

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5323478号  
(P5323478)

(45) 発行日 平成25年10月23日 (2013. 10. 23)

(24) 登録日 平成25年7月26日 (2013. 7. 26)

(51) Int. Cl.

F I

CO 8 L 101/12	(2006. 01)	CO 8 L 101/12
CO 8 L 27/12	(2006. 01)	CO 8 L 27/12
CO 8 F 14/18	(2006. 01)	CO 8 F 14/18
CO 8 L 81/06	(2006. 01)	CO 8 L 81/06
HO 1 L 51/50	(2006. 01)	HO 5 B 33/22

D

請求項の数 5 (全 50 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-519492 (P2008-519492)
(86) (22) 出願日	平成18年6月27日 (2006. 6. 27)
(65) 公表番号	特表2008-546899 (P2008-546899A)
(43) 公表日	平成20年12月25日 (2008. 12. 25)
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/025013
(87) 国際公開番号	W02007/002682
(87) 国際公開日	平成19年1月4日 (2007. 1. 4)
審査請求日	平成21年6月29日 (2009. 6. 29)
(31) 優先権主張番号	60/694, 277
(32) 優先日	平成17年6月27日 (2005. 6. 27)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(74) 復代理人	100133721 弁理士 主代 静義
(74) 復代理人	100161344 弁理士 深町 美音子
(74) 代理人	110001243 特許業務法人 谷・阿部特許事務所

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性ポリマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 種の導電性ポリマーと、

少なくとも 1 種のフッ素化酸ポリマーとを含むポリマー組成物であって、

前記導電性ポリマーは、前駆体モノマーを前記フッ素化酸ポリマーの存在下に重合することによって調製され、

前記フッ素化酸ポリマーは、a) 2 - ( 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - トリフルオロメチル )  
アリルオキシ - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホニルフッ化物と 1 , 1 - ジ  
フルオロエチレンとの共重合体、または b) 2 - ( 2 - ( 1 , 2 , 2 - トリフルオロビニ  
ルオキシ ) - 1 , 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロポキシ ) - 1 , 1 , 2 , 2 -  
テトラフルオロエタンスルホニルフッ化物とエチレンとの共重合体であり、そのフィルム  
の表面でフェニルヘキサゲが 40 ° 未満の接触角を有する液滴を形成することができるこ  
とを特徴とするポリマー組成物。

【請求項 2】

少なくとも 1 種の導電性ポリマーと少なくとも 1 種のフッ素化酸ポリマーとを含むポリ  
マー組成物の水性分散体を形成する方法であって、前記フッ素化酸ポリマーは、a) 2 - ( 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - トリフルオロメチル )  
アリルオキシ - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホニルフッ化物と 1 , 1 - ジ  
フルオロエチレンとの共重合体、または b) 2 - ( 2 - ( 1 , 2 , 2 - トリフルオロビニ  
ルオキシ ) - 1 , 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロポキシ ) - 1 , 1 , 2 , 2 -

10

20

テトラフルオロエタンスルホンニルフッ化物とエチレンとの共重合体であり、そのフィルム  
の表面でフェニルヘキサンが40°未満の接触角を有する液滴を形成することができ、  
前記方法は、水、少なくとも1種の前駆体モノマー、少なくとも1種のフッ素化酸ポリマ  
ー、および酸化剤を任意の順番で組み合わせることにより反応混合物を形成するステップ  
を含み、ただし、前駆体モノマーおよび酸化剤のうちの少なくとも1つが添加されるとき  
、フッ素化スルホン酸ポリマーの少なくとも一部が存在することを特徴とする方法。

【請求項3】

少なくとも1種の導電性ポリマーと少なくとも1種のフッ素化酸ポリマーとを含むポリ  
マー組成物の水性分散体であって、

前記導電性ポリマーは、前駆体モノマーを前記フッ素化酸ポリマーの存在下に重合するこ  
とによって調製され、

前記フッ素化酸ポリマーは、a) 2 - (1, 1 - ジフルオロ - 2 - トリフルオロメチル)  
アリルオキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホンニルフッ化物と1, 1 - ジ  
フルオロエチレンとの共重合体、またはb) 2 - (2 - (1, 2, 2 - トリフルオロビニ  
ルオキシ) - 1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロポキシ) - 1, 1, 2, 2 -  
テトラフルオロエタンスルホンニルフッ化物とエチレンとの共重合体であり、そのフィルム  
の表面でフェニルヘキサンが40°未満の接触角を有する液滴を形成することができ、  
前記組成物が1.5 ~ 5のpHを有することを特徴とする水性分散体。

【請求項4】

陰極、緩衝層、電子活性層、および陽極層を含む電子素子であって、  
前記緩衝層は少なくとも1種の導電性ポリマーと少なくとも1種のフッ素化酸ポリマーと  
を含むポリマー組成物を含み、

前記導電性ポリマーは、前駆体モノマーを前記フッ素化酸ポリマーの存在下に重合するこ  
とによって調製され、

前記フッ素化酸ポリマーは、a) 2 - (1, 1 - ジフルオロ - 2 - トリフルオロメチル)  
アリルオキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホンニルフッ化物と1, 1 - ジ  
フルオロエチレンとの共重合体、またはb) 2 - (2 - (1, 2, 2 - トリフルオロビニ  
ルオキシ) - 1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロポキシ) - 1, 1, 2, 2 -  
テトラフルオロエタンスルホンニルフッ化物とエチレンとの共重合体であり、そのフィルム  
の表面でフェニルヘキサンが40°未満の接触角を有する液滴を形成することができるこ  
とを特徴とする電子素子。

【請求項5】

前記請求項3に記載の水性分散体から堆積された少なくとも1つの緩衝層を含む電子素  
子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、一般的に、導電性ポリマー組成物、および有機電子素子におけるそれらの使  
用に関する。

【0002】

(関連出願の相互参照)

本出願は、2005年6月27日出願の米国仮特許出願第60/694277号に対す  
る優先権を主張する。

【背景技術】

【0003】

有機電子素子は、活性層を含む製品のカテゴリーを定義する。このような素子は、電気  
エネルギーを放射線に変換し、電子プロセス中のシグナルを検出し、放射線を電気エネル  
ギーに変換し、または1つまたは複数の有機半導体層を含む。

【0004】

有機発光ダイオード(OLED)は、エレクトロルミネセンス可能な有機層を含む有機

10

20

30

40

50

電子素子である。導電性ポリマーを含有するOLEDは、以下の構成を有することができる：

陽極／緩衝層／EL材料／陰極

【0005】

追加の、任意選択の層、材料または組成物がまた、この一般的な構造中に組み込まれ得る。陽極は、典型的には、正孔を、例えばインジウム／酸化錫（ITO）などのEL材料に注入する能力を有するいずれかの材料である。陽極は、任意選択的にガラスまたはプラスチック基材上に支持されている。EL材料としては、蛍光化合物、蛍光およびリン光金属錯体、共役ポリマー、およびこれらの混合物が挙げられる。陰極は、典型的には、電子をEL材料に注入する能力を有する（例えば、CaまたはBaなどの）いずれかの材料である。

10

【0006】

緩衝層は、典型的には導電性ポリマーであり、陽極からEL材料層への正孔の注入を促進させる。緩衝層として用いられる典型的な導電性ポリマーとしては、ポリアニリンおよびポリ（3，4-エチレンジオキシチオフエン）などのポリジオキシチオフエン（PEDT）が挙げられる。これらの材料は、アニリンまたはジオキシチオフエンモノマーを、水溶液中に、例えば米国特許公報（特許文献1）に記載のとおり、ポリ（スチレンスルホン酸）（PSS）などの水溶性高分子酸の存在下に重合することにより調製されることができ

【0007】

水溶性非フッ素化高分子酸で合成される水性導電性ポリマー分散体は、望ましくない低pHレベルを有する。低pHは、このような緩衝層を含有するEL素子の応力寿命の短縮の一因であることができると共に、素子内の腐食の一因であることができる。従って、向上した特性を有する、組成物およびこれから調製された層に対する要求がある。

20

【0008】

低電圧に供されたときに大電流を通電させる能力を有する導電性ポリマーはまた、薄膜電界効果トランジスタなどの電子素子用の電極として実用性を有する。このようなトランジスタにおいては、電子および／または正孔電荷キャリアについて高移動性を有する有機半導体フィルムが、ソースおよびドレイン電極間に存在する。ゲート電極は、半導体ポリマー層の逆側にある。電極用途に有用であるために、導電性ポリマーおよび、導電性ポリマーを分散または溶解するための液体は、導電性ポリマーまたは半導体ポリマーのいずれかの再溶解を回避するために、半導体ポリマーおよび半導体ポリマー用の溶剤に適合性でなければならない。多くの導電性ポリマーは、電極として用いるには低すぎる導電性を有する。従って、向上した導電性ポリマーについての要求がある。

30

【0009】

従って、向上した化学的、物理的および電気的特性を有する導電性ポリマー組成物について継続的な要求がある。

【0010】

【特許文献1】米国特許第5，300，575号明細書

【特許文献2】米国特許第5，463，005号明細書

【特許文献3】米国特許第6，670，645号明細書

【特許文献4】国際公開第03／063555号パンフレット

【特許文献5】国際公開第2004／016710号パンフレット

【特許文献6】国際公開第03／008424号パンフレット

【特許文献7】国際公開第03／091688号パンフレット

【特許文献8】国際公開第03／040257号パンフレット

【特許文献9】米国特許第6，303，238号パンフレット

【特許文献10】国際公開第00／70655号パンフレット

【特許文献11】国際公開第01／41512号パンフレット

【特許文献12】米国特許第6，150，426号明細書

40

50

【非特許文献1】「巨大分子 (Macromolecules)」、34、5746～5747 ページ (2001年)

【非特許文献2】「巨大分子 (Macromolecules)」、35、7281～7286 ページ (2002年)

【非特許文献3】A. フィアリング (Feiring) ら、「J. Fluorine Chemistry」2000年、105、129～135 ページ

【非特許文献4】A. フィアリング (Feiring) ら、「巨大分子 (Macromolecules)」、2000年、33、9262～9271 ページ

【非特許文献5】D. D. デマルトール (Desmarteau)、「J. Fluorine Chem.」1995年、72、203～208 ページ

10

【非特許文献6】A. J. アップルビー (Appleby) ら、「J. Electrochem. Soc.」1993年、140(1)、109～111 ページ

【非特許文献7】「可溶性導電性ポリマー製可撓性発光ダイオード (Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer)」、ネイチャー (Nature)、第357巻、477～479 ページ (1992年6月11日)

【非特許文献8】「カークオスマー化学テクノロジー百科事典 (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology)」、第4版、第18巻、837～860 ページ、1996年

【非特許文献9】「化学および物理のCRCハンドブック (CRC Handbook of Chemistry and Physics)」、第81版 (2000年)

20

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0011】

導電性ポリマーおよび有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーを含む導電性ポリマー組成物が提供されている。

【0012】

一実施形態において、高分子酸は水溶性フッ素化スルホン酸ポリマーである。

【0013】

他の実施形態において、導電性ポリマーおよび有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーの水性分散体が提供されている。

30

【0014】

他の実施形態において、導電性ポリマー組成物の製造方法が提供されており、前記方法は、水、少なくとも1種の前駆体モノマー、少なくとも1種の有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマー、および酸化剤の組み合わせを、任意の順番で形成するステップを含み、ただし、導電性モノマーおよび酸化剤のうちの少なくとも1つが添加されるとき、有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーの少なくとも一部が存在する。

【0015】

他の実施形態において、新たな導電性ポリマー組成物を含む少なくとも1つの層を含む電子素子が提供されている。

40

【0016】

図は、例示のために提供されており、および本発明を制限することは意図されていない。当業者は、図中の物体は簡素化および明確化されて図示されており、必ずしも一定の縮尺では描かれていないことを理解している。例えば、図中のいくつかの物体の寸法は、実施形態の理解の向上を補助するために、他の物体に比して拡大されている場合がある。

【0017】

前述の一般的な記載および以下の詳細な記載は例証的であると共に説明的であり、添付の特許請求の範囲に定義されているとおりの本発明の制限的ではない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

50

一実施形態において、導電性ポリマーおよび有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーを含む導電性ポリマー組成物が提供されている。

【0019】

多くの態様および実施形態が本願明細書に記載されており、これらは例証的であると共に制限的ではない。本明細書の読了後、当業者は、開示または添付の特許請求の範囲の範囲から逸脱することなく他の態様および実施形態が可能であることを認識するであろう。

【0020】

本願明細書において用いられるところ、用語「導電性ポリマー」は、カーボンブラックまたは導電性金属粒子を添加せずに固有にまたは本来的に導電性であることができるポリマーまたはオリゴマーを指す。用語「ポリマー」は、ホモポリマーおよびコポリマーを包含している。用語「導電性」は、導電性および半導電性を包含する。いくつかの実施形態において、導電性ポリマーは、プロトン化形態において導電性であると共に、非プロトン化形態においては導電性ではない。用語「有機溶剤でぬらすことができる」は、フィルムに形成されたときに、有機溶剤によってぬらすことができる材料を指す。用語はまた、単独ではフィルム形成性ではないが、ぬらすことができる導電性ポリマー組成物を形成する高分子酸を含む。一実施形態において、有機溶剤でぬらすことができる材料は、接触角40°以下でフェニルヘキサンによってぬらすことができるフィルムを形成する。用語「フッ素化酸ポリマー」は、少なくともいくつかの水素がフッ素によって置き換えられた酸性基を有するポリマーを指す。用語「酸性基」は、水素イオンを塩基に供与するためにイオン化することができる基を指す。組成物は、1つまたは複数の異なる導電性ポリマーおよび1つまたは複数の異なる有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーを含み得る。

【0021】

いずれかの導電性ポリマーが新しい組成物において用いられることができる。一実施形態において、導電性ポリマーは、少なくとも $10^{-7}$  S/cmの導電性を有するフィルムを形成するであろう。

【0022】

新しい組成物についての好適な導電性ポリマーはホモポリマーであることができ、またはこれらは、それぞれ、構造繰返し単位として異なり得る、または異なる置換基を有する同一の構造繰返し単位として異なり得る2つ以上のモノマーのコポリマーであることができる。組成物は、1つまたは複数の異なる導電性ポリマーおよび1つまたは複数の異なる有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーを含み得る。一実施形態において、導電性ポリマーは、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、および多環式芳香族ポリマーから選択される。用語「多環式芳香族」は、2つ以上の芳香族環を有する化合物を指す。環は1つまたは複数の結合により連結され得、またはこれらは共に縮合され得る。用語「芳香族環」は、ヘテロ芳香族環を含むと意図される。「多環式ヘテロ芳香族」化合物は、少なくとも1つのヘテロ芳香族環を有する。

【0023】

導電性ポリマーが形成されるモノマーは、「前駆体モノマー」として称される。コポリマーは、2つ以上の前駆体モノマーを有することとなる。

【0024】

一実施形態において、新しい組成物において用いられると予期されるポリチオフェンは以下の式Iを含む：

【0025】

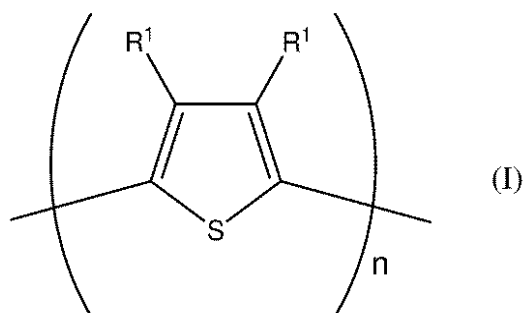
10

20

30

40

## 【化 1】



10

## 【0026】

式中、

R<sup>1</sup> は、独立に、各存在で同一または異なるよう選択されると共に、水素、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキルチオ (alkythio)、アリールオキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリール、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、アクリル酸、リン酸、ホスホン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、エポキシ、シラン、シロキサン、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、アミドスルホネート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択され；または両方の R<sup>1</sup> 基は一緒になって、任意選択的に 1 つまたは複数の二価の窒素、硫黄または酸素原子を含んでもよい 3、4、5、6、または 7 員芳香族または脂環式環を完成させるアルキレンまたはアルケニレン鎖を形成してもよく、  
 および n は少なくとも約 4 である。

20

## 【0027】

本願明細書において用いられるところ、用語「アルキル」は、脂肪族炭化水素から誘導される基を指すと共に、非置換または置換であり得る直鎖、分岐および環状基を含む。用語「ヘテロアルキル」はアルキル基を意味することが意図され、ここで、アルキル基中の 1 つまたは複数の炭素原子が、窒素、酸素、硫黄等などの他の原子によって置き換えられている。用語「アルキレン」は、2 つの連結点を有するアルキル基を指す。

30

## 【0028】

本願明細書において用いられるところ、用語「アルケニル」は、少なくとも 1 つの炭素 - 炭素二重結合を有する脂肪族炭化水素から誘導される基を指すと共に、非置換または置換であり得る直鎖、分岐および環状基を含む。用語「ヘテロアルケニル」は、アルケニル基を意味することが意図され、ここで、アルケニル基中の 1 つまたは複数の炭素原子が、窒素、酸素、硫黄等などの他の原子によって置き換えられている。用語「アルケニレン」は、2 つの連結点を有するアルケニル基を指す。

40

## 【0029】

本願明細書において用いられるところ、置換基についての以下の用語は、以下に示す式を指す：

「アルコール」 - R<sup>3</sup> - OH

「アミド」 - R<sup>3</sup> - C(O)N(R<sup>6</sup>)R<sup>6</sup>

「アミドスルホネート」 - R<sup>3</sup> - C(O)N(R<sup>6</sup>)R<sup>4</sup> - SO<sub>3</sub>Z

「ベンジル」 - CH<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

「カルボキシレート」 - R<sup>3</sup> - C(O)O - Z または - R<sup>3</sup> - O - C(O) - Z

「エーテル」 - R<sup>3</sup> - (O - R<sup>5</sup>)<sub>p</sub> - O - R<sup>5</sup>

「エーテルカルボキシレート」 - R<sup>3</sup> - O - R<sup>4</sup> - C(O)O - Z または - R<sup>3</sup> - O - R<sup>4</sup> - O - C(O) - Z

50

「エーテルスルホネート」 -  $R^3 - O - R^4 - SO_3 Z$

「エステルスルホネート」 -  $R^3 - O - C(O) - R^4 - SO_3 Z$

「スルホンイミド」 -  $R^3 - SO_2 - NH - SO_2 - R^5$

「ウレタン」 -  $R^3 - O - C(O) - N(R^6)_2$

(式中、すべての「R」基は各存在で同一または異なると共に：

$R^3$  は、単一の結合またはアルキレン基であり、

$R^4$  はアルキレン基であり、

$R^5$  はアルキル基であり、

$R^6$  は水素またはアルキル基であり、

p は、0 または 1 ~ 20 の整数であり、

Z は、H、アルカリ金属、アルカリ土類金属、 $N(R^5)_4$  または  $R^5$  である)

【0030】

上記の基のいずれかは、さらに非置換であっても置換されていてもよく、およびいずれの基も1つまたは複数の水素について置換されたFを有し得、過フッ素化基を含む。

【0031】

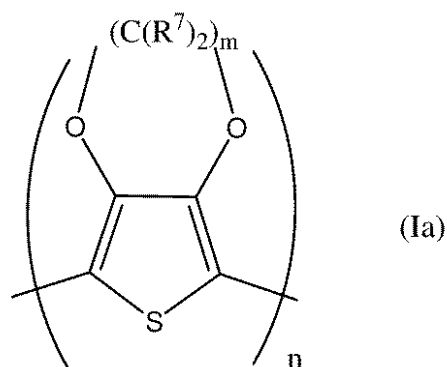
一実施形態において、ポリチオフエンにおいて両方の  $R^1$  は一緒になって  $-O-(CHY)_m-O-$  を形成し、式中、mは2または3であり、およびYは、各存在で同一または異なると共に、水素、アルキル、アルコール、アミドスルホネート、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択される。一実施形態において、すべてのYが水素である。一実施形態において、ポリチオフエンはポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)である。一実施形態において、少なくとも1つのY基が水素ではない。一実施形態において、少なくとも1つのY基が、少なくとも1つの水素について置換されたFを有する置換基である。一実施形態において、少なくとも1つのY基が過フッ素化である。

【0032】

一実施形態において、新しい組成物において用いられると预期されるポリチオフエンは式I(a)を有する：

【0033】

【化2】



【0034】

式中、

$R^7$  は、各存在で同一または異なると共に、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アルケニル、ヘテロアルケニル、アルコール、アミドスルホネート、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択され、ただし、少なくとも1つの  $R^7$  は水素ではなく、

mは2または3であり、および

nは少なくとも約4である。

【0035】

式 I ( a ) の一実施形態において、 $m$  は 2 であり、1 つの  $R^7$  が 5 個を超える炭素原子のアルキル基であり、および他のすべての  $R^7$  は水素である。

【 0 0 3 6 】

式 I ( a ) の一実施形態において、少なくとも 1 つの  $R^7$  基はフッ素化されている。一実施形態において、少なくとも 1 つの  $R^7$  基は少なくとも 1 つのフッ素置換基を有する。一実施形態において、 $R^7$  基は完全にフッ素化されている。

【 0 0 3 7 】

式 I ( a ) の一実施形態において、チオフェン上の縮合脂環式環上の  $R^7$  置換基は、モノマーの水中での向上した溶解度を示すと共に、フッ素化酸ポリマーの存在下に重合を促進する。

【 0 0 3 8 】

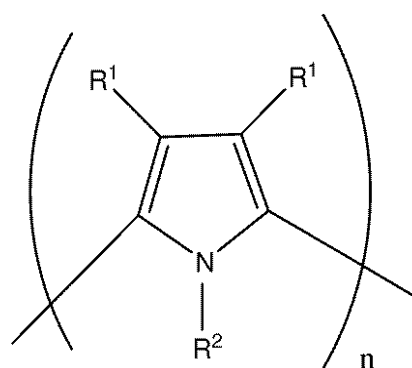
式 I ( a ) の一実施形態において、 $m$  は 2 であり、1 つの  $R^7$  がスルホン酸 - プロピレン - エーテル - メチレンであると共に、他のすべての  $R^7$  が水素である。一実施形態において、 $m$  は 2 であり、1 つの  $R^7$  はプロピル - エーテル - エチレンであると共に、他のすべての  $R^7$  が水素である。一実施形態において、 $m$  は 2 であり、1 つの  $R^7$  はメトキシであると共に、他のすべての  $R^7$  が水素である。一実施形態において、1 つの  $R^7$  はスルホン酸ジフルオロメチレンエステルメチレン (  $-CH_2-O-C(O)-CF_2-SO_3H$  ) であると共に、他のすべての  $R^7$  が水素である。

【 0 0 3 9 】

一実施形態において、新しい組成物において用いられることが予期されるポリピロールは以下の式 I I を含む。

【 0 0 4 0 】

【 化 3 】



(II)

【 0 0 4 1 】

式 I I において：

$n$  は少なくとも約 4 であり；

$R^1$  は、独立に、各存在で同一または異なるよう選択されると共に、水素、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキルチオ ( a l k y t h i o )、アリーロキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリール、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、アクリル酸、リン酸、ホスホン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、エポキシ、シラン、シロキサン、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、アミドスルホネート、エーテルカルボキシレート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択され；または両方の  $R^1$  基は一緒になって、任意選択的に 1 つまたは複数の二価の窒素、硫黄または酸素原子を含んでもよい 3、4、5、6、または 7 員芳香族または脂環式環を完成させるアルキレンまたはアルケニレン鎖を形成してもよく；および

10

20

30

40

50



$R^2$  は、独立に、各存在で同一または異なるよう選択されると共に、水素、アルキル、アルケニル、アリール、アルカノイル、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アミノ、エポキシ、シラン、シロキサン、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択される。

【0042】

一実施形態において、 $R^1$  は、各存在で同一または異なると共に、独立に、水素、アルキル、アルケニル、アルコキシ、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、アミドスルホネート、エーテルカルボキシレート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、ウレタン、エポキシ、シラン、シロキサン、および1つまたは複数のスルホン酸、カルボン酸、アクリル酸、リン酸、ホスホン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、エポキシ、シラン、またはシロキサン部分で置換されたアルキルから選択される。

10

【0043】

一実施形態において、 $R^2$  は、水素、アルキル、および1つまたは複数のスルホン酸、カルボン酸、アクリル酸、リン酸、ホスホン酸、ハロゲン、シアノ、ヒドロキシル、エポキシ、シラン、またはシロキサン部分で置換されたアルキルから選択される。

【0044】

一実施形態において、ポリピロールは、非置換であると共に、 $R^1$  および  $R^2$  の両方が水素である。

20

【0045】

一実施形態において、両方の  $R^1$  は一緒になって6 - または7員脂環式環を形成し、これは、アルキル、ヘテロアルキル、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、エーテルスルホネート、およびウレタンから選択される基でさらに置換される。これらの基はモノマーおよび得られるポリマーの溶解度を向上させることができる。一実施形態において、両方の  $R^1$  は一緒になって、6 - または7員脂環式環を形成し、これは、アルキル基でさらに置換される。一実施形態において、両方の  $R^1$  は一緒になって、6 - または7員脂環式環を形成し、これは、少なくとも1個の炭素原子を有するアルキル基でさらに置換される。

【0046】

30

一実施形態において、両方の  $R^1$  は一緒になって、 $-O-(CHY)_m-O-$  を形成し、ここで、 $m$  は2または3であり、および  $Y$  は、各存在で同一または異なると共に、水素、アルキル、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、アミドスルホネート、エーテル、エーテルカルボキシレート、エーテルスルホネート、およびウレタンから選択される。一実施形態において、少なくとも1つの  $Y$  基は水素ではない。一実施形態において、少なくとも1つの  $Y$  基は、少なくとも1つの水素について置換された  $F$  を有する置換基である。一実施形態において、少なくとも1つの  $Y$  基は過フッ素化である。

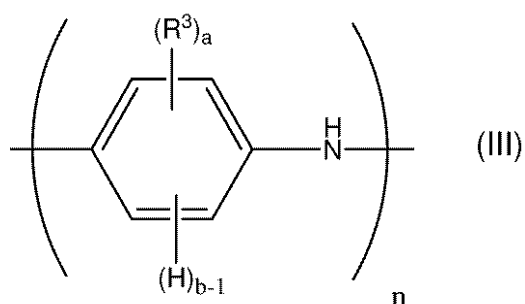
【0047】

新しい組成物において用いられることが予期されるポリアニリンは、以下の式 I I I または式 I V を含む。

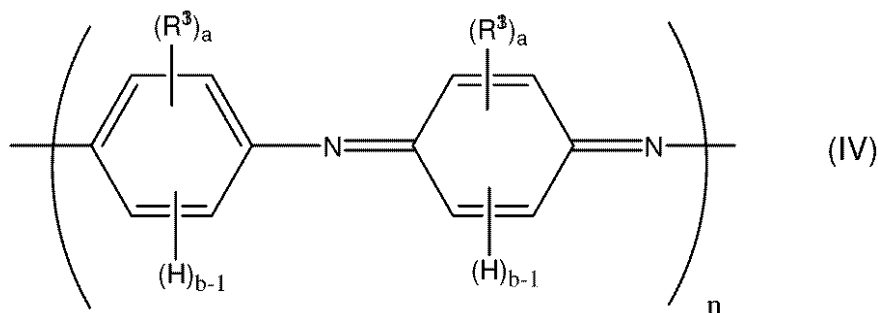
40

【0048】

## 【化 4】



10



20

## 【 0 0 4 9 】

式中、

n は少なくとも約 4 であり；

a は 0 ～ 4 の整数であり；

b は 1 ～ 5 の整数であり、ただし、 $a + b = 5$  であり；および

$R^3$  は、独立に、各存在で同一または異なるよう選択されると共に、アルキル、アルケニル、アルコキシ、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルカノイル、アルキルチオ (alkylthio)、アリールオキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリール、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、カルボン酸、ハロゲン、シアノ、または 1 つまたは複数のスルホン酸、カルボン酸、ハロ、ニトロ、シアノまたはエポキシ部分で置換されたアルキルから選択され；またはいずれか 2 つの  $R^3$  基は一緒になって、任意選択的に 1 つまたは複数の二価の窒素、硫黄または酸素原子を含んでもよい 3、4、5、6、または 7 員芳香族または脂環式環を完成させるアルキレンまたはアルケニレン鎖を形成してもよい。

30

## 【 0 0 5 0 】

一実施形態において、ポリアニリンは、非置換であると共に  $p = 0$  である。

## 【 0 0 5 1 】

一実施形態において、a は 0 ではなく、少なくとも 1 つの  $R^3$  はフッ素化されている。一実施形態において、少なくとも 1 つの  $R^3$  が過フッ素化である。

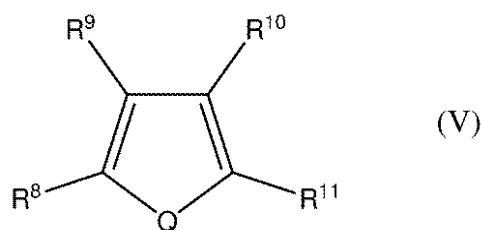
40

## 【 0 0 5 2 】

一実施形態において、新しい組成物において用いられることが予期される高分子縮合多環式ヘテロ芳香族は、その少なくとも一方がヘテロ芳香族である 2 つ以上の縮合芳香族環を有する単体化化合物から誘導されるポリマーである。一実施形態において、縮合多環式ヘテロ芳香族モノマーは式 V を有する。

## 【 0 0 5 3 】

## 【化 5】



## 【 0 0 5 4 】

10

式中：

Q は S または N H であり；

R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、および R<sup>11</sup> は、独立に、各存在で同一または異なるよう選択され  
ると共に、水素、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキルチオ ( a  
l k y t h i o )、アリーロキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリー  
ルアルキル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリール、アルキルスルフィ  
ニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリールチオ、アリールスルフィニル  
、アルコシカルボニル、アリールスルホニル、アクリル酸、リン酸、ホスホン酸、ハロ  
ゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、エポキシ、シラン、シロキサン、アルコール、ペ  
ンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、アミドスルホネート  
、エーテルスルホネート、エステルスルホネートおよびウレタンから選択され；および  
R<sup>8</sup> および R<sup>9</sup>、R<sup>9</sup> および R<sup>10</sup>、ならびに R<sup>10</sup> および R<sup>11</sup> の少なくとも 1 つは一  
緒になって、任意選択的に 1 つまたは複数の二価の窒素、硫黄または酸素原子を含んでも  
よい 5 または 6 員芳香族環を完成させるアルケニレン鎖を形成する。

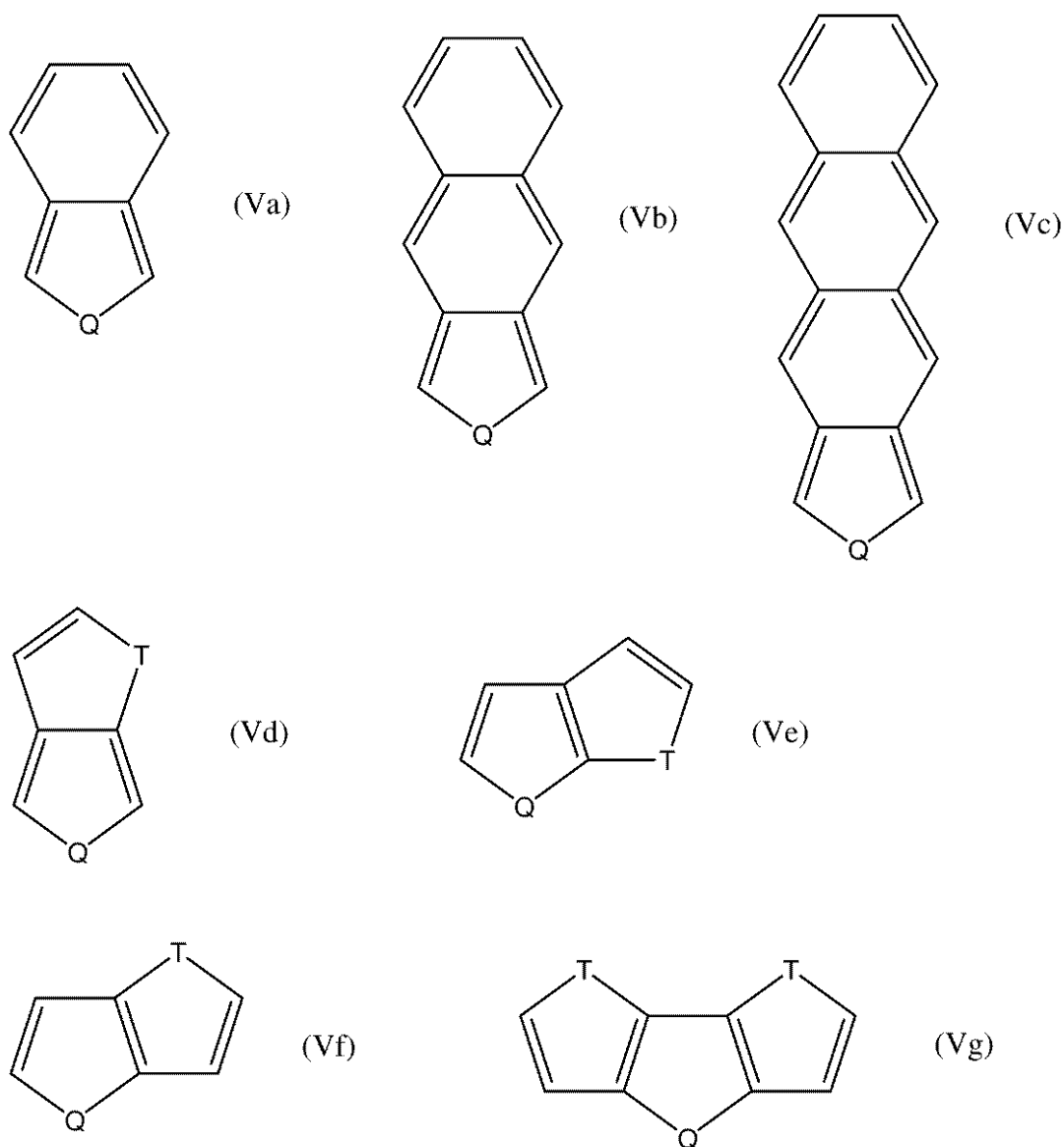
20

## 【 0 0 5 5 】

一実施形態において、縮合多環式ヘテロ芳香族モノマーは、式 V ( a )、V ( b )、V  
( c )、V ( d )、V ( e )、V ( f )、および V ( g ) を有する。

## 【 0 0 5 6 】

## 【化 6】



## 【 0 0 5 7 】

式中：

Q は S または N H であり；および

T は、各存在で同一または異なると共に、S、N R<sup>6</sup>、O、S i R<sup>6</sup><sub>2</sub>、S e、および P R<sup>6</sup> から選択され；

R<sup>6</sup> は水素またはアルキルである。

40

## 【 0 0 5 8 】

縮合多環式ヘテロ芳香族前駆体モノマーは、アルキル、ヘテロアルキル、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択される基で置換され得る。一実施形態において、置換基はフッ素化されている。一実施形態において、置換基は、完全にフッ素化されている。

## 【 0 0 5 9 】

一実施形態において、縮合多環式ヘテロ芳香族前駆体モノマーは、チエノ（チオフェン）である。このような化合物は、例えば、（非特許文献 1）；および（非特許文献 2）において検討されてきている。一実施形態において、チエノ（チオフェン）は、チエノ（2

50

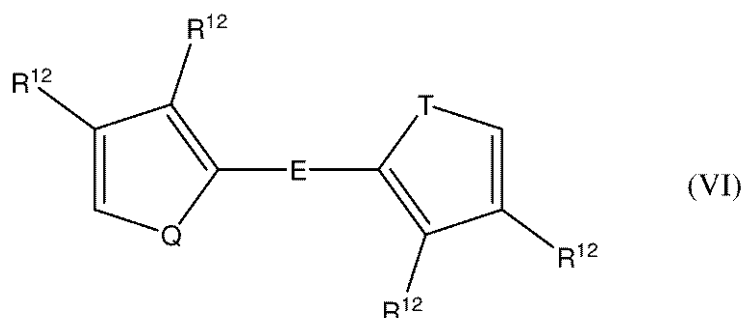
, 3 - b)チオフエン、チエノ(3, 2 - b)チオフエン、およびチエノ(3, 4 - b)チオフエンから選択される。一実施形態において、チエノ(チオフエン)モノマーは、アルキル、ヘテロアルキル、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択される少なくとも1つの基で置換される。一実施形態において、置換基はフッ素化されている。一実施形態において、置換基は完全にフッ素化されている。

#### 【0060】

一実施形態において、新しい組成物において用いられることが予期される多環式ヘテロ芳香族ポリマーは、式VIを含むモノマーから誘導される。

#### 【0061】

#### 【化7】



#### 【0062】

式中：

QはSまたはNR<sup>6</sup>であり；

Tは、S、NR<sup>6</sup>、O、SiR<sup>6</sup><sub>2</sub>、Se、およびPR<sup>6</sup>から選択され；

Eは、アルケニレン、アリーレン、およびヘテロアリーレンから選択され；

R<sup>6</sup>は水素またはアルキルであり；

R<sup>1 2</sup>は、各存在で同一または異なると共に、水素、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキルチオ(alkythio)、アリーロキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリール、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、アクリル酸、リン酸、ホスホン酸、ハロゲン、ニトロ、ニトリル、シアノ、ヒドロキシル、エポキシ、シラン、シロキサン、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、アミドスルホネート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択され；または両方のR<sup>1 2</sup>基は一緒になって、任意選択的に1つまたは複数の二価の窒素、硫黄または酸素原子を含んでもよい3、4、5、6、または7員芳香族または脂環式環を完成させるアルキレンまたはアルケニレン鎖を形成してもよい。

#### 【0063】

一実施形態において、導電性ポリマーは、前駆体モノマーおよび少なくとも1種の第2のモノマーのコポリマーである。コポリマーの所望の特性に有害な影響を与えない限り第2のモノマーのいずれのタイプも用いることができる。一実施形態において、第2のモノマーは、モノマー単位の総数に基づいて50%以下のコポリマーを含む。一実施形態において、第2のモノマーは、モノマー単位の総数に基づいて30%以下を構成する。一実施形態において、第2のモノマーは、モノマー単位の総数に基づいて10%以下を構成する。

#### 【0064】

第2のモノマーの例証的なタイプとしては、限定されないが、アルケニル、アルキニル

10

20

30

40

50

、アリーレン、およびヘテロアリーレンが挙げられる。第2のモノマーの例としては、限定されないが、フルオレン、オキサジアゾール、チアジアゾール、ベンゾチアジアゾール、フェニレンビニレン、フェニレンエチニレン、ピリジン、ジアジン、およびトリアジンが挙げられ、そのすべてはさらに置換されていても良い。

【0065】

一実施形態において、コポリマーは、先ず、構造A - B - Cを有する中間体前駆体モノマーを形成することにより製造され、ここで、AおよびCは、同一のまたは異なることができる第1の前駆体モノマーを表し、およびBは、第2の前駆体モノマーを表す。A - B - C中間体前駆体モノマーは、ヤマモト、スティル、グリニャールメタセシス、スズキ、およびネギシカップリングなどの標準的な合成有機技術を用いて調製することができる。コポリマーは、次いで、中間体前駆体モノマーの、単独での、または1つまたは複数の追加の前駆体モノマーとの酸化的重合によって形成される。

10

【0066】

一実施形態において、導電性ポリマーは、2つ以上の前駆体モノマーのコポリマーである。一実施形態において、前駆体モノマーは、チオフェン、ピロール、アニリン、および多環式芳香族から選択される。

【0067】

チオフェンまたはピロール基を有する前駆体モノマーから製造され、および酸化的重合によって形成されるポリマーは正に荷電される。アニリン前駆体モノマーから製造されるポリマーの導電性形態においては、ポリマーもまた正に荷電されるよう、少なくともいくつかの窒素がプロトン化されている。正荷電は、フッ素化酸ポリマーアニオンによって平衡化される。

20

【0068】

有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーは、フッ素化であると共に酸性基を有する、いずれの水溶性または水分散性ポリマーであることができる。本願明細書において用いられるところ、用語「フッ素化」とは、炭素に結合された少なくとも1つの水素がフッ素で置き換えられることを意味する。フッ素化は、ポリマー主鎖、側鎖、または側基、またはこれらの組み合わせ上で生じることができる。用語は、部分および完全フッ素化材料を含む。一実施形態において、フッ素化酸ポリマーは高度にフッ素化されている。用語「高フッ素化」とは、炭素に結合している利用可能な水素の少なくとも50%が、フッ素で置き換えられていることを意味する。酸性基はイオン性プロトンを供給する。一実施形態において、酸性基は、3未満のpKaを有する。一実施形態において、酸性基は0未満のpKaを有する。一実施形態において、酸性基は、-5未満のpKaを有する。酸性基は、直接的にポリマー主鎖に連結されることができ、またはポリマー主鎖上の側鎖または側基に連結されることができる。酸性基の例としては、限定されないが、カルボン酸基、スルホン酸基、スルホンイミド基、リン酸基、ホスホン酸基、およびこれらの組み合わせが挙げられる。酸性基はすべて同一であることができ、またはポリマーは、2つ以上のタイプの酸性基を有し得る。

30

【0069】

一実施形態において、有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーは、フェニルヘキサンによってぬらすことができるフィルムを形成する。一実施形態において、フェニルヘキサンは、40°以下の接触角を有する液滴を形成する。本願明細書において用いられるところ、用語「接触角」は、図1に示される角度を意味することが意図される。液体媒体の小滴について、角度は、表面の面と、小滴の外縁から表面までの線との交差角によって定義される。さらに、角度は、適用された後に、小滴が表面上で平衡位置に達した後に計測され、すなわち「静的接触角」である。有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーのフィルムが表面として表される。一実施形態において、接触角は35°以下である。一実施形態において、接触角は30°以下である。接触角の計測方法は周知である。

40

【0070】

50

有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーの一実施形態において、ポリマー主鎖はフッ素化されている。好適な高分子主鎖の例としては、限定されないが、ポリオレフィン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリイミド、ポリアミド、ポリアラミド、ポリアクリルアミド、ポリスチレン、およびこれらのコポリマーが挙げられる。一実施形態において、ポリマー主鎖は高度にフッ素化されている。一実施形態において、ポリマー主鎖は完全にフッ素化されている。

【0071】

一実施形態において、酸性基は、スルホン酸基およびスルホンイミド基から選択される。一実施形態において、酸性基はフッ素化側鎖上にある。一実施形態において、フッ素化側鎖は、アルキル基、アルコキシ基、アミド基、エーテル基、およびこれらの組み合わせから選択される。

10

【0072】

一実施形態において、フッ素化酸ポリマーは、フッ素化オレフィン主鎖を、側鎖フッ素化エーテルスルホネート基またはフッ素化エーテルスルホンイミド基と共に有する。一実施形態において、ポリマーは、1, 1 - ジフルオロエチレンおよび2 - (1, 1 - ジフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) アリルオキシ) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホン酸のコポリマーである。一実施形態において、ポリマーは、エチレンおよび2 - (2 - (1, 2, 2 - トリフルオロビニルオキシ) - 1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロポキシ) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホン酸のコポリマーである。これらのコポリマーは、対応するフッ化スルホニルポリマーと同様に形成することができ、次いで、スルホン酸形態に転化されることができる。

20

【0073】

一実施形態において、フッ素化酸ポリマーは、フッ素化および部分スルホン化ポリ(アリーレンエーテルスルホン)のホモポリマーまたはコポリマーである。コポリマーはブロックコポリマーであることができる。モノマーの例としては、限定されないが、ブタジエン、ブチレン、イソブチレン、スチレン、およびこれらの組み合わせが挙げられる。

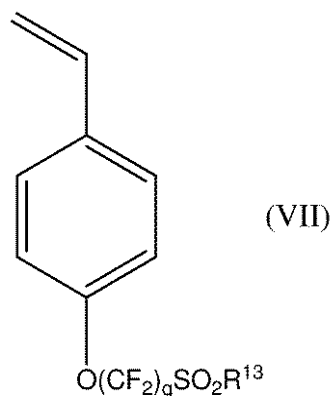
【0074】

一実施形態において、フッ化酸ポリマーは、式VIIを有するモノマーのホモポリマーまたはコポリマーである。

【0075】

30

【化8】



40

【0076】

式中、

q は 1 ~ 5 の整数であり、

R<sup>13</sup> は OH または NH R<sup>14</sup> であり、および

R<sup>14</sup> は、アルキル、フルオロアルキル、スルホニルアルキル、またはスルホニルフルオロアルキルである。

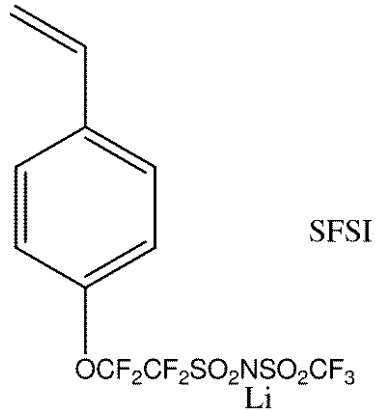
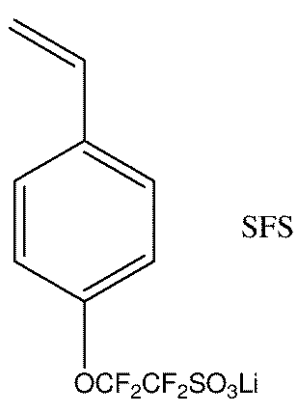
50

## 【 0 0 7 7 】

一実施形態において、モノマーは、以下に示される「SFS」または「SFSI」である。

## 【 0 0 7 8 】

## 【化 9】



10

## 【 0 0 7 9 】

重合後、ポリマーは酸形態に転化されることができる。

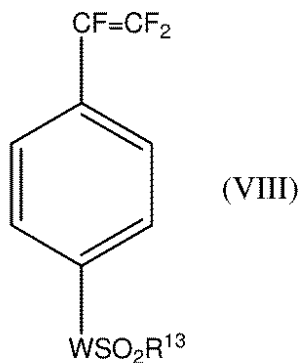
20

## 【 0 0 8 0 】

一実施形態において、フッ素化酸ポリマーは、酸性基を有するトリフルオロスチレンのホモポリマーまたはコポリマーである。一実施形態において、トリフルオロスチレンモノマーは式VIIを有する。

## 【 0 0 8 1 】

## 【化 1 0】



30

## 【 0 0 8 2 】

式中、

40

Wは、 $(CF_2)_q$ 、 $O(CF_2)_q$ 、 $S(CF_2)_q$ 、 $(CF_2)_qO(CF_2)_r$ 、および $SO_2(CF_2)_q$ から選択され、

qおよびrは、独立に1～5の整数であり、

$R^{13}$ はOHまたは $NHR^{14}$ であり、および

$R^{14}$ は、アルキル、フルオロアルキル、スルホニルアルキル、またはスルホニルフルオロアルキルである。

## 【 0 0 8 3 】

一実施形態において、 $S(CF_2)_q$ に等しいWを含有するモノマーが重合され、次いで酸化されて $SO_2(CF_2)_q$ に等しいWを含有するポリマーを与える。一実施形態において、Fに等しい $R^{13}$ を含有するポリマーはその酸形態に転化され、ここで、 $R^{13}$

50



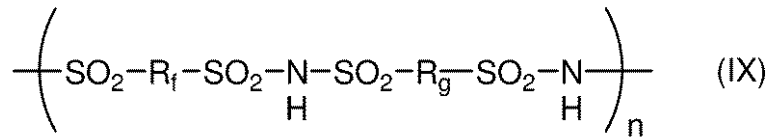
はOHまたはNH $R^{14}$ に等しい。

【0084】

一実施形態において、フッ素化酸ポリマーは式IXを有するスルホンイミドポリマーである。

【0085】

【化11】



10

【0086】

式中、

$R_f$  は、フッ素化アルキレン、フッ素化ヘテロアルキレン、フッ素化アリーレン、またはフッ素化ヘテロアリーレンから選択され；

$R_g$  は、フッ素化アルキレン、フッ素化ヘテロアルキレン、フッ素化アリーレン、フッ素化ヘテロアリーレン、アリーレン、またはヘテロアリーレンから選択され；および  
 $n$  は少なくとも4である。

【0087】

式IXの一実施形態において、 $R_f$  および  $R_g$  はパーフルオロアルキレン基である。一実施形態において、 $R_f$  および  $R_g$  はパーフルオロブチレン基である。一実施形態において、 $R_f$  および  $R_g$  はエーテル酸素を含有する。一実施形態において、 $n$  は20を超える。

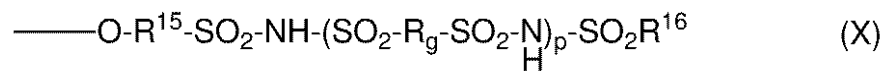
20

【0088】

一実施形態において、水溶性フッ素化酸ポリマーは、式Xを有する側鎖を含むフッ素化ポリマー主鎖を含む。

【0089】

【化12】



30

【0090】

式中、

$R_g$  は、フッ素化アルキレン、フッ素化ヘテロアルキレン、フッ素化アリーレン、フッ素化ヘテロアリーレン、アリーレン、またはヘテロアリーレンから選択され；

$R^{15}$  は、フッ素化アルキレン基またはフッ素化ヘテロアルキレン基であり；

$R^{16}$  は、フッ素化アルキルまたはフッ素化アリール基であり；および

$p$  は、0または1～4の整数である。

40

【0091】

一実施形態において、有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーは式XIを有する。

【0092】

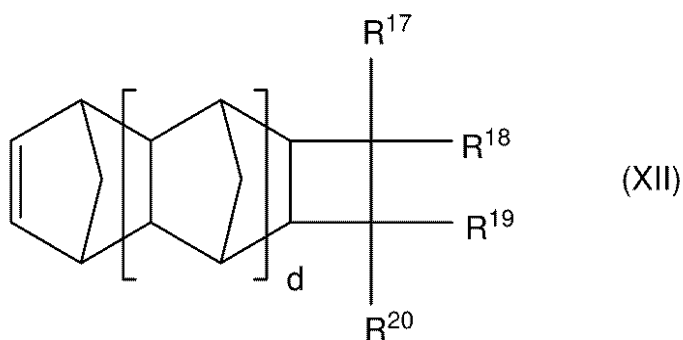
$$\left[ (\text{CF}_2\text{-CF}_2)_a (\text{CF}_2\text{-CF}) \right]_n \quad (\text{XI})$$

$\text{O}$   
 $|$   
 $(\text{CF}_2\text{-CF-O})_b (\text{CF}_2)_c \text{SO}_2\text{-N}(\text{H})(\text{SO}_2\text{-(CF}_2)_d\text{-R}^{16})$

10

## 20

【化 1 4】



30

R<sup>5</sup> はアルキル基であり；

40

50

ただし、 $R^{17} \sim R^{20}$  の少なくとも 1 つが Y、 $R^4 Y$  または  $OR^4 Y$  である。

【0098】

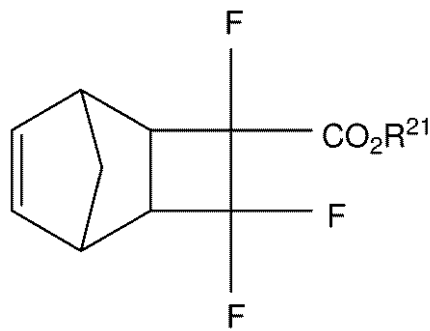
$R^4$ 、 $R^5$ 、および  $R^{17} \sim R^{20}$  は、任意選択的にハロゲンまたはエーテル酸素によって置換されてもよい。

【0099】

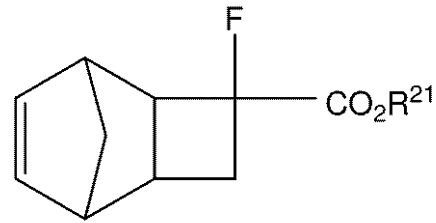
式 XII の代表的なモノマーのいくつかの図示的な、非制限的であるが、例が、式 XII a - XII e として以下に示されている。

【0100】

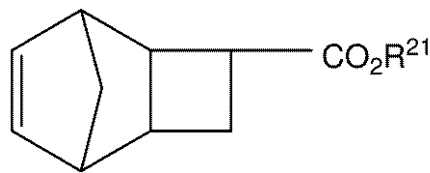
【化15】



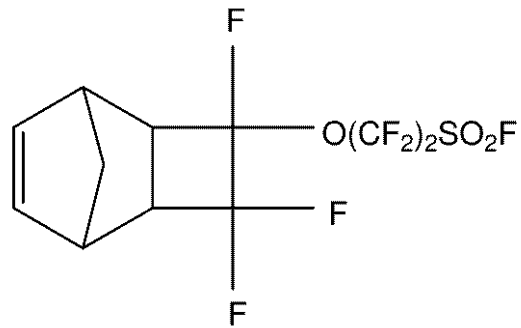
(XIIa)



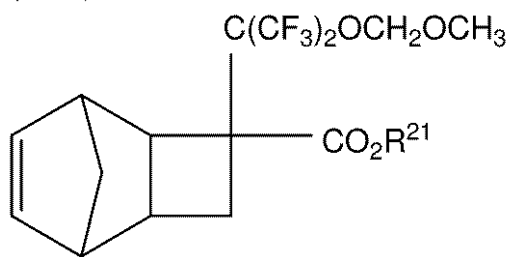
(XIIb)



(XIIc)



(XIId)



(XIIe)

【0101】

式中、 $R^{21}$  は、第 3 級カチオン、より典型的には 1 ~ 20 個の炭素原子のアルキル基、および最も典型的には t - ブチルを形成する、またはそれに転位することができる基である。

【0102】

d = 0 である式 XII の化合物（例えば、式 XII - a）は、以下に示す式のとおり、構造 (XII I) の不飽和化合物の、クアドリシクラン（テトラシクロ [2.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>] ヘプタン）との環状付加反応によって調製され得る。

【0103】

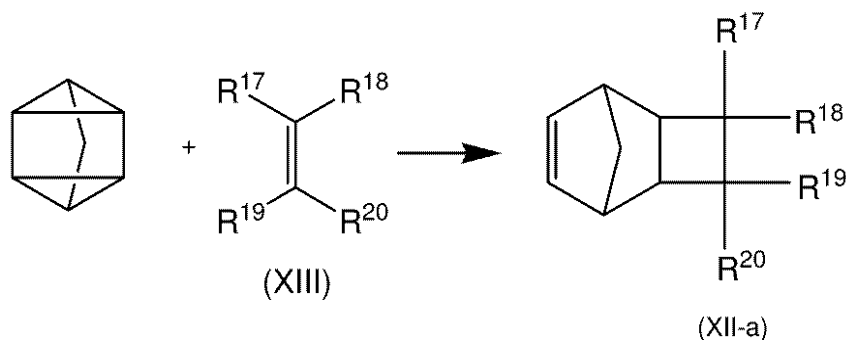
10

20

30

40

## 【化 16】



10

## 【0104】

反応は、約 0 ～ 約 200、より典型的には約 30 ～ 約 150 の範囲の温度で、ジエチルエーテルなどの不活性溶剤の非存在下または存在下を実施され得る。1つまたは複数の試薬または溶剤の沸点でまたはそれより高温で実施される反応について、閉鎖型反応器が、典型的には、揮発性成分の損失を回避するために用いられる。より大きな値の d (すなわち、d = 1 または 2) を有する構造 (XII) の化合物は、技術分野において公知であるとおり、d = 0 である構造 (XII) の化合物と、シクロペンタジエンとの反応によって調製され得る。

20

## 【0105】

一実施形態において、有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーは、エチレン不飽和炭素に連結された少なくとも 1 個のフッ素原子を含有するエチレン不飽和化合物である少なくとも 1 種のフルオロオレフィンから誘導された繰返し単位をも含むコポリマーである。フルオロオレフィンは 2 ～ 20 個の炭素原子を含む。代表的なフルオロオレフィンとしては、限定されないが、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、パーフルオロ - (2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジオキソール)、パーフルオロ - (2 - メチレン - 4 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン)、 $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_t \text{CF} = \text{CF}_2$  (式中、t は 1 または 2 である)、および  $\text{R}_f' \text{OCF} = \text{CF}_2$  (式中、 $\text{R}_f'$  は 1 ～ 約 10 個の炭素原子の飽和フルオロアルキル基である) が挙げられる。一実施形態において、モノマーはテトラフルオロエチレンである。

30

## 【0106】

一実施形態において、有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーは水溶性である。一実施形態において、酸は水中にコロイド状分散体を形成する。一実施形態において、酸は水中に分散性であって、均質な組成物を形成する。

## 【0107】

新たな導電性ポリマー組成物は、前駆体モノマーを、有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーの存在下に重合することによって調製される。一実施形態において、前駆体モノマーは酸化的に重合される。

40

## 【0108】

重合は、一般的には、均質な水性溶液中に行われる。他の実施形態において、導電性ポリマーを得るための重合は、水および有機溶剤のエマルジョン中に行われる。一般には、酸化剤および/または触媒の適当な溶解度を得るためにいくらかの水が存在する。過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等などの酸化剤を用いることができる。塩化第二鉄、または硫酸第二鉄などの触媒もまた存在し得る。得られる重合生成物は、ドーブ導電性ポリマーの溶液、分散体、またはエマルジョンであろう。

## 【0109】

一実施形態において、新たな導電性ポリマー組成物の水性分散体の製造方法は、水、少なくとも 1 種の前駆体モノマー、少なくとも 1 種の有機溶剤でぬらすことができるフッ素

50

化酸ポリマー、および酸化剤を任意の順番で組み合わせることにより反応混合物を形成するステップを含み、ただし、前駆体モノマーおよび酸化剤のうちの少なくとも1つが添加されるとき、有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーの少なくとも一部が存在する。導電性コポリマーの場合には、用語「少なくとも1種の前駆体モノマー」は2つ以上のタイプのモノマーを含むことが理解されるであろう。

【0110】

一実施形態において、新たな導電性ポリマー組成物の製造方法は、

(a) 有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーの水溶液または分散体を提供するステップと；

(b) 酸化性物質を、ステップ(a)の溶液または分散体に添加するステップと；

(c) 少なくとも1種の前駆体モノマーを、ステップ(b)の混合物に添加するステップと

を含む。

【0111】

他の実施形態において、前駆体モノマーは、有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーの水溶液または分散体に、酸化性物質の添加前に添加される。上の酸化剤を添加するステップ(b)が、次いで行われる。

【0112】

他の実施形態において、水および前駆体モノマーの混合物が、典型的には約0.5重量%～約4.0重量%前駆体モノマーの範囲の濃度で形成される。この前駆体モノマー混合物が、有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーの水溶液または分散体に添加され、および酸化剤を添加する上のステップ(b)が行われる。

【0113】

他の実施形態において、水性重合混合物は、硫酸第二鉄、塩化第二鉄等などの重合触媒を含み得る。触媒は、最後のステップ前に添加される。他の実施形態において、触媒は酸化剤と共に添加される。

【0114】

一実施形態において、重合は、水と混和性の共分散液の存在下に行われる。好適な共分散液の例としては、限定されないが、エーテル、アルコール、アルコールエーテル、環状エーテル、ケトン、ニトリル、スルホキシド、アミド、およびこれらの組み合わせが挙げられる。一実施形態において、共分散液はアルコールである。一実施形態において、共分散液は、n-プロパノール、イソプロパノール、t-ブタノール、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、およびこれらの混合物から選択される有機溶剤である。一般には、共分散液の量は、体積当たり約60%未満であるべきである。一実施形態において、共分散液の量は、体積当たり約30%未満である。一実施形態において、共分散液の量は体積当たり5～50%である。重合における共分散液の使用は、著しく粒径を減少させると共に分散体のろ過性を向上させる。さらに、このプロセスによって得られる緩衝剤材料は増加した粘度を示し、これらの分散体から調製されたフィルムは、高品質のものである。

【0115】

共分散液は、反応混合物に、プロセス中のいずれの時点でも添加されることができる。

【0116】

一実施形態において、重合は、ブレンステッド酸である共酸の存在下に行われる。酸は、HCl、硫酸等などの無機酸、または酢酸またはp-トルエンスルホン酸などの有機酸であることができる。あるいは、酸は、ポリ(スチレンスルホン酸)、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸等などの水溶性高分子酸、または上記の第2の有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーであることができる。酸の組み合わせを用いることができる。

【0117】

共酸は、酸化性物質または前駆体モノマーの、その最後に添加されるいずれか一方の添

10

20

30

40

50

加の前に、プロセス中のいずれかの時点で反応混合物に添加されることができる。一実施形態において、共酸は、前駆体モノマーおよび有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーの両方より前に添加され、および酸化性物質は最後に添加される。一実施形態において、共酸は前駆体モノマーの添加の前に添加され、続いて有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーが添加され、および酸化性物質が最後に添加される。

【0118】

一実施形態において、重合は、共分散液および共酸の両方の存在下に行われる。

【0119】

新たな導電性ポリマー組成物の製造方法において、酸化性物質対前駆体モノマーのモル比は、一般的には0.1~3.0の範囲であり；および1つの実施形態においては0.4~1.5である。有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマー対前駆体モノマーのモル比は、一般的には0.2~1.0の範囲である。一実施形態において、比は、1~5の範囲にある。全固体含有量は、一般的には、重量パーセントで約0.5%~12%の範囲；および1つの実施形態においては約2%~6%である。反応温度は、一般的には、約4~50の範囲；1つの実施形態においては約20~35である。任意選択の共酸対前駆体モノマーのモル比は約0.05~4である。酸化性物質の添加時間は粒径および粘度に影響する。それ故、添加速度を遅くすることにより粒径を減少させることができる。同時に、添加速度を遅くすることにより粘度が高められる。反応時間は、一般的には、約1~約30時間の範囲である。

【0120】

合成された時点では、新たな導電性ポリマー組成物の水性分散体は、一般的には、極めて低いpHを有する。素子における特性に悪影響を与えることなく、pHをより高い値に調節することができることが見出された。一実施形態において、分散体のpHは、約1.5~約5に調節されることができる。一実施形態において、pHは3~4に調節される。pHは、例えばイオン交換または水性塩基性溶液での滴定による公知の技術を用いて調節されることができることが見出された。

【0121】

一実施形態において、重合反応の完了後、合成されたままの水性分散体は、分解された種、副反応生成物、および未反応モノマーを除去するために好適な条件下で少なくとも1種のイオン交換樹脂と接触されると共に、pHが調節され、これにより、安定な、水性分散体を所望のpHで生成する。一実施形態において、合成されたままの水性分散体は、任意の順番で、第1のイオン交換樹脂および第2のイオン交換樹脂と接触させられる。合成されたままの水性分散体は、第1のおよび第2のイオン交換樹脂の両方で同時に処理されることができ、または一方および次いで他方で順番に処理されることができる。

【0122】

イオン交換は、流体媒体（水性分散体などの）中のイオンが、流体媒体に不溶性である不動的な固体粒子に連結された、同様に荷電されたイオンと交換される可逆的化学反応である。用語「イオン交換樹脂」は、すべてのこのような物質を称するよう本願明細書において用いられている。樹脂は、イオン交換基が連結している高分子支持体の架橋性質のために不溶性とされる。イオン交換樹脂は、カチオン交換体またはアニオン交換体としてクラス分けされる。カチオン交換体は、典型的にはプロトンまたはナトリウムイオンなどの金属イオンといった、交換に利用可能である正に荷電された可動イオンを有する。イオン交換体は、負に荷電された、典型的には水酸化イオンである交換可能なイオンを有する。

【0123】

一実施形態において、第1のイオン交換樹脂は、プロトンまたは金属イオン、典型的にはナトリウムイオン形態であることができるカチオン、酸交換樹脂である。第2のイオン交換樹脂は塩基性、アニオン交換樹脂である。プロトン交換樹脂を含む酸性カチオン交換樹脂と塩基性アニオン交換樹脂との両方が、本発明の実施において用いられると预期される。一実施形態において、酸性カチオン交換樹脂は、スルホン酸カチオン交換樹脂などの無機酸カチオン交換樹脂である。本発明の実施において用いられると预期されるスルホン

酸カチオン交換樹脂としては、例えば、スルホン化スチレン - ジビニルベンゼンコポリマー、スルホン化架橋スチレンポリマー、フェノール - ホルムアルデヒド - スルホン酸樹脂、ベンゼン - ホルムアルデヒド - スルホン酸樹脂、およびこれらの混合物が挙げられる。他の実施形態において、酸性カチオン交換樹脂は、カルボン酸、アクリル酸または亜リン酸カチオン交換樹脂などの有機酸カチオン交換樹脂である。さらに、異なるカチオン交換樹脂の混合物を用いることができる。

#### 【0124】

他の実施形態において、塩基性アニオン交換樹脂は第三級アミンアニオン交換樹脂である。本発明の実施において用いられると予期される第三級アミンアニオン交換樹脂としては、例えば、第3級 - アミン化スチレン - ジビニルベンゼンコポリマー、第3級 - アミン化架橋スチレンポリマー、第3級 - アミン化フェノール - ホルムアルデヒド樹脂、第3級 - アミン化ベンゼン - ホルムアルデヒド樹脂、およびこれらの混合物が挙げられる。さらなる実施形態において、塩基性アニオン交換樹脂は第4級アミンアニオン交換樹脂、またはこれらのおよび他の交換樹脂の混合物である。

#### 【0125】

第1のおよび第2のイオン交換樹脂は、合成されたままの水性分散体に同時に、または順番に接触し得る。例えば、1つの実施形態においては、導電性ポリマーの合成されたままの水性分散体に両方の樹脂が同時に添加されると共に、少なくとも約1時間、例えば、約2時間～約20時間の間分散体と接触したまま維持される。次いで、イオン交換樹脂は、ろ過により分散体から除去されることができる。フィルタのサイズは、比較的大きなイオン交換樹脂粒子が除去される一方、より小さい分散体粒子が通過することとなるよう選択される。理論に束縛されることは望まないが、イオン交換樹脂は、重合を急冷すると共に、効果的にイオン性およびノニオン性不純物ならびに未反応モノマーのほとんどを合成されたままの水性分散体から除去すると考えられている。しかも、塩基性アニオン交換および/または酸性カチオン交換樹脂は、酸性サイトに塩基性を付与し、その結果分散体のpHを高める。一般には、新たな導電性ポリマー組成物1グラム当たり、約1～5グラムのイオン交換樹脂が用いられる。

#### 【0126】

多くの場合において、pHを所望のレベルに調節するために塩基性イオン交換樹脂を用いることができる。いくつかの場合において、pHは、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、テトラ - メチル水酸化アンモニウム等の溶液などの水性塩基性溶液でさらに調節されることができる。

#### 【0127】

一実施形態において、反応容器は、まず、水、アルコール共分散剤、および無機共酸の混合物で充填される。これに、順番に、前駆体モノマー、および有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーの水溶液または分散体、および酸化性物質が添加される。酸化性物質は、混合物を不安定化させることができる高イオン濃度の局所領域の形成を回避するために、ゆっくりと滴下して添加される。混合物は攪拌されると共に、次いで、反応を制御された温度で進行させる。重合が完了したときに、反応混合物は、強酸カチオン樹脂で処理され、攪拌されると共にろ過され、次いで、塩基性アニオン交換樹脂で処理され、攪拌されると共にろ過される。上述のとおり、代替的な添加の順番を用いることができる。

#### 【0128】

他の実施形態において、より導電性の分散体は、高度に導電性の添加剤の新たな導電性ポリマー組成物の水性分散体への添加により形成される。比較的高いpHの分散体を形成することができるため、導電性添加剤、特に金属添加剤が分散体中において酸によって攻撃されていない。好適な導電性添加剤の例としては、限定されないが、金属粒子およびナノ粒子、ナノワイヤー、カーボンナノチューブ、グラファイト繊維または粒子、炭素粒子、およびこれらの組み合わせが挙げられる。

#### 【0129】

10

20

30

40

50

本発明の他の実施形態において、新たな導電性ポリマー組成物を含む水性分散体から堆積された緩衝層が提供されている。用語「層」は用語「フィルム」と同義的に用いられていると共に、所望の領域を覆うコーティングを指す。用語はサイズによって制限されない。領域は、全素子ほどに大きいまたは実際のビジュアルディスプレイなどの特定の機能性領域ほど小さい、または単一のサブピクセルほどに小さいことができる。層およびフィルムは、蒸着、液相堆積（連続および非連続技術）、および熱転写を含むいずれかの従来の堆積技術によって形成されることができる。連続堆積技術としては、限定されないが、スピンコーティング、グラビアコーティング、カーテンコーティング、ディップコーティング、スロットダイコーティング、スプレーコーティング、および連続ノズルコーティング。非連続堆積技術としては、限定されないが、インクジェットプリント、グラビア印刷、およびスクリーン印刷が挙げられる。

10

#### 【0130】

いくつかの実施形態において、新たな導電性ポリマー組成物の乾燥されたフィルムは、水中に再分散可能ではない。それ故、緩衝層は、多重薄層として適用されることができる。さらに、緩衝層は、異なる水溶性または水 - 分散性材料の層で、損傷を与えることなくオーバーコートすることができる。新たな導電性ポリマー組成物を含む緩衝層は、驚くべきことに、向上したぬれ性を有することが見出されている。

#### 【0131】

他の実施形態において、他の水溶性または分散性材料とブレンドされた新たな導電性ポリマー組成物を含む水性分散体から堆積された緩衝層が提供されている。添加されることができる材料のタイプの例としては、限定されないが、ポリマー、染料、コーティング助剤、有機および無機導電性インクおよびペースト、電荷輸送材料、架橋剤、およびこれらの組み合わせが挙げられる。他の水溶性または分散性材料は、単純な分子またはポリマーであることができる。好適なポリマーの例としては、限定されないが、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセチレンなどの導電性ポリマー、およびこれらの組み合わせが挙げられる。

20

#### 【0132】

本発明の他の実施形態において、2つの電子接触層の間に位置された少なくとも1つの電気活性層を含む電子素子が提供され、ここで、素子は、さらに新たな緩衝層を含む。層または材料を指す場合、用語「電気活性」は、電子または電気放射特性を示す層または材料を意味することが意図される。電気活性層材料は、放射線を放射し得、または放射線を受けるとき電子 - 正孔対の濃度に変化を示し得る。

30

#### 【0133】

図2に示されるとおり、典型的な素子100は、陽極層110、緩衝層120、電気活性層130、および陰極層150を有する。陰極層150には、任意選択の電子 - 注入 / 輸送層140が隣接している。

#### 【0134】

素子は、陽極層110または陰極層150に隣接していることができる支持体または基材（図示せず）を含み得る。最も頻繁には、支持体は陽極層110に隣接している。支持体は、可撓性または剛性、有機または無機であることができる。支持材料の例としては、限定されないが、ガラス、セラミック、金属、およびプラスチックフィルムが挙げられる。

40

#### 【0135】

陽極層110は、陰極層150と比して、正孔の注入により効果的な電極である。陽極は、金属、合金、金属酸化物または混合酸化物を含有する材料を含むことができる。好適な材料としては、2族元素（すなわち、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra）、11族元素、4、5、および6族の元素、および8～10族遷移元素の混合酸化物が挙げられる。陽極層110が光透過性であるためには、インジウム - 錫 - 酸化物などの12、13および14族元素の混合酸化物が用いられ得る。本願明細書において用いられるところ、句「混合酸化物」は、2族元素または12、13、または14族元素から選択さ

50



れる2つ以上の異なるカチオンを有する酸化物を指す。陽極層110についての材料のいくつかの非制限的な、特定の例としては、限定されないが、インジウム - 錫 - 酸化物（「ITO」）、インジウム - 亜鉛 - オキシド、アルミニウム - 錫 - 酸化物、金、銀、銅、およびニッケルが挙げられる。陽極はまた、有機材料、特にポリアニリンなどの導電性ポリマーを含み得、（非特許文献7）に記載の例証的な材料を含む。陽極および陰極の少なくとも一方は、生成された光が観察されるよう、少なくとも部分的に透明であるべきである。

#### 【0136】

陽極層110は、化学または物理蒸着プロセスまたはスピんキャストプロセスによって形成され得る。化学蒸着は、プラズマ強化化学蒸着（「PECVD」）または金属有機化学蒸着（「MOCVD」）として実施され得る。物理蒸着としては、イオンビームスパッタリングならびに電子ビーム蒸着および抵抗蒸着を含むスパッタリングのすべての形態を挙げることができる。物理蒸着の特定の形態としては、rfマグネトロンスパッタリングおよび誘導結合プラズマ物理蒸着（「IMP-PVD」）が挙げられる。これらの堆積技術は、半導体製作技術分野において周知である。

#### 【0137】

一実施形態において、陽極層110は、リソグラフィー工程中にパターン化される。パターンは所望どおり異なり得る。層は、例えば、第1の電子接触層材料を適用する前に、パターン化されたマスクまたはレジストを第1の可撓性複合体バリア構造上に位置させることによりパターンに形成されることができる。あるいは、層は、全体層（ブランケット蒸着物とも呼ばれる）として適用されると共に、続いて、例えばパターン化されたレジスト層およびウェット化学または乾燥エッチング技術を用いてパターン化されることができる。技術分野において周知であるパターン化のための他のプロセスもまた用いられることができる。

#### 【0138】

緩衝層120は、通常は、当業者に周知である多様な技術を用いて基材上に堆積される。典型的な堆積技術としては、上述のとおり、液相堆積（連続および非連続技術）、および熱転写が挙げられる。

#### 【0139】

任意選択の層（図示せず）が、緩衝層120および電気活性層130の間に存在し得る。この層は、正孔輸送材料を含み得る。この任意選択の層についての正孔輸送材料の例は、例えばY.ワン（Wang）によって、（非特許文献8）中にまとめられている。正孔輸送分子およびポリマーの両方を用いることができる。通例用いられる正孔輸送分子としては、限定されないが：4,4',4"-トリス（N,N-ジフェニル-アミノ）-トリフェニルアミン（TDATA）；4,4',4"-トリス（N-3-メチルフェニル-N-フェニル-アミノ）-トリフェニルアミン（MTDATA）；N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス（3-メチルフェニル）-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン（TPD）；1,1'-ビス[（ジ-4-トリルアミノ）フェニル]シクロヘキサン（TAPC）；N,N'-ビス（4-メチルフェニル）-N,N'-ビス（4-エチルフェニル）-[1,1'-（3,3'-ジメチル）ビフェニル]-4,4'-ジアミン（ETPD）；テトラキス-（3-メチルフェニル）-N,N,N',N'-2,5-フェニレンジアミン（PDA）；-フェニル-4-N,N-ジフェニルアミノスチレン（TPS）；p-（ジエチルアミノ）-ベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン（DEH）；トリフェニルアミン（TPA）；ビス[4-（N,N-ジエチルアミノ）-2-メチルフェニル]（4-メチルフェニル）メタン（MPMP）；1-フェニル-3-[p-（ジエチルアミノ）スチリル]-5-[p-（ジエチルアミノ）フェニル]ピラゾリン（PPRまたはDEASP）；1,2-t-ビス（9H-カルバゾール-9-イル）シクロブタン（DCZB）；N,N,N',N'-テトラキス（4-メチルフェニル）-（1,1'-ビフェニル）-4,4'-ジアミン（TTB）；N,N'-ビス（ナフタレン-1-イル）-N,N'-ビス-（フェニル）ベンジジン（-NPB）；および銅フタロシアニンなどの

10

20

30

40

50

ポルフィリン化合物が挙げられる。通例用いられる正孔輸送ポリマーとしては、限定されないが、ポリ(9,9'-ジオクチル-フルオレン-コ-N-(4-ブチルフェニル)ジフェニルアミン)等、ポリビニルカルバゾール、(フェニルメチル)ポリシラン、ポリ(ジオキシチオフェン)、ポリアニリン、およびポリピロールが挙げられる。上述されたものなどの正孔輸送分子を、ポリスチレンおよびポリカーボネートなどのポリマーにドーブすることにより正孔輸送ポリマーを得ることも可能である。

#### 【0140】

素子の用途に応じて、電気活性層130は、印加された電圧(発光ダイオードまたは発光電気化学電池などにおける)によって活性化される発光層であって、放射エネルギーに  
10 応答すると共に、印加されるバイアス電圧(光検出器などにおける)でまたは無しでシグナルを生成する材料の層であることができる。一実施形態において、電気活性材料は、有機エレクトロルミネセント(「EL」)材料である。いずれのEL材料も素子中に用いることができ、特に限定されないが、小分子有機蛍光化合物、蛍光およびリン光金属錯体、共役ポリマー、およびこれらの混合物が挙げられる。蛍光化合物の例としては、限定されないが、ピレン、ペリレン、ルブレン、クマリン、それらの誘導体、およびこれらの混合物が挙げられる。金属錯体の例としては、限定されないが、トリス(8-ヒドロキシキノレート)アルミニウム(A1q3)などの金属キレート化オキシノイド化合物；米国特許公報(特許文献3)(ペトロフ(Petrov)ら)および(特許文献4)および(特許文献5)に記載のイリジウムのフェニルピリジン、フェニルキノリン、またはフェニルピリミジンリガンドとの錯体、および例えば、(特許文献6)、(特許文献7)、および  
20 (特許文献8)に記載の有機金属錯体などのシクロメタレート化イリジウムおよび白金エレクトロルミネセント化合物、およびこれらの混合物が挙げられる。電荷キャリアホスト材料および金属錯体を含むエレクトロルミネセント放射層が、トンプソン(Thompson)らによって、米国特許公報(特許文献9)に、およびバローズ(Burrows)およびトンプソン(Thompson)によって、(特許文献10)および(特許文献11)において記載されている。共役ポリマーの例としては、限定されないが、ポリ(フェニレンビニレン)、ポリフルオレン、ポリ(スピロビフルオレン)、ポリチオフェン、ポリ(p-フェニレン)、これらのコポリマー、およびこれらの混合物が挙げられる。

#### 【0141】

任意選択の層140は、電子注入/輸送の両方を促進させるよう機能することができると共に、層界面での消光反応を回避する拘束層として役立つこともできる。より具体的には、層130および150がそうでなければ直接的に接触することとなる場合には、層140は電子移動度を促進し得ると共に消光反応の可能性を低減させ得る。任意選択の層140についての材料の例としては、限定されないが、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニル-フェノレート)アルミニウム(III)(BALQ)、テトラ(8-ヒドロキシキノレート)ジルコニウム(ZrQ)、およびトリス(8-ヒドロキシキノレート)アルミニウム(A1q3)などの金属キレート化オキシノイド化合物；2-(4-ビフェニリル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)、3-(4-ビフェニリル)-4-フェニル-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾール(TAZ)、および1,3,5-トリ(フェニル-2-ベンズイミダゾール)ベンゼン(TPBI)などのアゾール化合物；2,3-ビス(4-フルオロフェニル)キノキサリンなどのキノキサリン誘導体；9,10-ジフェニルフェナントロリン(DPA)および2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(DDPA)などのフェナントロリン誘導体；およびこれらのいずれか1つまたは複数の組み合わせが挙げられる。あるいは、任意選択の層140は、無機であり得ると共にBaO、LiF、Li<sub>2</sub>O等を含み得る。

#### 【0142】

陰極層150は、電子の注入または負の電荷キャリアについて特に効率的である電極である。陰極層150は、いずれかの金属または第1の電子接触層(この場合、陽極層110)より低い仕事関数を有する非金属であることができる。本願明細書において用いられ  
50

るところ、用語「低い仕事関数」は、約  $4.4\text{ eV}$  以下の仕事関数を有する材料を意味することが意図される。本願明細書において用いられるところ、「高い仕事関数」は、少なくともおよそ  $4.4\text{ eV}$  の仕事関数を有する材料を意味することが意図される。

#### 【0143】

陰極層についての材料は、1族（例えば、Li、Na、K、Rb、Cs）のアルカリ金属、2族金属（例えば、Mg、Ca、Ba等）、12族金属、ランタノイド（例えば、Ce、Sm、Eu等）、およびアクニチド（例えば、Th、U等）から選択されることができ。アルミニウム、インジウム、イットリウム、およびこれらの組み合わせなどの材料がまた用いられ得る。陰極層150についての材料の特定の非限定的な例としては、限定されないが、バリウム、リチウム、セリウム、セシウム、ユーロピウム、ルビジウム、イットリウム、マグネシウム、サマリウム、および合金およびこれらの組み合わせが挙げられる。

10

#### 【0144】

陰極層150は、通常は、化学または物理蒸着プロセスによって形成される。いくつかの実施形態において、陰極層は、陽極層110を参照して上述されているとおりパターン化されることとなる。

#### 【0145】

素子における他の層は、このような層によってもたらされる機能を考慮した上で、このような層において有用であると公知であるいずれの材料からも製造されることができる。

#### 【0146】

いくつかの実施形態において、封止層（図示せず）が、水および酸素などの望ましくない成分の素子100への侵入を防止するために、コンタクト層150上に堆積される。このような成分は、有機層130に悪影響を有することができる。一実施形態において、封止層は、バリア層またはフィルムである。一実施形態において、封止層はガラス蓋である。

20

#### 【0147】

図示されてはいないが、素子100は追加の層を含み得ることが理解される。技術分野において公知であるまたはそうではない他の層を用い得る。さらに、上述の層のいずれも2つ以上の副層を含み得、または積層構造を形成し得る。あるいは、陽極層110、緩衝層120、電子輸送層140、陰極層150、および他の層のいくつかまたはすべては、電荷キャリア輸送効率または素子の他の物理特性を高めるために処理、特に表面処理され得る。各構成部品層についての材料の選択は、好ましくは、素子動作耐用年数検討事項、製作時間および複雑性要因および当業者によって認識される他の検討事項を有する高素子効率を有する素子を提供する目的を平衡化させることにより決定される。最適な構成部品、部品構造、および組成同一性を判定することは当業者にとって日常的であろうことが、認識されるであろう。

30

#### 【0148】

種々の実施形態において、異なる層は、以下の範囲の厚さを有する：陽極110、500~5000、1つの実施形態においては1000~2000；緩衝層120、50~2000、1つの実施形態においては200~1000；任意選択の正孔輸送層、50~2000、1つの実施形態においては100~1000；光活性層130、10~2000、1つの実施形態においては100~1000；任意選択の電子輸送層140、50~2000、1つの実施形態においては100~1000；陰極150、200~10000、1つの実施形態においては300~5000。素子における電子-正孔再結合ゾーンの位置、およびそれ故、素子の発光スペクトルは、各層の相対的な厚さによって影響されることができ。それ故、電子輸送層の厚さは、電子-正孔再結合ゾーンが発光層中にあるよう選択されるべきである。層厚の所望の比は、用いられた材料の正確な性質に応じることとなる。

40

#### 【0149】

運用において、適切な電源（図示せず）からの電圧が素子100に印加される。電流は

50

、従って、素子100の層を横切って通過する。電子は有機ポリマー層に入り、フォトン  
を放出する。アクティブマトリックスOLEDディスプレイと呼ばれるいくつかのOLED  
において、光活性有機フィルムの個別の堆積物は、独立に電流の流れによって励起され  
得、個別のピクセルの発光をもたらす。パッシブマトリックスOLEDディスプレイと呼  
ばれるいくつかのOLEDにおいて、光活性有機フィルムの堆積物は、電子接触層の段お  
よび列によって励起され得る。

#### 【0150】

本願明細書において用いられるところ、用語「含む (comprises)」、「含ん  
でいる (comprising)」、「含む (includes)」、「含んでいる (in  
cluding)」、「有する (has)」、「有している (having)」または  
これらのいずれかの他の変形は、非排他的な包含を網羅すると意図される。例えば、一  
覧の構成要素を含むプロセス、方法、物品、または素子は、必ずしもこれらの構成要素に  
のみ制限されず、明示的に列挙されていないまたはこのようなプロセス、方法、物品、また  
は素子に固有の他の構成要素を含み得る。さらに、そうではないと明示的に表記されてい  
ない限りにおいて、「または」は包括的なまたはを指すと共に、排他的なまたはを指さな  
い。例えば、条件AまたはBは、以下のいずれか1つによって満たされる：Aは真（また  
は存在する）であると共にBは偽（または存在しない）である、Aは偽（または存在しな  
い）であると共にBは真（または存在する）である、およびAおよびBは真（または存在  
する）である。

#### 【0151】

また、「a」または「an」の使用は、本発明の構成要素および構成部品を記載するた  
めに用いられる。これは、単に簡便さのために、および本発明の一般的な意味を与えるた  
めになされている。この記載は、1つまたは少なくとも1つを含むよう読み取るべきであ  
ると共に、単数形もまた、そうでないことを意味することが明らかでない限り複数形を含  
む。

#### 【0152】

層、材料、構成要素、または構造を指す場合、用語「正孔輸送」は、このような層、材  
料、構成要素、または構造は、このような層、材料、構成要素、または構造の厚さを介し  
た、比較的効率で電荷の損失が小さい正荷電の移動を促進することを意味することが意図  
される。

#### 【0153】

用語「電子輸送」とは、層、材料、構成要素または構造を指す場合、このような層、材  
料、構成要素または構造は、このような層、材料、構成要素または構造と介した、他の層  
、材料、構成要素または構造への負の電荷の移動を推進し、または促進させることを意味  
する。

#### 【0154】

用語「有機電子素子」は、1つまたは複数の半導体層または材料を含む素子を意味する  
ことが意図される。有機電子素子としては、限定されないが、：（1）電気エネルギーを  
放射線に変換する素子（例えば、発光ダイオード、発光ダイオードディスプレイ、ダイオ  
ードレーザ、または発光パネル）、（2）電子プロセスを介してシグナルを検出する素子  
（例えば、光検出器、光伝導セル、フォトレジスタ、フォトスイッチ、フォトランジス  
タ、光電管、赤外（「IR」）検出器、またはバイオセンサ）、（3）放射線を電気エネ  
ルギーに変換する素子（例えば光起電力素子または太陽電池）、および（4）1つまたは  
複数の有機半導体層を含む1つまたは複数の電子構成部品を含む素子（例えば、ランジ  
スタまたはダイオード）が挙げられる。

#### 【0155】

そうでないと定義されていない限りにおいて、本願明細書において用いたすべての技術  
的および科学的用語は、本発明の属する技術分野における当業者によって通例理解される  
ものと同一の意味を有する。式において、文字Q、R、T、W、Y、およびZは、ここに  
定義されている原子または基を指すために用いられている。それ以外のすべての文字は、

従来の元素記号を指すために用いられている。元素周期律表中の列に関連する族数は、（非特許文献 9）に見られる「新表記」技法を用いている。

【 0 1 5 6 】

本発明の実施またはテストにおいては、本願明細書に記載のものと類似のまたは均等な方法および材料を用いることができるが、好適な方法および材料が以下に記載されている。本願明細書において明記されたすべての刊行物、特許出願、特許、および他の文献は、参照によりそれらの全体が援用されている。抵触する場合には、定義を含めて、本明細書が支配する。さらに、材料、方法、および実施例は、単に例示的であると共に、制限的であることは意図されない。

【実施例】

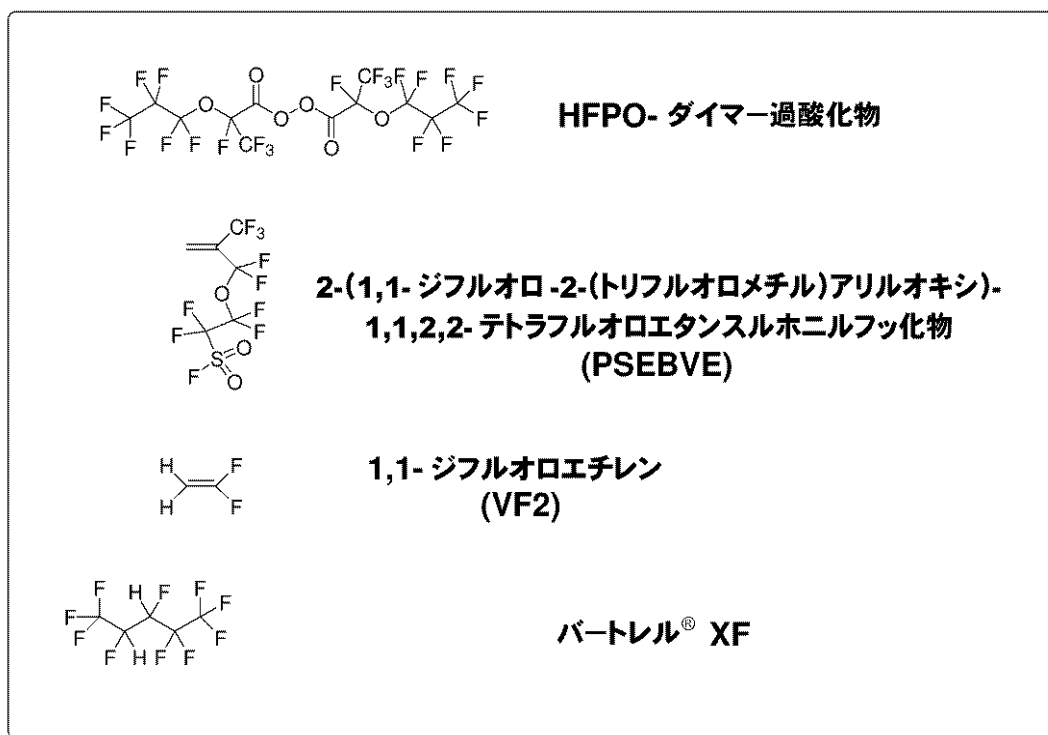
【 0 1 5 7 】

（実施例 1）

この実施例は、新たな導電性ポリマー組成物の調製において用いられる有機溶剤でぬらすことができるスルホン酸ポリマーの調製を例示する。ポリマーは、1, 1 - ジフルオロエチレン（「VF<sub>2</sub>」）および 2 - （1, 1 - ジフルオロ - 2 - （トリフルオロメチル）アリルオキシ） - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホニルフッ化物（「PSEBVE」）のコポリマーであり、これをスルホン酸形態に転化した。得られたポリマーは、「VF<sub>2</sub> - PSEBVE」として称される。

【 0 1 5 8 】

【化 1 7】



【 0 1 5 9 】

400 mL ハステロイ（Hastelloy）C 2 7 6 反応容器を、160 mL のバートレル（Vertrel）（登録商標）XF、4 mL の HFPO ダイマー過酸化物のバートレル（Vertrel）（登録商標）XF 中の 20 重量 % 溶液、および 143 g の PSEBVE（0.42 mol）で充填した。容器を - 35 に冷却し、- 3 PSIG に真空引きし、および窒素でパージした。真空引き / パージサイクルをさらに 2 回繰り返した。容器に、次いで、29 g VF<sub>2</sub>（0.45 mol）を添加した。容器を 28 に加熱し、これは 92 PSIG に圧力を高めた。反応温度を、18 時間 28 で維持し、この時点で圧力は 32 PSIG に低下していた。容器を通気させると共に、粗液体材料を回収した。

パートレル (Vertrel) (登録商標) XF を減圧中で除去して、110 g の所望のコポリマーを得た。

【0160】

上に調製したフッ化スルホニルコポリマーのスルホン酸への転化を、以下の方策で実施した。20 g の乾燥ポリマーおよび 5.0 g リチウムカーボネートを、100 mL 乾燥メタノール中に 12 時間還流した。混合物を室温にさせると共に、ろ過していずれかの残留する固形分を除去した。メタノールを減圧中で除去して、ポリマーのリチウム塩を単離した。次いで、ポリマーのリチウム塩を水中に溶解すると共に、水中の色がなくなるまで水で完全に洗浄した、プロトン酸交換樹脂であるアンバーリスト (Amberlyst) 15 を添加した。混合物を攪拌すると共にろ過した。濾液に新しいアンバーリスト (Amberlyst) 15 樹脂を添加し、再度ろ過した。このステップをさらに 2 回繰り返した。次いで、水を最終濾液から除去すると共に、次いで、固形分を真空オーブン中に乾燥させた。

10

【0161】

VF<sub>2</sub>-PSEBVE 酸から製造したフィルムは有機溶剤によってぬらすことができる。フェニルヘキサンは、40°未満の接触角をフィルム上に有するであろう。

【0162】

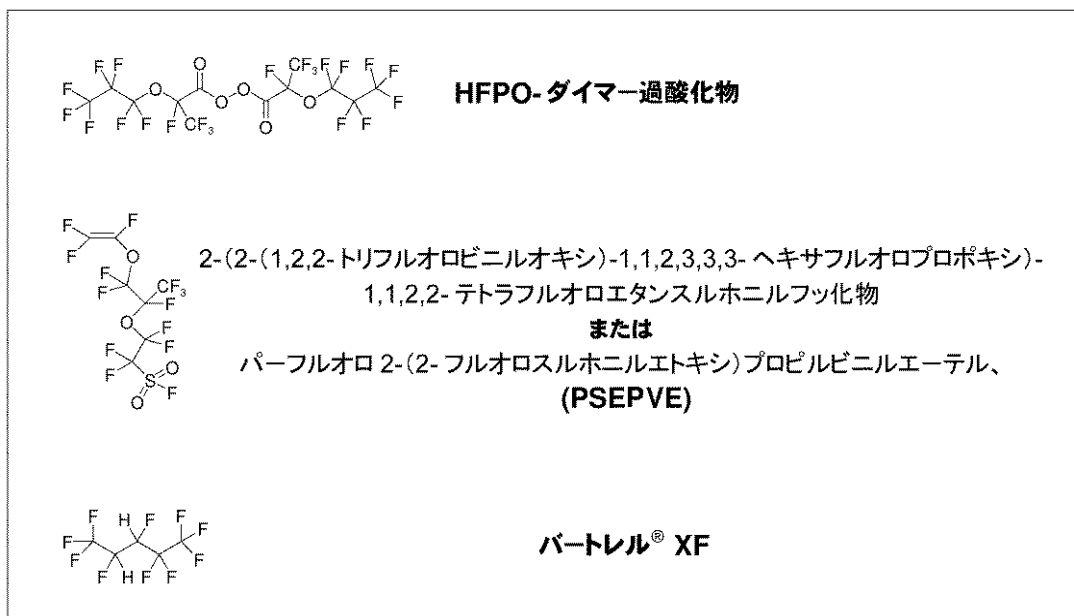
(実施例 2)

この実施例は、新たな導電性ポリマー組成物の調製において用いられる有機溶剤でぬらすことができるスルホン酸ポリマーの調製を例示する。ポリマーは、エチレン (「E」) および 2-(2-(1,2,2-トリフルオロビニルオキシ)-1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロポキシ)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホニルフッ化物 (「PSEPVE」) のコポリマーであり、これをスルホン酸形態に転化した。得られたポリマーは、「E-PSEPVE 酸」として称される。

20

【0163】

【化 18】



30

40

【0164】

210 mL ハステロイ (Hastelloy) C276 反応容器を、60 g の PSEPVE (0.13 mol) および 1 mL の HFPO ダイマー過酸化物のパートレル (Vertrel) (登録商標) XF 中の 0.17 M 溶液で充填した。容器を -35° に冷却し、-3 PSIG に真空引きすると共に、窒素でパージした。真空引き / パージサイクルをさらに 2 回繰り返した。容器に、次いで 20 g エチレン (0.71 mol) および、追加の

50

900PSIGの窒素ガスを添加した。容器を24に加熱し、これは1400PSIGに圧力を高めた。反応温度を、18時間24で維持し、この時点で圧力は1350PSIGに低下していた。容器を通気させると共に、61.4gの粗材料を回収した。10gのこの材料を20ミリトールで10時間、85で乾燥させて、8.7gの乾燥ポリマーを得た。

#### 【0165】

上に調製したフッ化スルホニルコポリマーのスルホン酸への転化を、以下の方策で実施した。19.6gの乾燥ポリマーおよび5.6gリチウムカーボネートの混合物を、300mL乾燥メタノール中に6時間還流した。混合物を室温にさせると共に、ろ過していずれかの残留する固形分を除去した。メタノールを減圧中で除去して、15.7gのポリマーのリチウム塩を得た。次いで、ポリマーのリチウム塩を水中に溶解すると共に、水中の色がなくなるまで水で完全に洗浄した、プロトン酸交換樹脂であるアンバーリスト(Amberlyst)15を添加した。混合物を攪拌すると共にろ過した。濾液に新しいアンバーリスト(Amberlyst)15樹脂を添加し、再度ろ過した。このステップをさらに2回繰り返した。次いで、水を最終濾液から除去すると共に、次いで、固形分を真空オーブン中に乾燥させた。

#### 【0166】

E-PSEPVE酸から製造したフィルムは有機溶剤によってぬらすことができる。フェニルヘキサンは、40°未満の接触角をフィルム上に有するであろう。

#### 【0167】

##### (実施例3)

この実施例は、前駆体モノマーの、有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーの存在下での酸化的重合による導電性ポリマー組成物の調製を例示する。前駆体モノマーは3,4-エチレンジオキシチオフエンであった。有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーは、実施例2からのE-PSEPVE酸であった。

#### 【0168】

実施例2において製造した2.09%E-PSEPVE酸の54.09g水溶液および55.22g脱イオン水を、250mLエルレンマイヤー(Erlenmeyer)フラスコ中に注いだ。混合物を、10分間磁気攪拌機で攪拌した。0.0886mL(0.831ミリモル)のベイトロン(Baytron)-M(米国マサチューセッツ州のH.C.スタルク(H.C.Stark, Massachusetts, USA)製の3,4-エチレンジオキシチオフエンについての商品名)を、攪拌しながら反応溶液に添加した。混合物を30分間攪拌する一方で、硫酸第二鉄のストック溶液を形成した。0.0086g硫酸第二鉄水和物(97%、米国ミズーリ州セントルイスのシグマアルドリッチ(Sigma-Aldrich Corp., St. Louis, MO, USA))を、21.2123g総重量となるよう脱イオン水に溶解した。2.61gの硫酸第二鉄溶液を、次いで、反応混合物に添加すると共に、2分間攪拌した。0.24g(2.04ミリモル)過硫酸ナトリウム(フルカ(Fluka)、米国ミズーリ州セントルイスのシグマアルドリッチ(Sigma-Aldrich Corp., St. Louis, MO, USA))および7.96g脱イオン水で形成された過硫酸ナトリウム溶液を、反応混合物へ、シリンジポンプで約30分間で滴下した。重合を攪拌しながら約23で25時間半進行させた。

#### 【0169】

反応混合物を2種のイオン性交換樹脂で処理した。2種の樹脂の1種は、レバチット(Lewatit)(登録商標)S100(米国ペンシルバニア州ピッツバーグのバイヤー(Bayer, Pittsburgh, PA, USA)製の架橋ポリスチレンのナトリウムスルホネートについての商品名)である。他のイオン性交換樹脂は、架橋ポリスチレンの第3級/第4級アミンの遊離塩基/クロリドについての、米国ペンシルバニア州ピッツバーグのバイヤー(Bayer, Pittsburgh, PA, USA)からの取引であるレバチット(Lewatit)(登録商標)MP62WSである。用いる前に、2つの

樹脂を脱イオン水で、水中に色が観察されなくなるまで個別に洗浄した。2.42 g のレバチット (Lewatit) (登録商標) S100 および 2.62 g のレバチット (Lewatit) (登録商標) MP62 (登録商標) WS を、次いで、反応混合物と、エルレンマイヤー (Erlenmeyer) フラスコ中に 5 時間混合した。得られたスラリーを、次いで、粗フリットガラス漏斗を介し、次いで 2 つのワットマン (Whatman) 4 番フィルタ紙を含有するブフナー漏斗介して吸引前置ろ過した。ろ過が容易であったばかりではなく、完了後には、フィルタ紙上には堆積物がなかった。収率は 105.63 g である。分散体の固体 % (w/w) は約 1 % であった。暗い濾液の pH の計測値は、4.4 であった。その乾燥 (80 °C で 10 分間減圧中で焼成した) フィルム導電性は、 $9.0 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$  であった。

10

## 【0170】

上で形成した 1 % (w/w) 分散体を 2 % に濃縮すると共に、を、以下に記載のとおり、接触角の計測のために薄膜にスピンコートした。ゴニオメータを用いて、フェニルヘキサンの 3.0  $\mu\text{L}$  液滴を分取した。一旦液滴を分取したら、直ぐにスナップ写真を撮影して、液滴の視覚的なアウトラインを得た。各計測値で接触角についての右および左値を算出した。これは 27 度であると判定された。この接触角は低く、フィルム表面は、p-キシレンおよびトルエンなどの有機溶剤で容易にぬらすことができることを示している。これらの溶剤が、通例、発光材料を溶解させるために用いられる。

## 【0171】

## (実施例 4)

この実施例は、電子素子中における緩衝層としての新たな導電性ポリマー組成物の使用を例示する。

20

## 【0172】

実施例 3 において形成した 2 % (w/w) 水性分散体を素子性能についてテストした。分散体を、30 mm x 30 mm ITO / ガラス基材上にスピンコートした。基材は、100 ~ 150 nm の ITO 厚さを有すると共に、発光用の 3 つの 5 mm x 5 mm ピクセルおよび 1 つの 2 mm x 2 mm ピクセルから構成されていた。緩衝層としてのスピンコートフィルムを、次いで、90 °C で、空气中に 30 分間焼成した。焼成した緩衝層の厚さは、約 100 nm であった。発光層について、緑色ポリフルオレンベースの発光ポリマーの 1 % (w/v) p-キシレン溶液を、緩衝層フィルムの頂部にスピンコートすると共に、続いて、真空中に 30 分間 90 °C で焼成した。最終厚は約 750 Å であった。直後に、4 nm 厚バリウム層および 200 nm アルミニウム層を、発光ポリマーフィルム上に堆積して、陰極として供した。素子は、800 時間で 3,600 nit からその値の半分に低下するが、これはその輝度レベルでは長応力寿命である。

30

## 【0173】

## (実施例 5)

この実施例は、前駆体モノマーの、有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーの存在下での酸化的重合による導電性ポリマー組成物の調製を例示する。前駆体モノマーは 3,4-エチレンジオキシチオフエンであった。有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーは、実施例 1 の VF<sub>2</sub>-PSEBVE 酸であった。

40

## 【0174】

実施例 1 で形成した 2.89 % VF<sub>2</sub>-PSEBVE 酸の 42.59 g の水溶液および 65.18 g 脱イオン水を、250 mL エルレンマイヤー (Erlenmeyer) フラスコに注いだ。混合物を、10 分間磁気攪拌機で攪拌した。0.101 mL (0.948 ミリモル) のベイトロン (Baytron) - M (米国マサチューセッツ州の H.C. スタルク (H.C. Starck, Massachusetts, USA) 製の 3,4-エチレンジオキシチオフエンについての商品名) を、攪拌しながら反応溶液に添加した。混合物を、30 分間攪拌した。実施例 3 において形成した 2.99 g の硫酸第二鉄ストック溶液を、次いで、反応混合物に添加すると共に、2 分間攪拌した。0.28 g (2.04 ミリモル) 過硫酸ナトリウム (フルカ (Fluka) 米国ミズーリ州セントルイスのシグ

50



マアルドリッチ (Sigma-Aldrich Corp., St. Louis, MO, USA) ) および 9.11 g 脱イオン水で形成した過硫酸ナトリウム溶液を、反応混合物へ、シリンジポンプで約 30 分間で滴下した。重合を攪拌しながら約 23 で 23 時間半進行させた。

#### 【0175】

反応混合物を、2.63 g のレバチット (Lewatit) (登録商標) S100 および 2.59 g のレバチット (Lewatit) (登録商標) MP62 (登録商標) WS と、- (Erlenmeyer) フラスコ中に混合すると共に、5 時間攪拌した。得られたスラリーを、次いで粗フリットガラス漏斗を介し、次いで 2 つのワットマン (Whatman) 4 番フィルタ紙を含有するブフナー漏斗を介して吸引前置ろ過した。ろ過が容易であつたばかりではなく、完了後には、フィルタ紙上には堆積物がなかった。収率 105.61 g はである。分散体の固体% (w/w) は約 1% であった。暗い濾液の pH の計測値は、4.3 であった。その乾燥 (80 で 10 分間減圧中で焼成した) フィルム導電性は、 $5.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  であった。

#### 【0176】

上で形成した 1% (w/w) 分散体を 2% に濃縮すると共に、実施例 3 に記載のとおり、接触角の計測のために薄膜にスピンコートした。これは 18 度であると測定された。この接触角は低く、そのフィルム表面は、p-キシレンおよびトルエンなどの有機溶剤によって容易にぬらすことができることを示している。

#### 【0177】

##### (実施例 6)

この実施例は、電子素子中における緩衝層としての新たな導電性ポリマー組成物の使用を例示する。導電性ポリマー組成物は、実施例 5 からのポリ (3, 4-エチレンジオキシチオフェン) / VF2-PSBEVE であった。

#### 【0178】

実施例 5 において形成した 2% (w/w) 水性分散体を素子性能についてテストした。分散体を、30 mm x 30 mm ITO / ガラス基材上にスピンコートした。基材は、100 ~ 150 nm の ITO 厚さを有すると共に、発光用の 3 つの 5 mm x 5 mm ピクセルおよび 1 つの 2 mm x 2 mm ピクセルから構成されていた。緩衝層層としてのスピンコートフィルムを、次いで 90 で、空气中に 30 分間焼成した。焼成した緩衝層の厚さは、750 nm であった。発光層について、緑色ポリフルオレンベースの発光ポリマーの 1% (w/v) p-キシレン溶液を、緩衝層フィルムの頂部にスピンコートすると共に、続いて、真空中に 30 分間 90 で焼成した。最終厚は約 750 であった。直後に、4 nm 厚バリウム層および 200 nm アルミニウム層を、発光ポリマーフィルム上に堆積して、陰極として供した。素子は、1200 時間で 2,000 nit から 1000 nit (半減期) に低下するが、これはその輝度レベルでは長応力寿命である。

#### 【0179】

##### (比較例 A)

この比較例は、高接触角フィルム表面を有する導電性ポリマーをもたらす、ナフィオン (Nafion) (登録商標) の存在下における EDT モノマーの重合を例示する。重合に用いた、1050 の EW を有するパーフルオロエチレンスルホン酸の 25% (w/w) 水性コロイド状分散体は、米国特許公報 (特許文献 12)、実施例 1、パート 2 における手順と、温度がおおよそ 270 であること以外は同様の手順を用いて形成される。分散体は水で希釈されて、重合用の 12.0% (w/w) 分散体が形成される。

#### 【0180】

ナフィオン (Nafion) (登録商標) は、有機溶剤によってはぬらすことができないフィルムを形成する。ナフィオン (Nafion) (登録商標) の小さい液滴を顕微鏡スライドの上にキャストした。フィルムを約 90 で真空オープン中に乾燥させた。p-キシレンの小さい液滴を乾燥フィルム上に置いた。液体は、ボール状の小滴を形成し、これは表面を容易に転がりまわった。フェニルヘキサンは、40° を超える接触角を、ナフ

10

20

30

40

50

イオン (N a f i o n) (登録商標) のフィルム上において有することとなる。

【 0 1 8 1 】

2 0 0 0 m L 反応釜中に、7 2 2 g の 1 2 % 固体含有水性ナフィオン (N a f i o n) (登録商標) ( 8 2 . 5 2 m m o l 、 S O <sub>3</sub> H 基 ) 分散体、1 5 2 5 g 水、0 . 1 2 1 g ( 0 . 2 4 m m o l ) 硫酸鉄 ( I I I ) [ F e <sub>2</sub> ( S O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]、および 1 1 6 1 μ L の約 3 7 % H C l ( 1 4 . 1 5 m m o l ) を入れた。反応混合物を、二段プロペラタイプブレードを備えるオーバーヘッド攪拌機を用いて 2 0 0 R P M で攪拌した。7 . 0 2 g ( 2 9 . 4 7 m m o l ) 過硫酸ナトリウム ( N a <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) の 4 0 m L の水中への添加の前に、および 2 . 5 1 m l ( 2 3 . 5 8 m m o l ) エチレンジオキシチオフェン ( E D T ) の添加を、連続的に 2 0 0 R P M で攪拌しながら N a <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> / 水については 2 . 8 6 m L / h、および E D T について 2 0 7 μ L / h の添加速度を用いて分離シリンジから開始した。E D T の添加は、反応混合物に直接的に導かれるテフロン ( T e f l o n ) (登録商標) チューブに接続されたシリンジ中にモノマーを入れることにより達成した。N a <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> / 水溶液を接続するテフロン ( T e f l o n ) (登録商標) チューブの端部を、注入がチューブの端部から落ちる個別の液滴を含むよう反応混合物上に配置した。モノマーの添加を終了してから 7 時間後に、1 7 0 g の各レバチット ( L e w a t i t ) M P 6 2 W S およびレバチットモノプラス ( L e w a t i t M o n o p l u s ) S 1 0 0 イオン交換樹脂を添加することによって反応を停止させると共に、2 2 5 g の n - プロパノールを反応混合物に添加して、これをさらに 7 時間 1 3 0 R P M で攪拌した。イオン交換樹脂を、最後に、ワットマン ( W h a t m a n ) 5 4 番フィルタを用いて、分散体からろ過した。分散体の p H は 3 . 2 5 であった。フィルムを、分散体をスピンコーティングすると共に、1 3 0 ° で 1 0 分間空気中で焼成することにより形成した。これらのフィルムは、5 . 6 × 1 0 <sup>-4</sup> S / c m の導電性を室温で有していた。

【 0 1 8 2 】

スピンコートフィルムはまた、実施例 3 に記載のとおり接触角について計測した。これは 5 8 . 2 度であると測定された。この接触角はかなり高く、実施例 3 および 5 におけるものよりかなり高い。高接触角表面は、p - キシレンおよびトルエンなどの有機溶剤でぬらすことが困難である。これらの溶剤が、通例、発光材料を溶解させるために用いられる。

【 0 1 8 3 】

( 実施例 7 )

この実施例は、有機溶剤でぬらすことができるフッ素化スルホン酸ポリマーの存在下でのアニリンの酸化的重合による、低接触角を有する導電性ポリマー組成物の調製を例示する。前駆体モノマーはアニリンであった。有機溶剤でぬらすことができるフッ素化スルホン酸ポリマーは、実施例 1 からの V F <sub>2</sub> - P S E B V E 酸であった。

【 0 1 8 4 】

7 8 . 6 1 g の脱イオン水および 4 5 . 3 8 g の 9 9 . 7 % n - プロパノールを、直接的に 1 , 0 0 0 m L 反応器容器に、室温で凝集させた。次いで、0 . 0 9 5 2 m L ( 1 . 2 m m o l ) の 3 7 重量 % H C l および 0 . 6 3 3 3 m L ( 7 . 0 m m o l ) のアニリン ( 蒸留 ) を、反応器にピペットを介して添加した。混合物を、1 0 0 R P M に設定された U 状攪拌ロッドで、オーバーヘッド攪拌した。5 分間の後、5 3 . 6 0 g の、実施例 1 で形成したポリマー ( 5 . 8 0 m m o l ) の 4 . 3 9 % 水溶液 ( 1 0 . 9 0 m m o l ) を、ガラス漏斗を介して徐々に添加した。混合物を、2 0 0 r p m でさらなる 1 0 分間均質化させた。2 0 g の D I 水中に溶解した 1 . 6 5 g ( 7 . 2 m m o l ) の過硫酸アンモニウム ( 9 9 . 9 9 + % ) を、シリンジ注入ポンプを介して反応体に 1 滴ずつ 6 時間で添加した。8 分後、溶液は明るい青緑色に変化した。溶液は、きわめて濃い緑に変色する前に濃い青になった。A P S 添加の後、混合物を、6 0 分間攪拌すると共に、4 . 6 8 g のアンバーリスト ( A m b e r l y s t ) - 1 5 ( ペンシルバニア州フィラデルフィアのロームアンドハース ( R o h m a n d H a a s C o . , P h i l a d e l p h i a , P A ) ) カチオン交換樹脂 ( 3 2 % n - プロパノール / D I 水混合物で多数回すすぐと共に窒

素下に乾燥させた)を添加し、および200RPMで一晩攪拌を行った。次の朝に、混合物をスチールメッシュを通してろ過した。アンバーリスト(Amberlyst)15処理分散体のpHは1.2であった。分散体の一部を、アンバージェット(Amberjet)4400(OH)(ペンシルバニア州フィラデルフィアのロームアンドハース(Rohm and Haas Co., Philadelphia, PA))アニオン交換樹脂(32% n - プロパノール/DI水混合物で多数回すすぐと共に窒素下に乾燥させた)と、pHが1.2から5.7に変化するまで攪拌した。樹脂を再度ろ過し、濾液は安定な分散体であった。

#### 【0185】

分散体を、ガラス上に1,000RPMで80秒スピンコートして、一旦空气中で130で5分間焼成すると共に、およびさらにグローブボックス中で200で10分間焼成した831の厚さを有するフィルムを得た。導電性は、 $4.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であると計測された。分散体をまた、接触角の計測のために薄膜にスピンコートした。計測は実施例3に記載されており、フィルム表面は20度の接触角を有すると計測された。この接触角はきわめて低く、そのフィルム表面は、p-キシレン、およびトルエンなどの有機溶剤によって容易にぬらされることができていることを示している。この溶剤は、発光材料を溶解するために一般的なものである。

#### 【0186】

##### (実施例8)

この実施例は、電子素子中における緩衝層としての新たな導電性ポリマー組成物の使用を例示する。導電性ポリマー組成物は、実施例7からのポリアニリン/VF2-PSEBVEであった。

#### 【0187】

ポリアニリン/ポリ(VF2/PSEBVE酸)を、次いで、素子性能についてテストした。ポリアニリン分散体を、6インチ×6インチガラスプレート上にスピンコートした。プレートは、100~150nmのITO厚さを有すると共に、16のバックライト基材から構成されていた。各基材は、発光用の3つの5mm×5mmピクセルおよび1つの2mm×2mmピクセルから構成されていた。緩衝層としてのスピンコートフィルムを、次いで、ホットプレート上で、空气中に130で5分間焼成した。焼成した緩衝層の厚さは、80nmであった。発光層について、緑色光発光フルオレンポリマーの1%(w/v)トルエン溶液を、緩衝層フィルムの頂部にスピンコートすると共に、続いて、ホットプレート上で、不活性雰囲気グローブボックス中に130で10分間焼成した。緑色発光層厚さは75nmであった。直後に、3nm厚のバリウム層および350~400nmアルミニウム層を緑色発光フィルム上に堆積して、陰極として供した。素子は、1,000cd/m<sup>2</sup>(nit)で14.3cd/Ampの効率、および5,000nitで600~650時間の動作耐用年数を有していた。

#### 【0188】

##### (比較例B)

この比較例は、本願特許出願人(米国デラウェア州ウィルミントン(Wilmington, Delaware, USA))製の市販のナフィオン(Nafion)(登録商標)であるDE1020の存在下でのアニリンモノマーの重合を例示する。このナフィオン(Nafion)(登録商標)はまた、高接触角表面を有するフィルムを形成する。

#### 【0189】

455.83gのDI水および440.86gの99.7% n - プロパノールを、2Lガラス反応器容器中に、室温で直接的に凝集させた。次いで、0.942mL(11.49mmol)の37重量% HClおよび6.29mL(68.96mmol)のアニリン(蒸留)を、反応器にピペットを介して添加した。混合物を、350RPMに設定したU状攪拌ロッドでオーバーヘッド攪拌した。7分間の後、479.37g(57.46mmol)の、0.3μmプロファイルフィルタを通過させた水-分散ナフィオン(Nafion)(登録商標)(DE-1020、11.4%固形分、951.0EW)を、ガラス

漏斗を介して徐々に添加した。混合物を、さらなる17分間均質化させた。100gのDI水中に溶解させた16.39g(71.83mmol)の過硫酸アンモニウム(99.99+)を、8.34ml/hrで反応体にシリンジ注入ポンプを介して滴下して添加した。5分間の後、溶液は明るい青緑色に変化した。溶液は、きわめて濃い緑に変色する前に濃い青になった。APS添加の完了後、混合物を、35gのアンバーリスト(Amberlyst)-15(ペンシルバニア州フィラデルフィアのロームアンドハース(Rohm and Haas Co., Philadelphia, PA))カチオン交換樹脂(32% n-プロパノール/DI水混合物で多数回すすぐと共に窒素下に乾燥させた)の添加前にさらなる1時間攪拌すると共に、攪拌を、150RPMで一晩行った。次の朝に、混合物をスチールメッシュを通してろ過すると共に、アンバージェット(Amberjet)4400(OH)(ペンシルバニア州フィラデルフィアのロームアンドハース(Rohm and Haas Co., Philadelphia, PA))アニオン交換樹脂(32% n-プロパノール(DI水中の)混合物で多数回すすぐと共に、窒素下に乾燥させた)と共に、pHが1.35から5.8まで変化するまで攪拌した。樹脂を、再度ろ過し、および濾液は安定な分散体であった。分散体の固体%は約4%(w/w)である。

#### 【0190】

分散体をまた、接触角の計測のために、薄膜にスピンコートした。計測は実施例3に記載されている。これは57度であると測定された。この接触角はきわめて高く、そのフィルム表面は、p-キシレン、トルエンなどの有機溶剤でぬらすことが困難であることを示している。

#### 【0191】

##### (実施例9)

この実施例は、実施例10に例示した新たな導電性ポリマー組成物の調製において用いられる有機溶剤でぬらすことができるスルホン酸ポリマーの調製を例示する。ポリマーは、テトラフルオロエチレン(TFE)および3,3,4-トリフルオロ-4-(パーフルオロスルホニルエトキシ)-トリシクロ[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]-ノン-7-エン(NBD-PSEVE)のコポリマーであり、これは、続いて、スルホン酸形態に転化される。得られたポリマーは、「TFE/NBD-PSEVE」として略記される。

#### 【0192】

(a) 3,3,4-トリフルオロ-4-(パーフルオロスルホニルエトキシ)-トリシクロ[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]-ノン-7-エン(NBD-PSEVE)の合成:

1000mL Hastelloy C276 反応容器を、2,5-ノルボルナジエン(98%、アルドリッチ(Aldrich)、100g)、およびヒドロキノン(0.5g)の混合物で充填した。容器を-6 に冷却し、-20PSIGに真空引きすると共に、窒素でパージした。圧力を再度-20PSIGに低下させると共に、2-(1,2,2-トリフルオロビニルオキシ)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホニルフッ化物(305g)を添加した。容器をかき混ぜると共に、190 に加熱したが、この時点で内部圧力は126PSIGであった。反応温度を、6時間190 で維持した。圧力は47PSIGに低下し、この時点で容器を通気させると共に、25 に冷却した。

#### 【0193】

粗モノマーを、スピニングバンドカラム(40Torr、2100RPMでBP=110~120)を用いて蒸留して、異性体の混合物から構成される361gの無色液体を得た。化学的構造を、GCMSおよび<sup>19</sup>Fおよび<sup>1</sup>H NMRの両方によって確認した。MS:m/e 372(M<sup>+</sup>)、353(ベース、M<sup>+</sup>-F)、289(M<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>F)、173(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>F<sub>3</sub><sup>+</sup>)。

#### 【0194】

(b) TFEおよびNBD-PSEVEフッ化スルホニルコポリマーの合成:

400mL 圧力容器内を窒素置換すると共に、および74.4g(0.20mol)の

NBD - PSEVE、50 mL のソルカン (Sol k a n e) 365 m f c ( 1 , 1 , 1 , 3 , 3 - ペンタフルオロブタン) および 0.80 g のパドックス (P e r k a d o x) (登録商標) 16 N を充填した。容器を閉め、ドライアイス中に冷却し、真空引きすると共に、30 g ( 0.30 m o l ) の T F E を充填した。容器の内容物を 50 に加熱すると共に、内部圧力が 194 p s i から 164 p s i に低下するに伴って、18 時間かき混ぜた。容器を室温に冷却すると共に、1 気圧にベントさせた。容器の内容物を、過剰なヘキサンに徐々に添加した。固体をろ過し、ヘキサンで洗浄すると共に、真空オープン中に約 80 で乾燥させた。32.3 g の白色のコポリマーを単離した。そのフッ素 NMR スペクトルは、+ 44.7 ( 1 F、S O<sub>2</sub> F )、- 74 ~ - 87 ( 2 F、O C F<sub>2</sub> )、- 95 ~ - 125 ( C F<sub>2</sub>、NBD - PSEVE からの 4 F および T F E からの 4 F )、- 132.1 ( 1 F、C F ) でピークを示した。NMR の積分から、ポリマー組成物は、48 % T F E および 52 % NBD - PSEVE であると算出された。GPC 分析: M n = 9500、M w = 17300、M w / M n = 1.82。DSC: 207 の T g。分析実値: C, 33.83; H, 1.84; F, 45.57。

#### 【0195】

(b) 酸コポリマーへの転化のための T F E / NBD - PSEVE フッ化スルホニルコポリマーの加水分解: )

22.53 g ( 48.5 ミリモル - S O<sub>2</sub> F ) T F E / NBD - PSEVE を、100 mL 蒸留フラスコ中に入れた。このフラスコは、磁気攪拌機、コンデンサおよび窒素インレットアダプターを備えていた。フラスコに、350 mL メタノール / 水混合物 ( 1 : 1 v / v ) および 19.24 g ( 200 ミリモル ) 炭酸アンモニウムを添加した。次いで、フラスコを、75 に加熱した油浴中に、24 時間浸漬した。<sup>19</sup>F - NMR は、約 40 の欠如を表し、フッ化スルホニルが検出限界未満に加水分解されたことを示していた。

#### 【0196】

全含有量 (約 376 g) の加水分解混合物を、さらに処理して酸に転化させた。30 g プロトン交換樹脂を、混合物に添加すると共に、1 時間攪拌下に放置した。樹脂をろ過すると共に、新たな 30 g 酸性樹脂を添加し、15 時間攪拌下に放置すると共に、再度、ろ過した。濾液を、新たな 20 g 酸性樹脂で半時間で処理すると共に、再度、濾液を新たな 30 g 酸性樹脂で半時間処理した。最終濾液を、次いで、丸底フラスコに入れ、これを 60 に加熱した油浴中に浸漬した。含有量の 3 分の 2 を一旦蒸発させて除去したら、含有量が乾燥するまで油浴加熱を切った。黄色っぽい乾燥した固体は、18.5 g あった。

#### 【0197】

数片の固体を水中に溶解したところ、それは酸性になった。数滴の溶液を顕微鏡スライド上にキャストした。滑らかな連続フィルムが形成された。フィルム表面は、発光材料用の一般的な溶剤の 1 つである p - キシレンで容易にぬらすことができる。

#### 【0198】

(実施例 10)

この実施例は、前駆体モノマーの、有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーの存在下での酸化的重合による導電性ポリマー組成物の調製を例示する。前駆体モノマーは 3,4 - エチレンジオキシチオフエンであった。有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーは、実施例 9 からの T F E / NBD - PSEVE 酸であった。

#### 【0199】

132 g 脱イオン水を、実施例 9 で形成した 1.302 g T F E / NBD - PSEVE ( 2.814 ミリモル、ポリ - 酸モノマー ) 酸固体を有する 500 mL エルレンマイヤー ( E r l e n m e y e r ) フラスコに注いだ。ポリマー固体は、水を添加した直後にきわめて急速に溶解した。この溶液に、0.0208 g 37 % ( w / w ) H C l 溶液を添加した。硫酸第二鉄のストック溶液を、先ず、0.0798 g 硫酸第二鉄水和物 ( 97 %、米国ミズーリ州セントルイスのシグマアルドリッチ ( S i g m a - A l d r i c h C o r p . , S t . L o u i s , M O , U S A ) ) を 12.4098 g の総重量となるよう脱

10

20

30

40

50

イオン水中に溶解させることにより形成した。1.9806 g (0.0246ミリモル)の硫酸第二鉄溶液を酸溶液に添加した。過硫酸ナトリウムのストック溶液を、0.30 g 過硫酸ナトリウム(フルカ(Fluka)、米国ミズーリ州セントルイスのシグマアルドリッチ(Sigma-Aldrich Corp., St. Louis, MO, USA))を、脱イオン水に、2.3079 gの総重量となるよう溶解することにより形成した。2.2953 g (1.253ミリモル)の過硫酸ナトリウム溶液を、酸溶液フラスコに添加した。混合物を、次いで、反応容器内に30分間攪拌した。0.1417 g (0.997ミリモル)のベイトロン(Baytron)-M(マサチューセッツ州のH.C.スタルク(H.C. Starck, Massachusetts))製の3,4-エチレンジオキシチオフェンについての商品名)を、攪拌しながら反応混合物に添加した。重合を約23で攪拌しながら進行させた。重合液体は20分間未満に青に変色し、次いで1時間で濃い青に変色した。これを、プラスチックボトルに15時間で移した。6 g アンバーリスト(Amberlyst)15 酸交換樹脂および6 g レバチット(Lewatit)MP 62 WS ベース樹脂を、ボトルに添加して、重合を急冷すると共に、不純物を除去した。25時間の後、樹脂をろ過した。液体は、正に荷電された主鎖がNBD/TFE-PS EVE 高分子アニオンによって電荷平衡化されている約1.1%導電性ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)を含有している。導電性ポリマーの水性分散体は、滑らかな、連続フィルムを形成した。130で空气中で5分間焼成した乾燥フィルムの導電性は、 $7.7 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であると計測された。フィルム表面は、p-キシレンまたはトルエンの一方で容易にぬらすことができる。

#### 【0200】

(実施例11)

この実施例は、良好なぬれ性を有する表面を備えるフィルムを生成するポリ(パーフルオロブタンスルホンイミド)の調製を例示する。

#### 【0201】

窒素-パージしたグローブボックス中において、攪拌棒、還流凝縮器およびセブタムを備えた乾燥した50 mL 丸底フラスコ(RBF)に、パーフルオロブタン-1,4-ジスルホニルジフロリド(3.662 g、10 mmol)、無水アセトニトリル(15 mL)、パーフルオロブタン-1,4-ジスルホンアミド(3.602 g、10 mmol)、および無水トリエチルアミン(5.6 mL、40 mmol)を充填した。溶液を、窒素下で一晩還流に加熱した。溶液を500 mL RBFに移すと共に、水酸化ナトリウム(1.65 g、41 mmol)、塩化カルシウム(1.11 g、10 mmol)、および200 mL 脱イオン水で処理した。溶液をロータリーエバポレータで減圧下に蒸発させると共に、残渣を真空下に乾燥させた。<sup>1</sup>H NMR(DMSO)は、トリエチルアミンが存在しないことを示した。残渣を200 mL 脱イオン水中に溶解し、脱色炭で処理すると共に、還流で加熱した。冷却した混合物をろ過助剤で処理すると共に、ガラスマイクロファイバー前置フィルタおよび5.0 μm PTFEメンブランフィルタを備えるステンレス鋼フィルタ漏斗を用いて、窒素圧力を適用しながらろ過した。フィルタを追加の脱イオン水で洗浄して、溶液を400 mLに希釈した。清透な溶液を、メタノールで続いて水で洗浄すると共に、250 mL 1N塩酸で続いて脱イオン水で溶出することにより調整した200 gのダウエックス(Dowex)(登録商標)50WX8-100イオン交換樹脂(強酸性、8%架橋、50~100メッシュ)を含有するイオン交換カラムを通して、徐々に溶出した。酸性水性分画を追加の脱イオン水でカラムを溶出することにより回収し、減圧下にロータリーエバポレータで蒸発させ、および残渣を真空下に乾燥させて6.03 gで87.9%収率を得た。<sup>19</sup>F NMR(CD<sub>3</sub>CN): -120.95(m, -CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-)、-113.78(m, 2-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-)。スルホンアミド(-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>)およびスルホン酸(-CF<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H)終端基についての積分は、それぞれ、-114.33および-115.45でピークを成し、27の重合度を示し、これは9,430の数平均分子量に変換される。

#### 【0202】

ポリ(パーフルオロブタンスルホンイミド)は水にきわめて可溶性である。ポリマーの水中での小さい液滴を、顕微鏡スライド上にキャストすると共に、約90で真空オープンにおいて乾燥させた。フィルムは、p-キシレンまたはトルエンできわめて容易にぬらされた。この有機溶剤は、発光材料についての一般的な有機溶剤である。

【0203】

(実施例12)

この実施例は、前駆体モノマーの、有機溶剤でぬらすことができるフッ素化高分子スルホンイミドの存在下での酸化的重合による導電性ポリマー組成物の調製を例示する。

【0204】

実施例3の手順が繰り返されるが、実施例9からのポリ(パーフルオロブタンスルホンイミド)とE-PS EVE酸とを置き換える。得られた導電性ポリマー組成物の水性分散体は、導電性であると共に有機溶剤によってぬらすことができるフィルムを形成するであろう。

【0205】

一般的な記載における上述の行為または例のすべてが必要とされるわけではなく、特定の行為の一部は必要とされない場合があり、および1つまたは複数のさらなる行為が、記載のものに追加して実施され得ることに注意すべきである。さらに、行為が列挙された順番は、必ずしもそれらが好ましい順番であるとは限らない。

【0206】

以上の明細書において、特定の実施形態を参照して概念を記載してきた。しかしながら、技術分野における当業者は、以下の特許請求の範囲に規定されている本発明の範囲から逸脱することなく種々の改良および変更をすることができることは理解している。従って、明細書および図は、制限的な意味であるよりも例示的であるとみなされるべきであり、およびすべてのこのような改良は、発明の範囲内に包含されることが意図されている。

【0207】

有益性、他の利益、および問題に対する解答が、特定の実施形態に関して上に記載されてきた。しかしながら、いずれかの有益性、利点、または回答を生じさせ得る、またはより明確となり得る有益性、利益、問題に対する回答、およびいずれかの特性は、いずれかのまたはすべての特許請求の範囲の重要な、必須な、または基本的な特性として解釈されるべきではない。

【0208】

明確さのために、個別の実施形態コンテキスト中に、以上および以下に記載した本発明の一定の特色はまた、単一の実施形態中に組み合わせて提供され得ることは認識されるべきである。反対に、簡潔さのために、単一の実施形態のコンテキスト中に記載された本発明の種々の特色はまた、個別にまたはいずれかのサブコンビネーションで提供され得る。さらに、範囲で規定された値に対する言及は、その範囲内の各およびすべての値を含む。本発明は以下の実施の態様を含むものである。

1. 少なくとも1種の導電性ポリマーと、

少なくとも1種の有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーとを含むことを特徴とするポリマー組成物。

2. 導電性ポリマーが、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、高分子縮合多環式ヘテロ芳香族、これらのコポリマー、およびこれらの組み合わせから選択されることを特徴とする前記1.に記載の組成物。

3. ポリチオフェンが式I

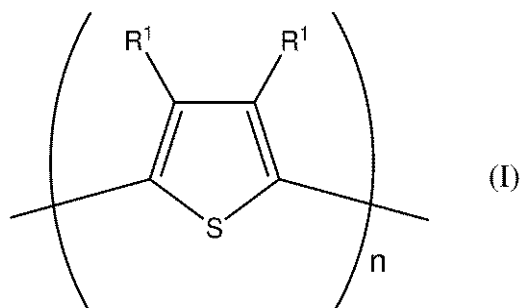
10

20

30

40

## 【化 19】



10

(式中、

$R^1$ は、独立に、各存在で同一または異なるよう選択されると共に、水素、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキルチオ、アリールオキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリール、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコシカルボニル、アリールスルホニル、アクリル酸、リン酸、ホスホン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、エポキシ、シラン、シロキサン、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、アミドスルホネート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択され；または両方の  $R^1$  基は一緒になって、任意選択的に 1 つまたは複数の二価の窒素、硫黄または酸素原子を含んでもよい 3、4、5、6 または 7 員芳香族または脂環式環を完成させるアルキレンまたはアルケニレン鎖を形成してもよく、および

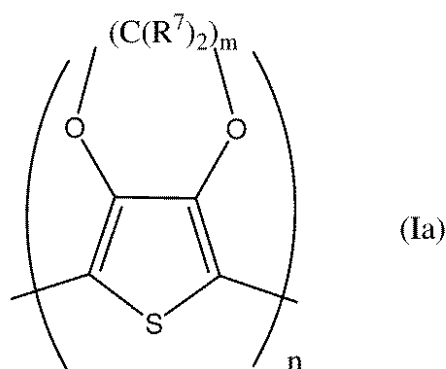
20

$n$  は少なくとも約 4 である )

を有することを特徴とする前記 2 . に記載の組成物。

## 4 . ポリチオフェンが式 I ( a )

## 【化 20】



30

(式中、

$R^7$ は、各存在で同一または異なると共に、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アルケニル、ヘテロアルケニル、アルコール、アミドスルホネート、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択され、ただし、少なくとも 1 つの  $R^7$  は水素ではなく、 $m$  は 2 または 3 であり、および

40

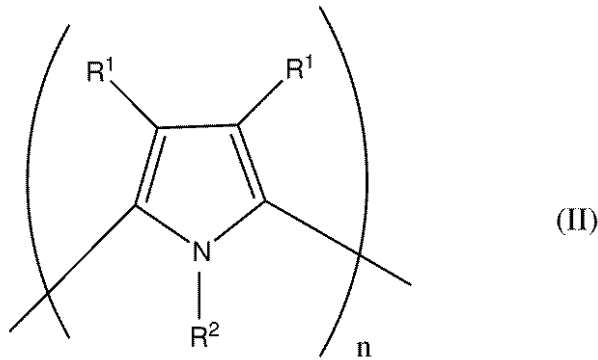
$n$  は少なくとも約 4 である )

を有することを特徴とする前記 2 . に記載の組成物。

## 5 . ポリピロールが式 I I



【化 2 1】



10

(式 I I 中、

n は少なくとも約 4 であり；

R<sup>1</sup> は、独立に、各存在で同一または異なるよう選択されると共に、水素、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキルチオ、アリールオキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリール、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、アクリル酸、リン酸、ホスホン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、エポキシ、シラン、シロキサン、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、アミドスルホネート、エーテルカルボキシレート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択され；または両方の R<sup>1</sup> 基は一緒になって、任意選択的に 1 つまたは複数の二価の窒素、硫黄または酸素原子を含んでもよい 3、4、5、6 または 7 員芳香族または脂環式環を完成させるアルキレンまたはアルケニレン鎖を形成してもよく；および

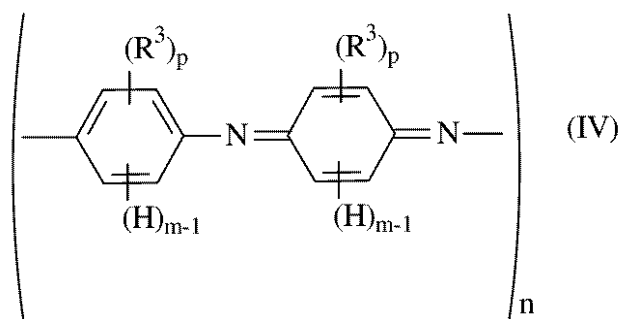
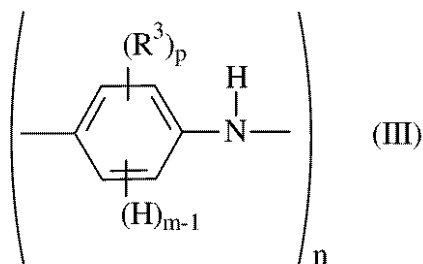
20

R<sup>2</sup> は、独立に、各存在で同一または異なるよう選択されると共に、水素、アルキル、アルケニル、アリール、アルカノイル、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アミノ、エポキシ、シラン、シロキサン、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択される )

30

を有することを特徴とする前記 2 . に記載の組成物。6 . ポリアニリンが、式 I I I、式 I V、およびこれらの組み合わせ

## 【化 2 2】



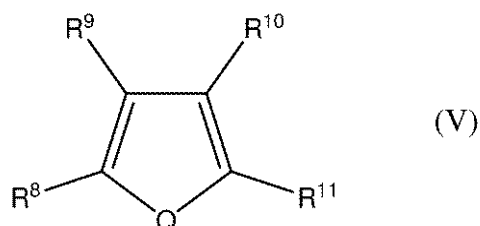
( 式中、

n は少なくとも約 4 であり；p は 0 ~ 4 の整数であり；m は 1 ~ 5 の整数であり、ただし、 $p + m = 5$  であり；および

$R^3$  は、独立に、各存在で同一または異なるよう選択されると共に、アルキル、アルケニル、アルコキシ、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルカノイル、アルキルチオ、アリールオキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリール、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、カルボン酸、ハロゲン、シアノ、または 1 つまたは複数のスルホン酸、カルボン酸、ハロ、ニトロ、シアノまたはエポキシ部分で置換されたアルキルから選択され；またはいずれか 2 つの  $R^3$  基は一緒になって、任意選択的に 1 つまたは複数の二価の窒素、硫黄または酸素原子を含んでもよい 3、4、5、6 または 7 員芳香族または脂環式環を完成させるアルキレンまたはアルケニレン鎖を形成してもよい）

から選択される式を有することを特徴とする前記 2 . に記載の組成物。7 . 高分子縮合多環式ヘテロ芳香族が式 V

## 【化 2 3】



( 式中、

Q は S または NH であり；

$R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、および  $R^{11}$  は、独立に、各存在で同一または異なるよう選択されると共に、水素、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキルチオ、アリールオキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アミノ、アルキ

ルアミノ、ジアルキルアミノ、アリール、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、アクリル酸、リン酸、ホスホン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、エポキシ、シラン、シロキサン、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、アミドスルホネート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択され；および

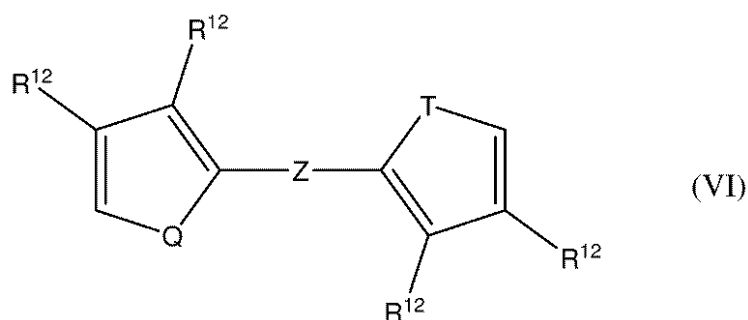
$R^8$  および  $R^9$ 、 $R^9$  および  $R^{10}$ 、ならびに  $R^{10}$  および  $R^{11}$  の少なくとも 1 つは一緒になって、任意選択的に 1 つまたは複数の二価の窒素、硫黄または酸素原子を含んでもよい 5 または 6 員芳香族環を完成させるアルケニレン鎖を形成する )

を有するモノマーから誘導されることを特徴とする前記 2 . に記載の組成物。

10

8 . 導電性ポリマーが式 V I

【化 2 4】



20

( 式中、

Q は S または  $NR^6$  であり；

T は、S、 $NR^6$ 、O、 $SiR^6_2$ 、Se、および  $PR^6$  から選択され；

Z は、アルケニレン、アリーレン、およびヘテロアリーレンから選択され；

$R^6$  は水素またはアルキルであり；

$R^{12}$  は、各存在で同一または異なると共に、水素、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキルチオ、アリールオキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリー

30

ル、アリールアルキル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリール、アルキ

ルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、アクリル酸、リン酸、ホスホン酸、ハロゲン、ニトロ、ニトリル、シアノ、ヒドロキシル、エポキシ、シラン、シロキ

40

サン、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、アミドスルホネート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択される )

を有する前駆体モノマーから誘導されることを特徴とする前記 1 . に記載の組成物。

9 . 導電性ポリマーが、ポリ ( 3 , 4 - エチレンジオキシチオフェン )、非置換ポリピロール、非置換ポリアニリン、ポリ ( チエノ ( 2 , 3 - b ) チオフェン )、ポリ ( チエノ ( 3 , 2 - b ) チオフェン )、およびポリ ( チエノ ( 3 , 4 - b ) チオフェン ) から選択されることを特徴とする前記 1 . に記載の組成物。

50

10 . 有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーが、カルボン酸基、スルホン酸基、スルホンイミド基、リン酸基、ホスホン酸基、およびこれらの組み合わせから選択される酸性基を含むことを特徴とする前記 1 . に記載の組成物。

11 . 有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーが、ポリオレフィン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリイミド、ポリアミド、ポリアラミド、ポリアクリルアミド、およびこれらのコポリマーから選択される主鎖を含むことを特徴とする前記 1 . に記載の組成物。

とを特徴とする前記 1 . に記載の組成物。

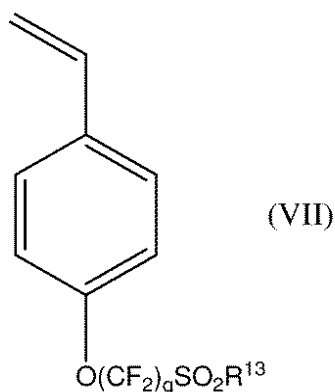
13 . 有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーが、フッ素化エーテルスルホネート基およびフッ素化エーテルスルホンイミド基から選択されるフッ素化オレフィン主鎖および側基を含むことを特徴とする前記 1 . に記載の組成物。

14 . 有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーが、  
1, 1 - ジフルオロエチレンおよび 2 - ( 2, 2 - ジフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) アリルオキシ ) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホン酸のコポリマー ;  
エチレンおよび 2 - ( 2 - ( 1, 2, 2 - トリフルオロビニルオキシ ) - 1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロポキシ ) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホン酸のコポリマー ; およびこれらの組み合わせから選択されることを特徴とする前記 1 . に記載の組成物。

10

15 . 有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーが、フッ素化および部分スルホン化アリーレンエーテルスルホンを含むことを特徴とする前記 1 . に記載の組成物。

16 . 有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーが式 V I I  
【化 2 5】



20

(式中、

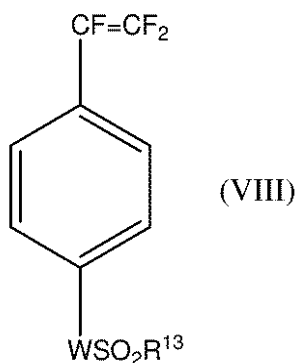
q は 1 ~ 5 の整数であり、

R<sup>13</sup> は OH または NH R<sup>14</sup> であり、 および

R<sup>14</sup> は、アルキル、フルオロアルキル、スルホニルアルキル、またはスルホニルフルオロアルキルである ) ;

および式 V I I I

【化 2 6】



40

(式中、

W は、( C F<sub>2</sub> )<sub>q</sub>、O ( C F<sub>2</sub> )<sub>q</sub>、S ( C F<sub>2</sub> )<sub>q</sub>、( C F<sub>2</sub> )<sub>q</sub> O ( C F<sub>2</sub> )<sub>r</sub> から選択され、

q および r は、独立に 1 ~ 5 の整数であり、

R<sup>13</sup> は OH または NH R<sup>14</sup> であり、 および

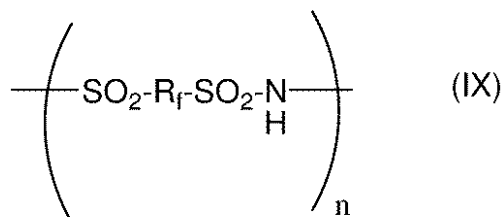
50

$R^{14}$ は、アルキル、フルオロアルキル、スルホニルアルキル、またはスルホニルフルオロアルキルである)

を有する少なくとも1種のモノマーから誘導されることを特徴とする前記1.に記載の組成物。

17. 有機溶剤でぬらすことのできるフッ素化酸ポリマーが式IX

【化27】



10

(式中、

$R_f$ は、フッ素化アルキレン、フッ素化ヘテロアルキレン、フッ素化アリーレン、およびフッ素化ヘテロアリーレンから選択され；および

$n$ は少なくとも20である)

を有する少なくとも1種のモノマーから誘導されることを特徴とする前記1.に記載の組成物。

18. 有機物でぬらすことのできるフッ素化酸ポリマーが式X

【化28】



20

(式中、

$R^{15}$ は、フッ素化アルキレン基またはフッ素化ヘテロアルキレン基であり；

$R^{16}$ は、フッ素化アルキルまたはフッ素化アリール基であり；および

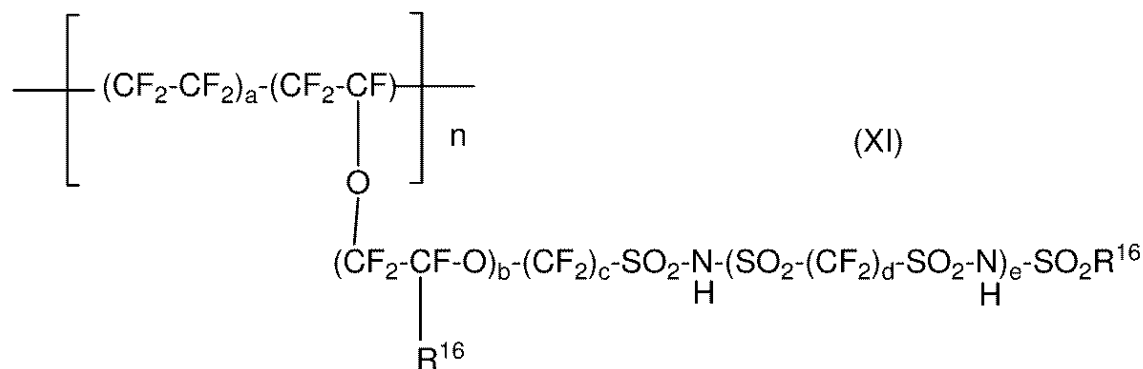
$p$ は、0または1～4の整数である)

を有する側鎖を含むフッ素化ポリマー主鎖を含むことを特徴とする前記1.に記載の組成物。

30

19. 有機溶剤でぬらすことのできるフッ素化酸ポリマーが式XI

【化29】



40

(式中、

$R^{16}$ は、フッ素化アルキルまたはフッ素化アリール基であり；

$a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ および $e$ は、それぞれ独立に0または1～3の整数であり；および

$n$ は少なくとも4である)

50

を有する少なくとも１種のモノマーから誘導されることを特徴とする前記１．に記載の組成物。

２０．有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーが、接触角４０°以下でフェニルヘキサンによってぬらすことができるフィルムを形成することを特徴とする前記１．に記載の組成物。

２１．接触角が３５°以下であることを特徴とする前記２０．に記載の組成物。

２２．少なくとも１種の導電性ポリマーと少なくとも１種の有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーとを含むポリマー組成物の水性分散体を形成する方法であって、前記方法は、水、少なくとも１種の前駆体モノマー、少なくとも１種の有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマー、および酸化剤を任意の順番で組み合わせることにより反応混合物を形成するステップを含み、ただし、前駆体モノマーおよび酸化剤のうちの少なくとも１つが添加されるとき、フッ素化スルホン酸ポリマーの少なくとも一部が存在することを特徴とする方法。

２３．反応混合物が、少なくとも１種の共分散液をさらに含むことを特徴とする前記２２．に記載の方法。

２４．共分散液が、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*t*-ブタノール、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、*N*-メチルピロリドン、およびこれらの混合物から選択される有機溶剤であることを特徴とする前記２８．に記載の方法。

２５．反応混合物が、共酸をさらに含むことを特徴とする前記２２．に記載の方法。

２６．水性分散体を少なくとも１種のイオン交換樹脂と接触させるステップをさらに含むことを特徴とする前記２２．に記載の方法。

２７．少なくとも１種の導電性ポリマーと少なくとも１種の有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーとを含むポリマー組成物の水性分散体であって、前記組成物が１．５～５のｐＨを有することを特徴とする水性分散体。

２８．ｐＨが３～４であることを特徴とする前記２７．に記載の分散体。

２９．少なくとも１種の導電性ポリマーと少なくとも１種の有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーとを含むポリマー組成物を含む少なくとも１つの緩衝層を含むことを特徴とする電子素子。

３０．導電性ポリマーが、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、高分子縮合多環式ヘテロ芳香族、これらのコポリマー、およびこれらの組み合わせから選択されることを特徴とする前記２９．に記載の素子。

３１．導電性ポリマーが、ポリ（３，４-エチレンジオキシチオフェン）、非置換ポリピロール、非置換ポリアニリン、ポリ（チエノ（２，３-*b*）チオフェン）、ポリ（チエノ（３，２-*b*）チオフェン）、およびポリ（チエノ（３，４-*b*）チオフェン）から選択されることを特徴とする前記２９．に記載の素子。

３２．有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーが、カルボン酸基、スルホン酸基、スルホンイミド基、リン酸基、ホスホン酸基、およびこれらの組み合わせから選択される酸性基を含むことを特徴とする前記２９．に記載の素子。

３３．有機溶剤でぬらすことができるフッ素化スルホン酸ポリマーが、ポリオレフィン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリイミド、ポリアミド、ポリアラミド、ポリアクリルアミド、およびこれらのコポリマーから選択される主鎖を含むことを特徴とする前記２９．に記載の素子。

３４．有機溶剤でぬらすことができるフッ素化スルホン酸ポリマーが、フッ素化オレフィン主鎖および側鎖フッ素化エーテルスルホネート基を含むことを特徴とする前記２９．に記載の素子。

３５．有機溶剤でぬらすことができるフッ素化スルホン酸ポリマーが、  
１，１-ジフルオロエチレンおよび２-（２，２-ジフルオロ-２-（トリフルオロメチル）アリロキシ）-１，１，２，２-テトラフルオロエタンスルホン酸のコポリマー；  
エチレンおよび２-（２-（１，２，２-トリフルオロビニロキシ）-１，１，２，３，３-ヘキサフルオロプロポキシ）-１，１，２，２-テトラフルオロエタンスルホ

10

20

30

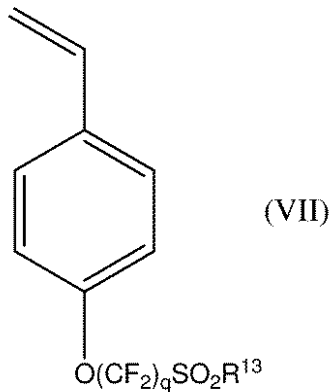
40

50

ン酸のコポリマー；およびこれらの組み合わせから選択されることを特徴とする前記 2 9 . に記載の素子。

3 6 . 有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーが、フッ素化および部分スルホン化アリーレンエーテルスルホンを含むことを特徴とする前記 2 9 . に記載の素子。

3 7 . 有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーが式 V I I  
【化 3 0】



10

(式中、

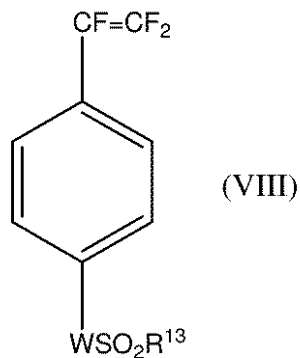
q は 1 ~ 5 の整数であり、

R<sup>13</sup> は OH または NH R<sup>14</sup> であり、および

R<sup>14</sup> は、アルキル、フルオロアルキル、スルホニルアルキル、またはスルホニルフルオロアルキルである)

および式 V I I I

【化 3 1】



30

(式中、

W は、(CF<sub>2</sub>)<sub>q</sub>、O(CF<sub>2</sub>)<sub>q</sub>、S(CF<sub>2</sub>)<sub>q</sub>、(CF<sub>2</sub>)<sub>q</sub>O(CF<sub>2</sub>)<sub>r</sub> から選択され、

q および r は、独立に 1 ~ 5 の整数であり、

R<sup>13</sup> は OH または NH R<sup>14</sup> であり、および

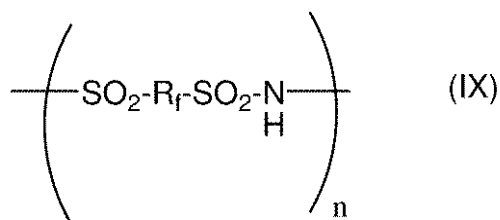
R<sup>14</sup> は、アルキル、フルオロアルキル、スルホニルアルキル、またはスルホニルフルオロアルキルである)

から選択される式を有する少なくとも 1 種のモノマーから誘導されることを特徴とする前記 2 9 . に記載の素子。

3 8 . 有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーが式 I X

40

## 【化 3 2】



(式中、

$\text{R}_f$  は、フッ素化アルキレン、フッ素化ヘテロアルキレン、フッ素化アリーレン、およびフッ素化ヘテロアリーレンから選択され；および

$n$  は少なくとも 4 である )

を有する少なくとも 1 種のモノマーから誘導されることを特徴とする前記 2 9。に記載の素子。

3 9 . 有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーが式 X

## 【化 3 3】



(式中、

$\text{R}^{15}$  は、フッ素化アルキレン基またはフッ素化ヘテロアルキレン基であり；

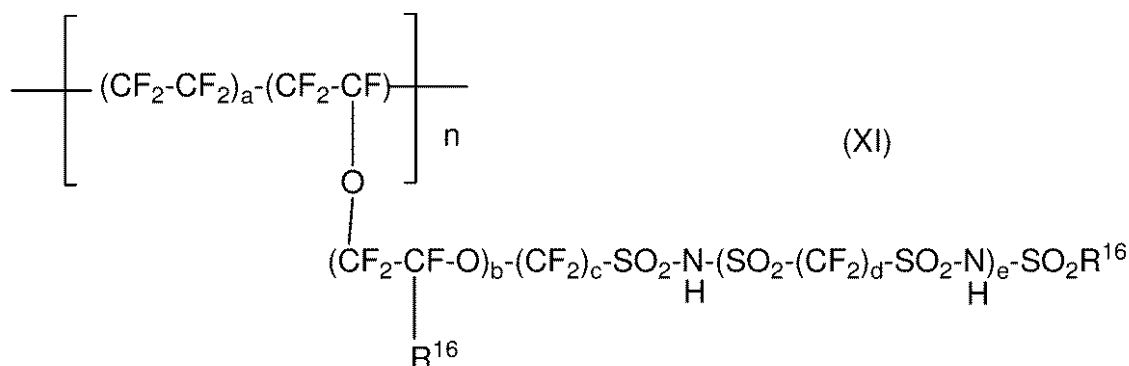
$\text{R}^{16}$  は、フッ素化アルキルまたはフッ素化アリール基であり；および

$p$  は、0 または 1 ~ 4 の整数である )

を有する側鎖を含むフッ素化ポリマー主鎖を含むことを特徴とする前記 2 9。に記載の素子。

4 0 . 有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーが式 X I

## 【化 3 4】



(式中、

$\text{R}^{16}$  は、フッ素化アルキルまたはフッ素化アリール基であり；

$a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  および  $e$  は、それぞれ独立に 0 または 1 ~ 3 の整数であり；および  $n$  は少なくとも 4 である )

を有する少なくとも 1 種のモノマーから誘導されることを特徴とする前記 2 9。に記載の素子。

【図面の簡単な説明】

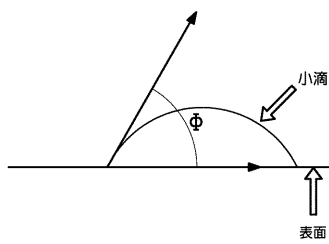
【 0 2 0 9 】



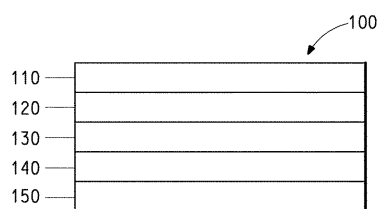
【図 1】接触角を図示する図である。

【図 2】有機電子素子の概略図である。

【図 1】



【図 2】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
 C 0 8 L 65/00 (2006.01) H 0 5 B 33/14 A  
 C 0 8 L 65/00

- (72)発明者 チェーシュン スー  
 アメリカ合衆国 1 9 8 0 8 デラウェア州 ウィルミントン マーメイド ブールバード 4 8  
 0 3
- (72)発明者 クリストファー ピー・ジャンク  
 アメリカ合衆国 1 9 8 0 6 デラウェア州 ウィルミントン ノース ハリソン ストリート  
 1 4 0 4
- (72)発明者 フランク ピー・アカート  
 アメリカ合衆国 9 3 4 2 7 カリフォルニア州 ブエルトン ウィロー レーン 5 4 5
- (72)発明者 マーク エフ・ティズリー  
 アメリカ合衆国 1 9 3 5 0 ペンシルベニア州 ランデンバーグ エデン ロード 1 1 8
- (72)発明者 アンドリュー エドワード フェイリング  
 アメリカ合衆国 1 9 8 0 7 デラウェア州 ウィルミントン バックリッジ ドライブ 7
- (72)発明者 シャルレ デュボワ ジュニア  
 アメリカ合衆国 1 9 8 0 8 デラウェア州 ウィルミントン ニコルビー ドライブ 2 4 0 0
- (72)発明者 ナタリー ダウド  
 アメリカ合衆国 9 3 1 1 1 カリフォルニア州 サンタバーバラ カミノ パロメラ 1 2 2 4
- (72)発明者 ヴィアチェスラフ エー・ペトロフ  
 アメリカ合衆国 1 9 7 0 7 デラウェア州 ホッケシン カッパ コート 2
- (72)発明者 ジェン・ユー ヤン  
 アメリカ合衆国 1 9 7 0 7 デラウェア州 ホッケシン トンプソン ドライブ 1 7 7

審査官 河野 隆一朗

- (56)参考文献 特開平01-138237(JP,A)  
 特開昭63-135453(JP,A)  
 特開2005-145987(JP,A)  
 特開2004-099678(JP,A)  
 特開2004-197095(JP,A)  
 特表2004-534892(JP,A)  
 特表2004-537612(JP,A)  
 特開昭64-065123(JP,A)  
 国際公開第2004/094501(WO,A1)  
 特表2002-505356(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8  
 C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4  
 C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )