



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년12월07일
(11) 등록번호 10-1210217
(24) 등록일자 2012년12월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/30 (2006.01) B82Y 30/00 (2011.01)
(21) 출원번호 10-2006-7021609
(22) 출원일자(국제) 2005년03월16일
심사청구일자 2010년03월16일
(85) 번역문제출일자 2006년10월18일
(65) 공개번호 10-2007-0004857
(43) 공개일자 2007년01월09일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/008561
(87) 국제공개번호 WO 2005/093872
국제공개일자 2005년10월06일
(30) 우선권주장
10/804,503 2004년03월19일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2002246177 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
마켓 스트리트 1007
(72) 발명자
쉬, 체-송
미국 19808 델라웨어주 월밍톤 머메이드 블러바드
4803
(74) 대리인
김영, 주성민

전체 청구항 수 : 총 27 항

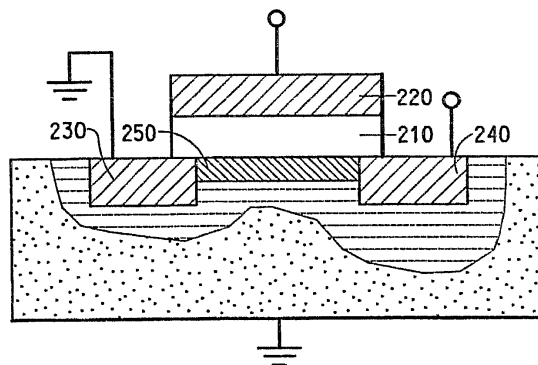
심사관 : 김주승

(54) 발명의 명칭 전기 전도성 유기 중합체/나노입자 복합체 및 그것의 사용방법

(57) 요약

전기 전도성 유기 중합체 및 복수개의 나노입자의 수성 분산액을 포함하며, 향상된 유기 전자 장치 성능을 위해 pH가 조정될 수 있는 조성물이 제공된다. 본 발명의 조성물로부터 증착된 필름은 유기 발광 다이오드(OLED) 및 박막 전계 효과 트랜지스터용 전극과 같은 전계발광 장치 내의 완충층으로서 유용하다. 나노입자를 함유하는 완충층은 나노입자를 갖지 않는 완충층보다 훨씬 더 낮은 전도도를 가질 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 완충층은 전계발광(EL) 장치에 혼입될 때, EL 장치의 보다 높은 출력 수명에 기여한다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

고분자형 산으로 도핑된 전기 전도성 유기 중합체 및 복수개의 나노입자의 수성 분산액을 포함하는 조성물이며, 상기 나노입자가 콜로이드-형성 고분자형 산인 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 전기 전도성 유기 중합체가 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤 및 이들의 조합물로부터 선택되는 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, pH가 1 내지 8로 조정되는 조성물.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 나노입자가 콜로이드-형성 고분자형 술폰산, 콜로이드-형성 고분자형 아크릴산, 콜로이드-형성 고분자형 포스폰산 및 콜로이드-형성 고분자형 인산으로부터 선택되는 조성물.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 콜로이드-형성 고분자형 산이 퍼플루오로에틸렌 술폰산인 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 나노입자가 500 nm 미만의 입자 크기를 가지는 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 나노입자가 250 nm 미만의 입자 크기를 가지는 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 나노입자가 50 nm 미만의 입자 크기를 가지는 조성물.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

전기 전도성 중합체 및 복수개의 나노입자를 포함하는 완충층이며, 상기 나노입자가 콜로이드-형성 고분자형 산인 완충층.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 전기 전도성 중합체가 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤 및 이들의 조합물로부터 선택되는 완충층.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 전기 전도성 중합체가 PAni/PAAMPSA, PAni/PSSA, PEDT/PSSA, PEDT/PAAMPSA, PPy/PSSA 및 PPy/PAAMPSA로부터 선택되는 완충층.

청구항 17

제14항에 있어서,

상기 콜로이드-형성 고분자형 산이 고 불소화 술폰산 중합체를 포함하고, 이 중합체 내의 할로젠 및 수소 원자의 총 수의 50% 이상이 불소 원자인 완충층.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

제14항에 있어서, 상기 나노입자가 콜로이드-형성 고분자형 술폰산, 콜로이드-형성 고분자형 아크릴산, 콜로이드-형성 고분자형 포스포산 및 콜로이드-형성 고분자형 인산으로부터 선택되는 완충층.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 나노입자가 탄소 골격 및 하기 화학식으로 표시되는 측쇄를 갖는 퍼플루오로에틸렌술폰산을 포함하는 완충층.

화학식: $-(O-CF_2CFR_f)_a-O-CF_2CFR'_fSO_3X$

(식 중에서, R_f 및 R'_f 는 독립적으로 F, Cl 또는 탄소수 1 내지 10의 과불소화 알킬기로부터 선택되고, $a = 0, 1$ 또는 2이며, X는 H, Li, Na, K 또는 $N(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)$ 이고, R_1, R_2, R_3 및 R_4 는 동일하거나 상이하며 H, CH_3 또는 C_2H_5 이다).

청구항 22

폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 및 고분자형 퍼플루오로에틸렌술폰산을 포함하는 수성 분산액으로 이루어지며, 수성 분산액이 2 초과인 pH를 가지고, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)에 대한 고분자형 퍼플루오로에틸렌술폰산의 당량비가 0.1 초과인 완충층.

청구항 23

제14항에 있어서, 1×10^{-3} S/cm 미만의 전도도를 가지는 완충층.

청구항 24

제14항에 있어서, 1×10^{-5} S/cm 미만의 전도도를 가지는 완충층.

청구항 25

전기 전도성 중합체 및 복수개의 나노입자를 포함하는 완충층을 포함하는 유기 전자 장치이며,

상기 나노입자가 콜로이드-형성 고분자형 술폰산, 콜로이드-형성 고분자형 아크릴산, 콜로이드-형성 고분자형

포스폰산 및 콜로이드-형성 고분자형 인산으로부터 선택되는 장치.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 전기 전도성 중합체가 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤 및 이들의 조합물로부터 선택되는 장치.

청구항 27

제26항에 있어서, 상기 전기 전도성 중합체가 PAni/PAAMPSA, PAni/PSSA, PEDT/PAAMPSA, PEDT/PSS, PPy/PSSA 및 PPy/PAAMPSA로부터 선택되는 장치.

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

제25항에 있어서, 상기 완충층이 1×10^{-3} S/cm 미만의 전도도를 가지는 장치.

청구항 33

전기 전도성 중합체 및 복수개의 나노입자를 포함하는 박막 전계 효과 트랜지스터 전극이며,

상기 나노입자가 콜로이드-형성 고분자형 산인 박막 전계 효과 트랜지스터 전극.

청구항 34

제33항에 있어서, 상기 전기 전도성 중합체가 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤 및 이들의 조합물로부터 선택되는 박막 전계 효과 트랜지스터 전극.

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

제33항에 따른 전극을 포함하는 박막 전계 효과 트랜지스터.

청구항 41

제40항에 있어서, 10 S/cm 초과 전도도를 가지는 박막 전계 효과 트랜지스터.

청구항 42

복수개의 나노입자를 수성 분산액에 첨가함으로써, 상기 수성 분산액으로부터 기판 상에 증착된 전기 전도성 유기 중합체 필름의 전도도를 1×10^{-3} S/cm 미만의 값으로 감소시키는 방법이며,

상기 나노입자가 콜로이드-형성 고분자형 산인 방법.

청구항 43

제25항에 있어서, 광전도성 전지, 포토레지스터, 포토스위치, 포토트랜지스터, 포토튜브, IR 검출기, 광전지 장치, 일광 전지, 기억 저장 장치용 코팅재, 전계 효과 저항 장치, 대전방지성 필름, 바이오센서, 전기변색성 장치, 고형 전해질 축전기, 에너지 저장 장치 및 전자기 차폐물로부터 선택되는 전자 장치.

명세서

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 2003년 9월 24일에 출원된 미국 출원 제10/669,422호의 부분 계속 출원인, 2003년 9월 25일에 출원된 미국 출원 제10/670,670호의 부분 계속 출원이며, 2002년 9월 24일에 출원된 미국 가출원 제60/413,114호로부터의 우선권을 주장한다.

기술 분야

[0003] 본 발명은 전자 장치의 제조에 있어서의 전도성 유기 중합체의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 전도성 유기 중합체는 본래 20여년 전 연구자들의 주목을 끌어들였다. 종래 전도성 물질(예컨대, 금속, 반전도성 금속 산화물)에 비해 이 중합체에 의해 생기는 관심은 대체로 경량, 유연성, 내구성 및 잠재적 가공 용이성과 같은 인자들에 기인하였다. 지금까지 가장 상업적으로 성공적인 전도성 유기 중합체는 다양한 상표명들로 시판되는 폴리아닐린 및 폴리티오펜이다. 이 물질들은 예를 들어, 발명의 명칭이 "폴리티오펜 분산액, 그것의 제조 및 그것의 용도(Polythiophene dispersions, their production and their use)"인 미국 특허 제5,300,575호에 기재된 바와 같이, 수용성의 고분자형 산, 예컨대 폴리(스티렌술폰산)(PSS)의 존재 하에 수용액 중 아닐린 또는 디옥시티오펜 단량체를 중합함으로써 제조될 수 있다. 발광성 디스플레이에 사용하기 위한 전계발광(EL) 장치, 및 전극으로서 사용하기 위한 박막 전계 효과 트랜지스터의 최근 개발은 전도성 유기 중합체에 대한 새로운 관심 영역을 가져왔다. 전도성 유기 중합체를 함유하는 유기 발광 다이오드(OLED)와 같은 EL 장치는 일반적으로 하기 구성을 가진다:

[0005] 애노드/완충층/EL 물질/캐소드

[0006] 애노드는 전형적으로 예를 들어 인듐/주석 산화물(ITO)과 같은, EL 물질로 정공을 주입하는 성능을 가지는 임의의 물질이다. 애노드는 임의적으로 유리 또는 플라스틱 기판 상에 지지된다. EL 물질에는 형광 염료, 형광 및 인광 금속 착체, 공액 중합체 및 이들의 혼합물이 포함된다. 캐소드는 전형적으로 EL 물질로 전자를 주입하는 성능을 갖는 임의의 물질, 예컨대 Ca 또는 Ba이다.

[0007] 완충층은 전형적으로 애노드에서 EL 중합체 층으로 정공을 주입하는 것을 촉진하는 전도성 유기 중합체이다. 완충층은 또한 정공 주입 층, 정공 수송 층으로도 불릴 수 있거나, 이중층 애노드의 부분으로서 특정화될 수 있다. 완충층으로 이용되는 전형적인 수계 분산성의 전도성 유기 중합체는 폴리아닐린("PAni")의 에머랄딘 염 형태, 또는 고분자형 술폰산으로 도핑된 고분자형 디옥시알킬렌티오펜이다.

[0008] 완충층은 전하 이동을 촉진하기 위해 약간의 전기 전도도를 가져야 하나, 통상 공지된 수성 폴리아닐린 또는 폴

리티오펜 분산액으로부터 유도된 완충층 필름의 최고의 전도도는 일반적으로 약 10^{-3} S/cm의 범위 내이다. 전도도는 필요 전도도보다 약 3차수 더 높다. 실제로, 애노드 라인(또는 픽셀) 간의 혼선을 방지하기 위해, 완충층의 전기 전도도는 그러한 완충층을 함유하는 장치의 발광성을 저해하지 않으면서 약 10^{-6} S/cm로 최소화되어야 한다. 예를 들어, 시중 입수가능한 수성 폴리(에틸렌디옥시티오펜)("PEDT") 분산액인 H. C. 스타르크 게엠베하(H. C. Starck, GmbH)(독일 레베르쿠젠 소재)의 베이트론(Baytron)[®]-P VP AI 4083으로 제조된 필름은 $\sim 10^{-3}$ S/cm의 전도도를 가진다. 이는 너무 높아 픽셀 간에 혼선을 피할 수 없다. 따라서, 전계발광 장치에 사용하기 위한 고저항 완충층이 필요하다. 또한 마이크로전자 용도를 위한 향상된 성질이 필요하다.

[0009]

발명의 개요

[0010]

하나 이상의 전기 전도성 유기 중합체 및 복수개의 하나 이상의 나노입자의 수성 분산액을 포함하는 신규 조성물이 제공된다. 신규 조성물은 전자 장치 내의 필름을 제공할 수 있다.

[0011]

한 실시양태에서, 신규 조성물을 포함하는 하나 이상의 층을 포함하는 전자 장치가 제공된다.

[0012]

상기 일반적 설명 및 하기 상세한 설명은 단지 예시적이고 설명적인 것으로서, 첨부된 특허청구범위에서 정의되는 본 발명을 제한하지 않는다.

발명의 상세한 설명

[0016]

하나 이상의 전기 전도성 유기 중합체 및 복수개의 하나 이상의 나노입자의 수성 분산액을 포함하는 조성물이 제공된다.

[0017]

본원에 사용되는 용어 "분산액"은 미세 입자들의 현탁액을 함유하는 연속 액체 매질을 가리킨다. "연속 매질"은 수성 액체를 포함한다. 본원에 사용되는 용어 "수성"은 상당 부분의 물을 가지는 액체를 가리키고, 한 실시양태에서 그것은 약 40 중량% 이상의 물을 가진다. 본원에 사용되는 용어 "나노입자"는 약 1000 나노미터(nm) 미만의 크기를 갖는 입자를 가리킨다. 신규 조성물에 따른 나노입자는 무기 또는 유기일 수 있다. 본원에 사용되는 용어 "무기"는 나노입자에 실질적으로 탄소가 없음을 의미한다. 본원에 사용되는 용어 "유기"는 나노입자가 실질적으로 탄소를 구성됨을 의미한다. 본원에 사용되는 용어 "콜로이드"는 연속 매질 내에 현탁된, 나노미터 규모의 입자 크기를 가지는 미세 입자들을 가리킨다. 본원에 사용되는 용어 "콜로이드-형성"은 수용액 내에 분산될 때 미세 입자를 형성하는 물질을 가리키고, 즉 "콜로이드-형성" 고분자형 산은 수용성이 아니다.

[0018]

한 실시양태에서, 신규 조성물은 증착되어, 전극, 전기활성 소자, 광활성 소자 또는 생체활성 소자로서 단독 사용되거나 다른 전자활성 물질과 함께 조합되어 사용되는 전기 전도성 또는 반전도성 층을 형성한다. 본원에 사용되는 용어 "전기활성 소자", "광활성 소자" 및 "생체활성 소자"는 전자기장, 전위, 일광 에너지 복사 및 생체 자극장과 같은 자극에 반응하여 소정의 활성을 발하는 소자를 가리킨다.

[0019]

한 실시양태에서, 신규 조성물은 증착되어, 전자 장치 내의 완충층을 형성한다. 본원에 사용되는 용어 "완충층"은 애노드와 활성 유기 물질 사이에 사용될 수 있는 전기 전도성 또는 반전도성 층을 의미하기 위한 것이다. 완충층은 유기 전자 장치의 성능을 촉진하거나 향상시키기 위한 다른 측면들 중에서도, 기저층의 평판화, 정공 수송, 정공 주입, 불순물, 예컨대 산소 및 금속 이온의 소거를 비제한적으로 포함하는, 유기 전자 장치에서의 하나 이상의 기능을 달성하는 것으로 믿어진다.

[0020]

용어 "층" 또는 "필름"은 원하는 부위를 덮는 코팅물을 가리킨다. 부위는 전체 장치와 같이 크거나, 유기 발광 디스플레이의 제작에 사용될 때 실제 시각 디스플레이 부위와 같은 특정 기능 부위와 같이 작거나, 혹은 단일 서브-픽셀과 같이 작을 수 있다. 필름은 기상 증착 및 액상 증착을 포함한 임의의 통상적 증착에 의해 형성될 수 있다. 전형적 액상 증착 기법에는 연속 증착 기법, 예컨대 스핀 코팅, 그라비아 코팅, 커튼 코팅, 딥 코팅, 슬롯-다이 코팅, 분무 코팅 및 연속 노즐 코팅; 및 불연속 증착 기법, 예컨대 잉크젯 인쇄, 그라비아 인쇄 및 스크린 인쇄가 포함되나, 이들에 제한되지 않는다.

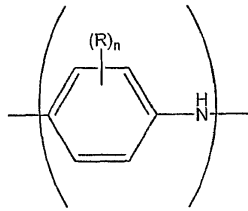
[0021]

신규 조성물을 포함하는 하나 이상의 층을 갖는 것으로부터 이익을 얻을 수 있는 다른 유기 전자 장치에는 (1) 전기 에너지를 복사로 전환하는 장치(예컨대, 발광 다이오드, 발광 다이오드 디스플레이, 또는 다이오드 레이저), (2) 전자 프로세스를 통해 신호를 검출하는 장치(예컨대, 광검출기, 광전도성 전지, 포토레지스터, 포토스위치, 포토트랜지스터, 포토튜브, IR 검출기), (3) 복사를 전기 에너지로 전환하는 장치(예컨대, 광전지 장치 또는 일광 전지), 및 (4) 하나 이상의 유기 반도체 층을 포함하는 하나 이상의 전자 소자를 포함하는 장치(예컨대, 트랜지스터 또는 다이오드)가 포함된다. 신규 조성물을 위한 다른 용도들에는 기억 저장 장치용 코팅

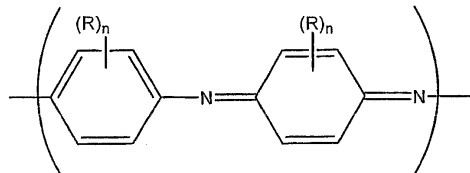
재, 대전방지성 필름, 바이오센서, 전기변색성 장치, 고형 전해질 축전기, 에너지 저장 장치, 예컨대 재충전용 배터리 및 전자기 차폐물이 포함된다.

- [0022] 본원에 사용되는 용어 "포함하다", "포함하는", "함유하다", "함유하는", "가지다", "가지는", 또는 기타 이들의 임의의 변형 표현은 비제한적 포함도 포괄하는 것으로 한다. 예를 들어, 일련의 요소들을 포함하는 공정, 방법, 물품 또는 장치는 그 요소들로부터 반드시 제한되는 것이 아니라, 그러한 공정, 방법, 물품 또는 장치에 대해 명시되지 않거나 그에 고유하지 않은 다른 요소들도 포함할 수 있다. 또한, 반대로 명시되지 않는 한, "또는"은 비포함적 또는이 아닌 포함적 또는을 가리킨다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 하기 것들 중 임의의 하나에 의해 충족된다: A는 정(true)(또는 존재)이고, B는 부(false)(또는 비존재)이며; A는 부(또는 비존재)이고, B는 정(또는 존재)이며; A 및 B 모두가 정(또는 존재)이다.
- [0023] 또한, 영문 관사 "a" 또는 "an"은 본 발명의 요소 및 성분들을 기술하기 위해 이용된다. 이는 단지 편의상, 또한 본 발명의 일반적 의미를 부여하기 위해 사용된다. 이 표현은 하나 또는 하나 이상을 포함하는 것으로 이해되어야 하고, 단수도 또한 그것이 달리 의미하는 것임이 명백하지 않는 한, 복수를 포함한다.
- [0024] 한 실시양태에서, 무기 또는 유기 나노입자를 함유하는 완충층은 그러한 나노입자를 갖지 않는 완충층보다 훨씬 더 낮은 전도도를 가진다. 한 실시양태에서, 신규 조성물에 따른 완충층은 전계발광(EL) 장치에 혼입될 때, EL 장치의 향상된 효율 및 출력 수명에 기여하면서, 고저항을 제공한다.
- [0025] 신규 조성물의 다른 한 실시양태에 따라, 신규 조성물을 포함하는 완충층은 유기 전자 장치의 향상된 성능을 위한 보다 기본적인 수준으로 조정되는 pH를 가진다.
- [0026] 신규 조성물의 다른 한 실시양태에 따라, 향상된 장치 효율 및 출력 수명을 가지는 신규 조성물로부터 증착된 완충층을 포함하는 전계발광 장치가 제공된다.
- [0027] 신규 조성물의 또 다른 한 실시양태에 따라, 복수개의 나노입자를 수성 분산액에 첨가하는 것을 포함하는, 전기 전도성 중합체의 수성 분산액으로부터 기판 상에 증착된 전기 전도성 유기 중합체 필름의 전도도를 감소시키는 방법이 제공된다.
- [0028] 신규 조성물의 또 다른 한 실시양태에 따라, 복수개의 나노입자를 전도성 유기 중합체의 수성 분산액에 첨가하고, 완충층을 상기 수성 분산액으로부터 기판 상에 증착시키는 것을 포함하는, 증가된 두께를 갖는 완충층의 제조 방법이 제공된다.
- [0029] 다른 한 실시양태에서, 신규 조성물은 고전도성 나노입자를 추가로 포함한다. 그러한 조성물은 전극 등으로서 박막 트랜지스터에 유용할 수 있다. 고전도성 나노입자에는 탄소 나노튜브, 흑연화 나노섬유, 흑연화 탄소 나노입자, 금속 나노 입자, 금속 나노와이어 등이 포함되나, 이들에 제한되지 않는다. 신규 조성물의 또 다른 한 실시양태에서, 신규 조성물의 수성 분산액으로부터 증착된 박막 전계 효과 트랜지스터 전극이 제공된다.
- [0030] 신규 조성물의 또 다른 한 실시양태에서, 수성 분산액으로부터 기판 상에 증착된 박막 전계 효과 트랜지스터 전극의 전도도를 증가시키는 방법이 제공된다.
- [0031] 다른 한 실시양태에서, 신규 조성물은 압전기성, 초전기성 또는 강유전성 산화물 나노입자 또는 중합체, 광전도성 산화물 나노입자 또는 중합체로부터 선택된 하나 이상을 추가로 포함한다.
- [0032] 다른 한 실시양태에서, 신규 조성물은 하나 이상의 분산제를 추가로 포함하는 하나 이상의 유기 또는 무기 나노입자를 포함하는 수성 전기 전도성 중합체 분산액을 추가로 포함한다.
- [0033] 신규 조성물은 전형적으로 전기 전도성 유기 중합체들 중 하나 이상이 분산된 연속 수성상을 함유한다. 한 실시양태에서, 전기 전도성 유기 중합체는 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤 및 이들의 조합물로부터 선택된다.
- [0034] 신규 조성물에 사용하기 위해 구상되는 폴리아닐린에는 예를 들어, 중합체를 전기 전도성으로 만드는 산/염기 염을 형성할 수 있는, 모든 형태의 폴리아닐린(예컨대, 류코에머랄딘, 에머랄딘, 니그라닐린, 및 이들의 혼합물)이 포함된다. 산화도에 따라 상이한 형태의 폴리아닐린 중합체도 합성할 수 있음이 공지되어 있다. 폴리아닐린("PAni")은 일반적으로 하기 화학식 I에서와 같은 방향족 아민 질소 원자를 갖는 단량체 단위, 및(또는) 하기 화학식 II에서와 같은 방향족 이민 질소 원자를 갖는 단량체 단위로 구성되는 것으로 기술될 수 있다:

화학식 I



화학식 II



상기 식에서,

n은 0 내지 4의 정수이고;

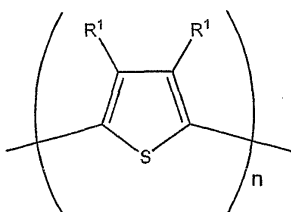
R은 각기 상호 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되고, 알킬, 알케닐, 알콕시, 시클로알킬, 시클로알케닐, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬술피닐, 알콕시알킬, 알킬술포닐, 아릴티오, 아릴술피닐, 알콕시카르보닐, 아릴술포닐, 카르복실산, 할로젠, 시아노, 또는 술폰산, 카르복실산, 할로, 니트로, 시아노 또는 에폭시 부분 중 하나 이상으로 치환된 알킬로부터 선택되거나; 임의의 2개의 R기가 함께 하나 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 임의적으로 포함할 수 있는 3, 4, 5, 6 또는 7-원 방향족 또는 지환족 환을 완성하는 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성할 수 있다.

화학식 I 및 II가 비양자화 형태의 단량체 단위를 나타내나, 산(예컨대, 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술폰산("PAAMPSA")), 폴리(스티렌술폰산)(PSS) 등)의 존재 하에 염기성 질소 원자가 양자화되어 염을 형성하는 것이 알려져 있다. 아민 질소 원자에 대한 이민 질소 원자의 상대 비율은 산화가 증가함에 따라 증가한다. 한 실시양태에서, 폴리아닐린은 화학식 I을 갖는 단량체 단위:화학식 II를 갖는 단량체 단위의 비가 2:1인 에머랄딘 염기 형태이다. 이 실시양태에서, 아민 질소 원자:이민 질소 원자의 비는 1:1이다.

신규 조성물의 폴리아닐린은 동종중합체일 수 있거나, 2개 이상의 아닐린 단량체들의 공중합체일 수 있다.

다른 한 실시양태에서, 전기 전도성 유기 중합체는 폴리티오펜("PTh")이다. 신규 조성물에 사용하기 위해 구상되는 폴리티오펜은 하기 화학식 III을 포함한다:

화학식 III



상기 식에서,

R¹은 각기 상호 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되고, 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬술피닐, 알콕시알킬, 알킬술포닐, 아릴티오, 아릴술피닐, 알콕시카르보닐, 아릴술포닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알코올, 아미도술포네이트, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테

르 카르복실레이트, 에테르 술포네이트, 술포네이트, 술포네이트 및 우레탄으로부터 선택되거나; 양 R^1 기 모두가 함께 하나 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 임의적으로 포함할 수 있는 3, 4, 5, 6 또는 7-원 방향족 또는 지환족 환을 완성하는 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성할 수 있으며,

n은 약 4 이상이다.

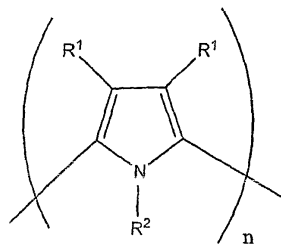
한 실시양태에서, 양 R^1 는 함께 $-O-(CHY)_m-O-$ 을 형성하며, 여기서, m은 2 또는 3이고, Y는 각기 동일하거나 상이하고, 수소, 알킬, 알코올, 아미도술포네이트, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 술포네이트, 술포네이트, 술포네이트 및 우레탄으로부터 선택된다. 한 실시양태에서, 모든 Y는 수소이다. 한 실시양태에서, 폴리티오펜은 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)이다. 한 실시양태에서, 하나 이상의 Y 기는 수소가 아니다. 한 실시양태에서, 하나 이상의 Y 기는 하나 이상의 수소에 대해 치환된 F를 갖는 치환기이다. 한 실시양태에서, 하나 이상의 Y기는 과불소화된다.

한 실시양태에서, 폴리티오펜은 폴리[(술포산-프로필렌-에테르-메틸렌-3,4-디옥시에틸렌)티오펜]이다. 한 실시양태에서, 폴리티오펜은 폴리[(프로필-에테르-에틸렌-3,4-디옥시에틸렌)티오펜]이다.

신규 조성물의 폴리티오펜은 동종중합체일 수 있거나, 2개 이상의 티오펜 단량체들의 공중합체일 수 있다.

다른 한 실시양태에서, 전기 전도성 유기 중합체는 폴리피롤("PPy")이다. 신규 조성물에 사용하기 위해 구상되는 폴리피롤은 하기 화학식 IV을 포함한다.

화학식 IV



상기 식에서,

n은 약 4 이상이고;

R^1 은 상호 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되고, 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬술피닐, 알콕시알킬, 알킬술피닐, 아릴티오, 아릴술피닐, 알콕시카르보닐, 아릴술피닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알코올, 아미도술포네이트, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 술포네이트, 술포네이트, 술포네이트 및 우레탄으로부터 선택되거나; 양 R 기가 함께 하나 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 임의적으로 포함할 수 있는 3, 4, 5, 6 또는 7-원 방향족 또는 지환족 환을 완성하는 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성할 수 있으며;

R^2 는 각기 상호 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되고, 수소, 알킬, 알케닐, 아릴, 알카노일, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 에폭시, 실란, 실록산, 알코올, 아미도술포네이트, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 술포네이트, 술포네이트 및 우레탄으로부터 선택된다.

한 실시양태에서, R^1 은 각기 동일하거나 상이하고, 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 시클로알킬, 시클로알케닐, 알코올, 아미도술포네이트, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 술포네이트, 술포네이트, 우레탄, 에폭시, 실란, 실록산, 및 술포산, 카르복실산, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란 또는 실록산 부분 중 하나 이상으로 치환된 알킬로부터 선택된다.

신규 조성물의 폴리피롤은 동종중합체일 수 있거나, 2개 이상의 피롤 단량체들의 공중합체일 수 있다.

본원에 사용되는 용어 "알킬"은 지방족 탄화수소로부터 유도된 기를 가리키고, 이에 는 비치환 또는 치환될 수 있는 선형, 분지형 및 고리형 기가 포함된다. 용어 "헤테로알킬"은 알킬기 내의 탄소 원자들 중 하나 이상이

다른 한 원자, 예컨대 질소, 산소, 황 등으로 치환된 알킬기를 의미하기 위한 것이다. 용어 "알킬렌"은 2개의 결합점을 갖는 알킬기를 가리킨다.

[0059] 본원에 사용되는 용어 "알케닐"은 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 지방족 탄화수소로부터 유도된 기를 가리키고, 이에 는 비치환 또는 치환될 수 있는 선형, 분지형 및 고리형 기가 포함된다. 용어 "헤테로알케닐"은 알케닐기 내의 탄소 원자들 중 하나 이상이 다른 한 원자, 예컨대 질소, 산소, 황 등으로 치환된 알케닐기를 의미하기 위한 것이다. 용어 "알케닐렌"은 2개의 결합점을 갖는 알케닐기를 가리킨다.

[0060] 본원에 사용되는 치환기에 대한 하기 용어들은 이하 화학식들을 가리킨다:

[0061] "알코올" $-R^3-OH$

[0062] "아미도술포네이트" $-R^3-C(O)N(R^6)R^4-SO_3Z$

[0063] "벤질" $-CH_2-C_6H_5$

[0064] "카르복실레이트" $-R^3-C(O)O-Z$

[0065] "에테르" $-R^3-O-R^5$

[0066] "에테르 카르복실레이트" $-R^3-O-R^4-C(O)O-Z$

[0067] "에테르 술포네이트" $-R^3-SO_3Z$

[0068] "술포네이트" $-R^3-O-R^4-SO_3Z$

[0069] "우레탄" $-R^3-O-C(O)-N(R^6)_2$

[0070] 여기에서, 모든 "R" 기는 각기 동일하거나 상이하고,

[0071] R^3 은 단일 결합 또는 알킬렌기이고,

[0072] R^4 는 알킬렌기이며,

[0073] R^5 는 알킬기이고,

[0074] R^6 은 수소 또는 알킬기이며,

[0075] Z는 H, 알칼리 금속, 알칼리성 토금속, $N(R^5)_4$ 또는 R^5 이다. 상기 기들 중 임의의 것이 추가로 비치환 또는 치환될 수 있고, 임의의 기는 과불소화기를 포함한, 하나 이상의 수소에 대해 치환된 F를 가질 수 있다.

[0076] 한 실시양태에서, 신규 조성물 및 방법에 사용된 전기 전도성 유기 중합체는 전형적으로 수용성 산을 함유하는 수용액 내에서 상응하는 단량체를 산화 중합시킴으로써 제조된다. 한 실시양태에서, 산은 수용성의 고분자형 산, 예컨대 폴리(스티렌술포산)("PSSA") 또는 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술포산)("PAAMPSA") 및 이들의 혼합물이다. 산화 중합은 과황산암모늄, 과황산나트륨 및 이들의 혼합물과 같은 산화제를 이용하여 수행된다. 따라서, 예를 들어 아닐린이 PAAMPSA의 존재 하에 산화 중합될 때, 전기 전도성 산/염기 염 PAni/PAAMPSA 이 형성된다. 에틸렌디옥시티오펜(EDT)이 PSSA의 존재 하에 산화 중합될 때, 전기 전도성 폴리(에틸렌디옥시티오펜)("PEDT")/PSS가 형성된다. PEDT의 공액 골격은 부분 산화되고, 양으로 하전된다. PSSA의 부분은 양으로 하전된 PEDT 골격을 밸런싱하는 짝 음이온으로 작용한다. 산화 중합된 폴리피롤은 또한 산 음이온에 의해 밸런싱되는 양 전하를 가진다.

[0077] 한 실시양태에서, 수용액은 또한 과황산암모늄 등보다 산화 포텐셜이 더 높은 황산제2철, 염화제2철 등과 같은 중합 촉매를 포함할 수 있다. 중합은 전형적으로 저온, 예컨대 -10 내지 30℃에서 수행된다. 중합 반응의 완료 후, 중합체는 임의적으로 중합체를 위한 비용매, 예컨대 아세톤 등을 이용하여 수성 분산액으로부터 석출에 의해 분리된다. 전기 전도성 유기 중합체가 분리될 때, 물질은 전형적으로 정련되어, 약 1000 nm 미만의 크기

를 갖는 중합체 입자를 생성시킨다. 한 실시양태에서, 중합체 입자는 약 500 nm 미만이다. 다른 한 실시양태에서, 중합체 입자는 약 50 nm 미만이다. 이어서, 단리된 전기 전도성 유기 중합체 입자는 나노입자의 수성 분산액과 직접적으로 조합되거나, 전도성 유기 중합체 입자가 나노입자의 수성 분산액과 조합되기 전에 물에 재분산된다.

- [0078] 다른 한 실시양태에서, 수성 전기 전도성 중합체 분산액은 나노입자를 예비 분산시키지 않고 나노입자와 직접적으로 조합될 수 있다.
- [0079] 다른 한 실시양태에서, 신규 조성물이 고분자형 산 콜로이드를 제외한, 나노입자의 존재 하에 수행되는 산화 중합에 의해 제조됨으로써, 전기 전도성 유기 중합체를 단리하지 않고 수성 분산액을 생성시킨다. 예를 들어, 나노입자는 아닐린 단량체를 함유하는 수용액에 첨가됨으로써, 분산액을 형성시킬 수 있다. 이어서, 산화제를 첨가하여, 나노입자의 존재 하에 단량체를 중합할 수 있다. 산화제에는 과황산나트륨, 과황산칼륨, 과황산암모늄 및 이들의 혼합물이 포함되나, 이들에 제한되지 않는다. 본 발명의 이 실시양태는 "1-포트(one-pot)" 합성으로 수성 분산액을 제공하기 때문에, 경제적으로 유익하다. 이 중 어느 한 방법에 의해 제조된 신규 조성물의 수성 분산액은 예를 들어 밀렉스(Milllex) 0.45 μ m HV 필터를 통해 용이하게 여과되는 이점을 제공한다. 따라서, 신규 조성물의 수성 분산액은 용이하게 연속적 평활 필름을 제공한다.
- [0080] 신규 조성물은 하나 이상의 공-분산 액체(co-dispersing liquid) 또는 하나 이상의 공-산(co-acid) 또는 이들의 혼합물을 추가로 포함할 수 있다.
- [0081] 공-산은 무기산, 예컨대 HCl, 황산, 또는 유기산, 예컨대 아세트산, p-톨루엔술폰산일 수 있다. 대안적으로, 공-산은 폴리(스티렌술폰산)과 같은 수용성의 고분자형 산일 수 있다. 공-산들의 조합물도 또한 사용될 수 있다.
- [0082] 공-산은 신규 조성물을 제조하는 동안 중합의 임의의 시점, 또는 중합 후의 임의의 시점에 첨가될 수 있다.
- [0083] 적당한 공-분산 액체에는 에테르, 알코올, 알코올 에테르, 시클릭 에테르, 케톤, 니트릴, 술폰시드, 아미드 및 이들의 조합이 포함된다. 한 실시양태에서, 공-분산 액체는 하나 이상의 알코올을 포함한다. 한 실시양태에서, 공-분산 액체는 n-프로판올, 이소프로판올, t-부탄올, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, N-메틸 피롤리돈 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 유기 용매를 포함한다.
- [0084] 한 실시양태에서, 공-분산 액체의 양은 약 60 체적% 미만이다. 한 실시양태에서, 공-분산 액체의 양은 약 60 체적% 미만이다. 한 실시양태에서, 공-분산 액체의 양은 약 5 내지 50 체적%이다.
- [0085] 공-분산 액체는 신규 조성물의 제조 공정 중 임의의 시점에 조성물에 첨가될 수 있다.
- [0086] 한 실시양태에서, 유기 첨가제, 예컨대 입체 안정화제 또는 분산제가 산화 중합 전에 수용액에 임의적으로 첨가될 수 있다. 이 첨가제는 나노미터 크기의 입자를 갖는 전기 전도성 유기 중합체의 형성을 촉진한다.
- [0087] 유기 첨가제에는 예를 들어, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐알코올, 폴리(2-비닐피리딘), 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(비닐 메틸 에테르), 폴리(비닐피롤리돈), 폴리(비닐 부티랄) 및 이들의 혼합물이 포함된다. 다른 첨가제에는 염료, 코팅 보조제, 전도성 잉크 및 페이스트, 전하 수송 물질, 및 상기 물질들과 하기 고분자형 산 모두의 혼합물이 포함될 수 있다.
- [0088] 신규 조성물에 사용하기 위해 구상되는 나노입자는 무기 또는 유기일 수 있다. 신규 조성물에 사용하기 위해 구상되는 무기 나노입자에는 알루미늄, 실리카, 금속성 나노입자, 금속 나노와이어, 전기 반전도성 금속 산화물 또는 절연 금속 산화물, 압전기성, 초전기성 또는 강유전성 산화물 나노 입자, 광전도성 산화물 나노입자 및 이들의 혼합물이 포함된다. 한 실시양태에서, 전기 반전도성 금속 산화물은 혼합 원자가 금속 산화물, 예컨대 아연 안티모네이트 등으로부터 선택된다. 다른 한 실시양태에서, 금속성 나노입자는 몰리브덴 나노입자이다. 신규 조성물에 사용하기 위해 구상되는 유기 나노입자에는 고분자형 산 콜로이드-입자, 탄소 나노입자, 콜로이드성 술폰산(예컨대, 퍼플루오로에틸렌술폰포네이트 등), 콜로이드성 폴리아크릴레이트, 콜로이드성 폴리포스포네이트, 콜로이드성 폴리포스페이트, 탄소 나노튜브, 탄소 나노입자, 흑연화 탄소 나노입자, 흑연화 탄소 나노섬유, 압전기성 중합체, 초전기성 중합체, 강유전성 중합체, 광전도성 중합체 및 이들의 혼합물이 포함된다.
- [0089] 한 실시양태에서, 나노입자는 고분자형 산 콜로이드-입자이다. 콜로이드-형성 고분자형 산은 전형적으로 약 10,000 내지 약 4,000,000 범위의 분자량을 가진다. 한 실시양태에서, 고분자형 산은 약 100,000 내지 약 2,000,000 범위의 분자량을 가진다. 고분자형 산 콜로이드 입자 크기는 전형적으로 2 나노미터(nm) 내지 약 140 nm 범위이다. 한 실시양태에서, 조성물은 약 2 nm 내지 약 30 nm의 입자 크기를 가지는 고분자형 산 콜로

이드 입자를 포함한다.

[0090] 입자의 콜로이드-형성 고분자형 산이 신규 조성물에 사용하기에 적당하다. 한 실시양태에서, 고분자형 산 콜로이드는 고분자형 술폰산, 고분자형 인산, 고분자형 포스폰산, 고분자형 카르복실산, 고분자형 아크릴산 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 산으로부터의 콜로이드를 포함한다. 한 실시양태에서, 하나 이상의 고분자형 산은 불소화된다. 다른 한 실시양태에서, 신규 조성물은 하나 이상의 과불소화 고분자형 술폰산, 고분자형 아크릴산 및 이들의 혼합물을 포함한다. 다른 한 실시양태에서, 고분자형 술폰산은 불소화된다. 또 다른 한 실시양태에서, 콜로이드-형성 고분자형 술폰산은 과불소화된다. 또 다른 한 실시양태에서, 콜로이드-형성 고분자형 술폰산은 퍼플루오로알킬렌술폰산을 포함한다.

[0091] 또 다른 한 실시양태에서, 콜로이드-형성 고분자형 산은 고불소화 술폰산 중합체("FSA 중합체")를 포함한다. "고불소화"는 중합체 내의 할로젠 및 수소 원자의 총 수의 약 50% 이상, 한 실시양태에서는 약 75% 이상, 다른 한 실시양태에서는 약 90% 이상이 불소 원자임을 의미한다. 한 실시양태에서, 중합체는 과불소화된다. 용어 "술포네이트 관능기"는 술폰산기 또는 술폰산기의 염, 한 실시양태에서는 알칼리 금속 또는 암모늄 염을 가리킨다. 관능기는 화학식 $-SO_3X$ (식 중에서, X는 "짜이온"으로도 알려져 있는 양이온임)으로 표시된다. X는 H, Li, Na, K 또는 $N(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)$ 일 수 있고, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 동일하거나 상이하고, 한 실시양태에서는 H, CH_3 또는 C_2H_5 이다. 다른 한 실시양태에서, X는 H이고, 이 경우 중합체는 "산 형태"인 것으로 칭해진다. X는 또한 Ca^{++} 및 Al^{+++} 와 같은 이온으로 표시되는 다가일 수 있다. 일반적으로 M^{nt} 로 표시되는 다가 짜이온의 경우, 짜이온 당 술포네이트 관능기의 수는 원자가 "n"과 동일함이 당업자에게 명백하다.

[0092] 한 실시양태에서, FSA 중합체는 골격에 결합된, 양이온 교환기를 갖는 반복 측쇄를 갖는 중합체 골격을 포함한다. 중합체에는 동중중합체, 또는 2종 이상의 단량체들의 공중합체가 포함된다. 공중합체는 전형적으로 비관능성 단량체, 및 양이온 교환기 또는 그것의 전구체, 예컨대 이후 술포네이트 관능기로 가수분해될 수 있는 술포닐 플루오라이드기($-SO_2F$)를 갖는 제2 단량체로부터 형성된다. 예를 들어, 제1 불소화 비닐 단량체와 술포닐 플루오라이드기($-SO_2F$)를 갖는 제2 불소화 비닐 단량체의 공중합체가 사용될 수 있다. 가능한 제1 단량체에는 테트라플루오로에틸렌(TFE), 헥사플루오로프로필렌, 비닐 플루오라이드, 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르) 및 이들의 조합이 포함된다. TFE가 한 바람직한 제1 단량체이다.

[0093] 다른 실시양태들에서, 하나의 다른 단량체는 중합체 내의 원하는 측쇄를 제공할 수 있는 술포네이트 관능기 또는 전구체기를 갖는 불소화 비닐 에테르를 포함한다. 에틸렌, 프로필렌, 및 $R-CH=CH_2$ (식 중에서, R은 탄소수 1 내지 10의 과불소화 알킬기임)을 포함한 부가적 단량체는, 원할 경우 상기 중합체에 혼입될 수 있다. 중합체는 랜덤 공중합체, 즉 가능한 한 일정하게 공단량체들의 상대 농도가 유지되어, 중합체 사슬을 따라 있는 단량체 단위의 분포가 상대 농도 및 상대 반응성에 따르게 되는 중합에 의해 제조된 공중합체로 본원에서 칭해지는 유형의 것일 수 있다. 중합 과정 중 단량체의 상대 농도를 다양하게 함으로써 제조된 덜 랜덤한 공중합체가 또한 사용될 수 있다. 블록 공중합체로 칭해지는 유형의 중합체, 예컨대 유럽 특허 출원 제1 026 152 A1호에 개시된 중합체도 사용될 수 있다.

[0094] 한 실시양태에서, 신규 조성물에 사용하기 위한 FSA 중합체는 고불소화, 한 실시양태에서는 과불소화된 탄소 골격, 및 화학식 $-(O-CF_2CFR_f)_a-O-CF_2CFR'_fSO_3X$ (식 중에서, R_f 및 R'_f 는 독립적으로 F, Cl 또는 탄소수 1 내지 과불소화 알킬로부터 선택되고, $a = 0, 1$ 또는 2이며, X는 H, Li, Na, K 또는 $N(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)$ 이고, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 동일하거나 상이하고, 한 실시양태에서 H, CH_3 또는 C_2H_5 임)으로 표시되는 측쇄를 포함한다. 다른 한 실시양태에서, X는 H이다. 상술된 바와 같이, X는 또한 다가일 수 있다.

[0095] 한 실시양태에서, FSA 중합체에는 예를 들어 미국 특허 제3,282,875호 및 미국 특허 제4,358,545호 및 제4,940,525호에 개시된 중합체들이 포함된다. 바람직한 FSA 중합체의 한 예는 퍼플루오로카본 골격 및 화학식 $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_3X$ (식 중에서, X는 상기 정의된 바와 같음)으로 표시되는 측쇄를 포함한다. 이 유형의 FSA 중합체는 미국 특허 제3,282,875호에 개시되어 있고, 테트라플루오로에틸렌(TFE) 및 과불소화 비닐 에테르 $CF_2=CF-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_2F$, 퍼플루오로(3,6-디옥사-4-메틸-7-옥텐술포닐 플루오라이드)(PDMOF)의 공중합, 그에 이은 술포닐 플루오라이드기의 가수분해에 의한 술포네이트기로의 전환, 및 필요한 경우 이온 교환에 의한 그것의 원하는 이온 형태로의 전환에 의해 제조될 수 있다. 미국 특허 제4,358,545호 및 제4,940,525

호에 개시된 유형의 중합체의 한 예는 측쇄 $-O-CF_2CF_2SO_3X$ (식 중에서, X는 상기 정의된 바와 같음)를 가진다. 이 중합체는 테트라플루오로에틸렌(TFE) 및 과불소화 비닐 에테르 $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$, 퍼플루오로(3-옥사-4-펜텐술포닐 플루오라이드)(POPF)의 공중합, 그에 이은 가수분해, 및 필요한 경우 이온 교환에 의해 제조될 수 있다.

[0096] 한 실시양태에서, 이 신규 조성물에 사용하기 위한 FSA 중합체는 전형적으로 약 33 미만의 이온 교환율을 가진다. 본 출원에서, "이온 교환율", 즉 "IXR"은 양이온 교환기에 대한 중합체 골격 내의 탄소 원자의 수로 정의된다. 약 33 미만의 범위 내에서, IXR은 특별한 용도에 대해 원하는 대로 바람직하게 변화할 수 있다. 한 실시양태에서, IXR은 약 3 내지 약 33이고, 다른 한 실시양태에서는 약 8 내지 약 23이다.

[0097] 중합체의 양이온 교환 용량은 종종 당중량(equivalent weight; EW)에 의해 표시된다. 본 출원의 목적을 위해, 당중량(EW)은 1 당량의 수산화나트륨을 중화하는데 필요한 산 형태의 중합체의 중량으로 정의된다. 퍼플루오로 카본 골격을 가지고, 측쇄가 $-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-SO_3H$ (또는 이의 염)인 술포네이트 중합체의 경우, 약 8 내지 약 23의 IXR에 상응하는 당중량 범위는 약 750 EW 내지 약 1500 EW이다. 이 중합체에 대한 IXR은 식: $50IXR + 344 = EW$ 을 이용하여 당중량과 상관될 수 있다. 미국 특허 제4,358,545호 및 제4,940,525호에 개시된 술포네이트 중합체, 예컨대 측쇄 $-O-CF_2CF_2SO_3H$ (또는 이의 염)를 가지는 중합체에 대해 동일 IXR 범위가 사용되는 경우, 양이온 교환기를 함유하는 단량체 단위의 분자량이 보다 낮기 때문에, 당중량이 다소 더 낮다. 약 8 내지 약 23의 바람직한 IXR 범위에 대해, 상응하는 당중량 범위는 약 575 EW 내지 약 1325 EW이다. 이 중합체에 대한 IXR은 식: $50 IXR + 178 = EW$ 을 이용하여 당중량과 상관될 수 있다.

[0098] FSA 중합체는 콜로이드성 수성 분산액으로서 제조될 수 있다. 그것은 또한 다른 매질 내의 분산액의 형태일 수 있고, 그 매질의 예에는 알코올, 수용성 에테르, 예컨대 테트라히드로푸란, 수용성 에테르의 혼합물 및 이들의 조합이 포함되나, 이들에 제한되지 않는다. 분산액의 제조 시에, 중합체는 산 형태로 사용될 수 있다. 미국 특허 제4,433,082호, 제6,150,426호 및 WO 03/006537는 수성 알코올성 분산액의 제조 방법을 개시한다. 분산액이 제조된 후, 농도 및 분산 액체 조성은 당 기술분야에 공지된 방법에 의해 조정될 수 있다.

[0099] 한 실시양태에서, FSA 중합체를 포함한 콜로이드-형성 고분자형 산의 수성 분산액은 안정한 콜로이드가 형성되는 한, 가능한 한 작은 입자 크기 및 가능한 한 작은 EW를 가진다.

[0100] FSA 중합체의 수성 분산액은 이. 아이. 듀폰 드 네모아스 앤드 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and Company)(미국 델라웨어주 윌밍턴 소재)로부터 나피온(Nafion)[®] 분산액으로 시중 입수가 가능하다.

[0101] 한 실시양태에서, 수성 전기 전도성 중합체 분산액은 콜로이드-형성 고분자형 산의 수성 분산액과 조합되고, 성분들을 확실히 혼합하기 위해 음파처리 또는 마이크로유동화를 이용하여 더욱 배합된다.

[0102] 전기 전도성 중합체의 분산액은 일반적으로 산화 중합 공정에서 산의 존재 하에 매우 낮은 pH를 가진다. 예를 들어, 베이트론[®]-P VP AI 4083 및 CH8000(H. C. 스타르크 게엠베하(독일 레베르쿠젠 소재))로 시중 입수가 가능한 수성 폴리(에틸렌디옥시티오펜)("PEDT") 분산액은 2 미만의 pH를 가진다. 산성이 부식성일 수 있기 때문에, pH가 보다 높은 전도성 중합체의 수성 분산액을 가지는 것이 종종 바람직하다. 베이트론-P의 경우, pH를 보다 높은 수준으로 조정하는 것은 전도성 중합체의 전기적 성질 및 OLED 내의 완충층으로서 기능성 효과에 유해한 효과를 가질 수 있다. 하나 이상의 전기 전도성 중합체 및 콜로이드-형성 고분자형 산의 나노입자의 수성 분산액을 포함하는 신규 조성물에서, 전기적 성질을 희생하지 않고 pH가 조정될 수 있음이 밝혀졌다. pH는 공지 기법, 예를 들어, 이온 교환 또는 염기성 수용액을 이용한 적정을 이용하여 조정될 수 있다. 전도성 중합체 및 콜로이드-형성 고분자형 산의 안정한 분산액은 pH가 1 내지 8로 조정되어 형성될 수 있다. pH를 보다 높은 값으로 조정하면, 중성 값이 보다 높아지고, 신규 조성물 내의 전도성 중합체의 전기적 성질 및 장치 성능에 유해한 영향을 미치지 않고, 대부분의 경우 그 성질을 향상시킨다.

[0103] 한 실시양태에서, 전기 전도성 중합체 및 콜로이드-형성 고분자형 산의 혼합물은 안정한 수성 분산액을 생성시키기에 적당한 조건 하에 하나 이상의 이온 교환 수지와 접촉된다. 한 실시양태에서, 전기 전도성 중합체 및 콜로이드-형성 고분자형 산의 혼합물은 제1 이온 교환 수지 및 제2 이온 교환 수지와 접촉된다.

[0104] 다른 한 실시양태에서, 제1 이온 교환 수지는 산성 양이온 교환 수지, 예컨대 상술된 술포산 양이온 교환 수지이고, 제2 이온 교환 수지는 염기성 음이온 교환 수지, 예컨대 3차 아민 또는 4차 교환 수지이다.

[0105] 이온 교환은, 유체 매질(예컨대, 수성 분산액) 내의 이온이 유체 매질 내에 불용성인 고정 고체 입자에 결합된,

유사하게 하전된 이온과 교환되는 가역적 화학 반응이다. 본원에 사용되는 용어 "이온 교환 수지"는 모든 그러한 물질들을 가리킨다. 수지는 이온 교환기가 결합된 고분자형 지지체의 가교결합 성질로 인해 불용성으로 된다. 이온 교환 수지는 교환을 위해 이용가능한 양으로 하전된 이동성 이온을 가지는 산성 양이온 교환자, 및 교환가능한 이온이 음으로 하전된 염기성 음이온 교환자로 분류된다.

[0106] 산성 양이온 교환 수지 및 염기성 음이온 교환 수지는 모두 신규 조성물에 사용하기 위해 구상된다. 한 실시양태에서, 산성 양이온 교환 수지는 유기산의 양이온 교환 수지, 예컨대 술폰산 양이온 교환 수지이다. 신규 조성물에 사용하기 위해 구성되는 술폰산 양이온 교환 수지에는 예를 들어, 술폰화 스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 술폰화 가교결합된 스티렌 중합체, 페놀-포름알데히드-술폰산 수지, 벤젠-포름알데히드-술폰산 수지 및 이들의 혼합물이 포함된다. 다른 한 실시양태에서, 산성, 양이온 교환 수지는 유기산의 양이온 교환 수지, 예컨대 카르복실산, 아크릴산 또는 인산 양이온 교환 수지이다. 또한, 상이한 양이온 교환 수지들의 혼합물이 사용될 수 있다. 많은 경우들에서, 염기성 이온 교환 수지를 사용하여 pH를 원하는 수준으로 조절할 수 있다. 일부의 경우들에서, pH는 수산화나트륨, 수산화암모늄, 수산화테트라메틸암모늄 등의 용액과 같은 염기성 수용액으로 더욱 증가될 수 있다. 다른 경우들에서, pH는 높은 산도가 문제가 되지 않는 용도들에 대해 산성 이온 교환 수지로 더욱 감소될 수 있다.

[0107] 다른 한 실시양태에서, 염기성 음이온성 교환 수지는 3차 아민 음이온 교환 수지이다. 신규 조성물에 사용하기 위해 구성되는 3차 아민 음이온 교환 수지에는 예를 들어, 3차-아민화 스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 3차-아민화 가교결합된 스티렌 중합체, 3차-아민화 페놀-포름알데히드 수지, 3차-아민화 벤젠-포름알데히드 수지 및 이들의 혼합물이 포함된다. 다른 한 실시양태에서, 염기성 음이온성 교환 수지는 4차 아민 음이온 교환 수지, 또는 이 수지와 다른 교환 수지의 혼합물이다.

[0108] 제1 및 제2 이온 교환 수지는 전기 전도성 중합체 및 콜로이드-형성 고분자형 산과 동시에 또는 연속적으로 접촉할 수 있다. 예를 들어, 한 실시양태에서, 양 수지 모두는 전기 전도성 중합체 및 콜로이드-형성 고분자형 산의 혼합물에 동시에 첨가되어, 약 1시간 이상, 예컨대 약 2시간 내지 약 20시간 동안 분산액과 접촉되도록 유지된다. 이어서, 이온 교환 수지는 여과에 의해 분산액으로부터 제거될 수 있다. 비교적 보다 큰 이온 교환 수지 입자가 제거되고, 동시에 보다 작은 분산액 입자가 통과하도록 필터의 크기가 선택된다. 염기성 음이온 교환 및(또는) 산성 양이온 교환 수지의 산성 부위가 더욱 염기성으로 될수록, 분산액의 pH가 증가하게 된다. 일반적으로, 전기 전도성 중합체 및 콜로이드-형성 고분자형 산의 혼합물 내의 약 1 그램의 고체에 대해 1 그램 이상의 이온 교환이 사용된다. 다른 실시양태들에서, 이온 교환 수지의 사용은 전기 전도성 중합체 및 콜로이드-형성 고분자형 산의 혼합물 내의 고체에 대해 약 5 그램 이하의 이온 교환 수지의 비로 사용되고, 이는 달성하고자 하는 pH에 의존한다. 한 실시양태에서, 전기 전도성 중합체 및 콜로이드-형성 고분자형 산의 혼합물 내의 고체 1 그램 당, 약 1 그램의 루와티트(Lewatit)[®] MP62 WS, 약염기성 음이온 교환 수지(바이에르 게엠베하(Bayer GmbH)), 및 약 1 그램의 류와티트[®] 모노플러스(MonoPlus) S100, 강산성 나트륨 양이온 교환 수지(바이에르 게엠베하)가 사용된다.

[0109] 신규 조성물에 사용하기 위해 구상되는 나노입자는 다양한 모양 및 크기, 혼합된 모양들 및 크기들을 가질 수 있다. 한 실시양태에서, 나노입자는 실질적으로 구형이다. 다른 한 실시양태에서, 나노입자는 금속 나노와이어와 같이 실질적으로 연신된다. 신규 조성물에 사용하기 위해 구상되는 나노입자는 전형적으로 약 500 nm 미만의 평균 입자 직경을 가진다. 다른 한 실시양태에서, 나노입자는 약 100 nm 미만의 평균 입자 직경을 가진다. 또 다른 한 실시양태에서, 나노입자는 약 50 nm 미만의 평균 입자 직경을 가진다.

[0110] 다른 한 실시양태에서, 연신된 나노 입자의 종횡비는 1:100 초과이다. 종횡비는 입자 폭:입자 길이의 비로 정의된다. 연신된 입자에 대해, "입자 크기"는 입자 폭으로 간주된다. 다른 한 실시양태에서, 나노 입자는 불규칙한 기하학적 모양을 가진다. 불규칙한 모양의 입자에 대해, "입자 크기"는 입자가 통과하게 되는 최소의 스크린 개구의 크기인 것으로 간주된다.

[0111] 다른 한 실시양태에서, 전기 전도성 중합체 및 무기 나노입자를 포함하는 수성 분산액으로부터 증착된 완충층이 제공된다. 전기 전도성 중합체 및 나노입자는 모두 물에 용이하게 분산될 수 있다. 한 실시양태에서, 전기 전도성 중합체 및 나노입자를 함유하는 수성 분산액으로부터 증착시킴으로써 연속 평활 필름이 생성될 수 있다.

[0112] 한 실시양태에서, 신규 조성물을 포함하는 완충층은 무기 나노입자가 부재하는 것을 제외하고는 동일한 조성물의 완충층에 비해 감소된 전도도를 가진다. 전기 저항율은 전기 전도도에 반비례한다. 따라서, 본원에 사용되는 표현구 "고저항" 및 "저전도도"는 본원에 기재된 완충층과 관련하여 혼용된다. 본원에 사용되는 표현구 "고

저항" 및 "저전도도"는 각기 시중 입수가능한 완충층의 전도도 수준보다 낮은 전도도 수준, 즉 약 1.0×10^{-3} S/cm 미만인 수준을 가리킨다. 다른 한 실시양태에서, 저항율은 바람직하게 1.0×10^{-5} S/cm 미만이다. 저항율 및 전도도 값은 전형적으로 각기 ohm-센티미터(ohm-cm) 및 지멘스/센티미터(S/cm)의 단위로 보고된다. 본원에 사용되는 바와 같이, 저항율 값보다는 (단위 S/cm를 이용하여) 전도도 값이 보고된다.

[0113] 한 실시양태에서, 유기 전자 장치는 2개의 전기 접촉층 사이에 위치하는 전기활성 층을 포함하고, 여기에서 장치의 층들 중 하나 이상이 신규 완충층을 포함한다. 한 실시양태가 애노드 층(110), 완충층(120), 전계발광 층(130) 및 캐소드 층(150)을 가지는 장치인, 도 1에 도시된 한 유형의 OLED 장치에서 설명된다. 캐소드 층(150)에 인접하여, 광학 전자-주입/수송 층(140)이 있다. 완충층(120)과 캐소드 층(150)(또는 광학 전자 주입/수송 층(140)) 사이에 전계발광 층(130)이 있다.

[0114] 장치는 애노드 층(110) 또는 캐소드 층(150)에 인접할 수 있는 지지체 또는 기판(비도시)을 포함할 수 있다. 가장 빈번하게, 지지체는 애노드 층(110)에 인접한다. 지지체는 유연성 또는 경성, 유기 또는 무기일 수 있다. 일반적으로, 유리 또는 유연성 유기 필름이 지지체로 사용된다. 애노드 층(110)은 캐소드 층(150)보다 정공을 주입하는데 더욱 효율적인 전극이다. 애노드는 금속, 혼합 금속, 합금, 금속 산화물 또는 혼합 산화물을 함유하는 물질을 포함할 수 있다. 적당한 물질은 원소주기율표 제2족 원소(즉, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), 제11족 원소, 제4, 5 및 6족 원소, 및 제8 내지 제10족 원소의 혼합 산화물을 포함한다. 애노드 층(110)이 광 전달성일 경우, 원소주기율표 제2족 원소, 또는 제 12, 13 및 14족 원소들의 혼합 산화물, 예컨대 인듐-주석-산화물이 사용될 수 있다. 본원에 사용되는 표현구 "혼합 산화물"은 원소주기율표 제 12, 13 및 14족 원소들 중 선택된 2개 이상의 상이한 양이온을 갖는 산화물을 가리킨다. 애노드 층(110)을 위한 물질의 몇가지 비제한적 구체적 예에는 인듐-주석-산화물("ITO"), 알루미늄-주석-산화물, 금, 은, 구리 및 니켈이 포함된다. 애노드는 또한 폴리아닐린 또는 폴리티오펜과 같은 유기 물질을 포함할 수 있다.

[0115] 애노드 층(110)은 화학적 또는 물리적 기상 증착 공정, 또는 스퍼-증착 공정에 의해 형성될 수 있다. 화학적 기상 증착은 플라즈마-증강 화학적 기상 증착("PECVD") 또는 금속 유기 화학적 기상 증착("MOCVD")으로서 수행될 수 있다. 물리적 기상 증착은 이온 빔 스퍼터링을 포함한 모든 형태의 스퍼터링, 및 e-빔 증발 및 저항 증발을 포함할 수 있다. 물리적 기상 증착의 구체적 형태는 rf 마그네트론 스퍼터링 및 유도 커플링 플라즈마 물리적 기상 증착("IMP-PVD")을 포함한다. 이 증착 기법들은 반도체 제작 기술분야에 공지되어 있다.

[0116] 통상, 애노드 층(110)은 석판 인쇄 작업 동안에 패터닝된다. 패터닝은 원하는 대로 다양할 수 있다. 층은 예를 들어 제1 전기 접촉 층 물질을 적용하기 전에 제1 유연성 복합 배리어 구조에 패터닝된 마스크 또는 레지스트를 위치시킴으로써 패터닝 내에 형성될 수 있다. 대안적으로, 층은 (블랭킷 증착으로도 불리는) 전체 층으로서 적용되고, 후속하여 예를 들어 패터닝된 레지스트 층, 및 습식 화학 또는 건조 에칭 기법을 패터닝될 수 있다. 당 기술 분야에 공지된 다른 패터닝 공정도 또한 사용될 수 있다. 전자 장치가 어레이 내에 위치될 때, 애노드 층(110)은 전형적으로, 실질적으로 동일한 방향으로 연장되는 길이를 갖는 실질적으로 평행한 스트립으로 형성된다.

[0117] 완충층(120)은 당 기술분야의 숙련자에게 공지된 임의의 기법을 이용하여 기판 상에 증착될 수 있다.

[0118] 전계발광(EL) 층(130)은 전형적으로 형광 염료, 형광 및 인광 금속 착체, 공액 중합체 및 이들의 혼합물을 비제한적으로 포함하는 임의의 유기 EL 물질일 수 있다. 형광 염료의 예에는, 파이렌, 페릴렌, 루브렌, 이들의 유도체 및 이들의 혼합물이 포함되나, 이들에 제한되지 않는다. 금속 착체의 예에는 금속 킬레이트화 옥시노이드 화합물, 예컨대 트리스(8-히드록시퀴놀레이토)알루미늄(Alq_3); 시클로금속화 이리듐 및 백금 전계발광 화합물, 예컨대 Petrov 등의 공개 PCT 출원 WO 02/02714에 개시된 바와 같은 페닐피리딘, 페닐퀴놀린 또는 페닐피리미딘 리간드와 이리듐의 착체, 및 예를 들어 공개 출원 US 2001/0019782, EP 1191612, WO 02/15645, 및 EP 1191614에 기재된 유기금속성 착체; 및 이들의 혼합물이 포함되나, 이들에 제한되지 않는다. 전하를 갖는 호스트 물질 및 금속 착체를 포함하는 전계발광 방출성 층은 Thompson 등에 의해 미국 특허 제6,303,238호에, 또한 Burrows 및 Thompson에 의해 공개 PCT 출원 WO 00/70655 및 WO 01/41512에 기재되었다. 공액 중합체의 예에는 폴리(페닐렌비닐렌), 폴리플루오렌, 폴리(스피로비플루오렌), 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌), 이들의 공중합체 및 이들의 혼합물이 포함되나, 이들에 제한되지 않는다.

[0119] 선택된 특별한 물질은 특정 용도, 조작 중에 사용되는 전위, 또는 기타 인자들에 의존할 수 있다. 전계발광 유기 물질을 함유하는 EL 층(130)은 기상 증착, 용액 가공 기법 및 열 전달을 포함한 임의의 수의 기법들을 이용하여 적용될 수 있다. 다른 한 실시양태에서, EL 중합체 전구체는 적용된 후, 전형적으로 열 또는 기타 외부

에너지 원(예컨대, 가시광 또는 UV 복사)에 의해 중합체로 전환될 수 있다.

- [0120] 임의적 층(140)은 전자 주입/수송을 촉진함과 동시에, 층 계면에서 급냉 반응을 막기 위한 한정층으로서 작용할 수 있다. 더욱 구체적으로, 층(140)은 층(130) 및 (150)이 달리 직접적으로 접촉되는 경우, 전자 이동을 촉진하고, 급냉 반응의 가능성을 감소시킬 수 있다. 임의적 층(140)을 위한 물질의 예에는 금속-킬레이트화 옥시노이드 화합물(예컨대, Alq3 등); 페나트롤린계 화합물(예컨대, 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린("DDPA"), 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린("DPA") 등); 아졸 화합물(예컨대, 2-(4-비페닐릴)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸("PBD" 등), 3-(4-비페닐릴)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸("TAZ" 등); 기타 유사 화합물; 또는 이들의 임의의 하나 이상의 조합물이 포함된다. 대안적으로, 임의적 층(140)은 무기일 수 있고, BaO, LiF, Li₂O 등을 포함할 수 있다.
- [0121] 캐소드 층(150)은 전자 또는 음 전하 캐리어를 주입하는데 특히 효율적인 전극이다. 캐소드 층(150)은 제1 접촉 층(이 경우에는, 애노드 층(110)임)보다 일함수가 보다 낮은 임의의 금속 또는 비금속일 수 있다. 본원에 사용되는 용어 "보다 낮은 일함수"는 약 4.4 eV 이하의 일함수를 갖는 물질을 의미하기 위한 것이다. 본원에 사용되는 "보다 높은 일함수"는 대략 4.4 eV 이상의 일함수를 갖는 물질을 의미하기 위한 것이다.
- [0122] 캐소드 층을 위한 물질은 원소주기율표 제1족의 알칼리 금속(예컨대, Li, Na, K, Rb, Cs), 제2족 금속(예컨대, Mg, Ca, Ba 등), 제12족 금속, 란타나이드족(예컨대, Ce, Sm, Eu 등), 및 악타나이드족(예컨대, Th, U 등)으로부터 선택될 수 있다. 알루미늄, 인듐, 이트륨 및 이들의 조합과 같은 물질도 또한 사용될 수 있다. 캐소드 층(150)을 위한 물질의 구체적인 비제한적 예에는 바륨, 리튬, 세륨, 세슘, 유로퓸, 루비듐, 이트륨, 마그네슘 및 사마륨이 포함된다.
- [0123] 캐소드 층(150)은 통상 화학적 또는 물리적 기상 증착 공정에 의해 형성된다. 일반적으로, 캐소드 층은 애노드 층(110)과 관련하여 상기 논의된 바대로 패터닝될 것이다. 장치가 어레이 내에 있는 경우, 캐소드 층(150)은 실질적으로 평행한 스트립으로 패터닝될 수 있고, 여기에서 캐소드 층 스트립의 길이는 애노드 층 스트립의 길이와 실질적으로 동일한 방향 및 실질적으로 수직인 방향으로 연장된다. 픽셀이라 불리는 전자 요소가 교차점에 형성된다(여기에서, 어레이를 평면도 또는 상부도에서 볼 때, 애노드 층 스트립은 캐소드 층 스트립과 교차함).
- [0124] 다른 실시양태들에서, 부가적 층(들)이 유기 전자 장치 내에 존재할 수 있다. 예를 들어, 완충층(120)과 EL 층(130) 사이에 있는 층(비도시)은 양 전하 수송, 층들의 밴드-갭 매칭, 보호층으로서의 기능 등을 촉진할 수 있다. 유사하게, EL 층(130)과 캐소드 층(150) 사이의 부가적 층(비도시)은 음 전하 수송, 층들의 밴드-갭 매칭, 보호층으로서의 기능 등을 촉진할 수 있다. 당 기술분야에 공지된 층이 사용될 수 있다. 또한, 상기 층들 중 임의의 층이 2개 이상의 층으로 이루어질 수 있다. 대안적으로, 무기 애노드 층(110), 완충층(120), EL 층(130) 및 캐소드 층(150)들 중 일부 또는 전부는 전하 캐리어 수송을 증가시키기 위해 표면 처리될 수 있다. 각 성분 층을 위한 물질의 선택은, 높은 장치 효율을 갖는 장치를 제공하고자 하는 목표와 제조 비용, 제조 복잡성 또는 가능한 기타 요소를 밸런싱함으로써 결정될 수 있다.
- [0125] 전자 장치의 원하는 용도들에 따라, EL 층(130)은 (예컨대, 발광 다이오드 내에서와 같은) 신호에 의해 활성화되는 발광층, 또는 (예컨대, 검출기 또는 광전지와 같이) 복사 에너지에 반응하고 전위가 인가 또는 비인가된 신호를 발생시키는 물질의 층일 수 있다. 복사 에너지에 반응할 수 있는 전자 장치의 예는 광전도성 전지, 포토레지스터, 포토스위치, 포토트랜지스터, 및 포토튜브, 및 광전지로부터 선택된다. 당업자라면 본 명세서를 읽은 후에 특별한 용도에 적당한 물질(들)을 선택할 수 있을 것이다. 발광 물질은 첨가제를 가하거나 가하지 않고 다른 한 물질의 기질 내에 분산될 수 있으나, 바람직하게는 단독으로 층을 형성한다. EL 층(130)은 일반적으로 대략 50 내지 500 nm 범위의 두께를 가진다.
- [0126] 유기 발광 다이오드(OLED)에서, 각기 캐소드 층(150) 및 애노드 층(110)으로부터 EL 층(130)에 주입된 전자 및 정공은 중합체 내에 음 및 양으로 하전된 폴라론을 형성한다. 이 폴라론은 인가된 전기장의 영향 하에 이동하여, 반대로 하전된 종과 폴라론 엑시톤을 형성하고, 후속하여 복사 재조합을 겪는다. 애노드와 캐소드 사이의 충분한 전위차, 통상 대략 12 볼트 미만, 또한 많은 경우들에서 대략 5 볼트 이하가 장치에 인가될 수 있다. 실제 전위차는 보다 큰 전자 소자에서 장치의 용도에 의존할 수 있다. 많은 실시양태들에서, 애노드 층(110)은 양 전압으로 바이어스되고, 캐소드 층(150)은 전자 장치의 조작 중에 실질적으로 기저 전위 또는 0 볼트이다. 배터리 또는 기타 전원(들)이 회로의 부분으로서 전자 장치에 전기적으로 연결될 수 있으나, 도 1에 도시되어 있지 않다.

- [0127] 다른 한 실시양태에서, 박막 전계 효과 트랜지스터 전극이 또한 제공된다. 박막 전계 효과 트랜지스터에, 유전성 중합체 또는 유전성 산화물 박막의 한 측에는 게이트 전극이 제공되고, 다른 한 측에는 드레인 및 소스 전극이 제공되어 있다. 드레인과 소스 전극 사이에, 유기 반도체 필름이 증착되어 있다. 유기 반도체 중합체 필름은 전형적으로 톨루엔과 같은 방향족 용매, 또는 클로로포름과 같은 염소화 유기 용매를 이용하여 유기 용액으로부터 증착된다. 전극 용도에 유용하도록 하기 위해, 도전성 중합체, 및 도전성 중합체를 분산 또는 용해시키기 위한 액체가 도전성 중합체 또는 반도체성 중합체의 재용해를 피하기 위해, 반도체성 중합체, 및 반도체성 중합체용 용매와 상용적이어야 한다. 도전성 중합체로 제작된 박막 전계 효과 트랜지스터 전극은 10 S/cm 초과의 전도도를 가져야 한다. 그러나, 고분자형 산으로만 제조된 전기 전도성 중합체는 $\sim 10^{-3}$ S/cm 이하의 범위의 전도도를 제공한다. 가공성(예컨대, 증착, 스핀-코팅 등)과 타협하지 않고 전기 전도성 중합체의 전도도를 증진시키기 위해서는 고전도성 첨가제가 필요하다. 따라서, 다른 한 실시양태에서, 박막 전계 효과 트랜지스터 전극이 제공된다. 신규 전극은 전기 전도성 중합체 및 나노입자를 함유하는 수성 분산액으로부터 증착된다. 이 실시양태에서, 나노입자는 전형적으로 약 10 S/cm 초과의 전도도를 갖는 전극을 수득하도록 하는, 탄소 나노튜브, 금속 나노입자, 또는 금속 나노와이어이다. 다른 한 실시양태에서, 전기 전도성 중합체는 폴리아닐린/고분자형 산, 폴리디옥시알킬렌티오펜/고분자형 산, 폴리피롤/고분자형 산 등이고, 여기에서 고분자형 산은 수용성이다.
- [0128] 또한, 신규 전극을 함유하는 박막 전계 효과 트랜지스터가 제공된다. 도 2에 도시된 바와 같은 박막 전계 효과 트랜지스터는 전형적으로 하기 방식으로 제작된다. 유전성 중합체 또는 유전성 산화물 박막(210)은 한 측에는 게이트 전극(220)을 가지고, 다른 한 측에는 드레인 및 소스 전극(230) 및 (240)을 가진다. 드레인과 소스 전극 사이에, 유기 반도체 필름(250)이 증착된다. 금속 나노와이어, 금속 나노입자 또는 탄소 나노튜브, 흑연화 탄소를 함유하는 신규 수성 분산액은, 용액 박막 증착에서 유기계 유전성 중합체 및 반도체성 중합체와 상용적이기 때문에 게이트, 드레인 및 소스 전극의 용도들에 이상적이다.
- [0129] 다른 한 실시양태에서, 신규 조성물을 포함하는 전계 효과 저항 장치가 제공된다. 전계 효과 저항 장치는 문헌[2002년, Current Applied Physics, 제2호, 제339-343면]에 설명된 바와 같이 게이트 전압의 펄스에 적용될 때, 도전성 중합체 필름에서 가역적 저항 변화를 겪는다.
- [0130] 다른 한 실시양태에 따라, 수성 분산액으로부터 기관 상에 증착된 전기 전도성 유기 중합체 필름의 전도도를 약 1×10^{-5} S/cm 미만의 값으로 감소시키는 방법이 제공된다. 그러한 방법은 예를 들어 복수개의 나노입자를 전기 전도성 중합체의 수성 분산액에 첨가함으로써 수행될 수 있다. 놀랍게도, 심지어 전기 반도체 무기나노입자는 본원에 기재된 바와 같은 전기 전도성 유기 중합체 필름에 혼입될 때, 중합체 필름의 전도도를 감소시킨다는 것이 발견되었다. 한 실시양태에서, 전기 전도성 유기 중합체 필름은 전계발광 장치 내의 완충층으로 사용될 수 있다. 다른 한 실시양태에서, 전기 전도성 중합체 필름은 PAni/PAAMPSA, PAni/PSSA, PPy/PSSA, PEDT/PSSA 등이다.
- [0131] 또 다른 한 실시양태에서, 증가된 두께를 갖는 완충층의 제조 방법이 제공된다. 그러한 예를 들어 복수개의 나노입자를 전기 전도성 유기 중합체의 수성 분산액에 첨가하고, 완충층을 상기 수성 분산액으로부터 기관으로 증착시킴으로써 수행될 수 있다. 전도성 중합체의 수성 분산액에 대한 나노 입자의 첨가는 증가된 점도를 갖는 수성 분산액을 생성시킨다. 이 증진된 점도는 수용액으로부터 증착된 층의 두께의 증진된 조절을 제공한다. 적절히 기능하는 완충층의 적절한 두께는 완충층이 위에 침착되는 금속성의 전도성 층의 표면조도에 어느 정도 의존하기 때문에, 완충층 두께의 조절이 바람직하다.
- [0132] 이제 본 발명은 하기 비제한적 실시예를 참고로 하여 더욱 더 상세히 기재될 것이다.

실시예

[0133] 비교예 1

[0134] 이 비교예는 PAni/PAAMPSA의 제조, 및 완충층으로서의 그것의 전기 전도도 및 발광 장치 성질을 설명한다.

[0135] PAni/PAAMPSA의 합성을 하기 방식으로 수행하였다. 아닐린(4.08 g)을, 15 중량% 수용액의 형태인 PAAMPSA(6.35 g, PAAMPSA는 시그마-알드리히 코퍼레이션(Sigma-Aldrich Corp.)(미국 미주리주 세인트루이스 소재))로부터 입수되고; PAAMPSA의 중량 평균 분자량은 2,000,000임)을 함유하는 150 mL의 수용액에 용해시켰다. 아닐린 및 PAAMPSA를 함유하는 수용액을 4-목 500 mL 둥근 바닥 플라스크에 넣었고, 빙/수조를 이용하여 -4°C 로 냉각시켰다. 용액을 자기 교반기로 연속적으로 교반하였다. 냉각된 아닐린/PAAMPSA 수용액에 4.235 g의

PAAMPSA 및 2.36 g의 과황산암모늄을 함유하는 100 mL의 수용액을 1시간에 걸쳐 일정 속도로 첨가하였다. 중합이 198분 동안 진행되도록 하였다.

[0136] 이어서, 반응 혼합물을 2개 원심분리 병에 주입하여, 30분 동안 15℃에서 8000 rpm로 원심분리하였다. 원심분리 후, 상등액을 아세톤에 천천히 첨가하여, 고분자형 생성물을 석출시켰다. 석출 후, 고체 중합체를 아세톤으로 반복 세정하고, 여과하였으며, 하룻밤 동안 진공 오븐에서 건조시켰다(~18 Hg., N₂ 블리드, 상온). 수율은 7.03 g이다.

[0137] 수용액 중 3.0 wt% 고체를 구성하는, 상기 제조된 PAni/PAAMPSA(1.21 g)을 39.12 g의 탈이온수에 분산시켰다. 분산액을 전기 전도도 및 발광 성질에 대해 시험하였다. ITO 층 100 내지 150 nm 두께를 갖는 시중 입수가능한 인듐주석 산화물(ITO)/유리판을 크기 30 mm×30 mm의 샘플로 절단하였다. ITO 층을 후속하여 산소 플라즈마로 에칭하였다. 전기 전도도 측정을 위해 사용되는 유리 기판 상의 ITO를 전극으로 사용되는 ITO의 일련의 평행 라인들로 에칭하였다. 발광 측정을 위해 LED로 제조될 기판 상의 ITO를 애노드로 작용하는 ITO의 15 mm×20 mm 층으로 에칭하였다. 이어서, 수성 분산액을 1,200 rpm의 스핀닝 속도로 ITO/유리 기판의 각각에 스핀-코팅하였다. 수득된 PAni/PAAMPSA 층은 약 137 nm의 두께를 가졌다.

[0138] 점도 측정을 위한 샘플을 하기와 같이 제조하였다: 분산액 중 0.99 wt% PAni/PAAMPSA를 구성하는, 0.0989 g의 PAni/PAAMPSA를 9.9081 g의 탈이온수와 혼합하였다. 혼합물을 하룻밤 동안 자기 교반하였다. 보다 낮은 스핀 코팅 속도(1,200 rpm 대 6,000 rpm)에도 불구하고, 본 발명의 실시예 4와 비교할 때, 코팅 두께가 보다 낮다(137 nm 대 300 nm)는 것을 주목해야 한다. 비교는 분산액이 본 발명의 실시예 4에서의 분산액보다 낮은 점도를 가진다는 것을 보여준다.

[0139] PAni/PAAMPSA로 코팅된 ITO/유리 기판을 전기 전도도에 대한 측정 전, 30분 동안 90℃에서 질소 중에 건조시켰다. 두 개의 전극 사이의 저항을 측정함으로써 전기 전도도를 구하였고, 이는 저항, 전도성 층의 두께, 및 저항 측정에 사용되는 2개 전극 사이의 거리에 기초하여 3.6×10^{-5} S/cm인 것으로 계산되었다. 전도도가 표 1에 나와 있다.

[0140] 발광 측정을 위해, PAni/PAAMPSA 층은 발광 다이오드(LED)에 혼입 시에 활성 전계발광(EL) 층으로 작용하는 슈퍼-옐로우(super-yellow) 방출자 폴리(치환-페닐렌 비닐렌)(코비온 컴퍼니(Covion Company)(독일 프랑크푸르트 소재)로부터 입수된 PDY 131)로 탑-코팅되었다. EL 층의 두께는 대략 70 nm이었다. 모든 필름의 두께는 텐코어(TENCOR) 500 표면 프로파일러(Surface Profiler)로 측정되었다. 캐소드에 대해, Ba 및 Al 층은 1.3×10^{-4} Pa의 압력에서 EL 층 상에 기상 증착되었다. Ba 층의 최종 두께는 3 nm이었고; Ba 층의 상단의 Al 층의 두께는 300 nm이었다. LED 장치 성능을 하기와 같이 시험하였다. 전류 대 인가 전압, 발광 휘도 대 인가 전압, 및 발광 효율(칸델라/암페어-cd/A)을 케이스리(Keithley) 236 소스-측정 유닛(케이스리 인스트루먼트 인코포레이티드(Keithley Instrument Inc.)(미국 오하이오주 클레브랜드 소재)), 및 조정된 규소 광다이오드가 있는 S370 옵토미터(UDT 센서 인코포레이티드(UDT Sensor, Inc.)(미국 캘리포니아주 호손 소재))로 측정하였다. 실온에서 8.3 mA/cm²의 전류 밀도로, 실온에서 전류를 각각의 5개 LED에 인가하였다. 전류 밀도를 달성하기 위한 평균 전압은 4.2 볼트였고, 평균 광 효율 및 발광 휘도는 표 I에 요약되어 있는 바와 같이, 각각 8.3 cd/A 및 115 cd/m²였다. 표 I은 80℃ 및 3.3 mA/cm² 전류 밀도에서의 장치 반감기가 12시간이었음을 나타낸다.

[0141] 실시예 1

[0142] 이 실시예는 실리카 나노입자를 갖는 수성 PAni/PAAMPSA 분산액의 제조, 및 완충층으로서의 그것의 전기 전도도 및 발광 성질을 설명한다.

[0143] 비교예 1에서와 같이 제조된 PAni/PAAMPSA(0.63 g)을 0.152 g의 실리카 나노입자 및 24.07 g의 탈이온수를 함유하는 0.75 g의 스노우텍스(Snowtex)-UP[®](0.75 g, 닛산 케미칼 인더스트리즈(주)(Nissan Chemical Industries, Ltd.)(일본 도쿄 소재))와 조합하였다. 스노우텍스-UP[®]는 pH가 9.0 내지 10.5이고, 실리카 입자 크기가 폭 약 5 내지 20 nm 및 길이 약 40 내지 300 nm인 수성 분산액이다. 실리카:PAni/PAAMPSA 중량비는 4.1:1이다.

[0144] 분산액을 비교예 1에 기재된 바와 동일한 방식으로 전기 전도도 및 발광 성질에 대해 시험하였다. 표 1에 요약된 결과에서 보는 바와 같이, 본 발명의 실시예 1의 분산액으로부터 증착된 완충층은 비교예 1과 비교할 때 보

다 낮은 전도도(8.2×10^{-7} S/cm 대 3.6×10^{-5} S/cm) 및 보다 긴 반감기(29시간 대 12시간)를 가진다. 이 실시예는 증진된 장치 수명과 함께 전도도 감소에 대한 나노입자의 영향을 입증한다.

[0145] 실시예 2

[0146] 이 실시예는 콜로이드성 실리카를 갖는 수성 PAni/PAAMPSA 분산액의 제조, 및 완충층으로서의 그것의 전기 전도도 및 발광 성질을 설명한다.

[0147] 비교예 1에서와 같이 제조된 PAni/PAAMPSA(0.61 g)을 0.153 g의 실리카 나노입자 및 23.47 g의 탈이온수를 함유하는 스노우텍스-0[®] (0.75 g, 닛산 케미칼 인더스트리즈(주)(일본 도쿄 소재))와 조합하였다. 스노우텍스-0[®]는 pH가 2 내지 4이고, 실리카 입자 크기가 10 내지 20 nm인 수성 분산액이다. 실리카:PAni/PAAMPSA 중량비는 3.99:1이다.

[0148] 분산액을 비교예 1에 기재된 바와 동일한 방식으로 전기 전도도 및 발광 성질에 대해 시험하였다. 표 1에 요약된 결과에서 보는 바와 같이, 본 발명의 실시예 2의 분산액으로부터 증착된 완충층은 비교예 1과 비교할 때 보다 낮은 전도도(7.6×10^{-7} S/cm 대 3.6×10^{-5} S/cm) 및 보다 긴 반감기(30시간 대 12시간)를 가진다. 이 실시예도 역시 증진된 장치 수명과 함께 전도도 감소에 대한 나노입자의 영향을 입증한다.

[0149] 실시예 3

[0150] 이 실시예는 전기 반전도성 산화물을 갖는 수성 PAni/PAAMPSA 분산액의 제조, 및 완충층으로서의 그것의 전기 전도도 및 발광 성질을 설명한다.

[0151] 비교예 1에서 제조된 바와 같은 PAni/PAAMPSA(0.90 g)을 0.601 g의 전도성 산화물 입자 및 48.53 g의 탈이온수를 함유하는 셀낙스(CelnaX) CX-Z300H[®] (1.97 g, 닛산 케미칼 인더스트리즈(주)(일본 도쿄 소재))의 아연 안티모나이트와 조합하였다. 셀낙스 CX-Z300H[®]는 pH가 6.85이고, 20 nm의 산화물 나노입자를 가지는 수성 분산액이다. 산화물 분말의 전도도는 160 Kg/cm²의 압력에서 압착 건조된 펠렛에 대해 측정 시에 3.6 S/cm이다. 산화물:PAni/PAAMPSA 중량비는 1.50:1이다.

[0152] 분산액을 비교예 1에 기재된 바와 동일한 방식으로 전기 전도도 및 발광 성질에 대해 시험하였다. 표 1에 요약된 결과에서 보는 바와 같이, 본 발명의 실시예 3의 분산액으로부터 증착된 완충층은 비교예 1과 비교할 때 보다 낮은 전도도(8.3×10^{-8} S/cm 대 3.6×10^{-5} S/cm) 및 보다 긴 반감기(61시간 대 12시간)를 가진다. 이 실시예도 역시 증진된 장치 수명과 함께 전도도 감소에 대한 나노입자의 영향을 입증한다.

[0153] 실시예 4

[0154] 이 실시예는 SiO₂ 나노입자의 존재 하에서의 PAni/PAAMPSA의 수성 분산액의 제조, 및 완충층으로서의 그것의 전기 전도도 및 발광 성질을 설명한다.

[0155] SiO₂ 나노입자의 존재 하에서의 PAni/PAAMPSA의 합성을 하기 방식으로 수행되었다. PAAMPSA(시그마-알드리히 코포레이션(미국 미조리주 세인트루이스 소재)의 36.32 g의 15 wt% 수용액)을 250 mL의 나일론(Nalgene)[®] 플라스틱 병에 넣었다. PAAMPSA 용액에 스노우텍스-UP[®] (34.33 g, 닛산 케미칼 인더스트리즈(주)(일본 동경 소재))를 첨가하였다. 스노우텍스-UP[®]는 pH가 9.0 내지 10.5이고, 실리카 입자 크기가 폭 약 5 내지 20 nm 및 길이 약 40 내지 300 nm인 수성 분산액이다. PAAMPSA/스노우텍스-UP[®] 실리카 혼합물을 탈이온수(150 mL) 중에 분산시켰다. 이 분산액에 아닐린(4.08 g)을 첨가하였다. 수성 PMMPA/스노우텍스-UP[®]/아닐린 혼합물을 4-목 500 mL 둥근 바닥 플라스크에 넣은 후, 빙/수 혼합물을 이용하여 ~4℃로 냉각시켰다. 용액을 자기 교반기로 연속적으로 교반하였다. 냉각된 PAAMPSA/스노우텍스-UP[®]/아닐린 분산액에 4.493 g의 (상기) PAAMPSA 및 과산화암모늄(2.33 g)을 함유하는 100 mL의 수용액을 1시간에 걸쳐 일정 속도로 첨가하였다. 반응이 198분 동안 진행되도록 하였다.

[0156] 이어서, 반응 혼합물을 2개 원심분리 병에 주입하여, 30분 동안 15℃에서 8000 rpm로 원심분리하였다. 원심분리 후, 상등액을 아세톤에 천천히 첨가하여, 고분자형 생성물을 석출시켰다. 석출 후, 고체 중합체를 아세톤으

로 반복 세정하였고, 여과하여 하룻밤 동안 진공 오븐에서 건조시켰다(~ 18 Hg., N_2 블리드, 상온)(수율 14.19 g). 수율이 비교예 1에서의 수율의 거의 2배임을 주목해야 한다. 수율의 증가는 SiO_2 나노입자가 PAni/PAAMPSA 내에 존재함을 가리킨다.

[0157] 수용액 중 3.0 wt% 고체를 구성하는 PAni/PAAMPSA/ SiO_2 (1.20 g, 상기 제조된 것)을 38.80 g의 탈이온수에 분산시켰다. 전 실시예들에서와 같이 완충층을 ITO 기판에 증착시켰다. 발광 측정을 위해, 이어서 PAni/PAAMPSA/실리카 층은 LED 장치에서 활성 전계발광(EL) 층으로 작용하는 수퍼-옐로우 방출자 폴리(치환-페닐렌 비닐렌)(코비온 컴퍼니(독일 프랑크푸르트 소재)로부터 입수된 PDY 131)로 탑-코팅되었다. EL 층의 두께는 대략 70 nm이었다. 모든 필름의 두께는 텐코어 500 표면 프로파일러로 측정하였다. 캐소드에 대해, Ba 및 Al 층을 1.3×10^{-4} Pa의 진공 하에 EL 층에 기상 증착시켰다. Ba 층의 최종 두께는 3 nm이었고; Ba 층의 상단의 Al 층의 두께는 300 nm이었다. LED 장치 성능을 하기와 같이 시험하였다. 전류 대 인가 전압, 발광 휘도 대 인가 전압, 및 발광 효율(칸델라/암페어-cd/A)을 케이스리 236 소스-측정 유니트(케이스리 인스트루먼트 인코포레이티드(미국 오하이오주 클레브랜드 소재)), 및 조정된 규소 광다이오드가 있는 S370 옵토미터(UDT 센서 인코포레이티드(미국 캘리포니아주 호손 소재))로 측정하였다. 실온에서 8.3 mA/cm^2 의 전류 밀도로, 실온에서 전류를 각각의 5개 LED에 인가하였다. 전류 밀도를 달성하기 위한 평균 전압은 4.3 볼트였고, 평균 광 효율 및 발광 휘도는 표 1에 요약되어 있는 바와 같이, 각기 5.3 cd/A 및 130 cd/m^2 였다. 표 1은 80°C 및 3.3 mA/cm^2 전류 밀도에서의 장치 반감기가 42시간이었음을 나타낸다. 두께가 비교예 1에 나와 있는 두께의 2.2배임에도 불구하고, 실리카가 없는 PAni/PAAMPSA에 비해, 반감기가 4배 증진되고, 방출 강도가 더 높음(130 cd/m^2 대 115 cd/m^2)을 주목해야 한다.

표 1

[0158] 유리 기판 상의 OLED의 발광 성질에 대한 PAni/PAAMPSA에 첨가된 무기 나노입자의 영향

실시예	코팅 두께 (nm)	전도도 (S/cm)	8.3 mA/cm^2 에 서의 전압 (볼트)	8.3 mA/cm^2 에 서의 효율 (Cd/A)	3.3 mA/cm^2 및 80°C 에서의 광도 (Cd/cm^2)	3.3 mA/cm^2 및 80°C 에서의 반감기 (hr)
비교예 1	1,200 rpm에 서 137	3.6×10^{-5}	4.2	8.3	115	12
실시예 1	1,200 rpm에 서 114	8.2×10^{-7}	4.8	8.1	135	29
실시예 2	1,200 rpm에 서 166	7.6×10^{-7}	4.9	7.4	108	30
실시예 3	1,200 rpm에 서 113	8.3×10^{-8}	4.1	8.0	148	61
실시예 4	6,000 rpm에 서 300	9.0×10^{-7}	4.3	5.3	130	42

[0159] 표 2에 나와 있는 바와 같이, 본 발명의 실시예 4의 수성 분산액은 6,000 rpm의 스피닝 속도에서 300 nm의 코팅 두께를 생성시킨다. 코팅 두께는 비교예 1의 코팅 두께보다, 더 높은 스핀 코팅 속도(6,000 rpm 대 1,200 rpm)에도 불구하고 훨씬 높다(300 nm 대 137 nm). 비교는 실리카 나노입자로 중합된 PAni/PAAMPSA가 실리카 나노입자 없이 중합된 PAni/PAAMPSA보다 더 높은 점도를 가진다는 것을 보여준다. 표 II에 나와 있는 바와 같이, 이 증가된 점도는 증가된 두께를 갖는 완충층을 생성시킨다. 점도 측정을 위한 분산액을 하기와 같이 제조하였다: 분산액 중 1.00 wt%의 PAni/PAAMPSA/실리카를 구성하는, 0.0999 g의 PAni/PAAMPSA/실리카를 9.9164 g의 탈이온수와 혼합하였다.

표 2

[0160] 수성 PAni/PAAMPSA 분산액의 점도

샘플	점도(cps)		
	10 s^{-1}	100 s^{-1}	1000 s^{-1}

비교예 1	5.50	4.52	4.10
실시예 4	8.30	6.80	6.15

[0161] 실시예 5

[0162] 이 실시예는 유기 용매 내의, 상업용 수성 PEDT 분산액으로 제조된 고체 필름의 강도를 입증한다.

[0163] 이 실시예에서, $\sim 10^{-3}$ S/cm의 전도도를 가지는 시중 입수가 가능한 수성 PEDT 분산액(H. C. 스타르크 게엠베하(독일 레베르쿠젠 소재)의 베이트론-P VP AI 4083)을 실온에서 질소 흐름 하에 유리 비이커에서 고체 필름으로 건조시켰다. 건조된 필름을 박막 전계 효과 트랜지스터의 제조 시에 유기 반도체성 중합체를 용해시키기 위해 사용되는 통상의 유기 용매(예컨대, 톨루엔, 클로로포름, 디클로로메탄 등)와 혼합하였다. 필름 플레이크는 유기 액체에 의해 팽창되지도 않고, 액체를 탈색시키지도 않았다. 이 결과는 베이트론-P로 제조된 PEDT 필름이 반도체성 중합체를 위한 유기 용매와 상용적임을 명백히 입증하고, 이로써 박막 전계 효과 트랜지스터용 전극으로서의 유용성을 입증한다.

[0164] 실시예 6

[0165] 이 실시예는 유기 용매 내의 PAni/PAAMPSA의 수성 분산액으로부터 제조된 고체 필름의 강도를 입증한다.

[0166] 이 실시예에서, 비교예 1에서 제조된 PAni/PAAMPSA의 수성 분산액을 실온에서 질소 흐름 하에 유리 비이커에서 고체 필름으로 건조시켰다. 건조된 필름을 박막 전계 효과 트랜지스터의 제조 시에 유기 반도체성 중합체를 용해시키기 위해 사용되는 통상의 유기 용매(예컨대, 톨루엔, 클로로포름, 디클로로메탄 등)와 혼합하였다. 필름 플레이크는 유기 액체에 의해 팽창되지도 않고, 액체를 탈색시키지도 않았다. 이 결과는 PAni/PAAMPSA의 수성 분산액으로 제조된 PAni/PAAMPSA 필름이 반도체성 중합체를 위한 유기 용매와 상용적임을 명백히 입증하고, 이로써 박막 전계 효과 트랜지스터용 전극으로서의 유용성을 입증한다.

[0167] 실시예 7

[0168] 이 실시예는 폴리아닐린/고분자형 산 또는 폴리(디옥시에틸렌티오펜)/고분자형 산 및 고전도성 나노입자를 함유하는 수성 분산액의 제조를 설명한다.

[0169] 비교예 1에 나와 있는 바와 같이, PAni/PAAMPSA의 수성 분산액으로부터 증착된 PAni/PAAMPSA의 전기 전도도는 단지 3.6×10^{-5} S/cm이며, 이는 박막 전계 효과 트랜지스터의 게이트, 드레인 또는 소스 전극으로서의 용도에 충분하지 않다. PAni, 예를 들어 오르메콘(Ormecon)(독일 아머스베크 소재)의 PAni, 또는 PEDT, 예를 들어 베이트론-P의 수성 분산액으로부터 달성된 가장 높은 전도도는 약 10^{-3} S/cm이고, 이도 여전히 상기 용도에 대해 지나치게 낮다. 그러나, 금속의 나노와이어 또는 나노입자, 또는 탄소 나노튜브와 같은 나노입자를 함유하는 수성 도전성 중합체 분산액의 사용은 이 수성 분산액으로부터 증착된 전극의 전도를 급격히 증가시킨다. 예를 들어, 15의 직경 및 1.7×10^4 S/cm의 전도도를 갖는 금속성 물리브덴 와이어가 증진된 전도도를 위해 사용될 수 있다. 8 nm 직경 및 20 μ m 길이의 치수, 및 60 S/cm의 전도도를 갖는 탄소 나노튜브가 또한 전도도를 증진시키기 위해 사용될 수 있다. 나노입자의 높은 전도도 및 물 내의 입자의 분산성으로 인해, 전기 전도성 중합체 및 고전도성 나노입자로 구성된 복합 수성 분산액은 박막 전계 효과 트랜지스터 내의 드레인, 소스 또는 게이트 전극으로서의 연속 평활 필름을 제작하기 위해 용이하게 제조될 수 있다.

[0170] 실시예 8

[0171] 이 실시예는 음과처리, 및 높은 pH를 달성하기 위한 이온 교환 수지 처리에 의한, 나피온(Nafion)® 및 베이트론-P® AI 4083의 배합을 설명한다.

[0172] 이 실시예에서, 특별 등급의 베이트론-P® AI 4083(LVW 186; 고형분: 2.6%; pH=1.67)을 사용하여 나피온®과의 배합물을 형성하였다. AI 4083 은 H. C. 스타르크 게엠베하(독일 레베르쿠젠 소재)의 PEDOT/PSSA이다. PEDOT/PSSA 간의 w/w 비는 1:6이다. 배합을 위해 사용된 나피온®은 EW가 1050인 26.5%(w/w) 수성 콜로이드성 퍼플루오로에틸렌술포산 분산액이며, 온도가 대략 270°C인 것을 제외하고는 미국 특허 제6,150,426호의 실시예 1, 파트 2에 기재된 절차와 유사한 절차를 이용하여 제조되었다.

[0173] 9.74 g의 나피온[®]을 먼저 183.99 g의 탈이온수와 혼합하였다. 이어서, 희석된 나피온[®]을 500 mL 둥근 바닥 플라스크에서 자기 교반기로의 교반 하에, 적하 주입하여 96.84 g의 베이트론-P[®]와 혼합하였다. 첨가를 완료하는데 약 2시간 30분이 소요되었다. 수득된 분산액은 2.57% 고형분을 함유하였고, 이 고형분 내의 나피온[®]/PEDT/PSSA 간의 당량비는 2.0/1.0/4.6이었다. 본원에 사용되는 "당량비"는 전도성 중합체 및(또는) 고분자형 산 음이온의 단량체 단위의 수에 대한 콜로이드-형성 고분자형 산의 산 당량수의 비를 의미하기 위한 것이다. 이어서, 전체 분산액을 총 30초의 "온" 시간(15초 온/15초 오프) 동안 파워 7에 설정된 초음파 처리기 XL(히트 시스템즈 인코포레이티드(Heat Systems, Inc.)(미국 뉴욕주 파밍데일 소재))를 이용하여 음파처리하였다. 이어서, 분산액을 아쿠사이저(AccuSizer) 모델 780A(파티클 사이징 시스템즈(Particle Sizing Systems)(미국 캘리포니아주 산타바바라 소재))를 이용하여 입자 크기에 대해 확인하였다. 입자 크기 계수("PSC")는 1 mL의 분산액 중 0.75 μm 초과 입자가 281,329개 입자였다. 음파처리 전에, PSC는 331,329였다. 분산액을 더 부가적으로 30초간 음파처리했다. PSC는 75,901이었다. 그러나, 부가적 30초는 PSC의 어떠한 저하도 나타내지 않았다.

[0174] 분산액의 전량을 1/3부 및 2/3부로 나누었다. pH 조절이 없는, 제조된 상태의 1/3부("샘플 8a")는 pH가 1.8이었고, 전도도는 출발 물질 AI 4083의 전도도($\sim 10^{-3}$ S/cm)보다 훨씬 더 낮은 6×10^{-5} S/cm이었다.

[0175] 2/3부를 기저부에 9 g의 모너플러스(Monoplus) S100가 충전되고 상단부에 9 g의 MP 62 WS가 충전된 100 mL 칼럼에 통과시켰다. 모노플러스 S100는 양이온 교환 수지인 가교결합된 폴리스티렌의 나트륨 술포네이트에 대한 바이에르 게엠베하(미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재)의 상표명이다. MP62 WS는 음이온 교환 수지인 가교결합된 폴리스티렌의 3차/4차 아민의 자유 염기/염화물에 대한 바이에르의 상표명이다. 2개의 수지를 물에 색이 없을 때까지, 사용 전에 탈이온수로 먼저 따로 세정하였다. 수지로 처리된 분산액의 1/2를 그대로 ("샘플 8b")로 유지시켰다. 샘플 8b의 pH는 3.8이었고, 전도도는 2.0×10^{-4} S/cm였다. 수지로 처리된 분산액의 다른 1/2("샘플 8c")를 수산화나트륨으로 더욱 처리하여, pH를 6.5로 상승시켰다. 그것은 1.8×10^{-4} S/cm의 전도도를 가졌다.

[0176] 베이트론-P[®]/나피온[®] 배합물 및 베이트론-P[®]의 3개 샘플을 장치 성능에 대해 시험하였다. 각각을 발광 백라이트 기관에 대해 100 내지 150 nm의 ITO 두께 및 15 mm×20 mm의 ITO 면적을 갖는 유리/ITO 기관(30 mm×30 mm) 상에 스퍼닝하여, 3분 동안 공기 중에 200℃에서 소성하였다. 완충층의 두께가 이하 표 3에 나와 있다. 발광 층에 대해, 다우 케미칼즈(Dow Chemicals)(미국 마이애미주 미들랜드 소재)의 루미네이션 그린(Lumination Green)의 1%(w/v) 톨루엔 용액을 완충층 필름의 상단에 775 Å의 두께로 스핀-코팅한 후, 후속하여 진공 중에 30분 동안 100℃에서 소성하였다. 그 직후, 3 nm 두께의 바륨 층 및 350 내지 400 nm 알루미늄 층이 루미네이션 그린 필름 상에 증착되어, 캐소드로 작용하였다. 표 3에 요약된 장치 데이터는 베이트론-P[®]/나피온[®] 배합물로 제조된 장치가 베이트론-P[®] 단독으로 제조된 장치보다 훨씬 양호한 장치 성능을 가진다는 것을 명백히 보여준다. 또한, 높은 pH(3.8 및 6.5) 베이트론-P[®]/나피온[®] 배합물로 제조된 장치는 보다 높은 장치 효율 및 훨씬 더 높은 장치를 가진다. 수명은 휘도가 초기 수준의 1/2로 하락된 시간(hr)으로 정의된다.

표 3

[0177] 900 cd/m² 및 80℃에서의 장치 성능

완충층	샘플 8a pH=1.8	샘플 8b pH=3.8	샘플 8c pH=6.5	4083
수명(h)	~280	~550	~550	~3
효율(cd/A)	16.0	19.5	18.2	8.0
전압(V)	3.3	3.6	3.72	4.1
완충층 두께(Å)	613	753	764	800

[0178] 실시예 9

[0179] 이 실시예는 마이크로유동화, 및 높은 pH를 달성하기 위한 이온 교환 수지에 의한, 나피온[®] 및 베이트론-P[®] AI 4083의 배합을 설명한다.

- [0180] 이 실시예에서, 베이트론-P® AI 4083(로트# CHDSPS0006; 고형분: 1.48%, pH=1.77)을 사용하여, 나피온®과의 배합물을 형성시켰다. AI 4083 은 H. C. 스타르크 게엠베하(독일 레베르쿠젠 소재)의 PEDOT/PSSA이다. PEDOT/PSSA 간의 w/w 비는 1:6이다. 배합을 위해 사용된 나피온®은 EW가 1050인 12.3%(w/w) 수성 콜로이드성 퍼플루오로에틸렌술폰산 분산액이었다. 먼저, 온도가 대략 270℃인 것을 제외하고는 미국 특허 제6,150,426호의 실시예 1, 파트 2에 기재된 절차와 유사한 절차를 이용하여, 25%(w/w)나피온®을 제조하였다. 나피온® 분산액을 물로 희석하여 본 발명의 사용을 위한 12.3%(w/w) 분산액을 형성시켰다.
- [0181] 141.39 g의 나피온®을 1000 mL 둥근 바닥 플라스크에서 자기 교반기로의 교반 하에, 적하 주입하여 558.28 g의 베이트론-P®와 혼합하였다. 첨가를 완료하는데 약 6시간 초과가 소요되었다. 수득된 분산액은 3.67% 고형분을 함유하였고, 이 고형분 내의 나피온®/PEDT/PSSA 간의 당량비는 2.0/1.0/4.6이었다.
- [0182] 추가 가공하지 않은 적은 부분의 분산액을 원자력 현미경관찰(AFM) 수행을 위해 보유시켰다. 그것은 pH가 1.6이었고, (40분간 90℃에서 소성된) 필름의 전도도가 1.0×10^{-4} S/cm이었다. AFM는 필름이 다량의 폭넓은 범프(50 내지 60 nm 높이)로 구성됨을 나타냈다. 많은 용도들에서, 이 형태는 바람직하지 않을 수 있다.
- [0183] 분산액의 나머지를 8,000 psi의 압력을 이용한 마이크로플루이다이저 프로세서(Microfluidizer Processor) M-110EH(마이크로플루이딕스(Microfluidics)(미국 메사추세츠주 소재))로 더욱 가공하였다("샘플 9a"). 제1 체임버 및 제2 체임버의 직경은 각기 200 μ m(H30Z 모델), 및 87 μ m(G10Z)이었다. 한 통과에, PSC가 693,000에서 ~240,000로 감소되었다. 그것의 pH는 1.7였고, (40분간 90℃에서 소성된) 필름의 전도도는 9.8×10^{-6} S/cm로 측정되었다. AFM는 필름이 배합된 상태의 필름보다 훨씬 더 평활함을 나타낸다.
- [0184] 100 mL의 마이크로유동화 분산액을, 기저부에 9 g의 모너플러스 S100가 충전되고 상단부에 9 g의 MP 62 WS가 충전된 100 mL 칼럼에 통과시켰다("샘플 9b"). 2개의 수지를 물에 색이 없을 때까지, 사용 전에 탈이온수로 먼저 세정하였다. 수지로 처리된 분산액의 pH는 3.7이고, (40분간 90℃에서 소성된) 필름의 전도도는 2.3×10^{-5} S/cm이다.
- [0185] 이어서, 베이트론-P®/나피온® 배합물 및 베이트론-P®의 2개 샘플을 장치 성능에 대해 시험하였다. 각각을 유리/ITO 백라이트 기판(30 mm×30 mm) 상에 스피닝하고, 3분 동안 공기 중에 200℃에서 소성하였다. 기판은 발광을 위한 100 내지 150 nm의 ITO 두께 및 15 mm×20 mm의 ITO 면적을 가졌다. 완충층의 두께가 이하 표 4에 나와 있다. 발광 층에 대해, 다우 케미칼즈(미국 마이애미주 미들랜드 소재)의 루미네이션 그린의 1%(w/v) 톨루엔 용액을 완충층 필름의 상단에 스핀-코팅한 후, 후속하여 진공 중에 30분 동안 100℃에서 소성하였다. 최종 두께는 740Å이었다. 그 직후, 3 nm 두께의 바륨 층 및 350 내지 400 nm 알루미늄 층이 루미네이션 그린 필름 상에 증착되어, 캐소드로 작용하였다. 장치 데이터는 베이트론-P®/나피온® 배합물로 제조된 장치가 베이트론-P® 단독으로 제조된 장치보다 훨씬 양호한 장치 성능을 가진다는 것을 명백히 보여준다. 또한, pH 3.7의 베이트론-P®/나피온® 배합물로 제조된 장치는 훨씬 더 양호한 장치 수명을 가진다.

표 4

- [0186] 900 cd/m² 및 80℃에서의 장치 성능

완충층	4083	샘플 9a (pH=1.7)	샘플 9b (pH=3.7)
수명(h)	16	40	220
효율(cd/A)	7.7	13.8	15.0
전압(V)	4.19	3.98	4.20
완충층 두께(Å)	790	846	741

- [0187] 비교예 9

[0188] 이 비교예는 콜로이드-형성 고분자형 산, 예컨대 나피온[®]을 포함시키지 않았을 때의, 베이트론-P[®] AI 4083 (로트# CHDSPS0006; 고형분: 1.48%, pH=1.8)의 장치 성능에 대한 pH의 영향을 입증한다.

[0189] 80 g의 AI 4083를 4 g의 각각의 루와티트(Lewatit) S100 및 MP 62 WS와 함께 20분 동안 첨가하였다. VWR #417 여과지(40 μ m)를 통한 여과에 의해 수지를 제거하였다. pH는 2.2인 것으로 측정되었고, 1.0 M NaOH 수용액을 첨가함으로써 3.95로 조정되었다. 샘플의 1/2을 비교물 9a로 표시하였다(표 5 참고). 다른 1/2를 1.0 M NaOH 수용액을 이용하여 pH 7로 더 조정하였다. 이 샘플은 비교물 9b로 표시된다.

[0190] 이어서, 비교물 9a 및 9b, 및 AI 4083를 장치 성능에 대해 시험하였다. 각각을 유리/ITO 백라이트 기관(30 mm $\times$ 30 mm) 상에 스피닝하고, 3분 동안 공기 중에 200 $^{\circ}$ C에서 소성하였다. 기관은 발광을 위한 100 내지 150 nm의 ITO 두께 및 15 mm $\times$ 20 mm의 ITO 면적을 가졌다. 완충층의 두께가 이하 표 5에 나와 있다. 발광 층에 대해, 다우 케미칼즈(미국 마이애미주 미들랜드 소재)의 루미네이션 그린의 1%(w/v) 톨루엔 용액을 완충층 필름의 상단에 스핀-코팅한 후, 후속하여 진공 중에 30분 동안 100 $^{\circ}$ C에서 소성하였다. 최종 두께는 740 Å이었다. 그 직후, 3 nm 두께의 바륨 층 및 300 내지 500 nm 알루미늄 층이 루미네이션 그린 필름 상에 증착되어, 캐소드로 작용하였다. 표 5에 요약된 장치 데이터는 베이트론-P[®] AI 4083이 pH가 1.8에서 4 또는 7로 증가될 때 훨씬 더 높은 전압 및 훨씬 더 낮은 효율을 가진다는 것을 명백히 보여준다. 이 결과는 베이트론-P[®]가 pH가 ~2 초과로 조정될 때 완충층으로서의 유효성을 소실하기 시작함을 명백하게 보여준다.

표 5

[0191] 1,000 cd/m² 및 25 $^{\circ}$ C에서의 장치 성능

완충층	4083 (pH=1.8)	비교물 9a (pH=4)	비교물 9b (pH=7)
효율(cd/A)	3.8	0.2	0.1
전압(V)	3.7	4.5	4.6
완충층 두께(Å)	815	932	855

[0192] 실시예 10

[0193] 이 실시예는 상이한 농도 및 pH에서의 나피온[®] 및 베이트론-P[®]의 배합물의 형성, 및 장치 성능에 대한 영향을 설명한다.

[0194] 이 실시예에 사용된 베이트론-P[®] AI 4083(로트# CHDSPS0006; 고형분: 1.48%, pH=1.8)는 실시예 9 및 비교예 9에서와 동일한 로트의 것으로서, 나피온[®]과 배합물을 형성한다. 배합에 사용되는 나피온[®]은 이. 아이. 듀폰 드 네모아스 앤드 컴퍼니(미국 델라웨어주 윌밍턴 소재)로부터 시중 입수가 가능한 DE1021이다. 그것은 EW가 1050인 11.1%(w/w) 수성 콜로이드성 분산액이다.

[0195] 1.32 g의 나피온[®]을 손으로 피펫 주입하여, 250 mL 플라스크 내에서 자기 교반기로 교반 하에 98.68 g의 베이트론-P와 혼합하였다. 그것을 15분간 교반 하에 유지시켰다. 수득된 분산액은 1.6% 고형분을 함유하였고, 이 고형분 내의 나피온[®]/PEDT/PSSA의 당량비 및 중량비는 각기 0.1/1.0/4.6 및 0.15/0.21/1.25이었다.

[0196] 전체 분산액을 교반 바가 있는 125 mL 플라스틱 병에 옮긴 후, 총 30초의 "온" 시간(15초 온/15초 오프) 동안 파워 7에 설정된 초음파 처리기 XL(히트 시스템즈 인코포레이티드(미국 뉴욕주 파밍데일 소재))를 이용하여 음파처리하였다. 이어서, 분산액을 아쿠사이저 모델 780A(파티클 사이징 시스템즈(미국 캘리포니아주 산타바바라 소재))를 이용하여 입자 크기에 대해 확인하였다. PSC는 1 mL의 분산액 중 0.75 μ m 초과 입자가 419,141개 입자였다. 음파처리 전에, PSC는 423,543였다.

[0197] 분산액의 전량을 2개의 동등 부분으로 나누었다. 조정이 없는, 제조된 상태의 1/2부("샘플 10a")는 pH가 1.74 이었고, 전도도는 출발 물질 AI 4083의 전도도($\sim 10^{-3}$ S/cm)보다 훨씬 더 낮은 8.6×10^{-4} S/cm였다.

[0198] 다른 1/2부를, 기저부에 7.5 g의 모너플러스 S100가 충전되고 상단부에 7.5 g의 MP 62 WS가 충전된 100 mL 칼럼

에 통과시켰다. 모노플러스 S100는 양이온 교환 수지인 가교결합된 폴리스티렌의 나트륨 술포네이트에 대한 바이에르 게엠베하(미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재)의 상표명이다. MP62 WS는 음이온 교환 수지인 가교결합된 폴리스티렌의 3차/4차 아민의 자유 염기/염화물에 대한 바이에르의 상표명이다. 2개의 수지를 물에 색이 없을 때까지, 사용 전에 탈이온수로 먼저 따로 세정하였다. 수지로 처리된 분산액을 샘플 10b로 표시하였다. 그것의 pH는 3.8였고, 전도도는 7.3×10^{-4} S/cm였다.

[0199] pH가 1.7 및 3.8인 베이트론-P®/나피온® 배합물의 2개의 샘플을 장치 성능에 대해 시험하였다. 각각을 유리/ITO 백라이트 기판(30 mm×30 mm) 상에 스피닝하고, 3분 동안 공기 중에 200℃에서 소성하였다. 기판은 발광을 위한 100 내지 150 nm의 ITO 두께 및 15 mm×20 mm의 ITO 면적을 가졌다. 완충층의 두께가 이하 표 6에 나와 있다. 발광 층에 대해, 다우 케미칼즈(미국 마이애미주 미들랜드 소재)의 루미네이션 그린의 1%(w/v) 톨루엔 용액을 완충층 필름의 상단에 스핀-코팅한 후, 후속하여 진공 중에 30분 동안 100℃에서 소성하였다. 최종 두께는 740 Å이었다. 그 직후, 3 nm 두께의 바륨 층 및 350 내지 400 nm 알루미늄 층이 루미네이션 그린 필름 상에 증착되어, 캐소드로 작용하였다. 장치 데이터는 베이트론-P®에 대한 나피온®의 낮은 당량비를 갖는 베이트론-P®/나피온® 배합물로 제조된 장치에 있어, pH가 보다 높은 배합물이 훨씬 더 낮은 장치 효율 및 보다 높은 전압을 가진다는 것을 명백히 보여준다. 이 경향은 베이트론-P®에 대한 나피온®의 보다 높은 당량비를 갖는 배합물이 pH 증가에 따라 보다 양호한 수명 및 효율을 갖는 장치를 획득하도록 하는 실시예 9에서의 경향과 반대된다.

표 6

[0200] 1,000 cd/m² 및 25℃에서의 장치 성능

완충층	샘플 10a (pH=1.7)	샘플 10b (pH=3.8)
효율(cd/A)	9.4	0.9
전압(V)	3.94	4.4
완충층 두께(Å)	835	858

[0201] 실시예 11

[0202] 이 실시예는 음과처리, 및 높은 pH를 달성하기 위한 이온 교환 수지 처리에 의한, 나피온® 및 폴리아닐린의 배합을 설명한다.

[0203] 이 실시예에서, 후술되는 바대로 제조된 폴리아닐린/(폴리스티렌술포산), PSSA를 사용하여, 나피온®과의 배합물을 형성시켰다. 배합에 사용된 나피온®은 EW가 1050인 12.0%(w/w) 수성 콜로이드성 퍼플루오로에틸렌술포산 분산액이었다. 25%(w/w) 나피온®은 온도가 대략 270℃인 것을 제외하고는 미국 특허 제6,150,426호의 실시예 1, 파트 2에 기재된 절차와 유사한 절차를 이용하여 제조되었다. 나피온® 분산액을 물로 희석하여 본 발명의 사용을 위한 12.0%(w/w) 분산액을 형성시켰다.

[0204] PANi/PSSA를 하기와 같이 제조하였다. 343.03 g의 탈이온수, 189.45 g의 n-프로판올 및 13.28 g의 수성 30%(w/w) 폴리(스티렌술포산)(70,000 M. W. 폴리사이언시스(Polysciences) 제조)를 1 L 반응기에 가하였다. 혼합물은 PSSA의 색으로 인해 황색이었다. 혼합물이 5분 동안 교반되도록 하였다. 아닐린을 첨가하고 1.97 g의 과황산암모늄/50 g의 탈이온수를 50 mL/hr의 속도로 첨가하기 전에 5분 동안 교반하였다. 1시간 후에 반응이 완료되었다. 그것을 14 g의 앰버리스트(Amberlyst) 15(롬앤하스 컴퍼니(Rohm & Haas Company)(미국 펜실베이니아주 소재)의 양자 이온 교환 수지)를 첨가하기 전에 추가로 약 1시간 더 진행시켰다. 수지 처리를 하룻밤 동안 진행시킨 후, 스틸 스크린을 통해 여과하였다. 수득된 분산액은 아닐린:PSSA의 1:1 당량비를 갖는 1% PANi/PSSA를 함유하였다. 그것은 pH가 1.4였고, (40분간 90℃에서 소성된) 필름의 전도도가 2.1×10^{-3} S/cm 이었다. 적은 부분의 분산액을 총 60초의 "온" 시간(15초 온/15초 오프) 동안 파워 7에 설정된 초음파 처리기 XL(히트 시스템즈 인코포레이티드(미국 뉴욕주 파밍데일 소재))를 이용하여 음과처리하였다.

[0205] 13.75 g의 나피온[®]을 500 mL 둥근 바닥 플라스크에서 자기 교반기로의 교반 하에, 적하 주입하여 86.26 g의 PAni/PSSA 와 혼합하였다. 첨가를 완료하는데 약 1시간 30분이 소요되었다. 수득된 분산액은 2.51% 고형분을 함유하였고, 이 고형분 내의 나피온[®]/아닐린/PSSA 간의 당량비는 0.5/1.0/1.0이었다. 배합물의 일부분("샘플 11a")을 총 60초의 "온" 시간(15초 온/15초 오프) 동안 파워 7에 설정된 초음파 처리기 XL(히트 시스템즈 인코포레이티드(미국 뉴욕주 파밍데일 소재))를 이용하여 음파처리하였다. PSC는 1 mL의 분산액 중 0.75 μ m 초과 입자가 219,749개에서 82,133개로 감소되었다. 분산액은 pH가 1.58이었고, (30분간 90℃에서 소성된) 필름의 전도도가 5.0×10^{-5} S/cm 이었다.

[0206] 35 g의 상기 제조된 음파처리된 배합물을 3.4 g의 엠버제트(Amberjet) 염기 수지(롬앤하스 컴퍼니(미국 펜실베이니아주 소재)의 강염기 교환 수지)로 처리하였으나, 단지 pH가 2로 증가되었다. 이어서, 수산화세슘 수용액을 사용하여, 분산액을 pH 3.9로 조정하였다("샘플 11b"). 그것은 (30분간 90℃에서 소성된) 필름의 전도도가 9.6×10^{-7} S/cm이었다.

[0207] pH가 1.58 및 3.9인 음파처리된 PAni/PSSA 및 PAni/PSSA/나피온[®] 배합물을 장치 성능에 대해 시험하였다. 각각을 유리/ITO 백라이트 기관(30 mm×30 mm) 상에 스피닝하고, 건조 박스 안에서 5분 동안 130℃에서 소성하였다. 기관은 발광을 위한 100 내지 150 nm의 ITO 두께 및 15 mm×20 mm의 ITO 면적을 가졌다. 완충층의 두께는 약 40 nm이었다. 발광 층에 대해, 다우 케미칼즈(미국 마이애미주 미들랜드 소재)의 루미네이션 그린의 1%(w/v) 톨루엔 용액을 완충층 필름의 상단에 스핀-코팅한 후, 후속하여 진공 중에 5분 동안 130℃에서 소성하였다. 발광 중합체의 두께는 약 80 nm이었다. 그 직후, 6 nm 두께의 바륨 층 및 200 알루미늄 층이 루미네이션 그린 필름 상에 증착되어, 캐소드로 작용하였다. 표 7에 요약된 장치 데이터는 PAni/PSSA/나피온[®] 배합물로 제조된 장치가 PAni/PSSA 단독으로 제조된 장치보다 훨씬 더 양호한 성질을 가진다는 것을 명백히 보여준다. 또한, 보다 높은 pH(3.8 대 1.58)의 PAni/PSSA/나피온[®] 배합물은 1000 nit에서 훨씬 더 양호한 장치 효율 및 보다 낮은 전압을 초래한다,

표 7

[0208] 1,000 cd/m²(nit) 및 25℃에서의 장치 성능

완충층	PAni/PSSA	샘플 11a pH=1.58	샘플 11b pH=3.8
효율(cd/A)	~5.5	7.8	10.7
전압(V)	5.3	5.6	4.2

[0209] 실시예 12

[0210] 이 실시예는 음파처리, 및 높은 pH 및 향상된 장치 성능을 달성하기 위한 이온 교환 수지 처리에 의한, 나피온[®] 및 베이트론-P[®] CH8000의 배합을 설명한다.

[0211] 이 실시예에서, 베이트론-P[®] CH8000(로트# BPSS0007, 고형분: 2.8%; pH ~1.7)이 사용되어, 나피온[®]과 배합물을 형성한다. 중합에 사용되는 나피온[®]은 나피온[®]의 시판용 등급인 DE1021이다. 그것은 EW가 999인 11.8%(w/w) 수성 콜로이드성 분산액이다.

[0212] 3.33 g의 DE1021 나피온[®]을 196.67 g의 베이트론-P[®] CH8000을 포함하는 500 mL 둥근 바닥 플라스크에서 자기 교반기로의 교반 하에, 적하 주입하였다. 첨가를 완료하는데 약 30분이 소요되었다. 혼합물을 4시간 동안 교반 유지시킨 후, 250 mL 플라스틱 병에 옮겼다. 수득된 분산액은 2.94% 고형분을 함유하였고, 이 고형분 내의 나피온[®]/PEDT/PSSA 간의 당량비는 0.2/1.0/15.4이었다. 이어서, 전체 분산액을 총 30초의 "온" 시간(15초 온/15초 오프) 동안 파워 7에 설정된 초음파 처리기 XL(히트 시스템즈 인코포레이티드(미국 뉴욕주 파밍데일 소재))를 이용하여 음파처리하였다. 그것을 동일 조건을 이용하여 한 번 더 음파 처리하였다. 이어서, 분산액을 아쿠사이저 모델 780A(파티클 사이징 시스템즈(미국 캘리포니아주 산타바바라 소재))를 이용하여 입자 크기에 대

해 확인하였다. PSC는 1 mL의 분산액 중 1.51 μm 초과 입자가 31,302개 입자였다. 음파처리 전에, PSC는 113,760였다.

[0213] 전체 음파처리된 분산액을 각기 ~100 g의 두 부분으로 나누었다. pH 조절이 없는, 음파처리된 상태의 부분("샘플 12a")는 pH가 1.4이었고, 전도도는 출발 물질의 전도도($\sim 10^{-5}$ S/cm)보다 낮은 3.3×10^{-6} S/cm였다.

[0214] 다른 1/2부를 기저부에 15 g의 모노플러스 S100가 충전되고 상단부에 15 g의 MP 62 WS가 충전된 100 mL 칼럼에 통과시켰다. 모노플러스 S100는 양이온 교환 수지인 가교결합된 폴리스티렌의 나트륨 술포네이트에 대한 바이에르 게엠베하(미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재)의 상표명이다. MP62 WS는 음이온 교환 수지인 가교결합된 폴리스티렌의 3차/4차 아민의 자유 염기/염화물에 대한 바이에르의 상표명이다. 2개의 수지를 물에 색이 없을 때까지, 사용 전에 탈이온수로 먼저 따로 세정하였다. 수지로 처리된 샘플(12b)의 pH는 3.7이었고, 전도도는 2.3×10^{-6} S/cm였다. 입자 크기 계수("PSC")는 1 mL의 분산액 중 1.51 μm 초과 입자가 27,275개 입자였다.

[0215] 베이트론-P[®]/나피온[®] 배합물의 2개의 샘플을 장치 성능에 대해 시험하였다. 각각을 발광 백라이트 기판에 대해 100 내지 150 nm의 ITO 두께 및 15 mm×20 mm의 ITO 면적을 갖는 유리/ITO 기판(30 mm×30 mm) 상에 스피닝하여, 5분 동안 공기 중에 200℃에서 소성하였다. 완충층의 두께가 이하 표 7에 나와 있다. 발광 층에 대해, 다우 케미칼즈(미국 마이애미주 미들랜드 소재)의 루미네이션 그린의 1%(w/v) 톨루엔 용액을 완충층 필름의 상단에 ~700 Å의 두께로 스핀-코팅한 후, 후속하여 10분 동안 건조 박스 내에서 180℃에서 소성하였다. 그 직후, 3 nm 두께의 바륨 층 및 300 내지 500 nm 알루미늄 층이 루미네이션 그린 필름 상에 증착되어, 캐소드로 작용하였다. 표 8에 요약된 장치 데이터는 보다 높은 pH(3.8 대 1.4)를 갖는 베이트론-P[®]/나피온[®] 배합물로 제조된 장치가 1,000 cd/m^2 및 25℃에서 보다 낮은 전압 및 보다 높은 효율을 가진다는 것을 명백히 보여준다.

표 8

[0216] 1,000 cd/m^2 및 25℃에서의 장치 성능

완충층	샘플 12a pH=1.4	샘플 12b pH=3.7
효율(cd/A)	6.4	14
전압(V)	3.6	3
완충층 두께(Å)	946	885
전도도(S/cm)	3.3×10^{-6} S/cm	2.3×10^{-6} S/cm

[0217] 실시예 13

[0218] 이 실시예는 음파처리, 물 중 건조 고형분의 재분산성, 및 높은 pH 및 향상된 장치 성능을 달성하기 위한 이온 교환 수지 처리에 의한, 백분율이 보다 높은 나피온[®] 및 베이트론-P[®] CH8000의 배합을 설명한다.

[0219] 이 실시예에서, 베이트론-P[®] CH8000(로트# BPSS0007, 고형분: 2.8%; pH ~1.7)이 사용되어, 나피온[®]과 배합물을 형성한다. 중합에 사용되는 나피온[®]은 나피온[®]의 시판용 등급인 DE1021이다. 그것은 EW가 999인 11.8%(w/w) 수성 콜로이드성 분산액이다.

[0220] 15.59 g의 DE1021 나피온[®]을 184.40 g의 베이트론-P[®] CH8000을 포함하는 500 mL 둥근 바닥 플라스크에서 자기 교반기로의 교반 하에, 적하 투입하였다. 첨가를 완료하는데 약 30분이 소요되었다. 혼합물을 4시간 동안 교반 유지시킨 후, 250 mL 플라스틱 병에 옮겼다. 수득된 분산액은 3.45% 고형분을 함유하였고, 이 고형분 내의 나피온[®]/PEDT/PSSA 간의 당량비는 1.0/1.0/15.4이었다. 이어서, 전체 분산액을 총 30초의 "온" 시간(15초 온/15초 오프) 동안 파워 7에 설정된 초음파 처리기 XL(히트 시스템즈 인코포레이티드(미국 뉴욕주 파밍데일 소재))를 이용하여 음파처리하였다. 그것을 동일 조건을 이용하여 한 번 더 음파 처리하였다. 이어서, 분산액을 아쿠사이저 모델 780A(파티클 사이징 시스템즈(미국 캘리포니아주 산타바바라 소재))를 이용하여 입자 크기에 대해 확인하였다. 입자 크기 계수("PSC")는 1 mL의 분산액 중 1.51 μm 초과 입자가 83,227개 입자였다. 음파

처리 전에, PSC는 745,311였다.

[0221] 전체 음과처리된 분산액을 각기 ~100 g의 두 부분으로 나누었다. pH 조절이 없는, 음과처리된 상태의 부분("샘플 13a")는 pH가 1.4이었고, 전도도는 출발 물질의 전도도($\sim 10^{-5}$ S/cm)보다 낮은 2.0×10^{-6} S/cm였다. 몇 방울의 수성 분산액을 현미경 슬라이드에 놓고, 불안정 대기 중에 실온에서 건조시켰다. 건조된 고체는 물에 침액되자마자 물에 용이하게 재분산가능하였다.

[0222] 다른 1/2부를 기저부에 15 g의 모노플러스 S100가 충전되고 상단부에 15 g의 MP 62 WS가 충전된 100 mL 칼럼에 통과시켰다. 모노플러스 S100는 양이온 교환 수지인 가교결합된 폴리스티렌의 나트륨 술포네이트에 대한 바이에르 게엠베하(미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재)의 상표명이다. MP62 WS는 음이온 교환 수지인 가교결합된 폴리스티렌의 3차/4차 아민의 자유 염기/염화물에 대한 바이에르의 상표명이다. 2개의 수지를 물에 색이 없을 때까지, 사용 전에 탈이온수로 먼저 따로 세정하였다. 수지로 처리된 샘플(13b)의 pH는 3.8였고, 전도도는 2.7×10^{-6} S/cm였다.

[0223] 베이트론-P/나피온[®] 배합물의 2개의 샘플을 장치 성능에 대해 시험하였다. 각각을 발광 백라이트 기판에 대해 100 내지 150 nm의 ITO 두께 및 15 mm×20 mm의 ITO 면적을 갖는 유리/ITO 기판(30 mm×30 mm) 상에 스피닝하여, 5분 동안 공기 중에 200℃에서 소성하였다. 완충층의 두께가 이하 표 8에 나와 있다. 발광 층에 대해, 다우 케미칼즈(미국 마이애미주 미들랜드 소재)의 루미네이션 그린의 1%(w/v) 톨루엔 용액을 완충층 필름의 상단에 ~700 Å의 두께로 스핀-코팅한 후, 후속하여 10분 동안 건조 박스 내에서 180℃에서 소성하였다. 그 직후, 3 nm 두께의 바륨 층 및 300 내지 500 nm 알루미늄 층이 루미네이션 그린 필름 상에 증착되어, 캐소드로 작용하였다. 표 9에 요약된 장치 데이터는 보다 높은 pH(3.8 대 1.4)를 갖는 베이트론-P[®]/나피온[®] 배합물로 제조된 장치가 1,000 cd/m² 및 25℃에서 보다 낮은 전압 및 보다 높은 효율을 가진다는 것을 명백히 보여준다.

표 9

[0224] 1,000 cd/m² 및 25℃에서의 장치 성능

완충층	샘플 13a pH=1.4	샘플 13b pH=3.8
효율(cd/A)	10.6	13.9
전압(V)	3.6	3.2
완충층 두께(Å)	941	796
전도도(S/cm)	2.0×10^{-6} S/cm	2.7×10^{-6} S/cm

[0225] 본 발명의 본 발명의 특정 바람직한 실시양태들을 참고로 하여 상세히 기술되었으나, 기술되고 청구된 발명의 기술적 사상 및 범주 내에서 변형 및 변화가 가능하다는 것을 이해할 것이다.

도면의 간단한 설명

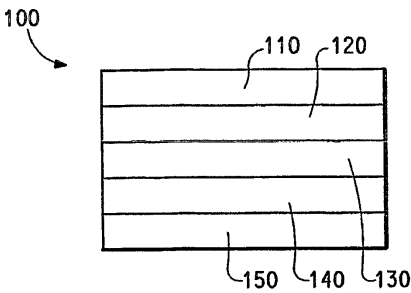
[0013] 본 발명은 첨부된 도면을 참고로 하여 예시되나, 그에 제한되지 않는다.

[0014] 도 1은 신규 조성물을 포함하는 완충층을 포함하는 전자 장치의 단면도를 도시한다.

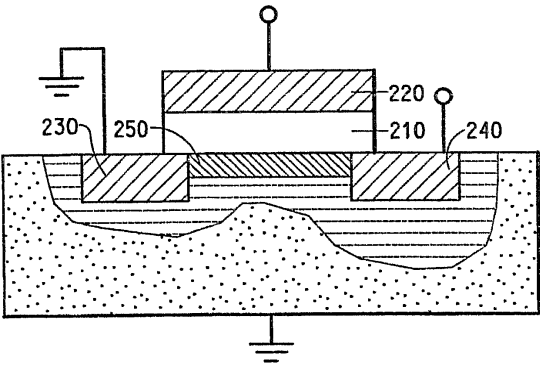
[0015] 도 2는 신규 조성물을 포함하는 전극을 포함하는 박막 전계 효과 트랜지스터의 단면도를 도시한다.

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	导电有机聚合物/纳米颗粒复合物及其使用方法		
公开(公告)号	KR101210217B1	公开(公告)日	2012-12-07
申请号	KR1020067021609	申请日	2005-03-16
[标]申请(专利权)人(译)	纳幕尔杜邦公司		
申请(专利权)人(译)	杜邦德四个孩子在一起，你和公司		
当前申请(专利权)人(译)	杜邦德四个孩子在一起，你和公司		
[标]发明人	HSU CHE HSIUNG		
发明人	HSU, CHE HSIUNG		
IPC分类号	H01L51/30 B82Y30/00		
代理人(译)	CHU，晟敏 KIM，YOUNG		
优先权	10/804503 2004-03-19 US		
其他公开文献	KR1020070004857A		

摘要(译)

提供了一种组合物，其包含导电有机聚合物和多个纳米颗粒的水分散体，其中可调节pH以改善有机电子器件性能。由本发明组合物沉积的薄膜可用作电致发光器件中的缓冲层，例如有机发光二极管（OLED）和用于薄膜场效应晶体管的电极。含有纳米颗粒的缓冲层可以具有比不含纳米颗粒的缓冲层低得多的导电率。此外，当结合到电致发光（EL）器件中时，根据本发明的缓冲层有助于EL器件的更高的应力寿命。

