A) 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 테레프탈알데히드[세그먼트 = 벤젠; Fg = 알데히드(-CHO); (0.18g, 1.3mmol)] 및 제2 빌딩 블록 트리스(4-아미노페닐)아민[세그먼트 = 트리페닐아민; Fg = 아민(-NH₂); (0.26g, 0.89mmol)], 테트라하이드로푸란 2.5g 및 물 0.4g. 균질 용액이 생성될 때까지 상기 혼합물을 진탕시켰다. 실온으로 냉각시, 상기 용액을 0.45마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 갱이 5mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기관의 반사면에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 금속화 MYLAR™ 기관을 120℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 단일 프리 스탠딩 필름으로서 기관으로부터 충분히 분리할 수 있는 약 6마이크론 범위의 두께를 갖는 SOF를 제공하였다. SOF의 색상은 적색-오렌지색이었다.

- [0450] 실시예 34: 타입 1 SOF
- [0451] (작업 A) 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 4,4',4"-니트릴로트리벤즈알데히드[세그먼트 = 트리페닐아민; Fg = 알데히드(-CHO); (0.16g, 0.4mmol)] 및 제2 빌딩 블록 트리스(4-아미노페닐)아민[세그먼트 = 트리페닐아민; Fg = 아민(-NH₂); (0.14g, 0.4mmol)], 테트라하이드로푸란 1.9g 및 물 0.4g. 균질 용액이 생성될 때까지 상기 혼합물을 교반하였다. 실온으로 냉각시, 상기 용액을 0.45마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 겔이 5mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기관의 반사면에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 금속화 MYLAR™ 기관을 120℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 단일 프리 스탠딩 필름으로서 기관으로부터 충분히릴 수 있는 약 6마이크론의 두께를 갖는 SOF를 제공하였다. SOF의 색상은 적색-오렌지색이었다.
- [0452] 실시예 35 : 타입 2 SOF
- [0453] (작업 A) 실시예 28과 동일하다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 유리 피펫으로부터 유리 슬라이드에서 적하하였다. (작업 C) 유리 슬라이드를 가열 스테이지에서 80℃로 가열하여 유리 슬라이드로부터 충분히릴 수 있는 약 200마이크론의 두께를 갖는 짙은 적색 SOF를 수득하였다.
- [0454] 실시예 36: 타입 1 SOF
- [0455] (작업 A) 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 트리스-[(4-하이드록시메틸)-페닐]-아민[세그먼트 = 트리-(p-톨릴)-아민; Fg = 하이드록시(-OH); 5.12g]; 첨가제 시멜(Cymel) 303(55mg) 및 실크린(Silclean) 3700(210mg), 및 촉매 Nacure XP-357(267mg) 및 1-메톡시-2-프로판올(13.27g). 상기 혼합물을 롤링 웨이브 회전기(rolling wave rotator)에서 10분 동안 혼합한 다음 균질 용액이 생성될 때까지 55℃에서 65분 동안 가열하였다. 혼합물을 회전기에 배치하고 실온으로 냉각시켰다. 용액을 1마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 240mm/min의 인장 속도(pull-rate)에서 컵 코팅기(Tsukiage coating)를 사용하여 시판중인 30mm 드럼 광수용체에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 광수용체 드럼을 140℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 약 6.9마이크론의 두께를 갖는 SOF를 제공하였다. 도 12는 당해 SOF 오버코트 층의 광전도율(75ms에서의 전압(노출-대-측정))을 예시하는 광-유도된 방전 곡선(photo-induced discharge curve; PIDC)이다.
- [0456] 실시예 37: 첨가제를 갖는 타입 1 SOF
- [0457] (작업 A) 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 트리스-[(4-하이드록시메틸)-페닐]-아민[세그먼트 = 트리-(p-톨릴)-아민; Fg = 하이드록시(-OH); 4.65g]; 첨가제 시멜 303(49mg) 및 실크린 3700(205mg), 및 촉매 Nacure XP-357(254mg) 및 1-메톡시-2-프로판올(12.25g). 상기 혼합물을 롤링 웨이브 회전기에서 10분 동안 혼합한 다음 균질 용액이 생성될 때까지 55℃에서 65분 동안 가열하였다. 혼합물을 회전기에 배치하고 실온으로 냉각시켰다. 용액을 1마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. 폴리에틸렌 왁스 분산액(평균 입자 크기 = 5.5마이크론, i-프로필 알코올 중의 40% 고체, 613mg)을 반응 혼합물에 가하고, 10분간 초음파처리하고 회전기에서 30분 동안 혼합하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 240mm/min의 인장 속도에서 컵 코팅기(Tsukiage coating)를 사용하여 시판중인 30mm 드럼 광수용체에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 광수용체 드럼을 140℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 SOF에 왁스 입자가 고르게 혼입된 6.9마이크론의 두께를 갖는 필름을 제공하였다. 도 13은 당해 SOF 오버코트 층의 광전도율(75ms에서의 전압(노출-대-측정))을 예시하는 광-유도된 방전 곡선(PIDC)이다.
- [0458] 실시예 38: 타입 2 SOF
- [0459] (작업 A) 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 N,N,N',N'-테트라키스-[(4-하이드록시메틸)페닐]-비페닐-4,4'-디아민[세그먼트 = N,N,N',N'-테트라-(p-톨릴)비페닐-4,4'-디아민; Fg = 하이드록시(-OH); 3.36g] 및 빌딩 블록 N,N'-디페닐-N,N'-비스-(3-하이드록시페닐)-비페닐-4,4'-디아민[세그먼트 = N,N,N',N'-테트라페닐-비페닐-4,4'-디아민; Fg = 하이드록시(-OH); 5.56g], 첨가제 시멜 303(480mg) 및 실크린 3700(383mg), 및 촉매 Nacure XP-

357(480mg) 및 1-메톡시-2-프로판올(33.24g). 상기 혼합물을 롤링 웨이브 회전기에서 10분 동안 혼합한 다음 균질 용액이 생성될 때까지 55℃에서 65분 동안 가열하였다. 혼합물을 회전기에 배치하고 실온으로 냉각시켰다. 용액을 1마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 485mm/min의 인장 속도에서 컵 코팅기(Tsukiage coating)를 사용하여 시판중인 30mm 드럼 광수용체에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 광수용체 드럼을 140℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 6.0 내지 6.2마이크론 범위의 두께를 갖는 필름을 제공하였다. 도 14는 당해 SOF 오버코트 층의 광전도율(75ms에서의 전압(노출-대-측정))을 예시하는 광-유도된 방전 곡선(PIDC)이다.

[0460] 실시예 39: 타입 2 SOF

[0461] (작업 A) 다음을 배합할 수 있다: 빌딩 블록 디프로필카보네이트[세그먼트 = 카보닐[-C(=O)-]; Fg = 프로폭시(CH₃CH₂CH₂O-); 4.38g, 30mmol] 및 빌딩 블록 1,3,5-트리하이드록시사이클로헥산[세그먼트 = 사이클로헥산; Fg = 하이드록실(-OH); 3.24g, 20mmol] 및 촉매 나트륨 메톡사이드(38mg) 및 N-메틸-2-피롤리디논(25.5g). 상기 혼합물을 롤링 웨이브 회전기에서 10분 동안 혼합하고, 1마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 갭이 5mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기판의 반사면에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 기판을 200℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다.

[0462] 실시예 40: 타입 2 SOF

[0463] (작업 A) 다음을 배합할 수 있다: 빌딩 블록 디프로필카보네이트[세그먼트 = 카보닐[-C(=O)-]; Fg = 프로폭시(CH₃CH₂CH₂O-); 4.38g, 30mmol] 및 빌딩 블록 1,3,5-트리하이드록시사이클로헥산[세그먼트 = 사이클로헥산; Fg = 하이드록실(-OH); 3.24g, 20mmol]; 인산(2M 수성, 100mg); 및 N-메틸-2-피롤리디논(25.5g). 상기 혼합물을 롤링 웨이브 회전기에서 10분 동안 혼합하고, 1마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 갭이 5mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기판의 반사면에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 기판을 200℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다.

[0464] 실시예 41 : 타입 2 SOF

[0465] (작업 A) 다음을 배합할 수 있다: 빌딩 블록 1,1'-카보닐디이미다졸[세그먼트 = 카보닐[-C(=O)-]; Fg = 이미다졸; 4.86g, 30mmol] 및 빌딩 블록 1,3,5-트리하이드록시 사이클로헥산[세그먼트 = 사이클로헥산; Fg = 하이드록실(-OH); 3.24g, 20mmol] 및 촉매 나트륨 메톡사이드(38mg) 및 N-메틸-2-피롤리디논(25.5g). 상기 혼합물을 롤링 웨이브 회전기에서 10분 동안 혼합하고, 1마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 갭이 5mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기판의 반사면에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 기판을 200℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다.

[0466] 실시예 42: 타입 2 SOF

[0467] (작업 A) 다음을 배합할 수 있다: 빌딩 블록 카보닐디이미다졸[세그먼트 = 카보닐[-C(=O)-]; Fg = 이미다졸; 4.86g, 30mmol] 및 빌딩 블록 1,3,5-트리하이드록시 사이클로헥산[세그먼트 = 사이클로헥산; Fg = 하이드록실(-OH); 3.24g, 20mmol]; 인산(2M 수성, 100mg); 및 N- 메틸-2-피롤리디논(25.5g). 상기 혼합물을 롤링 웨이브 회전기에서 10분 동안 혼합하고, 1마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 갭이 5mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기판의 반사면에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 기판을 200℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다.

- [0468] 실시예 43: 타입 2 SOF
- [0469] (작업 A) 다음을 배합할 수 있다: 빌딩 블록 트리메산[세그먼트 = 1,3,5-벤젠트리카복실레이트; Fg = H; 4.20g, 20mmol] 및 빌딩 블록 1,6-헥산디올[세그먼트 = 헥산; Fg = 하이드록실(-OH); 3.55g, 30mmol]; 인산(2M 수성, 100mg); 및 N-메틸-2-피롤리디논(25.5g). 상기 혼합물을 롤링 웨이브 회전기에서 10분 동안 혼합하고, 1 마이크로 PTFE 막을 통해 여과하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 갱이 5mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기관의 반사면에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 기관을 200℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다.
- [0470] 실시예 44: 타입 2 SOF
- [0471] (작업 A) 다음을 배합할 수 있다: 빌딩 블록 트리메산[세그먼트 = 1,3,5-벤젠트리카복실레이트; Fg = H; 4.20g, 20mmol] 및 빌딩 블록 1,6-헥산디올[세그먼트 = 헥산; Fg = 하이드록실(-OH); 3.55g, 30mmol]; N,N-디메틸-4-아미노피리딘(50mg); 및 N-메틸-2-피롤리디논(25.5g). 상기 혼합물을 롤링 웨이브 회전기에서 10분 동안 혼합하고, 1 마이크로 PTFE 막을 통해 여과하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 갱이 5mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기관의 반사면에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 기관을 200℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다.
- [0472] 실시예 45: 타입 2 SOF
- [0473] (작업 A) 다음을 배합할 수 있다: 빌딩 블록 트리메산[세그먼트 = 1,3,5-벤젠트리카복실레이트; Fg = H; 4.20g, 20mmol] 및 빌딩 블록 헥사메틸렌디아민[세그먼트 = 헥산; Fg = 아민(-NH₂); 3.49g, 30mmol]; 인산(2M 수성, 100mg); 및 N-메틸-2-피롤리디논(25.5g). 상기 혼합물을 롤링 웨이브 회전기에서 10분 동안 혼합하고, 1 마이크로 PTFE 막을 통해 여과하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 갱이 5mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기관의 반사면에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 기관을 200℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다.
- [0474] 실시예 46: 타입 2 SOF
- [0475] (작업 A) 다음을 배합할 수 있다: 빌딩 블록 트리메산[세그먼트 = 1,3,5-벤젠트리카복실레이트; Fg = H; 4.20g, 20mmol] 및 빌딩 블록 헥사메틸렌디아민[세그먼트 = 헥산; Fg = 아민(-NH₂); 3.49g, 30mmol]; N,N-디메틸-4-아미노피리딘(50mg); 및 N-메틸-2-피롤리디논(25.5g). 상기 혼합물을 롤링 웨이브 회전기에서 10분 동안 혼합하고, 1 마이크로 PTFE 막을 통해 여과하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 갱이 5mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기관의 반사면에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 기관을 200℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다.
- [0476] 실시예 47: 타입 2 SOF
- [0477] (작업 A) 액체 함유 반응 혼합물의 제조. 다음을 배합할 수 있다: 빌딩 블록 1,4-디이소시아네이트벤젠[세그먼트 = 페닐; Fg = 이소시아네이트(-N=C=O); (0.5g, 3.1mmol)] 및 제2 빌딩 블록 4,4',4"-니트릴로트리스(벤젠-4,1-디일)트리메탄올[세그먼트 = (4,4',4"-니트릴로트리스(벤젠-4,1-디일)트리메틸); (0.69, 2.1mmol)], 디메틸포름아미드 10.1g 및 트리에틸 아민 1.0g. 균질 용액이 수득될 때까지 상기 혼합물을 교반하였다. 실온으로 냉각시, 상기 용액을 0.45마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 갱이 8mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기관의 반사면에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 금속화 MYLAR™ 기관을 130℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 120분 동안 가열되도록 두었다.
- [0478] 실시예 48: 타입 2 SOF

[0479]

(작업 A) 액체 함유 반응 혼합물의 제조. 다음을 배합할 수 있다: 빌딩 블록 1,4-디이소시아네이트헥산[세그먼트 = 헥실; Fg = 이소시아네이트(-N=C=O); (0.38g, 3.6mmol)] 및 제2 빌딩 블록 트리에탄올아민[세그먼트 = 트리에틸아민; (0.81, 5.6mmol)], 디메틸포름아미드 10.1g 및 트리에틸아민 1.0g. 균질 용액이 수득될 때까지 상기 혼합물을 교반하였다. 실온으로 냉각시, 상기 용액을 0.45마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 겐이 8mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기판의 반사면에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 금속화 MYLAR™ 기판을 130℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 120분 동안 가열되도록 두었다.

[0480]

실시예 49: 타입 2 SOF

[0481]

(작업 A) 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 N,N,N',N'-테트라키스-[(4-하이드록시메틸)페닐]-비페닐-4,4'-디아민[세그먼트 = N,N,N',N'-테트라-(p-톨릴)비페닐-4,4'-디아민; Fg = 하이드록시(-OH); 4.24g] 및 빌딩 블록 N,N'-디페닐-N,N'-비스-(3-하이드록시페닐)-테르페닐-4,4'-디아민[세그먼트 = N,N,N',N'-테트라페닐-테르페닐-4,4'-디아민; Fg = 하이드록시(-OH); 5.62g]; 첨가제 시멜 303(530mg) 및 실크린 3700(420mg) 및 촉매 Nacure XP-357(530mg) 및 1-메톡시-2-프로판올(41.62g). 상기 혼합물을 롤링 웨이브 회전기에서 10분 동안 혼합한 다음 균질 용액이 생성될 때까지 55℃에서 65분 동안 가열하였다. 혼합물을 회전기에 배치하고 실온으로 냉각시켰다. 용액을 1마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 485mm/min의 인장 속도(pull-rate)에서 컵 코팅기(Tsukiage coating)를 사용하여 시판중인 30mm 드럼 광수용체에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 광수용체 드럼을 140℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 6.2마이크론의 두께를 갖는 필름을 제공하였다.

[0482]

실시예 49: 타입 2 SOF 시도

[0483]

(작업 A) 액체 함유 반응 혼합물의 시도된 제조(attempted preparation). 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 트리스-[(4-하이드록시메틸)-페닐]-아민[세그먼트 = 트리-(p-톨릴)-아민; Fg = 하이드록시(-OH); 5.12g]; 첨가제 시멜 303(55mg), 실크린 3700(210mg), 및 1-메톡시-2-프로판올(13.27g). 분자 빌딩 블록을 완전히 용해시키기 위한 시도로 혼합물을 65분 동안 55℃로 가열하였다. 그러나, 완전히 용해되지 않았다. 촉매 Nacure XP-357(267mg)을 가하고, 불균질 혼합물을 추가로 롤링 웨이브 회전기에서 10분 동안 혼합하였다. 당해 실시예에서, 촉매는 가열 단계 후에 가하였다. 용해되지 않은 분자 빌딩 블록의 양으로 인해 피복 전에 용액을 여과하지 않았다. (작업 B) 습윤 필름으로서의 반응 혼합물의 침착. 상기 반응 혼합물을 240mm/min의 인장 속도에서 컵 코팅기(Tsukiage coating)를 사용하여 시판중인 30mm 드럼 광수용체에 도포하였다. (작업 C) 습윤 필름에서 건식 필름으로의 변화 촉진. 습윤 층을 지지하는 광수용체 드럼을 140℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 균일한 필름을 제공하지 않았다. 일부 영역에서는 입자를 함유하는 불균일 필름이 형성되고, 다른 영역에서는 필름이 전혀 형성되지 않았다.

[0484]

실시예 50: 타입 2 SOF

[0485]

(작업 A) 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 트리스-[(4-하이드록시메틸)-페닐]-아민[세그먼트 = 트리-(p-톨릴)-아민; Fg = 하이드록시(-OH); 5.12g]; 첨가제 시멜 303(55mg) 및 실크린 3700(210mg), 및 촉매 Nacure XP-357(267mg) 및 1-메톡시-2-프로판올(13.27g). 상기 혼합물을 롤링 웨이브 회전기에서 10분 동안 혼합한 다음 균질 용액이 생성될 때까지 55℃에서 65분 동안 가열하였다. 혼합물을 회전기에 배치하고 실온으로 냉각시켰다. 용액을 1마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. 가열 단계 후 반응 혼합물의 점도가 증가하는 것이 주지되었다(가열 전 및 후의 용액의 점도는 측정하지 않았지만). (작업 B) 상기 반응 혼합물을 240mm/min의 인장 속도에서 컵 코팅기(Tsukiage coating)를 사용하여 시판중인 30mm 드럼 광수용체에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 광수용체 드럼을 140℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 6.9마이크론의 두께를 갖는 SOF를 제공하였다.

[0486]

실시예 51 : 타입 2 SOF

[0487]

(작업 A) 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 N,N,N',N'-테트라키스-[(4-하이드록시메틸)페닐]-비페닐-4,4'-디아민

[세그먼트 = N,N,N',N'-테트라-(p-톨릴)비페닐-4,4'-디아민; Fg = 하이드록시(-OH); 1.84g] 및 빌딩 블록 3,3'-(4,4'-(비페닐-4-일아잔디일)비스(4,1-페닐렌))디프로판-1-올[세그먼트 = 3,3'-(4,4'-(비페닐-4-일아잔디일)비스(4,1-페닐렌))디프로판-1-올; Fg = 하이드록시(-OH); (2.41g)] 및 촉매 p-톨루엔설푼산(다우아놀(dowanol) 중의 10중량% 용액, 460mg) 및 1-메톡시-2-프로판올(16.9g - DC510 50ppm 함유). 혼합물을 롤링 웨이브 회전기에서 5분 동안 혼합한 다음 균질 용액이 생성될 때까지 70℃에서 30분 동안 가열하였다. 혼합물을 회전기에 배치하고 실온으로 냉각시켰다. 용액을 1마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 Hirano 웹 코팅기로 제품-피복된 웹 광수용체에 도포하였다. 시린지 펌프 속도: 4.5mL/min. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 광수용체를 1.5m/min의 속도로, 130℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐에 2분 동안 공급하였다. 이러한 작업은 광수용체 상에 2.1마이크론의 두께를 갖는 SOF 오버코트 층을 제공하였다.

[0488] 실시예 52: 타입 2 SOF

[0489] (작업 A) 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 N,N,N',N'-테트라키스-[(4-하이드록시메틸)페닐]-비페닐-4,4'-디아민 [세그먼트 = N,N,N',N'-테트라-(p-톨릴)비페닐-4,4'-디아민; Fg = 하이드록시(-OH); 5.0g] 및 빌딩 블록 벤젠디메탄올[세그먼트 = p-크실릴; Fg = 하이드록시(-OH); 2.32g] 및 촉매 p-톨루엔설푼산(다우아놀 중의 10중량% 용액, 720mg) 및 1-메톡시-2-프로판올(22.59g - DC510 50ppm 함유). 혼합물을 롤링 웨이브 회전기에서 5분 동안 혼합한 다음 균질 용액이 생성될 때까지 40℃에서 5분 동안 가열하였다. 혼합물을 회전기에 배치하고 실온으로 냉각시켰다. 용액을 1마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 Hirano 웹 코팅기로 제품-피복된 웹 광수용체에 도포하였다. 시린지 펌프 속도: 5mL/min. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 광수용체를 1.5m/min의 속도로, 130℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐에 2분 동안 공급하였다. 이러한 작업은 광수용체 상에 2.2마이크론의 두께를 갖는 SOF 오버코트 층을 제공하였다.

[0490] 실시예 53: 타입 2 SOF

[0491] (작업 A) 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 N,N,N',N'-테트라키스-[(4-하이드록시메틸)페닐]-비페닐-4,4'-디아민 [세그먼트 = N,N,N',N'-테트라-(p-톨릴)비페닐-4,4'-디아민; Fg = 하이드록시(-OH); 5.0g] 및 빌딩 블록 벤젠디메탄올[세그먼트 = p-크실릴; Fg = 하이드록시(-OH); 2.32g] 및 촉매 p-톨루엔설푼산(다우아놀 중의 10중량% 용액, 720mg) 및 1-메톡시-2-프로판올(22.59g - DC510 50ppm 함유). 혼합물을 롤링 웨이브 회전기에서 5분 동안 혼합한 다음 균질 용액이 생성될 때까지 40℃에서 5분 동안 가열하였다. 혼합물을 회전기에 배치하고 실온으로 냉각시켰다. 용액을 1마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 Hirano 웹 코팅기로 제품-피복된 웹 광수용체에 도포하였다. 시린지 펌프 속도: 10mL/min. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 광수용체를 1.5m/min의 속도로, 130℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐에 2분 동안 공급하였다. 이러한 작업은 광수용체 상에 4.3마이크론의 두께를 갖는 SOF 오버코트 층을 제공하였다.

[0492] 실시예 54:

[0493] (작업 A) 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 4,4',4"-니트릴로트리스(벤젠-4,1-디일)트리메탄올[세그먼트 = (4,4',4"-니트릴로트리스(벤젠-4,1-디일)트리메틸); Fg = 알코올(-OH); (1.48g, 4.4mmol)], 물 0.5g 및 1,4-디옥산 7.8g. 균질 용액이 생성될 때까지 상기 혼합물을 진탕하고 60℃로 가열하였다. 실온으로 냉각시, 상기 용액을 0.45마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. 상기 여과된 용액에, 1,4-디옥산 중의 p-톨루엔설푼산의 10중량% 용액 0.15g으로서 제공된 산 촉매를 가하여, 액체 함유 반응 혼합물을 수득하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 겔이 15mil인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 금속화(TiZr) MYLAR™ 기판의 반사면에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 금속화 MYLAR™ 기판을 130℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 단일 프리 스탠딩 필름으로서 기판으로부터 층분리할 수 있는 약 4 내지 10마이크론 범위의 두께를 갖는 SOF를 제공하였다. SOF의 색상은 녹색이었다. 2차원 X선 산란 데이터가 도 15에 제공되어 있다. 도 15에서 알 수 있는 바와 같이, 2θ는 약 17.8이고, d는 약 4.97Å이며, 이것은 SOF가 약 0.5nm의 주기성을 갖는 분자 순서를 가짐을 나타낸다.

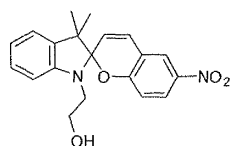
- [0494] 실시예 55: 타입 2 SOF
- [0495] (작업 A) 다음을 배합할 수 있다: 빌딩 블록 4-(하이드록시메틸)알코올[세그먼트 = 톨루엔; Fg = 하이드록실(-OH); (0.0272g, 0.22mmol)] 및 제2 빌딩 블록 N4,N4,N4',N4'-테트라키스(4-(메톡시메틸)페닐)비페닐-4,4'-디아민[세그먼트 = N4,N4,N4',N4'-테트라-p-톨릴비페닐-4,4'-디아민; Fg = 메톡시 에테르(-OCH₃); (0.0728g, 0.11mmol)] 및 1-메톡시-2-프로판올 0.88g 및 1-메톡시-2-프로판올 중의 실크린의 10중량% 용액 0.01g. 균질 용액이 수득될 때까지 상기 혼합물을 진탕하고 55℃로 가열하였다. 실온으로 냉각시, 상기 용액을 0.45마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. 상기 여과된 용액에, 1-메톡시-2-프로판올 중의 p-톨루엔설폰산의 10중량% 용액 0.01g으로서 제공된 산 촉매를 가하여, 액체 함유 반응 혼합물을 수득하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 갇이 5ml인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 알루미늄 기판에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 알루미늄 기판을 140℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다.
- [0496] 실시예 56: 타입 2 SOF
- [0497] (작업 A) 다음을 배합할 수 있다: 빌딩 블록 4-(하이드록시메틸)벤조산[세그먼트 = 4-메틸벤즈알데히드; Fg = 하이드록실(-OH); (0.0314g, 0.206mmol)] 및 제2 빌딩 블록 N4,N4,N4',N4'-테트라키스(4-(메톡시메틸)페닐)비페닐-4,4'-디아민[세그먼트 = N4,N4,N4',N4'-테트라-p-톨릴비페닐-4,4'-디아민; Fg = 메톡시 에테르(-OCH₃); (0.0686g, 0.103mmol)] 및 1-메톡시-2-프로판올 0.88g 및 1-메톡시-2-프로판올 중의 실크린의 10중량% 용액 0.01g. 균질 용액이 수득될 때까지 상기 혼합물을 진탕하고 55℃로 가열하였다. 실온으로 냉각시, 상기 용액을 0.45마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. 상기 여과된 용액에, 1-메톡시-2-프로판올 중의 p-톨루엔설폰산의 10중량% 용액 0.01g으로서 제공된 산 촉매를 가하여, 액체 함유 반응 혼합물을 수득하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 갇이 5ml인 버드 바가 장착된 등속 드로우 다운 피복기를 사용하여 알루미늄 기판에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 알루미늄 기판을 140℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 40분 동안 가열되도록 두었다.
- [0498] 실시예 57: 타입 2 SOF
- [0499] (작업 A) 다음을 배합하였다: 빌딩 블록 1,4-디아미노벤젠[세그먼트 = 벤젠; Fg = 아민(-NH₂); (0.14g, 1.3mmol)] 및 제2 빌딩 블록 1,3,5-트리포밀벤젠[세그먼트 = 벤젠; Fg = 알데히드(-CHO); (0.144g, 0.89mmol)], 및 NMP 2.8g. 균질 용액이 생성될 때까지 상기 혼합물을 진탕시켰다. 실온으로 냉각시, 상기 용액을 0.45마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. 상기 여과된 용액에, NMP 중의 p-톨루엔설폰산의 2.5중량% 용액 0.02g으로서 제공된 산 촉매를 가하여, 액체 함유 반응 혼합물을 수득하였다. (작업 B) 상기 반응 혼합물을 1000RPM에서 30초간 회전하는 가변 속도 스핀 코팅기의 회전 유니트에 부착된 석영 플레이트에 도포하였다. (작업 C) 습윤 층을 지지하는 석영 플레이트를 180℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 120분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 물에 침지시 기판으로부터 층분리할 수 있는 400nm의 두께를 갖는 황색 필름을 제공한다.
- [0500] 실시예 58: 복합 SOF
- [0501] 복합 SOF를 실시예 1에 기재된 공정 및 빌딩 블록을 사용하여 제조하였다. 이 경우에, 사용되는 용매는 디옥산이었다. 모든 SOF는, 반응 혼합물 중의 고체 부하량을 총 30%로 하고 고체 부하량 중의 10%를 부차적 성분으로 하여, 습윤 층을 20ml 버드 바로 침착시키고 130℃에서 40분 동안 습윤 층의 변화를 촉진시킴으로써 금속화 mylar 기판 위에 제조하였다. 부차적 성분은, 습윤 층의 변화를 촉진시켜 SOF를 형성하기 전에, 반응 혼합물 중에 이들을 포함시킴으로써 도입하였다. 6개의 상이한 복합 SOF를 제조하였으며, 이들 각각은 상이한 부차적 성분을 함유하였다:
- | | | | | |
|----|-----|----|----|----|
| 복합 | SOF | 1은 | 정공 | 수송 |
|----|-----|----|----|----|
- 분자(N4,N4'-디페닐-N4,N4'-디-m-톨릴-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)을 포함하고, 복합 SOF 2는 중합체(폴리스티렌)을 포함하며, 복합 SOF 3은 나노입자(C60 Buckminster 플러렌)를 포함하고, 복합 SOF 4는 유기 소분자(비페닐)을 포함하며, 복합 SOF 5는 금속 입자(구리 미세분말)를 포함하고, 복합 SOF 6은 전자 수용체(퀴논)를 포함하였다. 일부 부차적 성분은 반응 혼합물에 가용성이며; 일부는 반응 혼합물에 분산되었다(용해되지 않음).

제조된 6개의 복합 SOF는 SOF에 혼입된 복합체 물질을 포함하는 실질적으로 결합이 없는 SOF이었다. 몇몇 경우에(예를 들면, 구리 미세분말 복합 SOF), 부차적 성분(도펀트)의 분산이 육안으로 명백하였다. 이러한 SOF의 두께는 15 내지 25마이크론에 이르렀다.

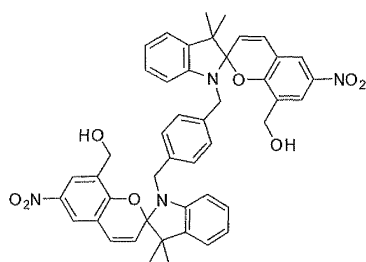
실시예 59: 광변색성 SOF

(작업 A) 액체 함유 반응 혼합물의 제조: 다음을 배합하였다: SOF 빌딩 블록 트리스-(4-하이드록시메틸)트리페닐아민[세그먼트 = 트리페닐아민; Fg = 하이드록시(-OH); 0.200g]; 광변색성 분자 1-5(아래 참조)(0.02g) 및 촉매 p-톨루엔 설폰산(0.01g); 및 1-메톡시-2-프로판올(0.760g). 상기 혼합물을 롤링 웨이브 회전기에서 10분 동안 혼합한 다음 균질 용액이 생성될 때까지 55℃에서 5분 동안 가열하였다. 상기 용액을 1마이크론 PTFE 막을 통해 여과하였다. (작업 B) 습윤 필름으로서의 반응 혼합물의 침착: 상기 반응 혼합물을 5mil 겔 버드 바가 장착된 등속 드로우다운 피복기를 사용하여 3mil Mylar 기판에 도포하였다. (작업 C) 상기 습윤 필름으로부터 건식 SOF로의 변화의 촉진: 습윤 층을 지지하는 Mylar 시트를 120℃로 예열된 활발하게 배출되는 오븐으로 신속하게 옮겨 5분 동안 가열되도록 두었다. 이러한 작업은 3 내지 5마이크론의 두께를 갖는 필름을 제공하였다. 다음 광변색성 분자가 SOF에 혼입되었다:

(1) 스피로피란 1-OH (관능성 SOF 캡핑 빌딩 블록)

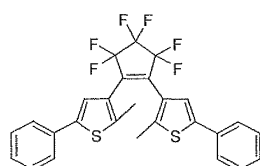


(2) 비스스피로피란 2-OH (관능성 SOF 빌딩 블록)

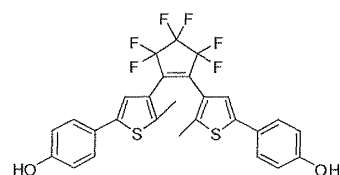


(3) 스피로옥사진 (복합 SOF)

(4) DTE (복합 SOF)



(5) DTE 2-OH (관능성 SOF 빌딩 블록)



[0513] 모든 제형은 실질적으로 결함이 없는 필름을 형성하였지만, 광변색성 분자 (4) 및 (5)가 최상을 달성하였다.

광변색성 분자	합성된 색	6초 동안 365nm에서 기록한 후의 색	소거 여부
SOF 단독	담황색	해당 없음	해당 없음
(4) DTE (복합 SOF)	담황색	진한 자색	소거됨
(5) DTE 2-OH (기능성 SOF 빌딩 블록)	담녹색	진한 자색	소거됨

[0514]

[0515] 분자 (4) 및 (5)를 갖는 광변색성 SOF의 UV-가시광 스펙트럼은, 광변색성 SOF 필름의 착색(UVA 기록 후의 ~ 600nm에 집중된 광대역 흡광도의 존재) 및 소거능(erasable capability)(가시광 소거 후의 ~ 600nm 흡광도의 소실)을 명확히 입증한다. 광변색성 반응은 기록/소거 속도(writing/erasing speed) 및 이미지의 콘트라스트 측면에서 중합체 매트릭스에 필적하였다. 이것은, SOF 필름이 이러한 DTE 타입 광변색성 물질의 성능에 영향을 미치지 않음을 나타낸다.

[0516] 화학적/환경적/기계적 안정성을 시험하기 위해, 광변색성 SOF를 15분 동안 아세톤 속에 두었다. 실험 관찰결과는 아래 표에 상세하게 기재되어 있다. 분자 (5)를 갖는 광변색성 SOF는 필름 무결성(integrity) 및 광변색성 거동을 충분히 보존하였다. 분자 (4)를 갖는 광변색성 SOF는 광변색성 성분을 누출시켰으며, 그 결과, 광변색 활성을 소실하였다.

샘플	아세톤 용액 시험 전의 광학 밀도	아세톤 용액 시험 후의 광학 밀도	아세톤 용액 시험 후의 성능
(4) DTE (복합 SOF)	0.69	0.14	· SOF는 대체로 무결성을 유지한다(일부 팽윤 및 연화가 관찰되었다). · 광변색성 분자가 아세톤 속으로 누출된다. SOF는 더 이상 기록 불가능하다.
(5) DTE 2-OH (기능성 SOF 빌딩 블록)	0.83	0.91	· SOF는 무결성을 유지한다. · 광변색성 분자의 누출이 관찰되지 않는다. SOF는 뛰어난 기록 특성을 갖는다.

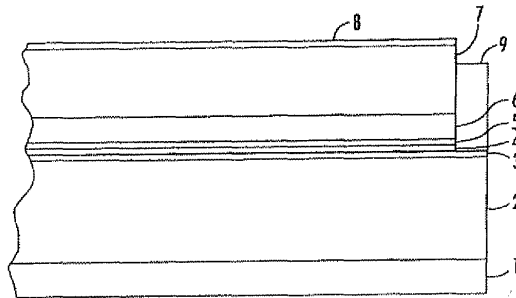
[0517]

[0518] 분자 (5)를 갖는 광변색성 SOF를 아세톤 속에 두고, 5분 동안 초음파처리하였다. 이것은 중합체계 광변색성 시스템이 견디지 못하는 극단적인 시험이다. 용매로부터 제거한 후, 분자 (5)를 갖는 광변색성 SOF는 본질적으로 SOF 무결성을 유지하고, UV LED 장치에 노출되는 경우 대략 동일한 수준으로 기록하며, 즉, 광변색 활성이 보존된다. SOF 구조에 화학적으로 결합하는 광변색성 분자 (5)로부터 유도된 광변색성 SOF는, SOF로부터 누출되지 않고, 가혹한 화학적(아세톤 용매) 및 기계적(초음파처리) 응력을 견딜 수 있다.

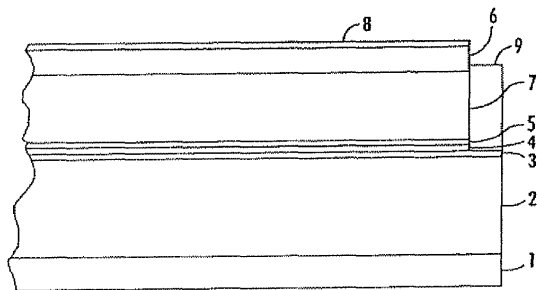
[0519] 몇몇 상기 개시한 특징과 기능 또는 이의 대안 및 기타의 특징과 기능 또는 이의 대안을 바람직하게는 다수의 다른 상이한 시스템 또는 용도에 조합할 수 있음을 인지할 것이다. 본 명세서에서 예측하지 않은 또는 기대하지 않은 각종 대안, 개질, 변화 또는 개선이 당업계의 숙련가들에 의해 후속적으로 이루어질 수 있으며, 이것 또한 다음의 특허청구범위에 의해 포함되는 것으로 의도된다. 한 청구항에서 구체적으로 명시하지 않는 한, 청구항들의 단계들 또는 성분들은 특정 순서, 수, 위치, 크기, 형태, 각도, 색상 또는 물질에 대해 명세서 또는 다른 청구항들로부터 암시되거나 이입되지 않는다.

도면

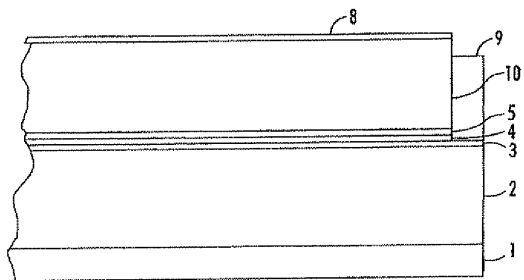
도면1



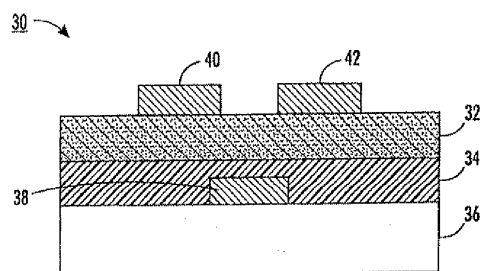
도면2



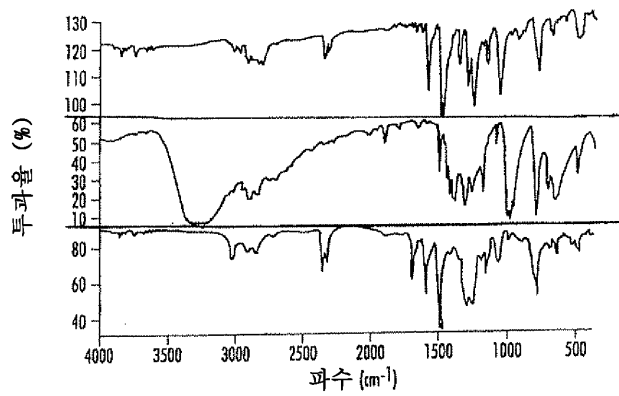
도면3



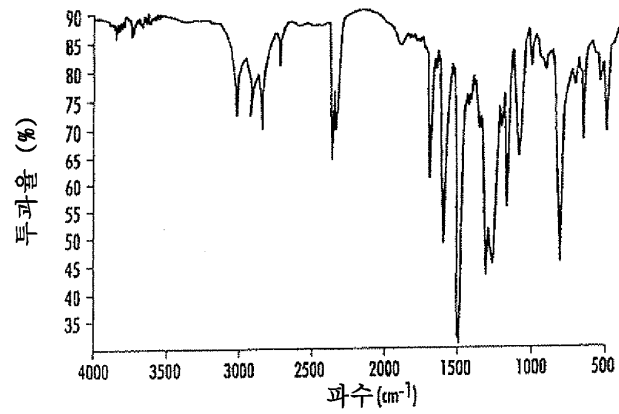
도면4



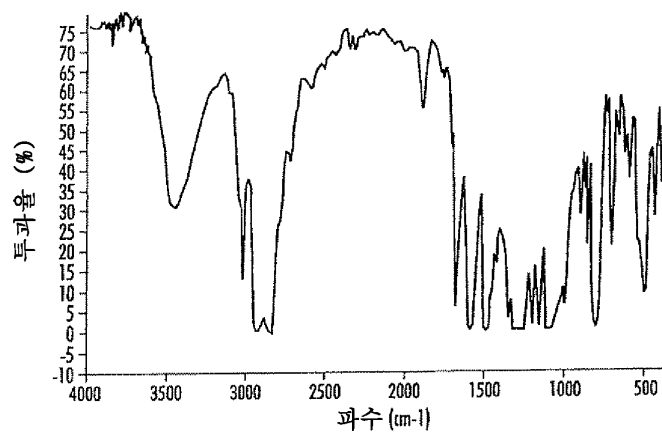
도면5



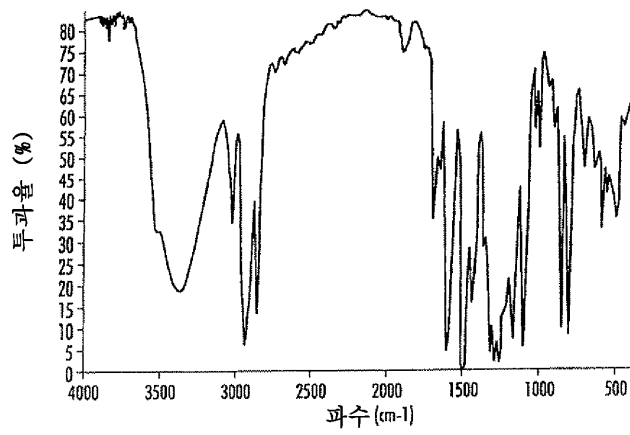
도면6



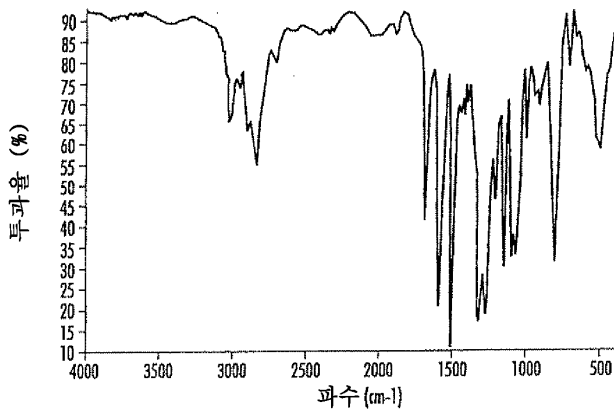
도면7



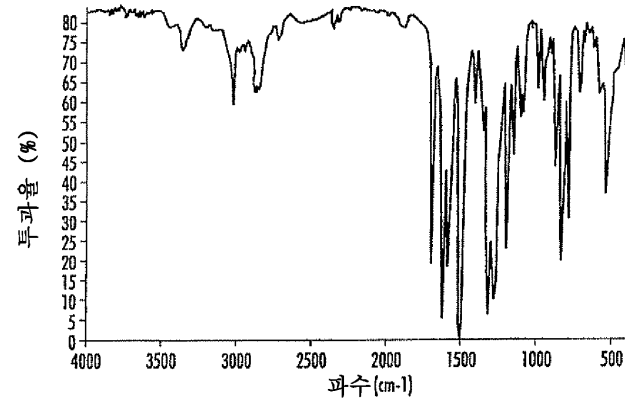
도면8



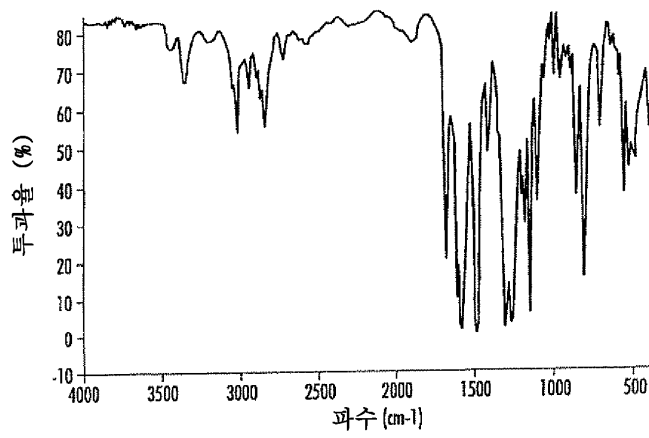
도면9



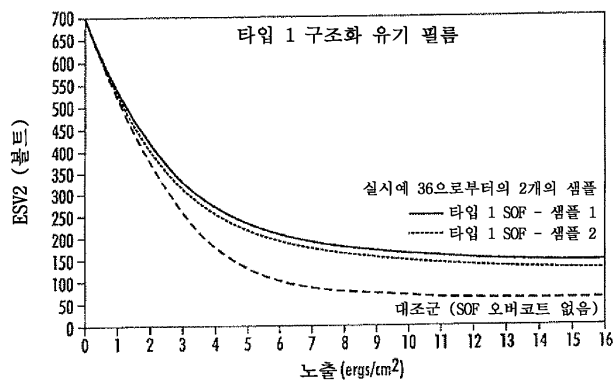
도면10



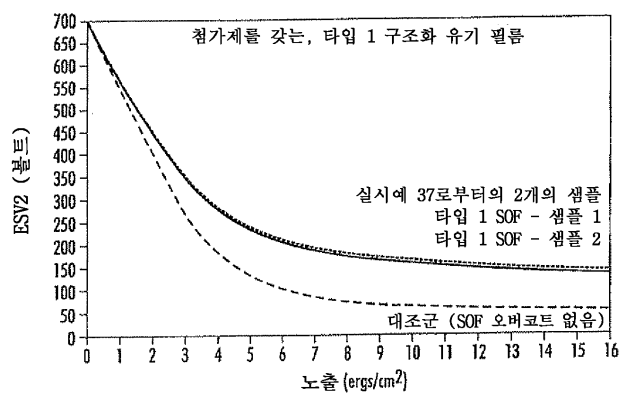
도면11



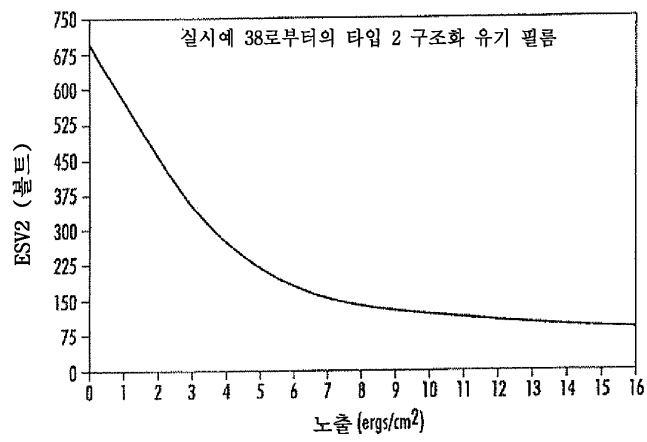
도면12



도면13



도면14



도면15

