



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년06월28일
(11) 등록번호 10-1279209
(24) 등록일자 2013년06월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 1/08 (2006.01) H01B 1/20 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7002161
(22) 출원일자(국제) 2006년06월28일
심사청구일자 2011년06월23일
(85) 번역문제출일자 2008년01월25일
(65) 공개번호 10-2008-0039884
(43) 공개일자 2008년05월07일
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/025136
(87) 국제공개번호 WO 2007/002740
국제공개일자 2007년01월04일
(30) 우선권주장
60/694,794 2005년06월28일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20040222413 A1
US20050070654 A1
US20040206942 A1
전체 청구항 수 : 총 2 항

(73) 특허권자
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
마아캣트 스트리트 1007
(72) 발명자
수, 체-송
미국 19808 델라웨어주 월밍톤 머메이드 불러바드
4803
스컬라슨, 히알티
미국 93427 캘리포니아주 부얼튼 블루 블로섬 웨
이 546
마텔로, 마크, 티.
미국 55108 미네소타주 세인트 폴 프리실라 스트
리트 2270
(74) 대리인
김영, 양영준

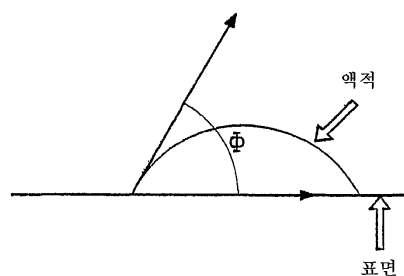
심사관 : 조흥규

(54) 발명의 명칭 완충 조성물

(57) 요약

본 발명은 반전도성 산화물 입자 및 (a) 플루오르화 산 중합체 및 (b) 플루오르화 산 중합체로 도핑된 반전도성 중합체를 포함하는 완충 조성물을 제공한다. 반전도성 산화물 입자는 금속 산화물 및 2금속 산화물을 포함한다. 산 중합체는 폴리올레핀, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리아라미드, 폴리아크릴아미드, 폴리스티렌의 단량체 또는 공단량체로부터 유도된다. 중합체 골격, 측쇄, 펜던트 기 또는 이들의 조합은 플루오르화되거나 고도로 플루오르화될 수 있다. 반전도성 중합체는 티오펜, 피롤, 아닐린, 및 폴리시클릭 헤테로방향족 화합물로부터 유도된 중합체 또는 공중합체를 포함한다. 본 발명은 또한 완충 조성물의 제조 방법을 제공한다.

대표도 - 도1

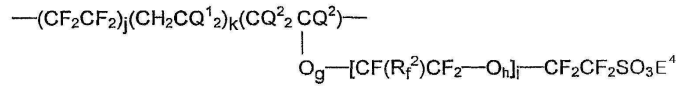


특허청구의 범위

청구항 1

인듐-주석 산화물 ("ITO"), 인듐-아연 산화물 ("IZO"), 갈륨-인듐 산화물, 및 아연-안티몬 이중 산화물로부터 선택되는 2금속 산화물을 포함하는 반도체성 산화물 입자 및 하기 화학식 XV에 따른 화학식을 갖는 플루오르화 산 중합체로 본질적으로 이루어지며, 일 함수가 5.0 eV 초과인 완충 조성물.

<화학식 XV>



상기 식에서, $j \geq 0$, $k \geq 0$ 및 $4 \leq (j + k) \leq 199$ 이고,

Q^1 및 Q^2 는 F 또는 H이고, R_f^2 는 F, 또는 1개 이상의 에테르 산소 원자로 치환되거나 또는 비치환된 1개 내지 10개의 탄소 원자를 가지는 퍼플루오로알킬 라디칼이고,

h 는 0 또는 1이고, i 는 0 내지 3이고, g 는 0 또는 1이고,

E^4 는 H 또는 알칼리 금속이다.

청구항 2

애노드, 제1항의 완충 조성물을 포함하는 완충 층, 전기활성 층 및 캐소드를 포함하는 전자 장치.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

명세서

[0001] <관련된 미국 출원>

[0002] 본 출원은 2005년 6월 28일자로 출원된 미국 가출원 제60/694794호에 대한 우선권을 주장한다.

기술분야

[0003] 본원은 일반적으로 전자 장치에서 사용하기 위한 높은 일 함수의 투명한 도체에 관한 것이다.

배경기술

[0004] 유기 전자 장치는 활성층을 포함하는 제품의 범주를 정의한다. 이러한 장치는 전기적 에너지를 방사선으로 전환하거나, 전자적인 과정을 통해 신호를 감지하거나, 방사선을 전기적 에너지로 전환하거나, 하나 이상의 유기 반도체 층을 포함한다.

[0005] 유기 발광 다이오드 (OLED)는 전계발광할 수 있는 유기 층을 포함하는 유기 전자 장치이다. 전도성 중합체 함유 OLED는 하기 구성을 가질 수 있다.

[0006] 애노드/완충 층/EL 물질/캐소드

[0007] 추가의 임의적인 층, 물질 또는 성분이 상기 일반적 구성에 혼입될 수 있다. 애노드는 전형적으로 정공을 전계 발광 ("EL") 물질에 주입할 수 있는 능력을 가지는 임의의 물질, 예를 들어, 인듐/주석 산화물 (ITO)이다. 애노드는 임의로는 유리 또는 플라스틱 기판상에 지지된다. 완충 층은 전형적으로 전기 전도성 중합체이고 애노드에서 EL 물질 층으로의 정공의 주입을 용이하게 한다. EL 물질은 형광 화합물, 형광 및 인광 금속 착물, 공액 중합체, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 캐소드는 전형적으로 전자를 EL 물질에 주입할 수 있는 능력을 가지는 임의의 물질 (예를 들어, Ca 또는 Ba)이다. 애노드 또는 캐소드 중 적어도 하나는 광 방출을 허용하도록 투명하거나 반투명하다.

[0008] ITO는 종종 투명한 애노드로서 사용된다. 그러나, ITO의 일 함수는 상대적으로 낮고, 전형적으로 4.6 eV의 범위이다. 이는 정공의 EL 물질로의 보다 덜 효율적인 주입을 야기한다. 일부 경우, ITO의 일 함수는 표면 처리에 의하여 개선할 수 있다. 그러나, 상기 처리는 때때로 안정하지 않은 생성물을 야기하고 또한 감소된 장치 수명을 야기한다.

[0009] 따라서, 장치의 특성을 개선하기 위한 조성물 및 이로부터 제조한 층이 필요하다.

[0010] <개요>

[0011] 본 발명은 반전도성 산화물 입자 및 (a) 플루오르화 산 중합체 및 (b) 플루오르화 산 중합체로 도핑된 반전도성 중합체 중 적어도 하나를 포함하는 완충 조성물을 제공한다.

[0012] 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 신규한 완충 조성물로 제조된 완충 층을 제공한다.

[0013] 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 완충 층을 포함하는 전자 장치를 제공한다.

[0014] 상기 일반적 설명 및 하기 상세한 설명은 예시적 및 설명적이고 명세서 및 첨부된 청구범위에서 정의한 바와 같은 본 발명을 제한하지 않는다.

발명의 상세한 설명

[0019] 본 발명은 반전도성 산화물 입자 및 (a) 플루오르화 산 중합체 및 (b) 플루오르화 산 중합체로 도핑된 반전도성 중합체 중 적어도 하나를 포함하는 완충 조성물을 제공한다.

[0020] 많은 양태 및 실시양태는 본원에 기재되어 있고 예시적이고 제한적이지 않다. 본 명세서를 읽은 후, 당업자는 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 다른 양태 및 실시양태가 가능하다는 것을 인지할 것이다.

[0021] 본원에서 사용되는 "반전도성"이라는 용어는 전기 전도성이 절연체보다는 크지만 양도체보다는 작은 물질을 나타낸다. 일 실시양태에서, 반전도성 물질의 필름의 전도성은 0.1 S/cm 미만이고 10^{-8} S/cm 초과이다. "플루오르화 산 중합체"라는 용어는 적어도 일부의 수소가 불소로 대체된 산성 기를 가지는 중합체를 나타낸다. 플루오르화는 중합체 골격에 대해, 골격에 부착된 측쇄에 대해, 펜던트 기에서, 또는 이들의 조합에서 일어날 수 있다. "산성 기"라는 용어는 이온화되어 염기에 수소 이온을 주어 염을 형성할 수 있는 기를 나타낸다. 본원에서 사용되는 "반전도성 중합체"라는 용어는 카본 블랙 또는 전도성 금속 입자의 첨가 없이 본질적으로 또는 본래 전기 전도성일 수 있는 임의의 중합체 또는 올리고머를 나타낸다. "중합체"라는 용어는 단일중합체 및 공중합체를 포괄한다. "도핑된"이라는 용어는 반전도성 중합체가 중합체 산으로부터 유도된 중합체 반대이온을 가져 전도성 중합체에 대한 전하를 상쇄시킴을 의미하고자 하는 것이다.

[0022] 1. 반전도성 산화물 입자

[0023] 일 실시양태에서, 반전도성 산화 물질은 주기율표의 2족 내지 12족으로부터 선택된 원소의 산화물이다. 일 실시양태에서, 반전도성 산화 물질은 2족 및 12족으로부터 선택된 원소의 산화물을 포함한다. 원소의 주기율표 내의 열에 상응하는 족 번호는 족을 왼쪽에서 오른쪽으로 1 내지 18로 번호 매긴 문헌 [CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition (2000)]에 나타내어진 "신 표기법(New Notation)" 협정을 사용한다.

[0024] 일 실시양태에서, 무기 반전도성 물질은 2금속 산화물일 수 있는 무기 산화물, 예컨대 $\text{Ni}_x\text{Co}_{x-1}\text{O}_{3/4}$ (문헌 [Science, p1273 - 1276, vol 305, Aug. 27, 2004]), 인듐-주석 산화물 ("ITO"), 인듐-아연 산화물 ("IZO"), 갈륨-인듐 산화물, 아연-안티몬 이중 산화물 및 지르코늄, 또는 안티몬 도핑된 산화물이다.

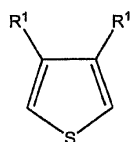
[0025] 2. 반전도성 중합체

[0026] 임의의 반전도성 중합체를 신규한 조성물에서 사용할 수 있다. 일 실시양태에서, 반전도성 중합체는 전도성이 10^{-7} S/cm 이상인 필름을 형성할 것이다. 신규한 조성물에 적합한 전도성 중합체는 단일중합체일 수 있거나, 또는 이들은 2종 이상의 각각의 단량체의 공중합체일 수 있다. 전도성 중합체를 형성하는 단량체는 "전구 단량체"로 언급한다. 공중합체는 1종 이상의 전구 단량체를 가질 것이다.

[0027] 일 실시양태에서, 반전도성 중합체는 티오펜, 피롤, 아닐린, 및 폴리시클릭 방향족 화합물로부터 선택된 1종 이상의 전구 단량체로부터 제조된다. 이들 단량체로 제조한 중합체는 본원에서 각각 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아닐린, 및 폴리시클릭 방향족 중합체로 언급된다. "폴리시클릭 방향족"이라는 용어는 하나 초과 방향족 고리를 가지는 화합물을 나타낸다. 상기 고리는 하나 이상의 결합에 의해 연결될 수 있거나, 또는 이들은 함께 융합될 수 있다. "방향족 고리"라는 용어는 헤테로방향족 고리를 포함하고자 하는 것이다. "폴리시클릭 헤테로방향족" 화합물은 하나 이상의 헤테로방향족 고리를 가진다.

[0028] 일 실시양태에서, 반전도성 중합체 형성에 사용될 수 있는 티오펜 단량체는 하기 화학식 I을 포함한다.

화학식 I

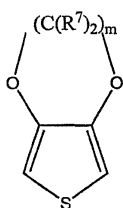


[0029]

- [0030] 상기 식에서,
- [0031] R^1 은 각각이 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되고 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설포닐, 아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카르보닐, 아릴설포닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도설포네이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택되거나; 또는 두 R^1 기는 함께 3, 4, 5, 6, 또는 7원 방향족 또는 지환족 고리를 완성하는 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성할 수 있으며, 상기 고리는 임의로는 1개 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있다.
- [0032] 본원에서 사용되는 "알킬"이라는 용어는 지방족 탄화수소로부터 유도된 기를 나타내고 비치환 또는 치환될 수 있는 선형, 분지형 및 환형 기를 포함한다. "헥테로알킬"이라는 용어는 알킬 기 내의 1개 이상의 탄소 원자가 또 다른 원자, 예컨대 질소, 산소, 황 등으로 대체된 알킬 기를 의미하고자 하는 것이다. "알킬렌"이라는 용어는 2개의 부착점을 가지는 알킬 기를 나타낸다.
- [0033] 본원에서 사용되는 "알케닐"이라는 용어는 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 지방족 탄화수소로부터 유도된 기를 나타내고, 비치환 또는 치환될 수 있는 선형, 분지형 및 환형 기를 포함한다. "헥테로알케닐"이라는 용어는 알케닐 기 내의 1개 이상의 탄소 원자가 또 다른 원자, 예컨대 질소, 산소, 황 등으로 대체된 알케닐 기를 의미하기 위한 것이다. "알케닐렌"이라는 용어는 2개의 부착점을 가지는 알케닐 기를 나타낸다.
- [0034] 본원에서 사용되는 치환기 기에 대한 하기 용어는 하기 주어진 화학식을 나타낸다.
- [0035] "알콜" $-R^3-OH$
- [0036] "아미도" $-R^3-C(O)N(R^6)R^6$
- [0037] "아미도설포네이트" $-R^3-C(O)N(R^6)R^4-SO_3Z$
- [0038] "벤질" $-CH_2-C_6H_5$
- [0039] "카르복실레이트" $-R^3-C(O)O-Z$ 또는 $-R^3-O-C(O)-Z$
- [0040] "에테르" $-R^3-(O-R^5)_p-O-R^5$
- [0041] "에테르 카르복실레이트" $-R^3-O-R^4-C(O)O-Z$ 또는 $-R^3-O-R^4-O-C(O)-Z$
- [0042] "에테르 설포네이트" $-R^3-O-R^4-SO_3Z$
- [0043] "에스테르 설포네이트" $-R^3-O-C(O)-R^4-SO_3Z$
- [0044] "설펜아미드" $-R^3-SO_2-NH-SO_2-R^5$
- [0045] "우레탄" $-R^3-O-C(O)-N(R^6)_2$
- [0046] 상기 식에서, 모든 "R" 기는 각각이 동일하거나 상이하고:
- [0047] R^3 는 단일 결합 또는 알킬렌 기이고,
- [0048] R^4 는 알킬렌 기이고,
- [0049] R^5 는 알킬 기이고,
- [0050] R^6 는 수소 또는 알킬 기이고,
- [0051] p는 0 또는 1 내지 20의 정수이고,

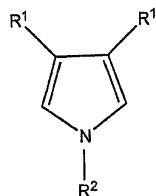
- [0052] Z는 H, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, $N(R^5)_4$ 또는 R^5 이다.
- [0053] 임의의 상기 기는 추가로 비치환되거나 치환될 수 있고, 임의의 기는 퍼플루오르화 기를 비롯하여, 1개 이상의 수소를 대체하는 F를 가질 수 있다. 일 실시양태에서, 알킬 및 알케닐렌 기는 1개 내지 20개의 탄소 원자를 가진다.
- [0054] 일 실시양태에서, 티오펜 단량체 내의 두 R^1 은 함께 $-O-(CHY)_m-O-$ 를 형성하며, 여기서, m은 2 또는 3이고, Y는 각각이 동일하거나 상이하고, 수소, 할로젠, 알킬, 알콕, 아미도설포네이트, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택되며, Y 기는 부분적으로 또는 완전히 플루오르화된다. 일 실시양태에서, 모든 Y는 수소이다. 일 실시양태에서, 폴리티오펜은 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)이다. 일 실시양태에서, 적어도 하나의 Y 기는 수소가 아니다. 일 실시양태에서, 적어도 하나의 Y 기는 1개 이상의 수소를 대체하는 F를 가지는 치환기이다. 일 실시양태에서, 적어도 하나의 Y 기는 퍼플루오르화된다.
- [0055] 일 실시양태에서, 티오펜 단량체는 하기 화학식 Ia를 가진다.

화학식 Ia



- [0056]
- [0057] 상기 식에서,
- [0058] R^7 은 각각이 동일하거나 상이하고 수소, 알킬, 헤테로알킬, 알케닐, 헤테로알케닐, 알콕, 아미도설포네이트, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택되며, 적어도 하나의 R^7 은 수소가 아니고,
- [0059] m은 2 또는 3이다.
- [0060] 화학식 Ia의 일 실시양태에서, m은 2이고, 하나의 R^7 은 5개 초과인 탄소 원자의 알킬 기이고, 다른 모든 R^7 은 수소이다. 화학식 Ia의 일 실시양태에서, 적어도 하나의 R^7 기는 플루오르화된다. 일 실시양태에서, 적어도 하나의 R^7 기는 하나 이상의 불소 치환기를 가진다. 일 실시양태에서, R^7 기는 완전히 플루오르화된다.
- [0061] 화학식 Ia의 일 실시양태에서, 티오펜 상에 융합된 지환족 고리 상의 R^7 치환기는 물 중 단량체의 개선된 용해도를 제공하고 플루오르화 산 중합체의 존재하에서 중합을 용이하게 한다.
- [0062] 화학식 Ia의 일 실시양태에서, m은 2이고, 하나의 R^7 은 설포산-프로필렌-에테르-메틸렌이고 다른 모든 R^7 은 수소이다. 일 실시양태에서, m은 2이고, 하나의 R^7 은 프로필-에테르-에틸렌이고 다른 모든 R^7 은 수소이다. 일 실시양태에서, m은 2이고, 하나의 R^7 은 메톡시이고 다른 모든 R^7 은 수소이다. 일 실시양태에서, 하나의 R^7 은 설포산 디플루오로메틸렌 에스테르 메틸렌 $(-CH_2-O-C(O)-CF_2-SO_3H)$ 이고, 다른 모든 R^7 은 수소이다.
- [0063] 일 실시양태에서, 반전도성 중합체 형성에 사용될 수 있는 피롤 단량체는 하기 화학식 II를 포함한다.

화학식 II



[0064]

[0065]

상기 화학식 II에서,

[0066]

R^1 은 각각이 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되고 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설포닐, 아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카르보닐, 아릴설포닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 아미도설포네이트, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택되거나; 또는 두 R^1 기는 함께 3, 4, 5, 6, 또는 7원 방향족 또는 지환족 고리를 완성하는 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성할 수 있으며, 상기 고리는 임의로는 1개 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있고;

[0067]

R^2 는 각각이 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되고 수소, 알킬, 알케닐, 아릴, 알카노일, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 에폭시, 실란, 실록산, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택된다.

[0068]

일 실시양태에서, R^1 은 각각이 동일하거나 상이하고 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 시클로알킬, 시클로알케닐, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 아미도설포네이트, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 우레탄, 에폭시, 실란, 실록산, 및 설포산, 카르복실산, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 또는 실록산 잔기 중 하나 이상으로 치환된 알킬로부터 독립적으로 선택된다.

[0069]

일 실시양태에서, R^2 는 수소, 알킬, 및 설포산, 카르복실산, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 또는 실록산 잔기 중 하나 이상으로 치환된 알킬로부터 선택된다.

[0070]

일 실시양태에서, 피롤 단량체는 비치환되고, R^1 및 R^2 모두는 수소이다.

[0071]

일 실시양태에서, 두 R^1 은 함께 알킬, 헤테로알킬, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택된 기로 추가로 치환되는 6 또는 7원 지환족 고리를 형성한다. 이들 기는 단량체 및 생성되는 중합체의 용해도를 개선할 수 있다. 일 실시양태에서, 두 R^1 은 함께 알킬 기로 추가로 치환되는 6 또는 7원 지환족 고리를 형성한다. 일 실시양태에서, 두 R^1 은 함께 1개 이상의 탄소 원자를 가지는 알킬 기로 추가로 치환되는 6 또는 7원 지환족 고리를 형성한다.

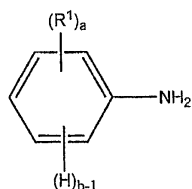
[0072]

일 실시양태에서, 두 R^1 은 함께 $-O-(CHY)_m-O-$ 를 형성하며, 여기서, m 은 2 또는 3이고, Y 는 각각이 동일하거나 상이하고 수소, 알킬, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 아미도설포네이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택된다. 일 실시양태에서, 적어도 하나의 Y 기는 수소가 아니다. 일 실시양태에서, 적어도 하나의 Y 기는 1개 이상의 수소를 대체하는 F를 가지는 치환기이다. 일 실시양태에서, 적어도 하나의 Y 기는 퍼플루오르화된다.

[0073]

일 실시양태에서, 반전도성 중합체 형성에 사용될 수 있는 아닐린 단량체는 하기 화학식 III을 포함한다.

화학식 III



[0074]

[0075]

상기 식에서,

[0076]

a는 0 또는 1 내지 4의 정수이고;

[0077]

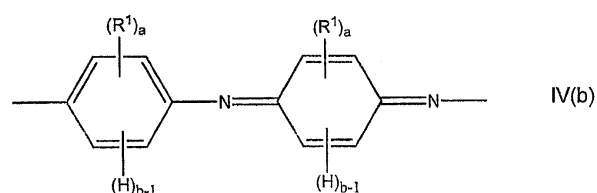
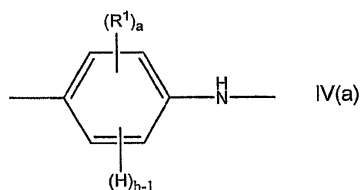
b는 1 내지 5의 정수이되, a + b = 5이고;

[0078]

R¹은 각각이 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되고 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설포닐, 아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카르보닐, 아릴설포닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도설포네이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택되거나; 두 R¹ 기는 함께 3, 4, 5, 6, 또는 7원 방향족 또는 지환족 고리를 완성하는 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성할 수 있으며, 상기 고리는 임의로는 1개 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있다.

[0079]

중합될 경우, 아닐린 단량체 단위는 하기 나타내어진 화학식 IVa 또는 화학식 IVb, 또는 두 화학식의 조합을 가질 수 있다.



[0080]

[0081]

상기 식에서, a, b 및 R¹은 상기 정의된 바와 같다.

[0082]

일 실시양태에서, 아닐린 단량체는 비치환되고 a는 0이다.

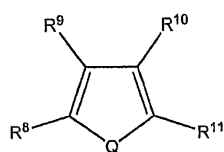
[0083]

일 실시양태에서, a는 0이 아니고 적어도 하나의 R¹은 플루오르화된다. 일 실시양태에서, 적어도 하나의 R¹은 퍼플루오르화된다.

[0084]

일 실시양태에서, 만전도성 중합체 형성에 사용될 수 있는 융합된 폴리시클릭 헤테로방향족 단량체는 적어도 하나가 헤테로방향족인, 둘 이상의 융합된 방향족 고리를 가진다. 일 실시양태에서, 융합된 폴리시클릭 헤테로방향족 단량체는 하기 화학식 V를 가진다.

화학식 V



[0085]

[0086]

상기 식에서,

[0087]

Q는 S, Se, Te, 또는 NR^6 이고;

[0088]

R^6 은 수소 또는 알킬이고;

[0089]

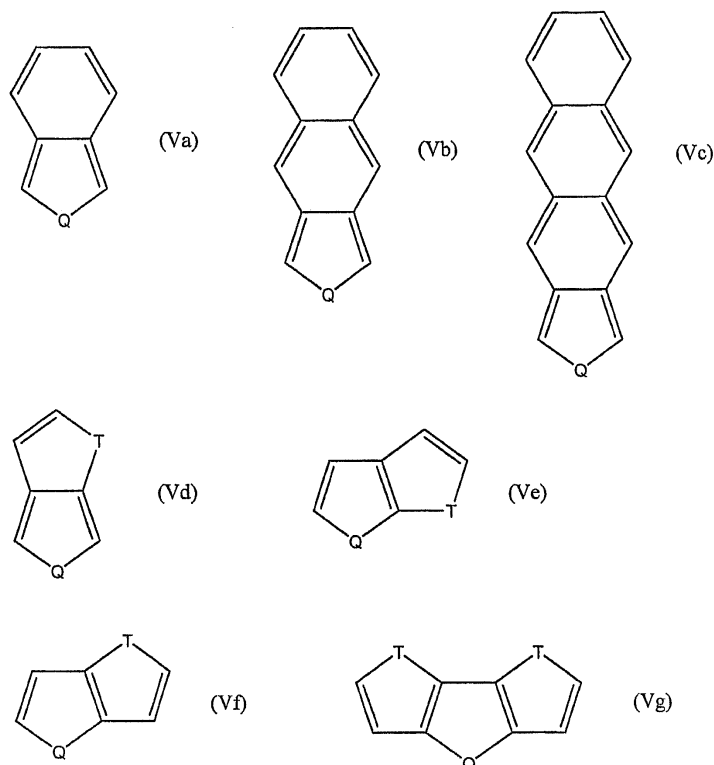
R^8 , R^9 , R^{10} , 및 R^{11} 은 각각이 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되고 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설퍼닐, 아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카르보닐, 아릴설퍼닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도설퍼네이트, 에테르 설퍼네이트, 에스테르 설퍼네이트, 및 우레탄으로부터 선택되고;

[0090]

R^8 과 R^9 , R^9 와 R^{10} , 및 R^{10} 과 R^{11} 중 하나 이상은 함께 5 또는 6원 방향족 고리를 완성하는 알케닐렌 사슬을 형성하며, 상기 고리는 임의로는 1개 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있다.

[0091]

일 실시양태에서, 융합된 폴리시클릭 헤테로방향족 단량체는 하기 화학식 Va, Vb, Vc, Vd, Ve, Vf, 및 Vg를 가진다.



[0092]

[0093]

상기 식에서,

[0094]

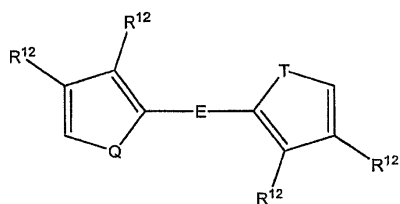
Q는 S, Se, Te, 또는 NH 이고;

[0095]

T는 각각이 동일하거나 상이하고 S, NR^6 , O, SiR_2^6 , Se, Te, 및 PR^6 로부터 선택되고;

- [0096] R^6 는 수소 또는 알킬이다.
- [0097] 융합된 폴리시클릭 헤테로방향족 단량체는 알킬, 헤테로알킬, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택된 기로 치환될 수 있다. 일 실시양태에서, 상기 치환기는 플루오르화된다. 일 실시양태에서, 상기 치환기는 완전히 플루오르화된다.
- [0098] 일 실시양태에서, 융합된 폴리시클릭 헤테로방향족 단량체는 티에노(티오펜)이다. 이러한 화합물은, 예를 들어, 문헌 [Macromolecules, 34, 5746-5747 (2001)]; 및 [Macromolecules, 35, 7281-7286 (2002)]에 논의되어 있다. 일 실시양태에서, 티에노(티오펜)은 티에노(2,3-b)티오펜, 티에노(3,2-b)티오펜, 및 티에노(3,4-b)티오펜으로부터 선택된다. 일 실시양태에서, 티에노(티오펜) 단량체는 알킬, 헤테로알킬, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환된다. 일 실시양태에서, 상기 치환기는 플루오르화된다. 일 실시양태에서, 상기 치환기는 완전히 플루오르화된다.
- [0099] 일 실시양태에서, 신규한 조성물의 공중합체 형성에 사용될 수 있는 폴리시클릭 헤테로방향족 단량체는 하기 화학식 VI을 포함한다.

화학식 VI



- [0100]
- [0101] 상기 식에서,
- [0102] Q는 S, Se, Te, 또는 NR^6 이고;
- [0103] T는 S, NR^6 , O, SiR^6_2 , Se, Te, 및 PR^6 로부터 선택되고;
- [0104] E는 알케닐렌, 아릴렌, 및 헤테로아릴렌으로부터 선택되고;
- [0105] R^6 는 수소 또는 알킬이고;
- [0106] R^{12} 는 각각이 동일하거나 상이하고 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설포닐, 아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카르보닐, 아릴설포닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로겐, 니트로, 니트릴, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도설포네이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택되거나; 또는 두 R^{12} 기는 함께 3, 4, 5, 6, 또는 7원 방향족 또는 지환족 고리를 완성하는 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성할 수 있으며, 상기 고리는 임의로는 1개 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있다.
- [0107] 일 실시양태에서, 반전도성 중합체는 제1 전구 단량체와 1종 이상의 제2 전구 단량체의 공중합체이다. 공중합체의 목적하는 특성에 악영향을 미치지 않는 한, 임의의 유형의 제2 단량체를 사용할 수 있다. 일 실시양태에서, 제2 단량체는 단량체 단위의 총 수를 기준으로 공중합체의 50% 이하를 구성한다. 일 실시양태에서, 제2 단량체는 단량체 단위의 총 수를 기준으로 30% 이하를 구성한다. 일 실시양태에서, 제2 단량체는 단량체 단위의 총 수를 기준으로 10% 이하를 구성한다.
- [0108] 제2 전구 단량체의 예시적인 유형은 알케닐, 알킬닐, 아릴렌, 및 헤테로아릴렌을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 제2 단량체의 예는 플루오렌, 옥사디아졸, 티아디아졸, 벤조티아디아졸, 페닐렌비닐렌, 페닐렌에티닐렌, 피리딘, 디아진, 및 트리아진을 포함하지만, 이로 제한되지는 않고, 이들 모두는 추가로 치환될 수 있다.
- [0109] 일 실시양태에서, 공중합체는 먼저 구조 A-B-C (식 중 A 및 C는 동일하거나 상이할 수 있는 제1 전구 단량체를 나타내고, B는 제2 전구 단량체를 나타냄)를 가지는 중간 전구 단량체를 형성하여 제조한다. A-B-C 중간 전구

단량체는 표준 합성 유기 기술, 예컨대 야마모토(Yamamoto), 스틸레(Stille), 그리나드(Grignard) 상호교환, 스즈키(Suzuki) 및 네기시(Negishi) 커플링을 사용하여 제조할 수 있다. 이어서 공중합체를 중간 전구 단량체 단독, 또는 1종 이상의 추가 전구 단량체와의 산화 중합에 의해 형성한다.

[0110] 일 실시양태에서, 반전도성 중합체는 2종 이상의 전구 단량체의 공중합체이다. 일 실시양태에서, 전구 단량체는 티오펜, 피롤, 아닐린, 및 폴리시클릭 방향족 화합물로부터 선택된다.

[0111] 3. 플루오르화 산 중합체

[0112] 플루오르화 산 중합체 (이하 "FAP"로 언급함)는 플루오르화되고 산성 기를 가지는 임의의 중합체일 수 있다. 본원에서 사용되는 "플루오르화"라는 용어는 탄소에 결합된 1개 이상의 수소가 불소로 대체되는 것을 의미한다. 상기 용어는 부분적으로 및 완전히 플루오르화된 물질을 포함한다. 일 실시양태에서, 플루오르화 산 중합체는 고도로 플루오르화된다. "고도로 플루오르화된"이라는 용어는 탄소에 결합된 이용가능한 수소 중 50% 이상이 불소로 대체되는 것을 의미한다. "산성 기"라는 용어는 이온화되어 브뢴스테드 염기에 수소 이온을 주어 염을 형성할 수 있는 기를 나타낸다. 산성 기는 이온화가능한 양성자를 공급한다. 일 실시양태에서, 산성 기의 pKa는 3 미만이다. 일 실시양태에서, 산성 기의 pKa는 0 미만이다. 일 실시양태에서, 산성 기의 pKa는 -5 미만이다. 산성 기는 중합체 골격에 직접 부착될 수 있거나, 또는 중합체 골격 상의 측쇄 또는 펜던트 기에 부착될 수 있다. 산성 기의 예는 카복실산 기, 설폰산 기, 설폰이미드 기, 인산 기, 포스포산 기, 및 이들의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 산성 기는 모두 동일할 수 있거나, 또는 중합체는 1종 초과 산성 기를 가질 수 있다.

[0113] 일 실시양태에서, FAP는 유기 용매 습윤성 ("습윤성 FAP")이다. "유기 용매 습윤성"이라는 용어는 필름으로 형성될 경우 유기 용매에 의해 습윤가능한 물질을 나타낸다. 상기 용어는 또한 필름 형성성일 뿐만 아니라, 반전도성 중합체에 도핑될 경우 습윤성인 필름을 형성할 것인 중합체 산을 포함한다. 일 실시양태에서, 유기 용매 습윤성 물질은 40° 미만의 접촉각으로 페닐헥산에 의해 습윤가능한 필름을 형성한다.

[0114] 일 실시양태에서, FAP는 유기 용매 비습윤성 ("비습윤성 FAP")이다. "유기 용매 비습윤성"이라는 용어는 필름으로 형성될 경우, 유기 용매에 의해 습윤가능하지 않은 물질을 나타낸다. 상기 용어는 또한 필름 형성성일 뿐만 아니라, 반전도성 중합체에 도핑될 경우 비습윤성인 필름을 형성할 것인 중합체 산을 포함한다. 일 실시양태에서, 유기 용매 비습윤성 물질은 페닐헥산에 대해 40° 초과 접촉각을 가지는 필름을 형성한다.

[0115] 본원에서 사용되는 "접촉각"이라는 용어는 도 1에 나타난 각도 Φ 를 의미하고자 하는 것이다. 액체 매질의 액적의 경우, 각도 Φ 는 표면의 평면과 표면에 대한 액적의 외부 테두리로부터의 선의 교차점에 의해 정의된다. 또한, 각도 Φ 는 적용 후 액적이 표면상의 평형 위치에 도달한 후에, 즉 "정적 접촉각"을 측정한다. 유기 용매 습윤성 플루오르화 중합체 산의 필름이 표면 역할을 한다. 일 실시양태에서, 접촉각은 35° 이하이다. 일 실시양태에서, 접촉각은 30° 이하이다. 접촉각을 측정하기 위한 방법은 널리 공지되어 있다.

[0116] 일 실시양태에서, FAP는 수용성이다. 일 실시양태에서, FAP는 물 중 분산성이다. 일 실시양태에서, FAP는 물 중 콜로이드 분산액을 형성한다.

[0117] 일 실시양태에서, 중합체 골격은 플루오르화된다. 적합한 중합체 골격의 예는 폴리올레핀, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리아라미드, 폴리아크릴아미드, 폴리스티렌, 및 이들의 공중합체를 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 일 실시양태에서, 중합체 골격은 고도로 플루오르화된다. 일 실시양태에서, 중합체 골격은 완전히 플루오르화된다.

[0118] 일 실시양태에서, 산성 기는 설폰산 기 및 설폰이미드 기로부터 선택된다. 일 실시양태에서, 산성 기는 플루오르화 측쇄 상에 있다. 일 실시양태에서, 플루오르화 측쇄는 알킬 기, 알콕시 기, 아미도 기, 에테르 기, 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

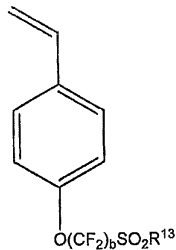
[0119] 일 실시양태에서, 습윤성 FAP는 펜던트 플루오르화 에테르 설포네이트, 플루오르화 에스테르 설포네이트, 또는 플루오르화 에테르 설폰이미드 기가 있는 플루오르화 올레핀 골격을 가진다. 일 실시양태에서, 중합체는 1,1-디플루오로에틸렌과 2-(1,1-디플루오로-2-(트리플루오로메틸)알릴옥시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설폰산의 공중합체이다. 일 실시양태에서, 중합체는 에틸렌과 2-(2-(1,2,2-트리플루오로비닐옥시)-1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로폭시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설폰산의 공중합체이다. 이들 공중합체는 상응하는 설포닐 플루오라이드 중합체로 제조할 수 있고 이어서 설폰산 형태로 전환할 수 있다.

[0120] 일 실시양태에서, 습윤성 FAP는 플루오르화되고 부분적으로 설폰화된 폴리(아릴렌 에테르 설폰)의 단일중합체

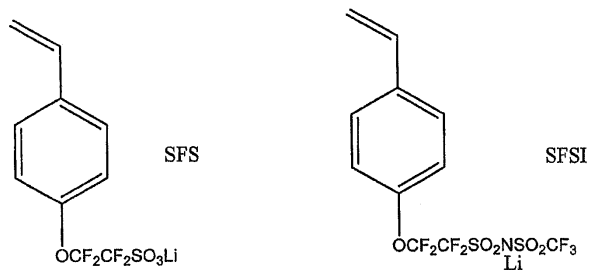
또는 공중합체이다. 상기 공중합체는 블록 공중합체일 수 있다. 공단량체의 예는 부타디엔, 부틸렌, 이소부틸렌, 스티렌, 및 이들의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다.

[0121] 일 실시양태에서, 습윤성 FAP는 하기 화학식 VII을 가지는 단량체의 단일중합체 또는 공중합체이다.

화학식 VII

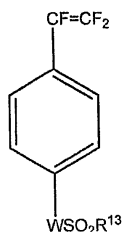


- [0122]
- [0123] 상기 식에서,
- [0124] b는 1 내지 5의 정수이고,
- [0125] R^{13} 은 OH 또는 NHR^{14} 이고,
- [0126] R^{14} 는 알킬, 플루오로알킬, 설포닐알킬, 또는 설포닐플루오로알킬이다.
- [0127] 일 실시양태에서, 단량체는 하기 나타낸 "SFS" 또는 "SFSI"이다.



- [0128]
- [0129] 중합 후, 중합체는 산 형태로 전환될 수 있다.
- [0130] 일 실시양태에서, 습윤성 FAP는 산성 기를 가지는 트리플루오로스티렌의 단일중합체 또는 공중합체이다. 일 실시양태에서, 트리플루오로스티렌 단량체는 하기 화학식 VIII을 가진다.

화학식 VIII

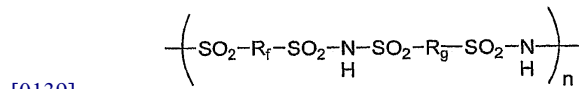


- [0131]
- [0132] 상기 식에서,
- [0133] W는 $(CF_2)_q$, $O(CF_2)_q$, $S(CF_2)_q$, $(CF_2)_qO(CF_2)_r$, 및 $SO_2(CF_2)_q$ 로부터 선택되고,
- [0134] b는 독립적으로 1 내지 5의 정수이고,
- [0135] R^{13} 은 OH 또는 NHR^{14} 이고,
- [0136] R^{14} 는 알킬, 플루오로알킬, 설포닐알킬, 또는 설포닐플루오로알킬이다.

[0137] 일 실시양태에서, $S(CF_2)_4$ 와 동등한 W를 함유하는 단량체를 중합한 후 산화하여 $SO_2(CF_2)_4$ 와 동등한 W를 함유하는 중합체를 수득한다. 일 실시양태에서, F와 동등한 R^{13} 을 함유하는 중합체를 R^{13} 이 OH 또는 NHR^{14} 와 동등한 그의 산 형태로 전환한다.

[0138] 일 실시양태에서, 습윤성 FAP는 하기 화학식 IX를 가지는 설폰이미드 중합체이다.

화학식 IX



[0140] 상기 식에서,

[0141] R_f 는 플루오르화 알킬렌, 플루오르화 헤테로알킬렌, 플루오르화 아릴렌, 또는 플루오르화 헤테로아릴렌으로부터 선택되고;

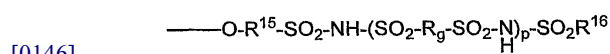
[0142] R_g 는 플루오르화 알킬렌, 플루오르화 헤테로알킬렌, 플루오르화 아릴렌, 플루오르화 헤테로아릴렌, 아릴렌, 또는 헤테로아릴렌으로부터 선택되고;

[0143] n은 4 이상이다.

[0144] 화학식 IX의 일 실시양태에서, R_f 및 R_g 는 퍼플루오로알킬렌 기이다. 일 실시양태에서, R_f 및 R_g 는 퍼플루오로부틸렌 기이다. 일 실시양태에서, R_f 및 R_g 는 에테르 산소를 함유한다. 일 실시양태에서, n은 20 초과이다.

[0145] 일 실시양태에서, 습윤성 FAP는 하기 화학식 X를 가지는 측쇄를 포함하는 플루오르화 중합체 골격을 포함한다.

화학식 X



[0147] 상기 식에서,

[0148] R_g 는 플루오르화 알킬렌, 플루오르화 헤테로알킬렌, 플루오르화 아릴렌, 플루오르화 헤테로아릴렌, 아릴렌, 또는 헤테로아릴렌으로부터 선택되고;

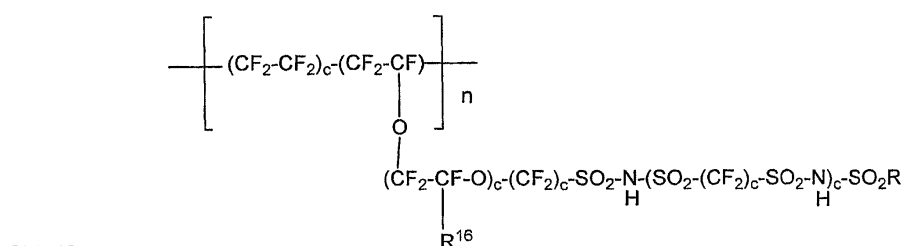
[0149] R^{15} 는 플루오르화 알킬렌 기 또는 플루오르화 헤테로알킬렌 기이고;

[0150] R^{16} 은 플루오르화 알킬 또는 플루오르화 아릴 기이고;

[0151] p는 0 또는 1 내지 4의 정수이다.

[0152] 일 실시양태에서, 습윤성 FAP는 하기 화학식 XI을 가진다.

화학식 XI



[0154] 상기 식에서,

[0155] R^{16} 은 플루오르화 알킬 또는 플루오르화 아릴 기이고;

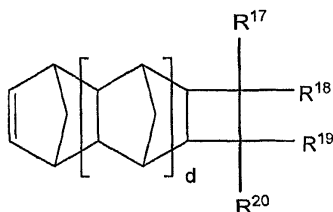
[0156] a, b, c, d, 및 e는 각각 독립적으로 0 또는 1 내지 4의 정수이고;

[0157] n은 4 이상이다.

[0158] 플루오르화 산 중합체의 합성은, 예를 들어, 문헌 [A. Feiring et al., J. Fluorine Chemistry 2000, 105, 129-135]; [A. Feiring et al., Macromolecules 2000, 33, 9262-9271]; [D. D. Desmarteau, J. Fluorine Chem. 1995, 72, 203-208]; [A. J. Appleby et al., J. Electrochem. Soc. 1993, 140(1), 109-111]; 및 데스마르토(Desmarteau)의 미국 특허 제5,463,005호에 기재되어 있다.

[0159] 일 실시양태에서, 흡윤성 FAP는 하기 화학식 XII를 가지는 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 하나 이상의 반복 단위를 포함한다.

화학식 XII



[0160]

상기 식에서,

[0162] d는 0, 1, 또는 2이고;

[0163] R^{17} 내지 R^{20} 은 독립적으로 H, 할로젠, 1개 내지 10개의 탄소 원자의 알킬 또는 알콕시, Y, $C(R_f')(R_f')OR^{21}$, R^4Y 또는 OR^4Y 이고;

[0164] Y는 COE^2 , SO_2E^2 , 또는 설포이미드이고;

[0165] R^{21} 은 수소 또는 산 불안정성 보호 기이고;

[0166] R_f' 은 각각이 동일하거나 상이하고 1개 내지 10개의 탄소 원자의 플루오로알킬 기이거나, 또는 함께 $(CF_2)_e$ (여기서, e는 2 내지 10임)이고;

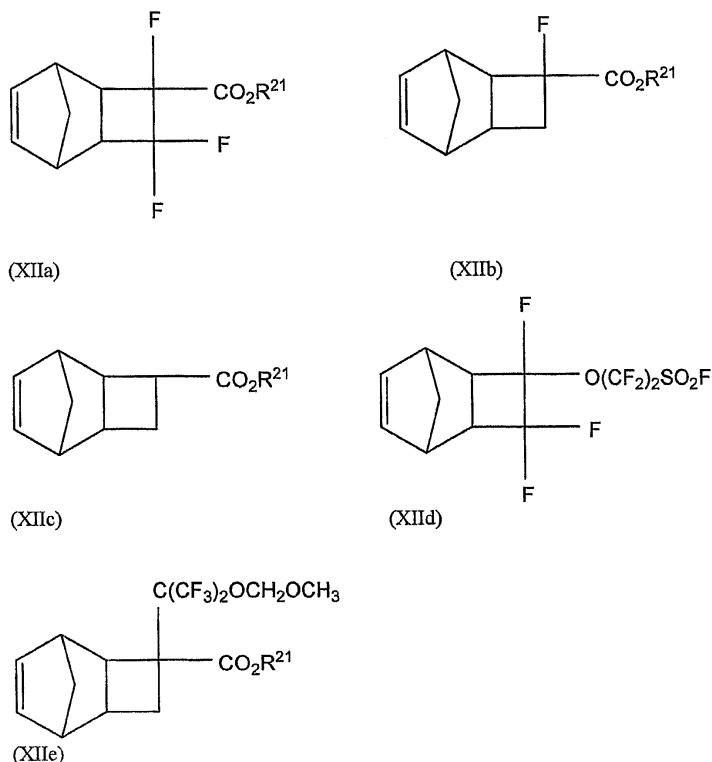
[0167] R^4 는 알킬렌 기이고;

[0168] E^2 는 OH, 할로젠, 또는 OR^7 이고;

[0169] R^5 는 알킬 기이되;

[0170] R^{17} 내지 R^{20} 중 적어도 하나는 Y, R^4Y 또는 OR^4Y 이다. R^4 , R^5 , 및 R^{17} 내지 R^{20} 은 임의로는 할로젠 또는 에테르 산소로 치환될 수 있다.

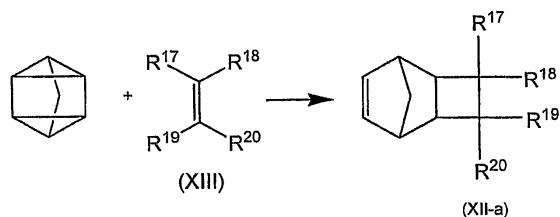
[0171] 화학식 XII의 전형적인 단량체의 일부 예시적이지만, 비제한적인 예는 다음과 같다.



[0172]

[0173] 상기 식에서, R^{21} 은 3차 양이온을 형성하거나 또는 이로 재배열될 수 있는 기, 보다 전형적으로는 1개 내지 20개의 탄소 원자의 알킬 기, 가장 전형적으로는 t-부틸이다.

[0174] d가 0인 화학식 XII의 화합물 (예를 들어, 화학식 XIIa)은 하기 반응식에 나타난 바와 같이 쿼드리시클란 (테트라시클로[2.2.1.0^{2,6}.0^{3,5}]헵탄)과 구조식 XIII의 불포화 화합물의 시클로첨가 반응에 의해 제조할 수 있다.



[0175]

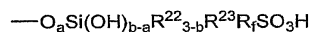
[0176] 상기 반응은 약 0℃ 내지 약 200℃, 보다 전형적으로는 약 30℃ 내지 약 150℃에 걸친 온도에서 디에틸 에테르와 같은 불활성 용매의 부재 또는 존재하에서 수행할 수 있다. 1종 이상의 시약 또는 용매의 비등점 이상에서 반응을 수행할 경우, 휘발성 성분의 손실을 피하기 위해 전형적으로 닫힌 반응기를 사용한다. d가 더 높은 값 (즉, d = 1 또는 2)인 화학식 XII의 화합물은 당업계에 공지된 바와 같이, 시클로펜타디엔과 d가 0인 구조식 XII의 화합물의 반응에 의해 제조할 수 있다.

[0177]

일 실시양태에서, 습윤성 FAP 에틸렌계 불포화 탄소에 부착된 1개 이상의 불소 원자를 함유하는 에틸렌계 불포화 화합물인 1종 이상의 플루오로올레핀으로부터 유도된 반복 단위를 또한 포함하는 공중합체이다. 플루오로올레핀은 2개 내지 20개의 탄소 원자를 포함한다. 전형적인 플루오로올레핀은 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 비닐리덴 플루오라이드, 비닐 플루오라이드, 퍼플루오로-(2,2-디메틸-1,3-디옥솔), 퍼플루오로-(2-메틸렌-4-메틸-1,3-디옥솔란), $CF_2=CFO(CF_2)_tCF=CF_2$ (식 중, t는 1 또는 2임), 및 $R_t''OCF=CF_2$ (식 중, R_t'' 는 1개 내지 약 10개의 탄소 원자의 포화 플루오로알킬 기임)를 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 일 실시양태에서, 공단량체는 테트라플루오로에틸렌이다.

[0178]

일 실시양태에서, 비습윤성 FAP는 실록산 설포산을 포함하는 펜던트 기를 가지는 중합체 골격을 포함한다. 일 실시양태에서, 실록산 펜던트 기는 하기 화학식을 가진다.



[0179]

상기 식에서,

[0180]

a는 1 내지 b이고;

[0181]

b는 1 내지 3이고;

[0182]

R²²는 알킬, 아릴, 및 아릴알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 비가수분해성 기이고;

[0183]

R²³은 1개 이상의 에테르 산소 원자로 치환될 수 있는 2자리 알킬렌 라디칼이되, R²³은 Si와 R_f 사이에 선형으로 배치된 2개 이상의 탄소 원자를 가지고;

[0184]

R_f는 1개 이상의 에테르 산소 원자로 치환될 수 있는 퍼플루오로알킬렌 라디칼이다.

[0185]

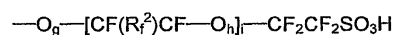
일 실시양태에서, 펜던트 실록산 기를 가지는 비습윤성 FAP는 플루오르화 골격을 가진다. 일 실시양태에서, 상기 골격은 퍼플루오르화된다.

[0186]

일 실시양태에서, 비습윤성 FAP는 플루오르화 골격 및 하기 화학식 XIV에 의해 나타내어지는 펜던트 기를 가진다.

[0187]

화학식 XIV



[0188]

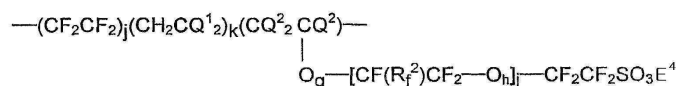
상기 식에서, R_f²는 F 또는 1개 이상의 에테르 산소 원자로 치환되거나, 또는 비치환된 1개 내지 10개의 탄소 원자를 가지는 퍼플루오로알킬 라디칼이고, h는 0 또는 1이고, i는 0 내지 3이고, g는 0 또는 1이다.

[0189]

일 실시양태에서, 비습윤성 FAP는 하기 화학식 XV를 가진다.

[0190]

화학식 XV



[0191]

상기 식에서, j ≥ 0, k ≥ 0 및 4 ≤ (j + k) ≤ 199이고, Q¹ 및 Q²는 F 또는 H이고, R_f²는 F 또는 1개 이상의 에테르 산소 원자로 치환되거나, 또는 비치환된 1개 내지 10개의 탄소 원자를 가지는 퍼플루오로알킬 라디칼이고, h는 0 또는 1이고, i는 0 내지 3이고, g는 0 또는 1이고, E⁴는 H 또는 알칼리 금속이다. 일 실시양태에서, R_f²는 -CF₃이고, g는 1이고, h는 1이고, i는 1이다. 일 실시양태에서 펜던트 기는 3 내지 10 몰%의 농도로 존재한다.

[0192]

일 실시양태에서, Q¹은 H이고, k는 0 이상이고, Q²는 F이며, 이는 코놀리(Connolly) 등의 미국 특허 제 3,282,875호의 교시에 따라 합성할 수 있다. 또 다른 실시양태에서, Q¹은 H이고, Q²는 H이고, g는 0이고, R_f²는 F이고, h는 1이고, i는 1이며, 이는 동시 계류중인 출원 번호 제60/105,662호의 교시에 따라 합성할 수 있다. 또 다른 실시양태는 드라이스데일(Drysdale) 등의 WO 9831716(A1)호 및 동시 계류중인 최(Choi) 등의 미국 출원 WO 99/52954(A1)호, 및 제60/176,881호의 다양한 교시에 따라 합성할 수 있다.

[0193]

일 실시양태에서, 비습윤성 FAP는 콜로이드 형성성 중합체 산이다. 본원에서 사용되는 "콜로이드 형성성"이라는 용어는 물 중 불용성이고, 수성 매질에 분산될 경우 콜로이드를 형성하는 물질을 나타낸다. 콜로이드 형성성 중합체 산의 분자량은 전형적으로 약 10,000 내지 약 4,000,000의 범위이다. 일 실시양태에서, 중합체 산의 분자량은 약 100,000 내지 약 2,000,000의 범위이다. 콜로이드 입자 크기는 전형적으로 2 나노미터 (nm) 내지 약 140 nm의 범위이다. 일 실시양태에서, 콜로이드의 입자 크기는 2 nm 내지 약 30 nm 이다. 산성 양성자를

[0194]

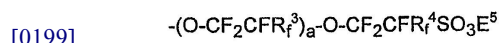
가지는 임의의 콜로이드 형성성 중합체 물질을 사용할 수 있다. 일 실시양태에서, 콜로이드 형성성 플루오르화 중합체 산은 카르복실산 기, 설펜산 기, 및 설펜이미드 기로부터 선택된 산성 기를 가진다. 일 실시양태에서, 콜로이드 형성성 플루오르화 중합체 산은 중합체 설펜산이다. 일 실시양태에서, 콜로이드 형성성 중합체 설펜산은 퍼플루오르화된다. 일 실시양태에서, 콜로이드 형성성 중합체 설펜산은 퍼플루오로알킬렌설펜산이다.

[0195] 일 실시양태에서, 비습윤성 콜로이드 형성성 FAP는 고도로 플루오르화된 설펜산 중합체 ("FSA 중합체")이다. "고도로 플루오르화"는 중합체 내 할로젠 및 수소 원자의 총 수 중 50% 이상, 일 실시양태에서 약 75% 이상, 또 다른 실시양태에서 약 90% 이상이 불소 원자인 것을 의미한다. 일 실시양태에서, 중합체는 퍼플루오르화된다. "설펜네이트 관능기"라는 용어는 설펜산 기 또는 설펜산 기의 염, 및 일 실시양태에서 알칼리 금속 또는 암모늄 염을 나타낸다. 관능기는 화학식 $-SO_3E^5$ 로 나타내어지며, 식 중 E^5 는 "반대이온"으로도 공지된 양이온이다. E^5 는 H, Li, Na, K 또는 $N(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)$ 일 수 있고, R_1 , R_2 , R_3 , 및 R_4 는 동일하거나 상이하고 일 실시양태에서 H, CH_3 또는 C_2H_5 이다. 또 다른 실시양태에서, E^5 는 H이고, 이 경우 중합체는 "산 형태"로 존재한다고 언급된다. E^5 는 또한 Ca^{++} , 및 Al^{+++} 와 같은 이온으로 나타내어지는 다가일 수 있다. 일반적으로 M^{x+} 로 나타내어지는 다가 반대이온의 경우, 반대이온당 설펜네이트 관능기의 수는 원자가 "x"와 동등할 것이라는 것은 당업자에게 명백하다.

[0196] 일 실시양태에서, FSA 중합체는 골격, 양이온 교환 기를 가지는 측쇄에 부착된 반복되는 측쇄가 있는 중합체 골격을 포함한다. 중합체는 단일중합체 또는 2종 이상의 단량체의 공중합체를 포함한다. 공중합체는 전형적으로 비관능성 단량체 및 양이온 교환 기, 예를 들어, 후속적으로 설펜네이트 관능기로 가수분해할 수 있는 설펜닐 플루오라이드 기 ($-SO_2F$)를 가지는 제2 단량체 또는 그의 전구체로부터 형성된다. 예를 들어, 제1 플루오르화 비닐 단량체의 공중합체는 설펜닐 플루오라이드 기 ($-SO_2F$)를 가지는 제2 플루오르화 비닐 단량체와 함께 사용할 수 있다. 가능한 제1 단량체는 테트라플루오로에틸렌 (TFE), 헥사플루오로프로필렌, 비닐 플루오라이드, 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르), 및 이들의 조합을 포함한다. TFE는 바람직한 제1 단량체이다.

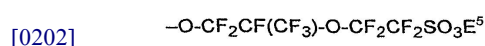
[0197] 다른 실시양태에서, 가능한 제2 단량체는 설펜네이트 관능기 또는 중합체 중 목적하는 측쇄를 제공할 수 있는 전구 기가 있는 플루오르화 비닐 에테르를 포함한다. 에틸렌, 프로필렌, 및 $R-CH=CH_2$ (식 중 R은 1개 내지 10개의 탄소 원자의 퍼플루오르화 알킬 기임)를 비롯한 추가의 단량체가 바람직할 경우 이들 중합체에 혼입될 수 있다. 중합체는 본원에서 랜덤 공중합체로 언급되는 유형의 중합체, 즉, 중합체 사슬에 따른 단량체 단위의 분포가 공단량체의 상대적인 농도 및 상대적인 반응성에 따르도록 가능한 한 일정하게 유지되는 공단량체의 상대적인 농도로 중합하여 제조한 공중합체일 수 있다. 중합 과정에서 단량체의 상대적인 농도를 변화시켜 제조한 보다 덜 랜덤한 공중합체를 또한 사용할 수 있다. 유럽 특허 출원 제1 026 152 A1호에 개시된 것과 같이, 블록 공중합체라고 불리는 유형의 중합체를 또한 사용할 수 있다.

[0198] 일 실시양태에서, 본 발명에서 사용하기 위한 FSA 중합체는 고도로 플루오르화되고, 일 실시양태에서 퍼플루오르화된 탄소 골격 및 하기 화학식으로 나타내어지는 측쇄를 포함한다.



[0200] 상기 식에서, R_f^3 및 R_f^4 는 F, Cl 또는 1개 내지 10개의 탄소 원자를 가지는 퍼플루오르화 알킬 기로부터 독립적으로 선택되고, a는 0, 1 또는 2이고, E^5 는 H, Li, Na, K 또는 $N(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)$ 이고 R_1 , R_2 , R_3 , 및 R_4 는 동일하거나 상이하고 일 실시양태에서 H, CH_3 또는 C_2H_5 이다. 또 다른 실시양태에서 E^5 는 H이다. 상기 진술한 바와 같이, E^5 는 또한 다가일 수 있다.

[0201] 일 실시양태에서, FSA 중합체는, 예를 들어, 미국 특허 제3,282,875호 및 미국 특허 제4,358,545호 및 동 제4,940,525호에 개시된 중합체를 포함한다. 바람직한 FSA 중합체의 예는 퍼플루오로탄소 골격 및 하기 화학식으로 나타내어지는 측쇄를 포함한다.



- [0203] 상기 식에서, X는 상기와 같이 정의된다. 상기 유형의 FSA 중합체는 미국 특허 제3,282,875호에 개시되고 테트라플루오로에틸렌 (TFE)과 퍼플루오르화 비닐 에테르 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, 퍼플루오로(3,6-디옥사-4-메틸-7-옥텐설폰 플루오라이드) (PDMOF)를 공중합하고, 이어서 설폰 플루오라이드 기의 가수분해에 의해 설포네이트 기로 전환하고 이들을 목적하는 이온 형태로 전환하기 위해 필요한 만큼 이온 교환하여 제조할 수 있다. 미국 특허 제4,358,545호 및 동 제4,940,525호에 개시된 유형의 중합체의 예는 측쇄 $-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{E}^5$ 를 가진다 (식 중, E^5 는 상기 정의한 바와 같음). 상기 중합체는 테트라플루오로에틸렌 (TFE)과 퍼플루오르화 비닐 에테르 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, 퍼플루오로(3-옥사-4-펜텐설폰 플루오라이드) (POPF)를 공중합한 후, 가수분해하고 필요한 만큼 추가로 이온 교환하여 제조할 수 있다.
- [0204] 일 실시양태에서, 본 발명에서 사용하기 위한 FSA 중합체의 이온 교환 비율은 전형적으로 약 33 미만이다. 적용 시, "이온 교환 비율" 또는 "IXR"은 양이온 교환 기에 관한 중합체 골격 중 탄소 원자의 수로 정의된다. 약 33 미만의 범위 내에서, IXR은 특정 적용에 바람직한 대로 변경할 수 있다. 일 실시양태에서, IXR은 약 3 내지 약 33이고, 또 다른 실시양태에서 약 8 내지 약 23이다.
- [0205] 중합체의 양이온 교환 용량은 종종 등가 중량 (EW)으로 표현된다. 본 적용의 목적을 위해, 등가 중량 (EW)은 나트륨 히드록사이드 1 당량을 중화하기 위해 요구되는 산 형태의 중합체의 중량으로 정의된다. 중합체가 퍼플루오로탄소 골격을 가지고 측쇄가 $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$ (또는 이들의 염)인 설포네이트 중합체의 경우, 약 8 내지 약 23의 IXR에 상응하는 등가 중량의 범위는 약 750 EW 내지 약 1500 EW이다. 상기 중합체에 대한 IXR은 식 $50 \text{ IXR} + 344 = \text{EW}$ 을 사용하여 등가 중량과 연관시킬 수 있다. 동일한 IXR 범위가 미국 특허 제4,358,545호 및 동 제4,940,525호에 개시된 설포네이트 중합체, 예를 들어, 측쇄 $-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ (또는 이들의 염)을 가지는 중합체에 대해 사용되지만, 양이온 교환 기를 함유하는 단량체 단위의 보다 낮은 분자량으로 인해 등가 중량이 다소 더 낮다. 약 8 내지 약 23의 바람직한 IXR 범위에 대해, 상응하는 등가 중량은 약 575 EW 내지 약 1325 EW이다. 상기 중합체에 대한 IXR은 식 $50 \text{ IXR} + 178 = \text{EW}$ 을 사용하여 등가 중량과 연관시킬 수 있다.
- [0206] FSA 중합체는 콜로이드 수성 분산액으로 제조할 수 있다. 이들은 또한 예를 들어, 알콜, 테트라히드로푸란과 같은 수용성 에테르, 수용성 에테르의 혼합물, 및 이들의 조합을 비롯하지만, 이로 제한되지는 않는 다른 매질 중 분산액의 형태일 수 있다. 분산액의 제조에서, 중합체는 산 형태로 사용할 수 있다. 미국 특허 제4,433,082호, 동 제6,150,426호 및 WO 03/006537호는 수성 알콜성 분산액의 제조 방법을 개시한다. 분산액을 제조한 후, 농도 및 분산 액체 조성은 당업계에 공지된 방법으로 조정할 수 있다.
- [0207] FSA 중합체를 비롯한 콜로이드 형성성 중합체 산의 수성 분산액은 안정한 콜로이드가 형성되는 한, 전형적으로 가능한 한 작은 입자 크기 및 가능한 한 작은 EW를 가진다.
- [0208] FSA 중합체의 수성 분산액은 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and Company) (미국 델라웨어주 윌밍톤 소재)로부터의 나피온(Nafion)[®] 분산액으로 시중에서 입수가능하다.
- [0209] 4. 도핑된 반전도성 중합체의 제조
- [0210] 일 실시양태에서, 도핑된 반전도성 중합체는 1종 이상의 FAP의 존재하에서 전구 단량체의 산화 중합에 의해 형성된다. 도핑된 반전도성 중합체는 이하 "SCP/FAP"로 약칭된다. 중합은 일반적으로 균일한 수성 용액 중에서 수행한다. 또 다른 실시양태에서, 전기 전도성 중합체를 얻기 위한 중합은 물과 유기 용매의 유화액 중에서 수행한다. 일반적으로, 산화제 및/또는 촉매의 적절한 용해도를 얻기 위해 약간의 물이 존재한다. 암모늄 퍼설파이트, 나트륨 퍼설파이트, 칼륨 퍼설파이트 등과 같은 산화제를 사용할 수 있다. 철(II) 클로라이드, 또는 철(II) 설페이트와 같은 촉매가 또한 존재할 수 있다. 생성되는 중합 생성물은 도핑된 반전도성 중합체의 용액, 분산액, 또는 유화액일 것이다.
- [0211] 일 실시양태에서, FAP로 도핑된 반전도성 중합체의 수성 분산액의 제조 방법은 물, 1종 이상의 전구 단량체, 1종 이상의 FAP, 및 산화제를 임의의 순서로 배합하여 반응 혼합물을 형성하는 것을 포함하되, 전구 단량체 및 산화제 중 적어도 하나를 첨가할 때 적어도 일부의 FAP가 존재한다. 반전도성 공중합체의 경우, "1종 이상의 전구 단량체"라는 용어는 1종 초과와 단량체를 포괄하는 물론일 것이다.
- [0212] 일 실시양태에서, 도핑된 반전도성 중합체의 수성 분산액의 제조 방법은 물, 1종 이상의 전구 단량체, 1종 이상

의 FAP, 및 산화제를 임의의 순서로 배합하여 반응 혼합물을 형성하는 것을 포함하되, 전구 단량체 및 산화제 중 적어도 하나를 첨가할 때 적어도 일부의 FAP가 존재한다.

- [0213] 일 실시양태에서, 도핑된 반전도성 중합체의 제조 방법은
- [0214] (a) FAP의 수성 용액 또는 분산액을 제공하는 단계;
- [0215] (b) 단계 (a)의 용액 또는 분산액에 산화제를 첨가하는 단계; 및
- [0216] (c) 단계 (b)의 혼합물에 1종 이상의 전구 단량체를 첨가하는 단계
- [0217] 를 포함한다.
- [0218] 또 다른 실시양태에서, 전구 단량체를 산화제 첨가 전에 FAP의 수성 용액 또는 분산액에 첨가한다. 이어서 산화제를 첨가하는 상기 단계 (b)를 수행한다.
- [0219] 또 다른 실시양태에서, 물 및 전구 단량체의 혼합물은 총 전구 단량체의 중량을 기준으로 전형적으로 약 0.5 중량% 내지 약 4.0 중량% 범위의 농도로 형성된다. 상기 전구 단량체 혼합물을 FAP의 수성 용액 또는 분산액에 첨가하고, 산화제를 첨가하는 상기 단계 (b)를 수행한다.
- [0220] 또 다른 실시양태에서, 수성 중합 혼합물은 중합 촉매, 예컨대 철(II) 설페이트, 철(II) 클로라이드 등을 포함할 수 있다. 촉매는 마지막 단계 전에 첨가한다. 또 다른 실시양태에서, 촉매를 산화제와 함께 첨가한다.
- [0221] 일 실시양태에서, 중합은 수혼화성인 공분산(co-dispersing) 액체의 존재하에서 수행한다. 적합한 공분산 액체의 예는 에테르, 알콜, 알콜 에테르, 시클릭 에테르, 케톤, 니트릴, 설폰사이드, 아미드, 및 이들의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 일 실시양태에서, 공분산 액체는 알콜이다. 일 실시양태에서, 공분산 액체는 n-프로판올, 이소프로판올, t-부탄올, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 일반적으로, 공분산 액체의 양은 약 60 부피% 미만이어야 한다. 일 실시양태에서, 공분산 액체의 양은 약 30 부피% 미만이다. 일 실시양태에서, 공분산 액체의 양은 5 내지 50 부피%이다. 중합에서 공분산 액체의 사용은 입자 크기를 현저히 감소시키고 분산액의 여과성(filterability)을 개선한다. 또한, 상기 공정에 의해 얻어지는 완충 물질은 증가된 점도를 나타내고 이들 분산액으로부터 제조된 필름은 고품질 필름이다.
- [0222] 공분산 액체는 공정 내 임의의 시점에서 반응 혼합물에 첨가할 수 있다.
- [0223] 일 실시양태에서, 중합은 브뢴스테드 산인 공산(co-acid)의 존재하에서 수행한다. 상기 산은 HCl, 황산 등과 같은 무기 산, 또는 아세트산 또는 p-톨루엔설폰산과 같은 유기 산일 수 있다. 별법으로, 산은 폴리(스티렌설폰산), 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산) 등과 같은 수용성 중합체 산, 또는 상기 기재된 제2 플루오르화 산 중합체일 수 있다. 산의 조합을 사용할 수 있다.
- [0224] 어느 것을 마지막에 첨가하던지, 산화제 또는 전구 단량체의 첨가 전에 공정 내 임의의 시점에서 공산을 반응 혼합물에 첨가할 수 있다. 일 실시양태에서, 공산은 전구 단량체 및 플루오르화 산 중합체 둘 모두 전에 첨가하고, 산화제를 마지막에 첨가한다. 일 실시양태에서, 공산은 전구 단량체의 첨가 전에 첨가하고, 이어서 플루오르화 산 중합체를 첨가하고, 산화제를 마지막에 첨가한다.
- [0225] 일 실시양태에서, 중합은 공분산 액체 및 공산 모두의 존재하에서 수행한다.
- [0226] 도핑된 반전도성 중합체의 제조 방법에서, 총 전구 단량체에 대한 산화제의 물 비율은 일반적으로 0.1 내지 3.0의 범위이고, 일 실시양태에서 0.4 내지 1.5이다. 총 전구 단량체에 대한 FAP의 물 비율은 일반적으로 0.2 내지 10의 범위이다. 일 실시양태에서, 비율은 1 내지 5의 범위이다. 전체 고체 함량은 중량 퍼센트로 일반적으로 약 0.5% 내지 12%의 범위이고, 일 실시양태에서 약 2% 내지 6%이다. 반응 온도는 일반적으로 약 4℃ 내지 50℃의 범위이고, 일 실시양태에서 약 20℃ 내지 35℃이다. 전구 단량체에 대한 임의적인 공산의 물 비율은 약 0.05 내지 4이다. 산화제의 첨가 시간은 입자 크기 및 점도에 영향을 미친다. 따라서, 입자 크기는 첨가 속도를 늦춤으로써 감소시킬 수 있다. 동시에, 점도는 첨가 속도를 늦춤으로써 증가된다. 반응 시간은 일반적으로 약 1 내지 약 30 시간의 범위이다.
- [0227] (a) pH 처리
- [0228] 합성된 그대로의 도핑된 반전도성 중합체의 수성 분산액은 일반적으로 매우 낮은 pH를 가진다. 반전도성 중합체가 FAP로 도핑될 경우, 장치 특성에 악영향을 미치지 않고 pH를 보다 높은 값으로 조정할 수 있다는 것을 발

견하였다. 일 실시양태에서, 분산액의 pH는 약 1.5 내지 약 4로 조정할 수 있다. 일 실시양태에서, pH는 2 내지 3으로 조정된다. pH는 공지된 기술, 예를 들어, 이온 교환을 사용하여 또는 염기성 수성 용액으로 적정하여 조정할 수 있다는 것을 발견하였다.

[0229] 일 실시양태에서, FAP-도핑된 반전도성 중합체의 형성된 그대로의 수성 분산액을 임의의 잔여 분해 중, 부반응 생성물, 및 미반응 단량체를 제거하고, pH를 조정하기에 적합한 조건하에서 1종 이상의 이온 교환 수지와 접촉시켜 목적하는 pH의 안정한 수성 분산액을 제조한다. 일 실시양태에서, 형성된 그대로의 도핑된 반전도성 중합체 분산액을 제1 이온 교환 수지 및 제2 이온 교환 수지와 임의의 순서로 접촉시킨다. 형성된 그대로의 도핑된 반전도성 중합체 분산액은 제1 및 제2 이온 교환 수지 모두로 동시에 처리할 수 있거나, 또는 하나로 처리한 후 다른 것으로 순차적으로 처리할 수 있다. 일 실시양태에서, 2종의 도핑된 반전도성 중합체를 합성된 그대로 배합한 후, 1종 이상의 이온 교환 수지로 처리한다.

[0230] 이온 교환은 유체 매질 (예컨대 수성 분산액) 중 이온이 유체 매질 중에 불용성인 고정된 고체 입자에 부착된 유사하게 하전된 이온과 교환되는 가역적 화학 반응이다. "이온 교환 수지"라는 용어는 본원에서 모든 이러한 물질을 나타내기 위해 사용된다. 수지는 이온 교환 기가 부착된 중합체 지지체의 가교 특성으로 인해 불용성이 된다. 이온 교환 수지는 양이온 교환제 또는 음이온 교환제로서 분류된다. 양이온 교환제는 교환에 이용가능한 양으로 하전된 이동성 이온, 전형적으로 양성자 또는 나트륨 이온과 같은 금속 이온을 가진다. 음이온 교환제는 음으로 하전된 이온교환성 이온, 전형적으로 히드록사이드 이온을 가진다.

[0231] 일 실시양태에서, 제1 이온 교환 수지는 양성자성 또는 금속 이온, 전형적으로 나트륨 이온 형태일 수 있는 양이온 산 교환 수지이다. 제2 이온 교환 수지는 염기성 음이온 교환 수지이다. 양성자 교환 수지를 비롯한 산성 양이온 및 염기성 음이온 교환 수지 모두가 본 발명의 실시에서의 사용을 위해 고려된다. 일 실시양태에서, 산성 양이온 교환 수지는 무기산, 양이온 교환 수지, 예컨대 설포산 양이온 교환 수지이다. 본 발명의 실시에서의 사용을 위해 고려되는 설포산 양이온 교환 수지는, 예를 들어, 설포화 스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 설포화 가교 스티렌 중합체, 페놀-포름알데히드-설포산 수지, 벤젠-포름알데히드-설포산 수지, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 산성 양이온 교환 수지는 유기 산 양이온 교환 수지, 예컨대 카르복실산, 아크릴계 또는 포스포러스(phosphorous) 양이온 교환 수지이다. 또한, 상이한 양이온 교환 수지의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0232] 또 다른 실시양태에서, 염기성 음이온성 교환 수지는 3차 아민 음이온 교환 수지이다. 본 발명의 실시에서의 사용을 위해 고려되는 3차 아민 음이온 교환 수지는, 예를 들어, 3차-아민화 스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 3차-아민화 가교 스티렌 중합체, 3차-아민화 페놀-포름알데히드 수지, 3차-아민화 벤젠-포름알데히드 수지, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 추가 실시양태에서, 염기성 음이온성 교환 수지는 4차 아민 음이온 교환 수지, 또는 이들과 다른 교환 수지의 혼합물이다.

[0233] 제1 및 제2 이온 교환 수지를 형성된 그대로의 수성 분산액과 동시에 또는 연속적으로 접촉시킬 수 있다. 예를 들어, 일 실시양태에서 두 수지 모두를 전기 전도성 중합체의 형성된 그대로의 수성 분산액에 동시에 첨가하고, 적어도 약 1시간, 예를 들어, 약 2시간 내지 약 20시간 동안 분산액과 접촉한 채로 둔다. 이어서 이온 교환 수지를 여과에 의해 분산액으로부터 제거할 수 있다. 여과기의 크기는, 보다 작은 분산액 입자는 통과하는 반면 상대적으로 큰 이온 교환 수지 입자는 제거되도록 선택한다. 이론에 얽매이지 않음 없이, 이온 교환 수지는 중합을 켜고 이온성 및 비이온성 불순물 및 형성된 그대로의 수성 분산액으로부터의 미반응 단량체 대부분을 효과적으로 제거한다. 더구나, 염기성 음이온 교환 및/또는 산성 양이온 교환 수지는 산성 자리를 보다 염기성이 되게 하여, 분산액의 pH를 증가시킨다. 일반적으로, 반전도성 중합체 조성물의 그램 당 약 1 내지 5 그램의 이온 교환 수지를 사용한다.

[0234] 많은 경우, 염기성 이온 교환 수지를 사용하여 pH를 목적하는 수준으로 조정할 수 있다. 일부 경우, pH는 나트륨 히드록사이드, 암모늄 히드록사이드, 테트라-메틸암모늄 히드록사이드 등과 같은 염기성 수성 용액으로 추가로 조정할 수 있다.

[0235] 5. 완충 조성물의 제조

[0236] 신규한 완충 조성물은 반전도성 산화물 입자를 FAP 또는 SCP/FAP와 블렌딩하여 형성할 수 있다. 이는 반전도성 산화물 입자의 수성 분산액을 FAP 또는 SCP/FAP의 수성 분산액에 첨가하여 달성할 수 있다. 일 실시양태에서, 조성물은 초음파 분해 또는 마이크로유체화를 사용하여 추가로 처리하여 성분의 혼합을 보장한다.

[0237] 일 실시양태에서, 성분 중 하나 또는 모두는 고체 형태로 단리된다. 고체 물질은 물 중에 또는 다른 성분의 수

성 용액 또는 분산액 중에 재분산될 수 있다. 예를 들어, 반전도성 산화물 입자의 고체는 FAP로 도핑된 반전도성 중합체의 수성 용액 또는 분산액 중에 분산될 수 있다.

6. 완충 층

본 발명의 또 다른 실시양태에서, 신규한 완충 조성물을 포함하는 수성 분산액으로부터 침착된 완충 층을 제공한다. "완충 층" 또는 "완충 물질"이라는 용어는 전기 전도성 또는 반전도성 물질을 의미하고자 하는 것이고, 유기 전자 장치에서 하부 층의 평면화, 전하 수송 및/또는 전하 주입 특성, 산소 또는 금속 이온과 같은 불순물의 제거, 및 유기 전자 장치의 성능을 용이하게 하거나 개선하기 위한 다른 양태를 비롯하지만 이로 제한되지는 않는다, 하나 이상의 기능을 가질 수 있다. "층"이라는 용어는 "필름"이라는 용어와 상호교환적으로 사용되고 목적하는 영역을 덮는 코팅을 나타낸다. 상기 용어의 의미는 코팅된 영역의 크기를 고려하여 제한되거나 한정되지 않는다. 상기 영역은 전체 장치만큼 크거나 또는 실제로 보이는 디스플레이와 같은 특정 기능성 영역만큼 작거나, 또는 단일 서브-픽셀만큼 작을 수 있다.

일 실시양태에서, 완충 층은 액체 침착 방법을 사용하여 형성한다. 임의의 액체 침착 방법을 사용할 수 있다. 연속 액체 침착 기술은 스핀코팅, 그라비어(gravure) 코팅, 커튼 코팅, 침지 코팅, 슬롯-다이(slot-die) 코팅, 분무 코팅, 및 연속 노즐 코팅을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 불연속 액체 침착 기술은 잉크 제트 프린팅, 그라비어 프린팅, 및 스크린 프린팅을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다.

또 다른 실시양태에서, 본 발명은 다른 수용성 또는 수분산성 물질과 블렌딩한 신규한 전도성 중합체 조성물을 포함하는 수성 분산액으로부터 침착된 완충 층을 제공한다. 첨가할 수 있는 물질의 유형의 예는 중합체, 염료, 코팅제, 유기 및 무기 전도성 잉크 및 페이스트, 전하 수송 물질, 가교제, 및 이들의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 다른 수용성 또는 수분산성 물질은 단순한 분자 또는 중합체일 수 있다. 적합한 중합체의 예는 전도성 중합체, 예컨대 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리아세틸렌, 및 이들의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다.

7. 전자 장치

본 발명의 또 다른 실시양태에서, 두 전기적 접촉 층 사이에 위치한 하나 이상의 전기활성 층을 포함하며, 추가로 신규한 완충 층을 포함하는 전자 장치가 제공된다. 층 또는 물질을 언급할 때 "전기활성"이라는 용어는 전자적 또는 전기-방사(electro-radiative) 특성을 나타내는 층 또는 물질을 의미하고자 하는 것이다. 전기활성 층 물질은 방사선을 방출하거나 또는 방사선을 받을 경우 전자-정공 쌍의 농도 변화를 나타낼 수 있다.

도 2에서 나타낸 바와 같이, 전형적인 장치 (100)은 애노드 층 (110), 완충 층 (120), 전기활성 층 (130), 및 캐소드 층 (150)을 가진다. 임의적인 전자-주입/수송 층 (140)은 캐소드 층 (150)에 인접하다.

상기 장치는 애노드 층 (110) 또는 캐소드 층 (150)에 인접할 수 있는 지지체 또는 기판 (나타내지 않음)을 포함할 수 있다. 가장 빈번히, 지지체는 애노드 층 (110)에 인접한다. 지지체는 가요성 또는 경질 유기 또는 무기물일 수 있다. 지지체 물질의 예는 유리, 세라믹, 금속, 및 플라스틱 필름을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다.

애노드 층 (110)은 캐소드 층 (150)과 비교하여 정공 주입에 보다 효율적인 전극이다. 애노드는 금속, 혼합 금속, 합금, 금속 산화물 또는 혼합 산화물을 함유하는 물질을 포함할 수 있다. 적합한 물질은 2족 원소 (즉, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), 11족 원소, 4, 5, 및 6족 원소, 및 8 내지 10족 전이 원소의 혼합 산화물을 포함한다. 애노드 층 (110)이 광 투과성이어야 하는 경우, 12, 13 및 14족 원소의 혼합 산화물, 예컨대 인듐-주석-산화물을 사용할 수 있다. 본원에서 사용되는 "혼합 산화물"이라는 문구는 2족 원소 또는 12, 13, 또는 14족 원소로부터 선택된 2개 이상의 상이한 양이온을 가지는 산화물을 나타낸다. 애노드 층 (110)을 위한 물질의 일부 비제한적 특정 예는 인듐-주석-산화물 ("ITO"), 인듐-아연-산화물, 알루미늄-주석-산화물, 금, 은, 구리, 및 니켈을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 애노드는 또한 문헌 ["Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer," Nature vol. 357, pp 477-479 (11 June 1992)]에 기술된 예시적인 물질을 비롯하여, 유기 물질, 특히 폴리아닐린과 같은 전도성 중합체를 포함할 수 있다. 발생하는 빛이 관측되도록 애노드 및 캐소드 중 하나 이상은 적어도 부분적으로 투명하여야 한다.

애노드 층 (110)은 화학적 또는 물리적 증착 방법 또는 스핀-캐스팅 방법에 의해 형성할 수 있다. 화학적 증착은 플라즈마-강화 화학 증착 ("PECVD") 또는 금속 유기 화학 증착 ("MOCVD")으로서 수행할 수 있다. 물리적 증착은 전자 빔 증발 및 저항 증발, 및 또한 이온 빔 스퍼터링을 비롯한 스퍼터링의 모든 형태를 포함할 수 있다. 물리적 증착의 특정 형태는 rf 마그네트론 스퍼터링 및 유도 결합 플라즈마 물리적 증착 ("IMP-PVD")을 포함한다.

다. 이들 침착 기술은 반도체 제작 업계내에 널리 공지되어 있다.

- [0248] 일 실시양태에서, 애노드 층 (110)은 리소그래피 작업 동안 패턴화된다. 상기 패턴은 목적하는 대로 다양하게 할 수 있다. 상기 층은 예를 들어, 제1 전기 접촉 층 물질을 적용하기 전에 제1 가요성 복합물 배리어 구조 상에 패턴화 마스크 또는 레지스트를 배치하여 패턴으로 형성할 수 있다. 별법으로, 상기 층들은 전체적인 층 (블랭킷 침착물로도 불림)으로 적용할 수 있고, 이어서 예를 들어, 패턴화된 레지스트 층 및 습식 화학 또는 건식 에칭 기술을 사용하여 패턴화할 수 있다. 당업계에 널리 공지된 다른 패턴화 공정을 또한 사용할 수 있다.
- [0249] 완충 층 (120)은 보통 당업자에게 널리 공지된 다양한 기술을 사용하여 기판상에 침착시킨다. 전형적인 침착 기술은 상기 논의한 바와 같이 액체 침착 (연속 및 불연속 기술), 및 열 전사를 포함한다.
- [0250] 임의적인 층 (나타내지 않음)이 완충 층 (120)과 전기활성 층 (130) 사이에 존재할 수 있다. 상기 층은 정공 수송 물질을 포함할 수 있다. 층 (120)을 위한 정공 수송 물질의 예는 예를 들어, 와이. 왕(Y. Wang)에 의해 문헌 [Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Vol. 18, p. 837-860, 1996]에 요약되어 있다. 정공 수송 분자 및 중합체 모두를 사용할 수 있다. 보통 사용되는 정공 수송 분자는 4,4',4"-트리스(N,N'-디페닐-아미노)-트리페닐아민 (TDATA); 4,4',4"-트리스(N-3-메틸페닐-N-페닐-아미노)-트리페닐아민 (MTDATA); N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민 (TPD); 1,1-비스[(디-4-톨릴아미노)페닐]시클로hex산 (TAPC); N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-[1,1'-(3,3'-디메틸)비페닐]-4,4'-디아민 (ETPD); 테트라키스-(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌디아민 (PDA); α-페닐-4-N,N'-디페닐아미노스티렌 (TPS); p-(디에틸아미노)벤즈알데히드 디페닐히드라존 (DEH); 트리페닐아민 (TPA); 비스[4-(N,N'-디에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄 (MPMP); 1-페닐-3-[p-(디에틸아미노)스티릴]-5-[p-(디에틸아미노)페닐]피라졸린 (PPR 또는 DEASP); 1,2-트랜스-비스(9H-카르바졸-9-일)시클로부탄 (DCZB); N,N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민 (TTB); N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스-(페닐)벤지딘 (α-NPB); 및 포피린계 화합물, 예컨대 구리 프탈로시아닌을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 보통 사용되는 정공 수송 중합체는 폴리(9,9-디옥틸-플루오렌-co-N-(4-부틸페닐)디페닐아민) 등, 폴리비닐카르바졸, (페닐메틸)폴리실란, 폴리(디옥시티오펜), 폴리아닐린, 및 폴리피롤을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 상기 언급한 것과 같은 정공 수송 분자를 폴리스티렌 및 폴리카르보네이트와 같은 중합체에 도핑하여 정공 수송 중합체를 얻는 것도 또한 가능하다.
- [0251] 장치 적용에 따라, 전기활성 층 (130)은 인가된 전압에 의해 활성화되는 (예컨대 발광 다이오드 또는 발광 전기 화학 전지 내의) 발광 층, 방사 에너지에 반응하고 인가된 바이어스 전압에 따라 또는 인가된 바이어스 전압 없이 신호를 발생시키는 (예컨대 광감지기 내의) 물질의 층일 수 있다. 일 실시양태에서, 전기활성 물질은 유기 전계발광 ("EL") 물질이다. 작은 분자 유기 형광 화합물, 형광 및 인광 금속 착물, 공액 중합체, 및 이들의 혼합물을 비롯하지만, 이로 제한되지 않는 임의의 EL 물질을 장치에서 사용할 수 있다. 형광 화합물의 예는 피렌, 페틸렌, 루브렌, 쿠마린, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 금속 착물의 예는 금속 킬레이트 옥시노이드 화합물, 예컨대 트리스(8-히드록시퀴놀레이토)알루미늄 (Alq3); 시클로메탈화 이리듐 및 백금 전계발광 화합물, 예컨대 페트로브(Petrov) 등의 미국 특허 제6,670,645호 및 공개 PCT 출원 WO 03/063555호 및 WO 2004/016710호에 개시된 이리듐과 페닐피리딘, 페닐퀴놀린, 또는 페닐피리미딘 리간드와의 착물, 및 예를 들어, 공개 PCT 출원 WO 03/008424호, WO 03/091688호, 및 WO 03/040257호에 기재된 유기금속 착물, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 전하 운송 호스트 물질 및 금속 착물을 포함하는 전계발광 방출 층은 톰슨(Thompson) 등에 의해 미국 특허 제6,303,238호, 및 버로우즈(Burrows) 및 톰슨에 의해 공개 PCT 출원 WO 00/70655호 및 WO 01/41512호에 기재되어 있다. 공액 중합체의 예는 폴리(페닐렌비닐렌), 폴리플루오렌, 폴리(스피로비플루오렌), 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌), 이들의 공중합체, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다.
- [0252] 임의적인 층 (140)은 전자 주입/수송 모두가 용이하도록 기능할 수 있고, 또한 층 접촉면에서의 켄칭 반응을 방지하도록 제한 층으로서도 작용할 수 있다. 보다 구체적으로, 층 (140)은 전자 이동성을 증진하고 층 (130) 및 (150)이 직접 접촉하고 있을 경우 발생할 수 있는 켄칭 반응의 가능성을 감소시킬 수 있다. 임의적인 층 (140)을 위한 물질의 예는 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이토)(파라-페닐-페놀레이토)알루미늄(III) (BAIQ), 테트라(8-히드록시퀴놀레이토)지르코늄 (ZrQ), 및 트리스(8-히드록시퀴놀레이토)알루미늄 (Alq3)과 같은 금속 킬레이트 옥시노이드 화합물; 2-(4-비페닐릴)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸 (PBD), 3-(4-비페닐릴)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸 (TAZ), 및 1,3,5-트리(페닐-2-벤즈이미다졸)벤젠 (TPBI)과 같은 아졸 화합물; 2,3-비스(4-플루오로페닐)퀴녹살린과 같은 퀴녹살린 유도체; 9,10-디페닐페난트롤린 (DPA) 및 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (DDPA)과 같은 페난트롤린 유도체; 및 이들의 임의의 1종 이상의 조합을 포함하지

만, 이로 제한되지는 않는다. 별법으로, 임의적인 층 (140)은 무기물일 수 있고 BaO, LiF, Li₂O 등을 포함할 수 있다.

[0253] 캐소드 층 (150)은 전자 또는 음성 전하 캐리어(carrier)의 주입에 특히 효율적인 전극이다. 캐소드 층 (150)은 제1 전기 접촉 층 (상기 경우, 애노드 층 (110))보다 낮은 일 함수를 가지는 임의의 금속 또는 비금속일 수 있다.

[0254] 캐소드 층을 위한 물질은 1족의 알칼리 금속 (예를 들어, Li, Na, K, Rb, Cs), 2족 금속 (예를 들어, Mg, Ca, Ba 등), 12족 금속, 란탄족 (예를 들어, Ce, Sm, Eu 등), 및 악티늄족 (예를 들어, Th, U 등)으로부터 선택할 수 있다. 알루미늄, 인듐, 이트륨, 및 이들의 조합과 같은 물질을 또한 사용할 수 있다. 캐소드 층 (150)을 위한 물질의 특정 비제한적 예는 바륨, 리튬, 세륨, 세슘, 유로퓸, 루비듐, 이트륨, 마그네슘, 사마륨, 및 이들의 합금 및 조합을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다.

[0255] 캐소드 층 (150)은 보통 화학적 또는 물리적 증착 방법에 의해 형성된다. 일부 실시양태에서, 캐소드 층은 애노드 층 (110)에 관하여 상기 논의한 바와 같이 패턴화된 것이다.

[0256] 장치 내 다른 층은 이러한 층에 의해 수행되는 기능을 고려시 이러한 층에서 유용하다고 공지된 임의의 물질로 제조할 수 있다.

[0257] 일부 실시양태에서, 캡슐화 층 (나타내지 않음)은 접촉 층 (150) 위에 침착되어 물 및 산소와 같은 목적하지 않는 성분의 장치 (100)으로의 유입을 방지한다. 이러한 성분은 유기 층 (130)에 해로운 영향을 미칠 수 있다. 일 실시양태에서, 캡슐화 층은 배리어 층 또는 필름이다. 일 실시양태에서, 캡슐화 층은 유리판(glass lid)이다.

[0258] 도시하진 않았지만, 장치 (100)이 추가 층을 포함할 수 있음은 물론이다. 당업계에 공지되거나 공지되지 않은 다른 층을 사용할 수 있다. 또한, 상술한 층 중 어느 것은 둘 이상의 하위-층(sub-layer)을 포함할 수 있거나 층상 구조를 형성할 수 있다. 별법으로, 애노드 층 (110), 완충 층 (120), 전자 수송 층 (140), 캐소드 층 (150), 및 다른 층의 일부 또는 전부를 처리, 특히 표면 처리하여 전하 캐리어 운송 효율 또는 장치의 다른 물리적 특성을 증가시킬 수 있다. 각 성분 층을 위한 물질의 선택은 바람직하게는 장치 작동 수명을 고려하고 제작 시간 및 복잡성 인자 및 당업자에 의해 인지되는 다른 것을 고려하여 장치 효율이 높은 장치를 제공하는 목적에 견주어 결정한다. 최적 성분, 성분 배치, 및 조성물의 본질을 결정하는 것은 당업자에게 일상적인 것이라 는 것을 인지할 것이다.

[0259] 다양한 실시양태에서, 상이한 층의 두께는 하기 범위이다. 애노드 (110), 500 내지 5000 Å, 일 실시양태에서 1000 내지 2000 Å; 완충 층 (120), 50 내지 2000 Å, 일 실시양태에서 200 내지 1000 Å; 임의적인 정공 수송 층, 50 내지 2000 Å, 일 실시양태에서 100 내지 1000 Å; 광활성 층 (130), 10 내지 2000 Å, 일 실시양태에서 100 내지 1000 Å; 임의적인 전자 수송 층 (140), 50 내지 2000 Å, 일 실시양태에서 100 내지 1000 Å; 캐소드 (150), 200 내지 10000 Å, 일 실시양태에서 300 내지 5000 Å. 장치 내 전자-정공 재조합 지역의 위치, 및 그에 따른 장치의 방출 스펙트럼은 각 층의 상대적인 두께에 의해 영향을 받을 수 있다. 따라서 전자 수송 층의 두께는 전자-정공 재조합 지역이 발광 층 내에 있도록 선택해야 한다. 층 두께의 목적하는 비율은 사용되는 물질의 정확한 특성에 의존할 것이다.

[0260] 작동시, 적절한 전력 전원 (도시하지 않음)으로부터의 전압을 장치 (100)에 인가한다. 따라서 전류는 장치 (100)의 층을 가로질러 통과한다. 전자가 유기 중합체 층에 들어가서, 광자를 방출시킨다. 활성 매트릭스 OLED 디스플레이라고 불리는 일부 OLED에서, 광활성 유기 필름의 개별 침착물은 독립적으로 전류의 통과에 의해 여기하여, 광 방출의 개별 픽셀을 야기할 수 있다. 수동 매트릭스 OLED 디스플레이라고 불리는 일부 OLED에서, 광활성 유기 필름의 침착물은 전기 접촉 층의 행렬에 의해 여기될 수 있다.

[0261] 본원에서 사용되는 "함유한다", "함유하는", "포함한다", "포함하는", "가진다", "가지는"이라는 용어 또는 이들의 임의의 다른 변형은 비배타적인 포함을 망라하고자 하는 것이다. 예를 들어, 요소의 목록을 포함하는 공정, 방법, 물품, 또는 기구는 필수적으로 이들 목록의 요소만으로 제한되지 않고, 또한 목록에 명백히 나열되지 않은 다른 요소 또는 이러한 공정, 방법, 물품, 또는 기구 고유의 요소를 포함할 수 있다. 또한 반대로 명백히 지정되어 있지 않다면, "또는"은 총괄적인 또는을 나타내며 배타적인 또는을 나타내는 것이 아니다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 하기 중 어느 하나에 의해 만족된다. A는 참이고 (또는 존재하고) B는 거짓이고 (또는 존재하지 않고), A는 거짓이고 (또는 존재하지 않고) B는 참이고 (또는 존재하고), A 및 B 모두가 참이다 (또는

존재한다).

[0262] 본원에서 사용되는 "층"이라는 용어는 "필름"이라는 용어와 상호교환적으로 사용되고 목적하는 영역을 덮는 코팅을 나타낸다. 상기 의미는 코팅된 영역의 크기에 의해 영향받지 않는다. 상기 영역은 전체 장치만큼 크거나 또는 실제로 보이는 디스플레이와 같은 특정 기능성 영역만큼 작거나, 또는 단일 서브-픽셀만큼 작을 수 있다. 층 및 필름은 증착, 액체 침착 (연속 및 불연속 기술), 및 열 전사를 비롯한 임의의 통상적인 침착 기술에 의해 형성할 수 있다. 연속 침착 기술은 스핀코팅, 그라비아 코팅, 커튼 코팅, 침지 코팅, 슬롯-다이 코팅, 분무 코팅, 및 연속 노즐 코팅을 포함하지만 이로 제한되지는 않는다. 불연속 침착 기술은 잉크 제트 프린팅, 그라비아 프린팅, 및 스크린 프린팅을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다.

[0263] "일 함수"라는 용어는 전자를 물질로부터 표면에서 무한대의 거리로 떨어진 지점으로 제거하기 위해 필요한 최소 에너지를 의미하고자 하는 것이다.

[0264] 또한, 본 발명의 요소들 및 성분들을 기재하기 위해 단수 표현이 사용된다. 이는 단지 편의를 위한 것이고 본 발명의 일반적인 의미를 부여한다. 달리 의미하는 것이 명백하지 않다면, 상기 기술은 하나 또는 하나 이상을 포함하는 것으로 해석되어야 하며 복수도 포함한다.

[0265] 달리 정의되어 있지 않다면, 본원에 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속한 업계의 당업자에 의해 보통 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 적합한 방법 및 물질을 하기 기재하지만, 본원에 기재된 것과 유사하거나 동등한 방법 및 물질을 본 발명의 실시 또는 시험에서 사용할 수 있다. 본원에 언급된 모든 출판물, 특허 출원, 특허, 및 다른 참고문헌은 그들의 전문이 본원에 참조로 혼입된다. 불일치 시, 정의를 비롯한 본 명세서가 우선할 것이다. 또한, 물질, 방법, 및 예는 단지 예시적이고 제한하고자 함이 아니다.

실시예

[0266] 실시예 1

[0267] 본 실시예는 나피온(Nafion)[®]이 있는 안티몬 이중 산화물의 수성 분산액의 제조, 및 분산액으로부터 스핀코팅한 필름의 전도성을 예시한다. 나피온[®]은 이. 아이. 듀폰 드 네모아 앤 컴퍼니 (미국 델라웨어주 윌밍톤 소재)로부터의 폴리(퍼플루오로에틸렌 설폰산)에 대한 상품명이다.

[0268] 본 실시예에서, 셀낙스(Celnax) CX-Z300H는 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 닛산 케미컬 인더스트리즈, 리미티드 (Nissan Chemical Industries, LTD)로부터 구입하였다. 셀낙스는 30% (w/w) 산화물 및 약 70% 물을 함유하는 안티몬 이중 산화물 히드로졸이다. 이의 pH는 6.9였고 BET 방법을 사용한 입자 크기는 20 nm였다. 물질의 건조 필름의 박층은 푸른 빛을 띄는 녹색이었고 거의 투명하였다. 2.0112 g의 셀낙스를 먼저 4.9748 g의 탈이온수로 희석하였다. 이어서 12.23% (w/w) 나피온[®] 중합체를 함유하는 1.632 g의 나피온[®] 분산액을 희석된 셀낙스 분산액에 첨가하였다. 이들은 용이하게 혼합되었고 침적의 기미 없이 안정한 분산액을 형성하였다.

[0269] 몇 방울의 분산액을 현미경 슬라이드 상에 배치하여 투명한 박막을 형성하였다. 상기 박막을 은 페이스트로 채색하여 저항의 측정을 위한 전극으로서의 두 평행 선을 형성하였다. 필름의 두께를 얻고, 전극의 길이에 따라 두 전극을 분리하여 저항을 전도성으로 전환하였다. 전도성은 8×10^{-4} S/cm로 결정되었다. 상기 전도성은 완충층으로서 적합하였다.

[0270] 자외선 광전자 분광계 (UPS)로 건조 필름을 Wf에 대해 측정하였다. Wf 에너지 수준은 보통 He I (21.22 eV) 방사선을 사용하여 진공 수준의 위치에 대한 제2 전자 차단으로부터 결정한다.

[0271] 실시예 2

[0272] 본 실시예는 일 함수에 대한 반전도성 산화물 분산액으로의 나피온[®]의 첨가의 영향을 예시한다. 나피온[®]은 이. 아이. 듀폰 드 네모아 앤 컴퍼니 (미국 델라웨어주 윌밍톤 소재)로부터의 폴리(퍼플루오로에틸렌 설폰산)에 대한 상표이다.

[0273] 필름 시료 제조 및 켈빈 프로브 측정의 일반적 절차

[0274] 반전도성 분산액 또는 혼합 분산액을 30 mm x 30 mm 유리/ITO 기판 상에 스핀코팅하여 일 함수의 결정을 위한 켈빈 프로브 측정의 필름 시료를 제조하였다. ITO/유리 기판은 ITO 두께가 중심에서 100 내지 150 nm인 15 mm x 20 mm의 ITO 영역으로 이루어졌다. 15 mm x 20 mm의 ITO 영역의 한 모퉁이에서, 유리/ITO의 테두리로 연장된

ITO 필름 표면은 켈빈 프로브 전극과의 전기적 접촉을 제공한다. 스핀코팅 전에, ITO/유리 기판을 세정한 후 ITO 면을 UV-오존으로 10분 동안 처리하였다. 스핀코팅되면, 연장된 ITO 필름의 모퉁이에 침착된 물질을 에테르 수로 습윤된 Q-팁으로 제거하였다. 노출된 ITO 패드는 켈빈 프로브 전극과 접촉시키기 위한 것이었다. 이어서 침착된 필름을 실시예에서 예시한 바와 같이 베이킹하였다. 이어서 베이킹한 필름 시료를 질소가 넘쳐흐르는 유리 저그(jug)에 배치한 후 측정 전에 뚜껑으로 막았다.

[0275] 일 함수 결정을 위해, 상온 숙성된(ambient-aged) 금 필름을 시료의 측정 전에 먼저 기준으로서 측정하였다. 동일한 크기의 유리 조각 상의 금 필름을 사각형 강철 용기의 바닥을 절단해 낸 공동에 배치하였다. 공동의 측면에, 시료 조각을 단단히 제자리에 유지하기 위한 4개의 보류 클립이 있었다. 보류 클립 중 하나는 켈빈 프로브와 접촉시키기 위해 전선이 부착되어 있었다. 금 필름의 표면을 위로 하고, 강철 뚜껑의 중앙으로부터 뺀어 나온 켈빈 프로브 팁을 금 필름 표면의 중앙 위로 내렸다. 이어서 뚜껑을 네 모퉁이에서 사각형 강철 용기에 대해 단단히 조였다. 사각형 강철 용기의 측면 포트에 켈빈 프로브 셀을 연속적으로 청소하기 위한 질소를 허용하는 배관을 연결시키고 질소 배출 포트를 주위 압력을 유지하기 위해 강철 바늘을 삽입한 격막으로 막았다. 이어서 프로브에 대한 프로브 설정을 최적화하였고 전체 측정 도중 팁의 높이만 변화시켰다. 켈빈 프로브는 하기 파라미터를 가지는 맥앨리스터(McAllister) KP6500 켈빈 프로브 미터와 연결시켰다. 1) 진동수: 230; 2) 진폭: 20; 3) DC 오프셋: 시료에 따라 다양함; 4) 상부 보조 전위(backing potential): 2 볼트; 5) 하부 보조 전위: -2 볼트; 6) 스캔 속도: 1; 7) 트리거 지연: 0; 8) 수집(A)/데이터(D) 점: 1024; 9) A/D 속도: 19.0 주기에서 12405; 10) D/A 지연: 200; 11) 설정치 구배: 0.2; 12) 단계 크기: 0.001; 13) 최대 구배 편차: 0.001. 추적 구배가 안정화되자마자, 금 필름 사이의 볼트의 접촉 전위 차이 ("CPD")를 기록하였다. 이어서 금의 CPD는 프로브 팁을 (4.7-CPD) eV로 기준화(referencing) 하였다. 4.7 eV (전자 볼트)는 상온 숙성된 금 필름 표면의 일 함수이다 (문헌 [Surface Science, 316, (1994), P380]). 금의 CPD를 주기적으로 측정하면서 시료의 CPD를 결정하였다. 각 시료를 금 필름 시료와 동일한 방식으로 4개의 보류 클립으로 공동에 적재하였다. 시료와 전기적으로 접촉시키는 보류 클립을 살펴 한 모퉁이에서 노출된 ITO 패드와 양호한 전기적 접촉이 이루어졌는지를 확실히 하였다. CPD 측정 동안 프로브 팁을 방해하지 않고 셀을 통해 작은 스트림의 질소를 연속적으로 흘렸다. 일단 시료의 CPD를 기록한 후, 시료의 CPD를 4.7 eV와 금의 CPD의 차이에 더하여 시료의 일 함수 또는 에너지 전위를 계산하였다.

[0276] 본 실시예에서, 예시를 위해 사용되는 셀낙스 CX-Z300H는 또한 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 닛산 케미컬 인터스트리즈 리미티드로부터 구입하였다. 셀낙스는 안티몬 이중 산화물 (안티몬 지르코네이트) 히드로졸이며, 이는 27.05% (w/w) 산화물을 함유하고 나머지는 물인 것으로 결정되었다. 이의 pH는 6.9였고 BET 방법을 사용한 입자 크기는 20 nm였다. 반전도성 산화물 필름의 일 함수를 결정하기 위해, 5.004 g의 히드로졸을 13.828 g의 탈이온수와 혼합하여 희석된 CX-Z300H를 제조하였다. 희석된 시료는 단지 7.19% (w/w) 산화물을 함유하였다. 이를 필름 시료 제조의 일반적인 절차에서 기재한 ITO 기판 중 하나에 1,800 rpm의 속도로 60초 동안 스핀코팅하였다. 이어서 ITO/유리 기판상의 아연/안티몬 이중 산화물 필름을 공기 중에서 130℃에서 10분 동안 베이킹하였다. 산화물 필름 시료의 켈빈 프로브 측정 이전에, 금 필름을 먼저 측정하였다. 금 필름과 켈빈 프로브 팁 사이의 접촉 전위 차이 (CPD)는 0.663 볼트였다. 산화물 필름과 켈빈 프로브 팁 사이의 CPD는 0.87 볼트로 결정되었다. 따라서 안티몬 산화물 표면의 일 함수는 공기 중에서 에이징한 금의 일 함수인 4.7 eV를 사용하여 4.91 eV로 계산되었다. 상기 일 함수 (Wf) 데이터는 그의 일 함수에 대한 나피온[®] 첨가의 영향을 결정하기 위한 대조군으로서 표 1에 나열되어 있다.

[0277] CX-Z300H에 첨가하기 위해 사용되는 나피온[®]은 EW가 1000이었고 온도가 대략 270℃인 것을 제외하곤 미국 특허 제6,150,426호, 실시예 1, 2부에서의 절차와 유사한 절차를 사용하여 제조하였다. 제조한 그대로의 나피온[®]은 물 중 25% (w/w)였다. 25% 분산액을 사용전에 먼저 12%로 희석하였다. 혼합물을 제조하기 위한 일반적인 절차는 먼저 물로 희석된 CX-Z300H에 나피온[®]을 첨가하는 것이었다. 최종 고체 농도는 물 중 약 7.2% (w/w)를 목표하였지만, 산-당량/1 g 이중 산화물의 비율은 5개의 상이한 수준으로 유지하였다. 5.0×10^{-4} 산-당량/1 g 안티몬/아연 산화물의 예의 경우, 5.0091 g의 CX-Z300H에 17.6691 g의 탈이온수를 첨가하였다. 이를 롤러로 교반한 후 5.6859 g의 나피온[®]을 첨가하였다. 최종 고체 농도는 7.18%였고 산-당량/1 g 산화물은 5.0×10^{-4} 였다. 표 1에 나열된 각 분산액 시료를 동일한 방식으로 제조하였고 0.45 μm HV 여과기를 통해 여과하고 오존 처리한 ITO 기판에 1,800 RPM으로 60초 동안 스핀코팅하였다. 이어서 스핀코팅된 필름을 공기 중에서 130℃에서 10분 동안 베이킹하였고 켈빈 프로브로 접촉 전위 차이에 대해 측정하였다. 표 1은 안티몬/아연 이중 산화물 필름

표면의 일 함수가 낮지만, 나피온®을 CX-Z300H에 첨가함에 따라 증가한다는 것을 명확히 나타낸다. 높은 일 함수는 장치 기능을 위한 완충 층으로서 OLED에 중대하다.

표 1

[0278]

일 함수 (Wf)에 대한 산 (나피온®) 당량/1 그래프 산화물의 영향		
산 당량/1 g 산화물	CPD (볼트)	Wf (eV, Au 기준)
0	0.87	4.91
1×10^{-4}	1.02	5.06
2.6×10^{-4}	1.37	5.41
5.0×10^{-4}	1.60	5.64
7.2×10^{-4}	1.77	5.81
2.5×10^{-3}	1.99	6.03

[0279]

실시예 3

[0280]

본 실시예는 그의 일 함수에 대한 폴리(VF₂/PSEBVE)의 반전도성 산화물 분산액으로의 첨가의 영향을 예시한다.

[0281]

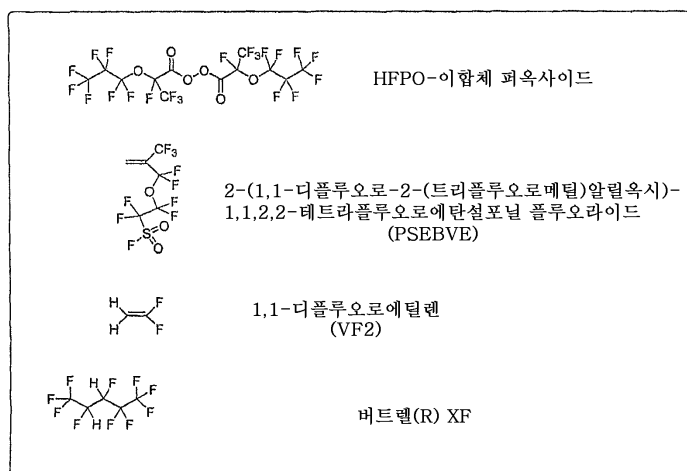
본 실시예에서, 셀낙스 CX-Z300H를 또한 사용하여 아연/안티몬 이중 산화물의 일 함수에 대한 폴리(VF₂/PSEBVE)의 영향을 결정하였다. 폴리(VF₂/PSEBVE)의 합성은 본 실시예에서 이후에 예시하였다. 실시예 2에서 아연/안티몬 산화물, 및 폴리(VF₂/PSEBVE)와 그의 혼합물의 필름 제조, 및 일 함수의 결정을 위한 접촉 전위 차이 측정 절차를 그대로 따랐다. 표 2에 나열된 일 함수 데이터는, 안티몬/아연 산화물 필름 표면의 일 함수는 낮지만, 나피온®을 CX-Z300H에 첨가함에 따라 증가한다는 것을 명확히 나타낸다. 높은 일 함수는 장치 기능을 위한 완충 층으로서 OLED에 중대하다.

[0282]

셀낙스 CX-Z300H에 첨가하기 위해 사용되는 폴리(VF₂/PSEBVE)를 하기와 같이 제조하였다.

[0283]

a) 1,1-디플루오로에틸렌 ("VF₂")과 2-(1,1-디플루오로-2-(트리플루오로메틸)알릴옥시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설폰닐 플루오라이드 ("PSEBVE")의 유기 용매 습윤성 폴리(VF₂/PSEBVE)의 합성:



[0284]

[0285]

400 mL 하스텔로이(Hastelloy) C276 반응 용기를 버트렐(Vertrel)® XF 160 mL, 버트렐® XF 중 HFPO 이합체 퍼옥사이드의 20중량% 용액 4 mL 및 PSEBVE 143 g (0.42 mol)으로 채웠다. 용기를 -35℃로 냉각하고, -3 PSIG로 배기하고, 질소로 퍼징하였다. 배기/퍼징 주기를 2회 더 반복하였다. 이어서 용기에 29 g의 VF₂ (0.45 mol)를 첨가하였다. 용기를 28℃로 가열하여, 압력을 92 PSIG로 증가시켰다. 반응 온도를 28℃에서 18시간 동안 유지하였고, 이 때 압력은 32 PSIG로 하락하였다. 용기를 배출시키고 조 액체 물질을 회수하였다. 버트렐

㉔ XF를 진공에서 제거하여 110 g의 목적하는 공중합체를 수득하였다.

b) 상기 제조한 설포닐 플루오라이드 공중합체의 설폰산으로의 전환:

20 g의 건조 중합체 및 5.0 g의 리튬 카르보네이트를 100 mL의 건조 메탄올 중에서 12시간 동안 환류하였다. 혼합물을 실온이 되게 하고 여과하여 임의의 잔여 고체를 제거하였다. 메탄올을 진공에서 제거하여 중합체의 리튬 염을 단리하였다. 이어서 중합체의 리튬 염을 물 중에 용해시키고, 물 중 색상이 없을 때까지 물로 충분히 세척한 앰버리스트(Amberlyst) 15, 양성자성 산 교환 수지를 첨가하였다. 상기 혼합물을 교반하고 여과하였다. 여액에 새로운 앰버리스트 15 수지를 첨가하고 다시 여과하였다. 상기 단계를 2회 더 반복하였다. 이어서 최종 여액으로부터 물을 제거한 후 고체를 진공 오븐에서 건조하였다.

VF₂-PSEBVE 산으로부터 제조한 필름은 유기 용매에 의해 습윤가능하였다. 필름 상에서의 페닐hex산의 접촉각은 40° 미만이었다.

표 2

일 함수에 대한 산 [폴리(VF2/PSEBVE)] 당량/그램 산화물의 영향		
산 당량/1 g 산화물	CPD	Wf (eV, Au 기준)
0	0.87	4.91
1.0 x 10 ⁻⁴	1.29	5.34
2.5 x 10 ⁻⁴	1.56	5.61
5.0 x 10 ⁻⁴	1.79	5.84
1.0 x 10 ⁻³	1.98	6.06
1.7 x 10 ⁻³	2.06	6.13

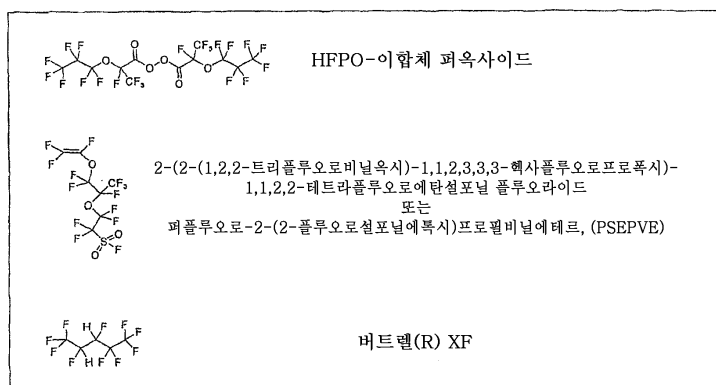
실시예 4

본 실시예는 그의 일 함수에 대한 폴리(E/PSEPVE)의 반전도성 산화물 분산액으로의 첨가의 영향을 예시한다.

본 실시예에서, 셀낙스 CX-Z300H를 또한 사용하여 아연/안티몬 이중 산화물의 일 함수에 대한 폴리(E/PSEPVE)의 영향을 결정하였다. 폴리(E/PSEPVE)의 합성은 본 실시예에서 이후에 기재하였다. 실시예 2에서 기재한 아연/안티몬 산화물, 및 폴리(E/PSEPVE)와 그의 혼합물의 필름 제조, 및 일 함수의 결정을 위한 접촉 전위 차이 측정 절차를 그대로 따랐다. 표 3에 나열된 일 함수 데이터는 CX-Z300H로의 폴리(E/PSEPVE)의 첨가가 안티몬/아연 이중 산화물의 일 함수를 향상시킨다는 것을 명확히 나타낸다. 높은 일 함수는 장치 기능을 위한 완충 층으로서 OLED에 중대하다.

셀낙스 CX-Z300H에 첨가하기 위해 사용되는 폴리(E/PSEPVE)를 하기와 같이 제조하였다.

a) 에틸렌 ("E")과 2-(2-(1,2,2-트리플루오로비닐옥시)-1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로폭시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포닐 플루오라이드 ("PSEPVE")의 유기 용매 습윤성 폴리(E/PSEPVE)의 합성:



210 mL 하스텔로이 C276 반응 용기를 PSEPVE (0.13 mol) 60 g 및 버트렐® XF 중 HFPO 이합체 퍼옥사이드의

0.17 M 용액 1 mL로 채웠다. 용기를 -35℃로 냉각하고, -3 PSIG로 배기하고, 질소로 퍼징하였다. 배기/퍼징 주기를 2회 더 반복하였다. 이어서 용기에 20 g의 에틸렌 (0.71 mol) 및 추가 900 PSIG의 질소 기체를 첨가하였다. 용기를 24℃로 가열하여, 압력을 1400 PSIG로 증가시켰다. 반응 온도를 24℃에서 18시간 동안 유지하였고, 이 때 압력은 1350 PSIG로 하락하였다. 용기를 배출시키고 61.4 g의 조 물질을 회수하였다. 10 g의 상기 물질을 85℃ 및 20 milliTor에서 10시간 동안 건조하여 8.7 g의 건조 중합체를 수득하였다

[0297] b) 상기 제조한 설폰닐 플루오라이드 공중합체의 설폰산으로의 전환:

[0298] 19.6 g의 건조 중합체 및 5.6 g의 리튬 카르보네이트의 혼합물을 300 mL의 건조 메탄올 중에서 6시간 동안 환류하였다. 혼합물을 실온이 되게 하고 여과하여 임의의 잔여 고체를 제거하였다. 메탄올을 진공에서 제거하여 15.7 g의 중합체의 리튬 염을 수득하였다. 이어서 중합체의 리튬 염을 물 중에 용해시키고, 물 중 색상이 없을 때까지 물로 충분히 세척한 앰버리스트 15, 양성자성 산 교환 수지를 첨가하였다. 상기 혼합물을 교반하고 여과하였다, 여액에 새로운 앰버리스트 15 수지를 첨가하고 다시 여과하였다. 상기 단계를 2회 더 반복하였다. 이어서 최종 여액으로부터 물을 제거한 후 고체를 진공 오븐에서 건조하였다.

[0299] E-PSEPVE 산으로부터 제조한 필름은 유기 용매에 의해 습윤가능하였다. 필름 상에서의 페닐hex산의 접촉각은 40° 미만이었다.

[0300] 실시예 5

[0301] 본 실시예는 그의 일 함수에 대한 폴리(NBD/PSEPVE)의 반전도성 산화물 분산액으로의 첨가의 영향을 예시한다.

[0302] 본 실시예에서, 셀낙스 CX-Z300H를 또한 사용하여 아연/안티몬 이중 산화물의 일 함수에 대한 폴리(NBD/PSEPVE)의 영향을 결정하였다. 폴리(NBD/PSEPVE)의 합성은 본 실시예에서 이후에 기재하였다. 실시예 2에 기재된 아연/안티몬 산화물 및 폴리(NBD/PSEPVE)의 혼합물의 필름 제조, 및 일 함수의 결정을 위한 접촉 전위 차이 측정 절차를 그대로 따랐다. 표 3에 나열된 일 함수 데이터는 폴리(NBD/PSEPVE)의 CX-Z300H로의 첨가가 안티몬/아연 이중 산화물의 일 함수를 향상시킨다는 것을 명확하게 나타낸다. 높은 일 함수는 장치 기능을 위한 완충층으로서 OLED에 중대하다.

[0303] 셀낙스 CX-Z300H에 첨가하기 위해 사용되는 폴리(NBD/PSEPVE)는 하기와 같이 제조하였다.

[0304] a) 3,3,4-트리플루오로-4-(퍼플루오로설폰닐에톡시)트리시클로[4.2.1.0^{2,5}]-논-7-엔 (NBD-PSEVE)의 합성:

[0305] 1000 mL 하스텔로이 C276 반응 용기를 2,5-노르보르나디엔 (98%, 알드리치, 100 g) 및 히드로퀴논 (0.5 g)의 혼합물로 채웠다. 용기를 -6℃로 냉각하고, -20 PSIG로 배기하고, 질소로 퍼징하였다. 압력을 다시 -20 PSIG로 감소시키고 2-(1,2,2-트리플루오로비닐옥시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설폰닐 플루오라이드 (305 g)를 첨가하였다. 용기를 교반하고 190℃로 가열하였고, 이때 내부 압력은 126 PSIG였다. 반응 온도를 190℃에서 6시간 동안 유지하였다. 압력은 47 PSIG로 하락하였고, 이 시점에서 용기를 배출하고 25℃로 냉각하였다.

[0306] 조 단량체를 스피닝-밴드 컬럼 (40 Torr, 2100 RPM에서 BP = 110 내지 120℃)을 사용하여 증류하여 이성질체의 혼합물로 이루어진 361 g의 무색 액체를 수득하였다. 화학적 구조는 GCMS 및 ¹⁹F 및 ¹H NMR 모두로 확인하였다. MS: m/e 372 (M⁺), 353 (기준, M⁺-F), 289 (M⁺-SO₂F), 173 (C₉H₈F₃⁺).

[0307] b) TFE와 NBD-PSEVE 설폰닐 플루오라이드 공중합체의 합성:

[0308] 400 mL 압력 용기를 질소로 청소하고 74.4 g (0.20 mol)의 NBD-PSEVE, 50 mL의 솔칸(Solkane) 365 mfc (1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄) 및 0.80 g의 퍼카독스(Perkadox)[®] 16N으로 채웠다. 용기를 닫고, 드라이 아이스 중에서 냉각하고, 배기하고, 30 g (0.30 mol)의 TFE로 채웠다. 용기 내용물을 50℃로 가열하고 18시간 동안 교반하였고, 그 동안 내부 압력이 194 psi에서 164 psi로 감소하였다. 용기를 실온으로 냉각하고 대기로 배출하였다. 용기 내용물을 과량의 hex산에 천천히 첨가하였다. 고체를 여과하고, hex산으로 세척하고 진공 오븐에서 약 80℃에서 건조하였다. 32.3 g의 백색 공중합체가 단리되었다. 그의 불소 NMR 스펙트럼은 +44.7 (1F, SO₂F), -74 내지 -87 (2F, OCF₂), -95 내지 -125 (CF₂, NBD-PSEVE로부터의 4F 및 TFE로부터의 4F), -132.1 (1F, CF)에서 피크를 나타내었다. NMR의 적분으로부터, 중합체 조성물은 48% TFE 및 52% NBD-PSEVE로 계산되었다. GPC 분석: Mn = 9500, Mw = 17300, Mw/Mn = 1.82. DSC: Tg 207℃. 분석 실측치: C, 33.83; H, 1.84; F, 45.57.

[0309] c) 산 공중합체로의 전환을 위한 TFE/NBD-PSEVE 설폰 플루오라이드 공중합체의 가수분해:

[0310] 22.53 g (48.5 mmole $-\text{SO}_2\text{F}$)의 TFE/NBD-PSEVE를 1000 mL 증류 플라스크에 두었다. 상기 플라스크에 자석 교반기, 응축기 및 질소 주입 연결관을 장착하였다. 상기 플라스크에, 350 mL의 메탄올/물 혼합물 (1:1 v/v) 및 19.24 g (200 mmole)의 암모늄 카르보네이트를 첨가하였다. 이어서 플라스크를 75°C로 가열된 오일조 중에 24 시간 동안 침지시켰다. ^{19}F -NMR은 약 840의 부채를 나타내었고, 이는 설폰 플루오라이드가 감지 범위 미만으로 가수분해되었다는 것을 나타낸다.

[0311] 가수분해된 혼합물의 전체 내용물 (약 376 g)을 산으로 전환하기 위해 추가로 처리하였다. 30 g의 양성자성 교환 수지를 혼합물에 첨가하고 1시간 동안 교반하게 두었다. 수지를 여과하고 새로운 30 g의 산성 수지를 첨가하고 15시간 동안 교반하게 두고 다시 여과하였다. 여액을 새로운 20 g의 산성 수지로 30분 동안 처리하고 다시 여액을 새로운 30 g의 산성 수지로 30분 동안 처리하였다. 이어서 최종 여액을 60°C로 가열된 오일조 중에 침지시킨 둥근 바닥 플라스크에 배치하였다. 증발을 통해 2/3의 내용물이 제거되자마자, 내용물이 건조될 때까지 오일조 가열을 켜었다. 황색을 띄는 건조된 고체의 무게는 18.5 g이었다.

[0312] 몇 조각의 고체를 산성이 된 물 중에 용해시켰다. 용액 몇 방울을 현미경 슬라이드 상에 캐스팅하였다. 이는 매끄러운 연속 필름을 형성하였다. 상기 필름 표면은 발광 물질을 위한 보통의 용매 중 하나인 p-크실렌으로 용이하게 습윤될 수 있었다.

표 3

[0313]

일 함수에 대한 산 (5×10^{-4} 산) 당량/1 그램 산화물의 영향		
산	CPS vs. 켈빈 프로브 팁	일 함수 (eV; Au 기준)
없음 (아연 안티모네이트)	0.87	4.91
폴리(E/PSEPVE)	1.51	5.64
폴리(NBD/TFE-PSEPVE)	1.42	5.54

[0314] 실시예 6

[0315] 본 실시예는 그의 일 함수에 대한 메탄올 중 분산된 나피온[®]의 반전도성 산화물 분산액으로의 첨가의 영향을 예시한다. 나피온[®]은 이. 아이. 듀폰 드 네모아 앤 컴퍼니 (미국 델라웨어주 윌밍톤 소재)로부터의 폴리(퍼플루오로에틸렌설폰산)에 대한 상표이다.

[0316] 본 실시예에서, 예시를 위해 사용되는 셀낙스 CX-Z641M는 또한 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 닛산 케미컬 인더스트리즈 리미티드로부터 구입하였다. 셀낙스는 안티몬 이중 산화물 메타노졸이며, 이는 61.4% (w/w) 산화물을 함유하고 나머지는 메탄올인 것으로 결정되었다. 이의 pH는 8.2였고 BET 방법에 의한 입자 크기는 20 nm였다. 반전도성 산화물 필름의 일 함수를 결정하기 위해, 14.1889 g의 메타노졸을 70.2178 g의 메탄올과 혼합하여 희석된 CX-Z641M을 제조하였다. 희석된 시료는 단지 10.03% (w/w) 산화물을 함유하였다. 이를 0.45 μm HV 여과기를 통해 여과하고 필름 시료 제조의 일반적인 절차에 기재된 ITO 기판 중 하나에 3,000 rpm의 속도로 60초 동안 스핀코팅하였다. 이어서 ITO/유리 기판 상의 아연/안티몬 이중 산화물을 110°C에서 10분 동안 베이킹하였고 필름의 두께는 100 nm (나노미터)로 결정되었다. 산화물 필름 시료의 켈빈 프로브 측정 전에, 금 필름을 먼저 측정하였다. 금 필름과 켈빈 프로브 팁 사이의 접촉 전위 차이 (CPD)는 0.615 볼트이다. 산화물 필름과 켈빈 프로브 팁 사이의 접촉 전위 차이는 0.549 볼트로 결정되었다. 따라서 안티몬 산화물 표면의 일 함수는 공기에서 에이징한 금의 일 함수인 4.7 eV를 사용하여 4.63 eV로 계산되었다. 상기 일 함수 데이터는 표 4에 그의 일 함수에 대한 나피온[®]의 첨가의 영향을 결정하기 위한 대조군으로서 나열되어있다.

[0317] CX-Z641M에 첨가하기 위해 사용되는 나피온[®]/메탄올 분산액을 하기와 같이 제조하였다. 온도가 대략 270°C라는 점을 제외하곤 미국 특허 제6,150,426호, 실시예 1, 2부에 기재된 절차와 유사한 절차를 사용하여 EW가 1000인 수성 나피온[®] 분산액을 먼저 제조하였다. 이어서 제조된 그대로의 수성 나피온[®] 분산액을 나피온[®] 고체로 동결 건조하였다. 10.5475 g의 동결 건조한 나피온[®] 고체를 94.2821 g의 메탄올과 혼합하여 메탄올 중 10.06% (w/w) 나피온[®]을 얻었다. 메탄올 희석된 CX-Z641M 분산액 11.75 g을 10.06% 나피온[®]/메탄올 분산액 11.68 g과

혼합하였다. 생성된 분산액은 메탄올 중 10.04% (w/w) 아연-안티몬 산화물/나피온[®]을 함유하였고 0.5의 pH를 가졌다. 분산액 중 일부를 0.45 μm HV 여과기를 통해 여과하고 필름 시료 제조의 일반적인 절차에 기재한 ITO 기판 중 하나에 5,000 rpm의 속도로 60초 동안 스핀코팅하였다. ITO/유리 기판 상의 아연/안티몬 이중 산화물 필름을 공기 중에서 110℃에서 10분 동안 베이킹하였고 필름 두께는 173 nm로 결정되었다. 그의 일 함수는 표 4에 나타내었고, 이는 나피온[®]이 안티몬/아연 이중 산화물을 4.63 eV에서 5.37 eV로 향상시킨다는 것을 나타낸다. 높은 일 함수는 장치 기능을 위한 완충 층으로서 OLED에 중대하다.

[0318] 나피온[®]/아연-안티몬 산화물/메탄올 분산액 중 일부를 수성 NH_4OH 로 pH 7.8로 조정하였다. 상기 분산액은 그의 안정성을 유지하였고 이로부터 제조한 베이킹한 필름은 여전히 5.38 eV의 높은 일 함수를 가졌다.

표 4

[0319]

아연/안티몬 이중 산화물의 일 함수에 대한 나피온 [®] 의 영향		
산	CPD vs. 켈빈 프로브 팁	일 함수 (eV; Au 기준)
없음 (아연 안티모네이트)	0.549	4.63
나피온 [®] 첨가 (pH 0.4 분산액)	1.282	5.37
먼저 나피온 [®] , 두번째로 NH_4OH 첨가 (pH 7.8 분산액)	1.293	5.38

[0320] 비교 실시예 A

[0321] 본 실시예는 나피온[®]을 함유하지 않는 안티몬/아연 이중 산화물 필름상의 중합체 발광 다이오드의 장치 성능을 예시한다.

[0322] 메탄올 중 10.03% (w/w) 안티몬/아연 이중 산화물은 실시예 6에서 예시한 바와 같이 4.63 eV의 일 함수를 가지는 반전도성 산화물 필름을 생성하였다. 상기 일 함수는 낮고 본 비교 실시예는 발광 다이오드를 위한 완충 층으로서 그의 장치 기능을 증명하기 위한 것이다. 실시예 6에서 제조한 메탄올 중 10.03% (w/w) 안티몬/아연 이중 산화물을 0.45 μm HV 여과기를 통해 여과하여 유리/ITO 후광 기판 (30 mm x 30 mm)에 3,000 rpm의 속도로 60초 동안 스핀코팅하고, 공기 중에서 130℃에서 15분 동안 베이킹하였다. ITO 두께가 100 내지 150 nm인 각 ITO 기판은 발광을 위한 3개의 5 mm x 5 mm 픽셀 및 1개의 2 mm x 2 mm 픽셀로 이루어졌다. 베이킹한 아연/안티몬 산화물 필름의 두께는 100 nm였다. 이중 산화물 필름을 함유하는 ITO/유리 기판을 글러브 박스로 이동시키고 수미토모 케미컬 컴퍼니(Sumitomo Chemicals Company) (일본)로부터의 76 nm의 루메이션 그린(Lumation Green) K2 1303 [1,000 RPM으로 회전시킨 p-크실렌 중 1% (w/v)]을 상부에서 회전시켰다. 그린 K2 층을 글러브 박스 내에서 가열판 상에서 130℃에서 30분 동안 베이킹한 후 증발기로 이동시키고 캐소드로서 3 nm의 바륨 및 250 nm의 알루미늄을 증발시켰다. 캡슐화는 에폭시 및 유리 커버슬립으로 수행하였다. 상기 장치의 전류 효율은 0 초과 내지 3,000 니트에서 0.7 cd/A 미만이었다.

[0323] 실시예 7

[0324] 본 실시예는 중합체 발광 다이오드의 반전도성 산화물 분산액의 성능에 대한 메탄올 중 분산된 나피온[®]의 첨가의 영향을 예시한다.

[0325] 메탄올 중 10.04% (w/w) 아연-안티몬 산화물/나피온[®]은 일 함수가 5.37 eV인 반전도성 산화물 필름을 생성하였다. 상기 일 함수는 나피온[®]이 존재하지 않는 이중 산화물 분산액으로부터의 비교 실시예 1의 일 함수보다 훨씬 더 높았다. 본 실시예는 발광 다이오드를 위한 완충 층으로서의 필름의 장치 기능을 증명한다. 실시예 6에서 제조한 메탄올 중 10.04% (w/w) 아연-안티몬 산화물/나피온[®]을 0.45 μm HV 여과기를 통해 여과하여 유리/ITO 후광 기판 (30 mm x 30 mm)에 5,000 rpm의 속도로 60초 동안 스핀코팅하고, 공기 중에서 130℃에서 15분 동안 베이킹하였다. 장치의 나머지 제작은 비교 실시예 1에서 기재한 것과 동일한 방식으로 수행하였다. 상기 장치의 전류 효율은 0 초과 내지 10,000 니트에서 11 cd/A였다. 본 실시예는 나피온[®]의 메탄올 중 안티몬-아연 산화물 분산액으로의 첨가가 이들의 일 함수 및 완충 층으로서 발광 장치 성능을 향상시킴을 명확히 나타낸다.

[0326] 비교 실시예 B

[0327] 본 비교 실시예는 나피온[®]이 없는 안티몬/아연 이중 산화물 필름상의 중합체 광 다이오드의 장치 성능을 예시한다.

[0328] 본 비교 실시예에서, 19.3706 g의 탈이온수를 5.5143 g의 CX-Z300H에 첨가하여 물 중 5.99% 안티몬/아연 산화물 분산액을 제조하였다. 생성된 분산액의 pH는 8이었다. 먼저 물 중 5.99% (w/w) 안티몬/아연 이중 산화물을 일 함수가 4.44 eV인 필름을 제조하도록 결정하였다. 상기 일 함수는 낮고 본 비교 실시예는 발광 다이오드를 위한 완충 층으로서의 장치 기능을 보여준다. 물 중 5.99% 안티몬/아연 이중 산화물을 또한 0.45 μm HV 여과기를 통해 여과하여 유리/ITO 후광 기관 (30 mm x 30 mm)에 3,000 rpm의 속도로 60초 동안 스핀코팅하고, 공기 중에서 130℃에서 15분 동안 베이킹하였다. ITO 두께가 100 내지 150 nm인 각 ITO 기관은 발광을 위한 3개의 5 mm x 5 mm 픽셀 및 1개의 2 mm x 2 mm 픽셀로 이루어졌다. 베이킹한 아연/안티몬 산화물 필름의 두께는 35 nm였다. 이중 산화물 필름을 함유하는 ITO/유리 기관을 글러브 박스로 이동시키고 수미토모 케미컬 컴퍼니 (일본)로부터의 76 nm의 루베이션 그린 K2 1303 [1,000 RPM으로 회전시킨 p-크실렌 중 1% (w/v)]을 상부에서 회전시켰다. 그린 K2 층을 글러브 박스 내에서 가열판 상에서 130℃에서 30분 동안 베이킹한 후 증발기로 이동시키고 캐소드로서 3 nm의 바륨 및 250 nm의 알루미늄을 증발시켰다. 캡슐화는 에폭시 및 얇은 조각의 유리판으로 수행하였다. 상기 장치의 전류 효율은 0 초과 내지 3,000 니트에서 0.5 cd/A 미만이었다. 상기 장치 효율은 유용하기에 너무 낮다.

[0329] 실시예 8

[0330] 본 실시예는 중합체 광 다이오드의 반전도성 산화물 분산액의 성능에 대한 물 중 분산된 나피온[®]의 첨가의 영향을 예시한다.

[0331] 본 실시예에서, 먼저 17.6348 g의 탈이온수를 5.6559 g의 CX-Z300H에 첨가하여 물 중 7.2% 안티몬/아연 산화물/나피온[®] 분산액을 제조하였다. 생성된 분산액에 실시예 2에서 기재한 나피온[®] (12%, w/w) 분산액 5.6559 g을 첨가하였다. 생성된 분산액의 pH는 2.2였다. 먼저 물 중 7.2% (w/w) 안티몬-아연 산화물/나피온[®]도 일 함수가 5.23 eV인 반전도성 필름을 생성하는 것으로 결정되었다. 상기 일 함수는 비교 실시예 2에서 나피온[®]이 없는 조성물로부터 생성된 필름의 일 함수보다 훨씬 더 높다. 본 실시예는 발광 다이오드를 위한 완충 층으로서의 장치 기능을 증명한다. 7.2% 안티몬/아연 산화물/나피온[®] 분산액을 0.45 μm HV 여과기를 통해 여과하여 유리/ITO 후광 기관 (30 mm x 30 mm)에 1,800 rpm의 속도로 60초 동안 스핀코팅하고, 공기 중에서 130℃에서 15분 동안 베이킹하였다. 베이킹한 아연-안티몬 산화물/나피온[®] 필름의 두께는 35 nm였다. 장치의 나머지 제작은 비교 실시예 2에 기재된 것과 동일한 방식으로 수행하였다. 상기 장치의 전류 효율은 0 초과 내지 10,000 니트에서 11 cd/A이었다. 본 실시예는 나피온[®]의 메탄올 중 안티몬-아연 산화물 분산액으로의 첨가가 그의 일 함수 및 완충 층으로서 발광 장치 성능을 향상시킨다는 것을 명확히 나타낸다.

[0332] 상기 일반적 설명 또는 실시예에 기재된 모든 실시가 요구되는 것이 아니고, 특정 실시 중 일부가 요구되지 않을 수 있고, 하나 이상의 추가 실시가 기재된 실시 외에 수행될 수 있다는 것을 유의해야 한다. 또한, 열거된 실시의 순서가 이들이 수행되는 순서인 것은 아니다.

[0333] 상기 명세서에서, 개념은 특정 실시양태를 참고하여 기재하였다. 그러나, 당업자는 이어지는 청구범위에 진술된 본 발명의 범위로부터 벗어나지 않고 다양한 변형 및 변화가 이루어질 수 있다는 것을 인지할 것이다. 따라서, 명세서 및 도면은 제한적 의미보다는 예시적인 의미로 간주해야 하고, 모든 이러한 변형을 본 발명의 범위 내에 포함하고자 하는 것이다.

[0334] 이익, 다른 장점, 및 문제에 대한 해결책을 특정 실시양태에 대하여 상기 기술하였다. 그러나, 이익, 장점, 문제에 대한 해결책, 및 임의의 이익, 장점 또는 해결책을 발생시키거나 더욱 현저하게 할 수 있는 임의의 특징은 임의의 또는 모든 청구범위의 중대하거나 본질적인 특징으로서 해석되지 않아야 한다.

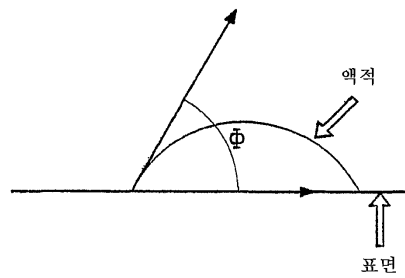
[0335] 명료함을 위해 별개의 실시양태들로 기재된 본 발명의 특정 특징은 단일 실시양태에서 조합으로 제공될 수도 있다는 것을 인지하여야 한다. 반대로, 간결함을 위해 단일 실시양태로 기재된 본 발명의 다양한 특징은 개별적으로 또는 임의의 하위조합(subcombination)으로 제공될 수도 있다. 또한, 범위로 기재된 값은 그 범위 하위조합 내의 각각의 값 및 모든 값을 포함한다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 본 발명은 예로서 예시되고 첨부 도면으로 제한되지 않는다.
- [0016] 도 1은 접촉각을 예시하는 도면이다.
- [0017] 도 2는 유기 전자 장치의 개략도이다.
- [0018] 당업자는 도면 내 물체가 단순함 및 명확함을 위해 예시된 것이고 반드시 일정한 비율로 도시되지 않았음을 인지할 것이다. 예를 들어, 도면 내의 일부 물체의 치수는 실시양태의 이해 향상을 돕기 위해 다른 물체에 비해 확대할 수 있다.

도면

도면1



도면2

