



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년08월09일
(11) 등록번호 10-1294892
(24) 등록일자 2013년08월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 101/12 (2006.01) C08L 27/12 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7002163
(22) 출원일자(국제) 2006년06월27일
심사청구일자 2011년06월27일
(85) 번역문제출일자 2008년01월25일
(65) 공개번호 10-2008-0021820
(43) 공개일자 2008년03월07일
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/025013
(87) 국제공개번호 WO 2007/002682
국제공개일자 2007년01월04일
(30) 우선권주장
60/694,277 2005년06월27일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US05300575 A
US06759441 B1
US20040044214 A1
US20050033015 A1

전체 청구항 수 : 총 11 항

(73) 특허권자
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
마아캣트 스트리트 1007
(72) 발명자
수, 제-송
미국 19808 델라웨어주 월밍톤 머메이드 불러바드
4803
정크, 크리스토퍼, 피.
미국 19806 델라웨어주 월밍톤 엔. 해리슨 스트리트
1404
(뫼뫼에 계속)
(74) 대리인
김영, 양영준

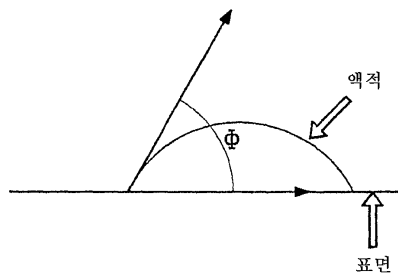
심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 전기 전도성 중합체 조성물

(57) 요약

본 발명은 전기 전도성 중합체 또는 공중합체 및 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체를 포함하는 전기 전도성 중합체 조성물을 제공한다. 전기 전도성 중합체 물질은 티오펜, 피롤, 아닐린 및 폴리시클릭 헤테로방향족 전구 단량체로부터 유도된다. 비전도성 중합체는 알케닐, 알킬닐, 아틸렌, 및 헤테로아틸렌 전구 단량체로부터 유도된다. 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체는 플루오르화되거나 고도로 플루오르화되고 콜로이드 형성성일 수 있다. 산성 기는 카복실산 기, 설폰산 기, 설포이미드 기, 인산 기, 포스포산 기, 및 이들의 조합을 포함한다. 상기 조성물은 유기 전자 장치에서 사용할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

우커트, 프랭크, 피.

미국 93427 캘리포니아주 부얼튼 윌로우 레인 545

티슬리, 마크, 에프.

미국 19350 펜실베이니아주 란덴버그 에텐 로드
118

페이링, 앤드류, 에드워드

미국 19807 델라웨어주 윌밍톤 버크리지 드라이브
7

두보이스, 주니어., 찰스

미국 19808 델라웨어주 윌밍톤 니콜비 드라이브
2400

다오우드, 나탈리

미국 93111 캘리포니아주 산타 바바라 카미노 팔로
메라 1224

페트로프, 비아체슬라프, 에이.

미국 19707 델라웨어주 흑케신 카파 코트 2

양, 젠-유

미국 19707 델라웨어주 흑케신 톰슨 드라이브 177

특허청구의 범위

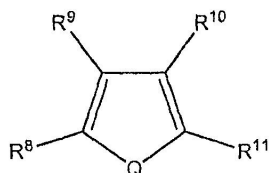
청구항 1

폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아닐린, 하기 화학식 V를 가지는 단량체로부터 유도되는 중합체, 하기 화학식 VI를 가지는 단량체로부터 유도되는 중합체, 이들의 공중합체 및 이들의 조합으로부터 선택되는 1종 이상의 전기 전도성 중합체; 및

1,1-디플루오로에틸렌과 2-(1,1-디플루오로-2-(트리플루오로메틸)알릴옥시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설폰산의 공중합체; 에틸렌과 2-(2-(1,2,2-트리플루오로비닐옥시)-1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로폭시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설폰산의 공중합체; 및 이들의 조합으로부터 선택되거나, 하기 화학식 VII 또는 화학식 VIII을 가지는 1종 이상의 단량체로부터 유도되는 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체

를 포함하는 중합체 조성물.

<화학식 V>



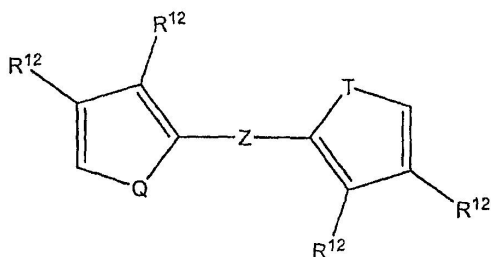
상기 식에서,

Q는 S 또는 NH이고;

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

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

<화학식 VI>



상기 식에서,

Q는 S 또는 NR^6 이고;

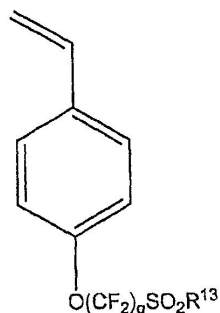
T는 S, NR^6 , O, SiR^6_2 , Se, 및 PR^6 로부터 선택되고;

Z는 알케닐렌, 아릴렌, 및 헤테로아릴렌으로부터 선택되고;

R^6 는 수소 또는 알킬이고;

R^{12} 는 각각이 동일하거나 상이하고 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설포닐, 아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카르보닐, 아릴설포닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 니트릴, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도설포네이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택된다.

<화학식 VII>



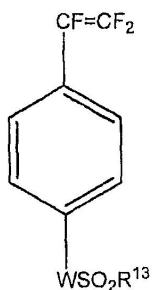
상기 식에서,

q 는 1 내지 5의 정수이고,

R^{13} 은 OH 또는 NHR^{14} 이고,

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

<화학식 VIII>



상기 식에서,

W 는 $(CF_2)_q$, $O(CF_2)_q$, $S(CF_2)_q$, $(CF_2)_qO(CF_2)_r$ 로부터 선택되고,

q 및 r 은 독립적으로 1 내지 5의 정수이고,

R^{13} 은 OH 또는 NHR^{14} 이고,

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

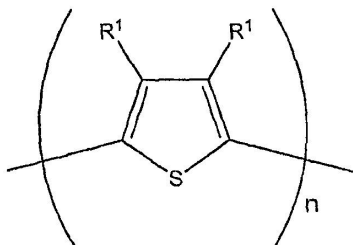
청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 폴리티오펜이 하기 화학식 I을 가지는 것인 조성물.

<화학식 I>



상기 식에서,

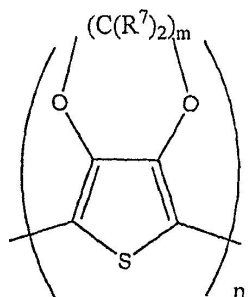
R^1 은 각각이 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되고 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설퍼닐, 아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카르보닐, 아릴설퍼닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도설퍼네이트, 에테르 설퍼네이트, 에스테르 설퍼네이트, 및 우레탄으로부터 선택되거나; 또는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

n 은 4 이상이다.

청구항 4

제1항에 있어서, 폴리티오펜이 하기 화학식 Ia를 가지는 것인 조성물.

<화학식 Ia>



상기 식에서,

R^7 은 각각이 동일하거나 상이하고 수소, 알킬, 헤테로알킬, 알케닐, 헤테로알케닐, 알콜, 아미도설퍼네이트, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설퍼네이트, 에스테르 설퍼네이트, 및 우레탄으로부터 선택되며, 적어도 하나의 R^7 은 수소가 아니고,

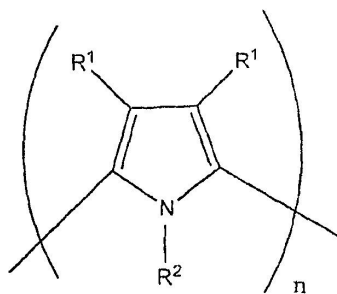
m 은 2 또는 3이고,

n 은 4 이상이다.

청구항 5

제1항에 있어서, 폴리피롤이 화학식 II를 가지는 것인 조성물.

<화학식 II>



상기 화학식 II에서,

n은 4 이상이고;

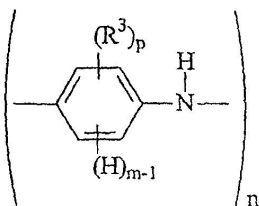
R¹은 각각이 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되고 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설퍼닐, 아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카르보닐, 아릴설퍼닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 아미도설퍼네이트, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설퍼네이트, 에스테르 설퍼네이트, 및 우레탄으로부터 선택되거나; 또는 두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

R²는 각각이 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되고 수소, 알킬, 알케닐, 아릴, 알카노일, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 에폭시, 실란, 실록산, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설퍼네이트, 에스테르 설퍼네이트, 및 우레탄으로부터 선택된다.

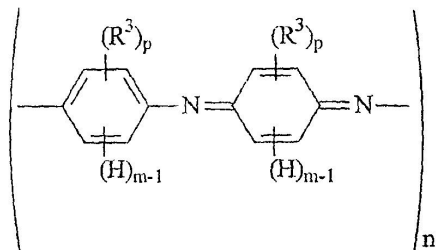
청구항 6

제1항에 있어서, 폴리아닐린이 하기 화학식 III, 화학식 IV, 및 이들의 조합으로부터 선택된 화학식을 가지는 것인 조성물.

<화학식 III>



<화학식 IV>



상기 식에서,

n은 4 이상이고;

p는 0 내지 4의 정수이고;

m은 1 내지 5의 정수이되, $p + m = 5$ 이고;

R^3 는 각각이 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되고 알킬, 알케닐, 알콕시, 시클로알킬, 시클로알케닐, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설퍼닐, 아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카르보닐, 아릴설퍼닐, 카르복실산, 할로젠, 시아노, 또는 설펜산, 카르복실산, 할로, 니트로, 시아노 또는 에폭시 잔기 중 하나 이상으로 치환된 알킬로부터 선택되거나; 또는 두 R^3 기는 함께 3, 4, 5, 6, 또는 7원 방향족 또는 지환족 고리를 완성하는 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성할 수 있으며, 상기 고리는 1개 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있다.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항에 있어서, 전기 전도성 중합체가 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜), 비치환 폴리피롤, 비치환 폴리아닐린, 폴리(티에노(2,3-b)티오펜), 폴리(티에노(3,2-b)티오펜), 및 폴리(티에노(3,4-b)티오펜)으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체가 35° 이하의 접촉각으로 페닐헥산에 의해 습윤가능한 필름을 형성하는 것인 조성물.

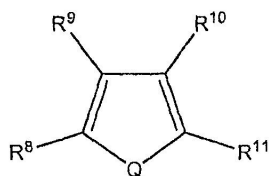
청구항 11

물; 티오펜, 피롤, 아닐린, 하기 화학식 V를 가지는 단량체, 하기 화학식 VI를 가지는 단량체, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 1종 이상의 전구 단량체; 1종 이상의 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체; 및 산화제를 배합하여 반응 혼합물을 형성하는 것을 포함하되, 전구 단량체 및 산화제 중 적어도 하나를 첨가할 때 적어도 일부의 플루오르화 설펜산 중합체가 존재하며,

상기 플루오르화 산 중합체가 1,1-디플루오로에틸렌과 2-(1,1-디플루오로-2-(트리플루오로메틸)알릴옥시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설펜산의 공중합체; 에틸렌과 2-(2-(1,2,2-트리플루오로비닐옥시)-1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로폭시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설펜산의 공중합체; 및 이들의 조합으로부터 선택되거나 하기 화학식 VII 또는 화학식 VIII로부터 선택된 화학식을 가지는 1종 이상의 단량체로부터 유도되는 것인,

폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아닐린, 하기 화학식 V를 가지는 단량체로부터 유도되는 중합체, 하기 화학식 VI를 가지는 단량체로부터 유도되는 중합체, 이들의 공중합체 및 이들의 조합으로부터 선택되는 1종 이상의 전기 전도성 중합체 및 1종 이상의 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체를 포함하는 중합체 조성물의 수성 분산액의 제조 방법.

<화학식 V>



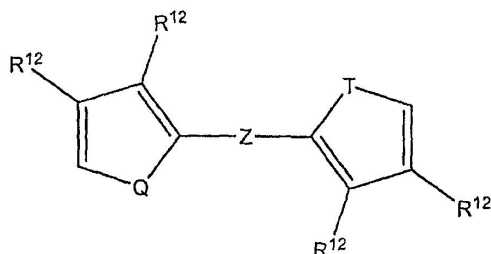
상기 식에서,

Q는 S 또는 NH이고;

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

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

<화학식 VI>



상기 식에서,

Q는 S 또는 NR^6 이고;

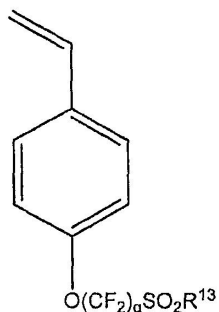
T는 S, NR^6 , O, SiR_2^6 , Se, 및 PR^6 로부터 선택되고;

Z는 알케닐렌, 아릴렌, 및 헤테로아릴렌으로부터 선택되고;

R^6 는 수소 또는 알킬이고;

R^{12} 는 각각이 동일하거나 상이하고 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설포닐, 아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카르보닐, 아릴설포닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 니트릴, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아마이드설포네이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택된다.

<화학식 VII>



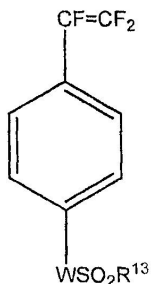
상기 식에서,

q는 1 내지 5의 정수이고,

R^{13} 은 OH 또는 NHR^{14} 이고,

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

<화학식 VIII>



상기 식에서,

W는 $(CF_2)_q$, $O(CF_2)_q$, $S(CF_2)_q$, $(CF_2)_qO(CF_2)_r$ 로부터 선택되고,

q 및 r은 독립적으로 1 내지 5의 정수이고,

R^{13} 은 OH 또는 NHR^{14} 이고,

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

청구항 12

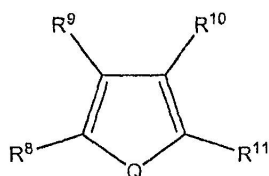
1종 이상의 전기 전도성 중합체 및 1종 이상의 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체를 포함하며, pH가 1.5 내지 5이고,

상기 전기 전도성 중합체가 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아닐린, 하기 화학식 V를 가지는 단량체로부터 유도되는 중합체, 하기 화학식 VI를 가지는 단량체로부터 유도되는 중합체, 이들의 공중합체 및 이들의 조합으로부터 선택되고,

상기 플루오르화 산 중합체가 1,1-디플루오로에틸렌과 2-(1,1-디플루오로-2-(트리플루오로메틸)알릴옥시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포산의 공중합체; 에틸렌과 2-(2-(1,2,2-트리플루오로비닐옥시)-1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로폭시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포산의 공중합체; 및 이들의 조합으로부터 선택되거나 하기 화학식 VII 또는 화학식 VIII로부터 선택된 화학식을 가지는 1종 이상의 단량체로부터 유도되는 것인

수성 분산액.

<화학식 V>



상기 식에서,

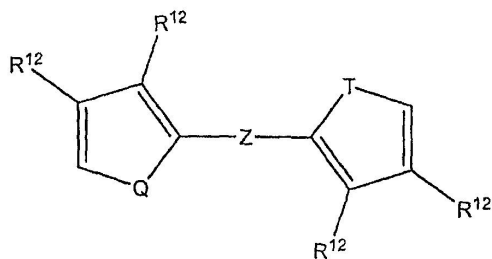
Q는 S 또는 NH이고;

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

R^8 과 R^9 , R^9 와 R^{10} , 및 R^{10} 과 R^{11} 중 하나 이상은 함께 5 또는 6원 방향족 고리를 완성하는 알케닐렌 사슬을 형성

하며, 상기 고리는 1개 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있다.

<화학식 VI>



상기 식에서,

Q는 S 또는 NR^6 이고;

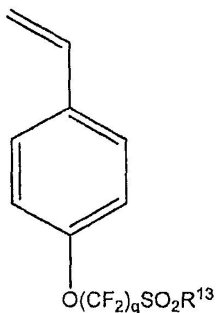
T는 S, NR^6 , O, SiR_2^6 , Se, 및 PR^6 로부터 선택되고;

Z는 알케닐렌, 아릴렌, 및 헤테로아릴렌으로부터 선택되고;

R^6 는 수소 또는 알킬이고;

R^{12} 는 각각이 동일하거나 상이하고 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설포닐, 아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카르보닐, 아릴설포닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 니트릴, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도설포네이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택된다.

<화학식 VII>



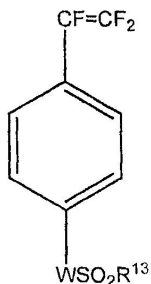
상기 식에서,

q는 1 내지 5의 정수이고,

R^{13} 은 OH 또는 NHR^{14} 이고,

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

<화학식 VIII>



상기 식에서,

W는 $(CF_2)_q$, $O(CF_2)_q$, $S(CF_2)_q$, $(CF_2)_qO(CF_2)_r$ 로부터 선택되고,

q 및 r은 독립적으로 1 내지 5의 정수이고,

R^{13} 은 OH 또는 NHR^{14} 이고,

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

청구항 13

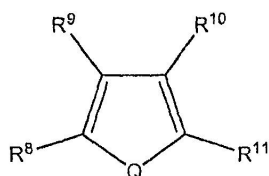
1종 이상의 전기 전도성 중합체 및 1종 이상의 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체를 포함하는 중합체 조성물을 포함하는 하나 이상의 완충 층을 포함하며,

상기 전기 전도성 중합체가 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아닐린, 하기 화학식 V를 가지는 단량체로부터 유도되는 중합체, 하기 화학식 VI를 가지는 단량체로부터 유도되는 중합체, 이들의 공중합체 및 이들의 조합으로부터 선택되고,

상기 플루오르화 산 중합체가 1,1-디플루오로에틸렌과 2-(1,1-디플루오로-2-(트리플루오로메틸)알릴옥시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포산의 공중합체; 에틸렌과 2-(2-(1,2,2-트리플루오로비닐옥시)-1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로폭시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포산의 공중합체; 및 이들의 조합으로부터 선택되거나 하기 화학식 VII 또는 화학식 VIII로부터 선택된 화학식을 가지는 1종 이상의 단량체로부터 유도되는 것인

전자 장치.

<화학식 V>



상기 식에서,

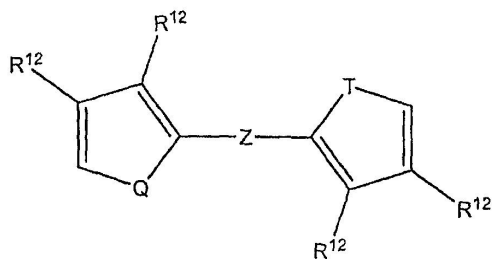
Q는 S 또는 NH이고;

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

R^8 과 R^9 , R^9 와 R^{10} , 및 R^{10} 과 R^{11} 중 하나 이상은 함께 5 또는 6원 방향족 고리를 완성하는 알케닐렌 사슬을 형성

하며, 상기 고리는 1개 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있다.

<화학식 VI>



상기 식에서,

Q는 S 또는 NR^6 이고;

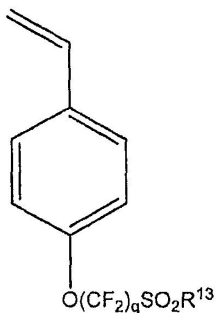
T는 S, NR^6 , O, SiR_2^6 , Se, 및 PR^6 로부터 선택되고;

Z는 알케닐렌, 아릴렌, 및 헤테로아릴렌으로부터 선택되고;

R^6 는 수소 또는 알킬이고;

R^{12} 는 각각이 동일하거나 상이하고 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설포닐, 아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카르보닐, 아릴설포닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 니트릴, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도설포네이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택된다.

<화학식 VII>



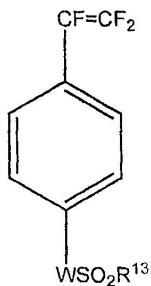
상기 식에서,

q는 1 내지 5의 정수이고,

R^{13} 은 OH 또는 NHR^{14} 이고,

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

<화학식 VIII>



상기 식에서,

W는 $(\text{CF}_2)_q$, $\text{O}(\text{CF}_2)_q$, $\text{S}(\text{CF}_2)_q$, $(\text{CF}_2)_q\text{O}(\text{CF}_2)_r$ 로부터 선택되고,

q 및 r은 독립적으로 1 내지 5의 정수이고,

R^{13} 은 OH 또는 NHR^{14} 이고,

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

청구항 14

삭제

청구항 15

제13항에 있어서, 전기 전도성 중합체가 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜), 비치환 폴리피롤, 비치환 폴리아닐린, 폴리(티에노(2,3-b)티오펜), 폴리(티에노(3,2-b)티오펜), 및 폴리(티에노(3,4-b)티오펜)으로부터 선택되는 것인 장치.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

명세서

[0001] <관련된 미국 출원>

[0002] 본 출원은 2005년 6월 27일자로 출원된 미국 가출원 제60/694277호에 대한 우선권을 주장한다.

기술분야

[0003] 본원은 일반적으로 전기 전도성 중합체 조성물, 및 유기 전자 장치에서의 이들의 용도에 관한 것이다.

배경기술

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

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

[0006] 애노드/완충 층/EL 물질/캐소드

[0007] 또한, 임의적인 층, 물질 또는 조성물이 또한 상기 일반적인 구조에 혼입될 수 있다. 애노드는 전형적으로 정공을 EL 물질에 주입할 수 있는 능력을 가지는 임의의 물질, 예를 들어, 인듐/주석 산화물 (ITO)이다. 애노드는 임의로는 유리 또는 플라스틱 기판상에 지지된다. EL 물질은 형광 화합물, 형광 및 인광 금속 착물, 공액 중합체, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 캐소드는 전형적으로 전자를 EL 물질에 주입할 수 있는 능력을 가지는 임의의 물질 (예를 들어, Ca 또는 Ba)이다.

[0008] 완충 층은 전형적으로 전기 전도성 중합체이고 애노드로부터 EL 물질 층으로의 정공의 주입을 용이하게 한다. 완충 층으로서 사용되는 전형적인 전도성 중합체는 폴리아닐린, 및 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) (PEDT)과 같은 폴리디옥시티오펜을 포함한다. 이들 물질은 예를 들어 미국 특허 제5,300,575호에 기재된 바와 같이, 수용성 중합체 산, 예컨대 폴리(스티렌설포산) (PSS)의 존재하에서 수성 용액 중에서 아닐린 또는 디옥시티오펜 단량체를 중합하여 제조할 수 있다.

[0009] 수용성 비(非)플루오르화 중합체 산과 함께 합성된 수성 전기 전도성 중합체 분산액은 pH 수준이 바람직하지 않게 낮다. 낮은 pH는 이러한 완충 층 함유 EL 장치의 감소된 출력 수명에 기여할 수 있고, 장치 내 부식에 기여할 수 있다. 따라서, 개선된 특성을 가지는 조성물 및 이들로부터 제조된 층이 필요하다.

[0010] 저전압하에서 고 전류를 운반할 수 있는 능력을 가지는 전기 전도성 중합체는 또한 전자 장치, 예컨대 박막 전계 효과 트랜지스터를 위한 전극으로서의 유용성을 가진다. 이러한 트랜지스터에서, 전자 및/또는 정공 전하 캐리어(carrier)에 대해 높은 이동성을 가지는 유기 반도체 필름은 소스(source)와 드레인(drain) 전극 사이에 존재한다. 게이트 전극은 반도체성 중합체 층의 반대 면에 있다. 전극 적용에 유용하기 위해, 전기 전도성 중합체 및 전기 전도성 중합체의 분산 또는 용해를 위한 액체는 전도성 중합체 또는 반도체성 중합체의 재용해를 피하기 위해 반도체성 중합체 및 반도체성 중합체를 위한 용매와 상용성이여야 한다. 많은 전도성 중합체는 전극으로서 사용하기에 너무 낮은 전도성을 가진다. 따라서, 개선된 전도성 중합체가 필요하다.

[0011] 따라서, 개선된 화학적, 물리적 및 전기적 특성을 가지는 전기 전도성 중합체 조성물이 지속적으로 필요하다.

[0012] <개요>

[0013] 본 발명은 전기 전도성 중합체 및 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체를 포함하는 전기 전도성 중합체 조성물을 제공한다.

[0014] 일 실시양태에서, 중합체 산은 수용성 플루오르화 설포산 중합체이다.

[0015] 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 전기 전도성 중합체 및 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체의 수성 분산액을 제공한다.

[0016] 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 물, 1종 이상의 전구 단량체, 1종 이상의 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체, 및 산화제의 조합을 임의의 순서로 형성하는 것을 포함하되, 전도성 단량체 및 산화제 중 적어도 하나를 첨가할 때 적어도 일부의 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체가 존재하는, 전기 전도성 중합체 조성물의 제조 방법을 제공한다.

[0017] 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 신규한 전도성 중합체 조성물을 포함하는 하나 이상의 층을 포함하는 전자 장치를 제공한다.

발명의 상세한 설명

[0022] 일 실시양태에서, 전기 전도성 중합체 및 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체를 포함하는 전기 전도성 중합체 조성물을 제공한다.

[0023] 많은 양태 및 실시양태는 본원에 기재되어 있고 예시적이고 제한적이지 않다. 본 명세서를 읽은 후, 당업자는 본원 또는 첨부된 청구범위의 범위를 벗어나지 않는 다른 양태 및 실시양태가 가능하다는 것을 인지할 것이다.

[0024] 본원에서 사용되는 "전기 전도성 중합체"라는 용어는 카본 블랙 또는 전도성 금속 입자의 첨가 없이 본질적으로 또는 본래 전기 전도성일 수 있는 중합체 또는 올리고머를 나타낸다. "중합체"라는 용어는 단일중합체 및 공중합체를 포괄한다. "전기 전도성"이라는 용어는 전도성 및 반전도성(semi-conductive)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 전기 전도성 중합체는 양성자 형태에서 전도성이고 비양성자 형태에서 전도성이 아니다. "유기 용매 습윤성"이라는 용어는 필름으로 형성될 경우 유기 용매에 의해 습윤가능한 물질을 나타낸다. 상기 용어는 또한 단독으로는 필름 형성성이 아니나, 습윤성인 전기 전도성 중합체 조성물을 형성하는 중합체 산을 포함한다. 일 실시양태에서, 유기 용매 습윤성 물질은 40° 이하의 접촉각으로 페닐헥산에 의해 습윤가능한 필름을 형성한다. "플루오르화 산 중합체"라는 용어는 적어도 일부의 수소가 불소로 대체된 산성 기를 가지는 중합체를 나타낸다. "산성 기"라는 용어는 이온화되어 염기에 수소 이온을 줄 수 있는 기를 나타낸다. 조성물은 1종 이상의 상이한 전기 전도성 중합체 및 1종 이상의 상이한 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체를 포함할 수 있다.

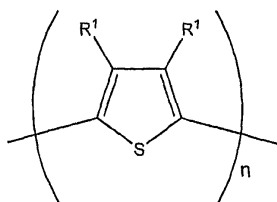
[0025] 임의의 전기 전도성 중합체가 신규한 조성물에서 사용될 수 있다. 일 실시양태에서, 전기 전도성 중합체는 전도성이 10^{-7} S/cm 이상인 필름을 형성할 것이다.

[0026] 신규한 조성물에 적합한 전도성 중합체는 단일중합체일 수 있거나, 또는 이들은 구조적 반복 단위에 따라 다양할 수 있거나 또는 상이한 치환기가 있는 동일한 구조적 반복 단위에 따라 다양할 수 있는 2종 이상의 각각의 단량체의 공중합체일 수 있다. 조성물은 1종 이상의 상이한 전도성 중합체 및 1종 이상의 상이한 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체를 포함할 수 있다. 일 실시양태에서, 전도성 중합체는 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아닐린, 및 폴리시클릭 방향족 중합체로부터 선택된다. "폴리시클릭 방향족"이라는 용어는 하나 초과 방향족 고리를 가지는 화합물을 나타낸다. 고리는 하나 이상의 결합에 의해 결합될 수 있거나, 또는 이들은 함께 융합될 수 있다. "방향족 고리"라는 용어는 헤테로방향족 고리를 포함하고자 하는 것이다. "폴리시클릭 헤테로방향족" 화합물은 하나 이상의 헤테로방향족 고리를 가진다.

[0027] 전도성 중합체를 형성하는 단량체는 "전구 단량체"로 언급한다. 공중합체는 1종 초과 전구 단량체를 가질 것이다.

[0028] 일 실시양태에서, 신규한 조성물에서의 사용을 위해 고려되는 폴리티오펜은 하기 화학식 I을 포함한다.

화학식 I



[0029]

[0030] 상기 식에서,

[0031] R¹은 각각이 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되고 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아

릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설퍼닐, 아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카르보닐, 아릴설퍼닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도설퍼네이트, 에테르 설퍼네이트, 에스테르 설퍼네이트, 및 우레탄으로부터 선택되거나; 또는 두 R^1 기는 함께 3, 4, 5, 6, 또는 7원 방향족 또는 지환족 고리를 완성하는 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성할 수 있으며, 상기 고리는 임의로는 1개 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있고,

[0032] n은 약 4 이상이다.

[0033] 본원에서 사용되는 "알킬"이라는 용어는 지방족 탄화수소로부터 유도된 기를 나타내고 비치환 또는 치환될 수 있는 선형, 분지형 및 환형 기를 포함한다. "헤테로알킬"이라는 용어는 알킬 기 내의 1개 이상의 탄소 원자가 또 다른 원자, 예컨대 질소, 산소, 황 등으로 대체된 알킬 기를 의미하고자 하는 것이다. "알킬렌"이라는 용어는 2개의 부착점을 가지는 알킬 기를 나타낸다.

[0034] 본원에서 사용되는 "알케닐"이라는 용어는 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 지방족 탄화수소로부터 유도된 기를 나타내고, 비치환 또는 치환될 수 있는 선형, 분지형 및 환형 기를 포함한다. "헤테로알케닐"이라는 용어는 알케닐 기 내의 1개 이상의 탄소 원자가 또 다른 원자, 예컨대 질소, 산소, 황 등으로 대체된 알케닐 기를 의미하기 위한 것이다. "알케닐렌"이라는 용어는 2개의 부착점을 가지는 알케닐 기를 나타낸다.

[0035] 본원에서 사용되는 치환기 기에 대한 하기 용어는 하기 주어진 화학식을 나타낸다.

[0036] "알콜" $-R^3-OH$

[0037] "아미도" $-R^3-C(O)N(R^6)R^6$

[0038] "아미도설퍼네이트" $-R^3-C(O)N(R^6)R^4-SO_3Z$

[0039] "벤질" $-CH_2-C_6H_5$

[0040] "카르복실레이트" $-R^3-C(O)O-Z$ 또는 $-R^3-O-C(O)-Z$

[0041] "에테르" $-R^3-(O-R^5)_p-O-R^5$

[0042] "에테르 카르복실레이트" $-R^3-O-R^4-C(O)O-Z$ 또는 $-R^3-O-R^4-O-C(O)-Z$

[0043] "에테르 설퍼네이트" $-R^3-O-R^4-SO_3Z$

[0044] "에스테르 설퍼네이트" $-R^3-O-C(O)-R^4-SO_3Z$

[0045] "설퍼이미드" $-R^3-SO_2-NH-SO_2-R^5$

[0046] "우레탄" $-R^3-O-C(O)-N(R^6)_2$

[0047] 상기 식에서, 모든 "R" 기는 각각이 동일하거나 상이하고:

[0048] R^3 는 단일 결합 또는 알킬렌 기이고,

[0049] R^4 는 알킬렌 기이고,

[0050] R^5 는 알킬 기이고,

[0051] R^6 는 수소 또는 알킬 기이고,

[0052] p는 0 또는 1 내지 20의 정수이고,

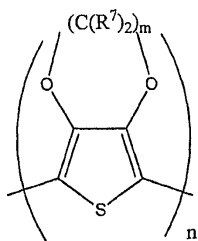
[0053] Z는 H, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, $N(R^5)_4$ 또는 R^5 이다.

[0054] 임의의 상기 기는 추가로 비치환되거나 치환될 수 있고, 임의의 기는 퍼플루오르화 기를 비롯한, 1개 이상의 수소를 대체하는 F를 가질 수 있다.

[0055] 일 실시양태에서, 폴리티오펜 내의 두 R^1 은 함께 $-O-(CHY)_m-O-$ 를 형성하며, 여기서, m은 2 또는 3이고, Y는 각각이 동일하거나 상이하고, 수소, 알킬, 알킬, 아미도설포네이트, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택된다. 일 실시양태에서, 모든 Y는 수소이다. 일 실시양태에서, 폴리티오펜은 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)이다. 일 실시양태에서, 적어도 하나의 Y 기는 수소가 아니다. 일 실시양태에서, 적어도 하나의 Y 기는 1개 이상의 수소를 대체하는 F를 가지는 치환기이다. 일 실시양태에서, 적어도 하나의 Y 기는 퍼플루오르화된다.

[0056] 일 실시양태에서, 신규한 조성물에서의 사용을 위해 고려되는 폴리티오펜은 하기 화학식 Ia를 가진다.

화학식 Ia



[0057]

[0058] 상기 식에서,

[0059] R^7 은 각각이 동일하거나 상이하고 수소, 알킬, 헤테로알킬, 알케닐, 헤테로알케닐, 알킬, 아미도설포네이트, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택되며, 적어도 하나의 R^7 은 수소가 아니고,

[0060] m은 2 또는 3이고,

[0061] n은 약 4 이상이다.

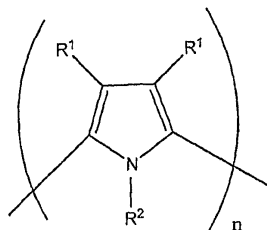
[0062] 화학식 Ia의 일 실시양태에서, m은 2이고, 하나의 R^7 은 5개 초과와 탄소 원자의 알킬 기이고, 다른 모든 R^7 은 수소이다. 화학식 Ia의 일 실시양태에서, 적어도 하나의 R^7 기는 플루오르화된다. 일 실시양태에서, 적어도 하나의 R^7 기는 하나 이상의 불소 치환기를 가진다. 일 실시양태에서, R^7 기는 완전히 플루오르화된다.

[0063] 화학식 Ia의 일 실시양태에서, 티오펜 상에 융합된 지환족 고리 상의 R^7 치환기는 물 중 단량체의 개선된 용해도를 제공하고 플루오르화 산 중합체의 존재하에서 중합을 용이하게 한다.

[0064] 화학식 Ia의 일 실시양태에서, m은 2이고, 하나의 R^7 은 설포산-프로필렌-에테르-메틸렌이고 다른 모든 R^7 은 수소이다. 일 실시양태에서, m은 2이고, 하나의 R^7 은 프로필-에테르-에틸렌이고 다른 모든 R^7 은 수소이다. 일 실시양태에서, m은 2이고, 하나의 R^7 은 메톡시이고 다른 모든 R^7 은 수소이다. 일 실시양태에서, 하나의 R^7 은 설포산 디플루오로메틸렌 에스테르 메틸렌 ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$)이고, 다른 모든 R^7 은 수소이다.

[0065] 일 실시양태에서, 신규한 조성물에서의 사용을 위해 고려되는 폴리피롤은 하기 화학식 II를 포함한다.

화학식 II



[0066]

[0067] 상기 화학식 II에서,

[0068] n은 약 4 이상이고;

[0069] R^1 은 각각이 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되고 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설퍼닐, 아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카르보닐, 아릴설퍼닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 아미도설퍼네이트, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설퍼네이트, 에스테르 설퍼네이트, 및 우레탄으로부터 선택되거나; 또는 두 R^1 기는 함께 3, 4, 5, 6, 또는 7원 방향족 또는 지환족 고리를 완성하는 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성할 수 있으며, 상기 고리는 임의로는 1개 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있고;

[0070] R^2 는 각각이 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되고 수소, 알킬, 알케닐, 아릴, 알카노일, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 에폭시, 실란, 실록산, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설퍼네이트, 에스테르 설퍼네이트, 및 우레탄으로부터 선택된다.

[0071] 일 실시양태에서, R^1 은 각각이 동일하거나 상이하고 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 시클로알킬, 시클로알케닐, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 아미도설퍼네이트, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설퍼네이트, 에스테르 설퍼네이트, 우레탄, 에폭시, 실란, 실록산, 및 설퍼산, 카르복실산, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 또는 실록산 잔기 중 하나 이상으로 치환된 알킬로부터 독립적으로 선택된다.

[0072] 일 실시양태에서, R^2 는 수소, 알킬, 및 설퍼산, 카르복실산, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 또는 실록산 잔기 중 하나 이상으로 치환된 알킬로부터 선택된다.

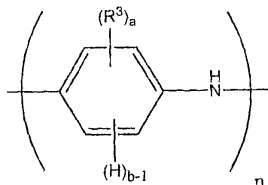
[0073] 일 실시양태에서, 폴리피롤은 비치환되고, R^1 및 R^2 모두는 수소이다.

[0074] 일 실시양태에서, 두 R^1 은 함께 알킬, 헤테로알킬, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설퍼네이트, 및 우레탄으로부터 선택된 기로 추가로 치환되는 6 또는 7원 지환족 고리를 형성한다. 이들 기는 단량체 및 생성되는 중합체의 용해도를 개선할 수 있다. 일 실시양태에서, 두 R^1 은 함께 알킬 기로 추가로 치환되는 6 또는 7원 지환족 고리를 형성한다. 일 실시양태에서, 두 R^1 은 함께 1개 이상의 탄소 원자를 가지는 알킬 기로 추가로 치환되는 6 또는 7원 지환족 고리를 형성한다.

[0075] 일 실시양태에서, 두 R^1 은 함께 $-O-(CHY)_m-O-$ 를 형성하며, 여기서, m은 2 또는 3이고, Y는 각각이 동일하거나 상이하고 수소, 알킬, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 아미도설퍼네이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설퍼네이트, 및 우레탄으로부터 선택된다. 일 실시양태에서, 적어도 하나의 Y 기는 수소가 아니다. 일 실시양태에서, 적어도 하나의 Y 기는 1개 이상의 수소를 대체하는 F를 가지는 치환기이다. 일 실시양태에서, 적어도 하나의 Y 기는 퍼플루오르화된다.

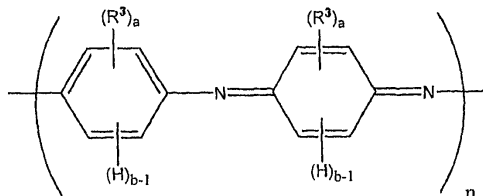
[0076] 신규한 조성물에서의 사용을 위해 고려되는 폴리아닐린은 하기 화학식 III 또는 화학식 IV를 포함한다.

화학식 III



[0077]

화학식 IV



[0078]

[0079] 상기 식에서,

[0080] n은 약 4 이상이고;

[0081] a는 0 내지 4의 정수이고;

[0082] b는 1 내지 5의 정수이되, a + b = 5이고;

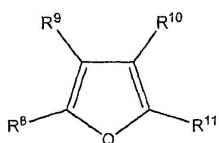
[0083] R³는 각각이 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되고 알킬, 알케닐, 알콕시, 시클로알킬, 시클로알케닐, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설포닐, 아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카르보닐, 아릴설포닐, 카르복실산, 할로젠, 시아노, 또는 설펜산, 카르복실산, 할로, 니트로, 시아노 또는 에폭시 잔기 중 하나 이상으로 치환된 알킬로부터 선택되거나; 또는 임의의 두 R³ 기는 함께 3, 4, 5, 6, 또는 7원 방향족 또는 지환족 고리를 완성하는 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성할 수 있으며, 상기 고리는 임의로는 1개 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있다.

[0084] 일 실시양태에서, 폴리아닐린은 비치환되고, p는 0이다.

[0085] 일 실시양태에서, a는 0이 아니고 적어도 하나의 R³는 플루오르화된다. 일 실시양태에서, 적어도 하나의 R³는 퍼플루오르화된다.

[0086] 일 실시양태에서, 신규한 조성물에서의 사용을 위해 고려되는 중합체성 융합 폴리시클릭 헤테로방향족 화합물은 하나 이상이 헤테로방향족인, 둘 이상의 융합된 방향족 고리를 가지는 단량체 화합물로부터 유도된 중합체이다. 일 실시양태에서, 융합된 폴리시클릭 헤테로방향족 단량체는 하기 화학식 V를 가진다.

화학식 V



[0087]

[0088] 상기 식에서,

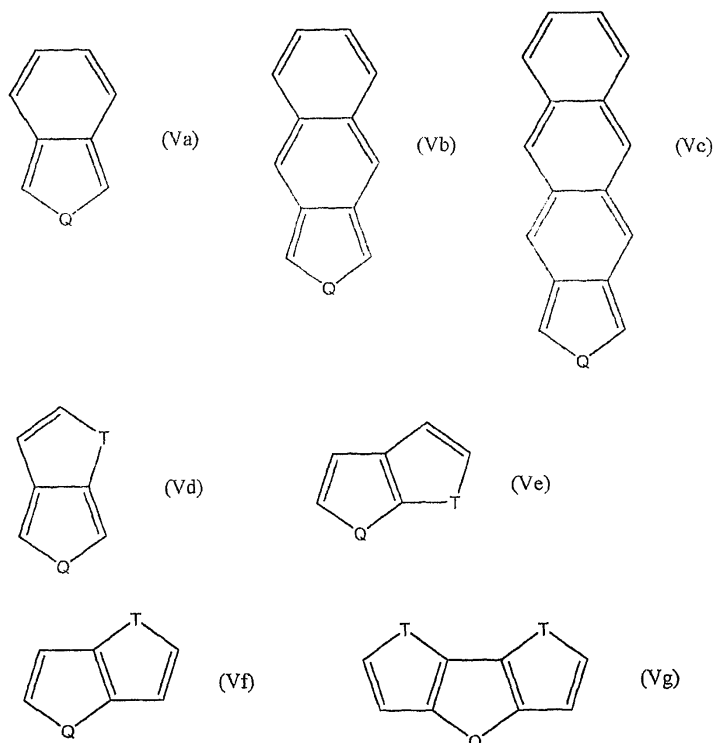
[0089] Q는 S 또는 NH이고;

[0090] R⁸, R⁹, R¹⁰, 및 R¹¹은 각각이 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되고 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설포닐, 아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카르보닐, 아릴설포닐, 아크릴산, 인산,

포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도설포네이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택되고;

[0091] R^8 과 R^9 , R^9 와 R^{10} , 및 R^{10} 과 R^{11} 중 하나 이상은 함께 5 또는 6원 방향족 고리를 완성하는 알케닐렌 사슬을 형성하며, 상기 고리는 임의로는 1개 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있다.

[0092] 일 실시양태에서, 융합된 폴리시클릭 헤테로방향족 단량체는 하기 화학식 Va, Vb, Vc, Vd, Ve, Vf, 및 Vg를 가진다.



[0093]

[0094] 상기 식에서,

[0095] Q는 S 또는 NH이고;

[0096] T는 각각이 동일하거나 상이하고 S, NR^6 , O, SiR_2^6 , Se, 및 PR^6 로부터 선택되고;

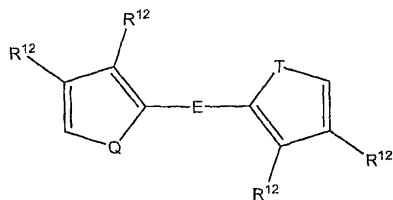
[0097] R^6 는 수소 또는 알킬이다.

[0098] 융합된 폴리시클릭 헤테로방향족 전구 단량체는 알킬, 헤테로알킬, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택된 기로 치환될 수 있다. 일 실시양태에서, 상기 치환기는 플루오르화된다. 일 실시양태에서, 상기 치환기는 완전히 플루오르화된다.

[0099] 일 실시양태에서, 융합된 폴리시클릭 헤테로방향족 전구 단량체는 티에노(티오펜)이다. 이러한 화합물은, 예를 들어, 문헌 [Macromolecules, 34, 5746-5747 (2001)]; 및 [Macromolecules, 35, 7281-7286 (2002)]에 논의되어 있다. 일 실시양태에서, 티에노(티오펜)은 티에노(2,3-b)티오펜, 티에노(3,2-b)티오펜, 및 티에노(3,4-b)티오펜으로부터 선택된다. 일 실시양태에서, 티에노(티오펜) 단량체는 알킬, 헤테로알킬, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환된다. 일 실시양태에서, 상기 치환기는 플루오르화된다. 일 실시양태에서, 상기 치환기는 완전히 플루오르화된다.

[0100] 일 실시양태에서, 신규한 조성물에서의 사용을 위해 고려되는 폴리시클릭 헤테로방향족 중합체는 하기 화학식 VI를 포함하는 단량체로부터 유도된다.

화학식 VI



[0101]

[0102] 상기 식에서,

[0103] Q는 S 또는 NR⁶이고;

[0104] T는 S, NR⁶, O, SiR⁶₂, Se, 및 PR⁶로부터 선택되고;

[0105] E는 알케닐렌, 아릴렌, 및 헤테로아릴렌으로부터 선택되고;

[0106] R⁶는 수소 또는 알킬이고;

[0107] R¹²는 각각이 동일하거나 상이하고 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설퍼닐, 아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카르보닐, 아릴설퍼닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 니트릴, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도설퍼네이트, 에테르 설퍼네이트, 에스테르 설퍼네이트, 및 우레탄으로부터 선택되거나; 또는 두 R¹² 기는 함께 3, 4, 5, 6, 또는 7원 방향족 또는 지환족 고리를 완성하는 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성할 수 있으며, 상기 고리는 임의로는 1개 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있다.

[0108] 일 실시양태에서, 전기 전도성 중합체는 전구 단량체와 1종 이상의 제2 단량체의 공중합체이다. 공중합체의 목적하는 특성에 악영향을 미치지 않는 한, 임의의 유형의 제2 단량체를 사용할 수 있다. 일 실시양태에서, 제2 단량체는 단량체 단위의 총 수를 기준으로 공중합체의 50% 이하를 구성한다. 일 실시양태에서, 제2 단량체는 단량체 단위의 총 수를 기준으로 30% 이하를 구성한다. 일 실시양태에서, 제2 단량체는 단량체 단위의 총 수를 기준으로 10% 이하를 구성한다.

[0109] 제2 단량체의 예시적인 유형은 알케닐, 알킬닐, 아릴렌, 및 헤테로아릴렌을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 제2 단량체의 예는 플루오렌, 옥사디아졸, 티아디아졸, 벤조티아디아졸, 페닐렌비닐렌, 페닐렌에티닐렌, 피리딘, 디아진, 및 트리아진을 포함하지만, 이로 제한되지는 않고, 이들 모두는 추가로 치환될 수 있다.

[0110] 일 실시양태에서, 공중합체는 먼저 구조 A-B-C (식 중 A 및 C는 동일하거나 상이할 수 있는 제1 전구 단량체를 나타내고, B는 제2 전구 단량체를 나타냄)를 가지는 중간 전구 단량체를 형성하여 제조한다. A-B-C 중간 전구 단량체는 표준 합성 유기 기술, 예컨대 야마모토(Yamamoto), 스틸레(Stille), 그리나드(Grignard) 상호교환, 스즈키(Suzuki) 및 네기시(Negishi) 커플링을 사용하여 제조할 수 있다. 이어서 공중합체를 중간 전구 단량체 단독, 또는 1종 이상의 추가 전구 단량체와의 산화 중합에 의해 형성한다.

[0111] 일 실시양태에서, 전기 전도성 중합체는 2종 이상의 전구 단량체의 공중합체이다. 일 실시양태에서, 전구 단량체는 티오펜, 피롤, 아닐린, 및 폴리시클릭 방향족 화합물로부터 선택된다.

[0112] 티오펜 또는 피롤 기를 가지는 전구 단량체로부터 제조되고 산화 중합에 의해 형성된 중합체는 양성으로 대전된다. 아닐린 전구 단량체로부터 제조된 중합체의 전도성 형태에서, 적어도 일부의 질소가 양성자화되므로, 중합체도 또한 양성으로 대전된다. 양전하는 플루오르화 산 중합체 음이온에 의해 상쇄된다.

[0113] 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체는 플루오르화되고 산성 기를 가지는 임의의 수용성 또는 수분산성 중합체일 수 있다. 본원에서 사용되는 "플루오르화"라는 용어는 탄소에 결합된 1개 이상의 수소가 불소로 대체되는 것을 의미한다. 플루오르화는 중합체 골격, 측쇄, 또는 펜던트 기, 또는 이들의 조합에 대해 일어날 수 있다. 상기 용어는 부분적으로 및 완전히 플루오르화된 물질을 포함한다. 일 실시양태에서, 플루오르화 산 중합체는 고도로 플루오르화된다. "고도로 플루오르화된"이라는 용어는 탄소에 결합된 이용가능한 수소 중 50% 이상이 불소로 대체되는 것을 의미한다. 산성 기는 이온성 양성자를 공급한다. 일 실시양태에서, 산성 기의 pKa는 3

미만이다. 일 실시양태에서, 산성 기의 pKa는 0 미만이다. 일 실시양태에서, 산성 기의 pKa는 -5 미만이다. 산성 기는 중합체 골격에 직접 부착될 수 있거나, 또는 중합체 골격 상의 측쇄 또는 펜던트 기에 부착될 수 있다. 산성 기의 예는 카르복실산 기, 설폰산 기, 설폰이미드 기, 인산 기, 포스폰산 기, 및 이들의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 산성 기는 모두 동일할 수 있거나, 또는 중합체는 1종 초과 산성 기를 가질 수 있다.

[0114] 일 실시양태에서, 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체는 페닐헥산에 의해 습윤가능한 필름을 형성한다. 일 실시양태에서, 페닐헥산은 접촉각이 40° 이하인 액적을 형성한다. 본원에서 사용되는 "접촉각"이라는 용어는 도 1에 나타낸 각도 Φ 를 의미하고자 하는 것이다. 액체 매질의 액적의 경우, 각도 Φ 는 표면의 평면과 표면에 대한 액적의 외부 테두리로부터의 선의 교차점에 의해 규정된다. 또한, 각도 Φ 는 적용 후 액적이 표면상의 평형 위치에 도달한 후에, 즉 "정적 접촉각"을 측정한다. 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체의 필름이 표면 역할을 한다. 일 실시양태에서, 접촉각은 35° 이하이다. 일 실시양태에서, 접촉각은 30° 이하이다. 접촉각을 측정하기 위한 방법은 널리 공지되어 있다.

[0115] 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체의 일 실시양태에서, 중합체 골격은 플루오르화된다. 적합한 중합체 골격의 예는 폴리올레핀, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리아라미드, 폴리아크릴아미드, 폴리스티렌, 및 이들의 공중합체를 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 일 실시양태에서, 중합체 골격은 고도로 플루오르화된다. 일 실시양태에서, 중합체 골격은 완전히 플루오르화된다.

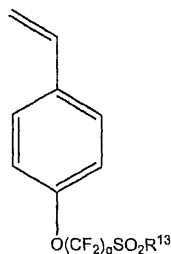
[0116] 일 실시양태에서, 산성 기는 설폰산 기 및 설폰이미드 기로부터 선택된다. 일 실시양태에서, 산성 기는 플루오르화 측쇄 상에 있다. 일 실시양태에서, 플루오르화 측쇄는 알킬 기, 알콕시 기, 아미도 기, 에테르 기, 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0117] 일 실시양태에서, 플루오르화 산 중합체는 펜던트 플루오르화 에테르 설포네이트 기 또는 플루오르화 에테르 설폰이미드 기가 있는 플루오르화 올레핀 골격을 가진다. 일 실시양태에서, 중합체는 1,1-디플루오로에틸렌과 2-(1,1-디플루오로-2-(트리플루오로메틸)알릴옥시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설폰산의 공중합체이다. 일 실시양태에서, 중합체는 에틸렌과 2-(2-(1,2,2-트리플루오로비닐옥시)-1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로폭시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설폰산의 공중합체이다. 이들 공중합체는 상응하는 설포닐 플루오라이드 중합체로 제조할 수 있고 이어서 설폰산 형태로 전환할 수 있다.

[0118] 일 실시양태에서, 플루오르화 산 중합체는 플루오르화되고 부분적으로 설폰화된 폴리(아릴렌 에테르 설폰)의 단일중합체 또는 공중합체이다. 공중합체는 블록 공중합체일 수 있다. 공단량체의 예는 부타디엔, 부틸렌, 이소부틸렌, 스티렌, 및 이들의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다.

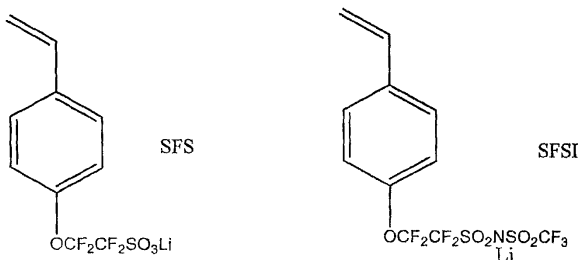
[0119] 일 실시양태에서, 플루오르화 산 중합체는 하기 화학식 VII을 가지는 단량체의 단일중합체 또는 공중합체이다.

화학식 VII



- [0120]
- [0121] 상기 식에서,
- [0122] q 는 1 내지 5의 정수이고,
- [0123] R^{13} 은 OH 또는 NHR^{14} 이고,
- [0124] R^{14} 는 알킬, 플루오로알킬, 설포닐알킬, 또는 설포닐플루오로알킬이다.

[0125] 일 실시양태에서, 단량체는 하기 나타낸 "SFS" 또는 "SFSI"이다.

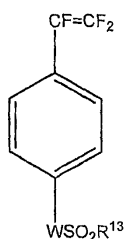


[0126]

[0127] 중합 후, 중합체는 산 형태로 전환될 수 있다.

[0128] 일 실시양태에서, 플루오르화 산 중합체는 산성 기를 가지는 트리플루오로스티렌의 단일중합체 또는 공중합체이다. 일 실시양태에서, 트리플루오로스티렌 단량체는 하기 화학식 VIII을 가진다.

화학식 VIII



[0129]

[0130] 상기 식에서,

[0131] W는 (CF₂)_q, O(CF₂)_q, S(CF₂)_q, (CF₂)_qO(CF₂)_r, 및 SO₂(CF₂)_q로부터 선택되고,

[0132] q 및 r은 독립적으로 1 내지 5의 정수이고,

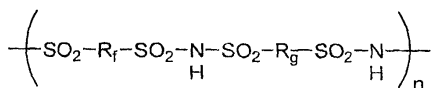
[0133] R¹³은 OH 또는 NHR¹⁴이고,

[0134] R¹⁴는 알킬, 플루오로알킬, 설포닐알킬, 또는 설포닐플루오로알킬이다.

[0135] 일 실시양태에서, S(CF₂)_q와 동등한 W를 함유하는 단량체를 중합한 후 산화하여 SO₂(CF₂)_q와 동등한 W를 함유하는 중합체를 수득한다. 일 실시양태에서, F와 동등한 R¹³을 함유하는 중합체를 R¹³이 OH 또는 NHR¹⁴와 동등한 그의 산 형태로 전환한다.

[0136] 일 실시양태에서, 플루오르화 산 중합체는 하기 화학식 IX를 가지는 설포이미드 중합체이다.

화학식 IX



[0137]

[0138] 상기 식에서,

[0139] R_f는 플루오르화 알킬렌, 플루오르화 헤테로알킬렌, 플루오르화 아릴렌, 또는 플루오르화 헤테로아릴렌으로부터 선택되고;

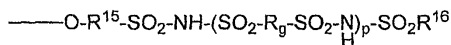
[0140] R_g는 플루오르화 알킬렌, 플루오르화 헤테로알킬렌, 플루오르화 아릴렌, 플루오르화 헤테로아릴렌, 아릴렌, 또는 헤테로아릴렌으로부터 선택되고;

[0141] n은 4 이상이다.

[0142] 화학식 IX의 일 실시양태에서, R_f 및 R_g 는 퍼플루오로알킬렌 기이다. 일 실시양태에서, R_f 및 R_g 는 퍼플루오로부틸렌 기이다. 일 실시양태에서, R_f 및 R_g 는 에테르 산소를 함유한다. 일 실시양태에서, n 은 20 초과이다.

[0143] 일 실시양태에서, 수용성 플루오르화 산 중합체는 하기 화학식 X를 가지는 측쇄를 포함하는 플루오르화 중합체 골격을 포함한다.

화학식 X



[0144]

[0145] 상기 식에서,

[0146] R_g 는 플루오르화 알킬렌, 플루오르화 헤테로알킬렌, 플루오르화 아릴렌, 플루오르화 헤테로아릴렌, 아릴렌, 또는 헤테로아릴렌으로부터 선택되고;

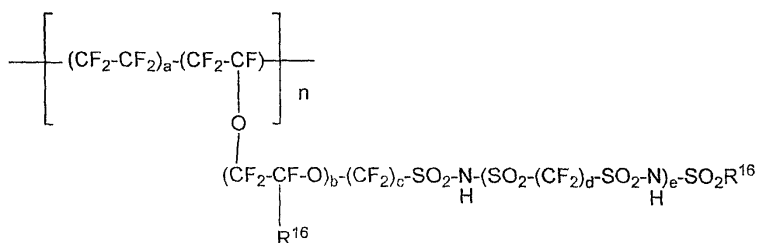
[0147] R^{15} 는 플루오르화 알킬렌 기 또는 플루오르화 헤테로알킬렌 기이고;

[0148] R^{16} 은 플루오르화 알킬 또는 플루오르화 아릴 기이고;

[0149] p 는 0 또는 1 내지 4의 정수이다.

[0150] 일 실시양태에서, 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체는 하기 화학식 XI을 가진다.

화학식 XI



[0151]

[0152] 상기 식에서,

[0153] R^{16} 은 플루오르화 알킬 또는 플루오르화 아릴 기이고;

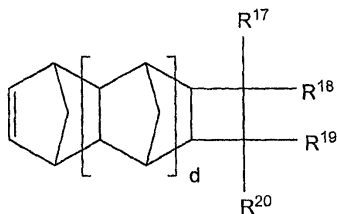
[0154] a , b , c , d , 및 e 는 각각 독립적으로 0 또는 1 내지 4의 정수이고;

[0155] n 은 4 이상이다.

[0156] 플루오르화 산 중합체의 합성은, 예를 들어, 문헌 [A. Feiring et al., J. Fluorine Chemistry 2000, 105, 129-135]; [A. Feiring et al., Macromolecules 2000, 33, 9262-9271]; [D. D. Desmarteau, J. Fluorine Chem. 1995, 72, 203-208]; [A. J. Appleby et al., J. Electrochem. Soc. 1993, 140(1), 109-111]; 및 데스마르토(Desmarteau)의 미국 특허 제5,463,005호에 기재되어 있다.

[0157] 일 실시양태에서, 습윤성 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체는 하기 화학식 XII를 가지는 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 하나 이상의 반복 단위를 포함한다.

화학식 XII



[0158]

[0159] 상기 식에서,

[0160] d는 0, 1, 또는 2이고;

[0161] R^{17} 내지 R^{20} 은 독립적으로 H, 할로젠, 1개 내지 10개의 탄소 원자의 알킬 또는 알콕시, Y, $C(R_f')(R_f')OR^{21}$, R^4Y 또는 OR^4Y 이고;

[0162] Y는 COE^2 , SO_2E^2 , 또는 설포이미드이고;

[0163] R^{21} 은 수소 또는 산 불안정성 보호 기이고;

[0164] R_f' 은 각각이 동일하거나 상이하고 1개 내지 10개의 탄소 원자의 플루오로알킬 기이거나, 또는 함께 $(CF_2)_e$ (여기서, e는 2 내지 10임)이고;

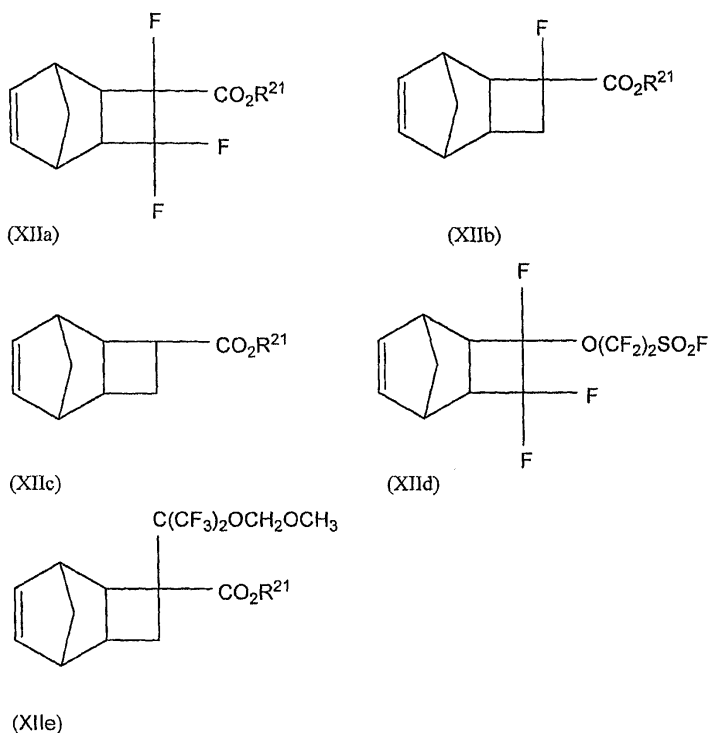
[0165] R^4 는 알킬렌 기이고;

[0166] E^2 는 OH, 할로젠, 또는 OR^7 이고;

[0167] R^5 는 알킬 기이되;

[0168] R^{17} 내지 R^{20} 중 적어도 하나는 Y, R^4Y 또는 OR^4Y 이다. R^4 , R^5 , 및 R^{17} 내지 R^{20} 은 임의로는 할로젠 또는 에테르 산소로 치환될 수 있다.

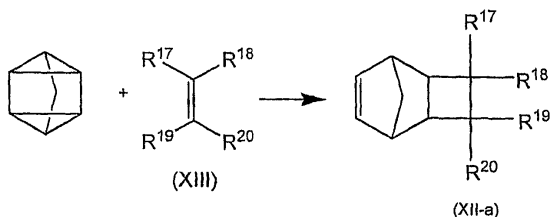
[0169] 화학식 XII의 전형적인 단량체의 일부 예시적이지만 비제한적인 예는 화학식 XIIa 내지 XIIe로서 하기에 나타내어진다.



[0170]

[0171] 상기 식에서, R^{21} 은 3차 양이온을 형성하거나 또는 이로 재배열될 수 있는 기, 보다 전형적으로는 1개 내지 20개의 탄소 원자의 알킬 기, 가장 전형적으로는 t-부틸이다.

[0172] d가 0인 화학식 XII의 화합물 (예를 들어, 화학식 XIIa)은 하기 반응식에 나타난 바와 같이 쿼드리시클란 (테트라시클로[2.2.1.0^{2,6}.0^{3,5}]헵탄)과 구조식 XIII의 불포화 화합물의 시클로첨가 반응에 의해 제조할 수 있다.



[0173]

[0174] 상기 반응은 약 0℃ 내지 약 200℃, 보다 전형적으로는 약 30℃ 내지 약 150℃에 걸친 온도에서 디에틸 에테르와 같은 불활성 용매의 부재 또는 존재하에서 수행할 수 있다. 1종 이상의 시약 또는 용매의 비등점 이상에서 반응을 수행할 경우, 휘발성 성분의 손실을 피하기 위해 전형적으로 닫힌 반응기를 사용한다. d가 더 높은 값 (즉, d = 1 또는 2)인 구조식 XII의 화합물은 당업계에 공지된 바와 같이, 시클로헥타디엔과 d가 0인 구조식 XII의 화합물의 반응에 의해 제조할 수 있다.

[0175] 일 실시양태에서, 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체는 에틸렌계 불포화 탄소에 부착된 1개 이상의 불소 원자를 함유하는 에틸렌계 불포화 화합물인 1종 이상의 플루오로올레핀으로부터 유도된 반복 단위를 또한 포함하는 공중합체이다. 플루오로올레핀은 2개 내지 20개의 탄소 원자를 포함한다. 전형적인 플루오로올레핀은 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 비닐리덴 플루오라이드, 비닐 플루오라이드, 퍼플루오로-(2,2-디메틸-1,3-디옥솔), 퍼플루오로-(2-메틸렌-4-메틸-1,3-디옥솔란), $CF_2=CFO(CF_2)_tCF=CF_2$ (식 중, t는 1 또는 2임), 및 $R_f"OCF=CF_2$ (식 중, R_f "는 1개 내지 약 10개의 탄소 원자의 포화 플루오로알킬 기임)를 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 일 실시양태에서, 공단량체는 테트라플루오로에틸렌이다.

[0176] 일 실시양태에서, 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체는 수용성이다. 일 실시양태에서, 상기 산은 물 중에서 콜로이드 분산액을 형성한다. 일 실시양태에서, 산은 물 중에서 분산성이고 균일한 조성물을 형성한다.

[0177] 신규한 전기 전도성 중합체 조성물은 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체의 존재하에서 전구 단량체의 중합

에 의해 제조한다. 일 실시양태에서, 전구 단량체는 산화적으로 중합된다.

[0178] 중합은 일반적으로 균일한 수성 용액에서 수행한다. 또 다른 실시양태에서, 전기 전도성 중합체를 얻기 위한 중합은 물 및 유기 용매의 유화액에서 수행한다. 일반적으로, 산화제 및/또는 촉매의 적절한 용해도를 얻기 위해 약간의 물이 존재한다. 암모늄 퍼설페이트, 나트륨 퍼설페이트, 칼륨 퍼설페이트 등과 같은 산화제를 사용할 수 있다. 철(II) 클로라이드 또는 철(II) 설페이트와 같은 촉매도 또한 존재할 수 있다. 생성되는 중합 생성물은 도핑된 전도성 중합체의 용액, 분산액, 또는 유화액일 것이다.

[0179] 일 실시양태에서, 신규한 전도성 중합체 조성물의 수성 분산액의 제조 방법은 물, 1종 이상의 전구 단량체, 1종 이상의 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체, 및 산화제를 임의의 순서로 배합하여 반응 혼합물을 형성하는 것을 포함하되, 전구 단량체 및 산화제 중 적어도 하나를 첨가할 때 적어도 일부의 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체가 존재한다. 전기 전도성 공중합체의 경우, "1종 이상의 전구 단량체"라는 용어는 1종 이상의 단량체를 포괄한다는 것을 이해할 것이다.

[0180] 일 실시양태에서, 신규한 전도성 중합체 조성물의 제조 방법은

[0181] (a) 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체의 수성 용액 또는 분산액을 제공하는 단계;

[0182] (b) 단계 (a)의 용액 또는 분산액에 산화제를 첨가하는 단계; 및

[0183] (c) 단계 (b)의 혼합물에 1종 이상의 전구 단량체를 첨가하는 단계

[0184] 를 포함한다.

[0185] 또 다른 실시양태에서, 전구 단량체를 산화제 첨가 전에 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체의 수성 용액 또는 분산액에 첨가한다. 이어서 산화제를 첨가하는 상기 단계 (b)를 수행한다.

[0186] 또 다른 실시양태에서, 물 및 전구 단량체의 혼합물은 전형적으로 약 0.5 중량% 내지 약 4.0 중량% 범위의 전구 단량체 농도로 형성된다. 상기 전구 단량체 혼합물을 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체의 수성 용액 또는 분산액에 첨가하고, 산화제를 첨가하는 상기 단계 (b)를 수행한다.

[0187] 또 다른 실시양태에서, 수성 중합 혼합물은 중합 촉매, 예컨대 철(II) 설페이트, 철(II) 클로라이드 등을 포함할 수 있다. 촉매는 마지막 단계 전에 첨가한다. 또 다른 실시양태에서, 촉매를 산화제와 함께 첨가한다.

[0188] 일 실시양태에서, 중합은 수혼화성인 공분산(co-dispersing) 액체의 존재하에서 수행한다. 적합한 공분산 액체의 예는 에테르, 알콜, 알콜 에테르, 시클릭 에테르, 케톤, 니트릴, 설폭사이드, 아마이드, 및 이들의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 일 실시양태에서, 공분산 액체는 알콜이다. 일 실시양태에서, 공분산 액체는 n-프로판올, 이소프로판올, t-부탄올, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 일반적으로, 공분산 액체의 양은 약 60 부피% 미만이어야 한다. 일 실시양태에서, 공분산 액체의 양은 약 30 부피% 미만이다. 일 실시양태에서, 공분산 액체의 양은 5 내지 50 부피%이다. 중합에서 공분산 액체의 사용은 입자 크기를 현저히 감소시키고 분산액의 여과성(filterability)을 개선한다. 또한, 상기 공정에 의해 얻어지는 완충 물질은 증가된 점도를 나타내고 이들 분산액으로부터 제조된 필름은 고품질 필름이다.

[0189] 공분산 액체는 공정 내 임의의 시점에서 반응 혼합물에 첨가할 수 있다.

[0190] 일 실시양태에서, 중합은 브린스테드 산인 공산(co-acid)의 존재하에서 수행한다. 상기 산은 HCl, 황산 등과 같은 무기 산, 또는 아세트산 또는 p-톨루엔설폰산과 같은 유기 산일 수 있다. 별법으로, 산은 폴리(스티렌설폰산), 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산) 등과 같은 수용성 중합체 산, 또는 상기 기재된 제2 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체일 수 있다. 산의 조합을 사용할 수 있다.

[0191] 어느 것을 마지막에 첨가하던지, 산화제 또는 전구 단량체의 첨가 전에 공정 내 임의의 시점에서 공산을 반응 혼합물에 첨가할 수 있다. 일 실시양태에서, 공산은 전구 단량체 및 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체 둘 모두 전에 첨가하고, 산화제를 마지막에 첨가한다. 일 실시양태에서, 공산은 전구 단량체의 첨가 전에 첨가하고, 이어서 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체를 첨가하고, 산화제를 마지막에 첨가한다.

[0192] 일 실시양태에서, 중합은 공분산 액체 및 공산 모두의 존재하에서 수행한다.

[0193] 신규한 전도성 중합체 조성물의 제조 방법에서, 전구 단량체에 대한 산화제의 몰 비율은 일반적으로 0.1 내지 3.0의 범위이고, 일 실시양태에서 0.4 내지 1.5이다. 전구 단량체에 대한 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중

합체의 물 비율은 일반적으로 0.2 내지 10의 범위이다. 일 실시양태에서, 비율은 1 내지 5의 범위이다. 전체 고체 함량은 중량 퍼센트로 일반적으로 약 0.5% 내지 12%의 범위이고, 일 실시양태에서 약 2% 내지 6%이다. 반응 온도는 일반적으로 약 4℃ 내지 50℃의 범위이고, 일 실시양태에서 약 20℃ 내지 35℃이다. 전구 단량체에 대한 임의적인 공산의 물 비율은 약 0.05 내지 4이다. 산화제의 첨가 시간은 입자 크기 및 점도에 영향을 미친다. 따라서, 입자 크기는 첨가 속도를 늦춤으로써 감소시킬 수 있다. 동시에, 점도는 첨가 속도를 늦춤으로써 증가된다. 반응 시간은 일반적으로 약 1 내지 약 30 시간의 범위이다.

[0194] 합성된 그대로의 신규한 전도성 중합체 조성물의 수성 분산액은 일반적으로 매우 낮은 pH를 가진다. 장치 특성에 악영향을 미치지 않고 pH를 보다 높은 값으로 조정할 수 있다는 것을 발견하였다. 일 실시양태에서, 분산액의 pH는 약 1.5 내지 약 5로 조정할 수 있다. 일 실시양태에서, pH는 3 내지 4로 조정된다. pH는 공지된 기술, 예를 들어, 이온 교환을 사용하여 또는 염기성 수성 용액으로 적정하여 조정할 수 있다는 것을 발견하였다.

[0195] 일 실시양태에서, 중합 반응의 완결 후, 합성된 그대로의 수성 분산액을 분해된 중, 부반응 생성물, 및 미반응 단량체를 제거하고 pH를 조정하기에 적합한 조건 하에서 1종 이상의 이온 교환 수지와 접촉시켜 목적하는 pH의 안정한 수성 분산액을 제조한다. 일 실시양태에서, 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 모두로 동시에 처리할 수 있거나, 또는 하나로 처리한 후 다른 것으로 순차적으로 처리할 수 있다.

[0196] 이온 교환은 유체 매질 (예컨대 수성 분산액) 중 이온이 유체 매질 중에 불용성인 고정된 고체 입자에 부착된 유사하게 하전된 이온과 교환되는 가역적 화학 반응이다. "이온 교환 수지"라는 용어는 본원에서 모든 이러한 물질을 나타내기 위해 사용된다. 수지는 이온 교환 기가 부착된 중합체 지지체의 가교 특성으로 인해 불용성이 된다. 이온 교환 수지는 양이온 교환제 또는 음이온 교환제로서 분류된다. 양이온 교환제는 교환에 이용가능한 양으로 하전된 이동성 이온, 전형적으로 양성자 또는 나트륨 이온과 같은 금속 이온을 가진다. 음이온 교환제는 음으로 하전된 이온교환성 이온, 전형적으로 히드록사이드 이온을 가진다.

[0197] 일 실시양태에서, 제1 이온 교환 수지는 양성자성 또는 금속 이온, 전형적으로 나트륨 이온 형태일 수 있는 양이온 산 교환 수지이다. 제2 이온 교환 수지는 염기성 음이온 교환 수지이다. 양성자 교환 수지를 비롯한 산성 양이온 및 염기성 음이온 교환 수지 모두가 본 발명의 실시에서의 사용을 위해 고려된다. 일 실시양태에서, 산성 양이온 교환 수지는 무기산, 양이온 교환 수지, 예컨대 설폰산 양이온 교환 수지이다. 본 발명의 실시에서의 사용을 위해 고려되는 설폰산 양이온 교환 수지는, 예를 들어, 설폰화 스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 설폰화 가교 스티렌 중합체, 페놀-포름알데히드-설폰산 수지, 벤젠-포름알데히드-설폰산 수지, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 산성 양이온 교환 수지는 유기 산 양이온 교환 수지, 예컨대 카르복실산, 아크릴계 또는 포스포러스(phosphorous) 양이온 교환 수지이다. 또한, 상이한 양이온 교환 수지의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0198] 또 다른 실시양태에서, 염기성 음이온성 교환 수지는 3차 아민 음이온 교환 수지이다. 본 발명의 실시에서의 사용을 위해 고려되는 3차 아민 음이온 교환 수지는, 예를 들어, 3차-아민화 스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 3차-아민화 가교 스티렌 중합체, 3차-아민화 페놀-포름알데히드 수지, 3차-아민화 벤젠-포름알데히드 수지, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 추가 실시양태에서, 염기성 음이온성 교환 수지는 4차 아민 음이온 교환 수지, 또는 이들과 다른 교환 수지의 혼합물이다.

[0199] 제1 및 제2 이온 교환 수지를 합성된 그대로의 수성 분산액과 동시에 또는 연속적으로 접촉시킬 수 있다. 예를 들어, 일 실시양태에서 두 수지 모두를 전기 전도성 중합체의 합성된 그대로의 수성 분산액에 동시에 첨가하고, 적어도 약 1시간, 예를 들어, 약 2시간 내지 약 20시간 동안 분산액과 접촉한 채로 둔다. 이어서 이온 교환 수지를 여과에 의해 분산액으로부터 제거할 수 있다. 여과기의 크기는, 보다 작은 분산액 입자는 통과하는 반면 상대적으로 큰 이온 교환 수지 입자는 제거되도록 선택한다. 이론에 얽매이지 않음, 이온 교환 수지는 중합을 켜고 이온성 및 비이온성 불순물 및 합성된 그대로의 수성 분산액으로부터의 미반응 단량체 대부분을 효과적으로 제거한다. 더구나, 염기성 음이온 교환 및/또는 산성 양이온 교환 수지는 산성 자리를 보다 염기성이 되게 하여, 분산액의 pH를 증가시킨다. 일반적으로, 신규한 전도성 중합체 조성물의 그램 당 약 1 내지 5 그램의 이온 교환 수지를 사용한다.

[0200] 많은 경우, 염기성 이온 교환 수지를 사용하여 pH를 목적하는 수준으로 조정할 수 있다. 일부 경우, pH는 나트륨 히드록사이드, 암모늄 히드록사이드, 테트라-메틸암모늄 히드록사이드 등과 같은 염기성 수성 용액으로 추가로 조정할 수 있다.

- [0201] 일 실시양태에서, 반응 용기를 먼저 물, 알콜 공분산제, 및 무기 공산의 혼합물로 채운다. 여기에, 전구 단량체, 및 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체의 수성 용액 또는 분산액, 및 산화제를 차례대로 첨가한다. 산화제를 천천히 적가하여 혼합물을 불안정화시킬 수 있는 높은 이온 농도의 국지적 영역의 형성을 방지한다. 혼합물을 교반한 후 반응을 제어된 온도에서 진행한다. 중합이 완결되었을 때, 반응 혼합물을 강산 양이온 수지로 처리하고, 교반하고 여과한 후, 염기 음이온 교환 수지로 처리하고, 교반하고 여과한다. 상기 기재한 바와 같이 첨가의 별법의 순서를 사용할 수 있다.
- [0202] 또 다른 실시양태에서, 신규한 전도성 중합체 조성물의 수성 분산액에 고도의 전도성 첨가제를 첨가하여 보다 전도성인 분산액을 형성한다. pH가 상대적으로 높은 분산액이 형성될 수 있기 때문에, 전도성 첨가제, 특히 금속 첨가제는 분산액 중 산에 의해 공격받지 않는다. 적합한 전도성 첨가제의 예는 금속 입자 및 나노입자, 나노와이어, 탄소 나노튜브, 흑연 섬유 또는 입자, 탄소 입자, 및 이들의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다.
- [0203] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 신규한 전도성 중합체 조성물을 포함하는 수성 분산액으로부터 침착된 완충층이 제공된다. "층"이라는 용어는 "필름"이라는 용어와 상호교환적으로 사용되고 목적하는 영역을 덮는 코팅을 나타낸다. 상기 용어는 크기에 의해 제한받지 않는다. 상기 영역은 전체 장치만큼 크거나 또는 실제로 보이는 디스플레이와 같은 특정 기능성 영역만큼 작거나, 또는 단일 서브-픽셀만큼 작을 수 있다. 층 및 필름은 증착, 액체 침착 (연속 및 불연속 기술), 및 열 전사를 비롯한 임의의 통상적인 침착 기술에 의해 형성할 수 있다. 연속 침착 기술은 스핀 코팅, 그라비어(gravure) 코팅, 커튼 코팅, 침지 코팅, 슬롯-다이(slot-die) 코팅, 분무 코팅, 및 연속 노즐 코팅을 포함하지만 이로 제한되지는 않는다. 불연속 침착 기술은 잉크 제트 프린팅, 그라비어 프린팅, 및 스크린 프린팅을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다.
- [0204] 일부 실시양태에서, 신규한 전도성 중합체 조성물의 건조된 필름은 물 중에 재분산성이 아니다. 따라서 완충층을 다중 박층으로 적용할 수 있다. 또한, 완충층은 손상없이 상이한 수용성 또는 수분산성 물질의 층으로 오버코팅할 수 있다. 놀랍게도 신규한 전도성 중합체 조성물을 포함하는 완충층이 개선된 습윤성을 가지는 것이 발견되었다.
- [0205] 또 다른 실시양태에서, 다른 수용성 또는 수분산성 물질과 블렌딩된 신규한 전도성 중합체 조성물을 포함하는 수성 분산액으로부터 침착된 완충층을 제공한다. 첨가할 수 있는 물질의 유형의 예는 중합체, 염료, 코팅 보조제, 유기 및 무기 전도성 잉크 및 페이스트, 전하 수송 물질, 가교제, 및 이들의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 다른 수용성 또는 수분산성 물질은 단순한 분자 또는 중합체일 수 있다. 적합한 중합체의 예는 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리아세틸렌과 같은 전도성 중합체, 및 이들의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다.
- [0206] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 두 전기적 접촉 층 사이에 위치한 하나 이상의 전기활성 층을 포함하며, 추가로 신규한 완충층을 포함하는 전자 장치가 제공된다. 층 또는 물질을 언급할 때 "전기활성"이라는 용어는 전자적 또는 전기-방사(electro-radiative) 특성을 나타내는 층 또는 물질을 의미하고자 하는 것이다. 전기활성 층 물질은 방사선을 방출하거나 방사선을 받을 경우 전자-정공 쌍의 농도 변화를 나타낼 수 있다.
- [0207] 도 2에서 나타낸 바와 같이, 전형적인 장치 (100)은 애노드 층 (110), 완충층 (120), 전기활성 층 (130), 및 캐소드 층 (150)을 가진다. 임의적인 전자-주입/수송 층 (140)은 캐소드 층 (150)에 인접하다.
- [0208] 상기 장치는 애노드 층 (110) 또는 캐소드 층 (150)에 인접할 수 있는 지지체 또는 기판 (나타내지 않음)을 포함할 수 있다. 가장 빈번히, 지지체는 애노드 층 (110)에 인접하게 한다. 지지체는 가요성 또는 경질 유기 또는 무기물일 수 있다. 지지체 물질의 예는 유리, 세라믹, 금속, 및 플라스틱 필름을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다.
- [0209] 애노드 층 (110)은 캐소드 층 (150)과 비교하여 정공 주입에 보다 효율적인 전극이다. 애노드는 금속, 혼합 금속, 합금, 금속 산화물 또는 혼합 산화물을 함유하는 물질을 포함할 수 있다. 적합한 물질은 2족 원소 (즉, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), 11족 원소, 4, 5, 및 6족 원소, 및 8 내지 10족 전이 원소의 혼합 산화물을 포함한다. 애노드 층 (110)이 광 투과성이어야 하는 경우, 12, 13 및 14족 원소의 혼합 산화물, 예컨대 인듐-주석-산화물을 사용할 수 있다. 본원에서 사용되는 "혼합 산화물"이라는 문구는 2족 원소 또는 12, 13, 또는 14족 원소로부터 선택된 2개 이상의 상이한 양이온을 가지는 산화물을 나타낸다. 애노드 층 (110)을 위한 물질의 일부 비제한적 특정 예는 인듐-주석-산화물 ("ITO"), 인듐-아연-산화물, 알루미늄-주석-산화물, 금, 은, 구리, 및 니켈을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 애노드는 또한 문헌 ["Flexible light-emitting diodes made from

soluble conducting polymer," Nature vol. 357, pp 477-479 (11 June 1992)]에 기술된 예시적인 물질을 비롯하여, 유기 물질, 특히 폴리아닐린과 같은 전도성 중합체를 포함할 수 있다. 발생하는 빛이 관측되도록 애노드 및 캐소드 중 하나 이상은 적어도 부분적으로 투명하여야 한다.

[0210] 애노드 층 (110)은 화학적 또는 물리적 증착 방법 또는 스핀-캐스팅 방법에 의해 형성할 수 있다. 화학적 증착은 플라즈마-강화 화학 증착 ("PECVD") 또는 금속 유기 화학 증착 ("MOCVD")으로서 수행할 수 있다. 물리적 증착은 전자 빔 증발 및 저항 증발, 및 또한 이온 빔 스퍼터링을 비롯한 스퍼터링의 모든 형태를 포함할 수 있다. 물리적 증착의 특정 형태는 rf 마그네트론 스퍼터링 및 유도 결합 플라즈마 물리적 증착 ("IMP-PVD")을 포함한다. 이들 침착 기술은 반도체 제작 업계내에 널리 공지되어 있다.

[0211] 일 실시양태에서, 애노드 층 (110)은 리소그래피 작업 동안 패턴화된다. 상기 패턴은 목적하는 대로 다양하게 할 수 있다. 상기 층은 예를 들어, 제1 전기 접촉 층 물질을 적용하기 전에 제1 가요성 복합물 배리어 구조 상에 패턴화 마스크 또는 레지스트를 배치하여 패턴으로 형성할 수 있다. 별법으로, 상기 층들은 전체적인 층 (블랭킷 침착물로도 불림)으로 적용할 수 있고, 이어서 예를 들어, 패턴화된 레지스트 층 및 습식 화학 또는 건식 에칭 기술을 사용하여 패턴화할 수 있다. 당업계에 널리 공지된 다른 패턴화 공정을 또한 사용할 수 있다.

[0212] 완충 층 (120)은 보통 당업자에게 널리 공지된 다양한 기술을 사용하여 기판상에 침착한다. 전형적인 침착 기술은 상기 논의한 바와 같이 액체 침착 (연속 및 불연속 기술), 및 열 전사를 포함한다.

[0213] 임의적인 층 (나타내지 않음)이 완충 층 (120)과 전기활성 층 (130) 사이에 존재할 수 있다. 상기 층은 정공 수송 물질을 포함할 수 있다. 상기 임의적인 층을 위한 정공 수송 물질의 예는 예를 들어 와이. 왕(Y. Wang)에 의해 문헌 [Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Vol. 18, p. 837-860, 1996]에 요약되어 있다. 정공 수송 분자 및 중합체 모두를 사용할 수 있다. 보통 사용되는 정공 수송 분자는 4,4',4"-트리스(N,N'-디페닐-아미노)-트리페닐아민 (TDATA); 4,4',4"-트리스(N-3-메틸페닐-N-페닐-아미노)-트리페닐아민 (MTDATA); N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민 (TPD); 1,1-비스[(디-4-톨릴아미노)페닐]시클로헥산 (TAPC); N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-[1,1'-(3,3'-디메틸)비페닐]-4,4'-디아민 (ETPD); 테트라키스-(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌디아민 (PDA); α-페닐-4-N,N'-디페닐아미노스티렌 (TPS); p-(디에틸아미노)벤즈알데히드 디페닐히드라존 (DEH); 트리페닐아민 (TPA); 비스[4-(N,N'-디에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄 (MPMP); 1-페닐-3-[p-(디에틸아미노)스티릴]-5-[p-(디에틸아미노)페닐]피라졸린 (PPR 또는 DEASP); 1,2-트랜스-비스(9H-카르바졸-9-일)시클로부탄 (DCZB); N,N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민 (TTB); N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스-(페닐)벤지딘 (α-NPB); 및 포피린계 화합물, 예컨대 구리 프탈로시아닌을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 보통 사용되는 정공 수송 중합체는 폴리(9,9-디옥틸-플루오렌-co-N-(4-부틸페닐)디페닐아민) 등, 폴리비닐카르바졸, (페닐메틸)폴리실란, 폴리(디옥시티오펜), 폴리아닐린, 및 폴리피롤을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 상기 언급한 것과 같은 정공 수송 분자를 폴리스티렌 및 폴리카르보네이트와 같은 중합체에 도핑하여 정공 수송 중합체를 얻는 것도 또한 가능하다.

[0214] 장치 적용에 따라, 전기활성 층 (130)은 인가된 전압에 의해 활성화되는 (예컨대 발광 다이오드 또는 발광 전기 화학 전기 내의) 발광 층, 방사 에너지에 반응하고 인가된 바이어스 전압에 따라 또는 인가된 바이어스 전압 없이 신호를 발생시키는 (예컨대 광감지기 내의) 물질의 층일 수 있다. 일 실시양태에서, 전기활성 물질은 유기 전계발광 ("EL") 물질이다. 작은 분자 유기 형광 화합물, 형광 및 인광 금속 착물, 공액 중합체, 및 이들의 혼합물을 비롯하지만, 이로 제한되지 않는 임의의 EL 물질을 장치에서 사용할 수 있다. 형광 화합물의 예는 피렌, 페릴렌, 루브렌, 쿠마린, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 금속 착물의 예는 금속 킬레이트 옥시노이드 화합물, 예컨대 트리스(8-히드록시퀴놀레이토)알루미늄 (Alq3); 시클로메탈화 이리듐 및 백금 전계발광 화합물, 예컨대 페트로브(Petrov) 등의 미국 특허 제6,670,645호 및 공개 PCT 출원 WO 03/063555호 및 WO 2004/016710호에 개시된 이리듐과 페닐피리딘, 페닐퀴놀린, 또는 페닐피리미딘 리간드와의 착물, 및 예를 들어, 공개 PCT 출원 WO 03/008424호, WO 03/091688호, 및 WO 03/040257호에 기재된 유기금속 착물, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 전하 운송 호스트 물질 및 금속 착물을 포함하는 전계발광 방출 층은 톰슨(Thompson) 등에 의해 미국 특허 제6,303,238호, 및 버로우즈(Burrows) 및 톰슨에 의해 공개 PCT 출원 WO 00/70655호 및 WO 01/41512호에 기재되어 있다. 공액 중합체의 예는 폴리(페닐렌비닐렌), 폴리플루오렌, 폴리(스피로비플루오렌), 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌), 이들의 공중합체, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다.

[0215] 임의적인 층 (140)은 전자 주입/수송 모두가 용이하도록 기능할 수 있고, 또한 층 접촉면에서의 켄칭 반응을 방

지하도록 제한 층으로서도 작용할 수 있다. 보다 구체적으로, 층 (140)은 전자 이동성을 증진하고 층 (130) 및 (150)이 직접 접촉하고 있을 경우 발생할 수 있는 켄칭 반응의 가능성을 감소시킬 수 있다. 임의적인 층 (140)을 위한 물질의 예는 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이토)(파라-페닐-페놀레이토)알루미늄(III) (BAIQ), 테트라(8-히드록시퀴놀레이토)지르코늄 (ZrQ), 및 트리스(8-히드록시퀴놀레이토)알루미늄 (Alq3)과 같은 금속 킬레이트 옥시노이드 화합물; 2-(4-비페닐릴)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸 (PBD), 3-(4-비페닐릴)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸 (TAZ), 및 1,3,5-트리(페닐-2-벤즈이미다졸)벤젠 (TPBI)과 같은 아졸 화합물; 2,3-비스(4-플루오로페닐)퀴녹살린과 같은 퀴녹살린 유도체; 9,10-디페닐페난트롤린 (DPA) 및 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (DDPA)과 같은 페난트롤린 유도체; 및 이들의 임의의 1종 이상의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 별법으로, 임의적인 층 (140)은 무기물일 수 있고 BaO, LiF, Li₂O 등을 포함할 수 있다.

[0216] 캐소드 층 (150)은 전자 또는 음성 전하 캐리어의 주입에 특히 효율적인 전극이다. 캐소드 층 (150)은 제1 전기 접촉 층 (상기 경우, 애노드 층 (110))보다 낮은 일 함수를 가지는 임의의 금속 또는 비금속일 수 있다. 본원에서 사용되는 "보다 낮은 일 함수"라는 용어는 약 4.4 eV 이하의 일 함수를 가지는 물질을 의미하고자 하는 것이다. 본원에서 사용되는 "보다 높은 일 함수"는 대략 4.4 eV 이상의 일 함수를 가지는 물질을 의미하고자 하는 것이다.

[0217] 캐소드 층을 위한 물질은 1족의 알칼리 금속 (예를 들어, Li, Na, K, Rb, Cs), 2족 금속 (예를 들어, Mg, Ca, Ba 등), 12족 금속, 란탄족 (예를 들어, Ce, Sm, Eu 등), 및 악티늄족 (예를 들어, Th, U 등)으로부터 선택할 수 있다. 알루미늄, 인듐, 이트륨, 및 이들의 조합과 같은 물질을 또한 사용할 수 있다. 캐소드 층 (150)을 위한 물질의 특정 비제한적 예는 바륨, 리튬, 세륨, 세슘, 유로퓸, 루비듐, 이트륨, 마그네슘, 사마륨, 및 이들의 합금 및 조합을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다.

[0218] 캐소드 층 (150)은 보통 화학적 또는 물리적 증착 방법에 의해 형성된다. 일부 실시양태에서, 캐소드 층은 애노드 층 (110)에 관하여 상기 논의한 바와 같이 패터닝될 것이다.

[0219] 장치 내 다른 층은 이러한 층에 의해 수행되는 기능을 고려시 이러한 층에서 유용하다고 공지된 임의의 물질로 제조할 수 있다.

[0220] 일부 실시양태에서, 캡슐화 층 (나타내지 않음)은 접촉 층 (150) 위에 침착되어 물 및 산소와 같은 목적하지 않는 성분의 장치 (100)으로의 유입을 방지한다. 이러한 성분은 유기 층 (130)에 해로운 영향을 미칠 수 있다. 일 실시양태에서, 캡슐화 층은 배리어 층 또는 필름이다. 일 실시양태에서, 캡슐화 층은 유리판(glass lid)이다.

[0221] 도시하지 않았지만, 장치 (100)은 추가 층을 포함할 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 당업계에 공지되거나 공지되지 않은 다른 층을 사용할 수 있다. 또한, 상술한 층 중 어느 것은 둘 이상의 하위-층(sub-layer)을 포함할 수 있거나 층상 구조를 형성할 수 있다. 별법으로, 애노드 층 (110), 완충 층 (120), 전자 수송 층 (140), 캐소드 층 (150), 및 다른 층의 일부 또는 전부를 처리, 특히 표면 처리하여 전하 캐리어 운송 효율 또는 장치의 다른 물리적 특성을 증가시킬 수 있다. 각 성분 층을 위한 물질의 선택은 바람직하게는 장치 작동 수명을 고려하고 제작 시간 및 복잡성 인자 및 당업자에 의해 인지되는 다른 것을 고려하여 장치 효율이 높은 장치를 제공하는 목적에 견주어 결정한다. 최적 성분, 성분 배치, 및 조성물의 본질을 결정하는 것은 당업자에게 일상적일 것이라는 것을 인지할 것이다.

[0222] 다양한 실시양태에서, 상이한 층의 두께는 하기 범위이다. 애노드 (110), 500 내지 5000 Å, 일 실시양태에서 1000 내지 2000 Å; 완충 층 (120), 50 내지 2000 Å, 일 실시양태에서 200 내지 1000 Å; 임의적인 정공 수송 층, 50 내지 2000 Å, 일 실시양태에서 100 내지 1000 Å; 광활성 층 (130), 10 내지 2000 Å, 일 실시양태에서 100 내지 1000 Å; 임의적인 전자 수송 층 (140), 50 내지 2000 Å, 일 실시양태에서 100 내지 1000 Å; 캐소드 (150), 200 내지 10000 Å, 일 실시양태에서 300 내지 5000 Å. 장치 내 전자-정공 재조합 지역의 위치, 및 그에 따른 장치의 방출 스펙트럼은 각 층의 상대적인 두께에 의해 영향을 받을 수 있다. 따라서 전자 수송 층의 두께는 전자-정공 재조합 지역이 발광 층 내에 있도록 선택해야 한다. 층 두께의 목적하는 비율은 사용되는 물질의 정확한 특성에 의존할 것이다.

[0223] 작동시, 적절한 전력 전원 (도시하지 않음)으로부터의 전압을 장치 (100)에 인가한다. 따라서 전류는 장치 (100)의 층을 가로질러 통과한다. 전자가 유기 중합체 층에 들어가서, 광자를 방출시킨다. 활성 매트릭스 OLED 디스플레이라고 불리는 일부 OLED에서, 광활성 유기 필름의 개별 침착물은 독립적으로 전류의 통과에 의해

여기하여, 광 방출의 개별 픽셀을 야기할 수 있다. 수동 매트릭스 OLED 디스플레이라고 불리는 일부 OLED에서, 광활성 유기 필름의 침착물은 전기 접촉 층의 행렬에 의해 여겨될 수 있다.

[0224] 본원에서 사용되는 "함유한다", "함유하는", "포함한다", "포함하는", "가진다", "가지는"이라는 용어 또는 이들의 임의의 다른 변형은 비배타적인 포함을 망라하고자 하는 것이다. 예를 들어, 요소의 목록을 포함하는 공정, 방법, 물질, 또는 기구는 필수적으로 이들 목록의 요소만으로 제한되지 않고, 또한 목록에 명백히 나열되지 않은 다른 요소 또는 이러한 공정, 방법, 물질, 또는 기구 고유의 요소를 포함할 수 있다. 또한 반대로 명백히 지정되어 있지 않다면, "또는"은 총괄적인 또는을 나타내며 배타적인 또는을 나타내는 것이 아니다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 하기 중 어느 하나에 의해 만족된다. A는 참이고 (또는 존재하고) B는 거짓이고 (또는 존재하지 않고), A는 거짓이고 (또는 존재하지 않고) B는 참이고 (또는 존재하고), A 및 B 모두가 참이다 (또는 존재한다).

[0225] 또한, 본 발명의 요소들 및 성분들을 기재하기 위해 단수 표현이 사용된다. 이는 단지 편의를 위한 것이고 본 발명의 일반적인 의미를 부여한다. 달리 의미하는 것이 명백하지 않다면, 상기 기술은 하나 또는 하나 이상을 포함하는 것으로 해석되어야 하며 복수도 포함한다.

[0226] 층, 물질, 부재, 또는 구조를 언급할 때 "정공 수송"이라는 용어는 이러한 층, 물질, 부재, 또는 구조가 상대적으로 효율적이고 전하의 손실이 적게 이러한 층, 물질, 부재, 또는 구조의 두꺼운 부분을 통해 양성 전하의 이동을 용이하게 함을 의미하고자 하는 것이다.

[0227] 층, 물질, 부재, 또는 구조를 언급할 때 "전자 수송"이라는 용어는 이러한 층, 물질, 부재, 또는 구조를 통한 또 다른 층, 물질, 부재, 또는 구조로의 음성 전하의 이동을 증진하거나 용이하게 하는 이러한 층, 물질, 부재, 또는 구조를 의미한다.

[0228] "유기 전자 장치"라는 용어는 하나 이상의 반도체 층 또는 물질을 포함하는 장치를 의미하고자 하는 것이다. 유기 전자 장치는 (1) 전기적 에너지를 방사선으로 전환하는 장치 (예를 들어, 발광 다이오드, 발광 다이오드 디스플레이, 다이오드 레이저, 또는 광 패널), (2) 전자 공정을 통해 신호를 감지하는 장치 (예를 들어, 광감지기, 광전도성 전지, 광저항기, 광스위치, 광트랜지스터, 광튜브, 적외선("IR") 감지기, 또는 바이오센서), (3) 방사선을 전기적 에너지로 전환하는 장치 (예를 들어, 광전지 장치 또는 태양 전지), 및 (4) 하나 이상의 유기 반도체 층을 포함하는 1종 이상의 전자 성분을 포함하는 장치 (예를 들어, 트랜지스터 또는 다이오드)를 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다.

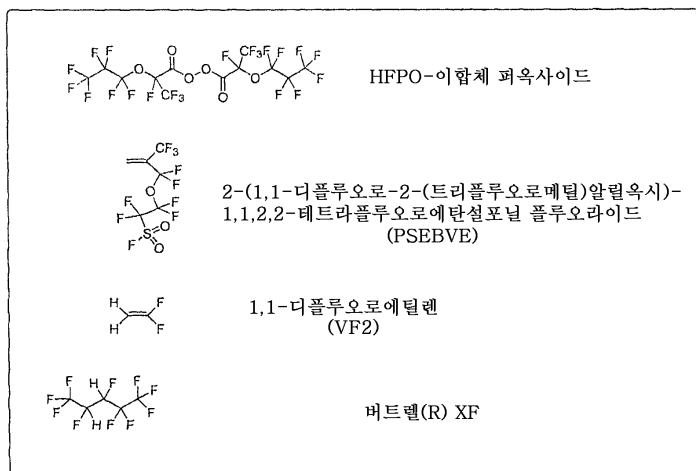
[0229] 달리 규정되어 있지 않다면, 본원에 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속한 업계의 당업자에 의해 보통 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 화학식에서, 문자 Q, R, T, W, Y, 및 Z는 그 안에 규정된 원자 또는 기를 표시하기 위해 사용된다. 모든 다른 문자는 통상적인 원자 기호를 표시하기 위해 사용된다. 원소의 주기율표 내의 열에 상응하는 족 번호는 문헌 [CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition (2000)]에 나타내어진 "신 표기법(New Notation)" 협정을 사용한다.

[0230] 적합한 방법 및 물질을 하기 기재하지만, 본원에 기재된 것과 유사하거나 동등한 방법 및 물질을 본 발명의 실시 또는 시험에서 사용할 수 있다. 본원에 언급된 모든 출판물, 특허 출원, 특허, 및 다른 참고문헌은 그들의 전문이 본원에 참조로 혼입된다. 불일치 시, 정의를 비롯한 본 명세서가 우선할 것이다. 또한, 물질, 방법, 및 예는 단지 예시적이고 제한하고자 함이 아니다.

실시예

[0231] 실시예 1

[0232] 본 실시예는 신규한 전도성 중합체 조성물의 제조에 사용되는 유기 용매 습윤성 설펜산 중합체의 제조를 예시한다. 중합체는 설펜산 형태로 전환된, 1,1-디플루오로에틸렌 ("VF₂")과 2-(1,1-디플루오로-2-(트리플루오로메틸)알릴옥시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설폰닐 플루오라이드 ("PSEBVE")의 공중합체이다. 생성되는 중합체는 "VF₂-PSEBVE"로 언급된다.



[0233]

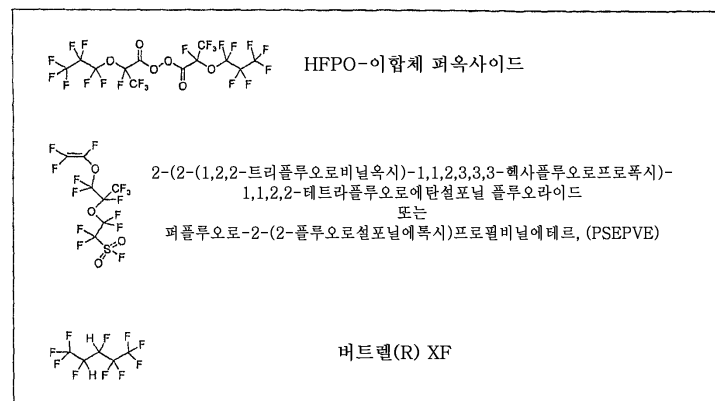
[0234] 400 mL 하스텔로이(Hastelloy) C276 반응 용기를 버트렐(Vertrel)® XF 160 mL, 버트렐® XF 중 HFPO 이합체 퍼옥사이드의 20중량% 용액 4 mL 및 PSEBVE 143 g (0.42 mol)으로 채웠다. 용기를 -35℃로 냉각하고, -3 PSIG로 배기하고, 질소로 퍼징하였다. 배기/퍼징 주기를 2회 더 반복하였다. 이어서 용기에 29 g의 VF₂ (0.45 mol)를 첨가하였다. 용기를 28℃로 가열하여, 압력을 92 PSIG로 증가시켰다. 반응 온도를 28℃에서 18시간 동안 유지하였고, 이 때 압력은 32 PSIG로 하락하였다. 용기를 배출시키고 조 액체 물질을 회수하였다. 버트렐® XF를 진공에서 제거하여 110 g의 목적하는 공중합체를 수득하였다.

[0235] 상기 제조한 설폰일 플루오라이드 공중합체의 설폰산으로의 전환을 하기 방식으로 수행하였다. 20 g의 건조 중합체 및 5.0 g의 리튬 카르보네이트를 100 mL의 건조 메탄올 중에서 12시간 동안 환류하였다. 혼합물을 실온이 되게 하고 여과하여 임의의 잔여 고체를 제거하였다. 메탄올을 진공에서 제거하여 중합체의 리튬 염을 분리하였다. 이어서 중합체의 리튬 염을 물 중에 용해시키고, 물 중 색상이 없을 때까지 물로 충분히 세척한 앰버리스트(Amberlyst) 15, 양성자성 산 교환 수지를 첨가하였다. 상기 혼합물을 교반하고 여과하였다. 여액에 새로운 앰버리스트 15 수지를 첨가하고 다시 여과하였다. 상기 단계를 2회 더 반복하였다. 이어서 최종 여액으로부터 물을 제거한 후 고체를 진공 오븐에서 건조하였다.

[0236] VF₂-PSEBVE 산으로부터 제조한 필름은 유기 용매에 의해 습윤성이었다. 필름 상에서의 페닐헥산의 접촉각은 40° 미만일 것이다.

[0237] 실시예 2

[0238] 본 실시예는 신규한 전도성 중합체 조성물의 제조에 사용되는 유기 용매 습윤성 설폰산 중합체의 제조를 예시한다. 중합체는 설폰산 형태로 전환된, 에틸렌 ("E")과 2-(2-(1,2,2-트리플루오로비닐옥시)-1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로폭시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설폰일 플루오라이드 ("PSEPVE")의 공중합체이다. 생성되는 중합체는 "E-PSEPVE 산"으로 언급된다.



[0239]

[0240] 210 mL 하스텔로이 C276 반응 용기를 PSEPVE (0.13 mol) 60 g 및 버트렐® XF 중 HFPO 이합체 퍼옥사이드의 0.17 M 용액 1 mL로 채웠다. 용기를 -35℃로 냉각하고, -3 PSIG로 배기하고, 질소로 퍼징하였다. 배기/퍼징

주기를 2회 더 반복하였다. 이어서 용기에 20 g의 에틸렌 (0.71 mol) 및 추가 900 PSIG의 질소 기체를 첨가하였다. 용기를 24℃로 가열하여, 압력을 1400 PSIG로 증가시켰다. 반응 온도를 24℃에서 18시간 동안 유지하였고, 이 때 압력은 1350 PSIG로 하락하였다. 용기를 배출시키고 61.4 g의 조 물질을 회수하였다. 10 g의 상기 물질을 85℃ 및 20 milliTorr에서 10시간 동안 건조하여 8.7 g의 건조 중합체를 수득하였다.

[0241] 상기 제조한 설포닐 플루오라이드 공중합체의 설폰산으로의 전환을 하기 방식으로 수행하였다. 19.6 g의 건조 중합체 및 5.6 g의 리튬 카르보네이트의 혼합물을 300 mL의 건조 메탄올 중에서 6시간 동안 환류하였다. 혼합물을 실온이 되게 하고 여과하여 임의의 잔여 고체를 제거하였다. 메탄올을 진공에서 제거하여 15.7 g의 중합체의 리튬 염을 수득하였다. 이어서 중합체의 리튬 염을 물 중에 용해시키고, 물 중 색상이 없을 때까지 물로 충분히 세척한 앰버리스트 15, 양성자성 산 교환 수지를 첨가하였다. 상기 혼합물을 교반하고 여과하였다, 여액에 새로운 앰버리스트 15 수지를 첨가하고 다시 여과하였다. 상기 단계를 2회 더 반복하였다. 이어서 최종 여액으로부터 물을 제거한 후 고체를 진공 오븐에서 건조하였다.

[0242] E-PSEPVE 산으로부터 제조한 필름은 유기 용매에 의해 습윤성이었다. 필름 상에서의 페닐hex산의 접촉각은 40° 미만일 것이다.

[0243] 실시예 3

[0244] 본 실시예는 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체의 존재하에서 전구 단량체의 산화 중합에 의한 전도성 중합체 조성물의 제조를 예시한다. 전구 단량체는 3,4-에틸렌디옥시티오펜이었다. 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체는 실시예 2로부터의 E-PSEPVE 산이었다.

[0245] 실시예 2에서 제조한 2.09% E-PSEPVE 산의 수성 용액 54.09 g 및 탈이온수 55.22 g을 250 mL 에rlenmeyer (Erlenmeyer) 플라스크에 부었다. 혼합물을 자석 교반기로 10분 동안 교반하였다. 0.0886 mL (0.831 mmole)의 베이트론(Baytron)-M (하. 체. 스타르크(H. C. Starck) (미국 매사추세츠주 소재)로부터의 3,4-에틸렌디옥시티오펜에 대한 상품명)을 교반하면서 반응 용액에 첨가하였다. 혼합물을 30분 동안 교반하면서 철(II) 설페이트의 원액을 제조하였다. 0.0086 g의 철(II) 설페이트 히드레이트 (97 %, 시그마-알드리치 코포레이션 (Sigma-Aldrich Corp) (미국 미주리주 세인트 루이스 소재))를 탈이온수로 용해시켜 총 중량이 21.2123 g이 되었다. 이어서 2.61 g의 철(II) 설페이트 용액을 반응 혼합물에 첨가하고 2분 동안 교반하였다. 0.24 g (2.04 mmole)의 나트륨 퍼설페이트 (플루카(Fluka), 시그마-알드리치 코포레이션 (미국 미주리주 세인트 루이스 소재)) 및 7.96 g의 탈이온수로 제조한 나트륨 퍼설페이트 용액을 주사기 펌프로 반응 혼합물에 약 30분 내에 첨가하였다. 약 23℃에서 25.5시간 동안 교반하면서 중합을 진행하였다.

[0246] 반응 혼합물을 2종의 이온 교환 수지로 처리하였다. 2종의 수지 중 1종은 가교된 폴리스티렌의 나트륨 설페이트에 대한 바이엘(Bayer) (미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재)로부터의 상품명인 레와티트(Lewatit)[®] S100이었다. 다른 이온 교환 수지는 가교된 폴리스티렌의 3차/4차 아민의 유리 염기/클로라이드에 대한 바이엘 (미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재)로부터의 상품명인 레와티트[®] MP62 WS였다. 사용 전에, 물 중에 관측되는 색상이 없을 때까지 2종의 수지를 개별적으로 탈이온수로 세척하였다. 이어서 2.42 g의 레와티트[®] S100 및 2.62 g의 레와티트[®] MP62[®] WS를 에rlenmeyer 플라스크에서 반응 혼합물과 5시간 동안 혼합하였다. 이어서 생성된 슬러리를 조악한 프릿-유리 깔때기를 통해 이어서 2장의 와트만(Whatman) #4 여과지를 함유하는 뷰흐너(Buchner) 깔때기를 통해 흡입 예비-여과하였다. 여과는 쉬울 뿐만 아니라, 종결한 후 여과지상에 침적물이 없었다. 수율은 105.63 g이었다. 분산액 중 고체 % (w/w)는 약 1%였다. 어두운 여액의 pH는 4.4로 측정되었다. 그의 건조된 (진공에서 80℃에서 10분 동안 베이킹한) 필름 전도성은 9.0×10^{-7} S/cm였다.

[0247] 상기 제조한 1% (w/w) 분산액을 2%로 농축하고 하기 기재한 바와 같이 접촉각 측정을 위해 박막에 스핀코팅하였다. 측각기(goniometer)를 사용하여 페닐hex산의 3.0 μ L 액적을 분배하였다. 일단 액적을 분배한 후, 스냅 사진을 즉시 찍어, 액적의 보이는 윤곽을 제공하였다. 각 측정은 접촉각의 좌우 값을 계산하였다. 이는 27도로 결정되었다. 상기 접촉각은 낮고, 이는 필름 표면이 p-크실렌 및 톨루엔과 같은 유기 용매로 용이하게 습윤될 수 있다는 것을 나타낸다. 이들 용매는 발광 물질을 용해시키기 위해 보통 사용된다.

[0248] 실시예 4

[0249] 본 실시예는 신규한 전도성 중합체 조성물의 전자 장치 내 완충 층으로서의 용도를 예시한다.

[0250] 실시예 3에서 제조한 2% (w/w) 수성 분산액을 장치 성능에 대해 시험하였다. 분산액을 30 mm x 30 mm ITO/유리

기관상에서 회전(spin)시켰다. 기관의 ITO 두께는 100 내지 150 nm였고 발광을 위한 3개의 5 mm x 5 mm 픽셀 및 1개의 2 mm x 1 mm 픽셀로 이루어졌다. 이어서 완충 층으로서 스핀코팅된 필름을 공기 중에서 90℃에서 30분 동안 베이킹하였다. 베이킹한 완충 층의 두께는 약 100 nm였다. 발광 층의 경우, 녹색 폴리플루오렌-기재 발광 중합체의 1% (w/v) p-크실렌 용액을 완충 층 필름의 상부에 스핀코팅한 후 진공에서 90℃에서 30분 동안 베이킹하였다. 최종 두께는 약 750 Å이었다. 이후 즉시, 4 nm 두께의 바륨 층 및 200 nm의 알루미늄 층을 발광 중합체 필름상에 침착시켜 캐소드로서 제공하였다. 상기 장치는 800 시간 내에 3,600 니트로부터 상기 값의 1/2로 하락하였고, 이는 상기 휘도 수준에서 긴 응력 수명이다.

[0251] 실시예 5

[0252] 본 실시예는 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체의 존재하에서 전구 단량체의 산화 중합에 의한 전도성 중합체 조성물의 제조를 예시한다. 전구 단량체는 3,4-에틸렌디옥시티오펜이었다. 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체는 실시예 1로부터의 VF₂-PSEBVE 산이었다.

[0253] 실시예 1에서 제조한 2.89% VF₂-PSEBVE 산의 수성 용액 42.59 g 및 탈이온수 65.18 g을 250 mL 에rlenmeyer 플라스크에 부었다. 혼합물을 자석 교반기로 10분 동안 교반하였다. 0.101 mL (0.948 mmole)의 베이트론-M (하. 체. 스타르크 (미국 매사추세츠주 소재)로부터의 3,4-에틸렌디옥시티오펜에 대한 상품명)을 교반하면서 반응 용액에 첨가하였다. 혼합물을 30분 동안 교반하였다. 이어서 실시예 3에서 제조한 철(II) 설페이트의 원액 2.99 g을 반응 혼합물에 첨가하고 2분 동안 교반하였다. 0.28 g (2.04 mmole)의 나트륨 퍼설페이트 (플루카, 시그마-알드리지 코포레이션 (미국 미주리주 세인트 루이스 소재)) 및 9.11 g의 탈이온수로 제조한 나트륨 퍼설페이트 용액을 주사기 펌프로 반응 혼합물에 약 30분 내에 적가하였다. 약 23℃에서 23.5시간 동안 교반하면서 중합을 진행하였다.

[0254] 반응 혼합물을 에rlenmeyer 플라스크에서 2.63 g의 레와티트[®] S100 및 2.59 g의 레와티트[®] MP62[®] WS와 혼합하고 5시간 동안 교반하였다. 이어서 생성된 슬러리를 조악한 프릿-유리 깔때기를 통해 이어서 2장의 와트만 #4 여과지를 함유하는 뷰흐너 깔때기를 통해 흡입 예비-여과하였다. 여과는 쉬울 뿐만 아니라, 중결한 후 여과지 상에 침적물이 없었다. 수율은 105.61 g이었다. 분산액 중 고체 % (w/w)는 약 1%였다. 어두운 여액의 pH는 4.3으로 측정되었다. 그의 건조된 (진공에서 80℃에서 10분 동안 베이킹한) 필름 전도성은 5.8×10^{-4} S/cm였다.

[0255] 상기 제조한 1% (w/w) 분산액을 2%로 농축하고 실시예 3에 기재한 바와 같이 접촉각 측정을 위해 박막에 스핀코팅하였다. 이는 18도로 결정되었다. 상기 접촉각은 낮으며, 이는 그의 필름 표면이 p-크실렌 및 톨루엔과 같은 유기 용매에 의해 용이하게 습윤될 수 있다는 것을 나타낸다.

[0256] 실시예 6

[0257] 본 실시예는 신규한 전도성 중합체 조성물의 전자 장치 내 완충 층으로서의 용도를 예시한다. 전도성 중합체 조성물은 실시예 5로부터의 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/VF₂-PSEBVE이었다.

[0258] 실시예 5에서 제조한 2% (w/w) 수성 분산액을 장치 성능에 대해 시험하였다. 분산액을 30 mm x 30 mm ITO/유리 기관상에서 회전시켰다. 기관의 ITO 두께는 100 내지 150 nm였고 발광을 위한 3장의 5 mm x 5 mm 픽셀 및 1장의 2 mm x 2 mm 픽셀로 이루어졌다. 이어서 완충 층으로서 스핀코팅된 필름을 공기 중에서 90℃에서 30분 동안 베이킹하였다. 베이킹한 완충 층의 두께는 750 nm였다. 발광 층의 경우, 녹색 폴리플루오렌-기재 발광 중합체의 1% (w/v) p-크실렌 용액을 완충 층 필름의 상부에 스핀코팅한 후 진공에서 90℃에서 30분 동안 베이킹하였다. 최종 두께는 약 750 Å이었다. 이후 즉시, 4 nm 두께의 바륨 층 및 200 nm의 알루미늄 층을 발광 중합체 필름상에 침착시켜 캐소드로서 제공하였다. 상기 장치는 1200 시간 내에 2,000 니트에서 1000 니트 (반감기)로 하락하였고, 이는 상기 휘도 수준에서 긴 응력 수명이다.

[0259] 비교 실시예 A

[0260] 본 비교 실시예는 높은 접촉각 필름 표면을 가지는 전기 전도성 중합체를 야기하는, 나피온(Nafion)[®]의 존재하에서의 EDT 단량체의 중합을 예시한다. 중합에 사용되는 EW가 1050인 퍼플루오로에틸렌설포산의 25% (w/w) 수성 콜로이드 분산액은 온도가 대략 270℃라는 것을 제외하곤 미국 특허 제6,150,426호, 실시예 1, 2부의 절차와 유사한 절차를 사용하여 제조하였다. 분산액을 물로 희석하여 중합을 위한 12.0% (w/w) 분산액을 형성하였다.

[0261] 나피온[®]은 유기 용매에 의해 습윤성이 아닌 필름을 형성한다. 나피온[®]의 작은 액적을 현미경 슬라이드 상에

캐스팅하였다. 필름을 진공 오븐에서 약 90℃에서 건조하였다. p-크실렌의 작은 액적을 건조 필름 상에 두었다. 상기 액체는 표면에서 용이하게 구르는 유사-공 액적을 형성하였다. 나피온®의 필름 상에서의 페닐hex산의 접촉각은 40° 초과일 것이다.

[0262] 2000 mL 반응 케틀에 12% 고체 함량의 수성 나피온® 분산액 722 g (82.52 mmol SO₃H 기), 물 1525 g, 철(III) 설페이트 [Fe₂(SO₄)₃] 0.121 g (0.24 mmol), 및 약 37% HCl 1161 μL (14.15 mmol)를 넣었다. 반응 혼합물을 이중 단계 추진기 유형 블레이드가 장착된 오버헤드 교반기를 사용하여 200 RPM으로 교반하였다. 40 mL의 물 중 7.02 g (29.47 mmol)의 나트륨 퍼설페이트 (Na₂S₂O₈), 및 2.51 mL (23.58 mmol)의 에틸렌디옥시티오펜 (EDT)의 첨가 전에, 지속적으로 200 RPM으로 교반하면서 Na₂S₂O₈/물의 경우 2.86 mL/h 및 EDT의 경우 207 μL/h의 첨가 속도를 사용하여 개별 주사기로부터 개시하였다. EDT의 첨가는 반응 혼합물에 직접 이르는 테프론 (Teflon)® 관에 연결된 주사기에 단량체를 배치하여 달성하였다. Na₂S₂O₈/수용액과 접촉하는 테프론® 관의 말단은 주입물이 관의 말단으로부터 낙하하는 개개의 액적을 포함하도록 반응 혼합물 위에 배치하였다. 각각 170 g의 레와티트 MP62WS 및 레와티트 모노플러스(Monoplus) S100 이온 교환 수지, 및 225 g의 n-프로판올을 반응 혼합물에 첨가하고 130 RPM으로 추가 7시간 동안 교반하여 단량체의 첨가를 마무리하고 7시간 후 반응을 중단하였다. 와트만 54호 여과지를 사용하여 이온 교환 수지를 분산액으로부터 마지막으로 여과하였다. 분산액의 pH는 3.25였다. 필름은 분산액을 스핀코팅하고 공기 중에서 130℃에서 10분 동안 베이킹하여 형성하였다. 이들 필름의 전도성은 실온에서 5.6×10^{-4} S/cm였다.

[0263] 스핀코팅된 필름도 또한 실시예 3에 기재한 바와 같이 접촉각을 측정하였다. 이는 58.2도로 결정되었다. 상기 접촉각은 다소 높고, 실시예 3 및 5의 접촉각보다는 훨씬 더 높다. 상기 높은 접촉각 표면은 p-크실렌 및 톨루엔과 같은 유기 용매로 습윤하기 어렵다. 이들 용매는 발광 물질을 용해시키기 위해 보통 사용된다.

[0264] 실시예 7

[0265] 본 실시예는 유기 용매 습윤성 플루오르화 설폰산 중합체의 존재하에서의 아닐린의 산화 중합에 의한 접촉각이 낮은 전도성 중합체 조성물의 제조를 예시한다. 전구 단량체는 아닐린이었다. 유기 용매 습윤성 플루오르화 설폰산 중합체는 실시예 1로부터의 VF₂-PSEBVE 산이었다.

[0266] 78.61 g의 탈이온화수 및 45.38 g의 99.7% n-프로판올을 실온에서 1,000 mL 반응 용기로 직접 계량하여 넣었다. 이어서, 0.0952 mL (1.2 mmol)의 37 중량% HCl 및 0.6333 mL (7.0 mmol)의 (중류한) 아닐린을 피펫을 통해 반응기에 첨가하였다. 혼합물을 100 RPM으로 설정된 U-형 교반 막대로 오버헤드 교반하였다. 5분 후, 실시예 1에서 제조한 중합체의 4.39% 수용액 53.60 g (5.80 mmol)을 유리 깔때기를 통해 천천히 첨가하였다. 혼합물을 200 rpm으로 추가 10분 동안 균일화하였다. 20 g의 DI 수 중에 용해된 1.65 g (7.2 mmol)의 암모늄 퍼설페이트 (99.99%)를 주사기 주입 펌프를 통해 6시간 내에 반응물에 적가하였다. 8분 후 용액은 밝은 청록색이 되었다. 용액은 어두운 푸른색으로 진행된 후 매우 어두운 녹색이 되었다. APS 첨가 후, 혼합물을 60분 동안 교반하고 (32% n-프로판올/DI 수 혼합물로 수회 행구고 질소하에서 건조한) 4.68 g의 앰버리스트-15 (롬 앤 하스 코포레이션(Rohm and Haas Co.) (미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재)) 양이온 교환 수지를 첨가하고 200 RPM에서 밤새 교반을 착수하였다. 다음날 아침, 혼합물을 강철 메쉬를 통해 여과하였다. 앰버리스트 15 처리한 분산액의 pH는 1.2였다. 분산액의 일부를 (32% n-프로판올/DI 수 혼합물로 수회 행구고 질소하에서 건조한) 앰버제트(Amberjet) 4400 (OH) (롬 앤 하스 코포레이션 (미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재)) 음이온 교환 수지와 함께 pH가 1.2에서 5.7로 변화될 때까지 교반하였다. 상기 수지를 다시 여과하였고 여액은 안정한 분산액이었다.

[0267] 분산액을 1,000 RPM에서 80초 동안 유리에 회전시켜, 공기 중에서 130℃에서 5분 동안 1회 베이킹하고 글러브 박스 내에서 200℃에서 10분 동안 추가로 베이킹한, 두께가 831 Å인 필름을 생성하였다. 전도성은 4.0×10^{-4} S/cm로 측정되었다. 분산액을 또한 접촉각의 측정을 위해 박막에 스핀코팅하였다. 측정은 실시예 3에 기재되어 있고 필름 표면은 접촉각이 20도인 것으로 측정되었다. 상기 접촉각은 매우 낮고, 이는 그의 필름 표면이 p-크실렌 및 톨루엔과 같은 유기 용매에 의해 습윤되기 용이하다는 것을 나타낸다. 상기 용매는 발광 물질을 용해시키기 위한 보통의 용매이다.

[0268] 실시예 8

- [0269] 본 실시예는 신규한 전도성 중합체 조성물의 전자 장치 내 완충 층으로서의 용도를 예시한다. 전도성 중합체 조성물은 실시예 7로부터의 폴리아닐린/VF₂-PSEBVE이었다.
- [0270] 이어서 폴리아닐린/폴리(VF₂/PSEBVE 산)을 장치 성능에 대해 시험하였다. 폴리아닐린 분산액을 6" x 6" 유리판 상에서 회전시켰다. 상기 판의 ITO 두께는 100 내지 150 nm였고 16개의 후광 기관으로 이루어졌다. 각 기관은 발광을 위한 3개의 5 mm x 5 mm 픽셀 및 1개의 2 mm x 1 mm 픽셀로 이루어졌다. 이어서 완충 층으로서 스핀코팅된 필름을 공기 중에서 가열판 상에서 130℃에서 5분 동안 베이킹하였다. 베이킹한 완충 층의 두께는 80 nm였다. 발광 층의 경우, 녹색 발광 플루오렌 중합체의 1% (w/v) 톨루엔 용액을 완충 층 필름의 상부에 스핀코팅한 후 비활성 분위기 글러브 박스 내에서 가열판상에서 130℃에서 10분 동안 베이킹하였다. 녹색 발광 층의 두께는 75 nm였다. 이후 즉시, 3 nm 두께의 바륨 층 및 350 내지 400 nm의 알루미늄 층을 녹색 발광 필름상에 침착시켜 캐소드로서 제공하였다. 상기 장치는 1,000 cd/m²(니트)에서 14.3 cd/Amp의 효율 및 5,000 니트에서 600 내지 650 시간의 작동 수명을 가졌다.
- [0271] 비교 실시예 B
- [0272] 본 비교 실시예는 듀폰 컴파니(Dupont Company) (미국 델라웨어주 월밍톤 소재)로부터의 상업적인 나피온®인 DE1020의 존재하에서의 아닐린 단량체의 중합을 예시한다. 나피온®은 또한 높은 접촉각 표면을 가지는 필름을 형성한다.
- [0273] 455.83 g의 DI 수 및 440.86 g의 99.7% n-프로판올을 실온에서 2 L 유리 반응기 용기에 직접 계량하여 넣었다. 이어서, 0.942 mL (11.49 mmol)의 37 중량% HCl 및 6.29 mL (68.96 mmol)의 (증류한) 아닐린을 피펫을 통해 반응기에 첨가하였다. 혼합물을 350 RPM으로 설정된 U-형 교반 막대로 오버헤드 교반하였다. 7분 후, 0.3 μm 프로파일 여과기를 통과한 479.37 g (57.46 mmol)의 수분산성 나피온® (DE-1020, 11.4% 고체, 951.0 EW)을 유리 깔때기를 통해 천천히 첨가하였다. 혼합물을 추가 17분 동안 균일화하였다. 100 g의 DI 수 중에 용해된 16.39 g (71.83 mmol)의 암모늄 퍼설파이트 (99.99%+)를 주사기 주입 펌프를 통해 8.34 mL/hr으로 반응물에 첨가하였다. 5분 후 용액은 맑은 청록색이 되었다. 용액은 어두운 푸른색으로 진행된 후 매우 어두운 녹색이 되었다. APS 첨가 완료 후, 혼합물을 추가 1시간 동안 교반한 후, (32% n-프로판올/DI 수 혼합물로 수회 행구고 질소하에서 건조한) 35 g의 앰버리스트-15 (롬 앤 하스 코포레이션 (미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재)) 양이온 교환 수지를 첨가하고 150 RPM에서 밤새 교반을 착수하였다. 다음날 아침, 혼합물을 강철 메쉬를 통해 여과하고 ((DI 수 중) 32% n-프로판올로 수 회 행구고 질소하에서 건조한) 앰버제트 4400 (OH) (롬 앤 하스 코포레이션 (미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재)) 음이온 교환 수지와 함께 pH가 1.35에서 5.8로 변화될 때까지 교반하였다. 상기 수지를 다시 여과하였고 여액은 안정한 분산액이었다. 분산액의 고체 %는 약 4% (w/w)였다.
- [0274] 분산액을 또한 접촉각의 측정을 위해 박막에 스핀코팅하였다. 측정은 실시예 3에 기재되어 있다. 이는 57도로 결정되었다. 상기 접촉각은 매우 높고, 이는 그의 필름 표면이 p-크실렌 및 톨루엔과 같은 유기 용매에 의해 습윤되기 어렵다는 것을 나타낸다.
- [0275] 실시예 9
- [0276] 본 실시예는 실시예 10에 예시된 신규한 전도성 중합체 조성물의 제조에서 사용되는 유기 용매 습윤성 설폰산 중합체의 제조를 예시한다. 중합체는 테트라플루오로에틸렌 (TFE)과 3,3,4-트리플루오로-4-(퍼플루오로설폰에톡시)-트리시클로[4.2.1.0^{2,5}]-논-7-엔 (NBD-PSEVE)의 공중합체이며, 이는 후속적으로 설폰산 형태로 전환된다. 생성되는 중합체는 "TFE/NBD-PSEVE"로 약칭된다.
- [0277] a) 3,3,4-트리플루오로-4-(퍼플루오로설폰에톡시)-트리시클로[4.2.1.0^{2,5}]-논-7-엔 (NBD-PSEVE)의 합성:
- [0278] 1000 mL 하스텔로이 C276 반응 용기를 2,5-노르보르나디엔 (98%, 알드리치, 100 g) 및 히드로퀴논 (0.5 g)의 혼합물로 채웠다. 용기를 -6℃로 냉각하고, -20 PSIG로 배기하고, 질소로 퍼징하였다. 압력을 다시 -20 PSIG로 감소시키고 2-(1,2,2-트리플루오로비닐옥시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설폰일 플루오라이드 (305 g)를 첨가하였다. 용기를 교반하고 190℃로 가열하였고, 이때 내부 압력은 126 PSIG였다. 반응 온도를 190℃에서 6시간 동안 유지하였다. 압력은 47 PSIG로 하락하였고, 이 시점에서 용기를 배출하고 25℃로 냉각하였다.
- [0279] 조 단량체를 스피닝-밴드 컬럼 (40 Torr, 2100 RPM에서 BP = 110 내지 120℃)을 사용하여 증류하여 이성질체의 혼합물로 이루어진 361 g의 무색 액체를 수득하였다. 화학적 구조는 GCMS 및 ¹⁹F 및 ¹H NMR 모두로 확인하였다.

MS: m/e 372 (M^+), 353 (기준, M^+-F), 289 (M^+-SO_2F), 173 ($C_6H_8F_3^+$).

[0280] b) TFE 및 NBD-PSEVE 설폰닐 플루오라이드 공중합체의 합성:

[0281] 400 mL 압력 용기를 질소로 청소하고 74.4 g (0.20 mol)의 NBD-PSEVE, 50 mL의 솔칸(Solkane) 365 mfc (1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄) 및 0.80 g의 퍼카독스(Perkadox)[®] 16N으로 채웠다. 용기를 닫고, 드라이 아이스 중에서 냉각하고, 배기하고, 30 g (0.30 mol)의 TFE로 채웠다. 용기 내용물을 50℃로 가열하고 18시간 동안 교반하였고, 그 동안 내부 압력이 194 psi에서 164 psi로 감소하였다. 용기를 실온으로 냉각하고 대기로 배출하였다. 용기 내용물을 과량의 헥산에 천천히 첨가하였다. 고체를 여과하고, 헥산으로 세척하고 진공 오븐에서 약 80℃에서 건조하였다. 32.3 g의 백색 공중합체가 단리되었다. 그의 불소 NMR 스펙트럼은 +44.7 (1F, SO_2F), -74 내지 -87 (2F, OCF_2), -95 내지 -125 (CF_2 , NBD-PSEVE로부터의 4F 및 TFE로부터의 4F), -132.1 (1F, CF)에서 피크를 나타내었다. NMR의 적분으로부터, 중합체 조성물은 48% TFE 및 52% NBD-PSEVE로 계산되었다. GPC 분석: M_n = 9500, M_w = 17300, M_w/M_n = 1.82. DSC: Tg 207℃. 분석 실측치: C, 33.83; H, 1.84; F, 45.57.

[0282] b) 산 공중합체로의 전환을 위한 TFE/NBD-PSEVE 설폰닐 플루오라이드 공중합체의 가수분해:

[0283] 22.53 g (48.5 mmole $-SO_2F$)의 TFE/NBD-PSEVE를 1000 mL 증류 플라스크에 두었다. 상기 플라스크에 자석 교반기, 응축기 및 질소 주입 연결관을 장착하였다. 상기 플라스크에, 350 mL의 메탄올/물 혼합물 (1:1 v/v) 및 19.24 g (200 mmole)의 암모늄 카르보네이트를 첨가하였다. 이어서 플라스크를 75℃로 가열된 오일조 중에 24 시간 동안 침지시켰다. ¹⁹F-NMR은 약 840의 부채를 나타내었고, 이는 설폰닐 플루오라이드가 감지 범위 미만으로 가수분해되었다는 것을 나타낸다.

[0284] 가수분해된 혼합물의 전체 내용물 (약 376 g)을 산으로 전환하기 위해 추가로 처리하였다. 30 g의 양성자성 교환 수지를 혼합물에 첨가하고 1시간 동안 교반하게 두었다. 수지를 여과하고 새로운 30 g의 산성 수지를 첨가하고 15시간 동안 교반하게 두고 다시 여과하였다. 여액을 새로운 20 g의 산성 수지로 30분 동안 처리하고 다시 여액을 새로운 30 g의 산성 수지로 30분 동안 처리하였다. 이어서 최종 여액을 60℃로 가열된 오일조 중에 침지시킨 둥근 바닥 플라스크에 배치하였다. 증발을 통해 2/3의 내용물이 제거되자마자, 내용물이 건조될 때까지 오일조 가열을 켜었다. 황색을 띄는 건조된 고체의 무게는 18.5 g이었다.

[0285] 몇 조각의 고체를 산성이 된 물 중에 용해시켰다. 용액 몇 방울을 현미경 슬라이드 상에 캐스팅하였다. 이는 매끄러운 연속 필름을 형성하였다. 상기 필름 표면은 발광 물질을 위한 보통의 용매 중 하나인 p-크실렌으로 용이하게 습윤될 수 있었다.

[0286] 실시예 10

[0287] 본 실시예는 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체의 존재하에서의 전구 단량체의 산화 중합에 의한 전도성 중합체 조성물의 제조를 예시한다. 전구 단량체는 3,4-에틸렌디옥시티오펜이었다. 유기 용매 습윤성 플루오르화 산 중합체는 실시예 9로부터의 TFE/NBD-PSEVE 산이었다.

[0288] 132g의 탈이온화수를 실시예 9에서 제조된 1.302 g의 TFE/NBD-PSEVE (2.814 mmole 폴리산 단량체) 산 고체가 있는 500 mL 에rlenmeyer 플라스크에 부었다. 중합체 고체는 물을 첨가하자마자 매우 빠르게 용해되었다. 상기 용액에, 0.0208 g의 37% (w/w) HCl 용액을 첨가하였다. 먼저 0.0798 g의 철(II) 설페이트 히드레이트 (97%, 시그마-알드리치 코포레이션 (미국 미주리주 세인트 루이스 소재))를 총 중량이 12.4098 g이 되는 탈이온수로 용해시켜 철(II) 설페이트의 원액을 제조하였다. 1.9806 g (0.0246 mmole)의 철(II) 설페이트 용액을 산 용액에 첨가하였다. 0.30 g의 나트륨 퍼설페이트 (플루카, 시그마-알드리치 코포레이션 (미국 미주리주 세인트 루이스 소재))를 총 중량이 2.3079 g이 되는 탈이온수로 용해시켜 나트륨 퍼설페이트의 원액을 제조하였다. 2.2953 g (1.253 mmole)의 나트륨 퍼설페이트 용액을 산 용액 플라스크에 첨가하였다. 이어서 혼합물을 반응 용기에서 30분 동안 교반하였다. 0.1417 g (0.997 mmole)의 베이트론-M (하. 체. 스타르크 (미국 매사추세츠주 소재))로부터의 3,4-에틸렌디옥시티오펜에 대한 상품명)을 교반하면서 반응 혼합물에 첨가하였다. 약 23℃에서 교반하면서 중합을 진행하였다. 중합 액체는 20분 이내에 푸른색이 된 후 1시간 내에 어두운 푸른색이 되었다. 이를 플라스틱 병으로 15시간 내에 이동시켰다. 6 g의 앰버리스트 15 산 교환 수지 및 6 g의 레와티트 MP62 WS 염기 수지를 병에 첨가하여 중합을 켜고 불순물을 제거하였다. 25시간 후, 수지를 여과하였다. 액체는 양으로 하전된 골격이 NBD/TFE-PSEVE 중합체 음이온에 의해 전하 상쇄되는, 약 1.1%의 전기 전도성 폴리(3,4-에틸

렌디옥시티오펜)을 함유하였다. 상기 전도성 중합체의 수성 분산액은 매끄러운 연속 필름을 형성하였다. 공기 중에서 130℃에서 5분 동안 베이킹한 건조 필름의 전도성은 7.7×10^{-5} S/cm으로 측정되었다. 상기 필름 표면은 p-크실렌 또는 톨루엔으로 용이하게 습윤될 수 있었다.

[0289] 실시예 11

[0290] 본 실시예는 표면의 습윤성이 양호한 필름을 생성하는, 폴리(퍼플루오로부탄설폰이미드)의 제조를 예시한다.

[0291] 질소-퍼징된 클러브 박스에서, 교반 막대, 환류 응축기, 및 셉텀이 장착된 건조된 50 mL 둥근 바닥 플라스크를 퍼플루오로부탄-1,4-디설폰일 디플루오라이드 (3.662 g, 10 mmol), 무수 아세트니트릴 (15 mL), 퍼플루오로부탄-1,4-디설폰아미드 (3.602 g, 10 mmol), 및 무수 트리에틸아민 (5.6 mL, 40 mmol)으로 채웠다. 상기 용액을 밤새 질소하에서 환류 가열하였다. 용액을 500 mL RBF로 이동시키고 나트륨 히드록사이드 (1.65 g, 41 mmol), 칼슘 클로라이드 (1.11 g, 10 mmol), 및 200 mL의 탈이온화수로 처리하였다. 용액을 감압하에서 회전 증발기에서 증발시키고 잔여물을 진공하에서 건조하였다. ^1H NMR (DMSO)은 트리에틸아민의 부재를 나타내었다. 잔여물을 200 mL의 탈이온화수 중에 용해시키고, 탈색 탄소로 처리하고, 환류 가열하였다. 냉각된 혼합물을 여과 보조제로 처리하고 질소 압력을 가하여 유리 마이크로섬유 예비-여과기가 장착된 스테인리스 강철 여과 깔때기 및 5.0 μm PTFE 막 여과기를 사용하여 여과하였다. 여과기를 추가 탈이온화수로 세척하여 용액을 400 mL로 희석하였다. 투명한 용액을, 메탄올로 이어서 물로 세척하고 250 mL의 1 N 염산으로 이어서 탈이온화수로 용리하여 상태 조절한 다우엑스(Dowex)® 50WX8-100 이온 교환 수지 (강산성, 8% 가교, 50 내지 100 메쉬) 200 g을 함유하는 이온 교환 컬럼을 통해 천천히 용리하였다. 추가 탈이온화수로 컬럼을 용리하여 산성 수성 분획물을 수집하고, 감압하에서 회전 증발기로 증발시키고, 잔여물을 진공하에서 건조하여 87.9% 수율인 6.03 g을 수득하였다. ^{19}F NMR (CD_3CN): -120.95 (m, $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$), -113.78 (m, 2 $-\text{CF}_2-\text{SO}_2-$). 각각 -114.33 및 -115.45 피크에서의 설폰아미드 ($-\text{CF}_2-\text{SO}_2-\text{NH}_2$) 및 설폰산 ($-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$) 말단 기 피크에 대한 적분은 27의 중합도를 나타내었고, 이는 9,430의 수 평균 분자량으로 해석된다.

[0292] 폴리(퍼플루오로부탄설폰이미드)는 물 중에 매우 가용성이다. 물 중 중합체의 작은 액적을 현미경 슬라이드 상에 캐스팅하고 진공 오븐에서 약 90℃에서 건조하였다. 필름은 p-크실렌 또는 톨루엔으로 매우 용이하게 습윤되었다. 상기 유기 용매는 발광 물질을 위한 보통의 유기 용매이다.

[0293] 실시예 12

[0294] 본 실시예는 유기 용매 습윤성 플루오르화 중합체 설폰이미드의 존재하에서의 전구 단량체의 산화 중합에 의한 전도성 중합체 조성물의 제조를 예시한다.

[0295] 실시예 3의 절차를 반복할 것이지만, E-PSEPVE 산을 실시예 9로부터의 폴리(퍼플루오로부탄설폰이미드)로 대체할 것이다. 전도성 중합체 조성물의 생성되는 수성 분산액은 전기 전도성이고 유기 용매에 의해 습윤성인 필름을 형성할 것이다.

[0296] 상기 일반적 설명 또는 실시예에 기재된 모든 실시가 요구되는 것이 아니고, 특정 실시 중 일부가 요구되지 않을 수 있고, 하나 이상의 추가 실시가 기재된 실시 외에 수행될 수 있다는 것을 유의해야 한다. 또한, 열거된 실시의 순서는 반드시 이들이 수행되는 순서인 것은 아니다.

[0297] 상기 명세서에서, 개념은 특정 실시양태를 참고하여 기재하였다. 그러나, 당업자는 이어지는 청구범위에 진술된 본 발명의 범위로부터 벗어나지 않고 다양한 변형 및 변화가 이루어질 수 있다는 것을 인지할 것이다. 따라서, 명세서 및 도면은 제한적 의미보다는 예시적인 의미로 간주해야 하고, 모든 이러한 변형을 본 발명의 범위 내에 포함하고자 하는 것이다.

[0298] 이익, 다른 장점, 및 문제에 대한 해결책을 특정 실시양태에 대하여 상기 기술하였다. 그러나, 이익, 장점, 문제에 대한 해결책, 및 임의의 이익, 장점 또는 해결책을 발생시키거나 더욱 현저하게 할 수 있는 임의의 특징은 임의의 또는 모든 청구범위의 중대하거나 본질적인 특징으로서 해석되지 않아야 한다.

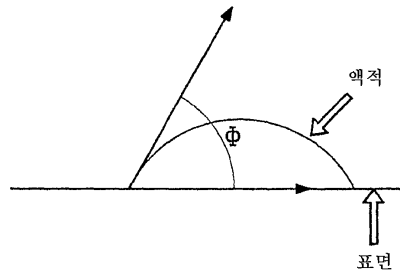
[0299] 명료함을 위해 개별 실시양태와 관련하여 상기 및 하기에 기재된 본 발명의 특정 특징은 단일 실시양태에서 조합으로 제공될 수도 있다는 것을 인지하여야 한다. 반대로, 간결함을 위해 단일 실시양태와 관련하여 기재된 본 발명의 다양한 특징은 개별적으로 또는 임의의 부조합으로 제공될 수도 있다. 또한, 범위 내에 지정된 값에 대한 언급은 그 범위 내의 각각의 값 및 모든 값을 포함한다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 접촉각을 예시하는 도면이다.
- [0019] 도 2는 유기 전자 장치의 개략도이다.
- [0020] 도면은 예로서 제공되고 본 발명을 제한하기 위함이 아니다. 당업자는 도면 내 물체가 단순함 및 명확함을 위해 예시된 것이고 반드시 일정한 비율로 도시되지 않았음을 인지할 것이다. 예를 들어, 도면 내의 일부 물체의 치수는 실시양태의 이해 향상을 돕기 위해 다른 물체에 비해 크게 나타낼 수 있다.
- [0021] 상기 일반적 설명 및 하기 상세한 설명은 예시적 및 설명적이고 첨부된 청구범위에서 규정한 바와 같은 본 발명을 제한하지 않는다.

도면

도면1



도면2

