



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C08G 73/02 (2006.01)  
C08L 79/02 (2006.01)  
H01L 51/30 (2006.01)  
H01L 51/50 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0124768  
(43) 공개일자 2006년12월05일

(21) 출원번호 10-2006-7019061  
(22) 출원일자 2006년09월15일  
심사청구일자 없음  
번역문 제출일자 2006년09월15일

(87) 국제공개번호 WO 2005/121217  
국제출원일자 2005년12월22일

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/008563  
국제출원일자 2005년03월16일

(30) 우선권주장 10/803,113 2004년03월17일 미국(US)

(71) 출원인 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니  
미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시 마마켓트 스트리트 1007

(72) 발명자 슈, 체-시영  
미국 19808 델라웨어주 월밍톤 머메이드 불러바드 4803  
유케르트, 프랑크, 피.  
미국 93427 캘리포니아주 불톤 윌로우 레인 545

(74) 대리인 주성민  
김영

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 전자제품 응용을 위한 중합체 산 콜로이드로 제조된수분산성 폴리아닐린

(57) 요약

적어도 1종의 폴리아닐린 및 적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 산으로 된 수성 분산액을 포함하는 조성물이 제공된다. 신규 조성물은 전자 장치 및 여타 응용에서 전자 전도성 및 반도체성 층에 유용하다. 또한 상기 조성물의 제조 방법이 제공된다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

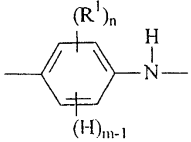
**청구항 1.**

적어도 1종의 폴리아닐린 및 적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 산의 수성 분산액을 포함하는 조성물.

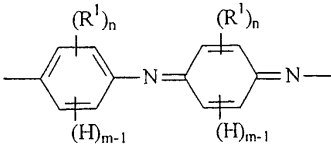
**청구항 2.**

제 1 항에 있어서, 상기 폴리아닐린이 하기 화학식 (II) 또는 화학식 (III)에서 선택된 화학식을 갖는 적어도 1종의 아닐린 단량체 단위를 갖는 것인 조성물.

<화학식 II>



<화학식 III>



상기 식에서,

n은 0 내지 4의 정수이고;

m은 1 내지 5의 정수이되, n + m = 5 이고;

R<sup>1</sup>은 각각이 동일 또는 상이하며, 알킬, 알케닐, 알콕시, 시클로알킬, 시클로알케닐, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬술피닐, 알콕시알킬, 알킬술폰닐, 아릴티오, 아릴술피닐, 알콕시카르보닐, 아릴술폰닐, 카르복실산, 할로젠, 시아노 또는 하나 이상의 술폰산, 카르복실산, 할로, 니트로, 시아노 또는 에폭시 잔기로 치환된 알킬에서 독립적으로 선택되거나; 임의 2개의 R<sup>1</sup> 기는 함께 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성하여 3, 4, 5, 6 또는 7-원 방향족 또는 지환족 고리를 만들 수 있고, 상기 고리는 선택적으로 하나 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있다.

**청구항 3.**

제 2 항에 있어서, m이 5인 조성물.

**청구항 4.**

제 1 항에 있어서, 상기 콜로이드-형성 중합체 산이 중합체 술폰산, 중합체 카르복실산, 중합체 아크릴산, 중합체 인산, 중합체 포스폰산 및 이들의 혼합물에서 선택되는 것인 조성물.

**청구항 5.**

제 1 항에 있어서, 상기 중합체 산이 플루오르화된 중합체 술폰산을 포함하는 것인 조성물.

### 청구항 6.

제 5 항에 있어서, 상기 중합체 술폰산이 퍼플루오로알킬렌술폰산을 포함하는 것인 조성물.

### 청구항 7.

제 1 항에 있어서, 전도성 중합체, 금속 입자, 흑연 섬유, 흑연 입자, 탄소 나노튜브, 탄소 나노입자, 금속 나노와이어, 유기 전도성 잉크, 유기 전도성 페이스트, 무기 전도성 잉크, 무기 전도성 페이스트, 전하 이송 물질, 반도체성 무기 산화물 나노-입자, 절연 무기 산화물 나노-입자, 압전성 산화물 나노-입자, 압전성 중합체, 초전성 산화물 나노-입자, 초전성 중합체, 강유전성 산화물 나노-입자, 강유전성 중합체, 분산제, 가교제 및 이들의 조합에서 선택된 적어도 하나를 더 포함하는 조성물.

### 청구항 8.

적어도 1종의 폴리아닐린 및 적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 산을 포함하는 조성물을 포함하는 적어도 하나의 층을 포함하는 전자 장치.

### 청구항 9.

제 8 항에 있어서, 상기 조성물이 3.5 초과의 pH를 갖는 것인 전자 장치.

### 청구항 10.

제 8 항에 있어서, 박형 전계 효과 트랜지스터, 전계 효과 저항 장치, 광센서, 광스위치, 발광 다이오드, 발광 다이오드 디스플레이, 광트랜지스터, 광전관, IR 검출기, 다이오드 레이저, 전기화학적 디스플레이, 전자파 차폐 장치, 고체 전해질 콘덴서, 에너지 저장 장치, 메모리 저장 장치, 바이오센서, 광전도성 전지, 광기전력 장치, 태양 전지 또는 다이오드인 장치.

### 청구항 11.

적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 산의 존재 하에 아닐린 단량체를 중합시키는 것을 포함하는, 적어도 1종의 폴리아닐린의 수성 분산액을 제조하는 방법.

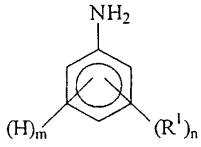
### 청구항 12.

제 11 항에 있어서, 물, 아닐린 단량체, 콜로이드-형성 중합체 산, 산화제, 및 선택적으로 촉매의 조합물을 임의의 순서로 형성하는 것을 더 포함하되, 적어도 1종의 아닐린 단량체 및 산화제가 첨가될 때 상기 콜로이드-형성 중합체 산의 적어도 일부가 존재하는 방법.

### 청구항 13.

제 11 항에 있어서, 상기 중합체 산이 중합체 술폰산, 중합체 카르복실산, 중합체 아크릴산, 중합체 인산, 중합체 포스폰산, 및 이들의 혼합물에서 선택되며, 상기 아닐린 단량체는 하기 화학식 (I)을 갖는 것인 방법.

<화학식 I>



상기 식에서,

n은 0 내지 4의 정수이고;

m은 1 내지 5의 정수이되, n + m = 5 이고;

R<sup>1</sup>은 각각이 동일 또는 상이하며, 알킬, 알케닐, 알콕시, 시클로알킬, 시클로알케닐, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬술피닐, 알콕시알킬, 알킬술폰닐, 아릴티오, 아릴술폰닐, 알콕시카르보닐, 아릴술폰닐, 카르복실산, 할로겐, 시아노 또는 하나 이상의 술폰산, 카르복실산, 할로, 니트로, 시아노 또는 에폭시 잔기로 치환된 알킬에서 독립적으로 선택되거나; 임의 2개의 R<sup>1</sup> 기는 함께 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성하여 3, 4, 5, 6 또는 7-원 방향족 또는 지환족 고리를 만들 수 있고, 상기 고리는 선택적으로 하나 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있다.

**청구항 14.**

제 13 항에 있어서, 상기 중합체 산이 플루오르화된 술폰산을 포함하는 것인 방법.

**청구항 15.**

제 13 항에 있어서, 과황산 암모늄, 과황산 나트륨, 과황산 칼륨 및 이들의 혼합물에서 선택된 산화제의 첨가를 더 포함하는 방법.

**청구항 16.**

제 13 항에 있어서, 황산 제이철, 염화 제이철 및 이들의 혼합물에서 선택된 촉매의 사용을 더 포함하는 방법.

**청구항 17.**

제 13 항에 있어서, 상기 조합이 에테르, 알코올, 알코올 에테르, 고리형 에테르, 케톤, 니트릴, 술폰사이드, 아마이드 및 이들의 조합에서 선택된 공-분산 액체를 더 포함하는 것인 방법.

**청구항 18.**

제 13 항에 있어서, 상기 조합이 수용성 무기 산, 수용성 유기 산, 콜로이드-형성 중합체 산 및 이들의 조합에서 선택된 보조-산을 더 포함하는 것인 방법.

**청구항 19.**

제 13 항에 있어서, 반응 생성물을 적어도 1종의 이온 교환 수지와 접촉시키는 것을 더 포함하는 방법.

## 청구항 20.

폴리아닐린 및 적어도 콜로이드-형성 중합체 산의 수성 분산액으로부터 침착된 완충층을 포함하는 유기 전자 장치.

## 청구항 21.

제 20 항에 있어서, 박형 전계 효과 트랜지스터, 전계 효과 저항 장치, 광센서, 광스위치, 광트랜지스터, 바이오센서, 광전관, IR 검출기, 광기전력 장치, 광전도성 전지, 태양 전지, 바이오센서, 발광 다이오드, 발광 다이오드 디스플레이, 다이오드 레이저, 전기변색 디스플레이 다이오드, 고체 전해질 콘덴서, 에너지 저장 장치 또는 메모리 저장 장치인 장치.

### 명세서

#### 기술분야

신규 조성물은 아닐린의 전기 전도성 중합체의 수성 분산액에 관한 것이며, 여기에서 전기 전도성 중합체는 중합체 산 콜로이드의 존재 하에 합성된다.

#### 관련 출원의 상호 참조

본 출원은 출원 번호 제 10/669577 호의 연속-부분이다.

#### 배경기술

전기 전도성 중합체는, 발광 디스플레이에 사용하기 위한 전장발광(EL) 장치의 개발을 비롯한 다양한 유기 전자 장치에 사용되어 왔다. 전도성 중합체를 함유하는 유기 발광 다이오드(OLEDs)와 같은 EL 장치와 관련하여, 상기 장치는 일반적으로 다음 구성을 갖는다.

양극 / 완충층 / EL 물질 / 음극

양극은 전형적으로, 예를 들면 인듐/주석 산화물(ITO)과 같은 반도체성 EL 중합체의, 그렇지 않으면 채워졌을  $\pi$ -밴드 내로 구멍을 주입하는 능력을 갖는 임의의 물질이다. 양극은 선택적으로 유리 또는 플라스틱 기판 상에 지지된다. EL 물질은 형광 염료, 형광 및 인광 금속 착물, 공역된 중합체 및 이들의 혼합물을 포함한다. 음극은 전형적으로 반도체성 EL 중합체의, 그렇지 않으면 비었을  $\pi^*$ -밴드 내로 전자를 주입하는 능력을 갖는 임의의 물질(예, Ca 또는 Ba 등)이다.

완충층은 전형적으로 전도성 중합체이고 양극으로부터 EL 중합체 층으로 구멍의 주입을 용이하게 한다. 완충층은 또한 구멍-주입 층, 구멍 이송 층이라고도 할 수 있으며, 또는 이중층 양극의 부분으로 특정될 수도 있다. 완충층으로 사용되는 전형적인 전도성 중합체는 폴리아닐린(PANI) 및 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDT)과 같은 폴리디옥시티오펜을 포함한다. 상기 물질은 폴리(스티렌술포산)(PSSA)과 같은 수용성 중합체 산의 존재 하에 수용액에서 상응하는 단량체를 중합시킴으로써 제조될 수 있다.

수용성 중합체 술포산으로 합성된 수성 전기 전도성 중합체 분산액은 바람직하지 못하게 낮은 pH 수준을 갖는다. 낮은 pH는 그러한 완충층을 포함하는 EL 장치의 감소된 응력 수명의 원인이 될 수 있고, 장치 내의 부식의 원인일 수 있다. 따라서, 향상된 성질을 갖는 조성물 및 그로부터 제조된 완충층에 대한 요구가 존재한다.

전기 전도성 폴리아닐린은 아닐린 또는 치환된 아닐린 단량체를 수용액 중에서 과황산 암모늄 (APS), 과황산 나트륨 또는 과황산 칼륨과 같은 산화제를 이용하는 산화성 중합에 의해 중합시킴으로써 전형적으로 제조된다. 상기 수용액은 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술포산)("PAAMPSA"), PSSA 등과 같은 수용성 중합체 산을 함유한다. 일반적으로, 충분

한 산이 존재하여 폴리아닐린의 에메랄딘(emeraldine) 염기와 함께 산/염기 염을 형성하며, 여기에서 산/염기 염의 형성은 폴리아닐린을 전기 전도성으로 만든다. 따라서, 예를 들면 폴리아닐린(PANI)의 에메랄딘 염기는 전형적으로 PAAMPSA와 함께 형성되어 전기 전도성의 PANI/PAAMPSA를 생성한다.

폴리아닐린 수성 분산액은 오르메콘 케미 게엠베하(Ormecon Chemie GmbH and Co. KG; 독일 암페르스벡 소재)로부터 시판된다. 이는 D 1005 W LED로 알려져 있다. 폴리아닐린은 아닐린과 수용성 폴리(스티렌술포산)으로부터 제조된다. D 1005 W LED로부터 수득된 건조된 막은 쉽게 물에 재분산된다. 물은 산성이 되어 2.5%(w/w)에서 1 범위의 pH를 갖는다. 막은 주위 조건에서 약 24.0%(w/w)의 습기를 획득한다.

폴리아닐린/폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술포산)의 실험실 배치 수성 분산액으로부터 건조된 막도 물에 쉽게 재분산가능하다. 폴리아닐린은 아닐린과 수용성 PAAMPSA로부터 제조된다.

전기 전도성 중합체는 또한 박막 전계 효과 트랜지스터와 같은 전자 장치용 전극으로서 용도를 갖는다. 그러한 트랜지스터에서는, 유기 반도체성 막이 소스 전극 및 드레인 전극의 사이에 존재한다. 전극 응용에 유용하려면, 전도성 중합체 또는 반도체성 중합체의 채용해를 방지하기 위해, 상기 전도성 중합체 및 상기 전도성 중합체를 분산 또는 용해시키기 위한 액체가 반도체성 중합체 및 상기 반도체성 중합체를 위한 용매와 상용성이어야 한다. 상기 전도성 중합체로부터 제작된 전극의 전기 전도성은 10 S/cm보다 커야 한다 (여기에서 S는 옴의 역수임). 그러나, 중합체 산으로 제조된 전기 전도성 폴리아닐린은 전형적으로  $\sim 10^{-3}$  S/cm 이하 범위의 전도성을 제공한다. 전도성을 향상시키기 위해서, 전도성 첨가제가 상기 중합체에 첨가될 수 있다. 그러나, 그러한 첨가제의 존재가 전기 전도성 폴리아닐린의 가공적성에 나쁜 영향을 줄 수 있다. 따라서, 양호한 가공적성 및 증가된 전도성을 갖는 개량된 전도성 폴리아닐린에 대한 요구가 존재한다.

### **발명의 요약**

적어도 1종의 폴리아닐린 및 적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 산으로 된 수성 분산액을 포함하는 조성물이 제공된다.

또 하나의 구현예에서는, 상기 신규 조성물을 포함하는 적어도 하나의 층을 포함하는 전자 장치가 제공된다.

하나의 구현예에서, 신규 조성물의 제조 방법은 적어도 1종의 아닐린 단량체를 콜로이드-형성 중합체 산의 존재 하에 중합시키는 것을 포함한다.

전술한 일반적 기재 및 후술하는 상세한 설명은 예시적이고 설명을 위한 것일 뿐이며 첨부된 청구항에 정의된 본 발명을 제한하지 않는다.

### **발명의 상세한 설명**

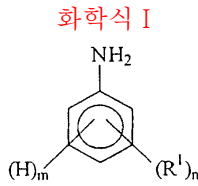
적어도 1종의 폴리아닐린과 적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 산으로 된 수성 분산액을 포함하는 조성물이 제공된다.

하나의 구현예에서, 상기 신규 조성물은 폴리아닐린 및 콜로이드-형성 중합체 산이 분산되어 있는 연속적 수성 층을 포함한다. 그러한 조성물은 침착되어 상기 언급된 다수의 용액 가공 기술에 의해 층 또는 막을 구성할 수 있다.

여기에서 사용되는 "분산액"이라는 용어는 미세 입자의 현탁액을 함유하는 연속적인 액체 매질을 의미한다. 본 발명에 의하면, "연속적 매질"은 전형적으로 수성 액체, 예를 들면 물을 포함한다. 여기에서 사용되는 "수성"이라는 용어는 상당 부분의 물을 갖는 액체를 의미하며 하나의 구현예에서 이는 적어도 약 40 중량%의 물을 포함한다. 여기에서 사용되는 "콜로이드"라는 용어는 연속적 매질 중에 현탁된 미세 입자를 의미하며, 상기 입자는 나노미터-규모의 입자 크기를 갖는다. 여기에서 사용되는 "콜로이드-형성"이라는 용어는 수용액에 분산될 경우 미세한 입자를 형성하는 물질을 의미하며, 즉 "콜로이드-형성" 중합체 산은 수용성이 아니다.

"층" 또는 "막"이라는 용어는 원하는 영역을 덮는 피복을 의미한다. 상기 영역은 전체 장치만큼 크거나, 유기 발광 디스플레이의 제작에 사용될 경우 실제의 가시 디스플레이 영역과 같이 특정의 기능 영역만큼 작거나, 하나의 서브-픽셀(sub-pixel)만큼 작을 수 있다. 막은 증착 및 액체 침착을 비롯한, 임의의 통상적인 침착 기술에 의해 형성될 수 있다. 전형적인 액체 침착 기술은 스핀 피복, 그라비아 피복, 커튼 피복, 침지 피복, 슬롯-다이 피복, 분무 피복 및 연속적인 노즐 피복과 같은 연속적 침착 기술; 및 잉크 젯 인쇄, 그라비아 인쇄 및 스크린 인쇄와 같은 비연속적 침착 기술을 비제한적으로 포함한다.

본 발명의 실시예 사용이 고려되는 폴리아닐린은 하기 화학식 (I)을 갖는 아닐린 단량체로부터 유래된다.



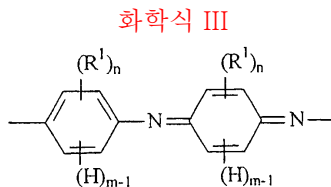
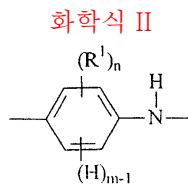
상기 식에서,

n은 0 내지 4의 정수이고;

m은 1 내지 5의 정수이되, n + m = 5 이고;

R<sup>1</sup>은 각각이 동일 또는 상이하며, 알킬, 알케닐, 알콕시, 시클로알킬, 시클로알케닐, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬술피닐, 알콕시알킬, 알킬술폰닐, 아릴티오, 아릴술피닐, 알콕시카르보닐, 아릴술폰닐, 카르복실산, 할로젠, 시아노 또는 하나 이상의 술폰산, 카르복실산, 할로, 니트로, 시아노 또는 에폭시 잔기로 치환된 알킬에서 독립적으로 선택되거나, 임의 2개의 R<sup>1</sup> 기는 함께 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성하여 3, 4, 5, 6 또는 7-원 방향족 또는 지환족 고리를 만들 수 있고, 상기 고리는 선택적으로 하나 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있다.

중합된 물질은 아닐린 단량체 단위를 포함하며, 각각의 아닐린 단량체 단위는 하기 화학식 (II) 또는 화학식 (III)에서 선택된 화학식을 갖는다.



상기 식에서, n, m 및 R<sup>1</sup>은 상기 정의된 것과 같다.

폴리아닐린은 단독 중합체 또는 둘 이상의 아닐린 단량체 단위로 된 공중합체일 수 있다. 폴리아닐린 및 콜로이드-형성 중합체 산의 수성 분산액은 1종 이상의 폴리아닐린 중합체 및 1종 이상의 콜로이드-형성 중합체 산을 포함할 수 있다.

여기에서 사용되는 "포함한다(comprise, include)", "포함하는(comprising, including)", "갖는다", "갖는" 또는 이들의 다른 임의의 변형은 배타적이지 않은 포함을 의미하도록 의도된다. 예를 들면, 일련의 요소들을 포함하는 공정, 방법, 물품 또는 장치는 반드시 그들 요소에만 한정되지는 않고, 명시적으로 나열되지 않거나 그러한 공정, 방법, 물품 또는 장치에 고유한 여타 요소들을 포함할 수 있다. 또한, 반대로 명시적으로 언급되지 않는 한, "또는"은 포괄적인 '또는'을 의미하며 배타적인 '또는'이 아니다. 예를 들면, 조건 A 또는 B는 다음의 어느 하나에 의해 만족된다: A가 참이고 (또는 존재) B가 거짓 (또는 부재)인 경우, A가 거짓이고 (또는 부재) B가 참(또는 존재)인 경우, 및 A와 B가 모두 참(또는 존재)인 경우.

또한, 관사("a" 또는 "an")의 사용이 본 발명의 요소 및 성분을 기재하기 위해 사용된다. 이는 단지 편리를 위한 것이며 본 발명의 일반적 이해를 제공하기 위함이다. 이러한 기재는 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 이해되어야 하며, 단수는 또한 달리 의미하는 것이 명백하지 않는 한 복수를 포함한다.

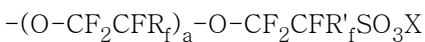
신규 조성물의 실시예 사용이 고려되는 콜로이드-형성 중합체 산은 물에 불용성이며, 수성 매질 내에 분산될 경우 콜로이드를 형성한다. 중합체 산은 전형적으로 약 10,000 내지 약 4,000,000 범위의 분자량을 갖는다. 하나의 구현예에서, 중합체 산은 약 100,000 내지 약 2,000,000의 분자량을 갖는다. 콜로이드 입자 크기는 전형적으로 2 나노미터(nm) 내지 약 140 nm의 범위이다. 하나의 구현예에서, 콜로이드는 2 nm 내지 약 30 nm의 입자 크기를 갖는다. 물에 분산될 경우 콜로이드를 형성하는 임의의 중합체 산이 본 발명의 실시예 사용하기 적합하다. 하나의 구현예에서, 상기 콜로이드-형성 중합체 산은 중합체 술폰산이다. 다른 허용가능한 중합체 산은 중합체 인산, 중합체 카르복실산, 중합체 아크릴산, 및 중합체 술폰산을 갖는 혼합물을 비롯한 이들의 혼합물을 포함한다. 또 다른 구현예에서, 상기 중합체 술폰산은 플루오르화된 것이다. 또 다른 구현예에서, 상기 콜로이드-형성 중합체 술폰산은 퍼플루오로알킬렌술폰산이다.

또 다른 구현예에서, 콜로이드-형성 중합체 산은 고도로 플루오르화된 술폰산 중합체("FSA 중합체")이다. "고도로 플루오르화된"은 중합체 중 할로젠과 수소 원자의 총 수의 약 50% 이상이 플루오르 원자임을 의미하고, 하나의 구현예에서는 약 75% 이상, 또 다른 구현예에서는 약 90% 이상이 그러하다. 또 다른 구현예에서, 상기 중합체는 과플루오르화된 것이다. "술폰네이트 작용기"라는 용어는 술폰산 기 또는 술폰산의 염 기를 의미하며, 하나의 구현예에서는 알칼리 금속 또는 암모늄 염을 의미한다. 상기 작용기는 화학식  $\text{SO}_3\text{X}$ (X는 "반대이온"이라고도 알려진 양이온임)로 표시된다. X는 H, Li, Na, K 또는  $\text{N}(\text{R}_1)(\text{R}_2)(\text{R}_3)(\text{R}_4)$ 이고,  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$  및  $\text{R}_4$ 는 동일 또는 상이하며, 하나의 구현예에서는 H,  $\text{CH}_3$  또는  $\text{C}_2\text{H}_5$ 이다. 하나의 구현예에서 X는 H이고, 이 경우 상기 중합체를 "산 형태"라고 한다. X는  $\text{Ca}^{++}$  및  $\text{Al}^{+++}$  이온으로 나타내는 것과 같이 다가일 수도 있다.  $\text{M}^{n+}$ 로 일반적으로 표시되는 다가의 반대이온의 경우, 반대이온 하나 당 술폰네이트 작용기의 수는 원자가 "n"과 같을 것임이 당업자에게 명백하다.

하나의 구현예에서, FSA 중합체는 골격에 부착된 반복되는 측쇄를 갖는 중합체 골격을 포함하며, 상기 측쇄가 양이온 교환기를 담지한다. 중합체는 단독중합체 또는 2종 이상의 단량체로 된 공중합체를 포함한다. 공중합체는 비작용성 단량체, 및 양이온 교환기 또는 그의 전구체, 예를 들면 나중에 술폰네이트 작용기로 가수분해될 수 있는 술폰닐 플루오라이드 기( $-\text{SO}_2\text{F}$ )를 담지하는 두 번째 단량체로부터 전형적으로 형성된다. 예를 들면 첫 번째 플루오르화된 비닐 단량체와, 술폰닐 플루오라이드 기( $-\text{SO}_2\text{F}$ )를 갖는 두 번째 플루오르화된 비닐 단량체의 공중합체가 사용될 수 있다. 가능한 첫 번째 단량체로서 테트라플루오로에틸렌(TFE), 헥사플루오로프로필렌, 비닐 플루오라이드, 비닐리딘 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르) 및 이들의 조합을 들 수 있다. TFE가 바람직한 첫 번째 단량체이다.

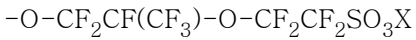
또 다른 구현예에서, 가능한 두 번째 단량체로서 술폰네이트 작용기 또는 중합체에 원하는 측쇄를 제공할 수 있는 전구체기를 갖는 플루오르화된 비닐 에테르를 들 수 있다. 에틸렌, 프로필렌 및  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (R은 1 내지 10 개의 탄소 원자로 된 과플루오르화된 알킬 기임)를 포함하는 추가의 단량체가 필요에 따라 상기 중합체 내에 도입될 수 있다. 상기 중합체는 본 명세서에서 랜덤 공중합체, 즉, 공단량체의 상대적 농도가 가능한 한 일정하게 유지되는 중합에 의해 제조된 공중합체로서 언급된 종류의 것이어서, 중합체 사슬을 따라서 단량체 단위의 분포가 그들의 상대적 농도 및 상대적 반응성에 따르도록 할 수 있다. 중합 도중 단량체의 상대적 농도를 변화시키므로써 제조된 덜 랜덤한 공중합체가 사용될 수도 있다. 유럽 특허 출원 제 1 026 152 A1에 개시된 것과 같은 블럭 공중합체라고 불리는 종류의 중합체도 사용될 수 있다.

하나의 구현예에서, 본 발명에 사용하기 위한 FSA 중합체는 과플루오르화된 것을 포함하여 고도로 플루오르화된 탄소 골격 및 하기 화학식으로 표시되는 측쇄를 포함한다.



상기 식에서,  $\text{R}_f$  및  $\text{R}'_f$ 는 독립적으로 F, Cl 또는 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 과플루오르화된 알킬 기에서 독립적으로 선택되고,  $a = 0, 1$  또는 2이며, X는 H, Li, Na, K 또는  $\text{N}(\text{R}_1)(\text{R}_2)(\text{R}_3)(\text{R}_4)$ 이고,  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$  및  $\text{R}_4$ 는 동일 또는 상이하며 하나의 구현예에서 H,  $\text{CH}_3$  또는  $\text{C}_2\text{H}_5$ 이다. 또 다른 구현예에서 X는 H이다. 위에서 언급한 바와 같이, X는 다가일 수도 있다.

하나의 구현예에서, FSA 중합체는 예를 들면, 미국 특허 제 3,282,875 호 및 미국 특허 제 4,358,545 호 및 미국 특허 제 4,940,525 호에 개시된 중합체를 포함한다. FSA 중합체의 하나의 예는 퍼플루오로카본 골격과 하기 화학식으로 표시되는 측쇄를 포함한다.



상기 식에서, X는 상기 정의된 바와 같다. 이러한 유형의 FSA 중합체는 미국 특허 제 3,282,875 호에 개시되어 있으며 테트라플루오로에틸렌(TFE) 및 과플루오르화된 비닐 에테르  $CF_2=CF-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_2F$ , 퍼플루오로(3,6-디옥사-4-메틸-7-옥텐술폰일 플루오라이드)(PDMOF)의 공중합에 이어 술폰일 플루오라이드 기를 가수분해에 의해 술포네이트기로 변환시키고 필요에 따라 이온 교환하여 그들을 원하는 이온 형태로 변환시킴으로써 제조될 수 있다. 미국 특허 제 4,358,545 호 및 미국 특허 제 4,940,525 호에 개시된 종류의 바람직한 중합체의 예는 측쇄  $-O-CF_2CF_2SO_3X$ (X는 상기 정의된 바와 같음)를 갖는다. 상기 중합체는 테트라플루오로에틸렌(TFE) 및 과플루오르화된 비닐 에테르  $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$ , 퍼플루오로(3-옥사-4-펜텐술폰일 플루오라이드)(POPF)의 공중합에 이어 가수분해 및 필요하다면 이온 교환에 의해 제조될 수 있다.

하나의 구현예에서, 본 발명에 사용하기 위한 FSA 중합체는 약 33 미만의 이온 교환비를 갖는다. 본 출원에서 "이온 교환비" 또는 "IXR"은 양이온 교환기와 관련하여 중합체 골격 중 탄소 원자의 수로 정의된다. 약 33 미만의 범위 내에서, IXR은 특정 응용에 대하여 필요한 대로 변화시킬 수 있다. 대부분의 중합체에서, IXR은 약 3 내지 약 33이고, 하나의 구현예에서는 약 8 내지 약 23이다.

중합체의 양이온 교환 능력은 종종 당량(EW)으로 표현된다. 본 출원의 목적을 위해 당량(EW)은 수산화 나트륨 1 당량을 중화시키는 데 필요한 산 형태의 중합체의 중량으로 정의된다. 중합체가 퍼플루오로카본 골격을 가지고 측쇄가  $-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-SO_3H$ 인 술포네이트 중합체(또는 그의 염)의 경우, 약 8 내지 약 23의 IXR에 해당하는 당량 범위는 약 750 EW 내지 약 1500 EW이다. 상기 중합체의 경우 IXR은 수학식:  $50 IXR + 344 = EW$  를 이용하여 당량과 관계지어질 수 있다. 예를 들어, 측쇄  $-O-CF_2CF_2SO_3H$ 를 갖는 중합체(또는 그의 염)와 같이, 미국 특허 제 4,358,545 호 및 미국 특허 제 4,940,525 호에 개시된 술포네이트 중합체에 대하여 동일한 IXR 범위가 사용되지만, 당량은 양이온 교환기를 함유하는 단량체 단위의 보다 낮은 분자량 때문에 약간 더 낮다. 약 8 내지 약 23의 바람직한 IXR 범위에 대하여, 상응하는 당량 범위는 약 575 EW 내지 약 1325 EW이다. 상기 중합체에 대한 IXR은 수학식:  $50 IXR + 178 = EW$  를 이용하여 당량과 관계지어질 수 있다.

FSA 중합체는 콜로이드성 수성 분산액으로서 제조될 수 있다. 이들은 또한 예를 들면 알코올, 테트라히드로푸란과 같은 수용성 에테르, 수용성 에테르의 혼합물 및 이들의 조합을 비제한적으로 포함하는 다른 매질 중 분산액의 형태일 수도 있다. 상기 분산액을 제조합에 있어서, 중합체는 산 형태로 사용될 수 있다. 미국 특허 제 4,433,082 호, 미국 특허 제 6,150,426 호 및 WO 03/006537은 수성 알코올계 분산액의 제조 방법을 개시하고 있다. 상기 분산액이 제조된 후, 농도 및 분산되는 액체 조성물의 조성은 당 분야에 공지된 방법으로 조절될 수 있다.

FSA 중합체를 비롯한 콜로이드-형성 중합체 산의 수성 분산액은, 안정한 콜로이드가 형성되는 한, 가능한 한 작은 입자 크기 및 가능한 한 작은 EW를 갖는다.

FSA 중합체를 비롯한 콜로이드-형성 중합체 산의 수성 분산액은 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니(E. I. du Pont de Nemours and Company; 미국 델라웨어주 월밍톤 소재)로부터 나피온(Nafion; 등록상표) 분산액으로 시판된다.

하나의 구현예에서, 콜로이드-형성 중합체 산, 아닐린 단량체 및 산화제를 포함하는 반응 혼합물은 공-분산 액체, 보조-산, 산화제보다 높은 산화 전위를 갖는 촉매, 또는 이들의 혼합물을 더 포함할 수 있다.

하나의 구현예에서, 안정한 수성 분산액은 수성 콜로이드-형성 중합체 산 분산액의 존재 하에 전기 전도성 폴리아닐린을 먼저 합성하여 전기 전도성 폴리아닐린 및 콜로이드성 중합체 산을 포함하는 수성 분산액을 형성함으로써 제조된다.

하나의 구현예에서, 콜로이드-형성 중합체 산은 FSA이고, FSA 분산액의 공-분산 액체는 선택적으로 아닐린 단량체의 중합 이전에 제거된다.

하나의 구현예에서, 상기 방법에 의해 제조되는 전기 전도성 폴리아닐린은 아닐린 또는 치환된 아닐린 단량체를 과황산 암모늄 (APS), 과황산 나트륨, 과황산 칼륨 등과 같은 산화제의 존재 하에 콜로이드-형성 중합체 산의 수성 분산액 중에서

산화적으로 중합시킴으로써 제조된다. 상기 수성 분산액은 폴리아닐린의 에메탈딘 염기와 염기/산 염을 형성하기에 적어도 충분한 적합한 콜로이드-형성 중합체 산을 함유하며, 여기에서 산/염기 염의 형성은 폴리아닐린을 전기 전도성으로 만든다.

하나의 구현예에서, 적어도 1종의 폴리아닐린과 적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 산의 수성 분산액을 제조하는 방법은 물, 아닐린 단량체, 콜로이드-형성 중합체 산 및 산화제를 임의의 순서로 조합함으로써 반응 혼합물을 형성하는 것을 포함하되, 적어도 1종의 아닐린 단량체 및 산화제가 첨가될 때는 상기 콜로이드-형성 중합체 산의 적어도 일부가 존재한다.

하나의 구현예에서, 적어도 1종의 폴리아닐린과 적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 산의 수성 분산액을 제조하는 방법은

- (a) 적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 산의 수성 분산액을 제공하고;
- (b) 적어도 1종의 산화제를 단계 (a)의 분산액과 조합하고;
- (c) 적어도 1종의 아닐린 단량체를 단계 (b)의 분산액과 조합하는 것을 포함한다.

또 하나의 구현예에서는, 아닐린 단량체를 산화제 첨가 전 콜로이드-형성 중합체 산의 수성 분산액에 조합한다. 산화제를 조합하는 상기 단계 (b)를 그 후에 수행한다.

또 다른 구현예에서는, 물과 아닐린 단량체의 혼합물이 전형적으로 약 0.5 중량% 내지 약 2.0 중량% 범위의 아닐린 농도로 형성된다. 상기 아닐린 혼합물을 상기 콜로이드-형성 중합체 산의 수성 분산액에 첨가한 다음, 산화제와의 조합을 수행한다.

또 다른 구현예에서, 수성 중합 분산액은 황산 제이철, 염화 제이철 등과 같은 중합 촉매를 포함할 수 있고, 이는 과황산 암모늄 등보다 높은 산화 전위를 갖는다. 상기 촉매는 마지막 단계 전에 첨가된다. 또 다른 구현예에서는, 촉매가 산화제와 함께 첨가된다.

하나의 구현예에서, 중합은 물과 혼화성인 공-분산 액체의 존재 하에 수행된다. 여기에서 사용되는 "공-분산 액체"라는 용어는 실온에서 액체이고 물과 혼화성인 물질을 의미한다. 여기에서 사용되는 "혼화성"이라는 용어는 상기 공-분산 액체가 물과 혼합되어 (각각의 특정 공-분산 액체에 대하여 여기에 기재된 농도로) 실질적으로 균질한 용액을 형성할 수 있음을 의미한다.

적합한 공-분산 액체의 예로서 에테르, 알코올, 알코올 에테르, 고리형 에테르, 케톤, 니트릴, 술폰사이드, 아마이드 및 이들의 조합을 들 수 있지만, 이에 국한되지는 않는다. 하나의 구현예에서, 상기 공-분산 액체는 알코올이다. 하나의 구현예에서, 상기 공-분산 액체는 n-프로판올, 이소프로판올, t-부탄올, 메탄올, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 및 이들의 혼합물에서 선택된다. 하나의 구현예에서, 공-분산 액체의 양은 약 60 부피% 미만이어야 한다. 하나의 구현예에서, 공-분산 액체의 양은 약 20 내지 50 부피% 사이이다. 중합반응에서 공-분산 액체를 사용하는 것은 입자 크기를 상당히 감소시키고 상기 분산액의 여과적성을 개선한다. 뿐만 아니라, 상기 공정에 의해 수득된 완충 물질은 증가된 점도를 나타내고, 상기 분산액으로부터 제조된 막은 높은 품질의 것이다.

상기 공-분산 액체는, 산화제 또는 아닐린 단량체 중 어느 것이 마지막에 첨가되든지 그 첨가 이전에 공정의 임의 시점에 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 하나의 구현예에서, 공-분산 액체는 아닐린 단량체와 콜로이드-형성 중합체 산 양자보다 앞서 첨가되고, 산화제가 마지막으로 첨가된다. 하나의 구현예에서, 상기 공-분산 액체는 아닐린 단량체의 첨가에 앞서 첨가되고 산화제가 마지막으로 첨가된다.

하나의 구현예에서, 중합은 보조-산의 존재 하에 수행된다. 보조-산은 HCl, 황산 등과 같은 무기 산, 또는 아세트산, 파라-톨루엔술폰산, 도데실벤젠술폰산, 메탄술폰산, 트리플루오로메탄술폰산, 캄포르술폰산 등과 같은 유기 산일 수 있다. 그렇지 않으면, 상기 산은 폴리(스티렌술폰산), 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술폰산) 등과 같은 수용성 중합체 산, 또는 전술한 바와 같은 두 번째 콜로이드-형성 산일 수 있다. 산의 조합이 사용될 수 있다.

보조-산은 산화제 또는 아닐린 단량체 중 어느 것이 마지막에 첨가되든지 그 첨가 이전에 공정의 임의 시점에 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 하나의 구현예에서, 보조-산은 아닐린 단량체와 콜로이드-형성 중합체 산 양자보다 앞서 첨가되고, 산화제가 마지막으로 첨가된다. 하나의 구현예에서, 상기 보조-산은 아닐린 단량체의 첨가에 앞서 첨가되고, 그 후 콜로이드-형성 중합체 산이 첨가되며, 산화제가 마지막으로 첨가된다.

하나의 구현예에서, 중합은 공-분산 액체 및 보조-산 모두의 존재 하에 수행된다. 하나의 구현예에서는, FSA, 알코올 공-분산제 및 보조-산의 존재 하에 중합된 적어도 1종의 폴리아닐린을 포함하는 조성물이 제공된다. 상기 조성물로부터 제조된 적어도 1종의 완충층을 포함하는 전자 장치는 높은 효율, 낮은 작동 전압, 낮은 누출 전류 및 긴 수명을 나타낸다.

적어도 1종의 폴리아닐린과 적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 산의 수성 분산액을 제조하는 하나의 방법에서, 산화제 대 아닐린 단량체의 몰비는 일반적으로 0.1 내지 2.0, 하나의 구현예에서는 0.4 내지 1.5의 범위이다. 콜로이드-형성 중합체 산 대 아닐린 단량체의 몰비는 일반적으로 0.2 내지 5의 범위이다. 전체적인 고형분 함량은 일반적으로 약 1.0% 내지 6 중량%, 하나의 구현예에서는 약 2% 내지 4.5%의 범위이다. 반응 온도는 일반적으로 약 4°C 내지 40°C, 하나의 구현예에서는 약 20°C 내지 35°C의 범위이다. 선택적인 보조-산 대 아닐린 단량체의 몰비는 약 0.05 내지 4이다. 산화제의 첨가 시간이 입자 크기 및 점도에 영향을 준다. 즉, 입자 크기는 첨가 속도를 늦춤으로써 감소될 수 있다. 동시에, 점도는 첨가 속도를 늦춤으로써 증가된다. 반응 시간은 일반적으로 약 1 내지 약 30 시간의 범위이다.

하나의 구현예에서, 폴리아닐린 및 중합체 산 콜로이드의 수성 분산액은 매우 낮은 pH를 갖는다. 하나의 구현예에서, 상기 pH는 약 1 내지 약 8 사이로 조절된다. 하나의 구현예에서, 상기 pH는 거의 중성인 pH를 갖도록 조절된다. pH는 예를 들면 이온 교환 또는 염기성 수용액을 이용한 적정과 같은 공지의 기술을 이용하여 조절될 수 있음이 밝혀졌다. 하나의 구현예에서, 폴리아닐린과 플루오르화된 중합체 술폰산 콜로이드의 pH 7-8 이하의 안정한 분산액이 형성되었다. 폴리아닐린 및 여타 콜로이드-형성 중합체 산의 수성 분산액이 pH를 조절하기 위해 유사하게 처리될 수 있다.

하나의 구현예에서는, 중합 반응의 완료 후, 상기 수성 분산액을, 분해된 화학종, 부반응 생성물 및 반응하지 않은 단량체를 제거하고 pH를 조절하기 적합한 조건 하에 적어도 1종의 이온 교환 수지와 접촉시켜, 원하는 pH를 갖는 안정한 수성 분산액을 제조한다. 하나의 구현예에서는, 수성 분산액을 첫 번째 이온 교환 수지 및 두 번째 이온 교환 수지와 임의의 순서로 접촉시킨다. 수성 분산액을 동시에 첫 번째 및 두 번째 이온 교환 수지의 양자로 처리하거나 하나에 이어 다른 것으로 순차적으로 처리할 수 있다.

이온 교환은 유체 매질 (수성 분산액 등) 중 이온이 상기 유체 매질에 불용성인 고정의 고체 입자에 부착된 유사한 전하를 가진 이온 대신 교환되는 가역적인 화학 반응이다. 여기에서 사용되는 "이온 교환 수지"라는 용어는 모든 그러한 물질을 의미한다. 수지는 이온 교환기가 부착된 중합체 지지체의 가교된 성질로 인하여 불용성이 된다. 이온 교환 수지는 양이온 교환수지 또는 음이온 교환수지로 분류된다. 양이온 교환 수지는, 전형적으로 양성자 또는 나트륨 이온 등 금속 이온을 교환하는 데 사용가능한, 양전하를 가진 이동성 이온을 갖는다. 음이온 교환 수지는, 전형적으로 수산화 이온과 같이 음의 전하를 가진 교환가능한 이온을 갖는다.

하나의 구현예에서, 첫 번째 이온 교환 수지는 양성자 또는 금속 이온, 전형적으로 나트륨 이온의 형태일 수 있는 양이온, 산 교환 수지이다. 두 번째 이온 교환 수지는 염기성, 음이온 교환 수지이다. 산성, 양성자 포함 양이온 교환 수지 및 염기성 음이온 교환 수지 모두 본 발명의 실시에서 사용이 고려된다. 하나의 구현예에서, 상기 산성 양이온 교환 수지는 무기 산, 양이온 교환 수지, 예를 들면 술폰산 양이온 교환 수지이다. 신규 조성물의 실시에서 사용이 고려되는 술폰산 양이온 교환 수지는 예를 들면 술폰화된 스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 술폰화된 가교 스티렌 중합체, 페놀-포름알데히드-술폰산 수지, 벤젠-포름알데히드-술폰산 수지 및 이들의 혼합물을 포함한다. 또 다른 구현예에서, 산성 양이온 교환 수지는 유기 산, 양이온 교환 수지, 예를 들면 카르복실산, 아크릴계 또는 인 양이온 교환 수지이다. 뿐만 아니라, 상이한 양이온 교환 수지의 혼합물이 사용될 수 있다.

또 다른 구현예에서, 염기성 음이온 교환 수지는 3차 아민 음이온 교환 수지이다. 신규 조성물의 실시에서 사용이 고려되는 3차 아민 음이온 교환 수지는 예를 들면 3차-아민화된 스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 3차-아민화된 가교 스티렌 중합체, 3차-아민화된 페놀포름알데히드 수지, 3차-아민화된 벤젠-포름알데히드 수지 및 이들의 혼합물을 포함한다. 또 다른 구현예에서, 상기 염기성, 음이온 교환 수지는 4차 아민 음이온 교환 수지, 또는 상기 및 여타 교환 수지의 혼합물이다.

첫 번째 및 두 번째 이온 교환 수지는 상기 수성 분산액과 동시에 또는 순차적으로 접촉할 수 있다. 예를 들면, 하나의 구현예에서, 양 수지를 동시에 전기 전도성 중합체의 수성 분산액에 첨가하여, 약 1 시간 이상, 예를 들면 약 2 시간 내지 약 20 시간 동안 분산액과 접촉을 유지하게 둔다. 상기 이온 교환 수지를 그 후 여과에 의해 분산액으로부터 제거할 수 있다. 필

터의 크기는 비교적 큰 이온 교환 수지 입자는 제거되는 한편 보다 작은 분산액 입자는 통과하도록 선택된다. 이론에 구애되지 않을지라도, 이온 교환 수지가 중합을 중지시키고 수성 분산액으로부터 이온성 및 비이온성 불순물 및 미반응 단량체의 대부분을 효과적으로 제거하는 것으로 생각된다. 또한, 염기성 음이온 교환 및/또는 산성 양이온 교환 수지는 상기 산성 부위를 더욱 염기성으로 만들어, 분산액의 pH 증가를 초래한다. 하나의 구현예에서, 폴리아닐린/중합체 산 콜로이드 1그램 당 약 1 내지 5그램의 이온 교환 수지가 사용된다.

하나의 구현예에서는, pH를 원하는 수준으로 조절하기 위해 상기 염기성 이온 교환 수지가 사용될 수 있다. 다른 구현예에서, pH는 수산화 나트륨, 수산화 암모늄 등의 용액과 같은 염기성 수용액으로 더욱 조절될 수 있다.

하나의 구현예에서, 반응 용기에 먼저 물, 알코올 공-분산 액체 및 무기 보조-산의 혼합물을 넣는다. 여기에 아닐린 단량체, 플루오르화된 중합체 술폰산 콜로이드의 수성 분산액 및 산화제를 순서대로 가한다. 산 콜로이드를 불안정하게 할 수 있는 높은 이온 농도의 국소 영역의 형성을 방지하기 위해 산화제를 서서히 적가한다. 상기 혼합물을 교반한 다음, 반응을 제어된 온도에서 진행시킨다. 중합이 완료되면, 반응 혼합물을 강산 양이온 수지로 처리하고, 교반 및 여과한 다음; 염기성 음이온 교환 수지로 처리하고, 교반 및 여과한다. 전술한 바와 같이 첨가의 다른 첨가 순서가 사용될 수 있다.

또 다른 구현예에서는, 폴리아닐린과 콜로이드-형성 중합체 산의 수성 분산액에 고도로 전도성인 첨가제를 가함으로써 더욱 전도성인 분산액이 형성된다. 비교적 높은 pH를 갖는 분산액이 형성될 수 있기 때문에, 상기 전도성 첨가제, 특히 금속 첨가제는 분산액에서 산에 의해 공격을 받지 않는다. 하나의 구현예에서, 삼출 경계에 도달할 때까지 낮은 중량 백분율의 고도로 전도성인 첨가제가 첨가된다. 적합한 전도성 첨가제의 예로서 여타 전도성 중합체, 금속 입자 및 나노입자, 금속 나노와이어, 탄소 나노튜브, 탄소 나노입자, 흑연화된 탄소 나노-섬유 또는 입자, 탄소 입자, 전도성 중합체 및 이들의 조합을 들 수 있지만 이에 국한되지는 않는다. 상기 전도성 첨가제의 분산을 촉진하기 위해 분산제가 포함될 수 있다.

하나의 구현예에서, 신규 조성물은 침착되어, 단독으로 사용되거나 전극, 전기활성 요소, 광활성 요소 또는 생활성 요소와 같은 여타 전기활성 물질과 조합되어 사용되는 전기 전도성 또는 반도체성 층을 형성한다. 여기에서 사용되는 "전기활성 요소", "광활성 요소" 및 "생활성 요소"라는 용어는 전자기장, 전기 전위, 태양 에너지 복사선 및 생물학적 자극 계와 같은 자극에 반응하여 언급된 활성을 나타내는 요소를 의미한다.

하나의 구현예에서는, 신규 조성물을 침착시켜 전자 장치의 완충층을 형성한다. 여기에서 사용되는 "완충층"이라는 용어는 양극과 활성 유기 물질의 사이에서 사용될 수 있는 전기 전도성 또는 반도체성 층을 의미하도록 의도된다. 완충층은, 다른 국면들 중에서도 유기 전자 장치의 성능을 촉진하거나 개선하기 위하여, 유기 전자 장치에서 아래에 놓인 층의 평탄화, 구멍 이송, 구멍 주입, 산소 및 금속 이온과 같은 불순물 제거를 비제한적으로 포함하는 하나 이상의 기능을 수행하는 것으로 생각된다.

본 발명의 또 다른 구현예에서는, 중합체 아닐린 및 콜로이드-형성 중합체 산을 포함하는 수성 분산액으로부터 침착된 완충층이 제공된다. 하나의 구현예에서, 완충층은 콜로이드-형성 중합체 술폰산을 포함하는 수성 분산액으로부터 침착된다. 하나의 구현예에서, 완충층은 폴리아닐린 및 플루오르화된 중합체 산 콜로이드를 함유하는 수성 분산액으로부터 침착된다. 또 다른 구현예에서, 상기 플루오르화된 중합체 산 콜로이드는 플루오르화된 중합체 술폰산 콜로이드이다. 또 다른 구현예에서, 상기 완충층은 폴리아닐린 및 퍼플루오로에틸렌술폰산 콜로이드를 함유하는 수성 분산액으로부터 침착된다.

폴리아닐린, 및 플루오르화된 중합체 술폰산 콜로이드와 같은 중합체 산 콜로이드의 건조된 막은 일반적으로 물에 재분산 가능하지 않다. 따라서 상기 완충층은 다수의 박층으로 적용될 수 있다. 뿐만 아니라, 상기 완충층은 장치 성능을 실질적으로 손상시키고/거나 나쁜 영향을 주지 않고 상이한 수용성 또는 수-분산성 물질의 층으로 덮여복될 수 있다.

또 다른 구현예에서는, 여타 수용성 또는 분산성 물질과 배합된 적어도 1종의 중합체 아닐린 및 적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 산을 포함하는 수성 분산액으로부터 침착된 완충층이 제공된다. 본 발명 조성물의 최종 응용에 따라, 첨가될 수 있는 부가 물질의 종류는 중합체, 염료, 피복 보조제, 탄소 나노튜브, 흑연화된 탄소 나노-섬유 및 입자, 탄소 나노-금속 나노와이어 및 나노입자, 유기 및 무기 전도성 잉크 및 페이스트, 전하 이송 물질, 압전성, 초전성 또는 강유전성 산화물 나노-입자 또는 중합체, 광전도성 산화물 나노입자 또는 중합체, 분산제, 가교제 및 이들의 조합을 비제한적으로 포함한다. 추가의 물질은 단순한 분자 또는 중합체일 수 있다. 적합한 여타 수용성 또는 분산성 중합체의 예는 폴리아크릴아미드, 폴리비닐알코올, 폴리(2-비닐피리딘), 폴리(비닐아세테이트), 폴리(비닐메틸에테르), 폴리(비닐피롤리돈), 폴리(비닐부티랄), 폴리(스티렌술폰산), 콜로이드-형성 중합체 산, 및 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리아민, 폴리피롤, 폴리아세틸렌과 같은 전도성 중합체, 및 이들의 조합을 비제한적으로 포함한다.

또 다른 구현예에서는, 상기 신규 조성물로부터 제조된 적어도 1종의 전기 전도성 또는 반도체성 층을 포함하는 전자 장치가 제공된다. 화학식 I(a) 또는 화학식 I(b)를 갖는 적어도 1종의 폴리티오펜, 및 적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 산으로 된 조성물을 포함하는 하나 이상의 층을 갖는 것으로부터의 유익을 가질 수 있는 유기 전자 장치는 (1) 전기 에너지를 복사 에너지로 변환시키는 장치(예, 발광 다이오드, 발광 다이오드 디스플레이 또는 다이오드 레이저), (2) 전자공학적인 공정을 통해 신호를 검출하는 장치(예, 광검출기(예, 광전도성 전지, 포토레지스터, 광스위치, 광트랜지스터, 광전관), IR 검출기), (3) 복사 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 장치(예, 광기전력 장치 또는 태양 전지), 및 (4) 1종 이상의 유기 반도체 층을 포함하는 하나 이상의 전자 요소를 포함하는 장치(예, 트랜지스터 또는 다이오드)를 비제한적으로 포함한다. 상기 신규 조성물의 다른 용도는 메모리 저장 장치, 정전방지 막, 바이오센서, 전기변색 장치, 고체 전해질 콘덴서, 재충전가능한 배터리와 같은 에너지 저장 장치, 및 전자파 차폐 응용을 위한 피복 재료를 포함한다.

하나의 구현예에서, 상기 유기 전자 장치는 2 개의 전기 접촉 층 사이에 위치한 전기활성 층을 포함하며, 여기에서 상기 장치의 적어도 하나의 층은 신규 완충층을 포함한다. 하나의 구현예가 도 1에 나타난 것과 같은 OLED 장치의 한 유형으로 도시되며, 이는 양극층(110), 완충층(120), 전장발광 층(130) 및 음극층(150)을 갖는 장치이다. 음극층(150)에 인접하여 선택적인 전자-주입/이송 층(140)이 존재한다. 상기 완충층(120)과 음극층(150)(또는 선택적으로 전자 주입/이송 층(140))의 사이에 전장발광 층(130)이 있다.

상기 장치는 양극층(110) 또는 음극층(150)에 인접할 수 있는 지지체 또는 기판(도시되지 않음)을 포함할 수 있다. 가장 빈번하게는, 상기 지지체는 양극층(110)에 인접한다. 상기 지지체는 유연성 또는 강성의, 유기물 또는 무기물이다. 일반적으로, 유리 또는 유연성 유기 막이 지지체로 사용된다. 양극층(110)은 음극층(150)에 비하여 구멍을 주입하는 데 더욱 효과적인 전극이다. 양극은 금속, 혼합된 금속, 합금, 금속 산화물 또는 혼합된 산화물을 함유하는 재료를 포함할 수 있다. 적합한 재료는 2족 원소(즉, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), 11족 원소, 4, 5 및 6족의 원소, 및 8-10족의 전이 원소의 혼합된 산화물을 포함한다. 상기 양극층(110)이 광 투과성이어야 할 경우, 12, 13 및 14족 원소의 혼합된 산화물, 예를 들면 인듐-주석-산화물이 사용될 수 있다. 여기에서 사용되는 "혼합된 산화물"이라는 어구는 2족 원소 또는 12, 13 또는 14족 원소에서 선택된 2종 이상의 상이한 양이온을 갖는 산화물을 의미한다. 양극층(110)을 위한 재료의 몇 가지 비제한적인 구체적인 예는 인듐-주석-산화물("ITO"), 알루미늄-주석-산화물, 금, 은, 구리 및 니켈을 비제한적으로 포함한다. 양극은 또한 폴리아닐린, 폴리티오펜 또는 폴리피롤과 같은 유기 물질을 포함할 수도 있다. IUPAC 번호 체계가 사용되며, 여기에서 주기율표의 족은 왼쪽부터 오른쪽으로 1에서 18로 번호매겨진다 (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81<sup>st</sup> Edition, 2000).

양극층(110)은 화학적 또는 물리적 증착 공정 또는 스핀-피복 공정에 의해 형성될 수 있다. 화학적 증착은 플라즈마-향상된 화학적 증착("PECVD") 또는 금속 유기 화학적 증착("MOCVD")으로 수행될 수 있다. 물리적 증착은 이온 빔 스퍼터링을 비롯한 모든 형태의 스퍼터링, 뿐만 아니라 e-빔 증발 및 저항 증발을 포함할 수 있다. 물리적 증착의 구체적인 형태는 rf 마그네트론 스퍼터링 및 유도적으로-짜지어진 플라즈마 물리적 증착("IMP-PVD")을 포함한다. 상기 증착 기술은 반도체 제작 분야에 잘 알려져 있다.

양극층(110)은 석판술 작업 도중에 패턴형성될 수 있다. 패턴은 원하는 대로 변화시킬 수 있다. 상기 층은, 예를 들면 첫 번째 전기 접촉 층 재료를 적용하기 전에 상기 첫 번째 유연성 복합 장벽 구조 상에 패턴을 가진 마스크 또는 레지스트를 위치시킴으로써 패턴으로 형성될 수 있다. 그렇지 않으면, 상기 층을 전체 층(블랭킷 침착(blanket deposit)이라고도 함)으로서 적용한 다음 예를 들면 패턴형성된 레지스트 층 및 습윤 화학적 또는 건조 에칭 기술을 이용하여 패턴형성할 수 있다. 당 분야에 공지된 패턴형성을 위한 여타 공정이 사용될 수도 있다. 전자 장치가 어레이 내에 위치할 경우, 상기 양극층(110)은 전형적으로 실질적으로 동일한 방향으로 뻗어있는 길이를 갖는 실질적으로 평행한 줄로 형성된다.

완충층(120)은 당업자에게 공지된 임의의 기술을 이용하여 기판 상에 침착될 수 있다. 전장발광 (EL) 층(130)은 전형적으로 형광 염료, 형광 및 인광 금속 착물, 공역된 중합체 및 이들의 혼합물을 비제한적으로 포함하는 임의의 유기 EL 재료일 수 있다. 형광 염료의 예로서 피렌, 페릴렌, 루브렌, 이들의 유도체 및 이들의 혼합물을 들 수 있으나, 이에 국한되지는 않는다. 금속 착물의 예로서 금속 길레이트화된 옥시노이드 화합물, 예를 들면 트리스(8-히드록시퀴놀레이트)알루미늄(Alq3); 시클로메탈화된 이리듐 및 플라티늄 전장발광 화합물, 예를 들면 국제 특허 출원 공개 WO 02/02714 (Petrov 등)에 개시된 것과 같은 이리듐과 페닐피리딘, 페닐퀴놀린 또는 페닐피리미딘 리간드의 착물, 및 예를 들면 미국 특허 출원 공개 US 2001/0019782, EP 1191612, WO 02/15645 및 EP 1191614에 기재된 유기금속 착물을 들 수 있지만 이에 국한되지는 않는다. 전하를 담지하는 호스트 물질 및 금속 착물을 포함하는 전장발광 층이 미국 특허 제 6,303,238 호(Thompson 등),

및 국제 특허 출원 공개 WO 00/70655 및 WO 01/41512 (Burrows 및 Thompson)에 기재되었다. 공역된 중합체의 예는 폴리(페닐렌비닐렌), 폴리플루오렌, 폴리(스피로비플루오렌), 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌), 이들의 공중합체 및 이들의 혼합물을 비제한적으로 포함한다.

선택되는 특정 물질은 특정 응용, 작동 도중 사용되는 전압 또는 여타 요인에 의존할 수 있다. 전장발광 유기 물질을 함유하는 EL 층(130)은 증착, 용액 가공 기술 또는 열 전이를 비롯한 다수의 기술을 이용하여 적용될 수 있다. 또 다른 구현예에서는, EL 중합체 전구체가 적용된 다음, 전형적으로 열 또는 다른 외부 에너지 원천(예, 가시광선 또는 UV 조사)에 의해 중합체로 변환될 수 있다.

선택적인 층(140)은 전자 주입/이송을 모두 용이하게 하는 기능을 할 수 있고, 또한 층 계면에서 중지 반응을 방지하도록 제한 층으로서 작용할 수도 있다. 더욱 구체적으로, 층(140)은 전자 이동을 용이하게 하고, 그렇지 않으면 층(130 및 150)이 직접 접촉할 경우의 중지 반응의 경향을 감소시킬 수 있다. 선택적 층(140)을 위한 재료의 예는 금속-킬레이트화된 옥시노이드 화합물(예, Alq<sub>3</sub> 등); 페난트롤린-기체 화합물(예, 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린("DDPA"), 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린("DPA") 등); 아졸 화합물(예, 2-(4-비페닐틸)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸("PBD" 등), 3-(4-비페닐틸)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸("TAZ" 등); 기타 유사한 화합물; 또는 이들 중 임의의 하나 이상의 조합을 비제한적으로 포함한다. 그렇지 않으면, 선택적 층(140)은 무기물이고 BaO, LiF, Li<sub>2</sub>O 등을 포함할 수 있다.

음극층(150)은 전자 또는 음의 전하 담체를 주입하는 데 특히 효율적인 전극이다. 음극층(150)은 첫 번째 전기 접촉 층(이 경우, 양극층(110))보다 낮은 작동 기능을 갖는 임의의 금속 또는 비금속일 수 있다. 여기에서 사용되는 "보다 낮은 작동 기능"이라는 용어는 약 4.4 eV 이하의 작동 기능을 갖는 물질을 의미하도록 의도된다. 여기에서 사용되는 "보다 높은 작동 기능"이란 약 4.4 eV 이상의 작동 기능을 갖는 물질을 의미하도록 의도된다.

음극층의 재료는 1족의 알칼리 금속(예, Li, Na, K, Rb, Cs), 2족 금속(예, Mg, Ca, Ba 등), 12족 금속, 란타네 원소(예, Ce, Sm, Eu 등), 및 액티나이드(예, Th, U 등)에서 선택될 수 있다. 알루미늄, 인듐, 이트륨 및 이들의 조합과 같은 재료가 또한 사용될 수 있다. 음극층(150)을 위한 재료의 구체적인 비제한적 예는 바륨, 리튬, 세륨, 세슘, 유로퓸, 루비듐, 이트륨, 마그네슘, 사마륨 및 이들의 합금 및 조합을 비제한적으로 포함한다.

음극층(150)은 일반적으로 화학적 또는 물리적 증착 공정에 의해 형성된다. 일반적으로, 음극층은 상기 논의된 바와 같이, 양극층(110)과 관련하여 패턴형성될 것이다. 상기 장치가 어레이 내에 놓일 경우, 음극층(150)은 실질적으로 평행한 조각으로 패턴형성될 수 있고, 여기에서 음극층 조각의 길이는 실질적으로 동일한 방향으로 뻗어 있고 실질적으로 상기 양극층 조각의 길이에 대해 수직이다. 픽셀이라고 불리는 전자 요소가 교차 지점(어레이를 평면 또는 상면으로부터 볼 때, 여기에서 양극층 조각이 음극층 조각과 교차됨)에 형성된다.

다른 구현예에서는 유기 전자 장치 내에 추가의 층(들)이 존재할 수 있다. 예를 들면, 완충층(120)과 EL 층(130) 사이의 층(도시되지 않음)은 양의 전하 이송, 층들의 밴드-간격 조화, 보호 층으로서의 기능 등을 용이하게 할 수 있다. 유사하게, EL 층(130)과 음극층(150) 사이의 추가 층(도시되지 않음)은 음의 전하 이송, 층들 사이의 밴드-간격 조화, 보호 층으로서의 기능 등을 용이하게 할 수 있다. 당 분야에 알려진 층들이 사용될 수 있다. 뿐만 아니라, 전문한 층 중 임의의 것은 2 개 이상의 층으로 만들어질 수 있다. 별법으로, 무기 양극층(110), 완충층(120), EL 층(130) 및 음극층(150)의 일부 또는 전부는 전하 담체 이송 효율을 증가시키기 위해 표면 처리될 수 있다. 상기 각 성분 층을 위한 재료의 선택은 높은 장치 효율을 갖는 장치를 제공하는 목적과 제작 비용, 제조의 복잡성 또는 잠재적인 다른 요인들을 균형 맞춰 결정될 수 있다.

상기한 층은 임의의 적합한 두께를 가질 수 있다. 하나의 구현예에서, 무기 양극층(110)은 통상적으로 약 500 nm 이하, 예를 들면 약 10-200 nm이고; 완충층(120)은 통상적으로 약 250 nm 이하, 예를 들면 약 50-200 nm이며; EL 층(130)은 통상적으로 약 100 nm 이하, 예를 들면 약 50-80 nm이고; 선택적인 층(140)은 통상적으로 약 100 nm 이하, 예를 들면 약 20-80 nm이며; 음극층(150)은 통상적으로 약 100 nm 이하, 예를 들면 약 1-50 nm이다. 양극층(110) 또는 음극층(150)이 적어도 약간의 빛을 투과할 필요가 있다면, 상기 층의 두께는 약 100 nm를 넘지 않을 수도 있다.

전자 장치의 응용에 따라, EL 층(130)은 신호에 의해 활성화되는 발광 층(발광 다이오드에서와 같은) 또는 복사 에너지에 반응하여 전압이 인가되거나 인가되지 않고 신호를 생성하는 물질의 층(검출기 또는 볼타 전지와 같은)일 수 있다. 본 명세서를 읽은 후, 당업자는 그들의 특정 응용에 적합한 물질(들)을 선택할 수 있을 것이다. 발광 재료는 첨가제의 존재 또는 부재 하에 또 다른 재료의 매트릭스에 분산되거나, 또는 단독으로 층을 형성할 수도 있다. EL 층(130)은 일반적으로 약 50-500 nm 범위의 두께를 갖는다. 하나의 구현예에서, EL 층(130)은 약 200 nm 미만의 두께를 갖는다.

유기 발광 다이오드(OLEDs)에서 음극층(150) 및 양극층(110)으로부터 각각 EL 층(130) 내로 주입된 전자 및 구멍은 중합체 내에서 음의 전하 및 양의 전하를 가진 폴라론을 형성한다. 이들 폴라론은 인가된 전기장의 영향 하에 이동하여 반대 전하를 가진 화학종과 함께 폴라론 엑시톤을 형성하고 이어서 복사선 재조합을 진행한다. 통상적으로 약 12 볼트 미만이고, 많은 경우에 약 5 볼트 이하인 양극과 음극 사이의 충분한 전위 차가 상기 장치에 인가될 수 있다. 실제 전위 차는 보다 큰 전자 요소에서의 장치의 용도에 의존할 수 있다. 많은 구현예에서, 양극층(110)은 양의 전압에 편향되어 있고, 음극층(150)은 전자 장치의 작동 도중 실질적으로 바닥 전위 또는 0 볼트이다. 배터리 또는 다른 전원(들)이 도 1에는 도시되지 않았지만 회로의 부분으로서 상기 전자 장치에 전기적으로 접속될 수 있다.

하나의 구현예에서, 적어도 1종의 중합체 아닐린 및 적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 산을 포함하는 수성 분산액으로부터 침착된 완충층을 포함하는 OLED는 개선된 수명을 갖는 것으로 밝혀졌다. 상기 완충층은 폴리아닐린 및 플루오르화된 중합체 술폰산 콜로이드의 수성 분산액으로부터 침착될 수 있고; 하나의 구현예에서 상기 수성 분산액은 pH가 약 3.5 이상으로 조절된 것이다.

하나의 구현예에서, pH가 중성인 조성물이 사용된다. 하나의 OLED 구현예에서, pH는 장치 제작 도중 ITO 층의 에칭을 감소시키도록 조절되고 따라서 훨씬 더 낮은 농도의 In 및 Sn 이온이 OLED의 중합체 층 안으로 확산된다. In 및 Sn 이온이 작동 수명 감소를 초래하는 것으로 의심되므로, 이는 중요한 장점이다. 더 낮은 산성 또한 제작 도중 및 장기 보관에 걸쳐 디스플레이의 금속 요소(예, 전기 접촉 패드)의 부식을 감소시킨다. PANI/PSSA 잔류물이 잔류 습기와 상호작용하여 디스플레이 내에 산을 방출하여 느린 부식의 결과를 가져올 것이다.

하나의 구현예에서, 신규 조성물을 포함하는 완충층은 보다 낮은 습기 흡수를 가지며 따라서 보다 적은 양의 물이 상기 장치 제작 공정에 포함된다. 이러한 보다 낮은 습기 수준은 또한 장치에 대한 더 나은 작동 수명 및 감소된 부식의 결과를 가져올 수 있다.

산성 PANI/PSSA를 분배하기 위해 사용되는 장치는 PANI/PSSA의 강한 산성을 취급하도록 특수하게 고안될 필요가 있다. 예를 들면, PANI/PSSA를 ITO 기판에 피복하도록 사용되는 크롬-도금된 슬롯-다이 피복-헤드는 PANI/PSSA의 산성으로 인하여 부식하는 것이 발견되었다. 이는 피복된 막이 크롬의 입자로 오염되기 때문에 헤드를 사용할 수 없게 만든다. 또한, 특정의 잉크-젯 인쇄 헤드가 OLED 디스플레이의 제작에 중요하다. 이들은 완충층과 발광 중합체 층을 디스플레이 상의 정확한 위치에 분배하기 위해 사용된다. 상기 프린트-헤드는 니켈 체 필터를 잉크 중 입자에 대한 내부 트랩으로 포함한다. 상기 니켈 필터는 산성 PANI/PSSA에 의해 분해되어 사용할 수 없게 된다. 이러한 부식의 문제는, 산성이 낮아진 신규 조성물의 PANI 수성 분산액을 이용하면 나타나지 않을 것이다.

또한, 특정의 발광 중합체는 산성 조건에 민감하며, 이들의 발광 능력은 그들이 산성 완충층과 접촉할 경우 저하되는 것으로 밝혀졌다. 보다 낮은 산성 또는 중성 때문에 완충층을 형성하기 위해 신규 조성물의 PANI 수성 분산액을 사용하는 것이 유리하다.

2종 이상의 상이한 발광 재료를 사용하는 총-천연색 또는 부분-칼라 디스플레이의 제작은 각 발광 재료가 그 성능을 적정화하기 위해 상이한 음극 재료를 필요로 할 경우 복잡해진다. 디스플레이 장치는 빛을 방출하는 다수의 픽셀로 이루어진다. 다색상 장치에서는, 상이한 색상의 빛을 방출하는 적어도 2 가지의 상이한 종류의 픽셀(종종 서브-픽셀이라고도 함)이 존재한다. 서브-픽셀은 상이한 발광 재료로 구성된다. 모든 발광체에 대하여 양호한 장치 성능을 부여하는 하나의 음극 재료를 갖는 것이 매우 바람직하다. 이는 장치 제작의 복잡성을 극소화한다. 완충층이 신규 조성물의 PANI 수성 분산액으로부터 제조되는 경우에는, 각각의 색상에 대하여 양호한 장치 성능을 유지하면서 공통의 음극이 다색상 장치에 사용될 수 있음이 예상된다. 음극은 전술한 재료 중 임의의 것으로부터 제조될 수 있고; 알루미늄과 같이 더욱 비활성인 금속이 덧 피복된 바를일 수 있다.

폴리아닐린과 적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 산의 수성 분산액을 포함하는 하나 이상의 층을 갖는 것으로부터 유익할 수 있는 다른 유기 전자 장치는 (1) 전기 에너지를 복사 에너지로 변환시키는 장치(예, 발광 다이오드, 발광 다이오드 디스플레이 또는 다이오드 레이저), (2) 전자공학적인 공정을 통해 신호를 검출하는 장치(예, 광검출기(예, 광전도성 전지, 포토레지스터, 광스위치, 광트랜지스터, 광전관), IR 검출기), (3) 복사 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 장치(예, 광기전력 장치 또는 태양 전지), 및 (4) 1종 이상의 유기 반도체 층을 포함하는 하나 이상의 전자 요소를 포함하는 장치(예, 트랜지스터 또는 다이오드)를 포함한다. 추가의 장치는 메모리 저장 장치, 정전방지 막, 바이오센서, 전기변색 디스플레이, 고체 전해질 콘덴서, 재충전가능한 배터리와 같은 에너지 저장 장치, 및 전자파 차폐 응용을 위한 피복 재료를 포함한다.

상기 신규 조성물을 포함하는 유기 전자 장치의 층은 또한 수용액 또는 용매로부터 적용되는 전도성 중합체의 층으로 덧 피복될 수 있다. 전도성 중합체는 전하 전송을 촉진하고 또한 피복적성을 개선할 수 있다. 적합한 전도성 중합체의 예는 폴리아닐린, 폴리티오펜, 함께 계류 중인 출원 번호 제 101669494 호에 개시된 것들과 같은 폴리티오펜-중합체-산-콜로이드, 또는 폴리티오펜/폴리스티렌술포산, 폴리피롤, 폴리아세틸렌 및 이들의 조합을 비제한적으로 포함한다.

그러한 층을 포함하는 조성물은 전도성 중합체, 염료, 탄소 나노튜브, 탄소 섬유, 탄소 입자, 금속 입자, 금속 나노입자, 금속 나노튜브, 흑연 섬유, 흑연 입자, 피복 보조제, 유기 및 무기 잉크 및 페이스트, 전하 이송 물질, 반도체성 또는 절연성 무기 산화물 입자, 압전성, 초전성 또는 강유전성 산화물 나노입자 또는 중합체, 광전도성 산화물 나노입자 또는 중합체, 분산제, 가교제 및 이들의 조합을 더 포함할 수 있다. 상기 물질은 중합반응 전 또는 후에 및/또는 적어도 1종의 이온-교환 수지로 처리하기 전 또는 후에 상기 조성물에 첨가될 수 있다.

본 발명의 또 다른 구현예에서는, 적어도 1종의 폴리아닐린 및 적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 술포산을 포함하는 전극을 포함하는 박막 전계 효과 트랜지스터가 제공된다. 박막 전계 효과 트랜지스터에서 전극으로 사용하기 위해서는, 전도성 중합체 또는 반도체성 중합체의 재-용해를 방지하기 위해, 전도성 중합체 및 상기 전도성 중합체를 분산 또는 용해시키기 위한 액체가 반도체성 중합체 및 상기 반도체성 중합체를 위한 용매와 상용성이어야 한다. 전도성 중합체로부터 제작된 박막 전계 효과 트랜지스터 전극은 10 S/cm를 초과하는 전도성을 가져야 한다. 그러나, 수용성 중합체 산으로 만들어진 전기 전도성 중합체는 단지  $\sim 10^{-3}$  S/cm 이하 범위의 전도성을 제공한다. 따라서, 하나의 구현예에서, 전극은 금속 나노와이어, 탄소 나노튜브 등과 같은 전기 전도성 향상제와 조합된, 폴리아닐린 및 플루오로화된 콜로이드-형성 중합체 술포산을 포함한다. 본 발명의 조성물은 게이트 전극, 드레인 전극 또는 소스 전극으로서 박막 전계 효과 트랜지스터에 사용될 수 있다.

본 발명의 또 다른 예는 도 2에 나타난 것과 같은 박막 전계 효과 트랜지스터이다. 상기 예시에서, 유전체 중합체 또는 유전체 산화물 박막(210)은 한편에서는 게이트 전극(220)을 가지며, 다른 편에서는 드레인 전극 및 소스 전극(각각 230 및 240)을 갖는다. 드레인 전극 및 소스 전극의 사이에, 유기 반도체성 막(250)이 침착되어 있다. 금속 나노와이어 또는 탄소 나노튜브를 함유하는 본 발명의 수성 분산액은, 용액 박막 침착에서 그들의 유기 기재 유전체 중합체 및 반도체성 중합체와의 상용성 때문에, 게이트, 드레인 및 소스 전극의 적용을 위해 이상적이다. 신규 전도성 조성물, 예를 들면 PANI 및 콜로이드성 피플루오로에틸렌 술포산이 콜로이드성 분산액으로 존재하기 때문에, 높은 전기 전도성을 위한 삼출 경계에 도달하기 위해서는 보다 적은 중량 백분율의 전도성 충전제가 요구된다 (수용성 중합체 술포산을 함유하는 조성물에 비하여)

또 다른 구현예에서는, 적어도 1종의 폴리아닐린 및 적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 술포산을 포함하는 하나의 층을 포함하는 전계 효과 저항 장치가 제공된다. 상기 전계 효과 저항 장치는 문헌[pages 339-343, No. 2, 2002, Current Applied Physics]에 예시된 것과 같은 게이트 전압의 펄스에 가해질 경우 전도성 중합체 막에서 저항의 가역적인 변화가 일어난다.

또 다른 구현예에서는 화학식 I(a) 또는 화학식 I(b)을 갖는 적어도 1종의 폴리티오펜 및 적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 술포산을 포함하는 적어도 하나의 층을 포함하는 전기변색 디스플레이가 제공된다. 전기변색 디스플레이는 재료의 박막이 전기 전위에 가해질 때 색상의 변화를 이용한다. 하나의 구현예에서, 신규 조성물의 전기 전도성 폴리티오펜/중합체 산 콜로이드는 분산액의 높은 pH, 및 낮은 습기 흡수 및 상기 분산액으로부터 제조된 건조된 고체 막의 물에 대한 비-분산성 때문에 본 응용을 위한 유효한 재료이다.

또 다른 구현예에서는, 화학식 I(a) 또는 화학식 I(b)을 갖는 적어도 1종의 폴리티오펜 및 적어도 1종의 콜로이드-형성 중합체 술포산을 포함하는 조성물로 상도된 실리콘 칩을 포함하는 메모리 저장 장치가 제공된다. 예를 들면, 한 번 기록하고 여러 번 재생가능한 (WORM) 메모리가 당 분야에 공지되어 있다 (Nature, Page 166 ~ 169, vol. 426, 2003). 정보가 기록될 때, 실리콘 칩의 회로 격자 중 특정 지점에서 더 높은 전압이 상기 지점에서 폴리티오펜을 파괴하여 "0" 비트 데이터를 만든다. 손상되지 않은 지점에서 폴리티오펜은 전기 전도성을 유지하여 "1" 비트 데이터가 된다.

또 다른 구현예에서, 폴리아닐린 및 콜로이드 형성 중합체 산의 수성 분산액은, 바이오센서, 전기변색, 정전방지, 고체 전해질 콘덴서 또는 전자파 차폐 응용을 위한 (하지만 이에 국한되지는 않음) 피복을 형성하는 데 사용된다.

본 발명의 또 다른 구현예에서는, 아닐린 단량체를 중합체 산 콜로이드의 존재 하에 중합시키는 것을 포함하는 폴리아닐린의 수성 분산액의 제조 방법이 제공된다. 또 다른 구현예에서, 콜로이드-형성 중합체 산은 카르복실산, 아크릴산, 술포산,

인산, 포스폰산 등이나 이들의 조합이다. 신규 방법의 한 구현예에서, 상기 폴리아닐린은 치환되지 않은 폴리아닐린이고 상기 콜로이드-형성 중합체 산은 플루오르화된 것이다. 신규 방법의 또 다른 구현예에서, 상기 폴리아닐린은 치환되지 않은 폴리아닐린이고 상기 콜로이드-형성 중합체 산은 과플루오르화된 것이다. 또 다른 구현예에서, 상기 콜로이드-형성 산은 폴리에틸렌술폰산이다. 또 다른 구현예에서, 상기 폴리에틸렌술폰산은 과플루오르화된 것이다. 중합은 물의 존재 하에 수행된다. 또 다른 구현예에서, 상기 퍼플루오로에틸렌술폰산 함유 중합반응은 전술한 추가의 산과 함께 수행된다. 수득되는 반응 혼합물을 이온 교환 수지로 처리하여 반응 부산물을 제거하고 원하는 pH의 수성 분산액을 수득할 수 있다. 또 다른 구현예에서, pH는 이온 교환수지 또는 염기성 수용액을 이용하여 더 조절될 수 있다.

하나의 구현예에서, 아닐린 단량체는, 반응 혼합물을 연속적으로 혼합하면서 상기 아닐린 단량체를 제어된 첨가 속도로 분배하여 균질의 반응 혼합물을 형성함으로써 콜로이드-형성 중합체 산 입자, 산화제 및 선택적으로 그 안에 분산된 촉매를 포함하는 수성 반응 혼합물과 조합된다.

하나의 구현예에서, 아닐린 및 산화제는, 선택적으로 촉매를 포함하는 콜로이드 중합체 산을 포함하는 수성 분산액에 제어된 첨가 속도로 개별적으로 분배된다.

하나의 구현예에서, 아닐린 단량체의 제어된 첨가 속도는 반응 혼합물 중 즉각적인 용해를 보장하기 위한 분배 메카니즘으로부터 단량체 첨가의 속도를 제어하기 위한 목적으로 사용되는 물질의 양을 고려하여 결정된다. 제어된 첨가로써, 중합 및 산화 화학은 고르고 균일한 방식으로 일어난다. 분배 메카니즘의 예는 튜브, 주사기, 피펫, 노즐 총, 분무기, 호스, 관 등의 사용을 비제한적으로 포함한다. 하나의 구현예에서, 소결-유리 판과 같은 천공된 말단, 또는 전술한 장비에 부착된 작은 직경의 튜브가 균질의 반응 혼합물을 만들기 위해 사용된다.

하나의 구현예에서, 상기 산화제 및 아닐린 단량체는, 산화제의 최종적인 원하는 양을 수득하기 위해 동일 또는 상이한 제어된 첨가 속도로 상기 반응 혼합물에 개별적으로 첨가되어, 단량체를 제어된 중합 속도로 소비한다.

상기 첨가 속도는 반응의 규모, 상기 용액이 교반되는 속도 및 상기 분배 메카니즘 오리피스스의 분배 말단의 기하학에 의존한다. 상기 분배 메카니즘의 분배 말단은 수성 콜로이드-형성 중합체 산을 함유하는 상기 반응 혼합물에 잠기거나 그 위에 있을 수 있다.

하나의 구현예에서는, 아닐린 단량체의 중합이 종료되기 전에 상기 반응 혼합물에 적어도 1종의 공-분산 액체가 첨가된다.

이제 상기 신규 조성물을 이하의 비제한적인 실시예를 들어 더욱 상세하게 기재한다.

## 실시예

### 비교예 1

본 비교예는 오르메콘 캄파니(Ormecon Company)의 D 005 W OLD로부터 제조된 건조된 고체의 높은 습기 흡수력 및 재-분산성을 보여준다. 또한 이는 건조된 막과 접촉하는 물이 산성임을 보여준다.

오르메콘 케미 게엠베하(독일 암메르스벡 소재)로부터 구매한 D 1005 W LED는 수성 폴리아닐린 분산액이다. 폴리아닐린 중합체는 아닐린과 수용성 폴리(스티렌술폰산)의 중합으로부터 제조되었다. 약 15 ml의 수성 분산액을 질소의 유동 기류로 건조시켰다. 0.05 g의 건조된 중합체 막을 pH 7의 탈이온수 0.45 g과 혼합하였다. pH를 칼라 페하스트(Color pHast; 등록상표) 지시약 조각(EM Science, pH 0-14 범위, Cat# 9590)으로 측정하였다. 젖은 조각의 색상을 pH 판독용 색상표와 비교하였다. 상기 중합체 막을 탈이온수와 접촉시키자마자, 물은 암녹색으로 변하였고 곧 바로 물에 완전히 분산되었다. 물의 pH는 약 1로서, 매우 산성이었다. 건조된 막은 또한 주위 조건(~25°C/50% RH)에서 약 24%의 습기를 흡수하였다. 본 실시예는 수용성 중합체 산을 이용하여 제조된 폴리아닐린이 물에 쉽게 분산되어 낮은 pH의 분산액을 형성함을 보여준다. 이는 또한 상당한 양의 습기를 흡수한다. 모든 결과는 산이 매우 이동성이며, 광 중합체 층과 같은 인접한 중합체 층 안으로 이동하는 높은 경향을 가져서 그 기능을 손상시킴을 보인다.

### 비교예 2

본 비교예는 분산된 폴리아닐린이 아닐린과 수용성 PAAMSA로 만들어진 PAni/PAAMPSA 수성 분산액으로부터 제조된 건조된 고체의 재-분산성을 보여준다. 이는 또한 상기 수성 분산액이 산성임을 보여준다.

60.65 g(43.90 밀리몰의 산 단량체 단위)의 수성 PAAMPSA 용액(Aldrich, Cat # 19, 197-3, lot # 07623EO,  $M_w \sim 2$ 백만, 물 중 15% 고형분)을 재킷을 가진 500 ml 들이 3-구 플라스크 내에 도입한 다음 335.07 g의 탈이온수를 도입하였다. 상기 플라스크는 공기-구동되는 오버헤드 교반기에 의해 전력공급되는 교반 패들 및 과황산 암모늄 첨가를 위한 작은 관이 장치되었다. 상기 작은 관은 텃이 제거된 유리 피펫 내부에 위치하였고, 상기 피펫은 29 크기 격벽을 통해 삽입되어 상기 관의 말단이 반응 혼합물 위로 약 1/2" 정도 피펫 밖으로 연장되도록 하였다. 상기 재킷을 가진 플라스크 중 중합 액체의 온도를 추적하기 위한 입구를 갖는 열전쌍을 사용하여 유체의 순환을 22°C로 유지하였다. PAAMPSA/물 혼합물의 교반을 시작한 후, 갓 증류된 아닐린(4.0 mL, 43.9 밀리몰)을 전송 피펫을 통해 상기 플라스크에 가하였다. 상기 혼합물을 약 1 시간 동안 교반하면서 혼합시켰다. 교반을 계속하면서 과황산 암모늄(4.01 g, 17.572 밀리몰, 99.999+ % 순도, Aldrich 제품)을 설파트 바이얼 내에 칭량하여 넣고, 그 덩어리를 16.38 g의 탈이온수와 혼합하였다. 상기 혼합물을, 17-게이지 주사기 바늘을 이용하여 플라스크 내 관에 연결된 놉-젝트(Norm-Ject) 30 ml 주사기에 넣었다. 과황산 암모늄(APS)을 30 분에 걸쳐 첨가하도록 프로그램되어 있는 하버드(Harvard) 장치 44 주사기 펌프에 상기 주사기를 연결하였다. APS의 첨가도중, 혼합물의 온도는 약 23°C였다. APS의 첨가가 시작된 지 1 분 후 상기 반응 혼합물이 청색으로 변하였고, 질어지기 시작하였다. APS 용액의 첨가가 완료된 후, 일정하게 교반하면서 24 시간 동안 반응을 진행시켰다.

24 시간 후, 반응 혼합물을 4 L 플라스틱 날겐(Nalgen; 등록상표) 비커 내에 붓고, 오버헤드 교반기로부터의 교반을 시작하고, 아세톤(2000 L)을 4 L 비커 내에 부었다. 아세톤 혼합물의 교반을 30 분 동안 계속하였다. 일단 교반을 중지하고, 상기 혼합물을 가만히 두어 두 층이 되게 하였다. 적황색 액상의 대부분을 가만히 따르면, 타르질의 고체 생성물이 남았는데, 이를 삼각 플라스크로 옮겼다. 상기 플라스크는 교반을 위해 교반 날개를 사용할 수 있는 방식으로 위치시켰다. 새로운 추가의 아세톤 430 ml를 비이커에 신속히 가하였다. 이를 15 분 동안 교반시켰다. 이는 슬러리를 생성하였고, 이를 약 30 분 동안 세워두었다가 1 장의 와트만(Whatman) #54 여과지가 장착된 부흐너(Buchner) 깔때기를 통해 흡인여과 하였다. 모액은 무색 투명하였다. 새로운 추가의 아세톤 430 ml를 상기 생성물에 신속히 가하였다. 이를 약 90 분 동안 교반시켰다. 상기 슬러리를 약 4 시간 동안 세워 두었다가 1 장의 와트만(Whatman) #54 여과지가 장착된 부흐너 깔때기를 통해 흡인여과 하였다. 녹색을 띤 고체 생성물을 여과지 상에서 수거하였다. 여액은 그와 관련하여 매우 옅은 녹색이었다. 여과 케이크는 미세 입자를 가졌지만 일부 커다란 크기의 입자도 있었다. 깔때기와 그 내용물을 진공 오븐(~20 인치 수은, 상온)에 약 2 일 동안 두었다. 수율은 11.93 g이었다.

위에서 제조한 PAni/PAAMPSA 분말 0.31 g을 20.38 g의 탈이온수와 혼합하였다. 상기 중합체 분말은 매우 신속하게 물에 분산되어 1.5%(w/w) 분산액을 형성하였다. 전술한 것과 같은 지시약 조각인 1 장의 칼라 페하스트(등록상표)를 이용하는 pH 시험을 위해 1.5 g의 분산액을 3.0 g의 탈이온수와 혼합하였다. 분산액의 pH는 약 3이었다. 본 실시예는 수용성 중합체 산으로 제조된 폴리아닐린이 물에 쉽게 분산되어 낮은 pH의 분산액을 형성함을 보여준다. 상기 결과는 산이 매우 이동성이며 광 중합체 층과 같은 인접한 중합체 층 안으로 이동하는 경향을 가져서 그 기능을 손상시킴을 보인다.

### 실시예 1

본 실시예는 분산된 폴리아닐린이 아닐린 및 콜로이드성 퍼플루오로에틸렌술폰산인 나피온(등록상표)을 이용하여 제조된 수성 PAni/나피온(등록상표) 분산액의 제조를 예시한다. 본 실시예는 또한 수성 PAni/나피온(등록상표) 분산액으로부터 제조된 건조된 고체의 비-분산성 및 낮은 습기 흡수를 보여준다. 이는 또한 건조된 막과 접촉하는 물이 중성임을 보여준다.

퍼플루오로에틸렌술폰산의 수성 콜로이드성 분산액인 25% (w/w) 나피온(등록상표)(EW1050)은 온도가 약 270°C인 것 외에는 미국 특허 제 6,150,426 호, 실시예 1, 항목 2에 기재된 방법과 유사한 방법을 이용하여 제조되었다. 나피온(등록상표) 분산액을 물로 희석하여 본 실시예를 위한 12.0% (w/w)의 분산액을 형성하였다. EW1050은 나피온(등록상표) 중합체가 1050 g/물의 산 단량체 단위를 가짐을 의미한다.

나피온(등록상표) 중합체 분산액 191.63 g (21.90 밀리몰의 나피온(등록상표) 단량체 단위) 및 206.32 g의 탈이온수를 재킷을 가진 500 ml 3-구 플라스크 내에 부었다. 상기 플라스크는 공기-구동 오버헤드 교반기에 의해 전력공급되는 교반 패들 및 과황산 암모늄을 위한 작은 관을 구비하였다. 상기 작은 관은 텃이 제거된 유리 피펫 내부에 위치하였다. 이를 29 크기 격벽을 통해 넣어 상기 관이 반응 혼합물 위로 약 1/2" 정도 피펫 밖으로 연장되도록 하였다. 열전쌍은 상기 재킷을 가진 플라스크 중 중합 액체의 온도를 추적하기 위한 그 자체의 입구를 가지고 20°C의 유체 순환을 유지하였다. 다음, 나피온(등록상표)/물 혼합물의 교반을 시작하였다. 다음, 전송 피펫을 통해 2.0 ml(21.9 밀리몰 아닐린)의 증류된 아닐린을 가하였다. 이를 약 1 시간 동안 교반하였다. 교반하면서, 2.02 g(8.852 밀리몰)의 과황산 암모늄(99.999+ % 순도, Aldrich 제품)을 설파트 바이얼 내에 칭량해 넣었다. 그 덩어리를 8.16 g의 탈이온수와 혼합하였다. 상기 혼합물을, 17-게이지 주사기

바늘을 이용하여 상기 언급된 관에 걸쳐 있는 놴-젝트(Norm-Ject) 30 ml 주사기 내로 흡인하였다. 상기 주사기는 하버드(Harvard) 장치 44 주사기 펌프에 걸쳐 있었다. 주사기 펌프는 과황산 암모늄(APS)이 30 분 동안 첨가되도록 조정되었으나, 실제 첨가 시간은 28 분이였다. 중합 도중, 온도는 약 20°C였다. 반응 혼합물은 매우 거품이 많았고 APS 첨가 20 분 이내에 청색으로 변하였다. 1 시간 내에 중합반응물은 이미 매우 어두운 색상이 되었고 매우 균질한 것으로 나타났다. 중합을 약 25 시간 동안 진행시키고 중합 액체의 전체 내용물을 1 리터 들이 삼각 플라스크에 부었다.

중합 액체는 전기 전도성 폴리아닐린에 대하여 예상된 색상이 암녹색이었다. 상기 액체를 44 시간 동안 가만히 두었다. 상기 중합 액체는 위에는 투명한 액체 층과 바닥에는 녹색 침전물을 의미하는 2 개의 상으로 분리되지 않았음이 놀랍게도 발견되었다. 상기 결과는 폴리아닐린/나피온(등록상표)의 안정한 수성 분산액이 제조되었음을 분명히 보여준다.

다음, 상기 중합 액체를 두 장의 와트만 #54 여과지를 포함하는 부호너 깔때기를 통해 흡인-여과하였다. 여액이 통과하기 시작하였을 때 색상은 암녹색이었고, 여과지의 메워짐으로 인하여 색상이 얼어진다. 여과는 극도로 느려지고 따라서 여과지를 여러 번 교환해 주어야 했다. 수거된 여과 케이크를 아직 젖었을 때 400 ml의 탈이온수에 재-분산시켰다. 같은 방법으로 여과를 수행하여 여과 케이크를 수거하고, 아직 젖었을 때 300 ml의 탈이온수에 재-분산시켰다.

300 ml의 PAni/나피온(등록상표) 분산액의 일부를 1 주 동안 가만히 두었다. 역시, 바닥 위에 약간의 녹색 침전물이 있었음에도 불구하고 분산액이 투명한 액체 상으로 분리되지 않았다. 분산액의 일부를 질소의 유동 기류로 건조시켜 고체 백분율을 위한 고체 막을 형성하였다. 이는 3.2%로 측정되었다. 상기 건조된 막을 그 후 미세 분말로 분마하였는데, 이는 매우 어두운 녹색이었다. TGA는 상기 건조된 분말이 25°C/50% RH에서 평형 시, 단지 1.7%의 습기를 흡수함을 보여준다.

0.1255 g의 PAni/나피온(등록상표) 분말을 4.8770 g의 중성의 탈이온수와 혼합하고 셰이커로 교반하였다. PAni/나피온(등록상표) 중합체 분말은 물을 변색시키지 않고 그대로 유지되었다. 물의 pH는 1 장의 페하스트(pHastt; 등록상표) 리트머스 종이로 시험할 때 중성으로 유지되었다. 이는 상기 중합체 산이 물과 접촉한 경우에도 중합체 중에 남으며, 이것이 중성을 유지하는 것을 분명하게 보여준다.

## 실시예 2

본 실시예는 PAni/나피온(등록상표) 수성 분산액의 제조 및 수지 처리가 분산액 안정성 및 pH에 미치는 효과를 보여준다. 본 실시예는 또한 상기 PAni/나피온(등록상표) 수성 분산액으로부터 제조된 건조된 고체의 비-분산성 및 낮은 습기 흡수를 보여준다. 이는 또한 상기 건조된 막과 접촉하는 물이 중성임을 보여준다.

본 발명의 본 실시예에서는, SE10072 나피온(등록상표)을 아닐린과의 중합을 위해 사용하였다. 나피온(등록상표)은 이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니(미국 델라웨어주 소재)로부터 시판된다. SE10072 중 나피온(등록상표)은, 미국 특허 제 6,150,426 호에 인용된 것과 같이 2 내지 30 nm 범위의 콜로이드 크기를 갖는 본 발명의 실시예 1에 사용된 나피온(등록상표)과는 반대로, 40 nm 내지 140 nm 범위의 콜로이드 크기를 갖는다.

본 발명의 실시예 1에서 PAni/나피온(등록상표)을 제조하기 위해 기재된 중합 방법을 유사하게 따랐다. 본 실시예에 사용된 SE10072 나피온(등록상표) 콜로이드 분산액은 물 중 11.2% (w/w)의 퍼플루오로에틸렌술폰산 콜로이드를 함유한다. 나피온(등록상표) 중합체는 약 920 g/몰의 산 단량체 단위를 갖는다. 97.29 g(11.84 밀리몰의 나피온(등록상표) 단량체 단위)의 나피온(등록상표) 분산액 및 296.15 g의 탈이온수를 재킷을 가진 500 ml의 3-구 플라스크 내에 부었다. 이어서, 상기 재킷을 가진 플라스크를 통해 20°C의 유체를 연속적으로 순환시키면서 나피온(등록상표)/물 혼합물의 교반을 시작하였다. 1.079 ml(11.84 밀리몰)의 증류된 아닐린을 그 후 상기 플라스크에 전송 피펫을 통해 가하였다. 이를 1 시간 동안 교반시켰다. 교반하면서, 1.08 g(4.73 밀리몰)의 과황산 암모늄(99.999+ % 순도, Aldrich 제품)을 삼각 바이알에 칭량해 넣었다. 상기 덩어리를 4.38 g의 탈이온수와 혼합하였다. 상기 과황산 암모늄 용액을 상기 반응 혼합물에 34 분 내에 가하였다. 중합 도중, 온도는 약 20.4°C였다. 반응 혼합물은 거품이 많았다. 1 시간 내에, 중합반응물은 이미 매우 어두운 녹색이었고 불균질하게 나타났다. 중합반응물의 작은 방울을 현미경 슬라이드 위에 놓으면, 이는 일단 건조 후 매우 거친 막을 형성하였다. 중합을 약 24.5 시간 동안 진행시켰다. 상기 중합 액체를 반응기로부터 두 개의 플라스틱 병으로 비웠다. 하나는 184 g의 무게를 가졌고; 다른 하나는 203 g의 무게를 가졌다. 184 g 부분을 밤새 세워 두었다. 이는 두 층으로 분리되었다. 위 층은 맑은 액체였지만, 바닥 층은 암녹색의 침전이었다.

상기 중합 액체의 일부 203 g을 7.69 g의 다웁스(Dowex; 등록상표) 550A와 혼합하고 7.94 g의 다웁스(등록상표) 66을 상기 반응 플라스크에 가한 다음, 20 시간 동안 교반시켰다. 다웁스 550A는 사차 아민 음이온 교환 수지이고 다웁스(등록상표) 66은 삼차 아민 이온 교환 수지(다우 케미컬 캄파니(Dow Chemical Company); 미국 미시간주 소재)이다. 상기 수지를 사용 전에 물 세척액이 무색 무취가 될 때까지 탈이온수로 반복하여 세척하였다. 상기 수지-처리된 슬러리를 그 후

무명천을 통해 1-리터 비커 내로 직접 예비-여과하였다. 두 번째 여과는 500-메쉬 스텐레스 스틸을 통해 수행되었다. 여액은 안정하였고 0.45-미크론 dp 필터(와트만 25 mm GDX, 카탈로그 번호: 6992-2504)를 통과할 수 있었다. 여과된 분산액의 pH를 젠코 일렉트로닉스 사(Jenco Electronics, Inc.)의 제품인 pH 측정계 모델 63으로 측정하였고, pH는 7.4로 밝혀졌다. 수지-처리하는 명백하게 PANi/나피온(등록상표) 중합 액체를 안정한 분산액으로 만들었다. 중합 액체의 pH는 사용되는 이온 교환 수지의 양과 수지-처리 시간에 따라 ~1.5 부터 중성 이하의 임의의 pH까지 조절될 수 있음이 또한 이해되어야 한다. 1 몰 아닐린/ 1 몰 나피온(등록상표)/ 0.4 몰 과황산 암모늄의 중합으로부터 유래되는 액체에 대한 전형적인 pH는 1.5이다.

상기 수지-처리된 PANi/나피온(등록상표)의 소량을 일정 중량이 될 때까지 유동 질소로 건조시켰다. 이를 주위 실온에서 습기를 흡수하여 평형이 되게 두었다. 습기 흡수율은 3.6%인 것으로 측정되었다. 건조된 고체는 물에서 재-분산되지 않았고 상기 고체와 접촉하는 물은 젠코 일렉트로닉스 사의 제품인 pH 측정계 모델 63으로 측정할 때 pH 7을 가졌다.

### 실시예 3

본 실시예는 높은 pH의 수성 PANi/나피온(등록상표) 분산액의 제조 및 장치 성질을 보여준다.

본 발명의 본 실시예에서, SE10072 나피온(등록상표)을 아닐린과의 중합을 위해 사용하였다. 나피온(등록상표)은 이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니(미국 델라웨어주 소재)로부터 시판된다. SE10072 나피온(등록상표)은, 2000년 11월 21일자 부여된 미국 특허 제 6,150,426 호에 인용된 것과 같이 2 내지 30 nm 범위의 콜로이드 크기를 갖는 본 발명의 실시예 1에 사용된 나피온(등록상표)과는 반대로, 40 nm 내지 140 nm 범위의 콜로이드 크기를 갖는다.

본 발명의 실시예 1에서 PANi/나피온(등록상표)을 제조하기 위해 기재된 중합 방법을 유사하게 따랐다. 본 실시예에 사용된 SE10072 나피온(등록상표) 콜로이드 분산액은 물 중 11.2% (w/w)의 퍼플루오로에틸렌술폰산 콜로이드를 함유한다. 나피온(등록상표) 중합체는 약 920 g/몰의 산 단량체 단위를 갖는다. 194.6 g(23.69 밀리몰의 나피온(등록상표) 단량체 단위)의 나피온(등록상표) 분산액 및 602.28 g의 탈이온수를 재킷을 가진 1 리터 들어 3-구 플라스크 내에 부었다. 이어서, 상기 재킷을 가진 플라스크를 통해 20°C의 유체를 연속적으로 순환시키면서 나피온(등록상표)/물 혼합물의 교반을 시작하였다. 2.159 ml(23.69 밀리몰)의 증류된 아닐린을 그 후 상기 플라스크에 전송 피펫을 통해 가하였다. 이를 1 시간 동안 교반시켰다. 교반하면서, 2.18 g(9.553 밀리몰)의 과황산 암모늄(99.999+ % 순도, Aldrich 제품)을 섬광 바이얼에 칭량해 넣었다. 상기 덩어리를 8.74 g의 탈이온수와 혼합하였다. 상기 과황산 암모늄 용액을 상기 반응 혼합물에 30 분 내에 가하였다. 중합 도중, 온도는 약 20.4°C였다. 반응 혼합물은 매우 거품이 많았다. 1 시간 내에, 중합은 이미 매우 어두운 녹색이었고 매우 균질하게 나타났다. 중합을 약 24 시간 동안 진행시켰다. 18.82 g의 다웁스(Dowex; 등록상표) 550A 및 14.88 g의 다웁스(등록상표) 66을 상기 반응 플라스크에 가한 다음, 4.4 시간 동안 교반시켰다. 다웁스 550A는 사차 아민 이온 교환 수지이고 다웁스(등록상표) 66은 삼차 아민 이온 교환 수지(다우 케미컬 캄파니; 미국 미시간주 소재)이다. 상기 수지를 사용 전에 물 세척액이 무색 무취가 될 때까지 탈이온수로 반복하여 세척하였다. 상기 수지-처리된 슬러리를 그 후 무명천을 통해 1-리터 비커 내로 직접 예비-여과하였다. 두 번째 여과는 500-메쉬 스텐레스 스틸을 통해 수행되었다. 수율: 670.80 g.

상기 제조된 분산액 시료 약 30 ml를 0.45 미크론 dp 필터(와트만 25 mm GDX, 카탈로그 번호: 6992-2504)를 통해 여과하였다. 여과된 분산액의 pH를 젠코 일렉트로닉스 사의 제품인 pH 측정계 모델 63으로 측정하였고, pH는 7.4로 밝혀졌다.

발광 측정을 위해, 7.2의 pH를 갖는 상기 PANi/나피온(등록상표) 수성 분산액을 ITO/유리 기판 상에 800 rpm의 스핀 속도로 스핀-피복하여 1000 Å의 두께를 수득하였다. PANi/나피온(등록상표) 피복된 ITO/유리 기판을 질소 중 90°C에서 30 분 동안 건조시켰다. 다음, PANi/나피온(등록상표) 층을 폴리(치환된-페닐렌 비닐렌)(코비온 캄파니(Covion Company); 독일 프랑크푸르트 소재)인 슈퍼-엘로우 방사체(PDY 131)로 상도하였다. 전장발광(EL) 층의 두께는 약 70 nm였다. 모든 막의 두께를 텐커(TENCOR) 500 표면 윤곽기로 측정하였다. 음극의 경우, Ba 및 Al 층을  $1 \times 10^{-6}$  torr의 진공 하에 EL 층의 상단에 증착하였다. Ba 층의 최종 두께는 30 Å이었고; Al 층의 두께는 3000 Å이었다. 장치 성능은 다음과 같이 시험되었다. 전류 대 전압, 발광 강도 대 전압 및 효율을 236 전원-측정 단위(Keithley) 및 보정된 규소 광다이오드(UDT 센서)를 갖는 S370 옵토미터(Optometer)로 측정하였다. 하나의 발광 장치는 3.65 볼트의 작동 전압을 나타내었고 발광 효율은 200 Cd/m<sup>2</sup>에서 7.2 Cd/A (Cd: 칸델라; A: 암페어) 발광 효율이었다.

### 실시예 4

92.00 g의 탈이온수 및 92.00 g의 99.7% n-프로판올을 500 mL 들이 더블-재킷 반응기 용기 내에 실온에서 직접 칭량해 넣었다. 다음, 3.58 mL(43.59 mmol)의 37 중량% HCl 및 1.988 mL(21.80 mmol)의 아닐린(증류된)을 피펫을 통해 상기 반응기에 가하였다. 상기 혼합물을 U자형 교반 막대 세트를 이용하여 500 RPM으로 위에서 교반하였다. 5 분 후, 0.3  $\mu$ m 윤곽 필터를 통과한 91.98 g(10.90 mmol)의 수-분산된 나피온(등록상표) (DE-1020, 10.9% 고휘분, 920 EW)을 유리 깔때기를 통해 서서히 가하였다. 상기 혼합물을 추가 5 분 동안 균질화시켰다. 20 g의 탈이온수에 용해된 1.99 g(8.72 mmol)의 과황산 암모늄(99.99+ %)을 상기 반응물에 주사기 주입 펌프를 통해 1 시간에 걸쳐 적가하였다. 8 분 후 상기 용액은 밝은 청록색으로 변화하였다. 상기 용액은 암청색이 되었다가 매우 어두운 녹색이 되었다. APS 첨가가 시작된 후, 상기 혼합물을 90 분 동안 교반하고, 7.00 g의 암버리스트(Amberlyst)-15(Rohm and Haas Co., Philadelphia, PA) 양이온 교환 수지(32% n-프로판올(탈이온수 중) 혼합물로 여러 번 헹구고 질소 하에 건조시킨)를 가한 다음 200 RPM에서 밤새 교반하였다. 다음 날 아침, 상기 혼합물을 스틸 체로 여과하고 앰버젯(Amberjet) 4400 (OH) 음이온 교환 수지(32% n-프로판올(탈이온수 중) 혼합물로 여러 번 헹구고 질소 하에 건조시킨)와 함께 pH가 0.9에서 4.4로 변할 때까지 교반하였다. 상기 수지를 다시 여과해냈다. 사용 전, 상기 분산액을 PVDF 막을 갖는 .45  $\mu$ m 밀리포어 밀렉스(Millipore Millex)-HV 주사기 필터로 여과하였다. 수율: 32% n-프로판올 함유 수성 분산액 중 4%의 고휘분을 갖는 약 300 g의 분산액.

상기 분산액을 1600 RPM에서 유리 상에 스핀하여, 1151 Å의 두께를 갖는 막을 수득하였다. 전도성은  $1.36 \times 10^{-5}$  S/cm 이었다.

장치는 실시예 3에 기재된 것과 같이 제조되었다. 상기 장치는 아래에 나타낸 성능을 가졌고, 여기에서  $t_{1/2}$ 는 표시된 온도에서 휘도가 초기 휘도의 절반이 된 때의 연속적 작동 시간이다.

600 cd/m<sup>2</sup>에서의 전압 및 효율: 3.45 V 및 9.8 cd/A;

-7V에서의 누출 전류: 2  $\mu$ A;

80°C에서의  $T_{1/2}$  (초기 휘도: 412 cd/m<sup>2</sup>); 97 시간.

#### 실시예 5

88.11 g의 99.7% n-프로판올 및 88.11 g의 탈이온수를 500 mL 들이 더블-재킷 반응기 용기 내에 실온에서 직접 칭량해 넣었다. 다음, 0.167 mL(2.0 mmol)의 37 중량% HCl 및 0.901 mL(9.9 mmol)의 아닐린(증류된)을 피펫을 통해 상기 반응기에 가하였다. 상기 혼합물을 U자형 교반 막대 세트를 이용하여 500 RPM으로 위에서 교반하였다. 5 분 후, 0.3  $\mu$ m 윤곽 필터를 통과한 100.03 g(11.90 mmol)의 수-분산된 나피온(등록상표) (DE-1020, 11.1% 고휘분, 935 EW)을 유리 깔때기를 통해 서서히 가하였다. 상기 혼합물을 추가 10 분 동안 균질화시켰다. 20 g의 탈이온수에 용해된 2.82 g(12.4 mmol)의 과황산 암모늄(99.99+ %)을 상기 반응물에 주사기 주입 펌프를 통해 6 시간에 걸쳐 적가하였다. 7 분 후 상기 용액은 밝은 청록색으로 변화하였다. 상기 용액은 암청색이 되었다가 매우 어두운 녹색이 되었다. APS 첨가가 시작된 후, 상기 혼합물을 360 분 동안 교반하고, 7.50 g의 암버리스트(Amberlyst)-15 양이온 교환 수지(32% n-프로판올(탈이온수 중) 혼합물로 여러 번 헹구고 질소 하에 건조시킨)를 가한 다음 200 RPM에서 밤새 교반하였다. 다음 날 아침, 상기 혼합물을 스틸 체로 여과하고 앰버젯(Amberjet) 4400 (OH) 음이온 교환 수지(32% n-프로판올(탈이온수 중) 혼합물로 여러 번 헹구고 질소 하에 건조시킨)와 함께 pH가 1.3에서 4.8로 변할 때까지 교반하였다. 상기 수지를 다시 여과해냈다. 사용 전, 상기 분산액을 PVDF 막을 갖는 .45  $\mu$ m 밀리포어 밀렉스(Millipore Millex)-HV 주사기 필터로 여과하였다. 수율: 32% n-프로판올 함유 수성 분산액 중 4%의 고휘분을 갖는 약 270 g의 분산액.

상기 분산액을 1000 RPM에서 유리 상에 스핀하여, 2559 Å의 두께를 갖는 막을 수득하였다. 전도성은  $1.67 \times 10^{-6}$  S/cm 이었다.

장치는 실시예 3에 기재된 것과 같이 제조되었다. 상기 장치는 아래에 나타낸 성능을 가졌다.

600 cd/m<sup>2</sup>에서의 전압 및 효율: 3.56 V 및 10.3 cd/A;

-7V에서의 누출 전류: 6  $\mu$ A;

80°C에서의  $T_{1/2}$  (초기 휘도: 490 cd/m<sup>2</sup>); 148 시간.

### 실시예 6

96.80 g의 탈이온수 및 88.40 g의 99.7% n-프로판올을 500 mL 들이 더블-재킷 반응기 용기 내에 실온에서 직접 칭량해 넣었다. 다음, 0.158 mL(1.95 mmol)의 37 중량% HCl 및 0.891 mL(9.73 mmol)의 아닐린(증류된)을 피펫을 통해 상기 반응기에 가하였다. 상기 혼합물을 U자형 교반 막대 세트를 이용하여 500 RPM으로 위에서 교반하였다. 5 분 후, 0.3 μm 윤곽 필터를 통과한 90.93 g(11.68 mmol)의 12.2% 나피온(등록상표) (950EW)을 유리 깔때기를 통해 서서히 가하였다. 상기 12.2% 나피온(등록상표)은 실시예 1에 기재된 방법에 따라 제조하였다. 상기 혼합물을 추가 10 분 동안 균질화시켰다. 20 g의 탈이온수에 용해된 2.78 g(12.16 mmol)의 과황산 암모늄(99.99+ %)을 상기 반응물에 주사기 주입 펌프를 통해 6 시간에 걸쳐 적가하였다. 8 분 후 상기 용액은 밝은 청록색으로 변하였다. 상기 용액은 어두운 바다색이 되었다가 매우 어두운 녹색이 되었다. APS 첨가가 시작된 후, 상기 혼합물을 7 시간 동안 교반하고, 7.00 g의 암버리스트-15 양이온 교환 수지(31% n-프로판올(탈이온수 중) 혼합물로 여러 번 행구고 질소 하에 건조시킴)를 가한 다음 90 RPM에서 밤새 교반하였다. 다음 날 아침, 상기 혼합물을 스틸 체로 여과하고 엠버젯 4400 (OH) 음이온 교환 수지(롬 앤드 하스 캄파니; 미국 펜실베이니아주 소재)와 함께 pH가 1.2에서 6.9로 변할 때까지 교반하였다. 상기 수지는 사용 전에 탈이온수 중 31% n-프로판올로 여러 번 행구고 질소 하에 건조시켰다. 상기 수지를 다시 여과해냈다. 사용 전, 상기 분산액을 PVDF 막을 갖는 0.45 μm 밀리포어 밀렉스-HV 주사기 필터로 여과하였다. 수율: 31% n-프로판올 함유 수성 분산액 중 4%의 고형분을 갖는 약 300 g의 분산액. 상기 분산액의 건조된 막은  $2.1 \times 10^{-6}$  S/cm의 전도성을 갖는다.

코비온 슈퍼 옐로우를 EL 중합체로 사용하는 장치 성능:

·600 cd/m<sup>2</sup>에서의 전압 및 효율: 3.53 V 및 13.46 cd/A;

·-7V에서의 누출 전류: 2 μA;

다우 케미컬즈(Dow Chemicals)의 제품인 루미네이션 그린(Lumination Green)을 EL 중합체로 사용하는 장치 성능:

·1,000 cd/m<sup>2</sup>에서의 전압 및 효율: 25°C에서 3.06 V 및 15.7 cd/A

·정류율: 1,056

·2,150 시간 내에 25°C에서 37%의 초기 휘도(1,000 cd/m<sup>2</sup>) 강하

신규 조성물을 그의 특정한 바람직한 구현예를 들어 상세히 설명하였으나, 그 수정 및 변법이, 기재되고 청구된 취지 및 범위 내에 있음이 이해될 것이다.

### 도면의 간단한 설명

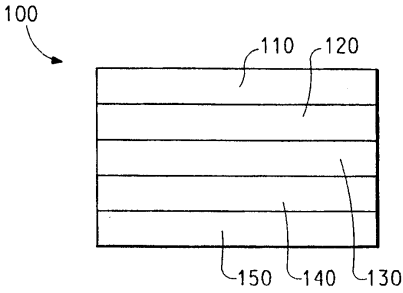
본 발명을 첨부 도면에서 비제한적인 예로서 설명한다.

도 1은 신규 조성물을 포함하는 완충층을 포함하는 전자 장치의 단면도이다.

도 2는 한 구현예의 신규 조성물을 포함하는 전극을 포함하는 박막 전계 효과 트랜지스터의 단면도이다.

도면

도면1



도면2

