



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0104079  
(43) 공개일자 2009년10월05일

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) Int. Cl.<br/><i>H01L 51/56</i> (2006.01) <i>H01L 51/54</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2009-7015819</p> <p>(22) 출원일자 2007년12월28일<br/>심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2009년07월28일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2007/026516</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2008/082665<br/>국제공개일자 2008년07월10일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>60/877,723 2006년12월29일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인<br/>이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니<br/>미합중국 테라웨이주 (우편번호 19898) 월밍톤시<br/>마켓 스트리트 1007</p> <p>(72) 발명자<br/>프라카쉬, 쉬바<br/>미국 93101 캘리포니아주 산타 바바라 마운틴 애<br/>비뉴 2107<br/>수, 체-시웅<br/>미국 19808 텔라웨어주 월밍톤 머메이드 블러바드<br/>4803</p> <p>(74) 대리인<br/>김영, 양영준, 양영환</p> |
|--|---|

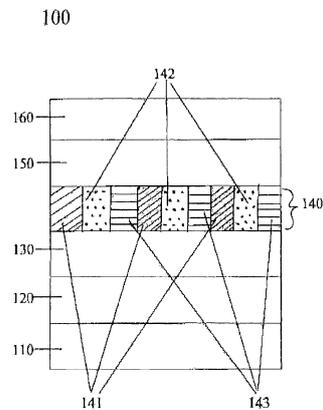
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 유기 발광 다이오드를 형성하는 방법 및 그 방법에 의해 제조된 소자

(57) 요약

제1, 제2 및 제3 하위 픽셀 영역을 갖는 발광 다이오드 소자를 형성하는 신규 방법이 제공된다. 본 방법에서는, 정공 주입 층이 애노드 층 위에 적용된다. 정공 주입 재료는 전도성 중합체와 플루오르화 산 중합체를 포함한다. 정공 수송 층이 정공 주입 층 위에 적용된다. 녹색 또는 적색인 제1 전계발광 재료가 제1 하위 픽셀 영역에 적용된다. 적색 또는 녹색인 제2 전계발광 재료가 제2 하위 픽셀 영역에 적용된다. 청색 전계발광 재료가 전체적으로 적용되고, 이어서 캐소드가 침착된다. 제2 전계발광 재료는 제1 전계발광 재료와 상이한 색을 발광한다.

대표도 - 도1



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

제1, 제2 및 제3 하위 픽셀 영역을 가진 다색 유기 발광 다이오드의 형성 방법으로서,  
 애노드 층 위에 적어도 하나의 전도성 중합체 및 플루오르화 산 중합체를 포함하는 정공 주입 층을 적용하는 단계와;  
 정공 주입 층 위에 정공 수송 재료 및 적어도 하나의 폴리렌을 포함하는 정공 수송 층을 적용하는 단계와;  
 제1 하위 픽셀(subpixel) 영역에 제1 전계발광 재료를 적용하는 단계와;  
 제2 하위 픽셀 영역에 제2 전계발광 재료를 적용하는 단계와;  
 청색 전계발광 재료를 전체적으로 적용하는 단계와;  
 캐소드를 적용하는 단계를 포함하며;  
 제1 및 제2 전계발광 재료는 녹색 전계발광 재료 및 적색 전계발광 재료로 이루어진 군으로부터 선택되고;  
 단, 제2 전계발광 재료는 제1 전계발광 재료와 상이한 색을 방출하는 다색 유기 발광 다이오드의 형성 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 정공 주입 층의 전도성 중합체는 폴리티오펜, 폴리셀레노펜, 폴리(텔루로펜), 폴리피롤, 폴리아닐린, 및 다환식 방향족으로 이루어진 군으로부터 선택되는 다색 유기 발광 다이오드의 형성 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 전도성 중합체는 티오펜, 셀레노펜, 텔루로펜, 피롤, 아닐린, 및 환형 방향족으로 이루어진 군으로부터 선택되는 전구체 단량체, 및 적어도 하나의 제2 단량체의 공중합체인 다색 유기 발광 다이오드의 형성 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 플루오르화 산 중합체는 콜로이드-형성 중합체 산인 다색 유기 발광 다이오드의 형성 방법.

**청구항 5**

제5항에 있어서, 중합체 산은 FSA 중합체인 다색 유기 발광 다이오드의 형성 방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 정공 수송 재료는 9,9-다이알킬플루오렌과 트라이페닐아민, 9,9-다이알킬플루오렌과 4,4'-비스(바이페닐아미노)바이페닐, 9,9-다이알킬플루오렌과 TPB, 및 9,9-다이알킬플루오렌과 NPB로 이루어진 군으로부터 선택되는 공중합체를 포함하는 적어도 하나의 중합체를 포함하는 다색 유기 발광 다이오드의 형성 방법.

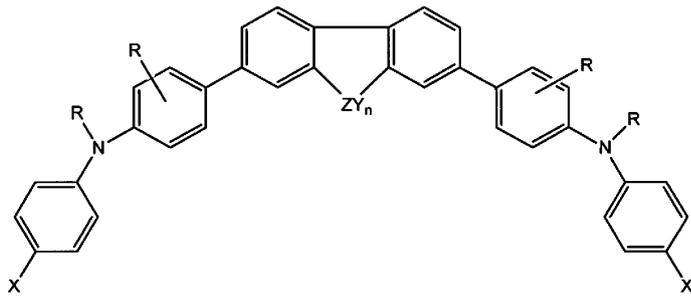
**청구항 7**

제6항에 있어서, 공중합체는 (비닐페닐)다이페닐아민, 9,9-다이스티릴플루오렌 및 9,9-다이(비닐벤질)플루오렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제3 공단량체를 추가로 포함하는 다색 유기 발광 다이오드의 형성 방법.

**청구항 8**

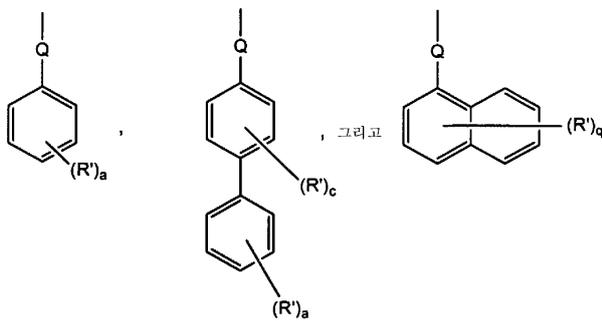
제1항에 있어서, 정공 수송 재료는 하기 화학식 XVI 내지 화학식 XXII를 가진 단량체로부터 제조된 중합체 또는 공중합체를 포함하는 다색 유기 발광 다이오드의 형성 방법:

[화학식 XVI]



(여기서,

R 및 Y는 H, D, 알킬, 플루오로알킬, 아릴, 플루오로아릴, 알콕시, 아릴옥시, NR<sup>m</sup>, R',



로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며,

R'는 가교결합성 기이고;

R<sup>m</sup>는 H, 알킬, 플루오로알킬, 아릴, 플루오로아릴, 및 R'로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며;

X는 각각 나타날 때 동일하거나 상이하고 이탈기이며;

Z는 C, N, 또는 Si이고;

Q는 (ZR<sup>n</sup>)<sub>b</sub>이며;

a는 0 내지 5의 정수이고;

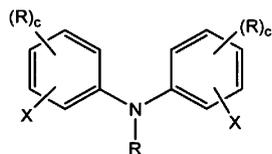
b는 0 내지 20의 정수이며;

c는 0 내지 4의 정수이고;

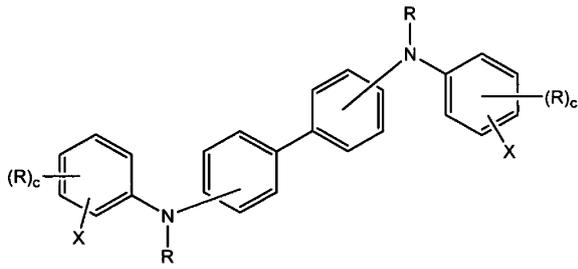
q는 0 내지 7의 정수이며;

n은 1 내지 2의 정수임);

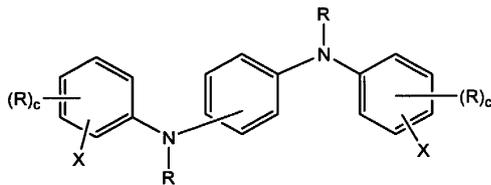
[화학식 XVII]



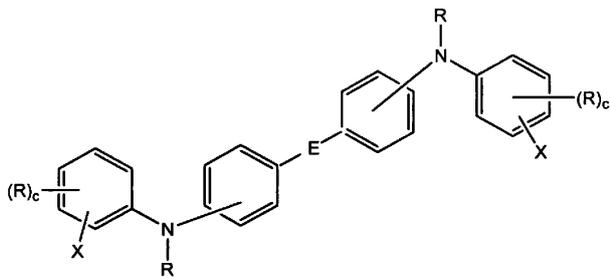
[화학식 XVIII]



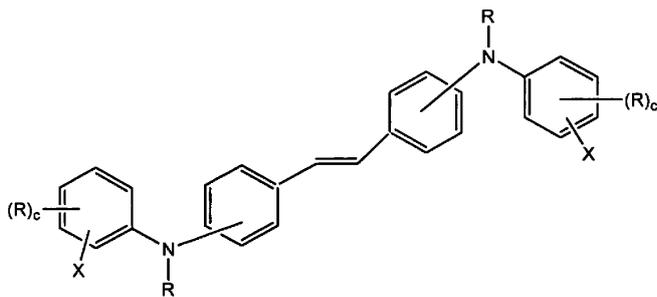
[화학식 XIX]



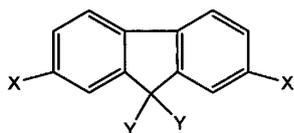
[화학식 XX]



[화학식 XXI]

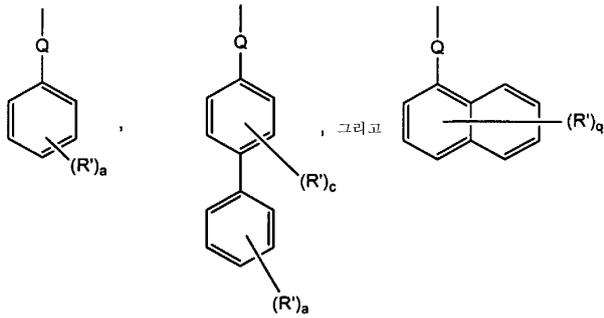


[화학식 XXII]



(여기서,

R 및 Y는 H, D, 알킬, 플루오로알킬, 아릴, 플루오로아릴, 알콕시, 아릴옥시, NR<sup>2</sup>, R',



로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며,

R'는 가교결합성 기이고;

R<sup>2</sup>는 H, 알킬, 플루오로알킬, 아릴, 플루오로아릴, 및 R'로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며;

Q는 (ZR<sup>n</sup>)<sub>b</sub>이며;

X는 각각 나타날 때 동일하거나 상이할 수 있고 이탈기이며;

Z는 C, N, 또는 Si이고;

E는 (ZR<sup>n</sup>)<sub>b</sub>, O, S, Se, 또는 Te이며;

a는 0 내지 5의 정수이고;

b는 0 내지 20의 정수이며;

c는 0 내지 4의 정수이고;

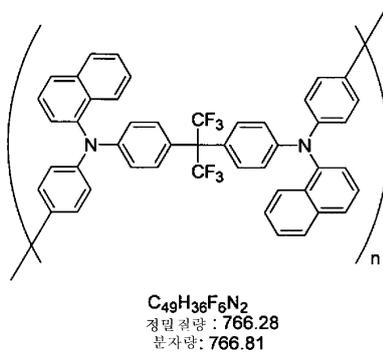
q는 0 내지 7의 정수이며;

n은 1 내지 2의 정수임).

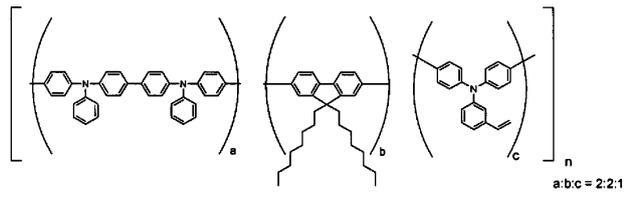
**청구항 9**

제1항에 있어서, 정공 수송 재료가 하기 P1 내지 P11로 이루어진 군으로부터 선택되는 중합체를 포함하는 다색 유기 발광 다이오드의 형성 방법:

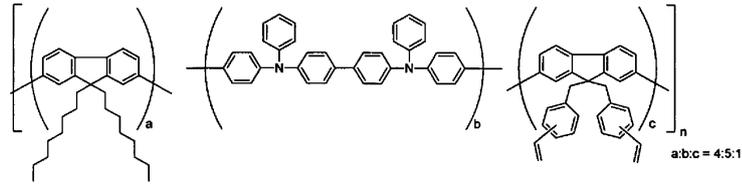
P1:



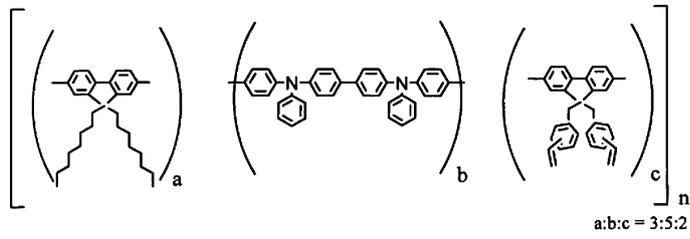
P2:



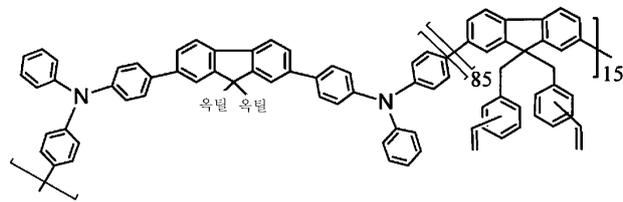
P3:



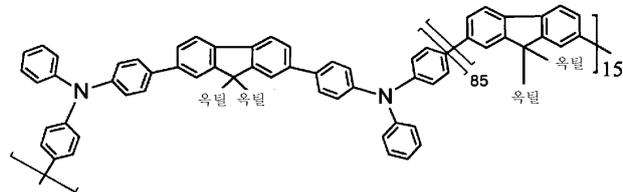
P4:



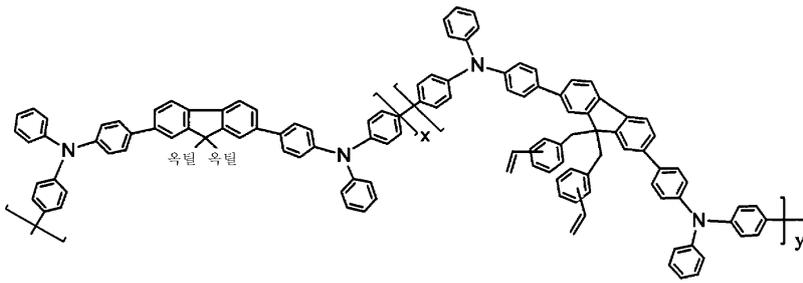
P5:



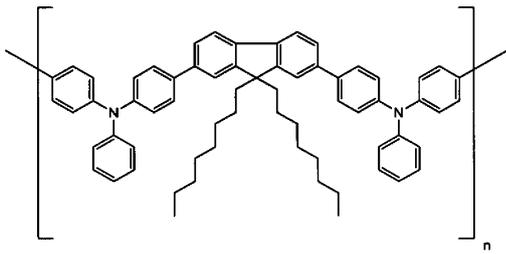
P6:



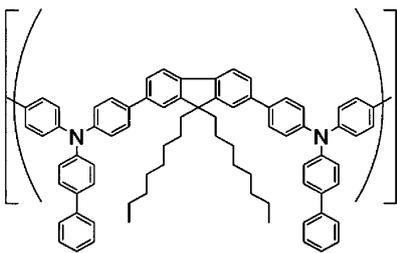
P7



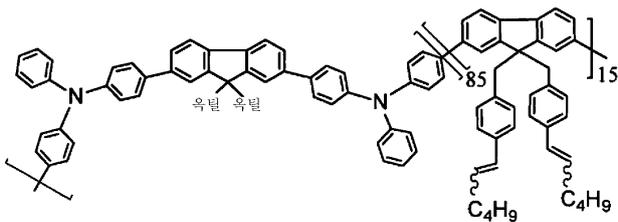
P8



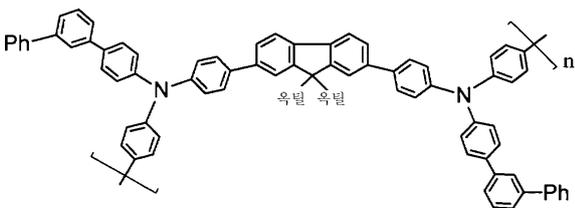
P9



P10



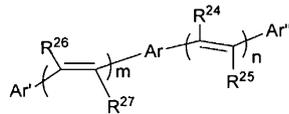
P11



청구항 10

제1항에 있어서, 정공 수송 재료는 하기 화학식 XXIII의 화합물을 포함하는 다색 유기 발광 다이오드의 형성 방법:

[화학식 XXIII]



(여기서,

Ar은 아릴렌기이며;

Ar' 및 Ar''는 아릴기로부터 독립적으로 선택되고;

R<sup>24</sup> 내지 R<sup>27</sup>은 수소, 알킬, 아릴, 할로젠, 하이드록실, 아릴옥시, 알콕시, 알켄일, 알키닐, 아미노, 알킬티오, 포스피노, 실릴, -COR, -COOR, -PO<sub>3</sub>R<sub>2</sub>, -OPO<sub>3</sub>R<sub>2</sub>, 및 CN으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며;

R은 수소, 알킬, 아릴, 알켄일, 알키닐, 및 아미노로 이루어진 군으로부터 선택되고;

m과 n은 각각 독립적으로 0 내지 5의 값을 갖는 정수이며, m + n ≠ 0임).

#### 청구항 11

제1항에 있어서, 적어도 하나의 풀러렌을 정공 수송 재료 위에 층으로서 침착시키는 다색 유기 발광 다이오드의 형성 방법.

#### 청구항 12

제1항에 있어서, 제1 전계발광 재료가 G1 및 G2로 이루어진 군으로부터 선택되는 재료를 포함하는 다색 유기 발광 다이오드의 형성 방법.

#### 청구항 13

제1항에 있어서, 제2 전계발광 재료가 R1 내지 R6으로 이루어진 군으로부터 선택되는 재료를 포함하는 다색 유기 발광 다이오드의 형성 방법.

#### 청구항 14

제1항에 있어서, 제3 전계발광 재료가 B1 내지 B3으로 이루어진 군으로부터 선택되는 재료를 포함하는 다색 유기 발광 다이오드의 형성 방법.

#### 청구항 15

제1항에 있어서, 제1 전계발광 재료는 제1 액체 조성물로부터의 액체 침착에 의해 적용되며, 제2 전계발광 재료는 제2 액체 조성물로부터의 액체 침착에 의해 적용되고, 청색 전계발광 재료는 증착에 의해 적용되는 다색 유기 발광 다이오드의 형성 방법.

#### 청구항 16

제1항에 있어서, 액체 격납 구조(containment structure) 또는 बैं크 구조(bank structure)를 적용하는 것을 추가로 포함하는 다색 유기 발광 다이오드의 형성 방법.

#### 청구항 17

제1, 제2 및 제3 하위 픽셀(subpixel) 영역을 가지며,

애노드;

적어도 하나의 전도성 중합체와 플루오르화 산 중합체를 포함하는 정공 주입 층;

정공 수송 재료와 적어도 하나의 풀러렌을 포함하는 정공 수송 층;

제1 하위 픽셀 영역 내의 제1 전계발광 층;

제2 하위 픽셀 영역 내의 제2 전계발광 층;

전체적인 청색 전계발광 층; 및

캐소드를 포함하고,

제1 및 제2 전계발광은 상이하며 각각은 녹색 전계발광 재료 및 적색 전계발광 재료로 이루어진 균으로부터 선택되는 재료를 포함하는 다색 유기 발광 다이오드 소자.

#### 청구항 18

제17항에 있어서, 정공 수송 재료는 가교결합된 중합체인 다색 유기 발광 다이오드 소자.

#### 청구항 19

제18항에 있어서, 풀러렌은 C60, C60-PCBM, C70, C70-PCBM, C84, C84-PCBM, 및 그 조합으로 이루어진 균으로부터 선택되는 다색 유기 발광 다이오드 소자.

#### 청구항 20

제17항에 있어서, 풀러렌은 정공 수송 재료 위의 층을 구성하는 다색 유기 발광 다이오드 소자.

#### 청구항 21

정공 수송 재료와 적어도 하나의 풀러렌을 포함하는 정공 수송 층.

#### 청구항 22

제21항에 있어서, 정공 수송 재료는

9,9-다이알킬플루오렌과 트라이페닐아민, 9,9-다이알킬플루오렌과 4,4'-비스(바이페닐아미노)바이페닐, 9,9-다이알킬플루오렌과 TPB, 및 9,9-다이알킬플루오렌과 NPB로 이루어진 균으로부터 선택되는 공중합체를 포함하는 적어도 하나의 중합체, 또는

각각이 (비닐페닐)다이페닐아민, 9,9-다이스티릴플루오렌 및 9,9-다이(비닐벤질)플루오렌으로 이루어진 균으로부터 선택되는 제3 공단량체를 포함하는, 9,9-다이알킬플루오렌과 트라이페닐아민, 9,9-다이알킬플루오렌과 4,4'-비스(바이페닐아미노)바이페닐, 9,9-다이알킬플루오렌과 TPB, 및 9,9-다이알킬플루오렌과 NPB로 이루어진 균으로부터 선택되는 공중합체를 포함하는 적어도 하나의 중합체를 포함하는 정공 수송 층.

#### 청구항 23

제22항에 있어서, 풀러렌은 C60, C60-PCBM, C70, C70-PCBM, C84, C84-PCBM, 및 그 조합으로 이루어진 균으로부터 선택되는 정공 수송 층.

#### 청구항 24

제21항에 있어서, 풀러렌은 정공 수송 재료 위의 층을 구성하는 정공 수송 층.

### 명세서

#### <1> 관련 출원 자료

<2> 본 출원은 전체적으로 참고로 포함되는 2006년 12월 29일자 미국 가특허 출원 제60/877,723호로부터 우선권을 35 U.S.C. § 119(e) 하에 주장한다.

### 기술분야

<3> 본 출원은 일반적으로 유기 발광 다이오드를 형성하는 방법에 관한 것이다.

### 배경기술

<4> 유기 전자 소자에 대해 최근 관심이 증가하고 있다. 유기 전자 소자의 예에는 유기 발광 다이오드 ("OLED")가 포함된다. 풀컬러(full color) OLED의 생산에 있어서의 현재의 연구는 컬러 픽셀을 생산하기 위한 비용 효율적

이고 처리량이 높은 방법의 개발에 관한 것이다. 단색 디스플레이의 제조의 경우, 스핀-코팅 방법이 널리 채택되어 왔다. 그러나, 풀컬러 디스플레이의 제조는 단색 디스플레이의 제조에 사용되는 절차에 대한 어떤 수정을 필요로 한다. 예를 들어, 풀컬러 이미지를 가진 디스플레이를 제조하기 위하여, 각 디스플레이 픽셀은 3개의 하위 픽셀(subpixel)로 분할되며, 각 하위 픽셀은 3원색, 즉 적색, 녹색 및 청색 중 하나를 발광한다.

- <5> 풀컬러 OLED의 대표적인 예가 도 1에 주어진다. 전자 소자(100)는 애노드 층(110)으로부터 전계발광 층(140) 내로 정공의 주입을 촉진하기 위하여 하나 이상의 층(120, 130)을 포함한다. 선택적인 전자 수송 층(150)은 전계발광 층(140)과 캐소드 층(160) 사이에 위치된다. 도시되지 않은 기체는 애노드(110) 또는 캐소드(160)에 인접하게 존재할 수 있다. 기체는 종종 애노드에 인접하게 존재한다.
- <6> 풀컬러 OLED에서, 전계발광 층(140)은 적색 전계발광 재료를 포함하는 적색 하위 픽셀 영역(141), 녹색 전계발광 재료를 포함하는 녹색 하위 픽셀 영역(142), 및 청색 전계발광 재료를 포함하는 청색 하위 픽셀 영역(143)으로 분할된다. 소자를 가로질러 전압이 인가되면, 적색 하위 픽셀 영역(141)은 적색광을 발광하며, 녹색 하위 픽셀 영역(142)은 녹색광을 발광하며, 청색 하위 픽셀 영역(143)은 청색광을 발광한다.
- <7> 풀컬러 픽셀이 3개의 하위 픽셀로 이와 같이 분할됨으로 인하여 OLED 디스플레이의 제조 동안 단일 기체 상으로 상이한 유기 중합체 재료를 침착하기 위한 현재의 방법을 수정할 필요가 생겼다.
- <8> 개요
- <9> 제1, 제2 및 제3 하위 픽셀 영역을 갖는 다색 유기 발광 다이오드를 형성하는 방법이 제공되며, 상기 방법은
- <10> 애노드 층 위에 전도성 중합체 및 플루오르화 산 중합체를 포함하는 정공 주입 층을 적용하는 단계와;
- <11> 정공 주입 층 위에 정공 수송 재료 및 풀러렌을 포함하는 정공 수송 층을 적용하는 단계와;
- <12> 제1 하위 픽셀 영역에 제1 전계발광 재료를 적용하는 단계와;
- <13> 제2 하위 픽셀 영역에 제2 전계발광 재료를 적용하는 단계와;
- <14> 청색 전계발광 재료를 전체적으로 적용하는 단계와;
- <15> 캐소드를 적용하는 단계를 포함하며;
- <16> 제1 및 제2 전계발광 재료는 녹색 전계발광 재료와 적색 전계발광 재료로 이루어진 군으로부터 선택되며;
- <17> 단, 제2 전계발광 재료는 제1 전계발광 재료와 상이한 색을 발광한다.
- <18> 또한, 제1, 제2 및 제3 하위 픽셀 영역을 갖는 다색 유기 발광 다이오드 소자가 제공되며, 상기 소자는
- <19> 애노드;
- <20> 전도성 중합체 및 플루오르화 산 중합체를 포함하는 정공 주입 층;
- <21> 정공 수송 재료 및 풀러렌을 포함하는 정공 수송 층;
- <22> 제1 하위 픽셀 영역 내의 제1 전계발광 층;
- <23> 제2 하위 픽셀 영역 내의 제2 전계발광 층;
- <24> 전체적인 청색 전계발광 층; 및
- <25> 캐소드를 포함하며;
- <26> 제1 및 제2 전계발광은 상이하며 각각은 녹색 전계발광 재료와 적색 전계발광 재료로 이루어진 군으로부터 선택되는 재료를 포함한다.
- <27> 상기의 일반적인 설명 및 하기의 상세한 설명은 단지 예시적이고 설명적이며, 첨부된 청구의 범위에서 한정되는 본 발명을 제한하지 않는다.

**발명의 상세한 설명**

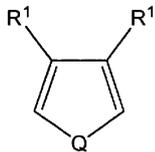
- <35> 많은 태양 및 실시 형태가 위에서 설명되었으며, 이는 단지 예시적이며 제한적인 것은 아니다. 본 명세서를 읽은 후에, 숙련자는 다른 태양 및 실시 형태가 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 가능함을 이해한다.

- <36> 실시 형태들 중 임의의 하나 이상의 실시 형태의 다른 특징 및 효과가 하기의 상세한 설명 및 청구의 범위로부터 명백해질 것이다. 상세한 설명은 먼저 용어의 정의 및 해설 다음에, 소자, 정공 주입 층, 정공 수송 층, 발광 층, 기타 층, 방법, 및 마지막으로 실시예를 다룬다.
- <37> 1. 용어의 정의 및 해설
- <38> 이하에서 설명되는 실시 형태의 상세 사항을 다루기 전에, 몇몇 용어를 정의하거나 명확히 하기로 한다.
- <39> 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "전도체"라는 용어 및 그 변형은, 전류가 전위의 실질적인 강하 없이 층 재료, 부재 또는 구조체를 통해 흐르도록 하는 소정의 전기적 특성을 갖는 층 재료, 부재 또는 구조체를 말하고자 한다. 이 용어는 반도체를 포함하고자 한다. 일 실시 형태에서, 전도체는 전도도(conductivity)가 적어도  $10^{-6}$  S/cm인 층을 형성할 것이다.
- <40> "전기 전도성 재료"라는 용어는 카본 블랙 또는 전도성 금속 입자를 첨가하지 않고서도 원래부터 또는 본질적으로 전기적 전도가 가능한 재료를 말한다.
- <41> "풀러렌"(fullerene)이라는 용어는 탄소 원자의 육각형 및 오각형 기들로 구성된 케이지 형의 중공 분자를 말한다. 일부 실시 형태에서, 적어도 60개의 탄소 원자가 분자 내에 존재한다.
- <42> 층, 재료, 부재, 또는 구조체를 언급할 때 "정공 주입"(hole-injection)이라는 용어는 그러한 층, 재료, 부재, 또는 구조체가 그러한 층, 재료, 부재, 또는 구조체의 두께를 통한 양전하의 주입과 이동을 상대적으로 효율적으로 그리고 전하 손실이 작게 촉진함을 의미하고자 한다.
- <43> 층, 재료, 부재, 또는 구조체를 언급할 때 용어 "정공 수송"(hole-transport)이라는 용어는 그러한 층, 재료, 부재, 또는 구조체가 그러한 층, 재료, 부재, 또는 구조체의 두께를 통한 양전하의 이동을 상대적으로 효율적으로 그리고 전하 손실이 작게 촉진함을 의미하고자 한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "정공 수송 층"이라는 용어는 층이 일부 정공 수송 특성을 가질 수 있더라도 발광 층은 포함하지 않는다.
- <44> "플루오르화 산 중합체"라는 용어는 적어도 일부의 수소가 불소로 치환된, 산성 기를 갖는 중합체를 말한다. "산성 기"라는 용어는 이온화되어 브뢴스테드 염기에 수소 이온을 공여할 수 있는 기를 말한다.
- <45> "표면 에너지"라는 용어는 재료로부터 표면의 단위 면적을 생성하는 데 필요한 에너지이다. 표면 에너지의 특징은, 주어진 표면 에너지를 가진 액체 재료가 더 낮은 표면 에너지를 가진 표면을 습윤시키지 않을 것이라는 것이다. 액체 재료에 대한 표면 에너지라는 용어는 표면장력과 동일한 의미를 갖는 것을 의도한다.
- <46> "층"이라는 용어는 "필름"이라는 용어와 상호 교환 가능하게 사용되고, 원하는 영역을 덮는 코팅을 말한다. 이 용어는 크기에 의해 제한되지 않는다. 상기 영역은 전체 소자만큼 크거나, 실제 시각 디스플레이와 같은 특정 기능 영역만큼 작거나, 또는 단일 하위 픽셀만큼 작을 수 있다. 층과 필름은 기상 증착, 액체 침착 (연속 및 불연속 기술), 및 열전사를 비롯한 임의의 종래 침착 기술에 의해 형성될 수 있다.
- <47> "전계발광"이라는 용어는 (발광 다이오드 또는 화학 전지 내에서와 같이) 인가된 전압에 의해 활성화될 때 광을 발광하거나, 또는 방사 에너지에 응답하여 (광검출기 내에서와 같이) 인가된 바이어스 전압에 의해 또는 바이어스 전압 없이 신호를 발생시키는 재료를 말한다. 전계발광 재료가 어떤 색상의 광을 발광한다고 하는 경우, 이것은 재료의 방출 최대값을 말한다. "방출 최대값"(emission maximum)이라는 용어는 발광되는 방사선의 최대 세기를 의미하고자 한다. 둘 이상의 전계발광 재료가 상이한 색상의 광을 발광한다고 할 경우, 방출 최대값은 적어도 50 nm만큼 상이하다.
- <48> "적색광"이라는 용어는 약 600-700 nm 범위의 파장에서 방출 최대값을 갖는 방사선을 의미하고자 한다. "적색광-발광 층"이라는 용어는 약 600-700 nm 범위의 파장에서 방출 최대값을 갖는 방사선을 방출할 수 있는 층을 의미하고자 한다.
- <49> "청색광"이라는 용어는 약 400-500 nm 범위의 파장에서 방출 최대값을 갖는 방사선을 의미하고자 한다. "청색광-발광 층"이라는 용어는 약 400-500 nm 범위의 파장에서 방출 최대값을 갖는 방사선을 방출할 수 있는 층을 의미한다.
- <50> "녹색광"이라는 용어는 약 500-600 nm 범위의 파장에서 방출 최대값을 갖는 방사선을 의미하고자 한다. "녹색광-방출 층"이라는 용어는 약 500-600 nm 범위의 파장에서 방출 최대값을 갖는 방사선을 방출할 수 있는 층을 의미하고자 한다.

- <51> "액체 조성물"이라는 용어는 재료가 용해되어 용액을 형성하는 액체 조성물, 재료가 분산되어 분산액을 형성하는 액체 매질, 또는 재료가 현탁되어 현탁액 또는 에멀전을 형성하는 액체 매질을 의미하고자 한다. "액체 매질"이라는 용어는 순수 액체, 액체의 조합, 용액, 분산액, 현탁액 및 에멀전을 비롯한 액체 재료를 의미하고자 한다. 액체 매질은 하나 이상의 액체가 존재하는지에 관계없이 사용된다.
- <52> 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "포함하다", "포함하는", "함유하다", "함유하는", "갖는다", "갖는"이라는 용어 또는 이들의 임의의 다른 변형은 비배타적인 포함을 망라하고자 한다. 예를 들어, 요소들의 목록을 포함하는 공정, 방법, 용품, 또는 소자는 반드시 그러한 요소만으로 제한되지는 않고, 명확하게 열거되지 않거나 그러한 공정, 방법, 용품, 또는 장치에 내재적인 다른 요소를 포함할 수도 있다. 또한, 명백히 반대로 기술되지 않는다면, "또는"은 포괄적인 '또는'을 말하며 배타적인 '또는'을 말하는 것은 아니다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 하기 중 어느 하나에 의해 만족된다: A는 참 (또는 존재함)이고 B는 거짓 (또는 존재하지 않음), A는 거짓 (또는 존재하지 않음)이고 B는 참 (또는 존재함), A 및 B 둘 모두가 참 (또는 존재함).
- <53> 또한, 부정관사("a" 또는 "an")의 사용은 본 명세서에서 설명되는 요소 및 구성요소를 설명하기 위해 이용된다. 이는 단지 편의상 그리고 본 발명의 범주의 전반적인 의미를 제공하기 위해 행해진다. 이러한 기재는 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 이해되어야 하고, 단수형은 그가 달리 의미하는 것이 명백하지 않으면 복수를 또한 포함한다.
- <54> 원소의 주기율표 내의 칼럼(column)에 대응하는 족(group) 번호는 문헌[CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81<sup>st</sup> Edition (2000-2001)]에 나타난 바와 같은 "새로운 표기"(New Notation) 규정을 사용한다.
- <55> 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 숙련자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서에서 설명되는 것과 유사하거나 등가인 방법 및 재료가 본 발명의 실시 형태의 실시 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료가 후술된다. 본 명세서에서 언급되는 모든 간행물, 특허 출원, 특허 및 다른 참고 문헌은 전체적으로 참고로 포함되며, 상충되는 경우 특정 어구(passage)가 언급되지 않으면, 정의를 비롯한 본 명세서가 우선할 것이다. 추가적으로, 재료, 방법, 및 실시에는 단지 예시적인 것이며 제한하고자 하는 것은 아니다.
- <56> 본 명세서에서 설명되지 않는 범위에서, 특정 재료, 가공 행위, 및 회로에 관한 많은 상세 사항은 통상적이며, 유기 발광 다이오드 디스플레이, 광검출기, 광기전, 및 반도체성 부재 기술 분야 내의 교재 및 기타 출처에서 발견할 수 있다.
- <57> 2. 유기 발광 다이오드 소자 ("OLED")
- <58> 본 명세서에 개시된 신규한 풀컬러 OLED의 일 실시 형태의 대표적인 예가 도 2에 주어진다. 전자 소자(200)는 애노드 층(210)으로부터 전계발광 층(240) 내로의 정공의 주입을 촉진하기 위하여 정공 주입 층("완충 층"으로도 또한 불림)(220) 및 정공 수송 층(230)을 포함한다. 선택적인 전자 수송 층(250)은 전계발광 층(240)과 캐소드 층(260) 사이에 위치한다. 도시되지 않은 기재는 애노드(210) 또는 캐소드(260)에 인접하게 존재할 수 있다. 기재는 종종 애노드에 인접하게 존재한다.
- <59> 전계발광 층(240)은 도 1에 대해서 기술한 바와 같이 녹색 전계발광 재료를 포함하는 녹색 하위 픽셀 영역(242), 및 적색 전계발광 재료를 포함하는 적색 하위 픽셀 영역(243)을 갖는다. 그러나, 청색 전계발광 재료는 청색 하위 픽셀 영역(241)뿐만 아니라, 모든 하위 픽셀 영역(245)에 걸쳐 존재한다.
- <60> 3. 정공 주입 층
- <61> 정공 주입 층은 전도성 중합체와 플루오르화 산 중합체를 포함한다.
- <62> a. 전도성 중합체
- <63> 일 실시 형태에서, 전기 전도성 재료는 적어도 하나의 전도성 중합체를 포함한다. "중합체"라는 용어는 적어도 3개의 반복 단위를 갖는 화합물을 말하고자 하는 것이며, 단일중합체와 공중합체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 전기 전도성 중합체는 양성자화된 형태에서 전도성이지만 양성자화되지 않은 형태에서는 전도성이 아니다. 정공 주입 층이 원하는 일함수를 갖는 한, 임의의 전도성 중합체가 사용될 수 있다.
- <64> 일 실시 형태에서, 전도성 중합체는 적어도 하나의 플루오르화 산 중합체로 도핑된다. "도핑된"이라는 용어는 전기 전도성 중합체가 중합체 산으로부터 유도된 중합체 반대이온을 가져 전도성 중합체 상의 전하의 평형을 이루는 것을 의미하고자 한다.

- <65> 일 실시 형태에서, 전도성 중합체는 플루오르화 산 중합체와의 혼합물이다. 일 실시 형태에서, 전도성 중합체는 적어도 하나의 비플루오르화 중합체 산으로 도핑되며 적어도 하나의 플루오르화 산 중합체와의 혼합물이다.
- <66> 일 실시 형태에서, 전기 전도성 중합체는 전도도가 적어도  $10^{-7}$  S/cm인 필름을 형성할 것이다. 전도성 중합체를 형성하는 단량체는 "전구체 단량체"로 지칭된다. 공중합체는 하나 초과와 전구체 단량체를 가질 것이다.
- <67> 일 실시 형태에서, 전도성 중합체는 티오펜, 피롤, 아닐린 및 다환식 방향족 물질로부터 선택된 적어도 하나의 전구체 단량체로부터 제조된다. 이러한 단량체로부터 제조된 중합체는 본 명세서에서 각각 폴리티오펜, 폴리셀레노펜, 폴리(텔루로펜), 폴리피롤, 폴리아닐린, 및 다환식 방향족 중합체로 지칭된다. "다환식 방향족"이라는 용어는 하나 초과와 방향족 고리를 갖는 화합물을 말한다. 고리들은 하나 이상의 결합에 의해 연결될 수 있거나, 또는 이들은 함께 융합될 수 있다. "방향족 고리"라는 용어는 헤테로방향족 고리를 포함하고자 한다. "다환식 헤테로방향족" 화합물은 적어도 하나의 헤테로방향족 고리를 갖는다. 일 실시 형태에서, 다환식 방향족 중합체는 폴리(티에노티오펜)이다.
- <68> 일 실시 형태에서, 조성물에서 전기 전도성 중합체를 형성하는 데 사용하도록 고려되는 티오펜 단량체는 화학식 I을 포함한다:

**화학식 I**



- <69>
- <70> 여기서,
- <71> Q는 S, Se 및 Te로 이루어진 군으로부터 선택되며;
- <72> R<sup>1</sup>은 각각 나타날 때 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되며, 수소, 알킬, 알켄일, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 다이알킬아미노, 아릴, 알킬설피닐, 알콕시알킬, 알킬설포닐, 아릴티오, 아릴설피닐, 알콕시카르보닐, 아릴설포닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 하이드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알코올, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도설포네이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택되며; 또는 둘 모두의 R<sup>1</sup> 기는 함께 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성하여 3, 4, 5, 6, 또는 7-원 방향족 또는 치환족 고리를 완성할 수 있으며, 이 고리는 선택적으로 하나 이상의 2가 질소, 셀레늄, 텔루륨, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있다.
- <73> 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "알킬"이라는 용어는 지방족 탄화수소로부터 유도된 기를 말하며, 치환되지 않거나 치환될 수 있는 선형, 분지형 및 환형 기를 포함한다. "헤테로알킬"이라는 용어는 알킬기 내의 탄소 원자 중 하나 이상이 질소, 산소, 황 등과 같은 다른 원자에 의해 치환된 알킬기를 의미하고자 한다. "알킬렌"이라는 용어는 두 개의 부착 지점을 가진 알킬기를 말한다.
- <74> 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "알켄일"이라는 용어는 적어도 하나의 탄소-탄소 이중결합을 가진 지방족 탄화수소로부터 유도된 기를 말하며, 치환되지 않거나 치환될 수 있는 선형, 분지형 및 환형 기를 포함한다. "헤테로알켄일"이라는 용어는 알켄일기 내의 탄소 원자 중 하나 이상이 질소, 산소, 황 등과 같은 다른 원자에 의해 치환된 알켄일기를 의미하고자 한다. "알케닐렌"이라는 용어는 두 개의 부착 지점을 가진 알켄일기를 말한다.

<75> 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 치환기에 대한 하기 용어는 하기에 주어진 화학식을 말한다:

"알코올"	-R <sup>3</sup> -OH
"아미노"	-R <sup>3</sup> -C(O)N(R <sup>6</sup> ) R <sup>6</sup>
"아미도설포네이트"	-R <sup>3</sup> -C(O)N(R <sup>6</sup> ) R <sup>4</sup> -SO <sub>2</sub> Z
"벤질"	-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
"카르복실레이트"	-R <sup>3</sup> -C(O)O-Z or -R <sup>3</sup> -O-C(O)-Z
"에테르"	-R <sup>3</sup> -(O-R <sup>5</sup> ) <sub>p</sub> -O-R <sup>5</sup>
"에테르 카르복실레이트"	-R <sup>3</sup> -O-R <sup>4</sup> -C(O)O-Z or -R <sup>3</sup> -O-R <sup>4</sup> -O-C(O)-Z
"에테르 설포네이트"	-R <sup>3</sup> -O-R <sup>4</sup> -SO <sub>2</sub> Z
"에스테르 설포네이트"	-R <sup>3</sup> -O-C(O)-R <sup>4</sup> -SO <sub>2</sub> Z
"설폰아미드"	-R <sup>3</sup> -SO <sub>2</sub> -NH-SO <sub>2</sub> -R <sup>5</sup>
"우레탄"	-R <sup>3</sup> -O-C(O)-N(R <sup>6</sup> ) <sub>2</sub>

<76>  
<77> 여기서, 모든 "R" 기는 각각 나타날 때 동일하거나 상이하며:

<78> R<sup>3</sup>는 단일 결합 또는 알킬렌기이며,

<79> R<sup>4</sup>는 알킬렌기이며,

<80> R<sup>5</sup>는 알킬기이며,

<81> R<sup>6</sup>는 수소 또는 알킬기이며,

<82> p는 0 또는 1 내지 20의 정수이며,

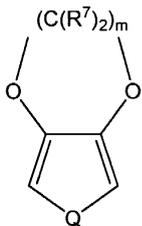
<83> Z는 H, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, N(R<sup>5</sup>)<sub>4</sub> 또는 R<sup>5</sup>이다.

<84> 상기의 기 중 임의의 기는 또한 치환되지 않거나 치환될 수 있으며, 그리고 임의의 기는 퍼플루오르화 기를 비롯하여 하나 이상의 수소를 치환한 F를 가질 수 있다. 일 실시 형태에서, 알킬 및 알킬렌 기는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다.

<85> 일 실시 형태에서, 티오펜 단량체에서, 둘 모두의 R<sup>1</sup>은 함께  $\bar{O}^-(CHY)_m\bar{O}^-$ 를 형성하며, 여기서 m은 2 또는 3이며, Y는 각각 나타날 때 동일하거나 상이하며, 수소, 할로젠, 알킬, 알코올, 아미도설포네이트, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택되며, 여기서 Y기는 부분적으로 또는 완전히 플루오르화될 수 있다. 일 실시 형태에서, 모든 Y는 수소이다. 일 실시 형태에서, 폴리티오펜은 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜)이다. 일 실시 형태에서, 적어도 하나의 Y기는 수소가 아니다. 일 실시 형태에서, 적어도 하나의 Y기는 적어도 하나의 수소를 치환한 F를 가진 치환기이다. 일 실시 형태에서, 적어도 하나의 Y기는 퍼플루오르화된다.

<86> 일 실시 형태에서, 티오펜 단량체는 화학식 Ia를 갖는다:

**화학식 Ia**

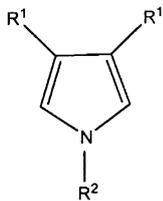


<87>  
<88> 여기서,

<89> Q는 S, Se 및 Te로 이루어진 군으로부터 선택되며;

- <90>  $R^7$ 은 각각 나타날 때 동일하거나 상이하며, 수소, 알킬, 헤테로알킬, 알켄일, 헤테로알켄일, 알코올, 아미도설포네이트, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택되며, 단 적어도 하나의  $R^7$ 은 수소가 아니며,
- <91> m은 2 또는 3이다.
- <92> 화학식 Ia의 일 실시 형태에서, m은 2이며, 하나의  $R^7$ 은 탄소 원자가 5개를 초과하는 알킬기이며, 모든 다른  $R^7$ 은 수소이다.
- <93> 화학식 Ia의 일 실시 형태에서, 적어도 하나의  $R^7$  기는 플루오르화된다. 일 실시 형태에서, 적어도 하나의  $R^7$  기는 적어도 하나의 불소 치환기를 갖는다. 일 실시 형태에서,  $R^7$  기는 완전히 플루오르화된다.
- <94> 화학식 Ia의 일 실시 형태에서, 티오펜 상의 융합된 지환족 고리 상의  $R^7$  치환기는 물 중 단량체의 개선된 용해도를 제공하며 플루오르화 산 중합체의 존재 하에 중합을 촉진한다.
- <95> 화학식 Ia의 일 실시 형태에서, m은 2이며, 하나의  $R^7$ 은 설포산-프로필렌-에테르-메틸렌이며 모든 다른  $R^7$ 은 수소이다. 일 실시 형태에서, m은 2이며, 하나의  $R^7$ 은 프로필-에테르-에틸렌이며 모든 다른  $R^7$ 은 수소이다. 일 실시 형태에서, m은 2이며, 하나의  $R^7$ 은 메톡시이며 모든 다른  $R^7$ 은 수소이다. 일 실시 형태에서, 하나의  $R^7$ 은 설포산 다이플루오로메틸렌 에스테르 메틸렌(-CH<sub>2</sub>-O-C(O)-CF<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H)이며, 모든 다른  $R^7$ 은 수소이다.
- <96> 일 실시 형태에서, 조성물에서 전기 전도성 중합체를 형성하는 데 사용하도록 고려되는 피롤 단량체는 하기의 화학식 II를 포함한다:

**화학식 II**

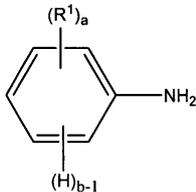


- <97>
- <98> 화학식 II에서,
- <99>  $R^1$ 은 각각 나타날 때 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되며, 수소, 알킬, 알켄일, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 다이알킬아미노, 아릴, 알킬설피닐, 알콕시알킬, 알킬설포닐, 아릴티오, 아릴설피닐, 알콕시카르보닐, 아릴설포닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 하이드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알코올, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 아미도설포네이트, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택되며; 또는 둘 모두의  $R^1$  기는 함께 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성하여 3, 4, 5, 6, 또는 7-원 방향족 또는 지환족 고리를 완성할 수 있으며, 이 고리는 선택적으로 하나 이상의 2가 질소, 황, 셀레늄, 텔루륨 또는 산소 원자를 포함할 수 있으며;
- <100>  $R^2$ 는 각각 나타날 때 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되며, 수소, 알킬, 알켄일, 아릴, 알카노일, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 에폭시, 실란, 실록산, 알코올, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택된다.
- <101> 일 실시 형태에서,  $R^1$ 은 각각 나타날 때 동일하거나 상이하며, 수소, 알킬, 알켄일, 알콕시, 사이클로알킬, 사이클로알켄일, 알코올, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 아미도설포네이트, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 우레탄, 에폭시, 실란, 실록산, 및 설포산, 카르복실산, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 하이드록실, 에폭시, 실란 또는 실록산 부분 중 하나 이상으로 치환된 알킬로부

터 독립적으로 선택된다.

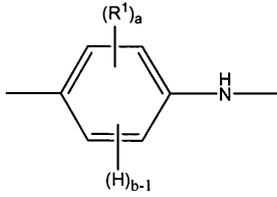
- <102> 일 실시 형태에서,  $R^2$ 는 수소, 알킬, 및 설펜산, 카르복실산, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 시아노, 하이드록실, 에폭시, 실란 또는 실록산 부분 중 하나 이상으로 치환된 알킬로부터 선택된다.
- <103> 일 실시 형태에서, 피롤 단량체는 치환되지 않으며,  $R^1$ 과  $R^2$  둘 모두는 수소이다.
- <104> 일 실시 형태에서, 둘 모두의  $R^1$ 은 함께 6- 또는 7-원 지환족 고리를 형성하며, 이 고리는 또한 알킬, 헤테로알킬, 알코올, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설펜네이트, 에스테르 설펜네이트, 및 우레탄으로부터 선택된 기로 치환된다. 이들 기는 단량체 및 생성된 중합체의 용해도를 개선할 수 있다. 일 실시 형태에서, 둘 모두의  $R^1$ 은 함께 6- 또는 7-원 지환족 고리를 형성하며, 이 고리는 또한 알킬기로 치환된다. 일 실시 형태에서, 둘 모두의  $R^1$ 은 함께 6- 또는 7-원 지환족 고리를 형성하며, 이 고리는 또한 적어도 1개의 탄소 원자를 가진 알킬기로 치환된다.
- <105> 일 실시 형태에서, 둘 모두의  $R^1$ 은 함께  $O^-(CH_2)_mO^-$ 를 형성하며, 여기서 m은 2 또는 3이며, Y는 각각 나타날 때 동일하거나 상이하하며, 수소, 알킬, 알코올, 벤질, 카르복실레이트, 아미도설펜네이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설펜네이트, 에스테르 설펜네이트, 및 우레탄으로부터 선택된다. 일 실시 형태에서, 적어도 하나의 Y기는 수소가 아니다. 일 실시 형태에서, 적어도 하나의 Y기는 적어도 하나의 수소를 치환한 F를 가진 치환기이다. 일 실시 형태에서, 적어도 하나의 Y기는 퍼플루오르화된다.
- <106> 일 실시 형태에서, 조성물에서 전기 전도성 중합체를 형성하는 데 사용하도록 고려되는 아닐린 단량체는 하기의 화학식 III을 포함한다:

**화학식 III**



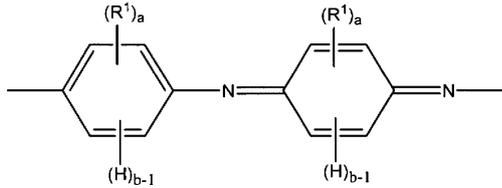
- <107>
- <108> 여기서,
- <109> a는 0 또는 1 내지 4의 정수이며;
- <110> b는 1 내지 5의 정수이되, 단  $a + b = 5$ 이며; 그리고
- <111>  $R^1$ 은 각각 나타날 때 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되며, 수소, 알킬, 알켄일, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 다이알킬아미노, 아릴, 알킬설펜닐, 알콕시알킬, 알킬설펜닐, 아릴티오, 아릴설펜닐, 알콕시카르보닐, 아릴설펜닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 하이드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알코올, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도설펜네이트, 에테르 설펜네이트, 에스테르 설펜네이트, 및 우레탄으로부터 선택되며; 또는 둘 모두의  $R^1$  기는 함께 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성하여 3, 4, 5, 6, 또는 7-원 방향족 또는 지환족 고리를 완성할 수 있으며, 이 고리는 선택적으로 하나 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있다.
- <112> 중합될 때, 아닐린 단량체 단위는 하기에 나타난 화학식 IVa 또는 화학식 IVb, 또는 둘 모두의 화학식의 조합을 가질 수 있다.

화학식 IVa



<113>

화학식 IVb



<114>

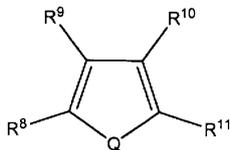
<115> 여기서, a, b 및 R¹은 상기에 정의한 바와 같다.

<116> 일 실시 형태에서, 아닐린 단량체는 치환되지 않으며, a는 0이다.

<117> 일 실시 형태에서, a는 0이 아니며, 적어도 하나의 R¹은 플루오르화된다. 일 실시 형태에서, 적어도 하나의 R¹은 퍼플루오르화된다.

<118> 일 실시 형태에서, 조성물에 전기 전도성 중합체를 형성하는 데 사용하도록 고려되는 융합된 다환식 헤테로방향족 단량체는 둘 이상의 융합된 방향족 고리를 가지며, 그 중 적어도 하나는 헤테로방향족이다. 일 실시 형태에서, 융합된 다환식 헤테로방향족 단량체는 화학식 V를 갖는다:

화학식 V



<119>

<120> 여기서,

<121> Q는 S, Se, Te 또는 NR⁶이며;

<122> R⁶는 수소 또는 알킬이며;

<123> R⁸, R⁹, R¹⁰ 및 R¹¹은 각각 나타날 때 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되며, 수소, 알킬, 알켄일, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 다이알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설포닐, 아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카르보닐, 아릴설포닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 니트릴, 시아노, 하이드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알코올, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도설포네이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택되며; 그리고

<124> R⁸과 R⁹, R⁹과 R¹⁰, 그리고 R¹⁰과 R¹¹ 중 적어도 하나는 함께 알케닐렌 사슬을 형성하여 5 또는 6-원 방향족 고리를 완성하며, 이 고리는 선택적으로 하나 이상의 2가 질소, 황, 셀레늄, 텔루륨, 또는 산소 원자를 포함할 수 있다.

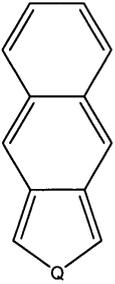
<125> 일 실시 형태에서, 융합된 다환식 헤테로방향족 단량체는 화학식 Va, 화학식 Vb, 화학식 Vc, 화학식 Vd, 화학식 Ve, 화학식 Vf 및 화학식 Vg를 갖는다:

화학식 Va



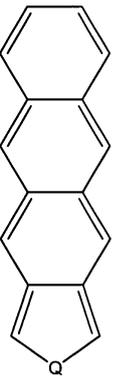
<126>

화학식 Vb



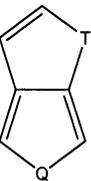
<127>

화학식 Vc



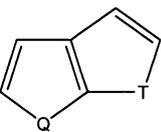
<128>

화학식 Vd



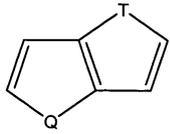
<129>

화학식 Ve



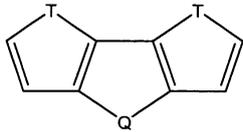
<130>

**화학식 Vf**



<131>

**화학식 Vg**



<132>

<133>

여기서,

<134>

Q는 S, Se, Te, 또는 NH이며;

<135>

T는 각각 나타날 때 동일하거나 상이하하며, S, NR<sup>6</sup>, O, SiR<sub>2</sub><sup>6</sup>, Se, Te 및 PR<sup>6</sup>로부터 선택되며;

<136>

R<sup>6</sup>는 수소 또는 알킬이다.

<137>

융합된 다환식 헤테로방향족 단량체는 알킬, 헤테로알킬, 알코올, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택된 기로 또한 치환될 수 있다. 일 실시 형태에서, 치환기는 플루오르화된다. 일 실시 형태에서, 치환기는 완전히 플루오르화된다.

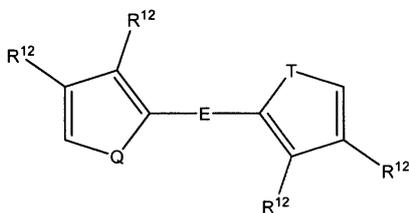
<138>

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

<139>

일 실시 형태에서, 조성물에서 중합체를 형성하는 데 사용하도록 고려되는 다환식 헤테로방향족 단량체는 화학식 VI을 포함한다:

**화학식 VI**



<140>

<141>

여기서,

<142>

Q는 S, Se, Te 또는 NR<sup>6</sup>이며;

<143>

T는 S, NR<sup>6</sup>, O, SiR<sub>2</sub><sup>6</sup>, Se, Te, 및 PR<sup>6</sup>로부터 선택되며;

<144>

E는 알케닐렌, 아릴렌, 및 헤테로아릴렌으로부터 선택되며;

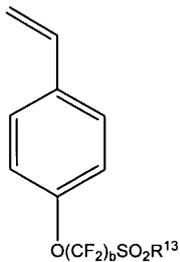
<145>

R<sup>6</sup>는 수소 또는 알킬이며;

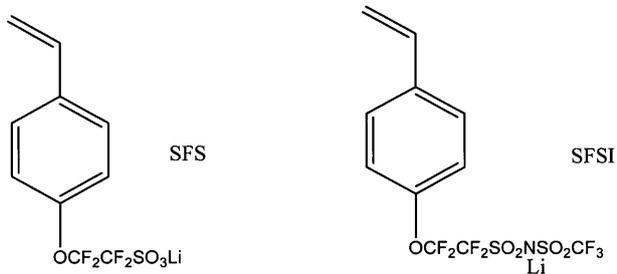
- <146> R<sup>12</sup>는 각각 나타날 때 동일하거나 상이하며, 수소, 알킬, 알켄일, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 다이알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설퍼닐, 아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카르보닐, 아릴설퍼닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 니트릴, 시아노, 하이드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알코올, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아마이드설퍼네이트, 에테르 설퍼네이트, 에스테르 설퍼네이트, 및 우레탄으로부터 선택되며; 또는 둘 모두의 R<sup>12</sup>기는 함께 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성하여 3, 4, 5, 6, 또는 7-원 방향족 또는 지환족 고리를 완성할 수 있으며, 이 고리는 선택적으로 하나 이상의 2가 질소, 황, 셀레늄, 텔루륨 또는 산소 원자를 포함할 수 있다.
- <147> 일 실시 형태에서, 전기 전도성 중합체는 전구체 단량체와 적어도 하나의 제2 단량체의 공중합체이다. 제2 단량체가 공중합체의 원하는 특성에 해로운 영향을 미치지 않는 한, 임의의 유형의 제2 단량체를 사용할 수 있다. 일 실시 형태에서, 제2 단량체는 단량체 단위의 총 수를 기준으로, 중합체의 50% 이하를 구성한다. 일 실시 형태에서, 제2 단량체는 단량체 단위의 총 수를 기준으로, 중합체의 30% 이하를 구성한다. 일 실시 형태에서, 제2 단량체는 단량체 단위의 총 수를 기준으로, 중합체의 10% 이하를 구성한다.
- <148> 제2 단량체의 예시적인 유형은 알켄일, 알킬닐, 아릴렌, 및 헤테로아릴렌을 포함하며, 이로 한정되지 않는다. 제2 단량체의 예는 플루오렌, 옥사디아아졸, 티아디아아졸, 벤조디아디아아졸, 페닐렌비닐렌, 페닐렌에티닐렌, 피리딘, 디아진, 및 트리아진을 포함하며 이로 한정되지 않으며, 이 모두는 또한 치환될 수 있다.
- <149> 일 실시 형태에서, 공중합체는 먼저 구조 A-B-C를 갖는 중간 전구체 단량체를 형성함으로써 제조되며, 여기서 A와 C는 동일하거나 상이할 수 있는 전구체 단량체를 나타내며, B는 제2 단량체를 나타낸다. A-B-C 중간 전구체 단량체는 야마모토(Yamamoto), 스틸레(Stille), 그리그나드(Grignard) 복분해, 스즈키(Suzuki) 및 네기쉬(Negishi) 커플링과 같은 표준 합성 유기 기술을 이용하여 제조할 수 있다. 이어서, 공중합체는 중간 전구체 단량체 단독으로, 또는 하나 이상의 추가의 전구체 단량체의 산화 중합에 의해 형성된다.
- <150> 일 실시 형태에서, 전기 전도성 중합체는 둘 이상의 전구체 단량체의 공중합체이다. 일 실시 형태에서, 전구체 단량체는 티오펜, 피롤, 아닐린, 및 다환식 방향족으로부터 선택된다.
- <151> b. 플루오르화 산 중합체
- <152> 플루오르화 산 중합체는, 플루오르화되고 산성 양성자를 갖는 산성 기를 갖는 임의의 중합체일 수 있다. 이 용어는 부분적으로 및 완전히 플루오르화된 재료를 포함한다. 일 실시 형태에서, 플루오르화 산 중합체는 고도로 플루오르화된다. "고도로 플루오르화된"이라는 용어는 탄소에 결합된 이용가능한 수소의 적어도 50%가 불소로 치환되었음을 의미한다. 산성 기는 이온화가능한 양성자를 제공한다. 일 실시 형태에서, 산성 양성자는 3 미만의 pKa를 갖는다. 일 실시 형태에서, 산성 양성자는 0 미만의 pKa를 갖는다. 일 실시 형태에서, 산성 양성자는 -5 미만의 pKa를 갖는다. 산성 기는 중합체 골격에 직접 부착될 수 있거나, 또는 이것은 중합체 골격 상의 측쇄에 부착될 수 있다. 산성 기의 예는, 카르복실산 기, 설펜산 기, 설펜이미드 기, 인산 기, 포스폰산 기, 및 그 조합을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 산성 기는 모두 동일할 수 있거나, 또는 중합체는 하나 초과 유형의 산성 기를 가질 수 있다.
- <153> 일 실시 형태에서, 플루오르화 산 중합체는 수용성이다. 일 실시 형태에서, 플루오르화 산 중합체는 물에 분산 가능하다.
- <154> 일 실시 형태에서, 플루오르화 산 중합체는 유기 용매 습윤성이다. "유기 용매 습윤성"이라는 용어는 필름으로 형성될 때 유기 용매에 의해 습윤가능한 재료를 말한다. 일 실시 형태에서, 습윤성 재료는 40° 이하의 접촉각으로 페닐헥산에 의해 습윤가능한 필름을 형성한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "접촉각"이라는 용어는 도 3에 나타난 각  $\Phi$ 를 의미하고자 한다. 액체 매질의 소적의 경우, 각  $\Phi$ 는 표면의 평면과 소적의 외부에서로부터 표면까지의 선의 교점에 의해 정의된다. 또한, 각  $\Phi$ 는 소적이 적용된 후 표면 상의 평형 위치에 도달한 후 측정되며, 즉 "정적 접촉각"이다. 유기 용매 습윤성 플루오르화 중합체 산의 필름은 표면으로 나타낸다. 일 실시 형태에서, 접촉각은 35° 이하이다. 일 실시 형태에서, 접촉각은 30° 이하이다. 접촉각 측정 방법은 잘 알려져 있다.
- <155> 일 실시 형태에서, 중합체 골격은 플루오르화된다. 적합한 중합체 골격의 예에는 폴리올레핀, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리아라미드, 폴리아크릴아미드, 폴리스티렌, 및 그 공중합체가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 일 실시 형태에서, 중합체 골격은 고도로 플루오르화된다. 일 실시 형태에서, 중합체 골격은 완전히 플루오르화된다.

- <156> 일 실시 형태에서, 산성 기는 설펜산 기 또는 설펜이미드 기이다. 설펜이미드 기는 하기 화학식을 갖는다:
- <157>  $-SO_2-NH-SO_2-R$
- <158> 여기서, R은 알킬기이다.
- <159> 일 실시 형태에서, 산성 기는 플루오르화 측쇄 상에 있다. 일 실시 형태에서, 플루오르화 측쇄는 알킬기, 알콕시기, 아미도기, 에테르기, 및 그 조합으로부터 선택된다.
- <160> 일 실시 형태에서, 플루오르화 산 중합체는 펜던트 플루오르화 에테르 설펜네이트, 플루오르화 에스테르 설펜네이트, 또는 플루오르화 에테르 설펜이미드기를 갖는 플루오르화 올레핀 골격을 갖는다. 일 실시 형태에서, 중합체는 1,1-다이플루오로에틸렌과 2-(1,1-다이플루오로-2-(트라이플루오로메틸)알릴옥시) -1,1,2,2-테트라플루오로에탄설펜산의 공중합체이다. 일 실시 형태에서, 중합체는 에틸렌과 2-(2-(1,2,2-트라이플루오로비닐옥시)-1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로폭시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설펜산의 공중합체이다. 이들 공중합체는 상용하는 설펜닐 플루오라이드 중합체로서 제조될 수 있고, 그 후에 설펜산 형태로 변환될 수 있다.
- <161> 일 실시 형태에서, 플루오르화 산 중합체는 플루오르화된 그리고 부분적으로 설펜화된 폴리(아릴렌 에테르 설펜)의 단일중합체 또는 공중합체이다. 공중합체는 블록 공중합체일 수 있다. 공단량체의 예는 부타디엔, 부틸렌, 아이소부틸렌, 스티렌, 및 그 조합을 포함하지만 이로 한정되지 않는다.
- <162> 일 실시 형태에서, 플루오르화 산 중합체는 화학식 VII을 갖는 단량체의 단일중합체 또는 공중합체이다:

**화학식 VII**

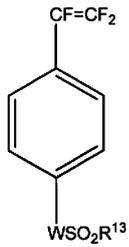


- <163>
- <164> 여기서,
- <165> b는 1 내지 5의 정수이고,
- <166>  $R^{13}$ 은 OH 또는  $NHR^{14}$ 이며,
- <167>  $R^{14}$ 은 알킬, 플루오로알킬, 설펜닐알킬, 또는 설펜닐플루오로알킬이다.
- <168> 일 실시 형태에서, 단량체는 하기에 나타낸 "SFS" 또는 SFSI"이다:



- <169>
- <170> 중합 후, 중합체는 산 형태로 변환될 수 있다.
- <171> 일 실시 형태에서, 플루오르화 산 중합체는 산성 기를 갖는 트라이플루오로스티렌의 단일중합체 또는 공중합체이다. 일 실시 형태에서, 트라이플루오로스티렌 단량체는 화학식 VIII을 갖는다:

**화학식 VIII**



<172>

<173>

<174>

<175>

<176>

<177>

<178>

여기서,

W는  $(CF_2)_b$ ,  $O(CF_2)_b$ ,  $S(CF_2)_b$ ,  $(CF_2)_bO(CF_2)_b$ 로부터 선택되며,

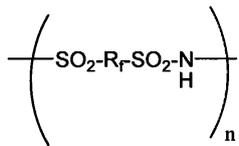
b는 독립적으로 1 내지 5의 정수이며,

$R^{13}$ 은 OH 또는  $NHR^{14}$ 이며,

$R^{14}$ 은 알킬, 플루오로알킬, 설포닐알킬, 또는 설포닐플루오로알킬이다.

일 실시 형태에서, 플루오르화 산 중합체는 화학식 IX를 갖는 설포이미드 중합체이다:

**화학식 IX**



<179>

<180>

<181>

<182>

<183>

<184>

여기서,

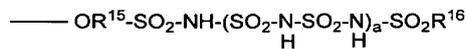
$R_r$ 는 플루오르화 알킬렌, 플루오르화 헤테로알킬렌, 플루오르화 아릴렌, 및 플루오르화 헤테로아릴렌으로부터 선택되며;

n은 적어도 4이다.

화학식 IX의 일 실시 형태에서,  $R_r$ 는 퍼플루오로알킬기이다. 일 실시 형태에서,  $R_r$ 는 퍼플루오로부틸기이다. 일 실시 형태에서,  $R_r$ 는 에테르 산소를 함유한다. 일 실시 형태에서, n은 10보다 크다.

일 실시 형태에서, 플루오르화 산 중합체는 플루오르화 중합체 골격과 화학식 X을 갖는 측쇄를 포함한다:

**화학식 X**



<185>

<186>

<187>

<188>

<189>

<190>

여기서,

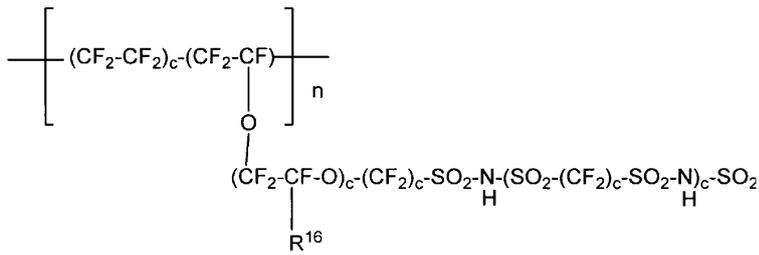
$R^{15}$ 은 플루오르화 알킬렌기 또는 플루오르화 헤테로알킬렌기이며;

$R^{16}$ 은 플루오르화 알킬 또는 플루오르화 아릴 기이며;

a는 0 또는 1 내지 4의 정수이다.

일 실시 형태에서, 플루오르화 산 중합체는 화학식 XI을 갖는다:

화학식 XI



<191>

<192>

여기서,

<193>

R<sup>16</sup>은 플루오르화 알킬 또는 플루오르화 아릴 기이며;

<194>

c는 독립적으로 0 또는 1 내지 3의 정수이며;

<195>

n은 적어도 4이다.

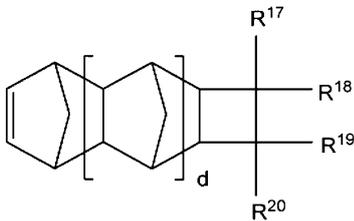
<196>

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

<197>

일 실시 형태에서, 플루오르화 산 중합체는 화학식 XII를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 적어도 하나의 반복 단위를 포함한다:

화학식 XII



<198>

<199>

여기서, n은 0, 1, 또는 2이며;

<200>

R<sup>17</sup> 내지 R<sup>20</sup>는 독립적으로 H, 할로젠, 1 내지 10개의 탄소 원자의 알킬 또는 알콕시, Y, C(R<sub>f</sub>')(R<sub>f</sub>')OR<sup>21</sup>, R<sup>4</sup>Y 또는 OR<sup>4</sup>Y이며;

<201>

Y는 COE<sup>2</sup>, SO<sub>2</sub> E<sup>2</sup>, 또는 설포이미드이며;

<202>

R<sup>21</sup>은 수소 또는 산-불안정성 보호기이며;

<203>

R<sub>f</sub>'는 각각 나타날 때 동일하거나 상이하며 1 내지 10개의 탄소 원자의 플루오로알킬기이거나, 또는 함께 취해질 때 (CF<sub>2</sub>)<sub>e</sub> (여기서, e는 2 내지 10임)이며;

<204>

R<sup>4</sup>는 알킬렌기이며;

<205>

E<sup>2</sup>는 OH, 할로젠, 또는 OR<sup>7</sup>이며;

<206>

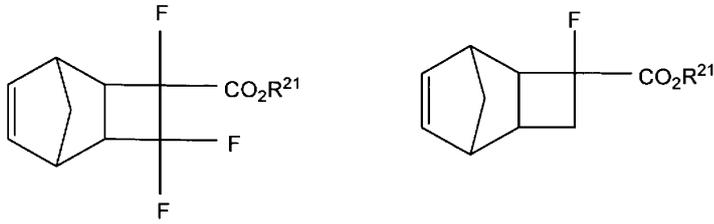
R<sup>7</sup>은 알킬기이며,

<207>

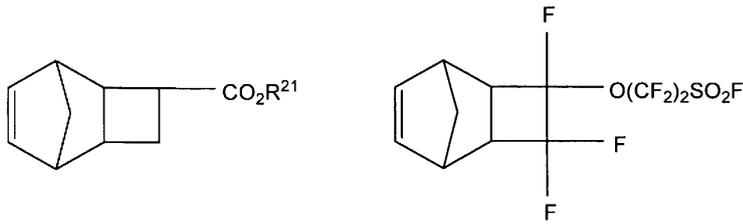
단, R<sup>17</sup> 내지 R<sup>20</sup> 중 적어도 하나는 Y, R<sup>4</sup>Y 또는 OR<sup>5</sup>Y이다.

<208> R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, 및 R<sup>17</sup> 내지 R<sup>20</sup>는 할로젠 또는 에테르 산소에 의해 선택적으로 치환될 수 있다.

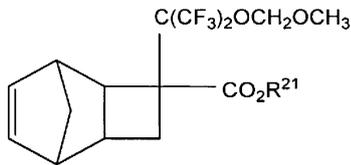
<209> 본 명세서에 개시된 재료의 범주 내의 화학식 XII의 대표적인 단량체의 일부 예시적이지만 비제한적인 예가 하기에 제시된다:



<210>



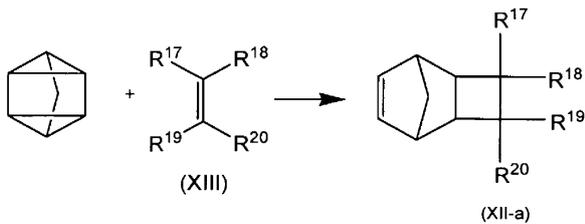
<211>



<212>

<213> 여기서, R<sup>21</sup>은 3차 양이온을 형성하거나 그로 전위될 수 있는 기, 더 전형적으로는 1 내지 20개의 탄소 원자의 알킬기, 그리고 가장 전형적으로는 t-부틸이다.

<214> d = 0인 화학식 XII의 화합물인 화학식 XIIa는, 하기 식에 나타낸 바와 같이, 화학식 XIII의 불포화 화합물을 쿼드리사이클란 (테트라사이클로[2.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]헵탄)과 고리첨가 반응시켜 제조할 수 있다.

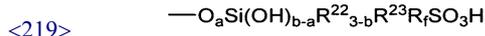


<215>

<216> 이 반응은 다이에틸 에테르와 같은 불활성 용매의 부재 또는 존재 하에 약 0°C 내지 약 200°C, 더 전형적으로는 약 30°C 내지 약 150°C 범위의 온도에서 실시할 수 있다. 시약 또는 용매 중 하나 이상의 비등점 이상에서 실시 되는 반응의 경우, 휘발성 성분의 손실을 피하기 위하여 밀폐된 반응기가 전형적으로 사용된다. 더 높은 d 값 (즉, d = 1 또는 2)을 가진 화학식 XII의 화합물은, 본 기술 분야에 알려진 바와 같이, d = 0인 화학식 XII의 화합물을 사이클로펜타디엔과 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

<217> 일 실시 형태에서, 플루오르화 산 중합체는 또한 에틸렌계 불포화 탄소에 부착된 적어도 하나의 불소 원자를 함유한 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위를 포함한다. 플루오로올레핀은 2 내지 20개의 탄소 원자를 포함한다. 대표적인 플루오로올레핀은 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 클로로 트라이플루오로에틸렌, 비닐리덴 플루오라이드, 비닐 플루오라이드, 퍼플루오로-(2,2-다이메틸-1,3-다이옥솔), 퍼플루오로-(2-메틸렌-4-메틸-1,3-다이옥솔란), CF<sub>2</sub>=CFO(CF<sub>2</sub>)<sub>t</sub>CF=CF<sub>2</sub> (여기서, t는 1 또는 2임), 및 R<sub>f</sub>'OCF=CF<sub>2</sub> (여기서, R<sub>f</sub>'는 1 내지 약 10개의 탄소 원자의 포화 플루오르알킬기임)를 포함하며 이로 한정되지 않는다. 일 실시 형태에서, 공단량체는 테트라플루오로에틸렌이다.

<218> 일 실시 형태에서, 플루오르화 산 중합체는 실록산 실폰산을 포함하는 펜던트기를 가진 중합체 골격을 포함한다. 일 실시 형태에서, 실록산 펜던트기는 하기 화학식을 갖는다:



<220> 여기서,

<221> a는 1 내지 b이며;

<222> b는 1 내지 3이며;

<223> R<sup>22</sup>는 알킬, 아릴 및 아릴알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 비가수분해성 기이며;

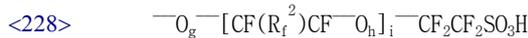
<224> R<sup>23</sup>는 바이테이트 알킬렌 라디칼이며, 이 라디칼은 하나 이상의 에테르 산소 원자에 의해 치환될 수 있고, 단 R<sup>23</sup>는 Si와 R<sub>i</sub> 사이에 선형으로 배치된 적어도 2개의 탄소 원자를 가지며;

<225> R<sub>i</sub>는 퍼플루오로알킬렌 라디칼이며, 이 라디칼은 하나 이상의 에테르 산소 원자에 의해 치환될 수 있다.

<226> 일 실시 형태에서, 펜던트 실록산기를 가진 플루오르화 산 중합체는 플루오르화 골격을 갖는다. 일 실시 형태에서, 골격은 퍼플루오르화된다.

<227> 일 실시 형태에서, 플루오르화 산 중합체는 플루오르화 골격과 화학식 XIV에 의해 나타낸 펜던트기를 갖는다:

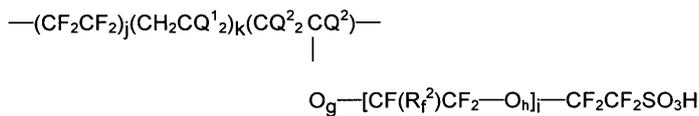
**화학식 XIV**



<229> 여기서, R<sub>f</sub><sup>2</sup>는 F, 또는 하나 이상의 에테르 산소 원자에 의해 치환되거나 또는 치환되지 않은 1 내지 10개의 탄소 원자를 가진 퍼플루오로알킬 라디칼이며, h는 0 또는 1이며, i는 0 내지 3이며, g는 0 또는 1이다.

<230> 일 실시 형태에서, 플루오르화 산 중합체는 화학식 XV를 갖는다:

**화학식 XV**



<231>

<232> 여기서, j ≥ 0, k ≥ 0 및 4 ≤ (j + k) ≤ 199이며, Q<sup>1</sup> 및 Q<sup>2</sup>는 F 또는 H이며, R<sub>f</sub><sup>2</sup>는 F, 또는 하나 이상의 에테르 산소 원자에 의해 치환되거나 또는 치환되지 않은 1 내지 10개의 탄소 원자를 가진 퍼플루오로알킬 라디칼이며, h는 0 또는 1이며, i는 0 내지 3이며, g는 0 또는 1이다. 일 실시 형태에서, R<sub>f</sub><sup>2</sup>는 <sup>-</sup>CF<sub>3</sub>이며, g는 1이며, h는 1이며, i는 1이다. 일 실시 형태에서, 펜던트기는 3 내지 10 mol-%의 농도로 존재한다.

<233> 일 실시 형태에서, Q<sup>1</sup>은 H이며, k ≥ 0이며, Q<sup>2</sup>는 F이며, 이는 코놀리(Connolly) 등의 미국 특허 제3,282,875호의 교시에 따라 합성될 수 있다. 다른 바람직한 실시 형태에서, Q<sup>1</sup>은 H이고, Q<sup>2</sup>는 H이고, g는 0이고, R<sub>f</sub><sup>2</sup>는 F이며, h는 1이며, I은 1이며, 이는 공계류 중인 출원 제60/105,662호의 교시에 따라 합성될 수 있다. 또 다른 실시 형태는 드라이스데일(Drysdale) 등의 국제 특허 공개 WO 9831716(A1)호 및 초이 등의 공계류 중인 미국 출원인 국제 특허 공개 WO 99/52954(A1)호 및 60/176,881호에서의 다양한 교시에 따라 합성될 수 있다.

<234> 일 실시 형태에서, 플루오르화 산 중합체는 콜로이드-형성 중합체 산이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "콜로이드-형성"이라는 용어는 물에 불용성이며 수성 매질 내에 분산될 때 콜로이드를 형성하는 재료를 말한다. 콜로이드-형성 중합체 산은 전형적으로 약 10,000 내지 약 4,000,000 범위의 분자량을 갖는다. 일 실시 형태에서, 중합체 산은 약 100,000 내지 약 2,000,000의 분자량을 갖는다. 콜로이드 입자 크기는 전형적으로 2 나노미터 (nm) 내지 약 140 nm 범위이다. 일 실시 형태에서, 콜로이드는 입자 크기가 2 nm 내지 약 30 nm

이다. 산성 양성자를 가진 임의의 콜로이드-형성 중합체 재료가 사용될 수 있다. 일 실시 형태에서, 콜로이드-형성 플루오르화 중합체 산은 카르복실기, 설펜산기, 및 설펜이미드기로부터 선택된 산성 기를 갖는다. 일 실시 형태에서, 콜로이드-형성 플루오르화 중합체 산은 중합체성 설펜산이다. 일 실시 형태에서, 콜로이드-형성 중합체성 설펜산은 퍼플루오르화된다. 일 실시 형태에서, 콜로이드-형성 중합체성 설펜산은 퍼플루오로알킬렌 설펜산이다.

<235> 일 실시 형태에서, 콜로이드-형성 중합체 산은 고도로 플루오르화된 설펜산 중합체("FSA 중합체")이다. "고도로 플루오르화된"이란 중합체 내의 할로겐과 수소 원자의 총 수의 적어도 약 50%가 불소 원자임을 의미하며, 일 실시 형태에서는 적어도 약 75%이고, 그리고 다른 실시 형태에서는 적어도 약 90%이다. 일 실시 형태에서, 중합체는 퍼플루오르화된다. "설펜네이트 작용기"라는 용어는 설펜산 기 또는 설펜산 기의 염 중 어느 하나를 말하며, 일 실시 형태에서는 알칼리 금속 또는 암모늄 염을 말한다. 작용기는 화학식  $-SO_3E^5$ 로 나타내며, 여기서  $E^5$ 는 "반대이온"으로도 또한 알려진 양이온이다.  $E^5$ 는 H, Li, Na, K 또는  $N(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)$ 일 수 있으며,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , 및  $R_4$ 는 동일하거나 상이하며 그리고 일 실시 형태에서는 H,  $CH_3$  또는  $C_2H_5$ 이다. 다른 실시 형태에서는,  $E^5$ 는 H이며, 이 경우에 중합체는 "산 형태"라고 한다.  $E^5$ 는 또한  $Ca^{++}$  및  $Al^{+++}$ 와 같은 이온으로 나타나는 바와 같이 다가일 수 있다. 일반적으로  $M^{x+}$ 로 나타나는 다가 반대이온의 경우에는, 반대이온당 설펜네이트 작용기의 수가 원자가 "x"와 동일할 것이 당업자에게 명백하다.

<236> 일 실시 형태에서, FSA 중합체는 순환 측쇄(recurring side chain)가 부착된 중합체 골격을 포함하며, 이 측쇄는 양이온 교환 기를 보유한다. 중합체는 둘 이상의 단량체의 단일중합체 또는 공중합체를 포함한다. 공중합체는 전형적으로 비작용성 단량체와, 양이온 교환기 또는 그 전구체, 예를 들어, 설펜네이트 작용기로 이후 가수분해될 수 있는 설펜닐 플루오라이드 기( $-SO_2F$ )를 보유한 제2 단량체로부터 형성된다. 예를 들어, 제1 플루오르화 비닐 단량체와 설펜닐 플루오라이드기( $-SO_2F$ )를 가진 제2 플루오르화 비닐 단량체의 공중합체가 이용될 수 있다. 가능한 제1 단량체는 테트라플루오로에틸렌 (TFE), 헥사플루오로프로필렌, 비닐 플루오라이드, 비닐리딘 플루오라이드, 트라이플루오로에틸렌, 클로로트라이플루오로에틸렌, 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르), 및 그 조합을 포함한다. TFE가 바람직한 제1 단량체이다.

<237> 다른 실시 형태에서, 가능한 제2 단량체는 중합체에 원하는 측쇄를 제공할 수 있는 설펜네이트 작용기 또는 전구체 기를 가진 플루오르화 비닐 에테르를 포함한다. 원한다면, 에틸렌, 프로필렌, 및  $R-CH=CH_2$  (여기서, R은 1 내지 10개의 탄소 원자의 퍼플루오르화 알킬기임)를 비롯한 추가의 단량체가 이들 중합체 내로 포함될 수 있다. 중합체는 본 명세서에서 랜덤 공중합체로 불리는 유형일 수 있으며, 랜덤 공중합체는 공단량체들의 상대적인 농도가 가능한 한 일정하게 유지되어 중합체 사슬을 따른 단량체 단위의 분포가 그들의 상대적인 농도와 상대적인 반응성에 따르는 중합에 의해 제조된 공중합체이다. 중합 과정에서 단량체의 상대적인 농도를 변화시켜 제조한 덜 랜덤한 공중합체가 또한 이용될 수 있다. 유럽 특허 출원 제1 026 152 A1호에 개시된 것과 같은 블록 공중합체로 불리는 유형의 중합체가 또한 사용될 수 있다.

<238> 일 실시 형태에서, 본 조성물에 사용하기 위한 FSA 중합체는 고도로 플루오르화된, 그리고 일 실시 형태에서는 퍼플루오르화된, 탄소 골격과 하기 화학식:

<239>  $-(O-CF_2CFR_f^3)_a-O-CF_2CFR_f^4SO_3E^5$ 로 나타낸 측쇄를 포함하며,

<240> 여기서  $R_f^3$ 와  $R_f^4$ 는 F, Cl 또는 1 내지 10개의 탄소 원자를 가진 퍼플루오르화 알킬기로부터 독립적으로 선택되며, a는 0, 1 또는 2이며,  $E^5$ 는 H, Li, Na, K 또는  $N(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)$ 이며,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  및  $R_4$ 는 동일하거나 상이하며 그리고 일 실시 형태에서는 H,  $CH_3$  또는  $C_2H_5$ 이다. 다른 실시 형태에서,  $E^5$ 는 H이다. 전술한 바와 같이,  $E^5$ 는 또한 다가일 수 있다.

<241> 일 실시 형태에서, FSA 중합체는, 예를 들어, 미국 특허 제3,282,875호, 제4,358,545호 및 제4,940,525호에 개시된 중합체를 포함한다. 바람직한 FSA 중합체의 예는 퍼플루오로탄소 골격과 하기 화학식:

<242>  $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_3E^5$ 로 나타낸 측쇄를 포함하며,

- <243> 여기서, X는 위에서 정의한 바와 같다. 이러한 유형의 FSA 중합체는 미국 특허 제3,282,875호에 개시되며, 테트라플루오로에틸렌 (TFE)과 퍼플루오르화 비닐 에테르  $CF_2=CF-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_2F$ , 퍼플루오로(3,6-다이옥사-4-메틸-7-옥텐설폰일 플루오라이드) (PDMOF)의 공중합, 및 이어서 설폰일 플루오라이드기의 가수분해에 의한 설포네이트기로의 변환에 의해 제조될 수 있고, 그리고 원하는 이온 형태로 변환시키기 위해 필요한 바와 같이 이온 교환될 수 있다. 미국 특허 제4,358,545호와 제4,940,525호에 개시된 유형의 중합체의 예는 측쇄  $-O-CF_2CF_2SO_3E^5$ 를 가지며, 여기서  $E^5$ 는 위에서 정의한 바와 같다. 이 중합체는 테트라플루오로에틸렌 (TFE)과 퍼플루오르화 비닐 에테르  $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$ , 퍼플루오로(3-옥사-4-펜텐설폰일 플루오라이드) (POPF)의 공중합, 및 이어서 가수분해 및 필요하면 추가 이온 교환에 의해 제조할 수 있다.
- <244> 일 실시 형태에서, 본 조성물에 사용하기 위한 FSA 중합체는 전형적으로 약 33 미만의 이온 교환 비를 갖는다. 본 출원에서, "이온 교환 비" 또는 "IXR"은 양이온 교환 기에 대한 중합체 골격 내의 탄소 원자의 수로서 정의된다. 약 33 미만의 범위 내에서, IXR은 특정 용도에 필요한 대로 변할 수 있다. 일 실시 형태에서 IXR은 약 3 내지 약 33이며, 그리고 다른 실시 형태에서는 약 8 내지 약 23이다.
- <245> 중합체의 양이온 교환 능력은 종종 당량 중량(EW)으로 표현된다. 본 출원의 목적상, 당량 중량(EW)은 1 당량의 수산화나트륨을 중화시키는 데 필요한 산 형태의 중합체의 중량으로 정의된다. 중합체가 퍼플루오로탄소 골격을 가지고 측쇄는  $-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-SO_3H$  (또는 그 염)인 설포네이트 중합체의 경우에, 약 8 내지 약 23의 IXR에 해당하는 당량 중량 범위는 약 750 EW 내지 약 1500 EW이다. 이러한 중합체에 대한 IXR은 식  $50 IXR + 344 = EW$ 를 이용하여 당량 중량과 관련될 수 있다. 동일한 IXR 범위가 미국 특허 제4,358,545호 및 제4,940,525호에 개시된 설포네이트 중합체, 예를 들어, 측쇄  $-O-CF_2CF_2SO_3H$  (또는 그 염)를 갖는 중합체에 사용되는 중에, 당량 중량은 양이온 교환기를 함유한 단량체 단위의 낮은 분자량 때문에 다소 더 낮다. 약 8 내지 약 23의 바람직한 IXR 범위의 경우, 상응하는 당량 중량 범위는 약 575 EW 내지 약 1325 EW이다. 이러한 중합체에 대한 IXR은 식  $50 IXR + 178 = EW$ 를 이용하여 당량 중량과 관련될 수 있다.
- <246> FSA 중합체는 콜로이드 수성 분산액으로 제조될 수 있다. 또한, 이들은, 그 예로 알코올, 수용성 에테르, 예를 들어, 테트라하이드로푸란, 수용성 에테르의 혼합물, 및 그 조합이 포함되지만 이로 한정되지 않는 다른 매질 중의 분산액 형태일 수 있다. 분산액의 제조시, 중합체는 산 형태로 사용될 수 있다. 미국 특허 제4,433,082호, 제6,150,426호 및 국제 특허 공개 WO 03/006537호는 수성 알코올 분산액을 제조하는 방법을 개시한다. 분산액이 제조된 후, 농도 및 분산 액체 조성은 본 기술 분야에 공지된 방법에 의해 조정될 수 있다.
- <247> FSA 중합체를 비롯한 콜로이드-형성 중합체 산의 수성 분산액은, 안정한 콜로이드가 형성되는 한, 전형적으로 가급적 작은 입자 크기와 가급적 작은 EW를 갖는다.
- <248> FSA 중합체의 수성 분산액은 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니 (E. I. du Pont de Nemours and Company) (미국 델라웨어주 윌밍턴 소재)로부터 나피온(Nafion)(등록상표) 분산액으로 구매가능하다.
- <249> 상기에 개시된 중합체의 일부는 산외(non-acid) 형태로, 예를 들어, 염, 에스테르, 또는 설폰일 플루오라이드로서 형성될 수 있다. 이들은 후술하는 바와 같이, 전도성 조성물의 제조를 위해 산 형태로 전환될 것이다.
- <250> c. 플루오르화 산 중합체를 이용한 전도성 중합체 조성물의 제조
- <251> 전기 전도성 중합체 조성물은 (i) 플루오르화 산 중합체의 존재 하에 전구체 단량체를 중합하거나; 또는 (ii) 먼저 본래 전도성인 공중합체를 형성하고 그것을 플루오르화 산 중합체와 조합함으로써 제조된다.
- <252> (i) 플루오르화 산 중합체의 존재 하에서의 전구체 단량체의 중합
- <253> 일 실시 형태에서, 전기 전도성 중합체 조성물은 플루오르화 산 중합체의 존재 하에 전구체 단량체의 산화 중합에 의해 형성된다. 일 실시 형태에서, 전구체 단량체는 둘 이상의 전도성 전구체 단량체를 포함한다. 일 실시 형태에서, 단량체는 구조 A-B-C를 갖는 중간 전구체 단량체를 포함하며, 여기서 A와 C는 동일하거나 상이할 수 있는 전도성 전구체 단량체를 나타내며, B는 비전도성 전구체 단량체를 나타낸다. 일 실시 형태에서, 중간 전구체 단량체는 하나 이상의 전도성 전구체 단량체와 중합된다.
- <254> 일 실시 형태에서, 산화 중합은 균질 수용액에서 실시된다. 다른 실시 형태에서, 산화 중합은 물과 유기 용매의 에멀전에서 실시된다. 일반적으로, 일부 물은 산화제 및/또는 촉매의 적절한 용해성을 얻기 위하여 존재한다. 과황산암모늄, 과황산나트륨, 과황산칼륨 등과 같은 산화제를 이용할 수 있다. 염화제2철, 또는 황산제2

철과 같은 촉매 또한 존재할 수 있다. 생성된 중합 생성물은 플루오르화 산 중합체와 결합된 전도성 중합체의 용액, 분산액, 또는 에멀전일 것이다. 일 실시 형태에서, 본질적으로 전도성인 중합체는 양으로 하전되며, 전하는 플루오르화 산 중합체 음이온으로 균형이 이루어진다.

- <255> 일 실시 형태에서, 전도성 중합체 조성물의 수성 분산액의 제조 방법은 물, 전구체 단량체, 적어도 하나의 플루오르화 산 중합체, 및 산화제를 임의의 순서로 조합함으로써 반응 혼합물을 형성하는 것을 포함하되, 단 플루오르화 산 중합체의 적어도 일부는 전구체 단량체와 산화제 중 적어도 하나가 첨가될 때 존재한다.
- <256> 일 실시 형태에서, 전도성 중합체 조성물의 제조 방법은
- <257> (a) 플루오르화 산 중합체의 수성 용액 또는 분산액을 제공하는 단계;
- <258> (b) 단계 (a)의 용액 또는 분산액에 산화제를 첨가하는 단계; 및
- <259> (c) 단계 (b)의 혼합물에 전구체 단량체를 첨가하는 단계를 포함한다.
- <260> 다른 실시 형태에서, 전구체 단량체는 산화제를 첨가하기 전에 플루오르화 산 중합체의 수성 용액 또는 분산액에 첨가된다. 산화제를 첨가하는 상기 단계 (b)가 이어서 실시된다.
- <261> 다른 실시 형태에서, 물과 전구체 단량체의 혼합물이, 전체 전구체 단량체 중량 기준으로 약 0.5% 내지 약 4.0%의 범위의 농도로 형성된다. 이 전구체 단량체 혼합물이 플루오르화 산 중합체의 수성 용액 또는 분산액에 첨가되며, 산화제를 첨가하는 상기 단계 (b)가 실시된다.
- <262> 다른 실시 형태에서, 수성 중합 혼합물은 중합 촉매, 예를 들어, 황산제2철, 염화제2철 등을 포함할 수 있다. 촉매는 마지막 단계 전에 첨가된다. 다른 실시 형태에서, 촉매는 산화제와 함께 첨가된다.
- <263> 일 실시 형태에서, 중합은 물과 혼화성인 동시-분산성 액체(co-dispersing liquid)의 존재 하에 실시된다. 적합한 동시-분산성 액체의 예에는 에테르, 알코올, 알코올 에테르, 환형 에테르, 케톤, 니트릴, 실록사이드, 아미드, 및 그 조합이 포함되며 이로 한정되지 않는다. 일 실시 형태에서, 동시-분산성 액체는 알코올이다. 일 실시 형태에서, 동시-분산성 액체는 n-프로판올, 아이소프로판올, t-부탄올, 다이메틸아세트아미드, 다이메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 및 그 혼합물로부터 선택된 유기 용매이다. 일반적으로, 동시-분산성 액체의 양은 약 60 부피% 미만이어야 한다. 일 실시 형태에서, 동시-분산성 액체의 양은 약 30 부피% 미만이다. 일 실시 형태에서, 동시-분산성 액체의 양은 5 내지 50부피%이다. 중합에서 동시-분산성 액체를 사용하는 것은 입자 크기를 상당히 감소시키며 분산액의 여과성을 개선한다. 또한, 이 방법에 의해 얻어진 완충 재료는 증가된 점도를 나타내며, 이들 분산액으로부터 제조된 필름은 고품질이다.
- <264> 동시-분산성 액체는 이 방법의 임의의 시점에서 반응 혼합물에 첨가될 수 있다.
- <265> 일 실시 형태에서, 중합은 브린스테드 산인 보조-산(co-acid)의 존재 하에서 실시된다. 산은 무기산, 예를 들어, HCl, 황산 등, 또는 유기산, 예를 들어, 아세트산 또는 p-톨루엔설폰산일 수 있다. 대안적으로, 산은 수용성 중합체 산, 예를 들어, 폴리(스티렌설폰산), 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산) 등, 또는 제2 플루오르화 산 중합체 - 이는 상기에 기재된 바와 같음 - 일 수 있다. 산의 조합이 사용될 수 있다.
- <266> 보조-산은 어느 것이든 마지막에 첨가되는 산화제 또는 전구체 단량체 중 어느 하나를 첨가하기 이전에 당해 방법의 임의의 시점에서 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 일 실시 형태에서, 보조-산은 전구체 단량체와 플루오르화 산 중합체 둘 모두 이전에 첨가되며, 산화제가 마지막에 첨가된다. 일 실시 형태에서, 보조-산은 전구체 단량체의 첨가 이전에 첨가되며, 이어서 플루오르화 산 중합체가 첨가되고, 산화제가 마지막에 첨가된다.
- <267> 일 실시 형태에서, 중합은 동시-분산성 액체와 보조-산 둘 모두의 존재 하에서 실시된다.
- <268> 일 실시 형태에서, 반응 용기는 먼저 물, 알코올 동시-분산제, 및 무기 보조-산의 혼합물로 충전된다. 여기에, 전구체 단량체, 플루오르화 산 중합체의 수성 용액 또는 분산액, 및 산화제가 차례대로 첨가된다. 산화제는 천천히 그리고 적가식으로 첨가되어, 혼합물을 불안정화시킬 수 있는 고농도의 이온의 국소화 영역의 형성을 방지한다. 혼합물을 교반하고 이어서 반응을 조절된 온도에서 진행시킨다. 중합이 완료되면, 반응 혼합물을 강산 양이온 수지로 처리하고, 교반하고 여과하며; 이어서 염기 음이온 교환 수지로 처리하고, 교반하고 여과한다. 상기에 논의된 바와 같이, 대안적인 첨가 순서가 이용될 수 있다.
- <269> 전도성 중합체 조성물의 제조 방법에서, 산화제 대 전체 전구체 단량체의 몰비는 일반적으로 0.1 내지 2.0 범위이며; 일 실시 형태에서는 0.4 내지 1.5이다. 플루오르화 산 중합체 대 전체 전구체 단량체의 몰비는 일반적으

로, 0.2 내지 5의 범위이다. 일 실시 형태에서, 이 비는 1 내지 4의 범위이다. 전체적인 고체 함량은 일반적으로 중량 백분율로 약 1.0% 내지 10% 범위이며; 일 실시 형태에서는 약 2% 내지 4.5% 범위이다. 반응 온도는 일반적으로 약 4°C 내지 50°C 범위이며 일 실시 형태에서는 약 20°C 내지 35°C이다. 선택적인 보조-산 대 전구체 단량체의 몰비는 약 0.05 내지 4이다. 산화제의 첨가 시간은 입자 크기와 점도에 영향을 준다. 따라서, 입자 크기는 첨가 속도를 늦춤으로써 감소될 수 있다. 동시에, 점도는 첨가 속도를 늦춤으로써 증가된다. 반응 시간은 일반적으로 약 1 내지 약 30시간 범위이다.

<270> (ii) 플루오르화 산 중합체와 본질적으로 전도성인 중합체의 조합

<271> 일 실시 형태에서, 본질적으로 전도성인 중합체는 플루오르화 산 중합체와 별도로 형성된다. 일 실시 형태에서, 이 중합체는 수용액 중의 상응하는 단량체를 산화 중합시킴으로써 제조된다. 일 실시 형태에서, 산화 중합은 수용성 산의 존재 하에서 실시된다. 일 실시 형태에서, 산은 수용성 비플루오르화 중합체 산이다. 일 실시 형태에서, 산은 비플루오르화 중합체성 설포산이다. 산의 일부 비제한적인 예는 폴리(스티렌설포산) ("PSSA"), 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설포산) ("PAAMPSA"), 및 그 혼합물이다. 산화 중합이 양전하를 갖는 중합체를 생성할 경우, 산 음이온은 전도성 중합체에 반대이온을 제공한다. 산화 중합은 과황산암모늄, 과황산나트륨, 및 그 혼합물과 같은 산화제를 이용하여 실시한다.

<272> 전기 전도성 중합체 조성물은 본질적으로 전도성인 중합체를 플루오르화 산 중합체와 블렌딩함으로써 제조된다. 이것은 본질적으로 전도성인 중합체의 수성 분산액을 중합체 산의 분산액 또는 용액에 첨가함으로써 이루어질 수 있다. 일 실시 형태에서, 조성물은 성분들의 혼합을 확실히 하기 위하여 초음파 처리 또는 미세유체화를 이용하여 추가로 처리된다.

<273> 일 실시 형태에서, 본질적으로 전도성인 중합체와 플루오르화 산 중합체 중 하나 또는 둘 모두는 고체 형태로 단리된다. 고체 재료는 물에 또는 다른 성분의 수성 용액 또는 분산액에 재분산될 수 있다. 예를 들어, 본질적으로 전도성인 중합체 고체는 플루오르화 산 중합체의 수성 용액 또는 분산액에 분산될 수 있다.

<274> (iii) pH 조정

<275> 합성될 때, 전도성 중합체 조성물의 수성 분산액은 일반적으로 매우 낮은 pH를 갖는다. 일 실시 형태에서, pH는 소자의 특성에 악영향을 미치지 않고도 더 높은 값으로 조정된다. 일 실시 형태에서, 분산액의 pH는 약 1.5 내지 약 4로 조정된다. 일 실시 형태에서, pH는 3 내지 4로 조정된다. pH는 공지 기술, 예를 들어, 이온 교환 또는 염기성 수용액을 이용한 적정을 이용하여 조정될 수 있음이 밝혀졌다.

<276> 일 실시 형태에서, 중합 반응의 완료 후, 합성된 그대로의 수성 분산액을 분해된 화학종, 부반응 생성물, 및 미반응 단량체를 제거하고 pH를 조정하기에 적합한 조건 하에서 적어도 하나의 이온 교환 수지와 접촉시켜, 원하는 pH를 가진 안정한 수성 분산액을 생성한다. 일 실시 형태에서는, 합성된 그대로의 수성 분산액을 임의의 순서로 제1 이온 교환 수지 및 제2 이온 교환 수지와 접촉시킨다. 합성된 그대로의 수성 분산액은 제1 및 제2 이온 교환 수지 둘 모두로 동시에 처리될 수 있거나, 또는 하나로 그리고 이어서 다른 하나로 순차적으로 처리될 수 있다.

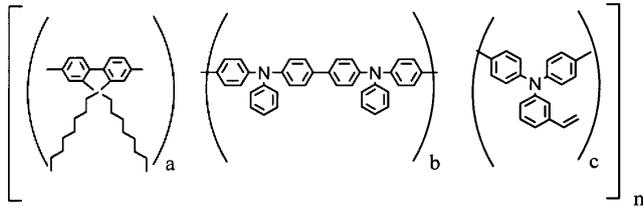
<277> 이온 교환은 가역적인 화학 반응이며, 여기서 유체 매질(예를 들어, 수성 분산액) 내의 이온이 유체 매질에서 불용성인 고정 고체 입자에 부착된 유사하게 하전된 이온으로 교환된다. "이온 교환 수지"라는 용어는 그러한 모든 물질을 칭하기 위해 본 명세서에 사용된다. 수지는 이온 교환기가 부착된 중합체성 지지체의 가교결합 특성으로 인하여 불용성이 된다. 이온 교환 수지는 양이온 교환체 또는 음이온 교환체로 분류된다. 양이온 교환체는 교환에 이용가능한 양으로 하전된 가동 이온, 전형적으로 양성자 또는 금속 이온, 예를 들어 나트륨 이온을 갖는다. 음이온 교환체는 음으로 하전된 교환가능한 이온, 전형적으로 수산화 이온을 갖는다.

<278> 일 실시 형태에서, 제1 이온 교환 수지는 양성자 또는 금속 이온, 전형적으로 나트륨 이온의 형태일 수 있는 산성의 양이온 교환 수지이다. 제2 이온 교환 수지는 염기성의 음이온 교환 수지이다. 산성의 양이온(양성자 포함) 교환 수지 및 염기성의 음이온 교환 수지 둘 모두는 본 명세서의 방법의 실시예에 사용하도록 고려된다. 일 실시 형태에서, 산성의 양이온 교환 수지는 무기산 양이온 교환 수지, 예를 들어, 설포산 양이온 교환 수지이다. 본 명세서의 방법의 실시예에 사용하도록 고려되는 설포산 양이온 교환 수지에는, 예를 들어, 설포화된 스티렌-다이비닐벤젠 공중합체, 설포화되고 가교결합된 스티렌 중합체, 페놀-포름알데히드-설포산 수지, 벤젠-포름알데히드-설포산 수지, 및 그 혼합물이 포함된다. 다른 실시 형태에서, 산성의 양이온 교환 수지는 유기산 양이온 교환 수지, 예를 들어, 카르복실산, 아크릴 또는 인 양이온 교환 수지이다. 또한, 상이한 양이온 교환 수지의 혼합물을 사용할 수 있다.

- <279> 다른 실시 형태에서, 염기성의 음이온 교환 수지는 3차 아민 음이온 교환 수지이다. 본 명세서의 방법의 실시 에 사용하도록 고려되는 3차 아민 음이온 교환 수지에는, 예를 들어, 3차-아민화 스티렌-다이비닐벤젠 공중합체, 3차-아민화 가교결합된 스티렌 중합체, 3차-아민화 페놀-포름알데히드 수지, 3차-아민화 벤젠-포름알 데히드 수지, 및 그 혼합물이 포함된다. 추가 실시 형태에서, 염기성의 음이온 교환 수지는 4차 아민 음이온 교환 수지, 또는 이들 및 다른 교환 수지의 혼합물이다.
- <280> 제1 및 제2 이온 교환 수지는 동시에 또는 연속적으로 합성된 그대로의 수성 분산액과 접촉할 수 있다. 예를 들어, 일 실시 형태에서 둘 모두의 수지는 전기 전도성 중합체의 합성된 그대로의 수성 분산액에 동시에 첨가되 고, 적어도 약 1시간, 예를 들어, 약 2시간 내지 약 20시간 동안 이 분산액과 접촉된 채로 있게 한다. 이어서, 이온 교환 수지는 여과에 의해 분산액으로부터 제거될 수 있다. 필터의 크기는, 상대적으로 큰 이온 교환 수지 입자는 제거되는 반면 더 작은 분산액 입자는 통과하도록 선택된다. 이론에 구애됨이 없이, 이온 교환 수지는 중합을 중단시키고 이온성 및 비이온성 불순물 및 대부분의 미반응 단량체를 합성된 그대로의 수성 분산액으로 부터 효과적으로 제거하는 것으로 생각된다. 더욱이, 염기성의 음이온 교환 수지 및/또는 산성의 양이온 교환 수지는 산성 부위를 더욱 염기성이 되도록 하여, 분산액의 pH를 증가시킨다. 일반적으로, 전도성 중합체 조성 물 1 그램당 약 1 내지 5 그램의 이온 교환 수지를 사용한다.
- <281> 많은 경우에, 염기성의 이온 교환 수지는 pH를 원하는 수준으로 조정하는 데 사용될 수 있다. 일부 경우에, pH 는 수산화나트륨, 수산화암모늄, 수산화 테트라-메틸암모늄 등의 용액과 같은 염기성 수용액으로 또한 조정될 수 있다.
- <282> 4. 정공 수송 층
- <283> 정공 수송 층은 정공 수송 재료와 폴리렌을 포함한다.
- <284> 임의의 정공 수송 재료가 정공 수송 층에 사용될 수 있다. 일 실시 형태에서, 정공 수송 재료는 광학적 밴드갭 이 4.2 eV 이하이고 진공 수준에 대한 HOMO 수준이 6.2 eV 이하이다.
- <285> 일 실시 형태에서, 정공 수송 재료는 적어도 하나의 중합체를 포함한다. 정공 수송 중합체의 예에는 정공 수송 기를 가진 것들이 포함된다. 그러한 정공 수송 기는, 카르바졸, 트리아아릴아민, 트리아아릴메탄, 플루오렌, 및 그 조합을 포함하며, 이로 한정되지 않는다. 통상적으로 사용되는 정공 수송 중합체는 폴리비닐카르바졸, (페닐메틸)폴리실란, 폴리(다이옥시티오펜), 폴리아닐린, 및 폴리피롤을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 전 술된 것과 같은 정공 수송 분자를 폴리스티렌 및 폴리카르보네이트와 같은 중합체 내로 도핑함으로써 정공 수송 중합체를 또한 얻을 수 있다.
- <286> 일부 실시 형태에서, 정공 수송 층은 정공 수송 중합체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 정공 수송 중합체는 다이스티릴아릴 화합물이다. 일부 실시 형태에서, 아릴 기는 둘 이상의 융합된 방향족 고리를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 아릴기는 아센이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "아센"이라는 용어는 둘 이상의 오르토- 융합된 벤젠 고리를 직선형 배열로 포함하는 탄화수소 부모 성분을 말한다.
- <287> 일부 실시 형태에서, 정공 수송 중합체는 아릴아민 중합체이다. 일부 실시 형태에서, 이것은 플루오렌 및 아릴 아민 단량체의 공중합체이다.
- <288> 일부 실시 형태에서, 중합체는 가교결합성 기를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 가교결합은 열처리 및/또는 UV 또는 가시 방사선 노출에 의해 성취될 수 있다. 가교결합성 기의 예에는 비닐, 아크릴레이트, 피플루오로비닐 에테르, 1-벤조-3,4-사이클로부탄, 실록산, 및 메틸 에스테르가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 가교결합성 중합체는 용액-공정 OLED의 제작에서 이점을 가질 수 있다. 침착 후에 불용성 필름으로 변환될 수 있는 층을 형성하기 위하여 용해성 중합체성 재료를 적용하는 것은 층분리 문제가 없는 다층 용액-처리 OLED 소자의 제작 을 허용할 수 있다.
- <289> 가교결합성 중합체의 예는, 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2005-0184287호 및 국제 특허 공개 WO 2005/052027호에서 찾아볼 수 있다.
- <290> 일부 실시 형태에서, 정공 수송 층은 9,9-다이알킬플루오렌과 트라이페닐아민의 공중합체인 중합체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 중합체는 9,9-다이알킬플루오렌과 4,4'-비스(다이페닐아미노)바이페닐의 공중합체이다. 일부 실시 형태에서, 중합체는 9,9-다이알킬플루오렌과 TPB의 공중합체이다. 일부 실시 형태에서, 중합체는 9,9-다이알킬플루오렌과 NPB의 공중합체이다. 일부 실시 형태에서, 공중합체는 (비닐페닐)다이페닐아민과 9,9-다이스티릴플루오렌 또는 9,9-다이(비닐벤질)플루오렌으로부터 선택된 제3 공단량체로부터 제조된다.

<291> 일부 실시 형태에서, 정공 수송 층은 하기 화학식 A를 갖는 중합체를 포함한다:

<292> [화학식 A]

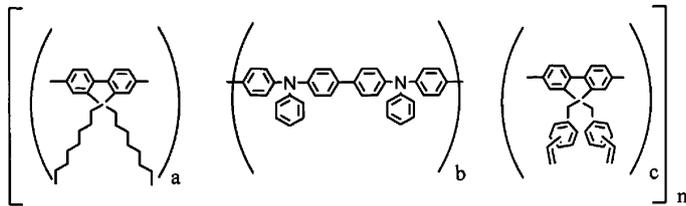


<293>

<294> 여기서, a, b, 및 c는 중합체 중의 단량체의 상대적인 비율을 나타내며, 0이 아닌 정수이고; n은 적어도 2의 0이 아닌 정수이다. 일부 실시 형태에서, a, b, 및 c는 1 내지 10 범위의 값을 갖는다. 일부 실시 형태에서, 비 a:b:c는 (1-4):(1-4):(1-2)의 범위를 갖는다. 일부 실시 형태에서, n은 2 내지 500이다.

<295> 일부 실시 형태에서, 정공 수송 층은 하기 화학식 B를 갖는 중합체를 포함한다:

<296> [화학식 B]

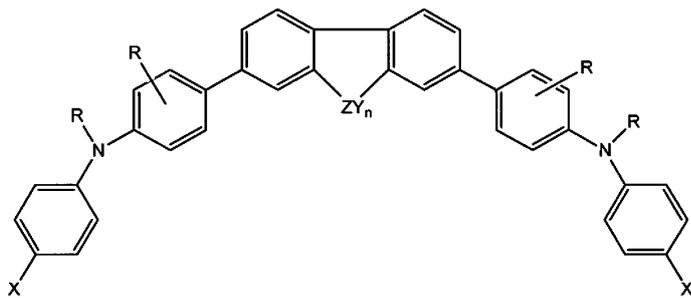


<297>

<298> 여기서, a, b, 및 c는 중합체 중의 단량체의 상대적 비율을 나타내며, 0이 아닌 정수이고; n은 적어도 2의 0이 아닌 정수이다. 일부 실시 형태에서, a, b, 및 c는 0.001 내지 10 범위의 값을 갖는다. 일부 실시 형태에서, 비 a:b:c는 (2-7):(2-7):(1-3)의 범위를 갖는다. 일부 실시 형태에서, n은 2 내지 500이다.

<299> 일 실시 형태에서, 정공 수송 재료는 하기 화학식 XVI을 갖는 단량체로부터 제조된 중합체를 포함한다:

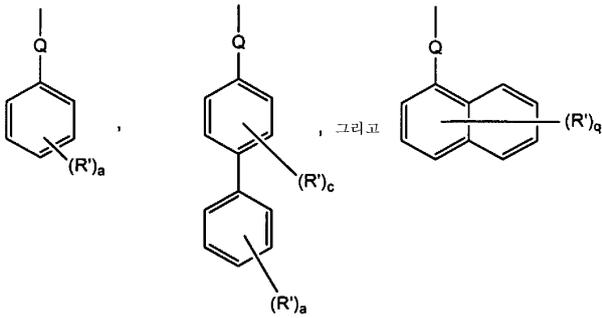
**화학식 XVI**



<300>

<301> 여기서,

<302> R 및 Y는 H, D, 알킬, 플루오로알킬, 아릴, 플루오로아릴, 알콕시, 아릴옥시, NR<sup>2</sup>, R',



<303>

<304> 로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며; R'는 가교결합성 기이고;

<305> R''는 H, 알킬, 플루오로알킬, 아릴, 플루오로아릴, 및 R'로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며;

<306> X는 각각 나타날 때 동일하거나 상이하고 이탈기이며;

<307> Z는 C, N, 또는 Si이며;

<308> Q는 (ZR<sup>n</sup>)<sub>b</sub>이며;

<309> a는 0 내지 5의 정수이고;

<310> b는 0 내지 20의 정수이며;

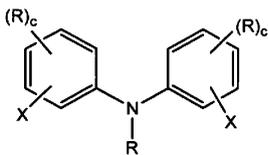
<311> c는 0 내지 4의 정수이고;

<312> q는 0 내지 7의 정수이며;

<313> n은 1 내지 2의 정수이다.

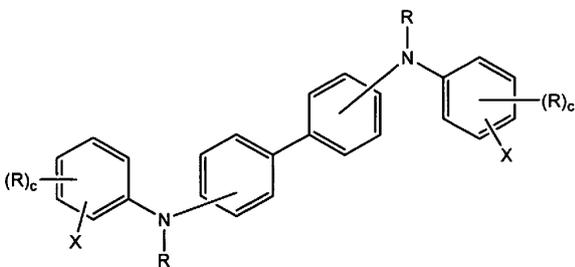
<314> 일부 실시 형태에서, 중합체는 화학식 XVI의 단량체와 화학식 XVII 내지 XXII로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 공단량체의 공중합체이다:

**화학식 XVII**



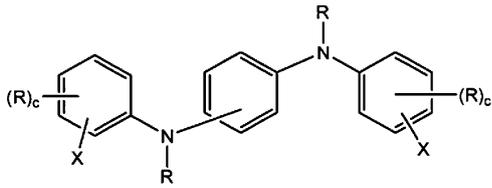
<315>

**화학식 XVIII**



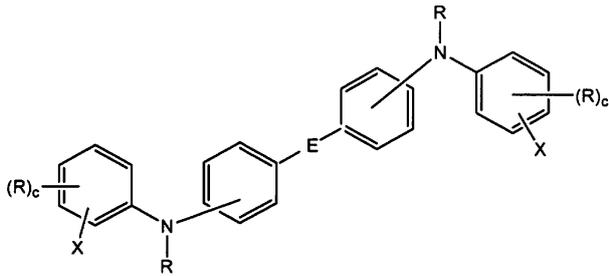
<316>

화학식 XIX



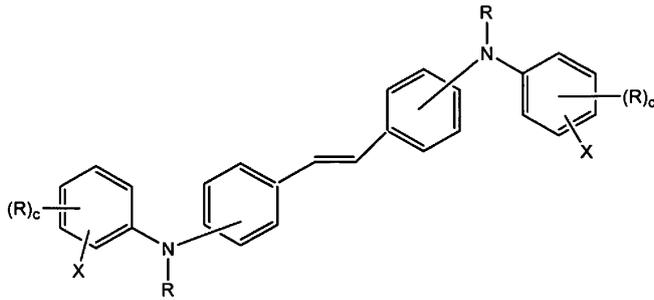
<317>

화학식 XX



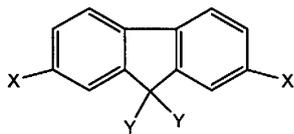
<318>

화학식 XXI



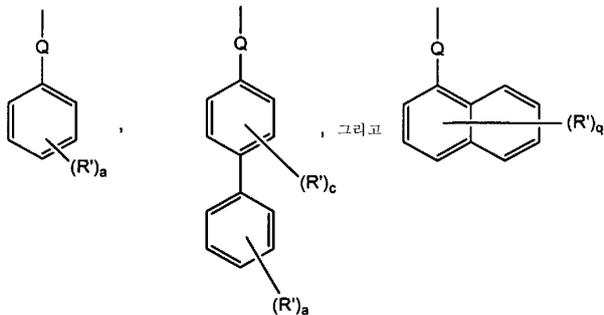
<319>

화학식 XXII



<320>

<321> 여기서,



<322>

<323> R 및 Y는 H, D, 알킬, 플루오로알킬, 아릴, 플루오로아릴, 알콕시, 아릴옥시, NR<sub>2</sub>, R',

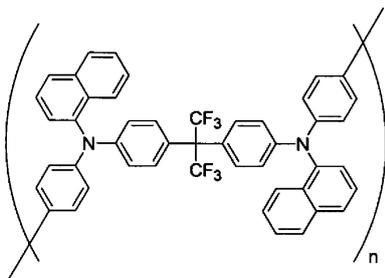
<324> 로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며; R'는 가교결합성 기이고;

- <325> R"는 H, 알킬, 플루오로알킬, 아릴, 플루오로아릴, 및 R'로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며;
- <326> Q는 (ZR"<sub>n</sub>)<sub>b</sub>이며;
- <327> X는 각각 나타날 때 동일하거나 상이할 수 있고 이탈기이며;
- <328> Z는 C, N, 또는 Si이고;
- <329> E는 (ZR"<sub>n</sub>)<sub>b</sub>, O, S, Se, 또는 Te이며;
- <330> a는 0 내지 5의 정수이고;
- <331> b는 0 내지 20의 정수이며;
- <332> c는 0 내지 4의 정수이고;
- <333> q는 0 내지 7의 정수이며;
- <334> n은 1 내지 2의 정수이다.

<335> 정공 수송 층용 중합체는 일반적으로 3가지의 공지된 합성 경로(route)에 의해 제조될 수 있다. 문헌 [Yamamoto, Progress in Polymer Science, Vol. 17, p 1153 (1992)]에 기재된 바와 같이, 첫 번째 합성 방법에서는, 단량체 단위의 다이할로 또는 다이트라이플레이트 유도체를 화학량론적 양의 0가 니켈 화합물, 예를 들어, 비스(1,5-사이클로옥타디엔)니켈(0)과 반응시킨다. 문헌[Colon et al., Journal of Polymer Science, Part A, Polymer chemistry Edition, Vol. 28, p. 367(1990)]에 기재된 바와 같이, 두 번째 방법에서는, 단량체 단위의 다이할로 또는 다이트라이플레이트 유도체를, 2가 니켈 이온을 0가 니켈로 환원시킬 수 있는 화학량론적 양의 물질의 존재 하에, 촉매량의 Ni(II) 화합물과 반응시킨다. 적합한 물질에는 아연, 마그네슘, 칼슘 및 리튬이 포함된다. 미국 특허 제5,962,631호 및 국제 특허 공개 WO 00/53565호에 기재된 바와 같이, 세 번째 합성 방법에서는, 0가 또는 2가 팔라듐 촉매, 예를 들어, 테트라키스(트라이페닐포스핀)Pd 또는 Pd(OAc)<sub>2</sub>의 존재 하에, 한 단량체 단위의 다이할로 또는 다이트라이플레이트 유도체를 보론산, 보론산 에스테르, 및 보란으로부터 선택된 2개의 반응성 기를 갖는 다른 단량체 단위의 유도체와 반응시킨다.

<336> 일부 실시 형태에서, 정공 수송 층은 P1 내지 P11로 이루어진 군으로부터 선택된 중합체를 포함한다:

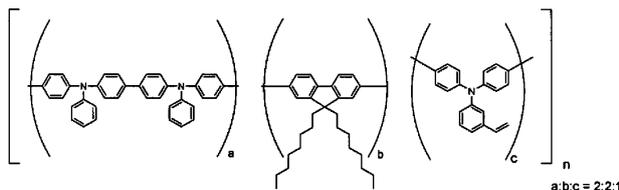
<337> P1:



**C<sub>49</sub>H<sub>36</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>**  
 정밀 질량 : **766.28**  
 분자량: **766.81**

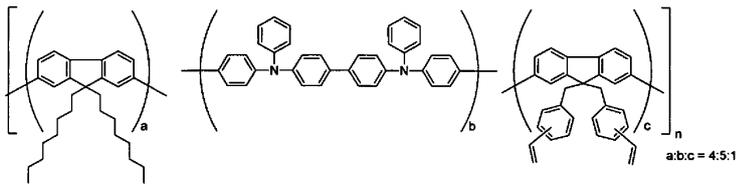
<338>

<339> P2:



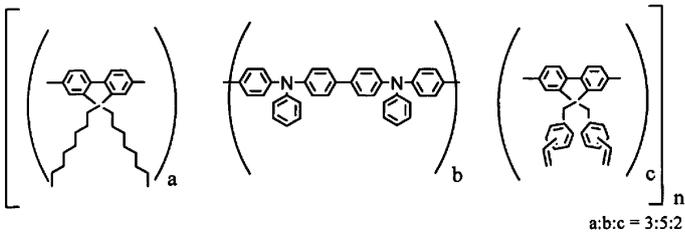
<340>

<341> P3:



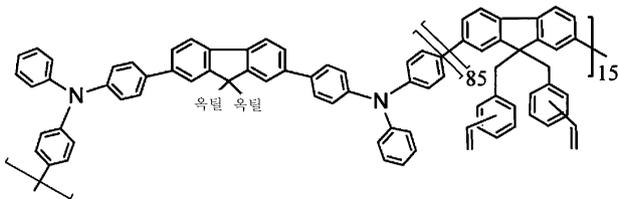
<342>

<343> P4:



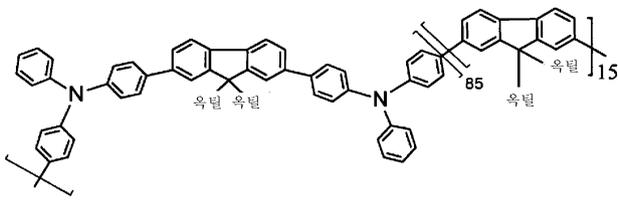
<344>

<345> P5:



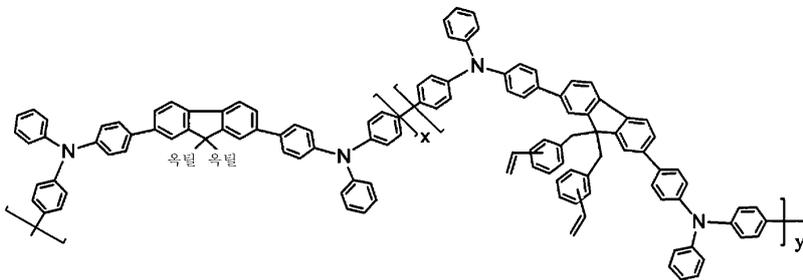
<346>

<347> P6



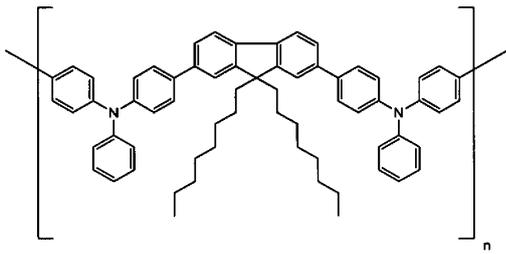
<348>

<349> P7



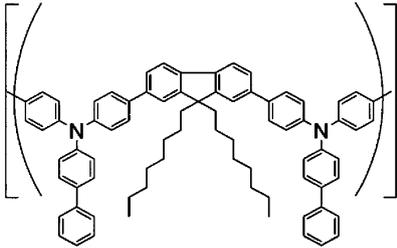
<350>

<351> P8



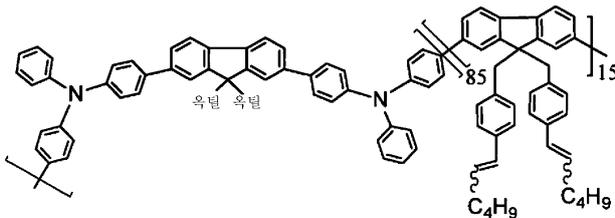
<352>

<353> P9



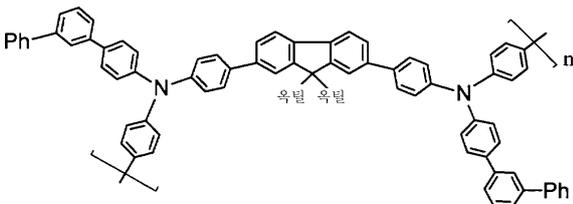
<354>

<355> P10



<356>

<357> P11



<358>

<359> 일부 실시 형태에서, 정공 수송 층은 P2 내지 P5 및 P7로 이루어진 군으로부터 선택된 중합체를 포함하며, 이는 층 형성 후에 가교결합되었다.

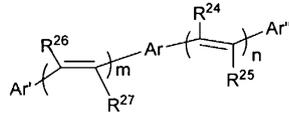
<360> 일부 실시 형태에서, 정공 수송 층은 P1 및 P6, P8, P9, 또는 P11로 이루어진 군으로부터 선택된 중합체를 포함하며, 이는 층 형성 후에 가열되었다.

<361> 일 실시 형태에서, 정공 수송 층은 비중합체성 정공 수송 재료를 포함한다. 정공 수송 분자의 예는 4,4',4"-트리스(N,N-다이페닐-아미노)-트라이페닐아민 (TDATA); 4,4',4"-트리스(N-3-메틸페닐-N-페닐-아미노)-트라이페닐아민 (MTDATA); N,N'-다이페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이아민 (TPD); 1,1-비스[(다이-4-톨릴아미노) 페닐]사이클로hex산 (TAPC); N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-[1,1'-(3,3'-다이메틸)바이페닐]-4,4'-다이아민 (ETPD); 테트라키스-(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌다이아민 (PDA); α-페닐-4-N,N-다이페닐아미노스티렌 (TPS); p-(다이에틸아미노)벤즈알데히드 다이페닐하이드라존 (DEH); 트라이페닐아민 (TPA); 비스[4-(N,N-다이에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄 (MPMP); 1-페닐-3-[p-(다이에틸아미노)스타이릴]-5-[p-(다이에틸아미노)페닐] 피라졸린 (PPR 또는 DEASP); 1,2-트랜스-비스(9H-카르바졸-9-일)사이클로부탄 (DCZB); N,N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)-(1,1'-바이페닐)-4,4'-다이아민 (TTB); N,N'-비스(나프탈렌-

1-일)-N,N'-비스-(페닐)벤지딘 ( $\alpha$ -NPB); 및 구리 프탈로사이아닌과 같은 포르피린 화합물을 포함하지만, 이로 한정되지 않는다.

<362> 일 실시 형태에서, 정공 수송 층은 화학식 XXIII을 갖는 재료를 포함한다:

**화학식 XXIII**



<363> 여기서,

<364> Ar은 아릴렌기이며;

<365> Ar' 및 Ar''는 아릴기로부터 독립적으로 선택되며;

<366> R<sup>24</sup> 내지 R<sup>27</sup>은 수소, 알킬, 아릴, 할로젠, 하이드록실, 아릴옥시, 알콕시, 알켄일, 알키닐, 아미노, 알킬티오, 포스피노, 실릴, -COR, -COOR, -PO<sub>3</sub>R<sub>2</sub>, -OPO<sub>3</sub>R<sub>2</sub>, 및 CN으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며;

<367> R은 수소, 알킬, 아릴, 알켄일, 알키닐, 및 아미노로 이루어진 군으로부터 선택되며;

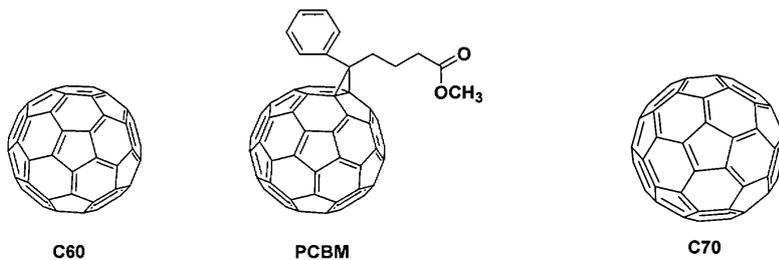
<368> m과 n은 각각 독립적으로 0 내지 5의 값을 갖는 정수이며, m + n ≠ 0이다.

<369> 화학식 XXIII의 일 실시 형태에서, Ar은 직쇄 선형 배열로 둘 이상의 오르토-융합된 벤젠 고리를 함유한 아릴렌기이다.

<370> 정공 수송 층은 또한 풀러렌을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 풀러렌은 정공 수송 재료와 함께 적용되어 단일 층을 형성한다. 일부 실시 형태에서, 풀러렌은 정공 수송 층의 총 중량을 기준으로 1 내지 5%의 양으로 존재한다.

<371> 일부 실시 형태에서, 풀러렌은 정공 수송 재료 위에 박층으로서 침착된다. 박층은 용액 침착 또는 기상 증착에 의해 형성될 수 있다.

<372> 풀러렌의 예는 하기에 나타낸 C60, C60-PCBM 및 C70뿐만 아니라 C84와 고급 풀러렌을 포함한다:



<373> 임의의 풀러렌은 C70-PCBM, C84-PCBM, 및 고급의 유사체와 같이 (3-메톡시카르보닐)-프로필-1-페닐기 ("PCBM")로 유도체화될 수 있다. 풀러렌의 조합이 사용될 수 있다.

**5. 전계발광 재료**

<374> 원하는 색상을 발광하는 한, 임의의 전계발광 ("EL") 재료가 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 원하는 색상은 적색, 녹색 및 청색으로부터 선택된다. 전계발광 재료는 소분자 유기 형광 화합물, 형광 및 인광 금속 착물, 공액 중합체, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 형광 화합물의 예에는 파이렌, 페릴렌, 루브렌, 쿠마린, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 금속 착물의 예에는 트리스(8-하이드록시퀴놀라토)알루미늄(Alq3)과 같은 금속 킬레이트(metal chelated) 옥사노이드 화합물과, 페트로브(Petrov) 등의 미국 특허 제6,670,645호와 국제 특허 공개 WO 03/063555호 및 WO 2004/016710호에 개시된 바와 같은 페닐피리딘, 페닐퀴놀린, 또는 페닐피리미딘 리간드와의 이리듐의 착물과 같은 고리금속화(cyclometalated) 이리듐 및 백금 전계발광 화합물과, 예를 들어 국제 특허 공개 WO 03/008424호, WO 03/091688호, 및 WO 03/040257호에 설명된 유기금속 착물과, 이들의 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 전하 운반 호스트 재료(charge

carrying host material) 및 금속 착물을 포함하는 전기발광 방사성 층이 미국 특허 제6,303,238호에서 톰슨(Thompson) 등에 의해 그리고 국제 특허 공개 WO 00/70655호 및 WO 01/41512호에서 버로우즈(Burrows) 및 톰슨에 의해 설명되어 있다. 공액 중합체의 예에는 폴리(페닐렌비닐렌), 폴리플루오렌, 폴리(스피로바이플루오렌), 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌), 이들의 공중합체, 및 이들의 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

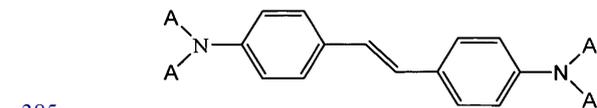
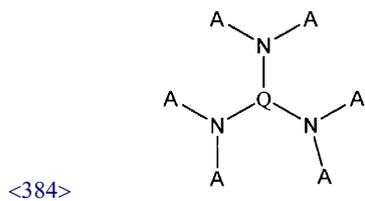
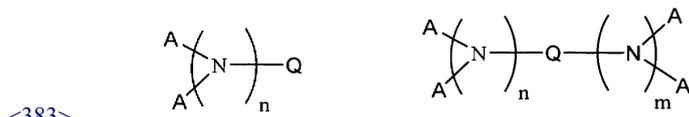
<378> 일부 실시 형태에서, EL 재료는 호스트 재료와 함께 존재한다. 일부 실시 형태에서, 호스트는 전하 운반 재료이다. EL/호스트 시스템에서, EL 재료는 소분자 또는 중합체일 수 있으며, 호스트는 독립적으로 소분자 또는 중합체일 수 있다.

<379> 일부 실시 형태에서, EL 재료는 이리듐의 고리금속화 착물이다. 일부 실시 형태에서, 착물은 페닐피리딘, 페닐퀴놀린, 및 페닐아이소퀴놀린으로부터 선택된 2개의 리간드 및 β-다이에놀레이트인 제3 리간드를 갖는다. 리간드는 비치환되거나 또는 F, D, 알킬, CN, 또는 아릴기로 치환될 수 있다.

<380> 일부 실시 형태에서, EL 재료는 폴리(페닐렌비닐렌), 폴리플루오렌, 및 폴리스피로바이플루오렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 중합체이다.

<381> 일부 실시 형태에서, EL 재료는 비-중합체성 스피로바이플루오렌 화합물 및 플루오란텐 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

<382> 일부 실시 형태에서, EL 재료는 아릴 아민기를 갖는 화합물이다. 일 실시 형태에서, EL 재료는 하기 화학식들로부터 선택된다:



<386> 여기서,

<387> A는 각각 나타날 때 동일하거나 상이하며, 3 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 방향족 기이며;

<388> Q는 단일 결합 또는 3 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 방향족 기이고;

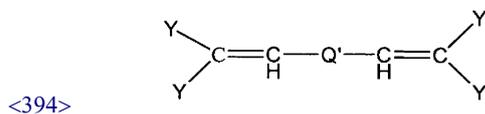
<389> n 및 m은 독립적으로 1 내지 6의 정수이다.

<390> 상기 화학식들의 일 실시 형태에서, 각 화학식에서 A 및 Q 중 적어도 하나는 적어도 3개의 축합 고리를 갖는다. 일 실시 형태에서, m 및 n은 1 이다. 일 실시 형태에서, Q는 스타이릴 또는 스타이릴페닐 기이다.

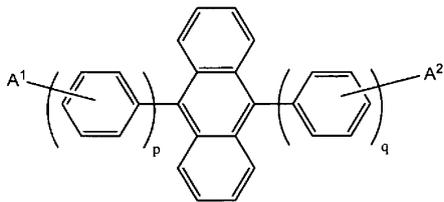
<391> 일부 실시 형태에서, Q는 적어도 2개의 축합 고리를 갖는 방향족 기이다. 일부 실시 형태에서, Q는 나프탈렌, 안트라센, 크라이센, 파이렌, 테트라센, 잔텐, 페틸렌, 쿠마린, 로다민, 퀴나크리돈, 및 루브렌으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

<392> 일부 실시 형태에서, A는 페닐, 톨릴, 나프틸, 및 안트라세닐 기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

<393> 일 실시 형태에서, EL 재료는 하기 화학식을 갖는다:



- <395> 여기서,
- <396> Y는 각각 나타날 때 동일하거나 상이하하며, 3 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 방향족 기이며;
- <397> Q'는 방향족 기, 2가 트라이페닐아민 잔기, 또는 단일 결합이다.
- <398> 일부 실시 형태에서, EL 재료는 아릴 아센이다. 일부 실시 형태에서, EL 재료는 비-대칭 아릴 아센이다.
- <399> 일부 실시 형태에서, EL 재료는 크라이센 유도체이다. "크라이센"이라는 용어는 1,2-벤조페난트렌을 의미하고자 한다. 일부 실시 형태에서, EL 재료는 아릴 치환기를 갖는 크라이센이다. 일부 실시 형태에서, EL 재료는 아릴아미노 치환기를 갖는 크라이센이다. 일부 실시 형태에서, EL 재료는 2개의 상이한 아릴아미노 치환기를 갖는 크라이센이다. 일부 실시 형태에서, 크라이센 유도체는 짙은 청색 발광을 갖는다.
- <400> 일부 실시 형태에서, 호스트는 비스-축합 환형 방향족 화합물이다.
- <401> 일부 실시 형태에서, 호스트는 안트라센 유도체 화합물이다. 일부 실시 형태에서, 당해 화합물은 하기 화학식을 갖는다:
- <402> An - L- An
- <403> 여기서,
- <404> An은 안트라센 부분이며;
- <405> L은 2가 연결기이다.
- <406> 이 화학식의 일부 실시 형태에서, L은 단일 결합, -O-, -S-, -N(R) -, 또는 방향족 기이다. 일부 실시 형태에서, An은 모노- 또는 다이페닐안트라센 부분이다.
- <407> 일부 실시 형태에서, 호스트는 하기 화학식을 갖는다:
- <408> A - An - A
- <409> 여기서,
- <410> An은 안트라센 부분이며;
- <411> A는 방향족 기이다.
- <412> 일부 실시 형태에서, 호스트는 다이아릴안트라센이다. 일부 실시 형태에서 당해 화합물은 대칭이고, 일부 실시 형태에서 당해 화합물은 비대칭이다.
- <413> 일부 실시 형태에서, 호스트는 하기 화학식을 갖는다:



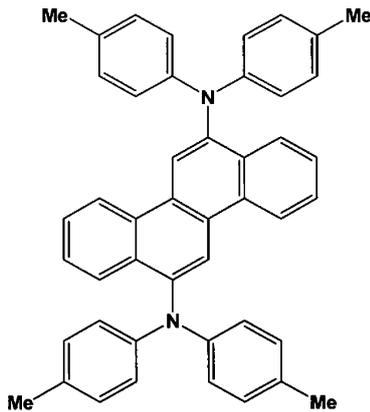
- <414>
- <415> 여기서,
- <416> A<sup>1</sup> 및 A<sup>2</sup>는 각각 나타날 때 동일하거나 상이하하며, H, 방향족 기, 및 알켄일 기로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 A는 하나 이상의 융합된 방향족 고리를 나타낼 수 있고;
- <417> p 및 q는 동일하거나 상이하하며 1 내지 3의 정수이다.
- <418> 일부 실시 형태에서, 안트라센 유도체는 비대칭이다. 일부 실시 형태에서, p는 2이고 q는 1이다. 일부 실시 형태에서, A<sup>1</sup>과 A<sup>2</sup> 중 적어도 하나는 나프틸 기이다.
- <419> 일부 실시 형태에서, 호스트는 광활성 층에서 이미터(emitter)로서 다른 호스트와 조합되어 사용될 수 있다.
- <420> 일부 실시 형태에서, 호스트는 HPLC 순도가 적어도 99.9%이며, 불순물 흡광도는 0.01 미만이다. 재료와 관련된

때 "HPLC 순도"라는 용어는, 고성능 액체 크로마토그래피에 의해 측정할 때 210 내지 500 nm의 파장 범위에 걸쳐 적분된 모든 다른 피크에 대한 특정 재료 피크의 상대적인 흡광도 비를 의미하고자 한다. "불순물 흡광도"라는 용어는 THF 중의 재료의 적어도 2% (wt/vol) 용액의 450 내지 1000 nm의 범위에서의 최대 흡광도(흡광도 단위로)를 의미하고자 한다.

<421> 일 실시 형태에서, EL 재료는 소분자이다. 일 실시 형태에서, EL 재료는 호스트 재료와 함께 적용된다. 일 실시 형태에서, 호스트 재료는 중합체이다. 중합체 호스트 재료의 예는 폴리(페닐렌비닐렌), 폴리플루오렌, 폴리(스피로바이플루오렌)을 포함한다. 일 실시 형태에서, 호스트 재료는 소분자이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "소분자"라는 용어는 반복되는 단량체 단위를 갖지 않으며 분자량이 5000 미만인 재료를 말한다.

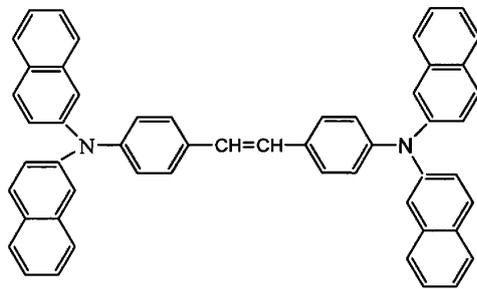
<422> 소분자 청색 EL 재료의 일부 특정 예는 하기와 같다:

<423> B1



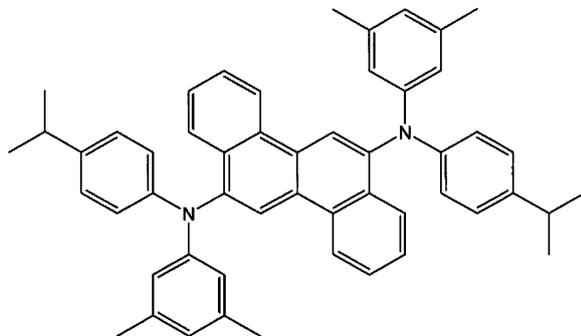
<424>

<425> B2



<426>

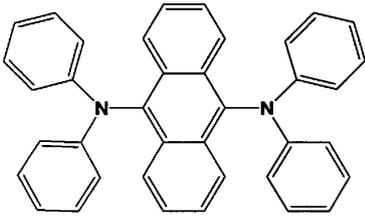
<427> B3



<428>

<429> 소분자 녹색 EL 재료의 일부 예는 하기와 같다:

<430> G1



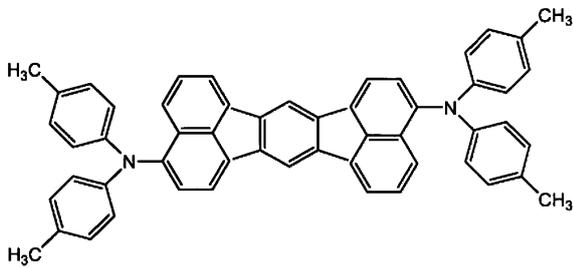
<431>

<432> 이러한 녹색 EL 화합물은 또한 하나 이상의 메틸 치환기를 가질 수 있다.

<433> G2: 1,3,6,8-테트라키스-(4-트라이메틸실라닐-페닐)-파이렌.

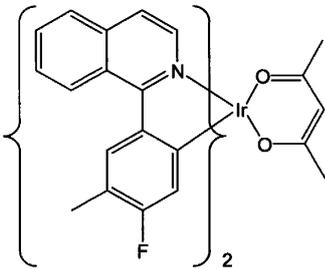
<434> 소분자 적색 이미터의 일부 특정 예는 하기와 같다:

<435> R1



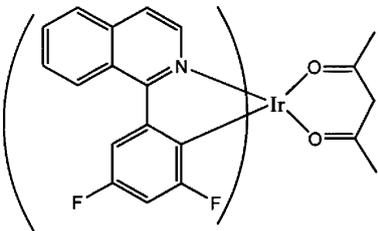
<436>

<437> R2



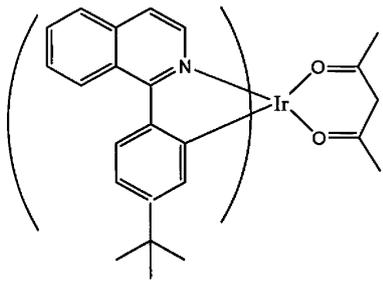
<438>

<439> R3



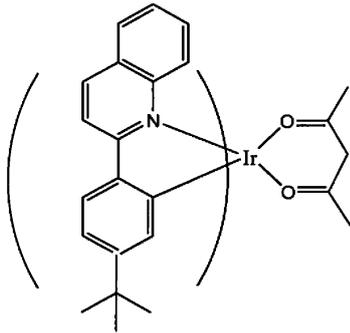
<440>

<441> R4



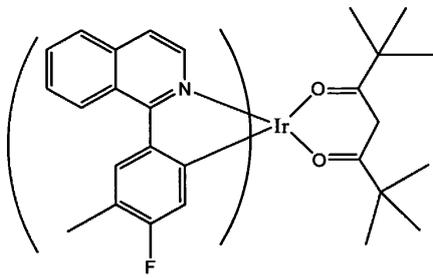
<442>

<443> R5



<444>

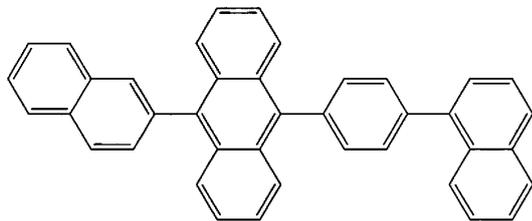
<445> R6



<446>

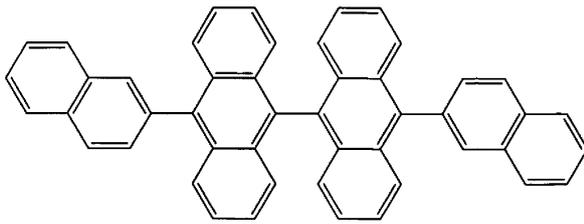
<447> 소분자 호스트 재료의 일부 예는 하기와 같다:

<448> H1



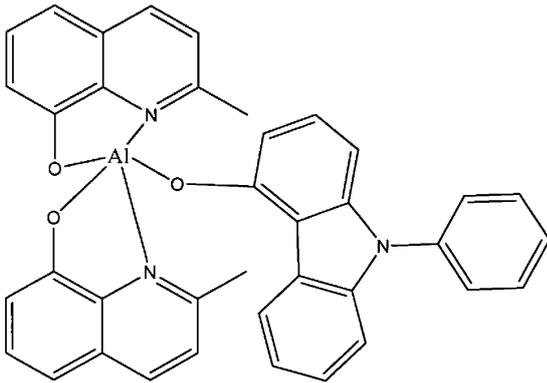
<449>

<450> H2



<451>

<452> H3



<453>

<454> H4: N,N'-다이(4-아이소프로필페닐)-N,N'-다이-(1-하프틸)벤지딘

<455> 6. 기타 층

<456> 소자의 기타 층은 그러한 층에 유용한 것으로 공지된 임의의 재료로 만들어질 수 있다. 소자는 애노드 층(210) 또는 캐소드 층(260)에 인접할 수 있는 지지체 또는 기재(도시되지 않음)를 포함할 수 있다. 가장 흔하게는, 지지체는 애노드 층(210)에 인접한다. 지지체는 가요성 또는 강성, 유기 또는 무기일 수 있다. 일반적으로, 유리 또는 가요성 유기 필름이 지지체로서 사용된다. 애노드 층(210)은 캐소드 층(160)에 비하여 정공 주입에 보다 더 효율적인 전극이다. 애노드는 금속, 혼합 금속, 합금, 금속 산화물 또는 혼합 산화물을 함유한 재료를 포함할 수 있다. 적합한 재료는 2족 원소(즉, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), 11족 원소, 4족, 5족, 및 6족의 원소, 및 8족 내지 10족 전이 원소의 혼합 산화물을 포함한다. 애노드 층(210)이 광 투과성이어야 하면, 인듐 주석 산화물과 같은 12족, 13족, 및 14족 원소들의 혼합 산화물이 사용될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "혼합 산화물"이라는 문구는 2족 원소 또는 12족, 13족, 또는 14족 원소로부터 선택된 둘 이상의 상이한 양이온을 갖는 산화물을 말한다.

<457> 애노드 층(210)을 위한 재료의 몇몇 비제한적인 구체적인 예는 인듐 주석 산화물("ITO"), 알루미늄 주석 산화물, 금, 은, 구리, 및 니켈을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 애노드는 또한 폴리아닐린, 폴리티오펜, 또는 폴리피롤과 같은 유기 재료를 포함할 수 있다. 애노드 층(210)은 화학 또는 물리 증착 공정 또는 스펀-캐스트(spin-cast) 공정에 의해 형성될 수 있다. 화학 증착은 플라즈마 화학 증착("PECVD") 또는 유기 금속 화학 증착("MOCVD")으로서 수행될 수 있다. 물리 증착은 이온 빔 스퍼터링을 포함한 모든 형태의 스퍼터링뿐만 아니라 e-빔 증발 및 저항 증발을 포함할 수 있다. 특정 형태의 물리 증착은 rf 마그네트론 스퍼터링 및 유도 결합 플라즈마 물리 증착("IMP-PVD")을 포함한다. 이러한 증착 기술은 반도체 제조 분야 내에서 잘 알려져 있다.

<458> 보통, 애노드 층(210)은 리소그래피 작업 동안 패터닝된다. 패터닝은 원하는 대로 변할 수 있다. 층들은 예를 들어 제1 전기 접촉 층 재료를 도포하기 전에 제1 가요성 복합 장벽 구조물 상에 패터닝된 마스크 또는 레지스트를 위치시킴으로써 패터닝으로 형성될 수 있다. 대안적으로, 층들은 (전면 침착(blanket deposit)으로 또한 불리는) 전체 층으로서 도포되고, 이후에 예를 들어 패터닝된 레지스트 층 및 습식 화학 또는 건식 에칭 기술을 사용하여 패터닝될 수 있다. 당해 기술 분야에서 잘 알려진 다른 패터닝 공정이 또한 사용될 수 있다. 전자 소자가 어레이 내에 위치될 때, 애노드 층(210)은 전형적으로 사실상 동일한 방향으로 연장하는 길이를 갖는 사실상 평행한 스트립(strip)들로 형성된다.

<459> 일 실시 형태에서, 프라이머 층(도시되지 않음)은 정공 주입 층(220)과 정공 수송 층(230) 사이에, 또는 정공

수송 층(230)과 EL 층(240) 사이에 존재한다. 프라이머 층은 다음 층의 용액 침착을 용이하게 한다. 일 실시 형태에서, 프라이머 층은 정공 주입 층 상에서의 침착을 용이하게 한다. 프라이머 층은 정공 주입 층의 표면 에너지보다 더 큰 표면 에너지를 갖는다. 프라이머 층은 정공 주입 층으로부터 EL 층 내로의 정공의 수송을 허용하며, 최종 소자의 성능을 크게 열화시키지 않는다.

- <460> 일 실시 형태에서, 프라이머 층은 절연성 재료를 포함하는 매우 얇은 층이다. 일 실시 형태에서, 층의 두께는 50 Å 이하이다. 일 실시 형태에서, 층의 두께는 10 Å 이하이다. 일 실시 형태에서, 절연성 프라이머 층은 중합체를 포함한다. 일 실시 형태에서, 절연성 프라이머 층은 소분자 재료를 포함한다. 일 실시 형태에서, 절연성 프라이머 층은 후속 층들의 형성에 사용되는 용매에서의 용해도를 감소시키기 위하여 층의 형성 후에 가교 결합될 수 있는 반응성 기를 갖는 재료를 포함한다. 절연성 프라이머 재료의 예는 비닐과 (메트)아크릴레이트 중합체와 올리고머를 포함한다.
- <461> 일 실시 형태에서, 프라이머 층은 정공 수송 재료를 포함한다. 정공 수송 재료의 예는 상기에 개시하였다.
- <462> 선택적인 층(250)은 전자 주입/수송 둘 모두를 용이하게 하도록 기능할 수 있고, 또한 층 계면에서의 켄칭(quenching) 반응을 방지하기 위한 제한 층으로서 역할할 수 있다. 더 구체적으로, 층(250)은 전자 이동성을 증대시키며, 층(240, 260)들이 달리 직접 접촉하는 경우에 켄칭 반응의 가능성을 감소시킬 수 있다. 선택적인 층(250)을 위한 재료의 예는 금속-킬레이트(metal-chelated) 옥사이노이드 화합물(예를 들어, Alq<sub>3</sub> 등); 페난트롤린계 화합물(예를 들어, 2,9-다이페닐-4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린 ("DDPA"), 4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린 ("DPA"), 등); 아졸 화합물(예를 들어, 2-(4-바이페닐일)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사다이아졸("PBD" 등), 3-(4-바이페닐일)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아아졸("TAZ" 등); 기타 유사 화합물; 또는 이들의 임의의 하나 이상의 조합을 포함하지만, 이로 한정되지 않는다. 대안적으로, 선택적인 층(250)은 무기이며 BaO, LiF, Li<sub>2</sub>O 등을 포함할 수 있다.
- <463> 캐소드(260)는 전자 또는 음전하 캐리어를 주입하는 데 있어서 특히 효율적인 전극이다. 캐소드 층(260)은 제1 전기 접촉 층(이 경우에, 애노드 층(210))보다 더 낮은 일함수를 갖는 임의의 금속 또는 비금속일 수 있다. 일 실시 형태에서, "더 낮은 일함수"라는 용어는 약 4.4 eV 이하의 일함수를 갖는 재료를 의미하고자 한다. 일 실시 형태에서, "더 높은 일함수"는 대략 4.4 eV 이상의 일함수를 갖는 재료를 의미하고자 한다.
- <464> 캐소드 층을 위한 재료는 1족(예를 들어, Li, Na, K, Rb, Cs)의 알칼리 금속, 2족 금속(예를 들어, Mg, Ca, Ba 등), 12족 금속, 란타넘족 원소(예를 들어, Ce, Sm, Eu 등), 및 악티늄족 원소(예를 들어, Th, U 등)로부터 선택될 수 있다. 알루미늄, 인듐, 이트륨, 및 이들의 조합과 같은 재료가 또한 사용될 수 있다. 캐소드 층(260)을 위한 재료의 구체적인 비제한적인 예에는 바륨, 리튬, 세륨, 세슘, 율로퓸, 루비듐, 이트륨, 마그네슘, 사마륨, 및 이들의 합금 및 조합이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.
- <465> 캐소드 층(260)은 보통은 화학 또는 물리 증착 공정에 의해 형성된다.
- <466> 다른 실시 형태에서, 추가 층(들)이 유기 전자 소자 내에 존재할 수 있다.
- <467> 각 구성요소 층을 위한 재료의 선택은 바람직하게는 높은 소자 효율을 가진 소자를 제공하는 목표와, 소자 작동 수명 고려사항, 제작 시간 및 복잡성 요인 및 당업자에 의해 이해되는 다른 고려사항을 비교 평가함으로써 결정된다. 최적의 구성요소, 구성요소의 구성, 및 조성적 실체(identity)의 결정은 당업자에게는 관례적인 것으로 이해될 것이다.
- <468> 일 실시 형태에서, 상이한 층들은 하기의 두께 범위를 갖는다: 애노드(210)는 500-5000 Å이고, 일 실시 형태에서 1000-2000 Å이며; 정공 주입 층(220)은 50-2000 Å이고, 일 실시 형태에서 200-1000 Å이며; 정공 수송 층(230)은 50-2000 Å이고, 일 실시 형태에서 200-1000 Å이며; 전계발광 층(240)은 10-2000 Å이고, 일 실시 형태에서 100-1000 Å이며; 선택적인 전자 수송 층(250)은 50-2000 Å이고, 일 실시 형태에서 100-1000 Å이며; 캐소드(260)는 200-10000 Å이고, 일 실시 형태에서 300-5000 Å이다.
- <469> 작동시, 적절한 전원(도시되지 않음)으로부터의 전압이 소자(200)에 인가된다. 따라서 전류가 소자(200)의 층들을 가로질러 통과한다. 전자는 유기 중합체 층으로 들어가서 광자를 방출한다. 능동 매트릭스 OLED 디스플레이로 불리는 일부 OLED에서는, 전계발광 유기 필름의 개별 침착물이 전류의 통과에 의해 독립적으로 여기되어, 개별 발광 픽셀이 될 수 있다. 수동 매트릭스 OLED 디스플레이로 불리는 일부 OLED에서는, 전계발광 유기 필름의 침착물이 전기 접촉 층의 행과 열에 의해 여기될 수 있다.
- <470> 본 명세서에 개시된 신규한 OLED에 전압이 인가될 때, 적색 하위 픽셀은 적색광을 방출하며, 녹색 하위 픽셀은

녹색 광을 방출하며, 청색 하위 픽셀은 청색광을 방출한다.

<471> 7. 방법

<472> 본 명세서에 개시된 신규 방법은 제1, 제2 및 제3 하위 픽셀(subpixel) 영역을 갖는 다색 유기 발광 다이오드를 형성하기 위한 것이며, 상기 방법은

<473> 애노드 층 위에 전도성 중합체 및 플루오르화 산 중합체를 포함하는 정공 주입 층을 적용하는 단계와;

<474> 정공 주입 층 위에 정공 수송 재료 및 폴리렌을 포함하는 정공 수송 층을 적용하는 단계와;

<475> 제1 하위 픽셀 영역에 제1 전계발광 재료를 적용하는 단계와;

<476> 제2 하위 픽셀 영역에 제2 전계발광 재료를 적용하는 단계와;

<477> 청색 전계발광 재료를 전체적으로 적용하는 단계와;

<478> 캐소드를 적용하는 단계를 포함하며;

<479> 제1 및 제2 전계발광 재료는 녹색 전계발광 재료 및 적색 전계발광 재료로 이루어진 군으로부터 선택되고;

<480> 단, 제2 전계발광 재료는 제1 전계발광 재료와 상이한 색을 방출한다.

<481> 애노드는 상기한 바와 같이 일반적으로 기재 상에 존재한다. "기재"라는 용어는 강성 또는 가요성일 수 있으며 유리, 중합체, 금속 또는 세라믹 재료 또는 그 조합을 포함할 수 있지만 이로 한정되지 않는 하나 이상의 재료의 하나 이상의 층을 포함할 수 있는 기본 재료를 의미하고자 한다.

<482> 일부 실시 형태에서, 특히 EL 재료가 액체 침착 기술에 의해 적용될 때, 기재는 또한 액체 격납 구조물(containment structure)을 포함한다. 격납 구조물은 퍼짐에 대한 기하학적 장애물, 즉 픽셀 벽, 뱅크(bank) 등이다. 효과적이기 위하여, 이들 구조물은 침착된 재료의 습윤 두께에 비하여 커야 한다. 일부 실시 형태에서, 구조물은 완전한 격납에 부적절하지만, 인쇄된 층의 두께 균일성의 조정을 여전히 가능케 한다.

<483> 일 실시 형태에서, 제1 층은 소위 뱅크 구조물 위에 적용된다. 뱅크 구조물은 전형적으로 포토레지스트, 유기 재료(예를 들어, 폴리이미드), 또는 무기 재료(산화물, 질화물 등)로 형성된다. 뱅크 구조물은 액체 형태의 제1 층을 격납하여 색상 혼합을 방지하고/하거나, 제1 층이 그 액체 형태로부터 건조될 때 제1 층의 두께 균일성을 개선하고/하거나, 액체에 의한 접촉으로부터 하부 특징부를 보호하기 위하여 사용될 수 있다. 그러한 하부 특징부는 전도성 트레이스(trace), 전도성 트레이스들 사이의 갭, 박막 트랜지스터, 전극 등을 포함할 수 있다.

<484> 일 실시 형태에서, 정공 주입 층은 정공 주입 재료의 수성 분산액을 애노드를 가진 기재 상에 액체 침착하여 형성된다. 일 실시 형태에서, 액체 침착은 연속적이다. 연속 침착 기술은 스핀 코팅, 그라비아 코팅, 커튼 코팅, 딥 코팅, 슬롯-다이 코팅, 스프레이 코팅, 및 연속 노즐 코팅을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 일 실시 형태에서, 액체 침착은 불연속적이다. 불연속 침착 기술은 잉크젯 인쇄, 그라비아 인쇄, 및 스크린 인쇄를 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 일 실시 형태에서, 정공 주입 층은 전체적으로 형성되며 패터닝되지 않는다.

<485> 일 실시 형태에서, 정공 수송 층은 액체 매질 중의 정공 수송 재료와 폴리렌의 액체 침착에 의해 형성된다. 정공 수송 층은 그가 용해 또는 분산되어 있는 임의의 액체 매질로부터 침착될 수 있는데, 정공 수송 층은 상기 액체 매질로부터 필름을 형성할 것이다. 일 실시 형태에서, 액체 매질은 하나 이상의 유기 용매로 본질적으로 이루어진다. 일 실시 형태에서, 액체 매질은 물 또는 물과 유기 용매로 본질적으로 이루어진다. 일 실시 형태에서, 유기 용매는 방향족 용매이다. 일 실시 형태에서, 유기 액체는 클로로포름, 다이클로로메탄, 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌, 아니솔 및 그 혼합물로부터 선택된다. 정공 수송 재료는 0.2 내지 2 중량%의 농도로 액체 매질 중에 존재할 수 있다. 액체 매질에 따라 다른 중량 백분율의 정공 수송 재료를 사용할 수 있다. 정공 수송 층은 임의의 연속 또는 불연속 액체 침착 기술에 의해 적용될 수 있다. 일 실시 형태에서, 정공 수송 층은 스핀 코팅에 의해서 적용된다. 일 실시 형태에서, 정공 수송 층은 잉크젯 인쇄에 의해서 적용된다. 액체 침착 후, 액체 매질을 공기 중에서, 불활성 분위기에서, 또는 진공에 의해, 실온에서 또는 가열에 의해 제거될 수 있다. 일 실시 형태에서, 상기 층은 300°C 이하의 온도로 가열된다. 일 실시 형태에서, 가열 온도는 170°C 내지 275°C이다. 일 실시 형태에서, 가열 온도는 170°C 내지 200°C이다. 일 실시 형태에서, 가열 온도는 190°C 내지 220°C이다. 일 실시 형태에서, 가열 온도는 210°C 내지 240°C이다. 일 실시 형태에서, 가열 온도는 230°C

내지 270℃이다. 일 실시 형태에서, 가열 온도는 270℃ 내지 300℃이다. 가열 시간은 온도에 의존적이며, 일반적으로 5 내지 60분이다. 일 실시 형태에서, 최종 층 두께는 5 내지 50 nm이다. 일 실시 형태에서, 최종 층 두께는 5 내지 15 nm이다. 일 실시 형태에서, 최종 층 두께는 15 내지 25 nm이다. 일 실시 형태에서, 최종 층 두께는 25 내지 35 nm이다. 일 실시 형태에서, 최종 층 두께는 35 내지 50 nm이다. 일 실시 형태에서, 정공 수송 층은 전체적으로 형성되며 패터닝되지 않는다.

<486> 일부 실시 형태에서, 본 방법은 EL 재료의 침착 전에, 습윤성 및 비습윤성 영역들의 액체 격납 패턴을 형성하는 단계를 추가로 포함한다. "액체 격납"이라는 용어는 공작물(workpiece) 내부 또는 그 상부의 구조물 또는 패턴을 의미하고자 하며, 여기서 그러한 하나 이상의 구조물 또는 패턴은 단독으로 또는 총체적으로, 액체가 공작물에 걸쳐 유동할 때 액체를 영역 또는 구역 내에 구속하거나 안내하는 주요 기능을 제공한다. 액체 격납 패턴은 액체 매질로부터 침착되는 EL 재료를 격납하기 위해 사용된다.

<487> 일 실시 형태에서, 액체 격납 패턴은 정공 수송 층 위에 저-표면-에너지 재료("LSE")를 패턴으로 적용함으로써 형성된다. "저-표면-에너지 재료"라는 용어는 낮은 표면 에너지를 갖는 층을 형성하는 재료를 의미하고자 한다. "표면 에너지"라는 용어는 재료로부터 표면의 단위 면적을 생성하는 데 필요한 에너지이다. 표면 에너지의 특징은, 주어진 표면 에너지를 가진 액체 재료가 더 낮은 표면 에너지를 가진 표면을 습윤시키지 않을 것이라는 것이다. LSE는 정공 수송 층의 표면 에너지보다 낮은 표면 에너지를 갖는 층을 형성한다. 일 실시 형태에서, LSE는 플루오르화된 재료이다. LSE는 증착 또는 열전사에 의해 적용될 수 있다. LSE는 액체 매질로부터 불연속 액체 침착 기술에 의해 적용될 수 있다. EL 재료가 LSE 층의 표면 에너지보다 더 높은 표면 에너지를 갖는 액체 매질로부터 침착될 경우, 액체 매질은 LSE에 의해 덮이지 않은 영역을 습윤시키고 이들 영역에 EL 재료를 침착시킬 것이다.

<488> 일 실시 형태에서, 액체 격납 패턴은 LSE의 전면 층을 침착함으로써 형성된다. 그리고 나서, LSE는 패턴으로 제거된다. 이는 예를 들어 포토레지스트 기술을 이용하거나 레이저 제거에 의해 달성될 수 있다. 일 실시 형태에서, LSE는 열에 의해 변하기 쉬우며 IR 레이저를 이용한 처리에 의해 제거된다. EL 재료가 LSE 층의 표면 에너지보다 더 높은 표면 에너지를 갖는 액체 매질로부터 침착될 경우, 액체 매질은 LSE에 의해 덮이지 않은 영역을 습윤시키고 이들 영역에 EL 재료를 침착시킬 것이다.

<489> 일 실시 형태에서, 액체 격납 패턴은 정공 수송 층에 반응성 표면-활성 조성물("RSA")을 적용함으로써 형성된다. RSA는 낮은 표면 에너지를 갖는 방사선-민감성 조성물이다. 일 실시 형태에서, RSA는 플루오르화된 재료이다. 방사선에 노출될 때, RSA의 적어도 하나의 물리적 특성 및/또는 화학적 특성이 변하여 노출된 영역과 노출되지 않은 영역이 물리적으로 구별될 수 있게 된다. RSA를 이용한 처리는 처리되는 재료의 표면 에너지를 낮춘다. RSA가 정공 수송 층에 적용된 후, RSA는 방사선에 패턴으로 노출되고 현상되어, 노출되거나 노출되지 않은 영역을 제거한다. 현상 기술의 예에는 액체 매질을 이용한 처리, 흡수제 재료를 이용한 처리, 점착성 재료를 이용한 처리 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. EL 재료가 RSA 층의 표면 에너지보다 더 높은 표면 에너지를 갖는 액체 매질로부터 침착될 경우, 액체 매질은 RSA에 의해 덮이지 않은 영역을 습윤시키고 이들 영역에 EL 재료를 침착시킬 것이다.

<490> 일 실시 형태에서, 액체 격납 패턴은 정공 수송 층의 선택된 영역을 제거하여 덮이지 않은 정공 주입 층의 영역을 남김으로써 형성된다. 이는 예를 들어 포토레지스트 기술을 이용하거나 레이저 제거에 의해 달성될 수 있다. EL 재료가 정공 주입 층의 표면 에너지보다 더 높은 표면 에너지를 갖는 액체 매질로부터 침착될 경우, 액체 매질은 남아 있는 정공 수송 층의 영역을 습윤시키고 이들 영역에 EL 재료를 침착시킬 것이다.

<491> 정공 수송 층의 형성 및 선택적으로 액체 격납 패턴의 형성 후, 제1 EL 층이 제1 하위 픽셀 영역에 형성된다. 제1 EL 층은 녹색 EL 재료 또는 적색 EL 재료일 수 있는 제1 EL 재료를 포함한다. 일 실시 형태에서, 제1 EL 재료는 증착에 의해 적용된다. 재료가 제1 하위 픽셀 영역에만 침착되도록 마스크가 사용될 수 있다. 일 실시 형태에서, 액체 격납 패턴이 존재하며 제1 EL 재료는 액체 조성물로부터 액체 침착에 의해 적용된다. 액체 침착 방법은 제1 EL 재료가 제1 EL 하위 픽셀 영역에만 침착되도록 실시된다. 일 실시 형태에서, 액체 조성물은 호스트 재료를 추가로 포함한다.

<492> 그리고 나서, 제2 EL 층이 형성된다. 제2 EL 층은 제2 EL 재료를 포함한다. 제2 EL 재료는 제1 EL 재료와 상이하기만 하다면, 녹색 EL 재료 또는 적색 EL 재료일 수 있다. 따라서, 예를 들어, 제1 EL 재료가 녹색 EL 재료이면, 제2 EL 재료는 적색 EL 재료일 것이다. 일 실시 형태에서, 제2 EL 재료는 증착에 의해 적용된다. 일 실시 형태에서, 액체 격납 패턴이 존재하며 제2 EL 재료는 액체 조성물로부터 액체 침착에 의해 적용된다. 액체 침착 방법은 제2 EL 재료가 제2 EL 하위 픽셀 영역에만 침착되도록 실시된다. 일 실시 형태에서, 액체 조성

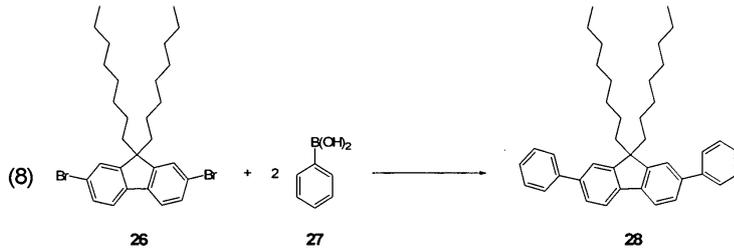
물은 호스트 재료를 추가로 포함한다.

- <493> 제1 EL 층의 침착 및 선택적으로 제2 EL 층의 침착 후, 청색 EL 재료가 전체적으로 적용된다. "전체적"이란 소자의 사실상 모든 활성 영역이 덮임을 의미한다. 일 실시 형태에서, 디스플레이의 외부 에지를 제외한 모두가 청색 EL 재료로 덮인다. 따라서, EL 재료는 제3 하위 픽셀 영역에 침착되고, 제1 및 제2(존재할 경우) 하위 픽셀 영역에서 제1 및 제2(존재할 경우) EL 재료에 걸쳐 침착된다. 일 실시 형태에서, 청색 EL 재료는 액체 조성물로부터 연속 액체 침착 기술에 의해 적용된다. 이 경우에, 청색 EL 재료가 침착되게 하는 액체 조성물은 이전에 침착된 적색 EL 재료를 사실상 용해시킬 수 없는 것이어야 한다. 청색 EL 재료가 더 높은 에너지의 방출 최대값을 갖는 다른 임의의 EL 재료와 사실상 혼합되지 않는 것이 바람직하다. 일 실시 형태에서, 액체 조성물은 호스트 재료를 추가로 포함한다. 일 실시 형태에서, 청색 EL 재료는 증착 기술에 의해 적용된다.
- <494> 청색 EL 재료의 적용 후, 상기한 바와 같이 캐소드가 침착된다. 일부 실시 형태에서, 전자 수송 및/또는 전자 주입 층이 캐소드의 형성 전에 침착된다. 일부 실시 형태에서, 소자는 산소와 수분에의 노출을 방지하도록 봉지된다.
- <495> 본 명세서에 개시된 OLED에 전압이 인가될 때, 제 3 하위 픽셀은 청색 광을 방출하는 한편, 녹색 EL 재료를 갖는 하위 픽셀은 녹색광을 방출하고 적색 EL 재료를 갖는 하위 픽셀은 적색 광을 방출한다.
- <496> 신규 방법의 일 실시 형태에서, 제1 및 제2 EL 층은 액체 조성물로부터의 침착에 의해 형성되며, 청색 EL 층은 증착 공정에 의해 형성된다. 일 실시 형태에서, 제1 및 제2 EL 층은 액체 조성물 중의 소분자 EL 재료와 호스트 재료의 잉크젯 인쇄 또는 연속 노즐 인쇄에 의해 형성된다. 청색 EL 층은 청색-방출 소분자 EL 재료의 열증발에 의해 형성된다.
- <497> 일부 실시 형태에서, 적색 ("R") 및 녹색 ("G") 픽셀은 단일 패스(pass)로 인쇄되어 2개의 인접한 픽셀 열(row)을 형성한다. 청색 ("B") 픽셀은 증착에 의해 상기 이중 열들 사이에 단일 열로서 형성된다. 따라서 픽셀의 순서는 다음과 같다:
- <498> R-R-B-G-G-B-R-R-B-G-G-B-R-R-B-G-G-B-R-R-B 등.
- <499> 단일 인쇄 패스는 2개의 픽셀 열들을 형성하므로, 인쇄 소자의 해상도보다 더 높은 해상도를 얻는 것이 가능하다. 이중 픽셀 열들은 증착된 청색 층에 의해 서로 분리된다.
- <500> 신규 방법의 일 실시 형태에서, 애노드는 인듐 주석 산화물을 포함하며 유리 기재 상에 패터닝된다. 정공 주입 층은 콜로이드-형성 플루오르화 중합체성 설폰산으로 도핑된 전도성 중합체의 수성 분산액으로부터 연속 액체 침착 기술에 의해 형성된다. 정공 수송 층은 C60 풀러렌을 함유한 가교결합성 정공 수송 중합체의 비수성 용액으로부터 침착된다. 층의 침착 후, 가교결합을 이루기 위하여 가열된다. 액체 격납 패턴은 RSA를 적용하고, UV 광으로 이미지 형성하고, 비노출 영역을 세척함으로써 형성된다. 그리고 나서, 녹색 EL 소분자 재료는, 호스트 재료를 추가로 포함하는 액체 조성물로부터 제1 하위 픽셀 영역에 침착된다. 그리고 나서, 적색 EL 소분자 재료는, 호스트 재료를 추가로 포함하는 액체 조성물로부터 제2 하위 픽셀 영역에 침착된다. 그리고 나서, 청색 EL 소분자 재료가 전체적으로 증착된다. 그리고 나서, 소분자 전자 수송 재료가 전체적으로 증착된다. 그리고 나서, 소분자 전자 주입 층이 증착된다. 그리고, 마지막으로, 캐소드가 침착된다.

**실시예**

- <501> 본 명세서에 기술된 개념은 하기의 실시예에서 추가로 설명될 것이며, 이는 청구의 범위에서 기술되는 본 발명의 범주를 제한하지 않는다.
- <502> 실시예 1

<503> 본 실시예에는 정공 수송 재료 P5의 제조를 설명한다.

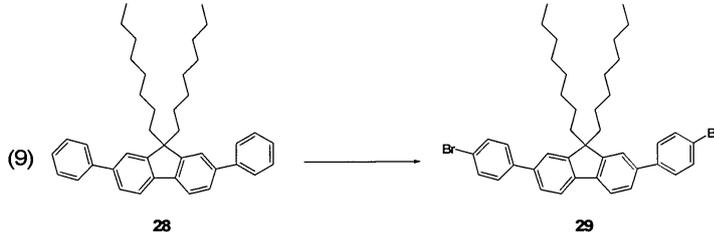


<504>

<505> 화합물 2의 합성

<506>

질소 분위기 하에, 250 ml 둥근 바닥 플라스크를 9,9-다이옥틸-2,7-다이브로모플루오렌 (25.0 g, 45.58 mmol), 페닐보론산 (12.23 g, 100.28 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.42 g, 0.46 mmol), P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> (0.22 g, 1.09 mmol) 및 100 ml의 톨루엔으로 충전시켰다. 반응 혼합물을 5분 동안 교반하였고, 그 후에, KF (8.74 g, 150.43 mmol)를 두 번에 나누어 첨가하였고, 생성된 용액을 실온에서 하룻밤 교반하였다. 혼합물을 500 ml THF로 희석하였고 실리카 및 셀라이트의 플러그를 통해 여과하였고 감압 하에 여과액으로부터 휘발성 물질을 제거하였다. 황색 오일을 헥산을 용출제로서 사용하여 실리카 젤 상의 플래시 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 생성물을 백색 고체로서 80.0 % (19.8 g)로 얻었다. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.78 (d, J = 7.82 Hz, 2H), 7.69 (d, J = 7.23 Hz, 4H), 7.60 (d, J = 8.29 Hz, 4H), 7.48 (t, J = 7.71 Hz, 4H), 7.36 (t, J = 7.34 Hz, 2H), 2.07-2.04 (m, 4H), 1.22-0.08 (m, 20H), 0.81 (t, J = 7.10 Hz, 6 H), 0.78-0.74 (m, 4H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 151.96 (s, 2C), 148.02 (s, 2C), 142.02 (s, 2C), 140.36 (s, 2C), 129.03 (d, 2C), 127.48 (d, 4C), 127.37 (d, 2C), 126.31 (d, 4C), 121.83 (d, 2C), 120.23 (d, 2C), 55.57 (s, 1C), 40.69 (t, 2C), 32.03 (t, 2C), 31.84 (t, 2C), 30.27 (t, 2C), 29.43 (t, 2C), 24.08 (t, 2C), 22.91 (t, 2C), 14.34 (q, 2C).

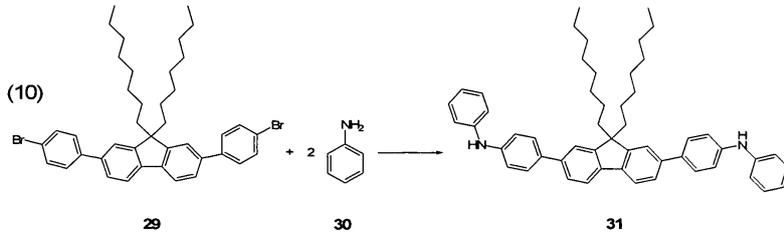


<507>

<508> 화합물 3의 합성

<509>

응축기 및 적하 깔대기가 구비된 250 ml 3-목 둥근-바닥 플라스크를 N<sub>2</sub>로 30분간 플라싱하였다. 9,9-다이옥틸-2,7-다이페닐플루오렌 (19.8 g, 36.48 mmol)을 첨가하였고, 100 ml 다이클로로메탄 중에 용해하였다. 투명한 용액을 -10℃로 냉각하였고, 20 ml 다이클로로메탄 중의 브롬 (12.24 g, 76.60 mmol)의 용액을 적가하였다. 혼합물을 0℃에서 1시간 동안 교반하였고, 그 다음 실온으로 가온시켰고 하룻밤 교반하였다. 100 ml의 10 % Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 수용액을 첨가하였고, 반응 혼합물을 1시간 동안 교반하였다. 유기 층을 추출하였고 수 층을 100 ml 다이클로로메탄으로 3회 세척하였다. 합한 유기 층을 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 건조하였고 여과하였고 농축하여 건조시켰다. 생성된 오일에 아세톤을 첨가하여 백색 침전물을 얻었다. 여과 및 건조시에, 백색 분말이 얻어졌다 (13.3 g, 52.2 %). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.74 (d, J = 7.79 Hz, 2H), 7.58-7.55 (m, 4H), 7.53-7.49 (m, 8H), 2.02-1.99 (m, 4H), 1.18-1.04 (m, 20H), 0.77 (t, J = 7.14 Hz, 6H), 0.72-0.66 (m, 4H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 152.14 (s, 2C), 140.83 (s, 2C), 140.55 (s, 2C), 139.26 (s, 2C), 132.13 (d, 4C), 129.04 (d, 2C), 126.20 (d, 4C), 121.63 (d, 2C), 121.58 (d, 2C), 120.46 (s, 2C), 55.63 (s, 1C), 40.60 (t, 2C), 32.03 (t, 2C), 30.21 (t, 2C), 29.43 (t, 2C), 29.40 (t, 2C), 24.06 (t, 2C), 22.84 (t, 2C), 14.29 (q, 2C).

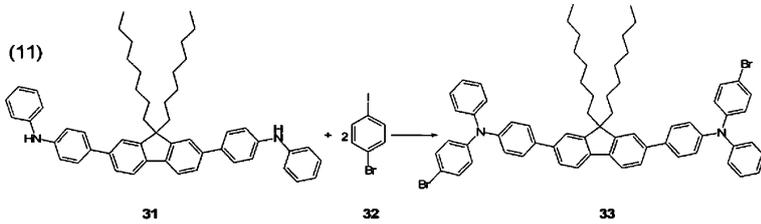


<510>

<511> 화합물 4의 합성

<512>

질소 분위기 하에, 250 ml 둥근 바닥 플라스크를 화합물 3 (13.1 g, 18.70 mmol), 아닐린 (3.66 g, 39.27 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.34 g, 0.37 mmol), P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> (0.15 g, 0.75 mmol) 및 100 ml 톨루엔으로 충전시켰다. 반응 혼합물을 10 분간 교반하였고, 그 후에 Na<sup>t</sup>Bu (3.68 g, 38.33 mmol)를 첨가하였고, 반응 혼합물을 실온에서 1 일간 교반하였다. 생성된 반응 혼합물을 3 L 톨루엔으로 희석하였고, 실리카 및 셀라이트의 플러그를 통해 여과하였다. 휘발성 물질의 증발시에, 얻어진 짙은 갈색 오일을 1:10의 에틸 아세테이트:헥산의 혼합물을 용출제로서 사용하여 실리카 젤 상의 플래시 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 생성물을 담황색 분말로써 50.2 % (6.8 g)로 얻었다. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ = 7.77 (d, J = 7.87 Hz, 2H), 7.34-7.58 (m, 8H), 7.31 (t, J = 7.61 Hz, 4H), 7.19 (d, J = 8.14 Hz, 4H), 7.15 (d, J = 8.40 Hz, 4H), 6.97 (t, J = 7.61 Hz, 2H), 5.91 (bs, 2H), 2.01-2.07 (m, 4H), 1.23-1.07 (m, 20H), 0.82 (t, J = 7.01 Hz, 6H), 0.78-0.72 (m, 4H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ = 152.33 (s, 2C), 143.63 (s, 2C), 143.15 (s, 2C), 140.20 (s, 2C), 140.16 (s, 2C), 134.66 (d, 2C), 129.96 (d, 4C), 128.49 (d, 4C), 125.84 (d, 2C), 121.69 (s, 2C), 121.46 (d, 2C), 120.42 (d, 4C), 118.48 (d, 4C), 118.35 (d, 2C), 55.86 (s, 1C), 41.02 (t, 2C), 32.39 (t, 2C), 30.63 (t, 2C), 29.81 (t, 2C), 29.72 (t, 2C), 24.51 (t, 2C), 23.20 (t, 2C), 14.43 (q, 2C).



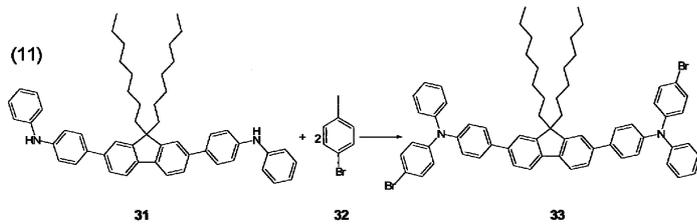
<513>

<514> 화합물 5의 합성

<515>

응축기가 구비된 250 ml 3-목 둥근-바닥 플라스크에서, 화합물 4 (4.00 g, 5.52 mmol), 1-브로모-4-요오도벤젠 (4.68 g, 16.55 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.30 g, 0.33 mmol) 및 DPPF (0.37 g, 0.66 mmol)를 80 ml 톨루엔과 혼합하였다. 생성된 혼합물을 10분간 교반하였다. Na<sup>t</sup>Bu (1.17 g, 12.14 mol)를 첨가하였고, 혼합물을 80°C로 4일간 가열하였다. 생성된 반응 혼합물을 1 L 톨루엔 및 1 L THF로 희석하였고, 실리카 및 셀라이트의 플러그를 통해 여과하여 불용성 염을 제거하였다. 휘발성 물질의 증발시에, 생성된 짙은 갈색 오일을 1:10의 다이클로로메탄:헥산의 혼합물을 용출제로서 사용하여 실리카 젤 상의 플래시 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 건조한 후 황색 분말을 얻었다 (4.8 g, 84.8 %). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ = 7.78 (d, J = 7.71 Hz, 2H), 7.63-7.59 (m, 8H), 7.39 (d, J = 8.88 Hz, 4H), 7.32 (t, J = 7.94, Hz, 4H), 7.17 (dd, J = 8.14, 9.34 Hz, 8H), 7.11 (t, J = 7.48 Hz, 2H), 7.03 (d, J = 8.88 Hz, 4H), 2.12-2.09 (m, 4H), 1.24-1.10 (m, 20H), 0.82 (t, J = 7.01 Hz, 6H), 0.79-0.73 (m, 4H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ = 152.40 (s, 2C), 147.89 (s, 2C), 147.62 (s, 2C), 147.21 (s, 2C), 140.50 (s, 2C), 139.91 (s, 2C), 136.84 (d, 4C), 132.80 (s, 2C), 130.08 (d, 2C), 128.52 (d, 2C), 126.14 (d, 4C), 125.84 (d, 2C), 125.29 (d, 4C), 125.02 (d, 4C), 124.14 (d, 2C), 121.65 (d, 4C), 120.62 (d, 4C), 115.43 (s, 2C), 55.93 (s, 1C), 41.02 (t, 2C), 32.40 (t, 2C), 30.63 (t, 2C), 29.83 (t, 2C), 29.82 (t, 2C), 24.52 (t, 2C), 23.22 (t, 2C), 14.48 (q, 2C).

<516> 화합물 6의 합성



<517>

<518> 비스(1,5-사이클로옥타다이엔)-니켈(0) (0.556 g, 2.02 mmol)을 2,2'-바이피리딜(0.0315 g, 2.02 mmol) 및 1,5-사이클로옥타다이엔 (0.219 g, 2.02 mmol)의 N,N-다이메틸포름아미드 (무수, 4 ml) 용액에 첨가하였다. 생성된 혼합물을 60°C로 30분 동안 가열하였다. 그 다음, 9,9-다이옥틸-2,7-다이벤질플루오렌 (0.0834 g, 0.15 mmol) 및 화합물 5 (0.88 g, 0.85 mmol)의 톨루엔 (무수, 16 ml) 용액을 교반 중인 촉매 혼합물에 재빨리 첨가하였다. 혼합물을 60°C에서 7시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각한 후, 이것을 격렬히 교반 하면서 250 ml 메탄올에 서서히 부었고 하룻밤 교반하였다. 그 후, 15 ml의 진한 HCl을 첨가하였고 1시간 동안 교반하였다. 침전물을 여과한 다음 50 ml의 톨루엔에 첨가하였고, 500 ml의 메탄올에 서서히 부었다. 생성된 연한 황색 침전물을 1시간 동안 교반한 다음 여과로 분리하였다. 크로마토그래피(실리카, 톨루엔) 및 에틸 아세테이트로부터의 침전에 의해 고체를 추가로 정제하였다. 생성된 재료를 진공 하에 건조한 후, 연한 황색 중합체를 80% 수율(0.64 g)로 분리하였다. GPC (THF, 실온): Mn = 80,147; Mw = 262,659; Mw/Mn = 2.98.

<519> 실시예 2

<520> 본 실시예는 청색 EL 재료가 폴리렌을 함유한 정공 수송 층 위에 침착될 때 청색 픽셀의 수명 개선을 증명한다.

<521> 하기 재료를 사용하였다:

<522> 애노드: 인듐 주석 산화물 (ITO)

<523> 완충 층 = 폴리피롤과 중합체성 플루오르화 설포산의 수성 분산물인 완충제 1 (25 nm). 이 재료는 미국 특허 출원 공개 제2005/0205860호의 실시예 1에 기재된 것과 유사한 방법을 사용하여 제조하였다.

<524> 정공 수송 층:

<525> 실시예 2 = 중합체 P5 + 3 중량%의 C60

<526> 비교예 A = 중합체 P5

<527> 광활성 층 = 13:1의 호스트 H1:도펀트 B1

<528> 전자 수송 층 = 트리스(8-하이드록시퀴놀라토)알루미늄 (AIQ)

<529> 캐소드 = LiF/Al

<530> 용액 처리 및 열증발 기술의 조합에 의해서 OLED 소자를 제작하였다. 신 필름 디바이스, 인크(Thin Film Devices, Inc)로부터의 패터화된 인듐 주석 산화물 (ITO) 코팅된 유리 기판을 사용하였다. 완충제 1의 수성 분산물을 ITO 표면 위에 스핀-코팅하였고 가열하여 용매를 제거하였다. 냉각 후, 기재를 다음으로 정공 수송 조성물의 용액으로 스핀 코팅한 다음, 가열하여 용매를 제거하였다. 용매 제거 후, 층을 가열하여 가교결합시켰다. 냉각 후, 호스트 및 도펀트 재료를 전체적으로 증착시켰다. 기재를 마스킹하고, 진공 챔버에 넣었다. 열 증발에 의해 AIQ 층, 이어서 LiF의 층을 침착하였다. 그 다음, 진공에서 마스크를 바꾸고 열증발에 의해서 Al의 층을 침착하였다. 챔버를 통기시키고, 유리 덮개, 건조제, 및 UV 경화성 에폭시를 사용하여 소자를 봉지하였다.

<531> OLED 샘플을 시간에 따른 그들의 전계발광 방사를 측정하여 특성화하였다.

<532> 결과가 도 4에 나타나 있다. 상부 곡선은 정공 수송 층 내에 폴리렌이 있는, 실시예 2의 구조를 갖는 소자에 대한 것이며, 하부 곡선은 폴리렌이 없는 비교용 소자에 대한 것이다. 실시예 2의 소자는 수명의 명백한 개선을 보여준다.

<533> 실시예 3

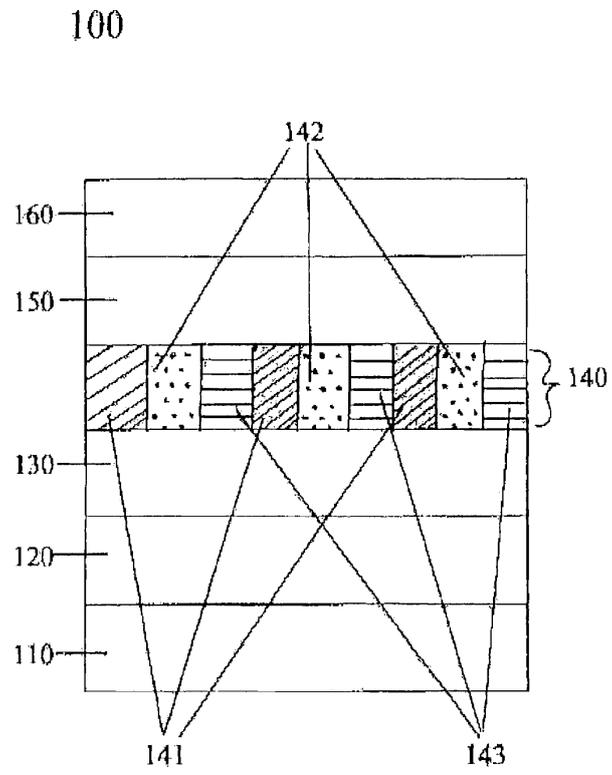
- <534> 본 실시예에는 풀러렌 층이 정공 수송 층 위에 침착될 때 청색 픽셀의 수명 개선을 증명한다.
- <535> 정공 수송 층에 풀러렌이 없는 것을 제외하고는, 소자를 실시예 2에서처럼 구성하였다. 실시예 3에서는, 청색 EL 재료의 침착 전에, C60 층을 정공 수송 층 위에 침착하였다. 비교예 B에서는, C60 층이 없었다.
- <536> 결과가 도 5에 나타나 있다. 상부 곡선은 풀러렌 층이 있는, 실시예 3의 구조를 갖는 소자에 대한 것이며, 하부 곡선은 풀러렌이 없는 비교용 소자에 대한 것이다. 실시예 3의 소자는 수명의 명백한 개선을 보여준다.
- <537> 전반적인 설명 또는 실시예에서 전술된 모든 작용이 요구되지는 않으며, 특정 작용의 일부가 요구되지 않을 수 있고, 설명된 것에 더하여 하나 이상의 추가의 작용이 수행될 수 있음을 알아야 한다. 또한, 작용들이 나열된 순서는 반드시 그들이 수행되는 순서는 아니다.
- <538> 상기 명세서에서, 개념들이 특정 실시 형태를 참조하여 설명되었다. 그러나, 당업자는 아래의 청구의 범위에서 설명되는 바와 같은 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 다양한 변형 및 변경이 이루어질 수 있음을 이해한다. 따라서, 명세서 및 도면은 제한적인 의미보다는 예시적인 의미로 간주되어야 하고, 모든 그러한 변형이 본 발명의 범주 내에 포함되게 하고자 한다.
- <539> 효과, 다른 이점, 및 문제에 대한 해결책이 특정 실시 형태에 관해 전술되었다. 그러나, 효과, 이점, 문제에 대한 해결책, 그리고 임의의 효과, 이점, 또는 해결책을 발생시키거나 더 명확해지게 할 수 있는 임의의 특징부(들)는 임의의 또는 모든 청구의 범위의 매우 중요하거나, 요구되거나, 필수적인 특징부로서 해석되어서는 안 된다.
- <540> 명확함을 위해 별개의 실시 형태들과 관련하여 본 명세서에서 설명된 소정 특징부가 조합되어 단일 실시 형태로 또한 제공될 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 역으로, 간략함을 위해 단일 실시예와 관련하여 설명된 여러 특징부들은 별개로 또는 임의의 하위 조합으로 또한 제공될 수 있다. 본 명세서에서 특정된 다양한 범위의 수치 값의 사용은 기술된 범위 내의 최소 및 최대 값 둘 모두에 용어 "약"이 선행하는 것처럼 근사값으로서 기술된다. 이러한 방식으로, 기술된 범위 위아래의 약간의 변동은 그 범위 이내의 값과 사실상 동일한 결과를 달성하는 데 사용할 수 있다. 또한, 이러한 범위의 개시 사항은 하나의 값의 일부 구성요소가 상이한 값의 구성요소와 혼합될 때 생성될 수 있는 분수 값을 포함하는, 최소 평균값과 최대 평균값 사이의 모든 값을 포함하는 연속적인 범위로서 의도된다. 더욱이, 더 넓은 범위 및 더 좁은 범위가 개시될 때, 하나의 범위로부터의 최소값을 다른 범위로부터의 최대값과 일치시키는 것 및 그 반대의 경우는 본 발명의 고려 이내이다.

**도면의 간단한 설명**

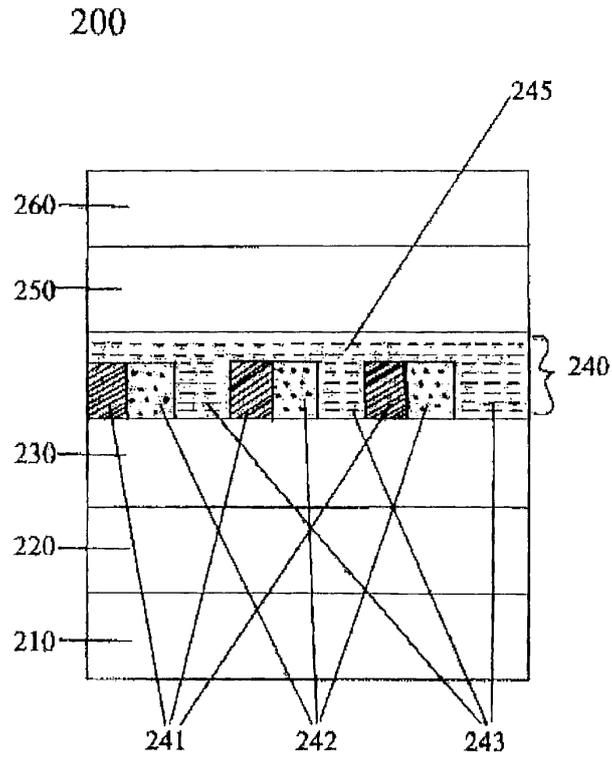
- <28> 본 명세서에 나타난 개념의 이해를 증진시키기 위해 실시 형태가 첨부 도면에 도시되어 있다.
- <29> 도 1은 대표적인 풀컬러 유기 발광 다이오드 소자를 예시하는 도면.
- <30> 도 2는 본 명세서에 기재된 신규의 풀컬러 유기 발광 다이오드 소자를 예시하는 도면.
- <31> 도 3은 접촉각을 도시하는 도면.
- <32> 도 4는 실시예 2에 대한 시간에 따른 휘도의 그래프.
- <33> 도 5는 실시예 3에 대한 시간에 따른 휘도의 그래프.
- <34> 숙련자는 도면 내의 대상이 간단하고 명확하게 도시되었으며 반드시 일정한 축척으로 도시되지는 않았음을 이해한다. 예를 들어, 도면 내의 대상들 중 일부의 치수는 실시 형태의 이해를 증진시키는 것을 돕기 위해 다른 대상에 비해 과장될 수도 있다.

도면

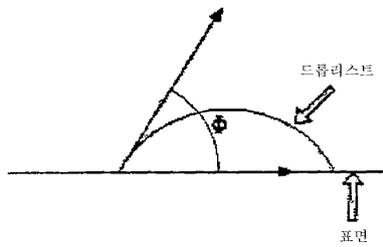
도면1



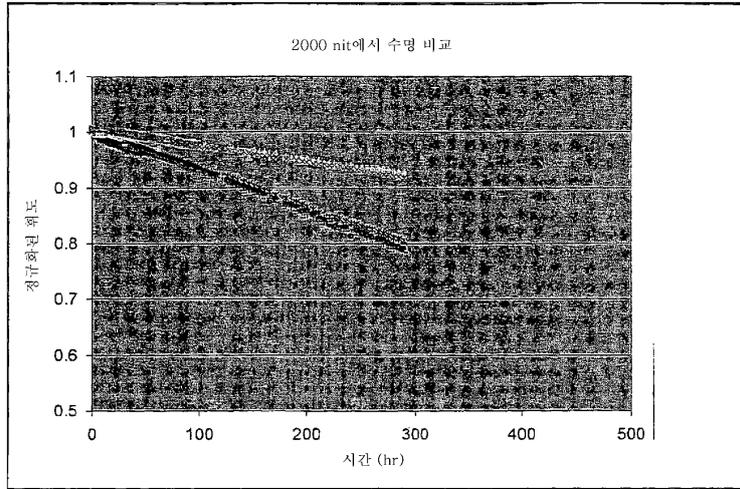
도면2



도면3



도면4



도면5

