



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년10월16일

(11) 등록번호 10-1561402

(24) 등록일자 2015년10월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 101/12 (2006.01) *C08J 7/04* (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) *H01B 1/12* (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7031946(분할)

(22) 출원일자(국제) 2010년03월12일

심사청구일자 2014년11월14일

(85) 번역문제출일자 2014년11월14일

(65) 공개번호 10-2014-0134728

(43) 공개일자 2014년11월24일

(62) 원출원 특허 10-2011-7023860

원출원일자(국제) 2010년03월12일

(86) 국제출원번호 PCT/US2010/027115

(87) 국제공개번호 WO 2010/105140

국제공개일자 2010년09월16일

(30) 우선권주장

61/159,624 2009년03월12일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020070011480 A

US20080191172 A1

KR100881234 B1

KR1020010014061 A

(73) 특허권자

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미국 19805 멜라웨어주 월밍تون 피.오. 박스 2915
센터 로드 974 채스트넛 런 플라자

(72) 발명자

페어클로쓰, 타미, 재닌

미국 93109 캘리포니아주 산타 바바라 일리스 웨
이 2037

두보우, 미셸

미국 93117 캘리포니아주 골레타 워드 드라이브
600

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 양영환, 김영

전체 청구항 수 : 총 18 항

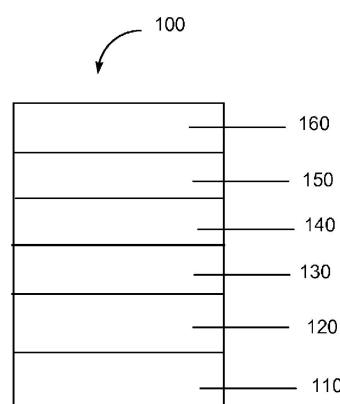
심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 코팅 도포를 위한 전기 전도성 중합체 조성물

(57) 요 약

본 발명은 전기 전도성 중합체 조성물, 및 전자 소자에서의 이들의 용도에 관한 것이다. 조성물은 적어도 하나의 고도로 불소화된 산 중합체로 도핑된 적어도 하나의 전기 전도성 중합체, 비전도성 산화물 나노입자, 적어도 하나의 고비점 유기 액체 및 적어도 하나의 저비점 유기 액체의 준수계 분산물을 함유한다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

긴, 낸시, 엘.

미국 93117 캘리포니아주 골레타 샌 밀라노 137

수, 채-시옹

미국 19808 멜라웨어주 월밍تون 머메이드 불러바드
4803

랭, 찰스, 디.

미국 93117 캘리포니아주 골레타 스토퍼 캐년 로드
6203

르클록스, 대니얼, 테이비드

미국 19382 펜실베니아주 웨스트 체스터 랜워크 드
라이브 1166

스쿨라순, 흐잘티

미국 93427 캘리포니아주 부엘튼 블루 블로솜 웨이
546

스르다노브, 고다나

미국 93111 캘리포니아주 산타 바바라 카미노 카스
카다 795

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 탄소에 결합된 이용가능한 수소의 적어도 70%가 불소로 대체되고 설휠산 및 설휠이미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 고도로 불소화된 산 중합체로 도핑된, 폴리티오펜, 폴리(셀레노펜), 폴리(텔루로펜), 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리사이클릭 방향족 중합체, 이들의 공중합체 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 전기 전도성 중합체,

(b) 이산화규소, 이산화티탄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 비전도성 산화물 나노입자,

(c) 실온에서 액체이며 비점이 160°C 초과인 적어도 하나의 고비점 유기 액체, 및

(d) 실온에서 액체이며 비점이 150°C 미만인 적어도 하나의 저비점 유기 액체

가 내부에 분산된 물을 포함하고, 여기서 산화물 나노입자 대 도핑된 전기 전도성 중합체의 중량비가 1:4 초과 및 7:3 미만인 조성물.

청구항 2

(a) 탄소에 결합된 이용가능한 수소의 적어도 70%가 불소로 대체되고 설휠산 및 설휠이미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 고도로 불소화된 산 중합체로 도핑된, 폴리티오펜, 폴리(셀레노펜), 폴리(텔루로펜), 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리사이클릭 방향족 중합체, 이들의 공중합체 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 전기 전도성 중합체,

(b) 이산화규소, 이산화티탄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 비전도성 산화물 나노입자,

(c) 실온에서 액체이며 비점이 160°C 초과인 적어도 하나의 고비점 유기 액체, 및

(d) 실온에서 액체이며 비점이 150°C 미만인 적어도 하나의 저비점 유기 액체

가 내부에 분산된 물을 포함하고, 여기서 고비점 유기 액체가 조성물의 총 중량을 기준으로, 40% 내지 70% w/w의 양으로 조성물 내에 존재하는 것인 조성물.

청구항 3

(a) 탄소에 결합된 이용가능한 수소의 적어도 70%가 불소로 대체되고 설휠산 및 설휠이미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 고도로 불소화된 산 중합체로 도핑된, 폴리티오펜, 폴리(셀레노펜), 폴리(텔루로펜), 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리사이클릭 방향족 중합체, 이들의 공중합체 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 전기 전도성 중합체,

(b) 이산화규소, 이산화티탄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 비전도성 산화물 나노입자,

(c) 실온에서 액체이며 비점이 160°C 초과인 적어도 하나의 고비점 유기 액체, 및

(d) 실온에서 액체이며 비점이 150°C 미만인 적어도 하나의 저비점 유기 액체

가 내부에 분산된 물을 포함하고, 여기서 저비점 유기 액체가 조성물의 총 중량을 기준으로, 5% 내지 20% w/w의 양으로 조성물 내에 존재하는 것인 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 전기 전도성 중합체가 비치환된 폴리아닐린, 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜), 비치환된 폴리피롤, 폴리(4-아미노인돌), 폴리(7-아미노인돌), 폴리(티에노(2,3-b)티오펜), 폴리(티에노(3,2-b)티오펜) 및 폴리(티에노(3,4-b)티오펜)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 고도로 불소화된 산 중합체가 적어도 90% 불소화된 것인 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 고도로 불소화된 산 중합체가 퍼플루오로-에테르-설폰산 측쇄를 가진 퍼플루오로올레핀인 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 고도로 불소화된 산 중합체가 1,1-다이플루오로에틸렌 및 2-(1,1-다이플루오로-2-(트라이플루오로메틸)알릴옥시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설폰산의 공중합체, 에틸렌 및 2-(2-(1,2,2-트라이플루오로비닐옥시)-1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로포록시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설폰산의 공중합체, 테트라플루오로에틸렌 및 퍼플루오로(3,6-다이옥사-4-메틸-7-옥텐설폰산)의 공중합체, 및 테트라플루오로에틸렌 및 퍼플루오로(3-옥사-4-펜텐설폰산)의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 8

애노드, 정공 주입 층(hole-injection layer), 광활성 층 및 캐소드를 포함하고, 여기서 적어도 하나의 층이 제1항의 조성물로부터 제조되는 것인 전자 소자.

청구항 9

제2항에 있어서, 전기 전도성 중합체가 비치환된 폴리아닐린, 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜), 비치환된 폴리피롤, 폴리(4-아미노인돌), 폴리(7-아미노인돌), 폴리(티에노(2,3-b)티오펜), 폴리(티에노(3,2-b)티오펜) 및 폴리(티에노(3,4-b)티오펜)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 10

제2항에 있어서, 고도로 불소화된 산 중합체가 적어도 90% 불소화된 것인 조성물.

청구항 11

제2항에 있어서, 고도로 불소화된 산 중합체가 퍼플루오로-에테르-설폰산 측쇄를 가진 퍼플루오로올레핀인 조성물.

청구항 12

제2항에 있어서, 고도로 불소화된 산 중합체가 1,1-다이플루오로에틸렌 및 2-(1,1-다이플루오로-2-(트라이플루오로메틸)알릴옥시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설폰산의 공중합체, 에틸렌 및 2-(2-(1,2,2-트라이플루오로비닐옥시)-1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로포록시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설폰산의 공중합체, 테트라플루오로에틸렌 및 퍼플루오로(3,6-다이옥사-4-메틸-7-옥텐설폰산)의 공중합체, 및 테트라플루오로에틸렌 및 퍼플루오로(3-옥사-4-펜텐설폰산)의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 13

애노드, 정공 주입 층, 광활성 층 및 캐소드를 포함하고, 여기서 적어도 하나의 층이 제2항의 조성물로부터 제조되는 것인 전자 소자.

청구항 14

제3항에 있어서, 전기 전도성 중합체가 비치환된 폴리아닐린, 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜), 비치환된 폴리피롤, 폴리(4-아미노인돌), 폴리(7-아미노인돌), 폴리(티에노(2,3-b)티오펜), 폴리(티에노(3,2-b)티오펜) 및 폴리(티에노(3,4-b)티오펜)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 15

제3항에 있어서, 고도로 불소화된 산 중합체가 적어도 90% 불소화된 것인 조성물.

청구항 16

제3항에 있어서, 고도로 불소화된 산 중합체가 퍼플루오로-에테르-설폰산 측쇄를 가진 퍼플루오로올레핀인 조성물.

청구항 17

제3항에 있어서, 고도로 불소화된 산 중합체가 1,1-다이플루오로에틸렌 및 2-(1,1-다이플루오로-2-(트라이플루오로메틸)알릴옥시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설폰산의 공중합체, 에틸렌 및 2-(2-(1,2,2-트라이플루오로비닐옥시)-1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로포시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설폰산의 공중합체, 테트라플루오로에틸렌 및 퍼플루오로(3,6-다이옥사-4-메틸-7-옥텐설폰산)의 공중합체, 및 테트라플루오로에틸렌 및 퍼플루오로(3-옥사-4-펜텐설폰산)의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 18

애노드, 정공 주입 층, 광활성 층 및 캐소드를 포함하고, 여기서 적어도 하나의 층이 제3항의 조성물로부터 제조되는 것인 전자 소자.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원

본 출원은 원용에 의해 그 전체 내용이 포함되는 2009년 3월 12일자로 출원된 가출원 제61/159,624호로부터 35 U.S.C. § 119(e) 하에 우선권을 주장한다.

본 개시물은 일반적으로 코팅 도포를 위한 준수계(Semi-Aqueous) 전기 전도성 중합체 조성물에 관한 것이다. 또한, 이는 조성물로 제조된 층을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 전자 소자는 활성 층을 포함하는 제품의 카테고리(category)를 한정한다. 유기 전자 소자는 적어도 하나의 유기 활성 층을 갖는다. 그러한 소자는 발광 다이오드와 같이 전기 에너지를 방사선으로 전환시키거나, 전자 공정을 통해 신호를 검출하거나, 광전지와 같이 방사선을 전기 에너지로 전환시키거나, 또는 하나 이상의 유기 반도체 층을 포함한다.

[0005] 유기 발광 다이오드(OLED)는 전계발광(electroluminescence)이 가능한 유기층을 포함하는 유기 전자 소자이다. 전도성 중합체를 포함하는 OLED는 하기의 구성을 가질 수 있다:

[0006] 애노드/정공 주입 층/EL 재료/캐소드

[0007] (전극 사이에 부가적인 층을 동반함). 통상적으로 애노드는, 예를 들어 인듐/주석 산화물(ITO)과 같이 EL 재료에 정공(hole)을 주입하는 능력을 가진 임의의 재료이다. 애노드는 선택적으로 유리 또는 플라스틱 기판 상에 지지된다. EL 재료에는 형광 화합물, 형광 및 인광 금속 착물, 공액 중합체 및 이들의 혼합물이 포함된다. 캐소드는 전형적으로 EL 재료 내로 전자를 주입하는 능력을 가진 임의의 재료(예컨대, Ca 또는 Ba와 같음)이다. 10^{-2} 내지 10^{-7} S/cm 범위의 낮은 전도도를 갖는 전기 전도성 중합체가 ITO와 같은 전기 전도성 무기 산화물 애노드에 직접 접촉하는 정공 주입 층으로서 통상 사용된다.

[0008] 개선된 정공 주입 층 재료가 지속적으로 필요하다.

발명의 내용

[0009] (a) 적어도 하나의 고도로 불소화된 산 중합체로 도핑된 적어도 하나의 전기 전도성 중합체;

[0010] (b) 비전도성 산화물 나노입자;

[0011] (c) 적어도 하나의 고비점 유기 액체; 및

[0012] (d) 적어도 하나의 저비점 유기 액체가 내부에 분산된 물을 포함하는 조성물이 제공된다.

[0013] 다른 실시형태에서는, 상기 조성물로부터 형성된 필름이 제공된다.

[0014] 다른 실시형태에서는, 상기 필름을 포함하는 적어도 하나의 층을 포함하는 전자 소자가 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0015] 본 발명은 실시예를 통해 예시되며 첨부 도면에 한정되지 않는다.

<도 1>

도 1은 유기 전자 소자의 개략도이다.

도면상의 물체들은 단순성 및 명확성을 위해 예시된 것으로서 반드시 척도에 따라 도시되지는 않았음을, 당업자는 인식할 것이다. 예를 들어, 실시형태의 이해 증진을 돋기 위해 도면상의 일부 물체의 치수가 다른 물체에 비해 과장될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 명세서에는 다수의 태양 및 실시형태가 기술되며, 이들은 단순히 예시적인 것으로서 한정하는 것이 아니다. 본 명세서를 읽은 후에, 숙련자는 다른 태양 및 실시형태가 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 가능함을 이해 할 것이다.

[0017] 실시형태들 중 임의의 하나 이상의 다른 특징부 및 이득이 하기의 상세한 설명 및 특허청구범위로부터 명백해질 것이다. 상세한 설명은 먼저 용어의 정의 및 해설을 언급하고, 이어서 도핑된 전기 전도성 중합체, 비전도성 산화물 나노입자, 고비점 유기 액체, 저비점 유기 액체, 전기 전도성 중합체 조성물의 제조, 정공 주입 층, 전자 소자 및 마지막으로 실시예를 언급한다.

1. 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어의 정의 및 해설

[0019] 이하 기술되는 실시형태의 상세 사항을 다루기 전에, 일부 용어를 정의하거나 해설하기로 한다.

[0020] 용어 "전도체" 및 그의 변형은, 전위의 실질적인 하락 없이 층 재료, 부재(member) 또는 구조를 통해 전류가 흐르도록 하는 전기적 특성을 가진 층 재료, 부재 또는 구조를 지칭하고자 한다. 이 용어는 반도체를 포함하고자 한다. 일부 실시형태에서, 전도체는 적어도 10^{-7} S/cm의 전도도를 가지는 층을 형성할 것이다.

[0021] 재료에 관련되는 용어 "전기 전도성"은, 카본 블랙 또는 전도성 금속 입자의 첨가 없이도 고유하게 또는 본질적으로 전기 전도성일 수 있는 재료를 의미하고자 한다.

[0022] 용어 "중합체"는 적어도 하나의 반복되는 단량체 유닛을 가진 재료를 의미하고자 한다. 이 용어는 오직 한 종류, 또는 한 화학종의 단량체 유닛을 갖는 단일중합체, 및 상이한 화학종의 단량체 유닛으로부터 형성된 공중합

체를 비롯한 둘 이상의 상이한 단량체 유닛을 갖는 공중합체를 포함한다.

[0023] 용어 "산 중합체"는 산성 기를 가진 중합체를 지칭한다.

[0024] 용어 "산성 기"는 이온화되어 브뢴스테드 염기에 수소 이온을 공여할 수 있는 기를 지칭한다.

[0025] 용어 "고도로 불소화된"은 탄소에 결합된 이용가능한 수소의 적어도 70%가 불소로 대체된 화합물을 지칭한다.

[0026] 용어 "완전히-불소화된" 및 "과불소화된"은 호환적으로 사용되며, 탄소에 결합된 이용가능한 수소가 모두 불소로 대체된 화합물을 지칭한다.

[0027] 조성물은 하나 이상의 상이한 전기 전도성 중합체 및 하나 이상의 상이한 고도로 불소화된 산 중합체를 포함할 수 있다.

[0028] 전기 전도성 중합체에 관련되는 용어 "도핑된"은, 전기 전도성 중합체가 전도성 중합체 상에 전하 균형을 이루기 위한 중합체성 반대이온을 가짐을 의미하고자 한다.

[0029] 용어 "도핑된 전도성 중합체"는 전도성 중합체 및 그에 연계된 중합체성 반대이온을 의미하고자 한다.

[0030] 용어 "총"은 용어 "필름"과 호환적으로 사용되며 목적하는 영역을 덮는 코팅을 지칭한다. 이 용어는 크기에 의해 한정되지 않는다. 영역은 전체 소자만큼 크거나, 실제 영상 디스플레이(visual display)와 같은 특정 기능성 영역만큼 작거나, 단일 서브-픽셀(sub-pixel)만큼 작을 수 있다. 총 및 필름은 임의의 관용적인 침착(deposition) 기술, 예를 들어 증착, 액체 침착(연속식 및 불연속식 기술), 및 열전사에 의해 형성될 수 있다.

[0031] "나노입자"라는 용어는 입자 크기가 50 nm 이하인 재료를 말한다. 입자 크기는 누적 50% 부피 분포에서의 크기로 결정된다.

[0032] 용어 "수성"은 상당한 비율의 물을 가진 액체를 지칭하며, 일 실시형태에서 이는 적어도 약 40 중량% 물이고; 일부 실시형태에서는 적어도 약 60 중량% 물이다.

[0033] 총, 재료, 부재 또는 구조에 관련된 경우에, 용어 "정공 수송"은, 상기의 총, 재료, 부재 또는 구조가 상대적 효율(relative efficiency) 및 적은 전하 손실을 동반하면서 상기의 총, 재료, 부재 또는 구조의 두께를 통한 양전하의 이동을 용이하게 함을 의미하고자 한다.

[0034] 총, 재료, 부재 또는 구조에 관련된 경우에, 용어 "전자 수송"은, 상기의 총, 재료, 부재 또는 구조를 통해 다른 총, 재료, 부재 또는 구조 내로 음전하의 이동을 촉진하거나 용이하게 하는 상기의 총, 재료, 부재 또는 구조를 의미한다.

[0035] 용어 "유기 전자 소자"는 하나 이상의 반도체총 또는 재료를 포함하는 소자를 의미하고자 한다. 유기 전자 소자는 하기의 것들을 포함하나 이에 한정되지 않는다: (1) 전기 에너지를 방사선으로 전환시키는 소자(예를 들어, 발광 다이오드, 발광 다이오드 디스플레이, 다이오드 레이저 또는 전광판(lighting panel)), (2) 전자적 과정을 통해 신호를 검출하는 소자(예를 들어, 광검출기, 광전도 셀, 광저항기(photoresistor), 광스위치(photoswitch), 광트랜지스터, 광전관, 적외선("IR": infrared) 검출기 또는 바이오센서), (3) 방사선을 전기 에너지로 전환시키는 소자(예를 들어, 광발전 소자 또는 태양 전지) 및 (4) 하나 이상의 유기 반도체 총을 포함하는 하나 이상의 전자적 구성요소를 포함하는 소자(예를 들어, 트랜지스터 또는 다이오드).

[0036] 본 명세서에 사용되는 용어 "함유하다", "함유하는", "포함하다", "포함하는", "갖는다", "갖는" 또는 이들의 임의의 다른 변형은 배타적이지 않은 포함을 망라하고자 한다. 예를 들어, 요소들의 목록을 포함하는 공정, 방법, 용품, 또는 장치는 반드시 그러한 요소만으로 한정되지는 않고, 명시적으로 열거되지 않거나 그러한 공정, 방법, 용품, 또는 장치에 내재적인 다른 요소를 포함할 수도 있다. 또한, 명백히 반대로 기술되지 않는다면, "또는"은 포괄적인 '또는'을 말하며 배타적인 '또는'을 말하는 것은 아니다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 하기 중 어느 하나에 의해 만족된다: A는 참(또는 존재함)이고 B는 거짓(또는 존재하지 않음), A는 거짓(또는 존재하지 않음)이고 B는 참(또는 존재함), A 및 B 모두가 참(또는 존재함).

[0037] 또한, 부정관사("a" 또는 "an")의 사용은 본 명세서에서 설명되는 요소들 및 구성요소들을 설명하기 위해 채용된다. 이는 단지 편의상 그리고 본 발명의 범주의 전반적인 의미를 제공하기 위해 행해진다. 이러한 표현은 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 파악되어야 하며, 단수형은 그 수가 명백하게 단수임을 의미하는 것 이 아니라면 복수형을 또한 포함한다.

[0038] 원소의 주기율표 내의 컬럼(column)에 상응하는 족(group) 번호는 문헌[CRC Handbook of Chemistry and

Physics, 81st Edition(2000-2001)]에 나타난 바와 같은 "새로운 표기(New Notation)" 규정을 사용한다.

[0039] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 화학식에서, 문자 Q, R, T, W, X, Y 및 Z는 그 안에 정의된 원자 또는 기를 표기하기 위해 사용된다. 다른 모든 문자들은 관용적인 원자 기호를 표기하기 위해 사용된다. 원소의 주기율표 내의 캘럼에 대응하는 족 번호는 문헌[CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition(2000)]에 나타난 바와 같은 "새로운 표기" 규정을 사용한다.

[0040] 본 명세서에서 설명되지 않는 범위에서, 특정 재료, 가공 행위, 및 회로에 관한 많은 상세 사항은 관용적이며, 유기 발광 다이오드 디스플레이, 광원, 광검출기, 광발전 및 반전도성(semiconductive) 부재 기술 분야 내의 교재 및 기타 출처에서 발견할 수 있다.

2. 도핑된 전기 전도성 중합체

[0042] 조성물은 하나 이상의 상이한 고도로 불소화된 산 중합체로 도핑된 하나 이상의 상이한 전기 전도성 중합체를 포함할 수 있다.

a. 전기 전도성 중합체

[0044] 임의의 전기 전도성 중합체를 신규 조성물에 사용할 수 있다. 일부 실시형태에서, 전기 전도성 중합체는 10^{-7} S/cm를 초과하는 전도도를 가진 필름을 형성할 것이다.

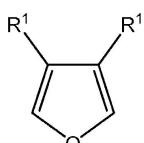
[0045] 신규 조성물에 적합한 전도성 중합체는, 단독으로 중합될 경우에 전기 전도성 단일중합체를 형성하는 적어도 하나의 단량체로부터 제조된다. 이러한 단량체를 본 명세서에서는 "전도성 전구 단량체(precursor monomer)"라고 지칭한다. 단독으로 중합될 경우에 전기 전도성이 아닌 단일중합체를 형성하는 단량체는 "비전도성 전구 단량체"라고 지칭한다. 전도성 중합체는 단일중합체 또는 공중합체일 수 있다. 신규 조성물에 적합한 전도성 공중합체는 2 가지 이상의 전도성 전구 단량체로부터, 또는 하나 이상의 전도성 전구 단량체 및 하나 이상의 비 전도성 전구 단량체의 조합으로부터 제조될 수 있다.

[0046] 일부 실시형태에서는, 티오펜, 피롤, 아닐린 및 폴리사이클릭 방향족으로부터 선택된 적어도 하나의 전도성 전구 단량체로부터 전도성 중합체가 제조된다. 용어 "폴리사이클릭 방향족"은 하나를 초과하는 방향족 고리를 갖는 화합물을 지칭한다. 고리는 하나 이상의 결합에 의해 연결되거나, 서로 융합될 수 있다. 용어 "방향족 고리"는 헤테로방향족 고리를 포함하고자 한다. "폴리사이클릭 헤테로방향족" 화합물은 적어도 하나의 헤테로방향족 고리를 갖는다.

[0047] 일부 실시형태에서는, 티오펜, 셀레노펜, 텔루로펜, 피롤, 아닐린 및 폴리사이클릭 방향족으로부터 선택된 적어도 하나의 전구 단량체로부터 전도성 중합체가 제조된다. 이를 단량체로부터 제조된 중합체를 본 명세서에서는 각각 폴리티오펜, 폴리(셀레노펜), 폴리(텔루로펜), 폴리피롤, 폴리아닐린 및 폴리사이클릭 방향족 중합체라고 지칭한다. 용어 "폴리사이클릭 방향족"은 하나를 초과하는 방향족 고리를 갖는 화합물을 지칭한다. 고리는 하나 이상의 결합에 의해 연결되거나, 서로 융합될 수 있다. 용어 "방향족 고리"는 헤테로방향족 고리를 포함하고자 한다. "폴리사이클릭 헤�테로방향족" 화합물은 적어도 하나의 헤�테로방향족 고리를 갖는다. 일부 실시형태에서, 폴리사이클릭 방향족 중합체는 폴리(티에노티오펜)이다.

[0048] 일부 실시형태에서, 신규 조성물 내의 전기 전도성 중합체를 형성하기 위한 용도로 고려되는 단량체는 하기 화학식 I을 포함한다:

[화학식 I]



[0050] 상기 식에서,

[0051] Q는 S, Se 및 Te로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0053] R^1 은 각 경우에 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되며 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알칸오일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 다이알킬아미노, 아릴, 알킬설피닐, 알콕시, 알킬설포닐, 아릴티오, 아릴설피닐, 알콕시카보닐, 아릴설포닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로겐, 닉트로, 시아노, 하이드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알코올, 벤질, 카복실레이트, 에테르, 에테르 카복실레이트, 아미도설포네이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트 및 우레탄으로부터 선택되거나; 2개의 R^1 기가 함께 알킬렌 또는 알케닐렌 쇄를 형성하여 3, 4, 5, 6 또는 7-원 방향족 또는 지환족 고리를 완성할 수 있으며, 이 고리는 하나 이상의 2가 질소, 셀레늄, 텔루륨, 황 또는 산소 원자를 임의로 포함할 수 있다.

[0054] 본 명세서에서 사용되는 용어 "알킬"은 지방족 탄화수소로부터 유도된 기를 지칭하며, 비치환되거나 치환될 수 있는 선형, 분지형 및 환형 기를 포함한다. 용어 "헤테로알킬"은, 알킬 기 내의 하나 이상의 탄소 원자가 다른 원자, 예를 들어 질소, 산소, 황 등에 의해 대체된 알킬 기를 의미하고자 한다. 용어 "알킬렌"은 2개의 부착 지점을 가진 알킬 기를 지칭한다.

[0055] 본 명세서에서 사용되는 용어 "알케닐"은 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 가진 지방족 탄화수소로부터 유도된 기를 지칭하며, 비치환되거나 치환될 수 있는 선형, 분지형 및 환형 기를 포함한다. 용어 "헤테로알케닐"은, 알케닐 기 내의 하나 이상의 탄소 원자가 다른 원자, 예를 들어 질소, 산소, 황 등에 의해 대체된 알케닐 기를 의미하고자 한다. 용어 "알케닐렌"은 2개의 부착 지점을 가진 알케닐 기를 지칭한다.

[0056] 본 명세서에서 사용되는 치환기에 관한 하기 용어들은 하기에 주어진 화학식을 지칭한다:

[0057] "알코올" $-R^3-OH$

[0058] "아미도" $-R^3-C(O)N(R^6)R^6$

[0059] "아미도설포네이트" $-R^3-C(O)N(R^6)R^4-SO_3Z$

[0060] "벤질" $-CH_2-C_6H_5$

[0061] "카복실레이트" $-R^3-C(O)O-Z$ 또는 $-R^3-O-C(O)-Z$

[0062] "에테르" $-R^3-(O-R^5)_p-O-R^5$

[0063] "에테르 카복실레이트" $-R^3-O-R^4-C(O)O-Z$ 또는 $-R^3-O-R^4-O-C(O)-Z$

[0064] "에테르 설포네이트" $-R^3-O-R^4-SO_3Z$

[0065] "에스테르 설포네이트" $-R^3-O-C(O)-R^4-SO_3Z$

[0066] "설플이미드" $-R^3-SO_2-NH-SO_2-R^5$

[0067] "우레탄" $-R^3-O-C(O)-N(R^6)_2$

[0068] 여기서 모든 "R"기는 각 경우에 동일하거나 상이하며:

[0069] R^3 은 단일 결합 또는 알킬렌 기이고,

[0070] R^4 는 알킬렌 기이며,

[0071] R^5 는 알킬 기이고,

[0072] R^6 은 수소 또는 알킬 기이며,

[0073] p 는 0 또는 1 내지 20의 정수이고,

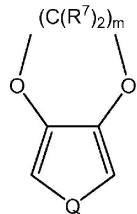
[0074] Z는 H, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, $N(R^5)_4$ 또는 R^5 이다.

[0075] 상기 기 중 임의의 것이 추가로 비치환되거나 치환될 수 있으며, 임의의 기가 하나 이상의 수소 대신 치환된 F(과불소화 기를 포함함)를 가질 수 있다. 일부 실시형태에서, 알킬 및 알킬렌 기는 1-20개의 탄소 원자를 가진다.

[0076] 일부 실시형태의 단량체에서는, 2개의 R^1 이 함께 $-W-(CY^1Y^2)_m-W-$ 를 형성하며, 여기서 m 은 2 또는 3이고, W 는 0, S, Se, PO, NR^6 이며, Y^1 은 각 경우에 동일하거나 상이하고 수소 또는 불소이며, Y^2 는 각 경우에 동일하거나 상이하고 수소, 할로겐, 알킬, 알코올, 아미도설포네이트, 벤질, 카복실레이트, 에테르, 에테르 카복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트 및 우레탄으로부터 선택되며, 여기서 Y 기는 부분적으로 또는 완전히 불소화될 수 있다. 일부 실시형태에서는, 모든 Y가 수소이다. 일부 실시형태에서, 중합체는 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜)이다. 일부 실시형태에서는, 적어도 하나의 Y 기가 수소가 아니다. 일부 실시형태에서는, 적어도 하나의 Y 기가 적어도 하나의 수소 대신 치환된 F를 가진 치환기이다. 일부 실시형태에서는, 적어도 하나의 Y 기가 과불소화된다.

[0077] 일부 실시형태에서, 단량체는 화학식 I(a)를 가진다:

[화학식 I(a)]



[0079]

[0080] 상기 식에서,

[0081] Q는 S, Se 및 Te로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0082] R^7 은 각 경우에 동일하거나 상이하고 수소, 알킬, 헤테로알킬, 알케닐, 헤테로알케닐, 알코올, 아미도설포네이트, 벤질, 카복실레이트, 에테르, 에테르 카복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트 및 우레탄으로부터 선택되며, 단, 적어도 하나의 R^7 은 수소가 아니고,

[0083] m 은 2 또는 3이다.

[0084] 화학식 I(a)의 일부 실시형태에서, m 은 2이고, 하나의 R^7 은 5개를 초과하는 탄소 원자의 알킬 기이며 다른 모든 R^7 은 수소이다.

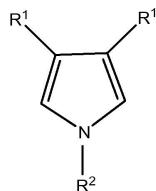
[0085] 화학식 I(a)의 일부 실시형태에서는, 적어도 하나의 R^7 기가 불소화된다. 일부 실시형태에서는, 적어도 하나의 R^7 기가 적어도 하나의 불소 치환기를 가진다. 일부 실시형태에서는, R^7 기가 완전히 불소화된다.

[0086] 화학식 I(a)의 일부 실시형태에서, 단량체상의 융합 지환족 고리의 R^7 치환기는 수 중의 단량체의 개선된 용해도를 제공하고 불소화된 산 중합체의 존재하에 중합화를 용이하게 한다.

[0087] 화학식 I(a)의 일부 실시형태에서, m 은 2이고, 하나의 R^7 은 설폰산-프로필렌-에테르-메틸렌이며, 다른 모든 R^7 은 수소이다. 일부 실시형태에서, m 은 2이고, 하나의 R^7 은 프로필-에테르-에틸렌이며, 다른 모든 R^7 은 수소이다. 일부 실시형태에서, m 은 2이고, 하나의 R^7 은 메톡시이며, 다른 모든 R^7 은 수소이다. 일부 실시형태에서, 하나의 R^7 은 설폰산 다이플루오로메틸렌 에스테르 메틸렌(-CH2-O-C(O)-CF2-SO3H)이고, 다른 모든 R^7 은 수소이다.

[0088] 일부 실시형태에서, 신규 조성물 내의 전기 전도성 중합체를 형성하기 위한 용도로 고려되는 피롤 단량체는 하기 화학식 II를 포함한다:

[0089] [화학식 II]



[0090]

[0091] 상기 화학식 II에서,

R^1 은 각 경우에 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되며 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알칸오일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 다이알킬아미노, 아릴, 알킬설피닐, 알콕시알킬, 알킬설포닐, 아릴티오, 아릴설피닐, 알콕시카보닐, 아릴설포닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로겐, 니트로, 시아노, 하이드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알코올, 벤질, 카복실레이트, 에테르, 아미도설포네이트, 에테르 카복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트 및 우레탄으로부터 선택되거나; 2개의 R^1 기가 함께 알킬렌 또는 알케닐렌 쇄를 형성하여 3, 4, 5, 6 또는 7-원 방향족 또는 지환족 고리를 완성할 수 있으며, 이 고리는 하나 이상의 2가 질소, 황, 셀레늄, 텔루륨 또는 산소 원자를 임의로 포함할 수 있고;

R^2 는 각 경우에 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되며 수소, 알킬, 알케닐, 아릴, 알칸오일, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 에폭시, 실란, 실록산, 알코올, 벤질, 카복실레이트, 에테르, 에테르 카복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트 및 우레탄으로부터 선택된다.

일부 실시형태에서, R^1 은 각 경우에 동일하거나 상이하며 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 알코올, 벤질, 카복실레이트, 에테르, 아미도설포네이트, 에테르 카복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 우레탄, 에폭시, 실란, 실록산, 및 실폰산, 카복실산, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로겐, 니트로, 시아노, 하이드록실, 에폭시, 실란 또는 실록산 부분 중 하나 이상으로 치환된 알킬로부터 독립적으로 선택된다.

일부 실시형태에서, R^2 는 수소, 알킬, 및 실폰산, 카복실산, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로겐, 시아노, 하이드록실, 에폭시, 실란 또는 실록산 부분 중 하나 이상으로 치환된 알킬로부터 선택된다.

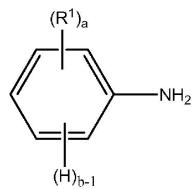
일부 실시형태에서, 피롤 단량체는 비치환되며 R^1 및 R^2 는 모두 수소이다.

일부 실시형태에서는, 2개의 R^1 이 함께 6- 또는 7-원 지환족 고리를 형성하며, 이는 알킬, 헤테로알킬, 알코올, 벤질, 카복실레이트, 에테르, 에테르 카복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트 및 우레탄으로부터 선택된 기로 추가로 치환된다. 이를 기는 단량체 및 생성된 중합체의 용해도를 개선할 수 있다. 일부 실시형태에서는, 2개의 R^1 이 함께 6- 또는 7-원 지환족 고리를 형성하며, 이는 알킬 기로 추가로 치환된다. 일부 실시형태에서는, 2개의 R^1 이 함께 6- 또는 7-원 지환족 고리를 형성하며, 이는 적어도 1개의 탄소 원자를 가진 알킬 기로 추가로 치환된다.

일부 실시형태에서는, 2개의 R^1 이 함께 $-O-(CHY)_m-O-$ 를 형성하며, 여기서 m 은 2 또는 3이고, Y는 각 경우에 동일하거나 상이하며 수소, 알킬, 알코올, 벤질, 카복실레이트, 아미도설포네이트, 에테르, 에테르 카복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트 및 우레탄으로부터 선택된다. 일부 실시형태에서는, 적어도 하나의 Y기가 수소가 아니다. 일부 실시형태에서는, 적어도 하나의 Y기가 적어도 하나의 수소 대신 치환된 F를 가진 치환기이다. 일부 실시형태에서는, 적어도 하나의 Y기가 과불소화된다.

일부 실시형태에서, 신규 조성물 내의 전기 전도성 중합체를 형성하기 위한 용도로 고려되는 아닐린 단량체는 하기 화학식 III을 포함한다:

[0100] [화학식 III]



[0101]

상기 식에서,

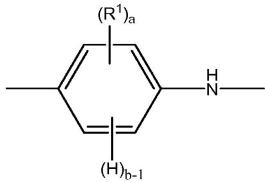
a는 0 또는 1 내지 4의 정수이고;

b는 1 내지 5의 정수이나, 단, $a + b = 5$ 이고;

R^1 은 각 경우에 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되며 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알칸오일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아미노, 알킬아미노, 다이알킬아미노, 아릴, 알킬설피닐, 알콕시알킬, 알킬설포닐, 아릴티오, 아릴설피닐, 알콕시카보닐, 아릴설포닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로겐, 니트로, 시아노, 하이드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알코올, 벤질, 카복실레이트, 에테르, 에테르 카복실레이트, 아미도설포네이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트 및 우레탄으로부터 선택되거나; 2개의 R^1 기가 함께 알킬렌 또는 알케닐렌 쇄를 형성하여 3, 4, 5, 6 또는 7-원 방향족 또는 지환족 고리를 완성할 수 있으며, 이 고리는 하나 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 임의로 포함할 수 있다.

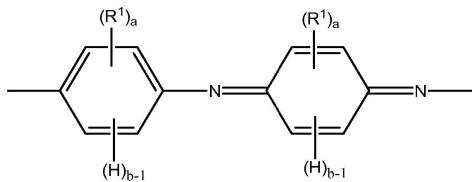
중합될 경우, 아닐린 단량체 유닛은 하기 나타내는 화학식 IV(a) 또는 화학식 IV(b), 또는 2개 화학식의 조합을 가질 수 있다:

[0107] [화학식 IV(a)]



[0108]

[0109] [화학식 IV(b)]



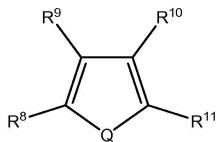
[0110]

상기 식에서, a, b 및 R^1 은 상기 정의된 바와 같다.일부 실시형태에서, 아닐린 단량체는 비치환되고 $a = 0$ 이다.

일부 실시형태에서는, a가 0이 아니고 적어도 하나의 R^1 이 불소화된다. 일부 실시형태에서는, 적어도 하나의 R^1 이 과불소화된다.

일부 실시형태에서, 신규 조성물 내의 전기 전도성 중합체를 형성하기 위한 용도로 고려되는 융합 폴리사이클릭 헤테로방향족 단량체는 2개 이상의 융합 방향족 고리를 가지며, 이중의 적어도 하나는 헤테로방향족이다. 일부 실시형태에서, 융합 폴리사이클릭 헤�테로방향족 단량체는 하기 화학식 V를 가진다:

[0115] [화학식 V]



[0116]

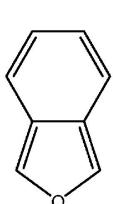
상기 식에서,

[0118] Q는 S, Se, Te 또는 NR⁶이고;[0119] R⁶은 수소 또는 알킬이며;

[0120] R⁸, R⁹, R¹⁰ 및 R¹¹은 각 경우에 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되며 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알칸오일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 다이알킬아미노, 아릴, 알킬설피닐, 알콕시알킬, 알킬설포닐, 아릴티오, 아릴설피닐, 알콕시카보닐, 아릴설포닐, 아크릴산, 인산, 포스포산, 할로겐, 니트로, 니트릴, 시아노, 하이드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알코올, 벤질, 카복실레이트, 에테르, 에테르 카복실레이트, 아미도설포네이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트 및 우레탄으로부터 선택되고;

[0121] R⁸과 R⁹, R⁹와 R¹⁰, 그리고 R¹⁰과 R¹¹ 중 적어도 하나는 함께 알케닐렌 사슬을 형성하여 5 또는 6-원 방향족 고리를 완성하며, 이 고리는 선택적으로 하나 이상의 2가 질소, 황, 셀레늄, 텔루륨, 또는 산소 원자를 포함할 수 있다.

[0122] 일부 실시형태에서, 융합 폴리사이클릭 헤테로방향족 단량체는 하기 화학식 V(a), V(b), V(c), V(d), V(e), V(f), V(g), V(h), V(i), V(j) 및 V(k)로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 가진다:



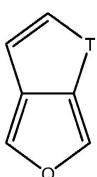
(Va)



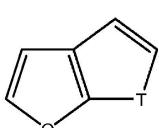
(Vb)



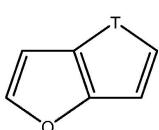
(Vc)



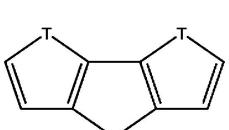
(Vd)



(Ve)



(Vf)

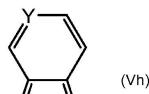


(Vg)

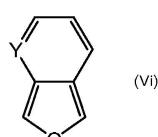
[0123]

[0124]

[0125]

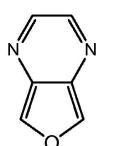


(Vh)

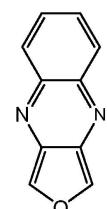


(Vi)

[0126]



(Vj)



(Vj)

[0127]

상기 식에서,

Q는 S, Se, Te 또는 NH° 이고;T는 각 경우에 동일하거나 상이하며 S, NR^6 , O, SiR_2^6 , Se, Te 및 PR^6 으로부터 선택되고;

Y는 N이며;

 R^6 는 수소 또는 알킬이다.

융합 폴리사이클릭 헤테로방향족 단량체는 알킬, 헤테로알킬, 알코올, 벤질, 카복실레이트, 에테르, 에테르 카복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트 및 우레탄으로부터 선택된 기로 추가로 치환될 수 있다. 일부 실시형태에서, 치환기는 불소화된다. 일부 실시형태에서, 치환기는 완전히 불소화된다.

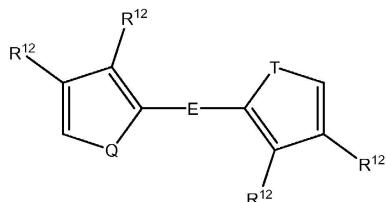
[0134]

일부 실시형태에서, 융합 폴리사이클릭 헤테로방향족 단량체는 티에노(티오펜)이다. 이러한 화합물은 예를 들어, 문헌[Macromolecules, 34, 5746-5747 (2001)]; 및 문헌[Macromolecules, 35, 7281-7286 (2002)]에 논의되어 있다. 일부 실시형태에서, 티에노(티오펜)은 티에노(2,3-b)티오펜, 티에노(3,2-b)티오펜 및 티에노(3,4-b)티오펜으로부터 선택된다. 일부 실시형태에서, 티에노(티오펜) 단량체는 알킬, 헤테로알킬, 알코올, 벤질, 카복실레이트, 에테르, 에테르 카복실레이트, 에스테르 설포네이트 및 우레탄으로부터 선택된 적어도 하나의 기로 추가로 치환된다. 일부 실시형태에서, 치환기는 불소화된다. 일부 실시형태에서, 치환기는 완전히 불소화된다.

[0135]

일부 실시형태에서, 신규 조성물에서 중합체를 형성하기 위한 용도로 고려되는 폴리사이클릭 헤테로방향족 단량체는 하기 화학식 VI을 포함한다:

[화학식 VI]



[0137]

상기 식에서,

Q는 S, Se, Te 또는 NR^6 이고;T는 S, NR^6 , O, SiR_2^6 , Se, Te 및 PR^6 으로부터 선택되며;

E는 알케닐렌, 아릴렌 및 헤테로아릴렌으로부터 선택되고;

[0142] R^6 은 수소 또는 알킬이며;

[0143] R^{12} 는 각 경우에 동일하거나 상이하며 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알칸오일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 다이알킬아미노, 아릴, 알킬설피닐, 알콕시알킬, 알킬설포닐, 아릴티오, 아릴설피닐, 알콕시카보닐, 아릴설포닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로겐, 니트로, 니트릴, 시아노, 하이드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알코올, 벤질, 카복실레이트, 에테르, 에테르 카복실레이트, 아미도설포네이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트 및 우레탄으로부터 선택되거나; 2개의 R^{12} 기가 함께 알킬렌 또는 알케닐렌 쇄를 형성하여 3, 4, 5, 6 또는 7-원 방향족 또는 지환족 고리를 완성할 수 있으며, 이 고리는 하나 이상의 2가 질소, 황, 셀레늄, 텔루륨 또는 산소 원자를 임의로 포함할 수 있다.

[0144] 일부 실시형태에서, 전기 전도성 중합체는 전구 단량체 및 적어도 하나의 제2 단량체의 공중합체이다. 공중합체의 목적하는 특성에 유해한 영향을 주지 않는한, 임의의 유형의 제2 단량체를 사용할 수 있다. 일부 실시형태에서, 제2 단량체는 단량체 유닛의 총수를 기준으로 50% 이하의 중합체를 포함한다. 일부 실시형태에서, 제2 단량체는 단량체 유닛의 총수를 기준으로 30% 이하를 포함한다. 일부 실시형태에서, 제2 단량체는 단량체 유닛의 총수를 기준으로 10% 이하를 포함한다.

[0145] 제2 단량체의 예시적 유형은 알케닐, 알킬렌 및 헤테로아릴렌을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 제2 단량체의 예는 플루오렌, 옥사다이아졸, 티아다이아졸, 벤조티아다이아졸, 페닐렌비닐렌, 페닐렌에티닐렌, 피리дин, 다이아진 및 트라이아진을 포함하나 이에 한정되지 않으며, 이들 모두는 추가로 치환될 수 있다.

[0146] 일부 실시형태에서는, 먼저 구조 A-B-C를 가진 중간체 전구 단량체를 형성시킴으로써 공중합체가 제조되며, 여기서 A 및 C는 동일하거나 상이할 수 있는 전구 단량체를 나타내고, B는 제2 단량체를 나타낸다. 야마모토(Yamamoto), 스틸(Stille), 그리냑 복분해(Grignard metathesis), 스즈키(Suzuki) 및 네기시(Negishi) 커플링과 같은 표준 유기 합성 기술을 사용하여 A-B-C 중간 전구체 단량체를 제조할 수 있다. 이어서, 중간체 전구 단량체 단독의, 또는 하나 이상의 부가적 전구 단량체를 동반하는 산화성 중합에 의해 공중합체가 형성된다.

[0147] 일부 실시형태에서, 전기 전도성 중합체는 폴리티오펜, 폴리피롤, 중합체성 응합 폴리사이클릭 헤테로방향족, 그의 공중합체, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0148] 일부 실시형태에서, 전기 전도성 중합체는 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜), 비치환된 폴리피롤, 폴리(티에노(2,3-b)티오펜), 폴리(4-아미노인돌), 폴리(7-아미노인돌), 폴리(티에노(3,2-b)티오펜), 및 폴리(티에노(3,4-b)티오펜)으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

b. 고도로 불소화된 산 중합체

[0149] 고도로 불소화된 산 중합체("HFAP": highly-fluorinated acid polymer)는, 고도로 불소화되고 산성 양성자가 있는 산성 기를 가진 임의의 중합체일 수 있다. 산성 기는 이온화가능한 양성자를 공급한다. 일부 실시형태에서, 산성 양성자는 3 미만의 pKa를 가진다. 일부 실시형태에서, 산성 양성자는 0 미만의 pKa를 가진다. 일부 실시형태에서, 산성 양성자는 -5 미만의 pKa를 가진다. 산성 기는 중합체 골격에 직접 부착되거나 중합체 골격상의 측쇄에 부착될 수 있다. 산성 기의 예는 카복실산 기, 살폰산 기, 살폰이미드 기, 인산 기, 포스폰산 기 및 그의 조합을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 산성 기는 모두 동일할 수 있거나, 중합체가 하나 초과의 유형의 산성 기를 가질 수 있다. 일부 실시형태에서, 산성 기는 살폰산 기, 살폰아미드 기 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0151] 일부 실시형태에서, HFAP는 적어도 80% 불소화되고; 일부 실시형태에서는 적어도 90% 불소화되고; 일부 실시형태에서는 적어도 95% 불소화되고; 일부 실시형태에서는 완전히 불소화된다.

[0152] 일부 실시형태에서 HFAP는 수용성이다. 일부 실시형태에서 HFAP는 수분산성이다. 일부 실시형태에서 HFAP는 유기 용매 습윤성이다. 용어 "유기 용매 습윤성"은 필름으로 형성될 때 유기 용매와 60°C 이하의 접촉각을 지니는 물질을 말한다. 일부 실시형태에서, 습윤성 재료는 55° 이하의 접촉각으로 페닐헥산에 의해 습윤가능한 필름을 형성한다. 접촉각을 측정하는 방법은 잘 알려져 있다. 일부 실시형태에서는, 단독으로는 비습윤성이나 선택적 첨가제를 동반하면 습윤성이 될 수 있는 중합체성 산으로부터 습윤성 재료가 제조될 수 있다.

[0153] 적합한 중합체 골격의 예는 폴리올레핀, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리아라미드, 폴리아크릴아미드, 폴리스티렌 및 그의 공중합체를 포함하나 이에 한정되지 않으며, 이들은 모두 고도로 불소화되고; 일부 실시형태에서는 완전히 불소화된다.

[0154] 일 실시형태에서, 산성 기는 셀론산 기 또는 셀론이미드 기이다. 셀론이미드 기는 하기 화학식을 갖는다:



[0156] 여기서, R은 알킬 기이다.

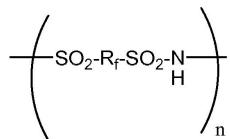
[0157] 일 실시형태에서, 산성 기는 불소화된 측쇄 상에 존재한다. 일 실시형태에서, 불소화된 측쇄는 알킬 기, 알콕시 기, 아미도 기, 에테르 기 및 그의 조합으로부터 선택되며, 이들 모두는 완전히 불소화된다.

[0158] 일 실시형태에서 HFAP는, 고도로 불소화된 에테르 셀포네이트, 고도로 불소화된 에스테르 셀포네이트, 고도로 불소화된 에테르 셀론이미드 기, 또는 고도로 불소화된 알킬 셀포네이트 펜던트가 있는 고도로 불소화된 올레핀 골격을 가진다. 일 실시형태에서, HFAP는 퍼플루오로-에테르-셀론산 측쇄를 가진 퍼플루오로올레핀이다. 일 실시형태에서, 중합체는 1,1-다이플루오로에틸렌과 2-(1,1-다이플루오로-2-(트라이플루오로메틸)알릴옥시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄셀론산의 공중합체이다. 일 실시형태에서, 중합체는 에틸렌과 2-(2-(1,2,2-트라이플루오로비닐옥시)-1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로포시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄셀론산의 공중합체이다. 이들 공중합체는, 상응하는 셀포닐 플루오라이드 중합체로서 제조된 후에 셀론산 형태로 전환될 수 있다.

[0159] 일 실시형태에서 HFAP는, 불소화되고 부분적으로 셀론화된 폴리(아릴렌 에테르 셀론)의 공중합체 또는 단일중합체이다. 공중합체는 블록 공중합체일 수 있다.

[0160] 일 실시형태에서, HFAP는 하기 화학식 IX를 가지는 셀론이미드 중합체이다:

[0161] [화학식 IX]



[0162]

[0163] 상기 식에서,

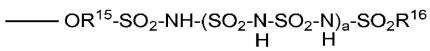
[0164] R_f 는 고도로 불소화된 알킬렌, 고도로 불소화된 헤테로알킬렌, 고도로 불소화된 아릴렌, 및 고도로 불소화된 헤테로아릴렌으로부터 선택되며, 이들은 하나 이상의 에테르 산소로 치환될 수 있고; 및

[0165] n은 적어도 4이다.

[0166] 화학식 IX의 일 실시형태에서, R_f 는 퍼플루오로알킬 기이다. 일 실시형태에서, R_f 는 퍼플루오로부틸 기이다. 일 실시형태에서, R_f 는 에테르 산소를 포함한다. 일 실시형태에서 n은 10을 초과한다.

[0167] 일 실시형태에서, HFAP는 고도로 불소화된 중합체 골격 및 하기 화학식 X을 가진 측쇄를 포함한다:

[0168] [화학식 X]



[0169]

[0170] 상기 식에서,

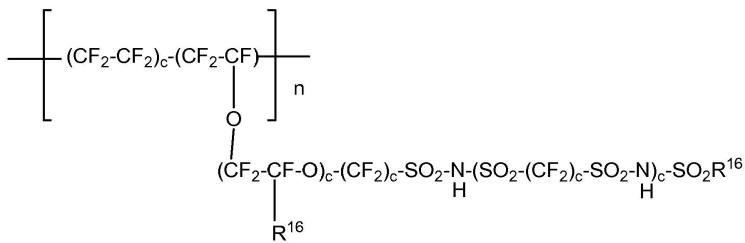
[0171] R^{15} 는 고도로 불소화된 알킬렌 기 또는 고도로 불소화된 헤테로알킬렌 기이고;

[0172] R^{16} 은 고도로 불소화된 알킬 또는 고도로 불소화된 아릴 기이며;

[0173] a는 0 또는 1 내지 4의 정수이다.

[0174] 일 실시형태에서, HFAP는 하기 화학식 XI을 가진다:

[0175] [화학식 XI]



[0176]

상기 식에서,

[0178] R^{16} 은 고도로 불소화된 알킬 또는 고도로 불소화된 아릴 기이며;[0179] c 는 독립적으로 0 또는 1 내지 3의 정수이고;[0180] n 은 적어도 4이다.

[0181] HFAP의 합성은 예를 들어, 문헌[A. Feiring et al., J. Fluorine Chemistry 2000, 105, 129-135]; 문헌[A. Feiring et al., Macromolecules 2000, 33, 9262-9271]; 문헌[D. D. Desmarteau, J. Fluorine Chem. 1995, 72, 203-208]; 문헌[A. J. Appleby et al., J. Electrochem. Soc. 1993, 140(1), 109-111]; 및 미국 특허 제5,463,005호(Desmarteau)에 기술되어 있다.

[0182] 일 실시형태에서, HFAP는 또한 적어도 하나의 고도로 불소화된 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 유닛을 포함한다. 퍼플루오로올레핀은 2 내지 20개의 탄소 원자를 포함한다. 대표적인 퍼플루오로올레핀은 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 퍼플루오로-(2,2-다이메틸-1,3-다이옥솔), 퍼플루오로-(2-메틸렌-4-메틸-1,3-다이옥솔란), $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_t\text{CF}=\text{CF}_2$ (여기서, t 는 1 또는 2임), 및 $\text{R}_f''\text{OCF}=\text{CF}_2$ (여기서, R_f'' 는 1 내지 약 10개의 탄소 원자의 포화 퍼플루오로알킬 기임)를 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 일 실시형태에서, 공단양체는 테트라플루오로에틸렌이다.

[0183] 일 실시형태에서, HFAP는 콜로이드-형성 중합체성 산이다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "콜로이드-형성"은, 수불용성이며 수성 매질 내에 분산될 경우 콜로이드를 형성하는 재료를 지칭한다. 콜로이드-형성 중합체성 산은 통상적으로 약 10,000 내지 약 4,000,000 범위의 분자량을 갖는다. 일 실시형태에서, 중합체성 산은 약 100,000 내지 약 2,000,000의 분자량을 갖는다. 콜로이드 입자 크기는 통상적으로 2 나노미터(nm) 내지 약 140 nm의 범위이다. 일 실시형태에서, 콜로이드는 2 nm 내지 약 30 nm의 입자 크기를 갖는다. 산성 양성자를 가진 임의의 고도로 불소화된 콜로이드-형성 중합체성 재료를 사용할 수 있다.

[0184] 본 명세서에서 앞서 기술한 일부 중합체는 비-산 형태로, 예를 들어 염, 에스테르 또는 설포닐 플루오라이드로서 형성될 수 있다. 하기의 전도성 조성물의 제조를 위하여, 이들이 산 형태로 전환될 것이다.

[0185] 일부 실시형태에서, HFAP는 고도로 불소화된 탄소 골격 및 하기 화학식으로 나타내는 측쇄를 포함한다:

[0186] $-(\text{O}-\text{CF}_2\text{CFR}_f^3)_a-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFR}_f^4\text{SO}_3\text{E}^5$ 상기 식에서, R_f^3 및 R_f^4 는 F, Cl 또는 1 내지 10개 탄소 원자를 가진 고도로 불소화된 알킬 기로부터 독립적으로 선택되며, $a = 0, 1$ 또는 2 , 및 E^5 이다. 일부 경우에 E^5 는 Li, Na 또는 K와 같은 양이온일 수 있으며, 산 형태로 전환될 수 있다.

[0187] 일부 실시형태에서, HFAP는 미국 특허 제3,282,875호 및 미국 특허 제4,358,545호 및 제4,940,525호에 개시된 중합체일 수 있다. 일부 실시형태에서, HFAP는 퍼플루오로카본 골격 및 하기 화학식으로 나타내는 측쇄를 포함한다:

[0188] $-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{E}^5$

[0189] 상기 식에서, E^5 는 상기 정의한 바와 같다. 이 유형의 HFAP는 미국 특허 제3,282,875호에 개시되며, 테트라플루오로에틸렌(TFE) 및 과불소화 비닐 에테르 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, 퍼플루오로(3,6-다이옥사-4-메틸-7-옥텐설포닐 플루오라이드)(PDMOF)의 공중합 후에 설포닐 플루오라이드 기의 가수분해에 의해 설포네이트

기로 전환시키고 필요에 따라 이온교환으로 이들을 목적하는 이온 형태로 전환시킴으로써 제조될 수 있다. 미국 특허 제4,358,545호 및 제4,940,525호에 개시된 유형의 중합체의 예는 측쇄 $-O-CF_2CF_2SO_3E^5$ 를 가지며, 여기서 E^5 는 상기 정의한 바와 같다. 이 중합체는, 테트라플루오로에틸렌(TFE)과 과불소화 비닐 에테르 $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$, 퍼플루오로(3-옥사-4-펜텐설포닐 플루오라이드)(POPF)의 공중합 후에, 가수분해 및 필요에 따라 추가 가의 이온 교환에 의해 제조될 수 있다.

[0190] 한 가지 유형의 HFAP가 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and Company(미국 텔라웨어주 월밍턴 소재)로부터 수성 나피온(Nafion)(등록상표) 분산물로 구매가능하다.

c. 도핑된 전기 전도성 중합체의 제조

[0192] 도핑된 전기 전도성 중합체는 수성 매질 중에서 HFAP(또는 다수의 HFAP)의 존재 하에 전구체 단량체(또는 다수의 단량체)의 산화성 중합화에 의해 형성된다. 중합화는 공개된 미국 특허 출원 제2004/0102577호, 제2004/0127637호 및 제2005/205860호에 기술되어 있다.

3. 비전도성 산화물 나노입자

[0194] 산화물 나노입자는 비전도성이며, 50 nm 이하의 입자 크기를 갖는다. 일부 실시형태에서, 입자 크기는 20 nm 이하; 일부 실시형태에서는 10 nm 이하; 일부 실시형태에서는 5 nm 이하이다.

[0195] 산화물은 단일의 산화물 또는 둘 이상의 산화물의 혼합물 중 어느 하나일 수 있다. 나노입자의 형상은 예를 들어, 구형, 연장형(elongated), 사슬형, 바늘 형상, 코어-쉘 나노입자 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0196] 비전도성 산화물의 예에는 산화규소, 산화티탄, 산화지르코늄, 삼산화몰리브덴, 산화바나듐, 산화알루미늄, 산화아연, 산화사마륨, 산화이트륨, 산화세슘, 산화제이구리, 산화주석, 산화안티몬, 산화탄탈 등이 포함되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 일부 실시형태에서, 비전도성 산화물 나노입자는 이산화규소, 이산화티탄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0197] 산화물 나노입자는 선택된 산화물 및 다-성분 산화물의 증발에 의하거나 무기 화합물, 예를 들어 사염화규소의 증기상 가수분해에 의해 제조될 수 있다. 가수분해 가능한 금속 화합물, 특히 다양한 원소들의 알록사이드를 사용하여 가수분해 및 중축합에 의해 서로 반응시켜 다중 성분 및 다차원 네트워크 산화물(multi-dimensional network oxide)을 형성시키는 콜-겔 화학에 의해 이를 생산할 수도 있다.

4. 고비점 유기 액체

[0199] "고비점 유기 액체"라는 용어는 실온에서 액체이며 비점이 160°C 초과인 유기 화합물을 말한다. 일부 실시형태에서, 비점은 170°C 초과; 일부 실시형태에서는 180°C 초과이다. 고비점 유기 액체는 수 중에 용해성이거나, 물과 혼화가능하거나 수 중에 분산가능하다. 고비점 유기 액체의 예에는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 다이메틸설피드, 다이메틸아세트아미드, 저분자량 폴리(에틸렌 글리콜), N-메틸피롤리돈 및 이들의 혼합물이 포함되나 이들에 한정되는 것은 아니다. 둘 이상의 이들 액체의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0200] 고비점 유기 액체는 일반적으로 조성물의 총 중량을 기준으로 40 내지 70 중량%; 일부 실시형태에서는 50 내지 60 중량%의 양으로 조성물 중에 존재한다.

5. 저비점 유기 액체

[0202] "저비점 유기 액체"라는 용어는 실온에서 액체이며 비점이 150°C 미만인 유기 화합물을 말한다. 일부 실시형태에서, 비점은 130°C 미만; 일부 실시형태에서는 110°C 미만이다. 일부 실시형태에서, 비점은 70°C 초과이다. 저비점 유기 액체는 수 중에 용해성이거나, 물과 혼화가능하거나 수 중에 분산가능하다. 저비점 유기 액체의 예에는 아이소프로판올, n-프로판올, 1-메톡시-2-프로판올, 프로필렌 글리콜 프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 모노-메틸 에테르 아세테이트 및 이들의 혼합물이 포함되나 이들에 한정되지 않는다. 둘 이상의 이들 액체의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0203] 저비점 유기 액체는 일반적으로 조성물의 총 중량을 기준으로 5 내지 20 중량%; 일부 실시형태에서는 10 내지 15 중량%의 양으로 조성물 중에 존재한다.

6. 준수계 전기 전도성 중합체 조성물의 제조

[0205] 하기의 논의에서, 도핑된 전도성 중합체, 비전도성 산화물 나노입자, 고비점 유기 액체 및 저비점 유기 액체가

단수로 언급될 것이다. 그러나, 이를 전부 또는 임의의 것 중의 하나를 초과하여 사용할 수 있는 것으로 해석된다.

[0206] 새로운 전기 전도성 중합체 조성물은 도핑된 전도성 중합체를 우선 형성한 다음, 임의의 순서로, 산화물 나노입자 및 유기 액체를 첨가하여 제조된다.

[0207] 산화물 나노입자는 도핑된 전도성 중합체 분산물에 고체로서 직접 첨가될 수 있다. 일부 실시형태에서, 산화물 나노입자는 수용액 중에 분산되며, 이러한 분산물이 도핑된 전도성 중합체 분산물과 혼합된다. 산화물 나노입자 대 도핑된 전기 전도성 중합체의 중량비는 1:4 초과 및 7:3 미만이다. 일부 실시형태에서, 중량비는 1:3 내지 2:1 범위이다.

[0208] 고비점 유기 액체를 예비혼합하고, 산화물 나노입자의 첨가 이전 또는 이후에 도핑된 전도성 중합체 분산물에 함께 첨가할 수 있다. 대안적으로, 유기 액체를 따로 첨가할 수 있다. 일부 실시형태에서, 고비점 유기 액체를 저비점 유기 액체 이전에 또는 이와 동시에 첨가한다. 일부 실시형태에서, 저비점 유기 액체를 고비점 유기 액체 이전에 또는 이와 동시에 첨가한다. 당업자는 용매와 조성물 간의 상용성이 첨가 순서에 영향을 미칠 수 있음을 인식할 것이다.

[0209] 조성물 중의 용매의 총량은 조성물의 총 중량을 기준으로 80 중량% 이하이다.

[0210] 일부 실시형태에서는, 무기 입자의 첨가 전 또는 후에 pH를 증가시킨다. 도핑된 전도성 중합체 및 무기 나노입자의 분산물은 약 2의 형성된 pH 내지 중성 pH에서 안정하게 유지된다. 나노입자 첨가 전에 양이온 교환 수지로 처리함으로써 pH를 조정할 수 있다. 일부 실시형태에서는 염기 수용액을 첨가함으로써 pH를 조정한다. 염기를 위한 양이온은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 암모늄 및 알킬암모늄일 수 있으나 이에 한정되지 않는다. 일부 실시형태에서는, 알칼리 토금속 양이온에 비해 알칼리 금속이 바람직하다.

[0211] 본 명세서에 기재된 새로운 준수계 전도성 조성물로 제조된 필름은 이하 "본 명세서에 기재된 새로운 필름"이라고 한다. 연속식 및 불연속식 기술을 포함하는 임의의 액체 침착 기술을 사용하여 필름을 제조할 수 있다. 연속식 침착 기술은 스픈 코팅(spin coating), 그라비어 코팅(gravure coating), 커튼 코팅(curtain coating), 침지 코팅(dip coating), 슬롯-다이 코팅(slot-die coating), 분무 코팅(spray coating), 및 연속식 노즐 코팅(continuous nozzle coating)을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 불연속식 침착 기술은 잉크젯 인쇄(ink jet printing), 그라비어 인쇄, 및 스크린 인쇄(screen printing)를 포함하나 이에 한정되지 않는다.

[0212] 일부 실시형태에서, 새로운 필름은 슬롯-다이 코팅에 의해 제조된다.

[0213] 슬롯-다이 코팅은 액체 물질을 기판에 도포하는 기본 방법 중 하나이다. 코팅 액체는 압력에 의하여 슬롯을 통해 저장소로부터 강제로 배출되어, 이동하는 기판으로 전달된다. 실제로, 슬롯은 일반적으로 저장소보다 색션 이 훨씬 더 작으며, 기판 이동 방향에 수직으로 배향된다. 슬롯 다이 코팅은 다이 그 자체의 설계, 다이의 기판에 대한 배향, 다이로부터 기판까지의 거리 및 다이 밖으로 액체를 강체로 배출하는 압력의 생성 방법을 비롯한 많은 변형을 갖는다. 슬롯-다이 코팅은 일반적으로 기판에 "접촉해 있고(against)", 실제로 코팅되는 액체의 구선에 의해 기판으로부터 분리되는 다이를 사용한 코팅으로 인식된다.

[0214] 종래에는, 고도로 불소화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체의 수성 분산물을 성공적으로 슬롯-다이 코팅될 수 없었다. 생성된 필름은 종종 불연속적이거나 불균일하였다. 또한, 필름은 슬롯-다이 코팅에 의해 유기 용매 또는 중합체 용액으로 오버코팅될 수 없었는데, 이는 전도성 중합체 필름의 낮은 표면 에너지 때문이다. 놀랍게도, 그리고 예상외로, 본 명세서에 기재된 새로운 조성물을 슬롯-다이 코팅하여, 평탄하고 연속적인 필름을 형성할 수 있음을 발견하였다. 심지어 상당한 표면 불균일성을 갖는 기판 위에서도 고품질 필름을 형성 할 수 있다. 또한, 본 명세서에 기재된 새로운 필름은 높은 표면 장력을 갖는 많은 통상적인 유기 용매 중의 활성 재료로 오버코팅될 수 있다. 이는 헥산 또는 자일렌과 같은 용매의 HIL 표면과의 접촉각이 매우 크게 유지된다는 점에서 특히 놀라운 것이다.

7. 정공 주입 층

[0215] 본 발명의 다른 실시형태에서는, 새로운 전도성 중합체 조성물을 포함하는 수성 분산물로부터 증착된 정공 주입 층이 제공된다. 용어 "정공 주입 층" 또는 "정공 주입 재료"는 전기 전도성 또는 반전도성 재료를 의미하고자 하며, 하부 층의 평탄화, 전하 수송 및/또는 전하 주입 특성, 산소나 금속 이온과 같은 불순물의 청소, 및 유기 전자 소자의 성능을 촉진하거나 개선할 기타 태양을 포함하지만 이에 한정되지 않는 유기 전자 소자의 하나 이상의 기능을 가질 수 있다. 용어 "층"은 용어 "필름"과 호환적으로 사용되며 목적하는 영역을 덮는 코팅을 지

칭한다. 이 용어는 크기에 의해 한정되지 않는다. 영역은 전체 소자만큼 크거나, 실제 영상 디스플레이와 같은 특이적 기능성 영역만큼 작거나, 단일 서브-픽셀만큼 작을 수 있다. 층 및 필름은 임의의 관용적인 침착 기술, 예를 들어 증착, 액체 침착(연속식 및 불연속식 기술), 및 열전사에 의해 형성될 수 있다. 연속식 침착 기술은 스판 코팅, 그라비어 코팅, 커튼 코팅, 침지 코팅, 슬롯-다이 코팅, 분무 코팅 및 연속식 노즐 코팅을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 불연속식 침착 기술은 잉크젯 인쇄, 그라비어 인쇄, 및 스크린 인쇄를 포함하나 이에 한정되지 않는다.

[0217] 새로운 전도성 중합체 조성물의 전조된 필름은 일반적으로 물에 재분산될 수 없다. 따라서, 정공 주입 층은 다수의 박막으로서 적용될 수 있다. 또한, 정공 주입 층을 상이한 수용성 또는 수분산성 재료의 층으로 손상 없이 오버코팅할 수 있다.

[0218] 새로운 전도성 중합체로부터 제조된 정공 주입 층을 정공 수송 재료로 오버코팅하여, 분리된 정공 주입/정공 수송 2층(HIL/HTL)을 형성할 수 있다. 일부 실시형태에서, 두 층은 슬롯-다이 코팅에 의해 형성된다. 이러한 분리된 HIL/HTL 2층은 유기 전자 소자, 이를 테면 발광 다이오드, 광전지 및 인쇄된 유기 트랜지스터에서 유용하다.

7. 전자 소자

[0220] 본 발명의 다른 실시형태에서는, 2개의 전기접촉 층 사이에 위치하는 적어도 하나의 전기활성 층을 포함하는 전자 소자가 제공되며, 여기서 상기 소자는 새로운 정공 주입 층을 추가로 포함한다. 층 또는 재료에 관한 용어 "전기활성"은 전자 또는 전자-방사 특성을 나타내는 층 또는 재료를 의미하고자 한다. 전기활성 층 재료는, 방사선 수용시 전자-정공 쌍의 농도에 변화를 나타내거나 방사선을 방출할 수 있다.

[0221] 도 1에 나타낸 바와 같이, 소자(100)의 일 실시형태는 애노드 층(110), 정공 주입 층(120), 정공 수송 층(130), 광활성 층(140), 임의의 전기 주입/수송 층(150) 및 캐소드 층(160)을 갖는다. 본 명세서에 기재된 분리된 2층은 층(120 및 130)으로 기능한다.

[0222] 소자는 애노드 층(110) 또는 캐소드 층(160)에 인접할 수 있는 지지체 또는 기판(미도시)을 포함할 수 있다. 대개의 경우, 지지체는 애노드 층(110)에 인접한다. 지지체는 연성 또는 경성, 유기물 또는 무기물일 수 있다. 지지체 재료의 예는 유리, 세라믹, 금속 및 플라스틱 필름을 포함하나 이에 한정되지 않는다.

[0223] 애노드 층(110)은 캐소드 층(160)에 비하여 정공 주입에 보다 더 효율적인 전극이다. 애노드는 금속, 혼합 금속, 합금, 금속 산화물 또는 혼합 산화물을 함유한 재료를 포함할 수 있다. 적합한 재료는 11족 원소, 4, 5 및 6족 내의 원소, 8-10족 전이 원소 및 2족 원소(즉, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra)의 혼합 산화물을 포함한다. 애노드 층(110)이 광투과성이 되게 하려면, 12, 13 및 14족 원소의 혼합 산화물, 예를 들어 인듐-주석-산화물을 사용할 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 구문 "혼합 산화물"은 2족 원소 또는 12, 13 또는 14족 원소로부터 선택된 2개 이상의 상이한 양이온을 갖는 산화물을 지칭한다. 애노드 층(110)을 위한 재료의 일부 비한정적인 구체적 예는 인듐-주석-산화물("ITO"), 인듐-아연-산화물, 알루미늄-주석-산화물, 금, 은, 구리 및 니켈을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 애노드는 또한 유기 재료, 특히 폴리아닐린과 같은 전도성 중합체, 예를 들어 문헌 ["Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer," Nature vol. 357, pp 477-479 (11 June 1992)]에 기술된 예시적 재료를 포함할 수 있다. 발생된 빛의 관찰이 가능하도록, 애노드 및 캐소드 중 적어도 하나는 적어도 부분적으로 투명해야 한다.

[0224] 화학적 또는 물리적 증착 공정 또는 스판-캐스트(spin-cast) 공정에 의해 애노드 층(110)을 형성할 수 있다. 화학적 증착은 플라즈마 화학 증착("PECVD": plasma-enhanced chemical vapor deposition) 또는 금속 유기 화학 증착("MOCVD": metal organic chemical vapor deposition)으로서 수행될 수 있다. 물리적 증착은, 전자 빔 증발(e-beam evaporation) 및 저항 증발(resistance evaporation)과 더불어 이온 빔 스퍼터링을 포함하는 모든 형태의 스퍼터링을 포함할 수 있다. 물리적 증착의 구체적 형태는 rf 마그네트론 스퍼터링 및 유도-결합 플라즈마 물리적 증착("IMP-PVD": inductively-coupled plasma physical vapor deposition)을 포함한다. 이들 침착 기술은 반도체 제작 기술 분야에 주지되어 있다.

[0225] 일 실시형태에서, 애노드 층(110)은 리소그래피 작업 중에 패턴화된다. 패턴은 목적에 따라 변동될 수 있다. 예를 들어, 제1 전기접촉 층 재료의 적용에 앞서 제1 연성 복합물 장벽 구조상에 패턴화된 마스크 또는 레지스트(resist)를 위치시킴으로써, 층을 패턴으로 형성할 수 있다. 대안적으로, 전체 층(블랭킷 침착(blanket deposit)이라고도 칭함)으로서 층을 적용하고, 이어서 예를 들어 패턴화된 레지스트층 및 습식 화학적 또는 건식 에칭 기술을 사용하여 패턴화할 수 있다. 당업계에 주지된 다른 패턴화 공정도 사용할 수 있다.

- [0226] 정공 주입 층(120)은 본 명세서에 기재된 새로운 준수계 전도성 중합체 조성물로 제조된다. HFAP로 도핑된 전도성 중합체로부터 제조된 정공 주입 층은 일반적으로 유기 용매에 습윤성이 아니다. 본 명세서에 기술된 정공 주입 층은 더욱 습윤성일 수 있으므로, 비극성 유기용매로부터 다음 층으로 더 용이하게 코팅된다. 당업자에게 잘 알려진 다양한 기술을 사용하여 정공 주입 층을 기판 상에 침착시킬 수 있다. 일부 실시형태에서, 정공 주입 층은 새로운 준수계 전도성 중합체 조성물의 슬롯-다이 코팅에 의해 형성된다.
- [0227] 정공 수송 층(130)은 정공 주입 층(120)과 전기활성 층(140) 사이에 존재한다. 이러한 층은 정공 수송 재료를 포함할 수 있다. 정공 수송 층을 위한 정공 수송 재료의 예는, 예를 들어 문헌 [Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Vol. 18, p. 837-860, 1996, by Y. Wang]에 요약되어 있다. 정공 수송 소분자 및 중합체 둘 다를 사용할 수 있다. 통상적으로 사용되는 정공 수송 분자는 하기의 것들을 포함하나 이에 한정되지 않는다: 4,4',4"-트리스(N,N-다이페닐-아미노)-트라이페닐아민(TDATA); 4,4',4"-트리스(N-3-메틸페닐-N-페닐-아미노)-트라이페닐아민(MTDATA); N,N'-다이페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이아민(TPD); 4,4'-비스(카바졸-9-일)바이페닐 (CBP); 1,3-비스(카바졸-9-일)벤젠(mCP); 1,1-비스[(다이-4-톨릴아미노)페닐]사이클로헥산(TAPC); N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-[1,1'-(3,3'-다이메틸)바이페닐]-4,4'-다이아민(ETPD); 테트라카스-(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌다이아민(PDA); α -페닐-4-N,N-다이페닐아미노스티렌(TPS); p-(다이에틸아미노)벤즈알데히드 다이페닐하이드라존(DEH); 트라이페닐아민(TPA); 비스[4-(N,N-다이에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄(MPMP); 1-페닐-3-[p-(다이에틸아미노)스티릴]-5-[p-(다이에틸아미노)페닐] 피라졸린(PPR 또는 DEASP); 1,2-트랜스-비스(9H-카바졸-9-일)사이클로부탄(DCZB); N,N,N',N'-테트라카스(4-메틸페닐)-(1,1'-바이페닐)-4,4'-다이아민(TTB); N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)벤지딘(α -NPB); 및 포피린성 화합물, 예를 들어 구리 프탈로시아닌. 통상적으로 사용되는 정공 수송 중합체는 폴리비닐카바졸, (페닐메틸)폴리실란, 폴리(다이옥시티오펜), 폴리아닐린 및 폴리피롤을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 상기 언급한 것들과 같은 정공 수송 분자를 폴리스티렌 및 폴리카보네이트와 같은 중합체 내로 도핑함으로써 정공 수송 중합체를 수득할 수도 있다. 일부 경우에는, 트라이아릴아민 중합체, 특히 트라이아릴아민-플루오렌 공중합체를 사용한다. 일부 경우에, 중합체 및 공중합체는 가교결합성이다. 가교결합성 정공 수송 중합체의 예는, 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2005-0184287호 및 국제 특허 공개 WO 2005/052027호에서 찾아볼 수 있다. 일부 실시형태에서, 정공 수송 층은 p-도편트, 예를 들어, 테트라플루오로테트라시아노퀴노다이메탄 및 페릴렌-3,4,9,10-테트라카복실릭-3,4,9,10-다이언하이드라이드로 도핑된다.
- [0228] 몇몇 실시형태에서, 정공 수송 층은 정공 수송 중합체를 포함한다. 몇몇 실시형태에서, 정공 수송 중합체는 다이스티릴아릴 화합물이다. 몇몇 실시형태에서, 아릴 기는 둘 이상의 융합된 방향족 고리를 갖는다. 몇몇 실시형태에서, 아릴 기는 아센이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "아센"이라는 용어는 둘 이상의 오르토-융합된 벤젠 고리를 직선형 배열로 포함하는 탄화수소 모 성분을 말한다.
- [0229] 몇몇 실시형태에서, 정공 수송 중합체는 아릴아민 중합체이다. 몇몇 실시형태에서, 이는 플루오렌 및 아릴아민 단량체의 공중합체이다.
- [0230] 몇몇 실시형태에서, 중합체는 가교결합성 기를 갖는다. 몇몇 실시형태에서, 가교결합은 열처리 및/또는 UV 또는 가시 방사선으로의 노출에 의해 달성될 수 있다. 가교결합성 기의 예에는 비닐, 아크릴레이트, 퍼플루오로비닐에테르, 1-벤조-3,4-사이클로부탄, 실록산, 및 메틸 에스테르가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 가교결합성 중합체는 용액 처리 OLED의 제작에서 이점을 가질 수 있다. 침착 후에 불용성 필름으로 변환될 수 있는 층을 형성하기 위하여 용해성 중합체성 재료를 적용하는 것은 충분히 문제가 없는 다층 용액-처리 OLED 소자의 제작을 허용할 수 있다.
- [0231] 가교결합성 중합체의 예는, 예를 들어 미국 특허 출원 공개 제2005-0184287호 및 국제 출원 공개 WO 2005/052027호에서 찾아볼 수 있다.
- [0232] 몇몇 실시형태에서, 정공 수송 층은 9,9-다이알킬플루오렌과 트라이페닐아민의 공중합체인 중합체를 포함한다. 몇몇 실시형태에서, 중합체는 9,9-다이알킬플루오렌과 4,4'-비스(다이페닐아미노)바이페닐의 공중합체이다. 몇몇 실시형태에서, 중합체는 9,9-다이알킬플루오렌과 TPB의 공중합체이다. 몇몇 실시형태에서, 중합체는 9,9-다이알킬플루오렌과 NPB의 공중합체이다. 몇몇 실시형태에서, 공중합체는 (비닐페닐)다이페닐아민과 9,9-다이스티릴플루오렌 또는 9,9-다이(비닐벤질)플루오렌으로부터 선택된 제3 공단량체로부터 제조된다.
- [0233] 정공 수송 층(130)은 당업자에게 잘 알려져 있는 다양한 기법을 사용하여 형성될 수 있다. 일부 실시형태에서, 층은 액체 침착에 의해 형성된다. 일부 실시형태에서, 층은 슬롯-다이 코팅에 의해 형성된다.

[0234]

소자의 응용에 따라, 광활성 층(140)은 (발광 다이오드 또는 발광 전기화학 전지 내에서와 같이) 인가된 전압에 의해 활성화되는 발광 층, 또는 방사 에너지에 응답하여 (광검출기 내에서와 같이) 인가된 바이어스 전압에 의해 또는 바이어스 전압 없이 신호를 발생시키는 재료의 층일 수 있다. 일 실시형태에서, 광활성 재료는 유기 전계발광("EL") 재료이다. 소분자 유기 형광 화합물, 형광 및 인광 금속 착물, 공액 중합체 및 그의 혼합물을 포함하나 이에 한정되지 않는 임의의 EL 재료를 소자에 사용할 수 있다. 형광 화합물의 예에는 크라이센, 피렌, 페릴렌, 루브렌, 쿠마린, 안트라센, 티아다이아졸, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 금속 착물의 예에는 금속 퀼레이트화 옥시노이드 화합물, 예를 들어, 트리스(8-하이드록시퀴놀라토)알루미늄(Alq3); 사이클로메탈화(cyclometalated) 이리듐 및 백금 전계발광 화합물, 예를 들어 미국 특허 제6,670,645호(Petrov 등) 및 공개된 PCT 출원 제WO 03/063555호 및 제WO 2004/016710호에 개시된 페닐피리딘, 페닐퀴놀린 또는 페닐피리미딘 리간드와 이리듐의 착물, 및 예를 들어 공개된 PCT 출원 제WO 03/008424호, 제WO 03/091688호 및 제WO 03/040257호에 기술된 유기금속 착물, 및 그의 혼합물이 포함되나 이로 한정되지 않는다. 일부 경우에, 소분자 형광 또는 유기금속 재료는 가공 및/또는 전자 특성을 개선하기 위하여 호스트 재료와 함께 도펀트로서 침착된다. 공액 중합체의 예에는 폴리(페닐렌비닐렌), 폴리플루오렌, 폴리(스피로바이플루오렌), 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌), 그 공중합체, 및 그 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0235]

광활성 층(140)은 액체 침착, 증착 및 열전사를 비롯한 당업자에게 잘 알려져 있는 다양한 기법을 사용하여 형성될 수 있다. 일부 실시형태에서, 층은 액체 침착에 의해 형성된다.

[0236]

임의의 층(150)은 전자 수송을 용이하게 하고, 또한 정공 주입 층 또는 제한층(confinement layer)으로 역할하여 층 계면에서 여기자(exciton)의 켄칭을 방지하는 기능을 둘 다 할 수 있다. 바람직하게는, 이러한 층은 전자 이동성을 촉진하고 여기자 켄칭을 감소시킨다. 임의의 전자 수송층(150)에 사용할 수 있는 전자 수송 재료의 예에는, 금속 퀼레이트 유도체, 예컨대 트리스(8-하이드록시퀴놀레이트)알루미늄(AlQ), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(p-페닐페놀레이트) 알루미늄(BAlq), 테트라카스-(8-하이드록시퀴놀레이트)하프늄(HfQ) 및 테트라카스-(8-하이드록시퀴놀레이트)지르코늄(ZrQ); 및 아졸 화합물, 예를 들어 2-(4-바이페닐일)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사다이아졸(PBD), 3-(4-바이페닐일)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트라이아졸(TAZ), 및 1,3,5-트라이(페닐-2-벤즈이미다졸)벤젠(TPBI); 퀴녹살린 유도체, 예를 들어 2,3-비스(4-플루오로페닐)퀴녹살린; 폐난트롤린, 예를 들어 4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린(DPA) 및 2,9-다이메틸-4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린(DDPA); 및 그의 혼합물을 비롯한 금속 퀼레이트화 옥시노이드 화합물이 포함된다. 일부 실시형태에서, 전자 수송 층은 n-도판트를 추가로 포함한다. n-도판트의 예에는 Cs 또는 다른 알칼리 금속이 포함되나 이에 한정되지 않는다.

[0237]

전기 수송 층(150)은 액체 침착, 증착 및 열전사를 비롯한 당업자에게 잘 알려져 있는 다양한 기법을 사용하여 형성될 수 있다. 일부 실시형태에서, 층은 증착에 의해 형성된다.

[0238]

캐소드(160)는 전자 또는 음전하 담체를 주입하는 데 있어서 특히 효율적인 전극이다. 캐소드는 애노드보다 낮은 일함수를 갖는 임의의 금속 또는 비금속일 수 있다. 캐소드를 위한 재료는 1족의 알칼리 금속(예를 들어, Li, Cs), 2족(알칼리 토) 금속, 12족 금속(희토류 원소 및 란탄족 및 악티늄족 원소 포함)으로부터 선택될 수 있다. 알루미늄, 인듐, 칼슘, 바륨, 사마륨 및 마그네슘과 같은 재료와 더불어 그의 조합을 사용할 수 있다. Li-함유 유기금속 화합물, LiF, Li₂O, Cs-함유 유기금속 화합물, CsF, Cs₂O 및 Cs₂CO₃를 또한 유기 층과 캐소드 층 사이에 침착시켜 작동 전압을 낮출 수 있다. 이러한 층은 전자 주입 층으로 지칭할 수 있다.

[0239]

캐소드 층(160)은 보통은 화학 또는 물리 증착 공정에 의해 형성된다. 일부 실시형태에서는, 애노드 층 (110)에 관련하여 앞서 논의된 바와 같이 캐소드 층이 폐단화될 것이다.

[0240]

소자 내의 다른 층은, 이러한 층에 의해 제공될 기능을 고려하여 이러한 층에 유용한 것으로 공지된 임의의 재료로 제조될 수 있다.

[0241]

일부 실시형태에서, 봉지 층(encapsulation layer)(미도시)을 접촉 층(160) 위에 침착하여 물 및 산소와 같은 바람직하지 못한 성분의 소자(100) 내로의 유입을 방지한다. 이러한 성분들은 유기 층(130)에 유해한 영향을 줄 수 있다. 일 실시형태에서, 봉지 층은 차단 층 또는 필름이다. 일 실시형태에서는 봉지 층이 유리 덮개이다.

[0242]

도시하지 않았지만, 소자(100)는 추가의 층을 포함할 수 있는 것으로 이해된다. 본 기술 분야에 알려져 있거나 그렇지 않은 다른 층들이 사용될 수 있다. 또한, 앞서 기술한 층들 중 임의의 것이 2개 이상의 서브층을 포함하거나 적층 구조를 형성할 수 있다. 각각의 성분층을 위한 재료의 선정은, 소자 작동 수명의 고려, 제작 시간 및 복잡성 인자 및 당업자가 인식하는 기타 고려 사항과, 높은 소자 효율을 소자에 제공하는 목표의 균형에 의

해 바람직하게 결정된다. 최적의 구성요소, 구성요소의 구성, 및 조성적 실체(identity)의 결정은 당업자에게는 관례적인 것으로 이해될 것이다.

[0243] 유기 층은 스픈 코팅, 침지 코팅, 롤-투-롤(roll-to-roll) 기술, 슬롯-다이 코팅, 잉크젯 인쇄, 연속식 노즐 인쇄(continuous nozzle printing), 스크린 인쇄, 그라비어 인쇄 등을 포함하지만 이에 한정되지 않는 관용적인 코팅 또는 인쇄 기술을 사용하여 적합한 용매 중의 용액 또는 분산물로부터 적용할 수 있다. 상이한 액체 침착 방법이 상이한 층을 위해 사용될 수 있다.

[0244] 액체 침착 방법을 위해, 특정 화합물 또는 관련 클래스의 화합물에 적합한 용매가 당업자에 의해 용이하게 결정될 수 있다. 일부 응용에서는, 화합물이 비수성 용매에 용해되는 것이 바람직하다. 이러한 비수성 용매는 C₁ 내지 C₂₀ 알코올, 에테르, 및 산 에스테르와 같이 상대적으로 극성일 수 있거나, 또는 C₁ 내지 C₁₂ 알칸, 또는 톨루엔, 자일렌, 트라이플루오로톨루엔 등과 같은 방향족과 같이 상대적으로 비-극성일 수 있다. 본 명세서에 기술된 바와 같은 용액 또는 분산물 중 어느 하나로서 새로운 화합물을 함유하는 액체 조성물을 제조하는 데 사용하기에 적합한 다른 액체는 (염화 메틸렌, 클로로포름, 클로로벤젠과 같은) 염화 탄화수소, (트라이플루오로톨루엔을 비롯하여, 치환 및 비치환된 톨루엔 및 자일렌과 같은) 방향족 탄화수소, (테트라하이드로푸란(tetrahydrofuran, THP), N-메틸 피롤리돈과 같은) 극성 용매, (에틸아세테이트와 같은) 에스테르, 알코올(아이소프로판올), 케톤(사이클로펜타논) 및 이들의 혼합물을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 광활성 물질에 적합한 용매는 예를 들어 국제특허 WO 2007/145979호에 기술되어 있다.

[0245] 일부 실시형태에서, 소자는 정공 주입 층, 정공 수송 층 및 광활성 층의 액체 침착, 및 애노드, 전자 수송 층, 전자 주입 층 및 캐소드의 증착에 의해서 제작된다. 일부 실시형태에서, 정공 주입 및 정공 수송 층은 슬롯-다이 코팅에 의해 제작되며, 광활성 층은 인쇄 방법에 의해 제작된다.

[0246] 일 실시형태에서, 상이한 층은 하기 범위의 두께를 가진다: 애노드(110), 500-5000 Å, 일 실시형태에서 1000-2000 Å; 정공 주입 층(120), 50-2000 Å, 일 실시형태에서 200-1000 Å; 정공 수송 층(130), 50-2000 Å, 일 실시형태에서 200-1000 Å; 광활성 층(140), 10-2000 Å, 일 실시형태에서 100-1000 Å; 전자 수송 층(150), 50-2000 Å, 일 실시형태에서 100-1000 Å; 캐소드(160), 200-10000 Å, 일 실시형태에서 300-5000 Å. 목적하는 층 두께의 비율은 사용되는 재료의 정확한 성질에 좌우될 것이다.

[0247] 작동시, 적절한 전원(미도시)으로부터의 전압이 소자(100)에 인가된다. 따라서 전류가 소자(100)의 층들을 가로질러 통과한다. 전자는 유기 중합체 층으로 들어가서 광자를 방출한다. 능동 매트릭스 OLED 디스플레이라고 지칭되는 일부 OLED에서는, 광활성 유기 필름의 개별적인 침착이 전류의 통과에 의해 독립적으로 여기되어 개별적인 화소의 빛광을 유발할 수 있다. 수동 매트릭스 OLED 디스플레이라고 지칭되는 일부 OLED에서는, 광활성 유기 필름의 침착이 전기접촉 층의 행 및 열에 의해 여기될 수 있다.

[0248] 본 명세서에서 기술되는 것과 유사하거나 균등한 방법 및 재료가 본 발명의 실시 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료는 하기에 기술된다. 본 명세서에 언급되는 모든 간행물, 특히 출원, 특히 및 다른 참고 문헌은 원용에 의해 그 전체 내용이 포함된다. 상충되는 경우에는, 정의를 비롯하여 본 명세서가 좌우할 것이다. 또한, 재료, 방법, 및 실시예는 단지 예시적인 것이며 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0249] 명확함을 위해 별개의 실시형태들로 상기 및 하기에 기재된 본 발명의 특정 특징부들이 또한 단일 실시형태를 조합하여 제공될 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 역으로, 간략함을 위해 단일 실시예와 관련하여 설명된 본 발명의 다양한 특징부들은 별개로 또는 임의의 하위 조합으로 또한 제공될 수 있다. 또한, 범위로 언급된 값에 대한 참조는 그 범위 내의 각각의 그리고 모든 값을 포함한다.

[0250] [실시예]

[0251] 실시예 1

[0252] 본 실시예는, TFE(테트라플루오로에틸렌) 및 과불소화 중합체성 산인 PSEPVE(페플루오로-3,6-다이옥사-4-메틸-7-옥тен설폰산)의 공중합체의 존재하에 제조된 폴리피롤(PPy)의 수성 분산물을 설명한다.

[0253] 온도가 대략 270°C였던 점을 제외하고, 미국 특허 제6,150,426호, 실시예 1, 파트 2에서의 절차와 유사한 절차를 사용하여, 폴리(TFE-PSEPVE)의 25% (w/w)의 콜로이드성 분산물을 만들었다.

[0254] 폴리(TFE-PSEPVE)는 산 당량(EW)이 1000이다. EW는 설폰산 기 물당 중합체의 그램 단위의 중량을 의미한다. 폴리과의 중합화에 사용하기 전에, 분산물을 물을 사용하여 10.9% (w/w)로 희석하였다.

[0255] 공개된 미국 특허 출원 제2005-0205860호에 기술된 바와 같이, 폴리(TFE-PSEPVE) 분산물의 존재하에 피롤 단량체를 중합화시켰다. 중합화 성분은 하기의 몰비를 갖는다: 폴리(TFE-PSEPVE):피롤 = 3.4; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$:피롤 = 1.0; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:피롤 = 0.1. 30 분 동안 반응을 진행시켰다. 이어서 수성 PPy/폴리(TFE-PSEPVE) 분산물을 직렬로 연결된 3개의 컬럼을 통해 펌핑하였다. 3개의 컬럼은 각각 도dex(Dowex) M-31, 도dex M-43 및 도dex M-31 Na^+ 를 포함한다. 3개의 도dex 이온교환 수지는 미국 미시간주 미드랜드 소재의 다우 케미컬즈 컴퍼니(Dow Chemicals Company)로부터 입수된다. 이어서 마이크로플루이다이저 프로세서(Microfluidizer Processor) M-110Y(미국 메사추세츠주 소재의 마이크로플루이틱스(Microfluidics))를 사용하여 34.5 MPa(5,000 psi)에서 1회 통과로 이온-수지 처리 분산물을 미세유체화하였다. 그 후에 미세유체화된 분산물을 여과하고 탈기시켰다. 표준 pH 미터를 사용하여 분산물의 pH가 3.5로 측정되었고, 중량측정법에 의해 고체가 7%로 결정되었다. 분산물 고체는 도핑된 전기 전도성 중합체인 PPy/폴리(TFE-PSEPVE)이다. 분산물로부터 스판-코팅된 후에 275°C에서 30 분 동안 불활성 분위기에서 소성시킨 필름은 실온에서 $1.0 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 의 전도도를 가진다.

실시예 2

[0256] 본 실시예는 정공 주입 층(HIL)의 형성을 위한 슬롯-다이 코팅 제제를 예시한다.

[0257] 7% w/w PPy/p-(TFE-PSEPVE)를 함유하는 수성 전기 전도성 중합체 분산물을 사용하여, 실리카 나노입자, 프로필렌 글리콜(PG), 프로필렌 글리콜 프로필 에테르(PGPE)를 갖는 HIL 슬롯-다이 코팅 조성물을 형성하였다. 본 실시예에 사용된 실리카 나노입자 분산물은 니산 케미컬 컴퍼니의 IPA(이소프로판올)-ST-S이다. IPA-ST-S는 IPA 중에 26.6% w/w 실리카 나노입자를 함유한다. 마이크로트랙(Microtrac) "나노-울트라" 동적 광산란으로 실리카의 입자 크기를 측정하였다. 실리카의 50%가 7.1 nm(나노미터) 이하의 입자 크기를 가진 것으로 밝혀졌다. 그 다음, 실리카 분산물을 PPy/폴리(TFE-PSEPVE) 분산물, 프로필렌 글리콜(PG), 프로필렌 글리콜 프로필 에테르(PGPE)와 혼합하여, 총 고체에 관하여 요망되는 실리카 중량 면센트를 달성하였다. 이를 표 1에 약술한다. PG 및 PGPE를 각각 조성물의 총 중량을 기준으로 55 % w/w 및 15 % w/w로 유지하였다. IPA는 IPA-ST-S 분산물의 결과로서 존재하였으며, IPA 중량 퍼센트는 실리카의 양이 증가함에 따라 증가한다. 예시를 위해, 먼저 1.2g의 IPA-ST-S, 55g의 PG 및 15g의 PGPE를 첨가하기 전에, 18.3g의 7% w/w PPy/p-(TFE-PSEPVE) 분산물을 11.5g의 탈이온수와 혼합함으로써 20.0%의 실리카 조성물을 만들었다. 혼합물을 교반하여, 성분이 완전히 혼합되게 보장하였다.

[0258] 표 1에 약술된 5가지 조성물을 75 μm (마이크로미터) 슬롯 폭 및 75 μm 코팅 캡의 코터 설정으로 슬롯-다이 코팅 하였다. 코터는 요망되는 속도 및 액체 전달 속도로 15.24 cm \times 15.24 cm(6" \times 6") 유리 플레이트 위를 가로질러, 40 nm(나노미터) 두께를 달성하였다. 15.24 cm \times 15.24 cm(6" \times 6") 플레이트는 16 조각의 1.5 cm \times 1.5 cm 정사각형을 함유한다. 각 정사각형은 각 픽셀이 ITO 인듐-주석 산화물(ITO) 표면의 172 $\mu\text{m} \times 32 \mu\text{m}$ 인 서브-픽셀을 함유한다. HIL-코팅된 플레이트를 실시예 A 및 B, 및 실시예 3 내지 5에서 사용한다.

표 1

슬롯-다이 코팅 제제						
총 고체 중의 실리카 중량%	PPy/p-(TFE/PSEPVE) (중량%)	실리카 (중량%)	PG (중량%)	PGPE (중량%)	불 (중량%)	IPA (중량%)
0	1.6	0	55.0	15.0	28.4	0
20.0	1.28	0.32	54.5	14.9	28.2	0.87
25.0	1.20	0.40	55.0	15.0	27.3	1.1
33.3	1.06	0.53	55.0	15.0	26.8	1.47
50.0	0.8	0.8	55.0	15.0	26.2	2.20

[0261] 비교예 A 및 B

비교예 A 및 B 각각에서 0% 및 20%의 고체 베이스(base) 실리카를 함유하는 실시예 2로부터의 2개의 HIL-코팅된 플레이트를 p-자일렌 중의 0.5% w/w HT-1(HTL 중합체) 용액으로 슬롯-다이 코팅하였다. 또한, 슬롯-코터를 75 μm 슬롯 폭 및 75 μm 코팅 캡으로 설정하고, 다양한 속도 및 액체 전달 속도로 가로지르게 하여, HIL을 함유하는 플레이트의 상부에 HTL 필름을 형성하였으나, 표 2에 나타낸 바와 같이, HIL 위에 연속 HTL을 생성하지 못했다. 실리카가 없는 비교예 A에서, HT 필름은 전혀 형성되지 않았다. 비교예 B에서, 필름은 파열되고, 불연속적이며, 코팅된 면적의 약 50% 만을 커버한다.

[0263] 실시예 3 내지 실시예 5

이들 실시예는 25%, 33.3% 및 50% 고체 베이스 실리카를 함유하는 HIL 상의 HTL(정공 수송 층) 중합체 용액의 코팅을 예시한다.

각각 실시예 3, 4 및 5에서 25%, 33.3% 및 50%의 고체 베이스 실리카를 함유하는 실시예 2로부터의 3개의 HIL-코팅된 플레이트를 p-자일렌 중의 0.5% w/w HT-1 용액으로 슬롯-다이 코팅하였다. 또한, 슬롯-코터를 75 μm 슬롯 폭 및 75 μm 코팅 캡으로 설정하고, 다양한 이동 속도 및 액체 전달 속도로 가로지르게 하여, HIL 함유 플레이트의 상부에 HTL 필름을 형성하였다. 표 2에 약술된 바와 같이 분리된 HIL/HTL 2층을 생성하기 위하여 25 nm의 HTL 필름 두께를 용이하게 달성할 수 있었다. 비교예 A 및 B, 및 실시예 3 내지 5는 실시예 2에 예시된 슬롯-다이 코팅 제제에 대하여 최소의 농도로 실리카를 갖는 것의 유용성을 예시한다. 이러한 실시형태에서, 최소 실리카 농도는 HIL의 PPY/p(TFE-PSEPVE)/실리카 중에 약 25% w/w의 범위 내에 있다.

표 2

2층 코팅		
실시 예	총 고체에 대한 실리카 % w/w	HTL 두께
비교예 A	0	총이 형성되지 않음
비교예 B	20	불연속 층
실시 예 3	25	25 nm
실시 예 4	33.3	25 nm
실시 예 5	50	25 nm

[0266] 실시예 6

본 실시예는 실리카가 에틸렌 글리콜 내에 분산된 전도성 중합체 제제를 사용한 슬롯-다이 코팅에 의한 HIL/HTL 분리된 2층의 제조를 예시한다.

PPY/p-(TFE-PSEPVE)의 수성 전기 전도성 분산물을 실시예 1에 기재된 절차에 따라 제조하였다. 표준 pH 미터를 사용하여 분산물의 pH가 3.5로 측정되었고, 중량측정법에 의해 고체가 7%로 결정되었다. 고체는 PPY/p-(TFE-PSEPVE)의 전기 전도성 중합체이다. 분산물로부터 스판-코팅된 후에 275°C에서 30 분 동안 불활성 분위기에서 소성시킨 필름은 실온에서 $6.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 의 전도도를 가진다.

7% w/w PPY/폴리(TFE-PSEPVE)를 사용하여 실리카 나노입자, 폴리프로필렌 글리콜(PG), 프로필렌 글리콜 프로필 에테르(PGPE)를 갖는 HIL 슬롯-다이 코팅 조성물을 형성하였다. 본 실시예에 사용된 실리카 나노입자 분산물은 니산 케미컬 컴퍼니의 EG-ST이다. EG-ST는 에틸렌 글리콜 중에 21.2% w/w의 실리카 나노입자를 함유한다. 마이크로트랙(Microtrac) "나노-울트라" 동적 광산란으로 실리카의 입자 크기를 측정하였다. 표 3에 나타낸 바와 같은 누적 50% 부피 분포에서 실리카의 50% 부피가 약 3.9 나노미터(nm)의 입자 크기를 갖는 것으로 밝혀졌다.

표 3

누적 부피 분포%에서 nm 단위의 입자 크기의 요약		5%	16%	50%	84%	95%
EG-ST AS-IS 21.2%	가동 1	3.310	3.500	4.000	4.650	5.150
	가동 2	3.300	3.470	3.920	4.460	4.860
	가동 3	3.270	3.410	3.770	4.210	4.430
	평균	3.293	3.460	3.897	4.440	4.813
EG 를 사용하여 10.6%로 희석	가동 1	3.270	3.410	3.790	4.260	4.530
	가동 2	3.260	3.390	3.720	4.140	4.360
	가동 3	3.260	3.380	3.700	4.120	4.340
	평균	3.263	3.393	3.737	4.173	4.410
EG 를 사용하여 5.3%로 희석	가동 1	3.270	3.410	3.780	4.270	4.560
	가동 2	3.270	3.420	3.800	4.280	4.590
	가동 3	3.270	3.410	3.780	4.260	4.550
	평균	3.270	3.413	3.787	4.270	4.567

[0271]

17.1g의 PPy/p-(TFE-PSEPVE) 분산물을 먼저 11g의 탈이온수와 함께 첨가하였다. 여기에, 1.9g EG-ST, 55g 프로필렌 PG 및 15g 프로필렌 글리콜 프로필 에테르(PGPE)를 순서대로 첨가하였다. 생성된 분산물은 1.2% w/w PPy/p-(TFE-PSEPVE), 0.40% w/w 실리카, 1.5% w/w 에틸렌 글리콜, 26.9% w/w 물, 15% w/w PGPE 및 55% w/w PG를 함유하였다. 실리카 함량은 총 고체의 25% w/w였다. 산화물 나노입자(실리카) 대 도핑된 전도성 중합체 [PPy/p-(TFE-PSEPVE)]의 중량비는 1:3이었다. 분산물을 75 μm (마이크로미터) 슬롯 폭 및 75 μm 코팅 캡으로 설정된 코터로 슬롯-다이 코팅하였다. 코터는 14 mm/초 및 8.1 $\mu\text{l}/\text{초}$ 의 전달 속도로 15.24 cm \times 15.24 cm (6" \times 6") 유리 플레이트 위를 이동하여, 40 nm(나노미터) 두께를 달성하였다. 15.24 cm \times 15.24 cm (6" \times 6") 플레이트는 16 조각의 1.5 cm \times 1.5 cm 정사각형을 함유한다. 각 정사각형은 각 핵셀이 172 $\mu\text{m} \times 32 \mu\text{m}$ 의 ITO 인듐-주석 산화물(ITO) 표면인 서브-핀셀을 함유한다. 슬롯-다이 코팅된 HIL 플레이트를 p-자일렌 중의 0.5% w/w HT-1으로 슬롯-다이 코팅하기 전에 먼저 공기 중에서 70°C에서 3분 동안 소성시켰다. 코터는 20 mm/초 및 14 $\mu\text{l}/\text{초}$ 의 전달 속도로 HIL-코팅된 15.24 cm \times 15.24 cm (6" \times 6") 유리 플레이트 위를 이동하여, 25 nm(나노미터) 두께를 달성하였다. 그 다음, 플레이트를 함유하는 HIL/HTL 분리된 2층을 275°C에서 30분 동안 소성시켰다. 도 1 및 2는 분리된 2층 사각형 및 15.24 cm \times 15.24 cm (6" \times 6") 플레이트 상의 서브-핀셀을 나타낸다.

실시예 7

본 실시예는 슬롯-다이 코팅된 HIL/HTL 2층을 사용하여 청색 방출기를 갖는 용액-처리된 유기 발광 다이오드의 소자 성능을 예시한다.

실시예 6에서 제조된 유리 플레이트 상의 HIL(40 nm)/HTL(25 nm) 분리된 2층을 유기 용매 매질 중의 13:1 형광 호스트:청색 형광 도편트의 1.15% w/w 방출층 용액으로 스픬-코팅하였다. 호스트는 안트라센 유도체이다. 그러한 재료는, 예를 들어 미국 특허 제7,023,013호에 기술되어 있다. 도편트는 아릴아민 화합물이다. 이러한 재료는 예를 들어, 미국 특허 공보 제2006/0033421호에 기재되어 있다. 유기 용매 매질은 공개된 PCT 출원 WO 2007/145979호에 기재된 바와 같이, 용매의 혼합물이다. 방출층은 이후에 140°C에서 10분 동안 소결시켜, 용매를 제거한다.

총 두께는 대략 35 nm였다. 이어서 기판을 마스킹하고 전공 챔버 내에 두었다. 전자 수송층으로서 금속 퀴놀레이트 유도체의 15 nm 두께 층이 열 증발에 의해 침착된 후에, 세슘 플루오라이드의 0.7 nm 층, 및 100 nm 알루미늄 캐소드 층이 이어졌다. 유리 덮개, 게터 팩(getter pack) 및 UV 경화성 에폭시를 사용하여 소자를 캡슐화하였다. (1) 전류-전압(I-V) 곡선, (2) 전계발광 방사도 대 전압, 및 (3) 전계발광 스펙트럼 대 전압을 측정함으로써 발광 다이오드 샘플의 특성을 조사하였다. 3 가지 측정 모두를 동시에 수행하고 컴퓨터로 제어하였다. 소자를 작동시키기 위해 필요한 전류 밀도로 LED의 전계발광 방사도를 나누어 특정 전압에서 소자의 전류 효율(cd/A)을 결정한다. 전력 효율(Lm/W)은 전류 효율을 작동 전압으로 나눈 것이다. 결과를 표 4에 제공하며, 이는 슬롯-다이 코팅에 의해 제작된 HIL/HTL 분리된 2층이 용액-처리 OLED에 적용가능함을 보여준다.

표 4

소자 결과				
전류 효율(cd/A)	양자 효율(%)	CIEy	전압(볼트)	3,300nit에서의 T50(시간)
5.7	5.2	0.138	5.3	94

[0277]

달리 기재되지 않는 한, 모든 데이터는 1000nit에서의 데이터이고; CIEy는 C.I.E. 색도 스케일(Comission Internationale de L'Eclairage, 1931)에 따른 y 색 좌표이며; T50(시간)은 24°C에서 초기 발광의 50%에 도달하기 위한 시간 단위의 시간이다.

[0279]

일반적인 기술 또는 실시예에서 전술된 모든 작용이 요구되지는 않으며, 특정 작용의 일부가 요구되지 않을 수 있고, 기술된 것에 부가하여 하나 이상의 추가의 작용이 수행될 수 있음을 유의한다. 또한, 작용들이 나열된 순서는 반드시 그들이 수행되는 순서는 아니다.

[0280]

상기 명세서에서, 개념들이 특정 실시형태를 참조하여 설명되었다. 그러나, 당업자는 아래의 특허청구범위에서 설명되는 바와 같은 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 다양한 변형 및 변경이 이루어질 수 있음을 이해한다. 따라서, 명세서 및 도면은 제한적이라기보다 예증적인 의미로 간주되어야 하며, 그러한 모든 변형은 본 발명의 범주 내에 포함시키고자 한다.

[0281]

이득, 다른 이점, 및 문제에 대한 해결책이 특정 실시형태에 관해 전술되었다. 그러나, 이득, 이점, 문제에 대한 해결책, 그리고 임의의 이득, 이점, 또는 해결책을 발생시키거나 더 명확해지게 할 수 있는 임의의 특징부(들)는 임의의 또는 모든 특허청구범위의 매우 중요하거나, 요구되거나, 필수적인 특징부로서 해석되어서는 안 된다.

[0282]

소정 특징부가 명확함을 위해 별개의 실시형태들과 관련하여 본 명세서에서 설명되고, 단일 실시형태와 조합하여 또한 제공될 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 역으로, 간략함을 위해 단일 실시예와 관련하여 기술된 다양한 특징부들은 별개로 또는 임의의 하위 조합으로 또한 제공될 수 있다.

[0283]

본 명세서에 특정된 다양한 범위 내에서 수치의 사용은, 명시된 범위 내의 최소 및 최대값 앞에 모두 단어 "약"을 붙이는 것처럼, 근사치로서 명시된다. 이러한 방식으로, 범위 내의 값과 실질적으로 동일한 결과를 달성하기 위하여, 명시된 범위의 초과 및 미만의 경미한 변형을 사용할 수 있다. 또한, 이를 범위의 개시는, 하나의 값의 일부 성분이 상이한 값의 다른 것들과 혼합될 경우에 유발될 수 있는 분수값을 포함하여 최소 및 최대 평균값 사이의 모든 값을 포함하는 연속적인 범위로서 의도된다. 아울러, 더 넓은 범위와 더 좁은 범위가 개시될 경우, 한 범위의 최소값과 다른 범위의 최대값을 일치시키는 것이 본 발명에서 고려되며, 그 역으로도 성립한다.

도면

도면1

