

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5324217号  
(P5324217)

(45) 発行日 平成25年10月23日 (2013. 10. 23)

(24) 登録日 平成25年7月26日 (2013. 7. 26)

(51) Int. Cl.		F I
CO8L 101/12	(2006.01)	CO8L 101/12
CO8L 101/04	(2006.01)	CO8L 101/04
CO8F 16/30	(2006.01)	CO8F 16/30
HO1B 1/12	(2006.01)	HO1B 1/12
HO1L 51/50	(2006.01)	HO1B 1/12
		F
		E
請求項の数 3 (全 43 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-519493 (P2008-519493)  
 (86) (22) 出願日 平成18年6月27日 (2006. 6. 27)  
 (65) 公表番号 特表2008-546900 (P2008-546900A)  
 (43) 公表日 平成20年12月25日 (2008. 12. 25)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/025014  
 (87) 国際公開番号 W02007/002683  
 (87) 国際公開日 平成19年1月4日 (2007. 1. 4)  
 審査請求日 平成21年6月29日 (2009. 6. 29)  
 (31) 優先権主張番号 60/694, 279  
 (32) 優先日 平成17年6月27日 (2005. 6. 27)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390023674  
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・  
 アンド・カンパニー  
 E. I. DU PONT DE NEMO  
 URS AND COMPANY  
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ  
 ントン、マーケット・ストリート 100  
 7  
 (74) 代理人 100077481  
 弁理士 谷 義一  
 (74) 代理人 100088915  
 弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性ポリマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1種のフッ素化酸ポリマーとブレンドされた少なくとも1種のドーブ導電性ポリマーを含むポリマー組成物の水性分散体であって、前記組成物が1.5~4のpHを有し、

前記フッ素化酸ポリマーは、2 - ( 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - トリフルオロメチル ) アリルオキシ - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホニルフッ化物と 1 , 1 - ジフルオロエチレンとの共重合体、または 2 - ( 2 - ( 1 , 2 , 2 - トリフルオロビニルオキシ ) - 1 , 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロポキシ ) - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホニルフッ化物とエチレンとの共重合体であり、

そのフィルムがフェニルヘキサンによって40°未満の接触角でぬらすことができることを特徴とする水性分散体。

【請求項 2】

陰極、緩衝層、電子活性層、および陽極層を含む電子素子であって、前記緩衝層は少なくとも1種のフッ素化酸ポリマーとブレンドされた少なくとも1種のドーブ導電性ポリマーを含み、

前記フッ素化酸ポリマーは、2 - ( 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - トリフルオロメチル ) アリルオキシ - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホニルフッ化物と 1 , 1 - ジフルオロエチレンとの共重合体、または 2 - ( 2 - ( 1 , 2 , 2 - トリフルオロビニルオキシ ) - 1 , 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロポキシ ) - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフ

ルオロエタンスルホニルフッ化物とエチレンとの共重合体であり、  
そのフィルムがフェニルヘキサンによって40°未満の接触角でぬらすことができることを特徴とする電子素子。

【請求項3】

前記請求項1に記載の水性分散体から堆積された少なくとも1つの緩衝層を含む電子素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、一般的に、導電性ポリマー組成物、および有機電子素子におけるそれらの使用に関する。

10

【0002】

(関連出願の相互参照)

本出願は、2005年6月27日出願の米国仮特許出願第60/694279号に対する優先権を主張する。

【背景技術】

【0003】

有機電子素子は、活性層を含む製品のカテゴリーを定義する。このような素子は、電気エネルギーを放射線に変換し、電子プロセス中のシグナルを検出し、放射線を電気エネルギーに変換し、または1つまたは複数の有機半導体層を含む。

20

【0004】

有機発光ダイオード(OLED)は、エレクトロルミネセンス可能な有機層を含む有機電子素子である。導電性ポリマーを含有するOLEDは、以下の構成を有することができる：

陽極 / 緩衝層 / EL材料 / 陰極

【0005】

追加の、任意選択の層、材料または組成物が、この一般的な構造中に組み込まれ得る。陽極は、典型的には、正孔を、例えばインジウム/酸化錫(ITO)などのEL材料に注入する能力を有するいずれかの材料である。陽極は、任意選択的にガラスまたはプラスチック基材上に支持されている。EL材料としては、蛍光化合物、蛍光およびリン光金属錯体、共役ポリマー、およびこれらの混合物が挙げられる。陰極は、典型的には、電子をEL材料に注入する能力を有する(例えば、CaまたはBaなどの)いずれかの材料である。

30

【0006】

緩衝層は、典型的には導電性ポリマーであり、陽極からEL材料層への正孔の注入を促進させる。緩衝層として用いられる典型的な導電性ポリマーとしては、ポリアニリンおよびポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)などのポリジオキシチオフエン(PEDT)が挙げられる。これらの材料は、アニリンまたはジオキシチオフエンモノマーを、水溶液中に、例えば米国特許公報(特許文献1)に記載のとおり、ポリ(スチレンスルホン酸)(PSS)などの水溶性高分子酸の存在下に重合することにより調製されることができ

40

【0007】

水溶性非フッ素化高分子酸で合成される水性導電性ポリマー分散体は、望ましくない低pHレベルを有する。低pHは、このような緩衝層を含有するEL素子の応力寿命の短縮の一因であることができると共に、素子内の腐食の一因であることができる。従って、向上した特性を有する、組成物およびこれから調製された層に対する要求がある。

【0008】

低電圧に供されたときに大電流を通電させる能力を有する導電性ポリマーはまた、薄膜電界効果トランジスタなどの電子素子用の電極として実用性を有する。このようなトランジスタにおいては、電子および/または正孔電荷キャリアについて高易動性を有する有機

50

半導体フィルムが、ソースおよびドレイン電極間に存在する。ゲート電極は、半導体ポリマー層の逆側にある。電極用途に有用であるために、導電性ポリマーおよび、導電性ポリマーを分散または溶解するための液体は、導電性ポリマーまたは半導体ポリマーのいずれかの再溶解を回避するために、半導体ポリマーおよび半導体ポリマー用の溶剤に適合性でなければならない。多くの導電性ポリマーは、電極として用いるには低すぎる導電性を有する。従って、向上した導電性ポリマーについての要求がある。

【0009】

従って、向上した化学的、物理的および電気的特性を有する導電性ポリマー組成物について継続的な要求がある。

【0010】

【特許文献1】米国特許第5,300,575号明細書

【特許文献2】米国特許第5,463,005号明細書

【特許文献3】米国特許第6,670,645号明細書

【特許文献4】国際公開第03/063555号パンフレット

【特許文献5】国際公開第2004/016710号パンフレット

【特許文献6】国際公開第03/008424号パンフレット

【特許文献7】国際公開第03/091688号パンフレット

【特許文献8】国際公開第03/040257号パンフレット

【特許文献9】米国特許第6,303,238号明細書

【特許文献10】国際公開第00/70655号パンフレット

【特許文献11】国際公開第01/41512号パンフレット

【非特許文献1】「巨大分子(Macromolecules)」、34、5746~5747ページ(2001年)

【非特許文献2】「巨大分子(Macromolecules)」、35、7281~7286ページ(2002年)

【非特許文献3】A.フィアリング(Feiring)ら、「J. Fluorine Chemistry」2000年、105、129~135ページ

【非特許文献4】A.フィアリング(Feiring)ら、「巨大分子(Macromolecules)」、2000年、33、9262~9271ページ

【非特許文献5】D. D. デマルトール(Desmarteau)、「J. Fluorine Chem.」1995年、72、203~208ページ

【非特許文献6】A. J. アップルビー(Appleby)ら、「J. Electrochem. Soc.」1993年、140(1)、109~111ページ

【非特許文献7】「可溶性導電性ポリマー製可撓性発光ダイオード(Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer)」、ネイチャー(Nature)、第357巻、477~479ページ(1992年6月11日)

【非特許文献8】「カークオスマー化学テクノロジー百科事典(Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology)」、第4版、第18巻、837~860ページ、1996年

【非特許文献9】「化学および物理のCRCハンドブック(CRC Handbook of Chemistry and Physics)」、第81版(2000年)

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0011】

有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーと混合状態にあるドーブ導電性ポリマーを含む導電性ポリマー組成物が提供されている。

【0012】

一実施形態において、高分子酸は水溶性フッ素化スルホン酸ポリマーである。

【0013】

10

20

30

40

50

他の実施形態において、有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーと混合状態にあるドーブ導電性ポリマーの水性分散体が提供されている。

【0014】

他の実施形態において、新たな導電性ポリマー組成物を含む少なくとも1つの層を含む電子素子が提供されている。

【0015】

図は、例示のために提供されており、および本発明を制限することは意図されていない。当業者は、図中の物体は簡素化および明確化されて図示されており、必ずしも一定の縮尺では描かれていないことを理解している。例えば、図中のいくつかの物体の寸法は、実施形態の理解の向上を補助するために、他の物体に比して拡大されている場合がある。

【0016】

前述の一般的な記載および以下の詳細な記載は例証的であると共に説明的であり、添付の特許請求の範囲に定義されているとおりの本発明の制限的ではない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

一実施形態において、有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマー混合状態にあるドーブ導電性ポリマーを含む導電性ポリマー組成物が提供されている。

【0018】

多くの態様および実施形態が本願明細書に記載されており、これらは例証的であると共に制限的ではない。本明細書の読了後、当業者は、開示および添付の特許請求の範囲の範囲から逸脱することなく他の態様および実施形態が可能であることを認識するであろう。

【0019】

本願明細書において用いられるところ、用語「導電性ポリマー」は、カーボンブラックまたは導電性金属粒子を添加せずに固有にまたは本来的に導電性であることができるいずれかのポリマーまたはオリゴマーを指す。用語「ポリマー」は、ホモポリマーおよびコポリマーを含む。用語「導電性」は、導電性および半導電性を包含する。一実施形態において、フィルムは、少なくとも $10^{-7}$  S/cmの導電性を有するドーブ導電性ポリマーから形成された。用語「ドーブされた」は、導電性ポリマーは、導電性ポリマー上の電荷のバランスをとるために高分子対イオンを有することを意味することが意図される。用語「有機溶剤でぬらすことができる」は、フィルムに形成されたときに、有機溶剤によってぬらすことができる材料を指す。用語はまた、単独ではフィルム形成性ではないが、ぬらすことができる導電性組成物を形成する高分子酸を含む。一実施形態において、有機溶剤でぬらすことができる材料のフィルムは、フェニルヘキサンによって $40^\circ$ 未満の接触角でぬらすことができる。用語「フッ素化酸ポリマー」は、少なくともいくつかの水素がフッ素によって置き換えられた酸性基を有するポリマーを指す。用語「酸性基」は、水素イオンを供与するためにイオン化することができる基を指す。用語「と混和物に」は、ドーブ導電性ポリマーが有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーと物理的に混合されていることを意味することが意図される。組成物は、1つまたは複数の異なる導電性ポリマーおよび1つまたは複数の異なる有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーを含み得る。

【0020】

新しい組成物についての好適な導電性ポリマーはホモポリマーであることができ、またはこれらは、それぞれ、構造繰り返し単位として異なり得る、または異なる置換基を有する同一の構造繰り返し単位として異なり得る2つ以上のモノマーのコポリマーであることができる。組成物は、1つまたは複数の異なる導電性ポリマーおよび1つまたは複数の異なる有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーを含み得る。一実施形態において、導電性ポリマーは、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、および多環式芳香族ポリマーから選択される。用語「多環式芳香族」は、2つ以上の芳香族環を有する化合物を指す。環は1つまたは複数の結合により連結され得、またはこれらは共に縮合される。用語「芳香族環」は、ヘテロ芳香族環を含むと意図される。「多環式ヘテロ芳香族」

10

20

30

40

50

化合物は、少なくとも1つのヘテロ芳香族環を有する。

【0021】

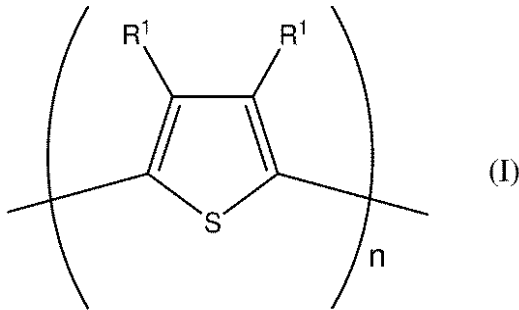
導電性ポリマーが形成されるモノマーは、「前駆体モノマー」として称される。コポリマーは、2つ以上の前駆体モノマーを有することとなる。

【0022】

一実施形態において、新しい組成物において用いられると予期されるポリチオフェンは以下の式Iを含む：

【0023】

【化1】



10

【0024】

式中、

R<sup>1</sup>は、独立に、各存在で同一または異なるよう選択されると共に、水素、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキルチオ(alkythio)、アリーロキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリール、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、アクリル酸、リン酸、ホスホン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、エポキシ、シラン、シロキサン、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、アミドスルホネート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択され；または両方のR<sup>1</sup>基は一緒になって、任意選択的に1つまたは複数の二価の窒素、硫黄または酸素原子を含んでもよい3、4、5、6、または7員芳香族または脂環式環を完成させるアルキレンまたはアルケニレン鎖を形成してもよく、

およびnは少なくとも約4である。

【0025】

本願明細書において用いられるところ、用語「アルキル」は、脂肪族炭化水素から誘導される基を指すと共に、非置換または置換であり得る直鎖、分岐および環状基を含む。用語「ヘテロアルキル」はアルキル基を意味することが意図され、ここで、アルキル基中の1つまたは複数の炭素原子が、窒素、酸素、硫黄等などの他の原子によって置き換えられている。用語「アルキレン」は、2つの連結点を有するアルキル基を指す。

【0026】

本願明細書において用いられるところ、用語「アルケニル」は、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有する脂肪族炭化水素から誘導される基を指すと共に、非置換または置換であり得る直鎖、分岐および環状基を含む。用語「ヘテロアルケニル」は、アルケニル基を意味することが意図され、ここで、アルケニル基中の1つまたは複数の炭素原子が、窒素、酸素、硫黄等などの他の原子によって置き換えられている。用語「アルケニレン」は、2つの連結点を有するアルケニル基を指す。

【0027】

本願明細書において用いられるところ、置換基についての以下の用語は、以下に示す式を指す：

20

30

40

50

「アルコール」 -  $R^3 - OH$

「アミド」 -  $R^3 - C(O)N(R^6)R^6$

「アミドスルホネート」 -  $R^3 - C(O)N(R^6)R^4 - SO_3 Z$

「ベンジル」 -  $CH_2 - C_6H_5$

「カルボキシレート」 -  $R^3 - C(O)O - Z$  または  $-R^3 - O - C(O) - Z$

「エーテル」 -  $R^3 - (O - R^5)_p - O - R^5$

「エーテルカルボキシレート」 -  $R^3 - O - R^4 - C(O)O - Z$  または  $-R^3 - O - R^4 - O - C(O) - Z$

「エーテルスルホネート」 -  $R^3 - O - R^4 - SO_3 Z$

「エステルスルホネート」 -  $R^3 - O - C(O)R^4 - SO_3 Z$

「スルホンイミド」 -  $R^3 - SO_2 - NH - SO_2 - R^5$

「ウレタン」 -  $R^3 - O - C(O) - N(R^6)_2$

(式中、すべての「R」基は各存在で同一または異なると共に：

$R^3$  は、単一の結合またはアルキレン基であり、

$R^4$  はアルキレン基であり、

$R^5$  はアルキル基であり、

$R^6$  は水素またはアルキル基であり、

p は、0 または 1 ~ 20 の整数であり、

Z は、H、アルカリ金属、アルカリ土類金属、 $N(R^5)_4$  または  $R^5$  である)

【0028】

上記の基のいずれかは、さらに非置換であっても置換されていてもよく、およびいずれの基も1つまたは複数の水素について置換されたFを有し得、過フッ素化基を含む。

【0029】

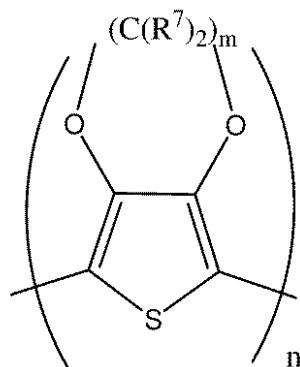
一実施形態において、ポリチオフェンにおいて両方の  $R^1$  は一緒になって  $-O - (CH_2)_m - O -$  を形成し、式中、mは2または3であり、およびYは、各存在で同一または異なると共に、水素、アルキル、アルコール、アミドスルホネート、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択される。一実施形態において、すべてのYが水素である。一実施形態において、ポリチオフェンはポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) (「PEDT」) である。一実施形態において、少なくとも1つのY基が水素ではない。一実施形態において、少なくとも1つのY基が、少なくとも1つの水素について置換されたFを有する置換基である。一実施形態において、少なくとも1つのY基が過フッ素化である。

【0030】

一実施形態において、ポリチオフェンは式 I (a) を有する：

【0031】

【化2】



(Ia)

【0032】

10

20

30

40

50

式中、

$R^7$  は、各存在で同一または異なると共に、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アルケニル、ヘテロアルケニル、アルコール、アミドスルホネート、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択され、ただし、少なくとも1つの  $R^7$  は水素ではなく、

$m$  は2または3であり、および

$n$  は少なくとも約4である。

【0033】

式 I (a) の一実施形態において、 $m$  は2であり、1つの  $R^7$  が5個を超える炭素原子のアルキル基であり、および他のすべての  $R^7$  は水素である。

10

【0034】

式 I (a) の一実施形態において、少なくとも1つの  $R^7$  基はフッ素化されている。一実施形態において、少なくとも1つの  $R^7$  基は少なくとも1つのフッ素置換基を有する。一実施形態において、 $R^7$  基は完全にフッ素化されている。

【0035】

式 I (a) の一実施形態において、チオフェン上の縮合脂環式環上の  $R^7$  置換基は、モノマーの水中での向上した溶解度を示すと共に、フッ素化酸ポリマーの存在下に重合を促進する。

【0036】

式 I (a) の一実施形態において、 $m$  は2であり、1つの  $R^7$  がスルホン酸 - プロピレン - エーテル - メチレンであると共に、他のすべての  $R^7$  が水素である。一実施形態において、 $m$  は2であり、1つの  $R^7$  はプロピル - エーテル - エチレンであると共に、他のすべての  $R^7$  が水素である。一実施形態において、 $m$  は2であり、1つの  $R^7$  はメトキシであると共に、他のすべての  $R^7$  が水素である。一実施形態において、1つの  $R^7$  はスルホン酸ジフルオロメチレンエステルメチレン ( $-CH_2-O-C(O)-CF_2-SO_3H$ ) であると共に、他のすべての  $R^7$  が水素である。

20

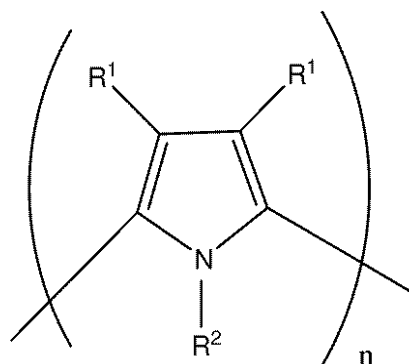
【0037】

一実施形態において、新しい組成物において用いられることが予期されるポリピロールは以下の式 II を含む。

【0038】

30

【化3】



(II)

40

【0039】

式 II において：

$n$  は少なくとも約4であり；

$R^1$  は、独立に、各存在で同一または異なるよう選択されると共に、水素、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキルチオ (alkythio)、アリーロキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリール、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、ア

50

ルキルスルホニル、アリアルチオ、アリアルスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリアルスルホニル、アクリル酸、リン酸、ホスホン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、エポキシ、シラン、シロキサソ、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、アミドスルホネート、エーテルカルボキシレート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択され；または両方の R<sup>1</sup> 基は一緒になって、任意選択的に1つまたは複数の二価の窒素、硫黄または酸素原子を含んでもよい3、4、5、6、または7員芳香族または脂環式環を完成させるアルキレンまたはアルケニレン鎖を形成してもよく；および

R<sup>2</sup> は、独立に、各存在で同一または異なるよう選択されると共に、水素、アルキル、アルケニル、アリアル、アルカノイル、アルキルチオアルキル、アルキルアリアル、アリアルアルキル、アミノ、エポキシ、シラン、シロキサソ、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択される。

10

## 【0040】

一実施形態において、R<sup>1</sup> は、各存在で同一または異なると共に、独立に、水素、アルキル、アルケニル、アルコキシ、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、アミドスルホネート、エーテルカルボキシレート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、ウレタン、エポキシ、シラン、シロキサソ、および1つまたは複数のスルホン酸、カルボン酸、アクリル酸、リン酸、ホスホン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、エポキシ、シラン、またはシロキサソ部分で置換されたアルキルから選択される。

20

## 【0041】

一実施形態において、R<sup>2</sup> は、水素、アルキル、および1つまたは複数のスルホン酸、カルボン酸、アクリル酸、リン酸、ホスホン酸、ハロゲン、シアノ、ヒドロキシル、エポキシ、シラン、またはシロキサソ部分で置換されたアルキルから選択される。

## 【0042】

一実施形態において、ポリピロールは、非置換であると共に、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> の両方が水素である。

## 【0043】

一実施形態において、両方の R<sup>1</sup> は一緒になって6 - または7員脂環式環を形成し、これは、アルキル、ヘテロアルキル、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択される基でさらに置換される。これらの基はモノマーおよび得られるポリマーの溶解度を向上させることができる。一実施形態において、両方の R<sup>1</sup> は一緒になって、6 - または7員脂環式環を形成し、これは、アルキル基でさらに置換される。一実施形態において、両方の R<sup>1</sup> は一緒になって、6 - または7員脂環式環を形成し、これは、少なくとも1個の炭素原子を有するアルキル基でさらに置換される。

30

## 【0044】

一実施形態において、両方の R<sup>1</sup> は一緒になって、-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-を形成し、ここで、mは2または3であり、およびYは、各存在で同一または異なると共に、水素、アルキル、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、アミドスルホネート、エーテル、エーテルカルボキシレート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択される。一実施形態において、少なくとも1つのY基は水素ではない。一実施形態において、少なくとも1つのY基は、少なくとも1つの水素について置換されたFを有する置換基である。一実施形態において、少なくとも1つのY基は過フッ素化である。

40

## 【0045】

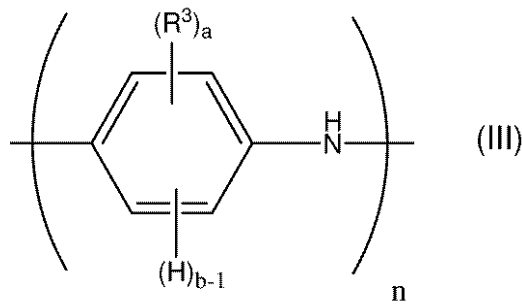
新しい組成物において用いられることが予期されるポリアニリンは、以下の式 I I I または式 I V を含む。

## 【0046】

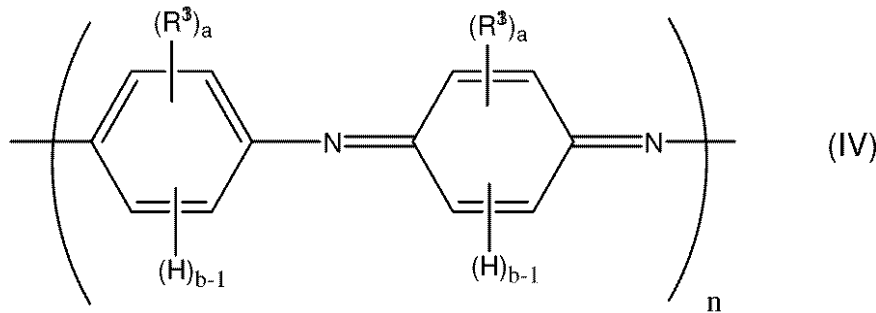
50



## 【化4】



10



20

## 【0047】

式中、

nは少なくとも約4であり；

aは0～4の整数であり；

bは1～5の整数であり、ただし、 $a + b = 5$ であり；および

$R^3$ は、独立に、各存在で同一または異なるよう選択されると共に、アルキル、アルケニル、アルコキシ、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルカノイル、アルキルチオ (alkythio)、アリーロキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリール、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、カルボン酸、ハロゲン、シアノ、または1つまたは複数のスルホン酸、カルボン酸、ハロ、ニトロ、シアノまたはエポキシ部分で置換されたアルキルから選択され；またはいずれか2つの $R^3$ 基は一緒になって、任意選択的に1つまたは複数の二価の窒素、硫黄または酸素原子を含んでもよい3、4、5、6、または7員芳香族または脂環式環を完成させるアルキレンまたはアルケニレン鎖を形成してもよい。

30

## 【0048】

一実施形態において、aは0ではなく、少なくとも1つの $R^3$ はフッ素化されている。

一実施形態において、少なくとも1つの $R^3$ が過フッ素化である。

40

## 【0049】

一実施形態において、ポリアニリンは、非置換であると共に、 $p = 0$ である。この材料は、本願明細書において略記「PANI」で称される。

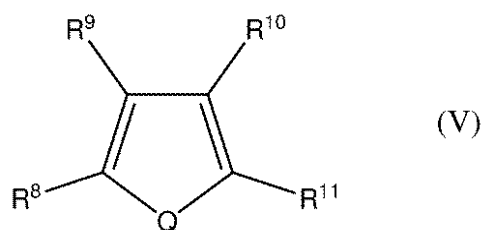
## 【0050】

一実施形態において、新しい組成物において用いられることが予期される高分子縮合多環式ヘテロ芳香族は、その少なくとも一方がヘテロ芳香族である2つ以上の縮合芳香族環を有する単量体化合物から誘導されるポリマーである。一実施形態において、縮合多環式ヘテロ芳香族モノマーは式Vを有する。

## 【0051】

50

## 【化5】



## 【0052】

10

式中：

QはSまたはNHであり；

R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、およびR<sup>11</sup>は、独立に、各存在で同一または異なるよう選択されると共に、水素、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキルチオ (alkythio)、アリーロキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリーラルキル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリール、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコシカルボニル、アリールスルホニル、アクリル酸、リン酸、ホスホン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、エポキシ、シラン、シロキサン、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、アミドスルホネート、エーテルスルホネート、エステルスルホネートおよびウレタンから選択され；および R<sup>8</sup> および R<sup>9</sup>、R<sup>9</sup> および R<sup>10</sup>、ならびに R<sup>10</sup> および R<sup>11</sup> の少なくとも1つは一緒になって、任意選択的に1つまたは複数の二価の窒素、硫黄または酸素原子を含んでもよい5または6員芳香族環を完成させるアルケニレン鎖を形成する。

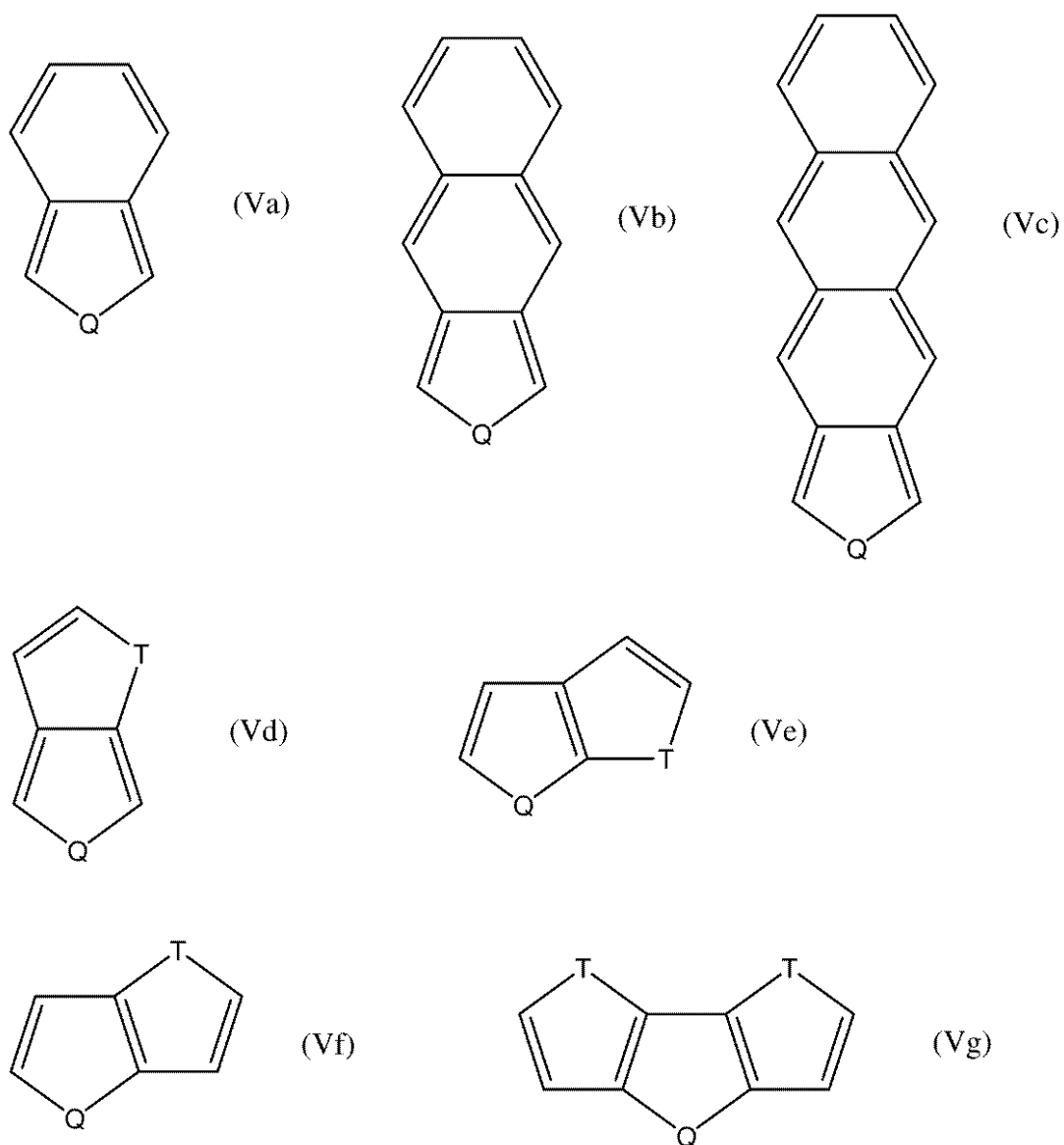
20

## 【0053】

一実施形態において、縮合多環式ヘテロ芳香族モノマーは、式V(a)、V(b)、V(c)、V(d)、V(e)、V(f)、およびV(g)を有する。

## 【0054】

## 【化6】



## 【0055】

式中：

QはSまたはNHであり；および

Tは、各存在で同一または異なると共に、S、NR<sup>6</sup>、O、SiR<sup>6</sup><sub>2</sub>、Se、およびPR<sup>6</sup>から選択され；

R<sup>6</sup>は水素またはアルキルである。

40

## 【0056】

縮合多環式ヘテロ芳香族前駆体モノマーは、アルキル、ヘテロアルキル、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、エーテルスルホネート、およびウレタンから選択される基でさらに置換され得る。一実施形態において、置換基はフッ素化されている。一実施形態において、置換基は、完全にフッ素化されている。

## 【0057】

一実施形態において、縮合多環式ヘテロ芳香族前駆体モノマーは、チエノ（チオフェン）である。このような化合物は、例えば、（非特許文献1）；および（非特許文献2）において検討されてきている。一実施形態において、チエノ（チオフェン）は、チエノ（2

50

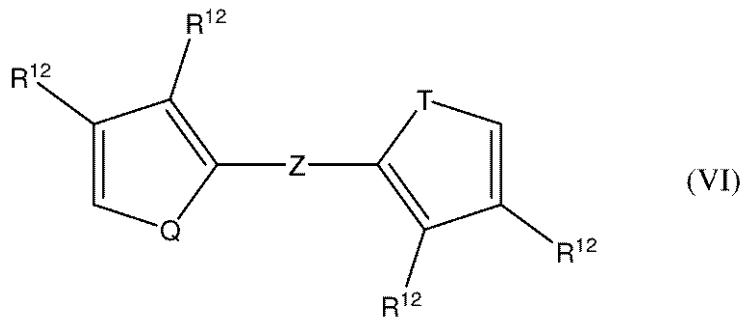
、3-b)チオフェン、チエノ(3,2-b)チオフェン、およびチエノ(3,4-b)チオフェンから選択される。一実施形態において、チエノ(チオフェン)モノマーは、アルキル、ヘテロアルキル、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択される少なくとも1つの基で置換される。一実施形態において、置換基はフッ素化されている。一実施形態において、置換基は完全にフッ素化されている。

【0058】

一実施形態において、導電性ポリマーは、式VIを有する前駆体モノマーから誘導される。

【0059】

【化7】



【0060】

式中：

QはSまたはNR<sup>6</sup>であり；

Tは、S、NR<sup>6</sup>、O、SiR<sup>6</sup><sub>2</sub>、Se、およびPR<sup>6</sup>から選択され；

Zは、アルケニレン、アリーレン、およびヘテロアリーレンから選択され；

R<sup>6</sup>は水素またはアルキルであり；

R<sup>12</sup>は、各存在で同一または異なると共に、水素、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキルチオ(alkythio)、アリールオキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリール、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、アクリル酸、リン酸、ホスホン酸、ハロゲン、ニトロ、ニトリル、シアノ、ヒドロキシル、エポキシ、シラン、シロキサソ、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、アミドスルホネート、エーテルスルホネート、およびウレタンから選択され；または両方のR<sup>12</sup>基は一緒になって、任意選択的に1つまたは複数の二価の窒素、硫黄または酸素原子を含んでもよい3、4、5、6、または7員芳香族または脂環式環を完成させるアルキレンまたはアルケニレン鎖を形成してもよい。

【0061】

一実施形態において、導電性ポリマーは、前駆体モノマーおよび少なくとも1種の第2のモノマーのコポリマーである。コポリマーの所望の特性に有害な影響を与えない限り第2のモノマーのいずれのタイプも用いることができる。一実施形態において、第2のモノマーは、モノマー単位の総数に基づいて50%以下のコポリマーを含む。一実施形態において、第2のモノマーは、モノマー単位の総数に基づいて30%以下を構成する。一実施形態において、第2のモノマーは、モノマー単位の総数に基づいて10%以下を構成する。

【0062】

第2のモノマーの例証的なタイプとしては、限定されないが、アルケニル、アルキニル、アリーレン、およびヘテロアリーレンが挙げられる。第2のモノマーの例としては、限

10

20

30

40

50

定されないが、フルオレン、オキサジアゾール、チアジアゾール、ベンゾチアジアゾール、フェニレンピニレン、フェニレンエチニレン、ピリジン、ジアジン、およびトリアジンが挙げられ、そのすべてはさらに置換されていても良い。

【0063】

一実施形態において、コポリマーは、先ず、構造 A - B - C を有する中間体前駆体モノマーを形成することにより製造され、ここで、A および C は、同一のまたは異なることができる第 1 の前駆体モノマーを表し、および B は、第 2 の前駆体モノマーを表す。A - B - C 中間体前駆体モノマーは、ヤマモト、スティル、グリニャールメタセシス、スズキ、およびネギシカップリングなどの標準的な合成有機技術を用いて調製することができる。コポリマーは、次いで、中間体前駆体モノマーの、単独での、または 1 つまたは複数の追加の前駆体モノマーとの酸化的重合によって形成される。

10

【0064】

一実施形態において、導電性ポリマーは、2 つ以上の前駆体モノマーのコポリマーである。一実施形態において、前駆体モノマーは、チオフェン、ピロール、アニリン、および多環式芳香族から選択される。

【0065】

一実施形態において、新しい組成物および方法に用いられる導電性有機ポリマーは、関連するモノマーを、水溶性酸を含有する水溶液中に酸化的に重合することにより調製される。一実施形態において、酸は水溶性非フッ素化高分子酸である。一実施形態において、酸は非フッ素化高分子スルホン酸である。酸のいくつかの非限定的な例は、ポリ(スチレンスルホン酸) (「PSSA」)、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸) (「PAA MPSA」)、およびこれらの混合物である。酸アニオンは、導電性ポリマーについてのドーパントを提供する。酸化的重合は、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、およびこれらの混合物などの酸化剤を用いて実施される。それ故、例えば、アニリンが PAA MPSA の存在下に酸化的に重合されるとき、ドーパ導電性ポリマー PANI / PAA MPSA が形成される。エチレンジオキシチオフェン (EDT) が PSSA の存在下に酸化的に重合されるとき、ドーパ導電性ポリマー PEDT / PSS が形成される。PEDT の共役主鎖が部分的に酸化されると共に、正に荷電される。酸化的に重合されたピロールおよびチエノチオフェンはまた、酸アニオンによって平衡化される正荷電を有する。導電性ポリチオフェンおよびポリアニリンはまた、商業的に入手可能である。

20

30

【0066】

有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーは、フッ素化であると共に酸性基を有する、いずれの水溶性または水分散性ポリマーであることができる。フッ素化は、ポリマー主鎖、側鎖、または側基、またはこれらの組み合わせ上で生じることができる。本願明細書において用いられるところ、用語「フッ素化」とは、炭素に結合された少なくとも 1 つの水素がフッ素で置き換えられることを意味する。用語は、部分および完全フッ素化材料を含む。一実施形態において、フッ素化酸ポリマーは高度にフッ素化されている。用語「高フッ素化」とは、炭素に結合している利用可能な水素の少なくとも 50 % が、フッ素で置き換えられていることを意味する。酸性基はイオン性プロトンを供給する。一実施形態において、酸性基は、3 未満の pKa を有する。一実施形態において、酸性基は 0 未満の pKa を有する。一実施形態において、酸性基は、- 5 未満の pKa を有する。酸性基は、直接的にポリマー主鎖に連結されることができ、またはポリマー主鎖上の側鎖または側基に連結されることができる。酸性基の例としては、限定されないが、カルボン酸基、スルホン酸基、スルホンイミド基、リン酸基、ホスホン酸基、およびこれらの組み合わせが挙げられる。酸性基はすべて同一であることができ、またはポリマーは、2 つ以上のタイプの酸性基を有し得る。

40

【0067】

一実施形態において、有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーは、フェニルヘキサンによってぬらすことができるフィルムを形成する。一実施形態において、フェニ

50

ルヘキサンは、 $40^\circ$ 以下の接触角を有する液滴を形成する。本願明細書において用いられるところ、用語「接触角」は、図1に示される角度を意味することが意図される。液体媒体の小滴について、角度は、表面の面と、小滴の外縁から表面までの線との交差角によって定義される。さらに、角度は、適用された後に、小滴が表面上で平衡位置に達した後に計測され、すなわち「静的接触角」である。有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーのフィルムが表面として表される。一実施形態において、接触角は $35^\circ$ 以下である。一実施形態において、接触角は $30^\circ$ 以下である。接触角の計測方法は周知である。

**【0068】**

有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーの一実施形態において、ポリマー主鎖はフッ素化されている。好適な高分子主鎖の例としては、限定されないが、ポリオレフィン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリイミド、ポリアミド、ポリアラミド、ポリアクリルアミド、ポリスチレン、およびこれらのコポリマーが挙げられる。一実施形態において、ポリマー主鎖は高度にフッ素化されている。一実施形態において、ポリマー主鎖は完全にフッ素化されている。

10

**【0069】**

一実施形態において、酸性基は、スルホン酸基およびスルホンイミド基から選択される。一実施形態において、酸性基はフッ素化側鎖上にある。一実施形態において、フッ素化側鎖は、アルキル基、アルコキシ基、アミド基、エーテル基、およびこれらの組み合わせから選択される。

20

**【0070】**

一実施形態において、フッ素化酸ポリマーは、フッ素化オレフィン主鎖を、側鎖フッ素化エーテルスルホネート基またはフッ素化エーテルスルホンイミド基と共に有する。一実施形態において、ポリマーは、 $1, 1$ -ジフルオロエチレンおよび $2$ - $(1, 1$ -ジフルオロ- $2$ - $($ トリフルオロメチル $)$ アリルオキシ $)$ - $1, 1, 2, 2$ -テトラフルオロエタンスルホン酸のコポリマーである。一実施形態において、ポリマーは、エチレンおよび $2$ - $(2$ - $(1, 2, 2$ -トリフルオロビニルオキシ $)$ - $1, 1, 2, 3, 3, 3$ -ヘキサフルオロプロポキシ $)$ - $1, 1, 2, 2$ -テトラフルオロエタンスルホン酸のコポリマーである。これらのコポリマーは、対応するフッ化スルホンルポリマーと同様に形成することができ、次いで、スルホン酸形態に転化されることができる。

30

**【0071】**

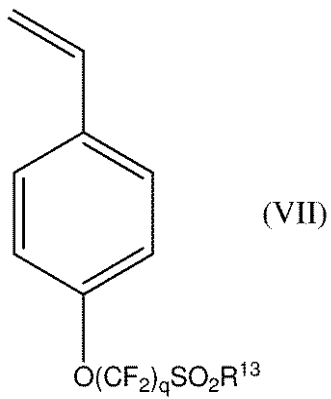
一実施形態において、フッ素化酸ポリマーは、フッ素化および部分スルホン化ポリ(アリーレンエーテルスルホン)のホモポリマーまたはコポリマーである。コポリマーはブロックコポリマーであることができる。モノマーの例としては、限定されないが、ブタジエン、ブチレン、イソブチレン、スチレン、およびこれらの組み合わせが挙げられる。

**【0072】**

一実施形態において、フッ化酸ポリマーは、式VIIを有するモノマーのホモポリマーまたはコポリマーである。

**【0073】**

## 【化8】



10

## 【0074】

式中、

q は 1 ~ 5 の整数であり、

R<sup>13</sup> は OH または NH R<sup>14</sup> であり、およびR<sup>14</sup> は、アルキル、フルオロアルキル、スルホニルアルキル、またはスルホニルフルオロアルキルである。

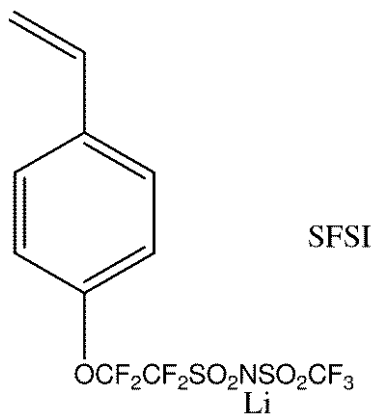
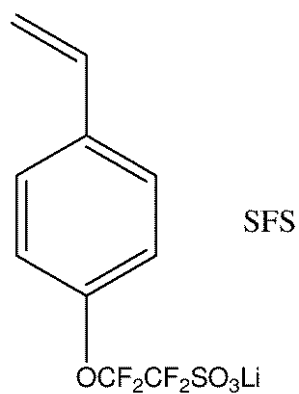
20

## 【0075】

一実施形態において、モノマーは、以下に示される「SFS」または「SFSI」である。

## 【0076】

## 【化9】



30

## 【0077】

重合後、ポリマーは酸形態に転化されることができる。

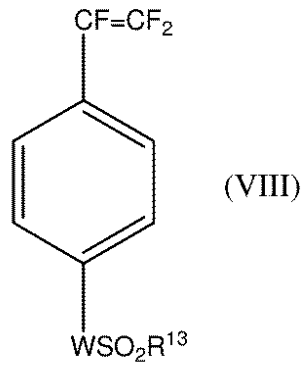
40

## 【0078】

一実施形態において、フッ素化酸ポリマーは、酸性基を有するトリフルオロスチレンのホモポリマーまたはコポリマーである。一実施形態において、トリフルオロスチレンモノマーは式VIIIIを有する。

## 【0079】

## 【化10】



10

## 【0080】

式中、

Wは、 $(CF_2)_q$ 、 $O(CF_2)_q$ 、 $S(CF_2)_q$ 、 $(CF_2)_qO(CF_2)_r$ 、  
および $SO_2(CF_2)_q$ から選択され、

qおよびrは、独立に1~5の整数であり、

$R^{13}$ はOHまたは $NHR^{14}$ であり、および

$R^{14}$ は、アルキル、フルオロアルキル、スルホニルアルキル、またはスルホニルフルオ  
ロアルキルである。

20

## 【0081】

一実施形態において、 $S(CF_2)_q$ に等しいWを含有するモノマーが重合され、次いで酸化されて $SO_2(CF_2)_q$ に等しいWを含有するポリマーを与える。一実施形態において、Fに等しい $R^{13}$ を含有するポリマーはその酸形態に転化され、ここで、 $R^{13}$ はOHまたは $NHR^{14}$ に等しい。

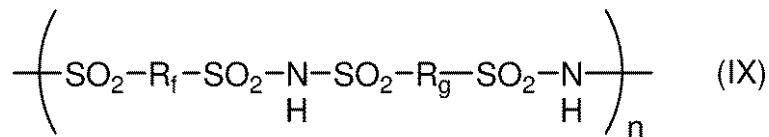
## 【0082】

一実施形態において、フッ素化酸ポリマーは式IXを有するスルホンイミドポリマーである。

## 【0083】

30

## 【化11】



## 【0084】

式中、

$R_f$ は、フッ素化アルキレン、フッ素化ヘテロアルキレン、フッ素化アリーレン、またはフッ素化ヘテロアリーレンから選択され；

40

$R_g$ は、フッ素化アルキレン、フッ素化ヘテロアルキレン、フッ素化アリーレン、フッ素化ヘテロアリーレン、アリーレン、またはヘテロアリーレンから選択され；および

nは少なくとも4である。

## 【0085】

式IXの一実施形態において、 $R_f$ および $R_g$ はパーフルオロアルキレン基である。一実施形態において、 $R_f$ および $R_g$ はパーフルオロプロチレン基である。一実施形態において、 $R_f$ および $R_g$ はエーテル酸素を含有する。一実施形態において、nは20を超える。

## 【0086】

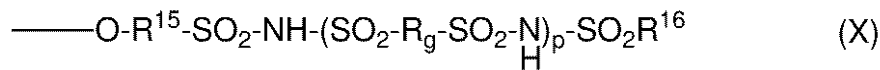
50



一実施形態において、水溶性フッ素化酸ポリマーは、式 X を有する側鎖を含むフッ素化ポリマー主鎖を含む。

【 0 0 8 7 】

【 化 1 2 】



【 0 0 8 8 】

式中、

R<sub>g</sub> は、フッ素化アルキレン、フッ素化ヘテロアルキレン、フッ素化アリーレン、フッ素化ヘテロアリーレン、アリーレン、またはヘテロアリーレンから選択され；

R<sup>15</sup> は、フッ素化アルキレン基またはフッ素化ヘテロアルキレン基であり；

R<sup>16</sup> は、フッ素化アルキルまたはフッ素化アリール基であり；および

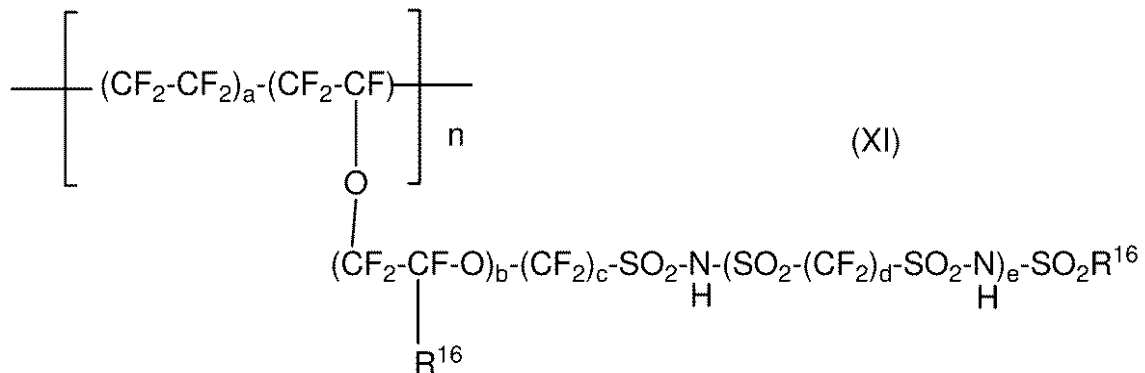
p は、0 または 1 ~ 4 の整数である。

【 0 0 8 9 】

一実施形態において、有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーは式 X I を有する。

【 0 0 9 0 】

【 化 1 3 】



【 0 0 9 1 】

式中、

R<sup>16</sup> は、フッ素化アルキルまたはフッ素化アリール基であり；

a、b、c、d、および e は、それぞれ独立に 0 または 1 ~ 4 の整数であり；および

n は少なくとも 4 である。

【 0 0 9 2 】

フッ素化酸ポリマーの合成は、例えば、(非特許文献 3)；(非特許文献 4)；(非特許文献 5)；(非特許文献 6)；および米国特許公報(特許文献 2)(デマルトー(Desmarteau))に記載されてきている。

【 0 0 9 3 】

一実施形態において、ぬらすことができる有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーは、式 X I I を有するエチレン不飽和化合物から誘導される少なくとも 1 つの繰り返し単位を含む。

【 0 0 9 4 】

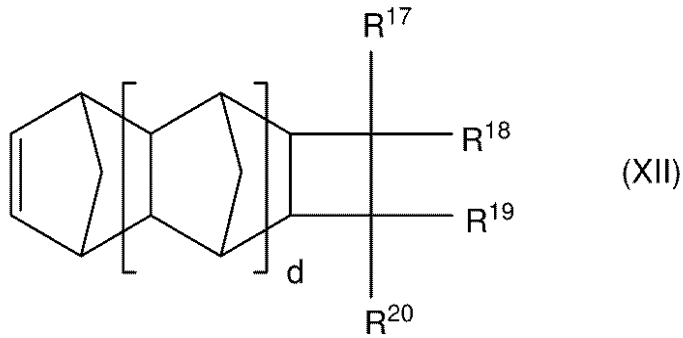
10

20

30

40

## 【化14】



10

## 【0095】

式中、dは0、1、または2であり；

$R^{17} \sim R^{20}$ は、独立にH、ハロゲン、1～10個の炭素原子のアルキルまたはアルコキシ、 $Y$ 、 $C(R_f')$  ( $R_f'$ ) $OR^{21}$ 、 $R^4Y$ または $OR^4Y$ であり；

$Y$ は、 $COE^2$ 、 $SO_2E^2$ 、またはスルホンイミドであり；

$R^{21}$ は水素または酸解離性保護基であり；

$R_f'$ は、各存在で同一または異なると共に、1～10個の炭素原子のフルオロアルキル基であり、または共に $(CF_2)_e$ （ここでeは2～10である）であり；

20

$R^4$ はアルキレン基であり；

$E^2$ は、OH、ハロゲン、または $OR^7$ であり；および

$R^5$ はアルキル基であり；

ただし、 $R^{17} \sim R^{20}$ の少なくとも1つが $Y$ 、 $R^4Y$ または $OR^4Y$ である。

## 【0096】

$R^4$ 、 $R^5$ 、および $R^{17} \sim R^{20}$ は、任意選択的にハロゲンまたはエーテル酸素によって置換されてもよい。

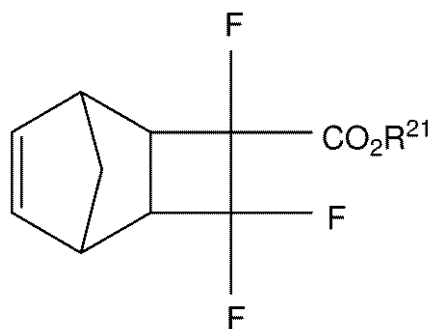
## 【0097】

式XIIの代表的なモノマーのいくつかの図示的な、非制限的であるが、例が、式XIIa - XIIeとして以下に示されている。

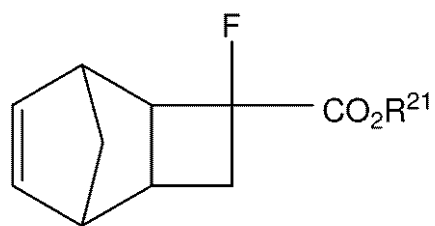
30

## 【0098】

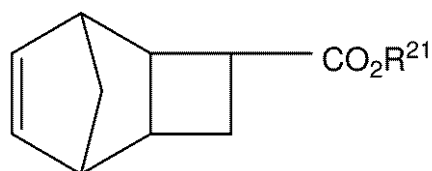
## 【化 1 5】



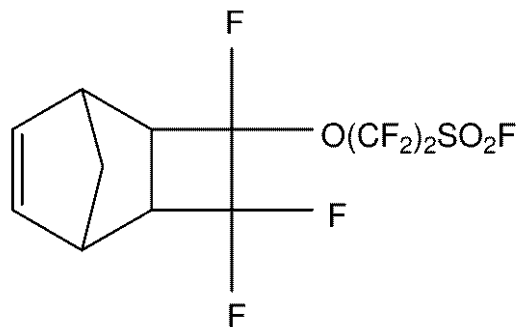
(XIIa)



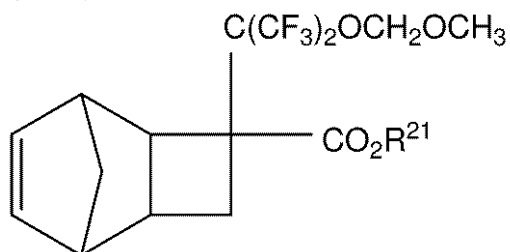
(XIIb)



(XIIc)



(XIIId)



(XIIe)

10

20

30

## 【0099】

式中、 $R^{21}$  は、第3級カチオン、より典型的には1～20個の炭素原子のアルキル基、および最も典型的にはt-ブチルを形成する、またはそれに転位することができる基である。

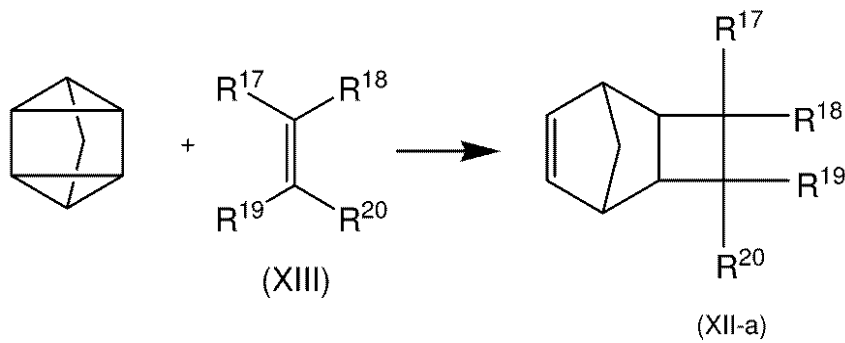
## 【0100】

d = 0である式XIIの化合物（例えば、式XII-a）は、以下に示す式のとおり、構造(XII)の不飽和化合物の、クアドリシクラン（テトラシクロ[2.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]ヘプタン）との環状付加反応によって調製され得る。

## 【0101】

40

## 【化16】



10

## 【0102】

反応は、約0 ~ 約200、より典型的には約30 ~ 約150の範囲の温度で、ジエチルエーテルなどの不活性溶剤の非存在下または存在下を実施され得る。1つまたは複数の試薬または溶剤の沸点でまたはそれより高温で実施される反応について、閉鎖型反応器が、典型的には、揮発性成分の損失を回避するために用いられる。より大きな値のd（すなわち、d = 1または2）を有する構造（XII）の化合物は、技術分野において公知であるとおり、d = 0である構造（XII）の化合物と、シクロペンタジエンとの反応によって調製され得る。

20

## 【0103】

一実施形態において、有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーは、エチレン不飽和炭素に連結された少なくとも1個のフッ素原子を含有するエチレン不飽和化合物である少なくとも1種のフルオロオレフィンから誘導された繰り返し単位をも含むコポリマーである。フルオロオレフィンは2 ~ 20個の炭素原子を含む。代表的なフルオロオレフィンとしては、限定されないが、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、パーフルオロ - (2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジオキソラン)、パーフルオロ - (2 - メチレン - 4 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン)、 $CF_2 = CFCF_2$  (式中、tは1または2である)、および $R_f'OCF = CF_2$  (式中、 $R_f'$ は1 ~ 約10個の炭素原子の飽和フルオロアルキル基である)が挙げられる。一実施形態において、モノマーはテトラフルオロエチレンである。

30

## 【0104】

一実施形態において、有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーは水溶性である。一実施形態において、酸は水中にコロイド状分散体を形成する。一実施形態において、酸は水中に分散性であって、均質な組成物を形成する。

## 【0105】

新たな導電性ポリマー組成物は、導電性ポリマーを、有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーとブレンドすることにより調製される。これは、導電性ポリマーの水性分散体を、高分子酸の分散体または溶液に添加することにより達成することができる。一実施形態において、組成物は、超音波処理またはマイクロ流動化処理を用いてさらに処理されて、成分の混合が確実にされる。

40

## 【0106】

一実施形態において、ドーブ導電性ポリマーおよび高分子酸の一方または両方が固形形態で単離される。固体材料は、水中または他の成分の水溶液または分散体中に再分散させることができる。例えば、ドーブ導電性ポリマー固形分は、有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーの水溶液または分散体中に分散させることができる。

## 【0107】

合成された時点で、新たな導電性ポリマー組成物の水性分散体は、一般的には極めて低いpHを有する。素子における特性に悪影響を与えることなく、pHをより高い値に調節

50

することができることを見出された。一実施形態において、分散体のpHは、約1.5～約4に調節されることができる。一実施形態において、pHは2～3に調節される。pHは、例えばイオン交換または水性塩基性溶液での滴定による公知の技術を用いて調節されることができることを見出された。

#### 【0108】

一実施形態において、導電性ポリマーおよび高分子酸がブレンドされた後、形成される水性分散体は、残留しているいずれかの分解された種、副反応生成物、および未反応モノマーの除去に好適な条件下で、少なくとも1種のイオン交換樹脂と接触されて、pHを調節し、これにより、安定な、水性分散体を所望のpHで生成する。一実施形態において、形成される水性分散体は、任意の順番で、第1のイオン交換樹脂および第2のイオン交換樹脂と接触させられる。形成される水性分散体は、第1のおよび第2のイオン交換樹脂の両方で同時に処理されることができ、または一方および次いで他方で順番に処理されることができ。

10

#### 【0109】

イオン交換は、流体媒体（水性分散体などの）中のイオンが、流体媒体に不溶性である不動的な固体粒子に連結された、同様に荷電されたイオンと交換される可逆的化学反应である。用語「イオン交換樹脂」は、すべてのこのような物質を称するよう本願明細書において用いられている。樹脂は、イオン交換基が連結している高分子支持体の架橋性質のために不溶性とされる。イオン交換樹脂は、カチオン交換体またはアニオン交換体としてクラス分けされる。カチオン交換体は、典型的にはプロトンまたはナトリウムイオンなどの金属イオンといった、交換に利用可能である正に荷電された可動イオンを有する。イオン交換体は、負に荷電された、典型的には水酸化イオンである交換可能なイオンを有する。

20

#### 【0110】

一実施形態において、第1のイオン交換樹脂は、プロトンまたは金属イオン、典型的にはナトリウムイオン形態であることができるカチオン、酸交換樹脂である。第2のイオン交換樹脂は塩基性、アニオン交換樹脂である。プロトン交換樹脂を含む酸性カチオン交換樹脂と塩基性アニオン交換樹脂との両方が、本発明の実施において用いられると予期される。一実施形態において、酸性カチオン交換樹脂は、スルホン酸カチオン交換樹脂などの無機酸カチオン交換樹脂である。本発明の実施において用いられると予期されるスルホン酸カチオン交換樹脂としては、例えば、スルホン化スチレン-ジビニルベンゼンコポリマー、スルホン化架橋スチレンポリマー、フェノール-ホルムアルデヒド-スルホン酸樹脂、ベンゼン-ホルムアルデヒド-スルホン酸樹脂、およびこれらの混合物が挙げられる。他の実施形態において、酸性カチオン交換樹脂は、カルボン酸、アクリル酸または亜リン酸カチオン交換樹脂などの有機酸カチオン交換樹脂である。さらに、異なるカチオン交換樹脂の混合物を用いることができる。

30

#### 【0111】

他の実施形態において、塩基性アニオン交換樹脂は第三級アミンアニオン交換樹脂である。本発明の実施において用いられると予期される第三級アミンアニオン交換樹脂としては、例えば、第3級-アミン化スチレン-ジビニルベンゼンコポリマー、第3級-アミン化架橋スチレンポリマー、第3級-アミン化フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、第3級-アミン化ベンゼン-ホルムアルデヒド樹脂、およびこれらの混合物が挙げられる。さらなる実施形態において、塩基性アニオン交換樹脂は第4級アミンアニオン交換樹脂、またはこれらのおよび他の交換樹脂の混合物である。

40

#### 【0112】

第1のおよび第2のイオン交換樹脂は、形成されたままの水性分散体に同時に、または順番に接触し得る。例えば、1つの実施形態においては、導電性ポリマーの形成されたままの水性分散体に両方の樹脂が同時に添加されると共に、少なくとも約1時間、例えば、約2時間～約20時間の間分散体と接触したまま維持される。次いで、イオン交換樹脂は、ろ過により分散体から除去されることができる。フィルタのサイズは、比較的大きなイオン交換樹脂粒子が除去される一方、より小さい分散体粒子が通過することとなるよう選

50

扱われる。理論に束縛されることは望まないが、イオン交換樹脂は、重合を急冷すると共に、効果的にイオン性およびノニオン性不純物ならびに未反応モノマーのほとんどを形成されたままの水性分散体から除去すると考えられている。しかも、塩基性アニオン交換および/または酸性カチオン交換樹脂は、酸性サイトに塩基性を付与し、その結果分散体のpHを高める。一般には、新たな導電性ポリマー組成物1グラム当たり、約1~5グラムのイオン交換樹脂が用いられる。

#### 【0113】

多くの場合において、pHを所望のレベルに調節するために塩基性イオン交換樹脂を用いることができる。いくつかの場合において、pHは、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、テトラ-メチル水酸化アンモニウム等の溶液などの水性塩基性溶液でさらに調節

10

#### 【0114】

他の実施形態において、より導電性の分散体は、高度に導電性の添加剤の新たな導電性ポリマー組成物の水性分散体への添加により形成される。比較的高いpHの分散体を形成することができるため、導電性添加剤、特に金属添加剤が分散体中において酸によって攻撃されていない。好適な導電性添加剤の例としては、限定されないが、金属粒子およびナノ粒子、ナノワイヤー、カーボンナノチューブ、グラファイト繊維または粒子、炭素粒子、およびこれらの組み合わせが挙げられる。

#### 【0115】

本発明の他の実施形態において、新たな導電性ポリマー組成物を含む水性分散体から堆積された緩衝層が提供されている。用語「層」は用語「フィルム」と同義的に用いられていると共に、所望の領域を覆うコーティングを指す。用語の意図する意味はサイズの考慮によって制限されない。領域は、全素子ほどに大きいまたは実際のビジュアルディスプレイなどの特定の機能性領域ほど小さい、または単一のサブピクセルほどに小さいことができる。層およびフィルムは、蒸着、液相堆積(連続および非連続技術)、および熱転写を含むいずれかの従来の堆積技術によって形成されるることができる。連続堆積技術としては、限定されないが、スピニング、グラビアコーティング、カーテンコーティング、ディップコーティング、スロットダイコーティング、スプレーコーティング、および連続ノズルコーティング。非連続堆積技術としては、限定されないが、インクジェットプリント、グラビア印刷、およびスクリーン印刷が挙げられる。

20

30

#### 【0116】

いくつかの実施形態において、新たな導電性ポリマー組成物の乾燥されたフィルムは、水中に再分散可能ではない。それ故、緩衝層は、多重薄層として適用されることができる。さらに、緩衝層は、異なる水溶性または水-分散性材料の層で、損傷を与えることなくオーバーコートすることができる。新たな導電性ポリマー組成物を含む緩衝層は、驚くべきことに、向上したぬれ性を有することが見出されている。

#### 【0117】

他の実施形態において、他の水溶性または分散性材料とブレンドされた新たな導電性ポリマー組成物を含む水性分散体から堆積された緩衝層が提供されている。添加されることのできる材料のタイプの例としては、限定されないが、ポリマー、染料、コーティング助剤、有機および無機導電性インクおよびペースト、電荷輸送材料、架橋剤、およびこれらの組み合わせが挙げられる。他の水溶性または分散性材料は、単純な分子またはポリマーであることができる。好適なポリマーの例としては、限定されないが、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセチレンなどの導電性ポリマー、およびこれらの組み合わせが挙げられる。

40

#### 【0118】

本発明の他の実施形態において、2つの電子接触層の間に位置された少なくとも1つの電気活性層を含む電子素子が提供され、ここで、素子は、さらに新たな緩衝層を含む。層または材料を指す場合、用語「電気活性」は、電子または電気放射特性を示す層または材料を意味することが意図される。電気活性層材料は、放射線を放射し得、または放射線を

50

受けるとき電子 - 正孔対の濃度に変化を示し得る。

【0119】

図2に示されるとおり、典型的な素子100は、陽極層110、緩衝層120、電気活性層130、および陰極層150を有する。陰極層150には、任意選択の電子 - 注入 / 輸送層140が隣接している。

【0120】

素子は、陽極層110または陰極層150に隣接していることができる支持体または基材(図示せず)を含み得る。最も頻繁には、支持体は陽極層110に隣接している。支持体は、可撓性または剛性、有機または無機であることができる。支持材料の例としては、限定されないが、ガラス、セラミック、金属、およびプラスチックフィルムが挙げられる。

10

【0121】

陽極層110は、陰極層150と比して、正孔の注入により効果的な電極である。陽極は、金属、合金、金属酸化物または混合酸化物を含有する材料を含むことができる。好適な材料としては、2族元素(すなわち、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra)、11族元素、4、5、および6族の元素、および8~10族遷移元素の混合酸化物が挙げられる。陽極層110が光透過性であるためには、インジウム - 錫 - 酸化物などの12、13および14族元素の混合酸化物が用いられ得る。本願明細書において用いられるところ、句「混合酸化物」は、2族元素または12、13、または14族元素から選択される2つ以上の異なるカチオンを有する酸化物を指す。陽極層110についての材料のいくつかの非制限的な、特定の例としては、限定されないが、インジウム - 錫 - 酸化物(「ITO」)、インジウム - 亜鉛 - オキシド、アルミニウム - 錫 - 酸化物、金、銀、銅、およびニッケルが挙げられる。陽極はまた、有機材料、特にポリアニリンなどの導電性ポリマーを含み得、(非特許文献7)に記載の例証的な材料を含む。陽極および陰極の少なくとも一方は、生成された光が観察されるよう、少なくとも部分的に透明であるべきである。

20

【0122】

陽極層110は、化学または物理蒸着プロセスまたはスピんキャストプロセスによって形成され得る。化学蒸着は、プラズマ強化化学蒸着(「PECVD」)または金属有機化学蒸着(「MOCVD」)として実施され得る。物理蒸着としては、イオンビームスパッタリングならびに電子ビーム蒸着および抵抗蒸着を含むスパッタリングのすべての形態を挙げることができる。物理蒸着の特定の形態としては、rfマグネトロンスパッタリングおよび誘導結合プラズマ物理蒸着(「IMP-PVD」)が挙げられる。これらの堆積技術は、半導体製作技術分野において周知である。

30

【0123】

一実施形態において、陽極層110は、リソグラフィ工程中にパターン化される。パターンは所望どおり異なり得る。層は、例えば、第1の電子接触層材料を適用する前に、パターン化されたマスクまたはレジストを第1の可撓性複合体バリア構造上に位置させることによりパターンに形成されることができる。あるいは、層は、全体層(ブランク蒸着物とも呼ばれる)として適用されると共に、続いて、例えばパターン化されたレジスト層およびウェット化学または乾燥エッチング技術を用いてパターン化されることができる。技術分野において周知であるパターンングのための他のプロセスもまた用いられることができる。

40

【0124】

緩衝層120は、通常は、当業者に周知である多様な技術を用いて基材上に堆積される。典型的な堆積技術としては、上述のとおり、液相堆積(連続および非連続技術)、および熱転写が挙げられる。

【0125】

任意選択の層(図示せず)が、緩衝層120および電気活性層130の間に存在し得る。この層は、正孔輸送材料を含み得る。この任意選択の層についての正孔輸送材料の例は

50

、例えば Y. Wang) によって、(非特許文献 8) 中にまとめられている。正孔輸送分子およびポリマーの両方を用いることができる。通例用いられる正孔輸送分子としては、限定されないが：4, 4', 4''-トリス(N, N-ジフェニル-アミノ)-トリフェニルアミン(TDATA)；4, 4', 4''-トリス(N-3-メチルフェニル-N-フェニル-アミノ)-トリフェニルアミン(MTDATA)；N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(TPD)；1, 1'-ビス[(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン(TAPC)；N, N'-ビス(4-メチルフェニル)-N, N'-ビス(4-エチルフェニル)-[1, 1'-(3, 3'-ジメチル)ピフェニル]-4, 4'-ジアミン(ETPD)；テトラキス-(3-メチルフェニル)-N, N, N', N'-2, 5-フェニレンジアミン(PDA)；-フェニル-4-N, N-ジフェニルアミノスチレン(TPS)；p-(ジエチルアミノ)-ベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン(DEH)；トリフェニルアミン(TPA)；ビス[4-(N, N-ジエチルアミノ)-2-メチルフェニル](4-メチルフェニル)メタン(MPMP)；1-フェニル-3-[p-(ジエチルアミノ)スチリル]-5-[p-(ジエチルアミノ)フェニル]ピラゾリン(PPRまたはDEASP)；1, 2-t-ビス(9H-カルバゾール-9-イル)シクロブタン(DCZB)；N, N, N', N'-テトラキス(4-メチルフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン(TTB)；N, N'-ビス(ナフタレン-1-イル)-N, N'-ビス-(フェニル)ベンジジン(-NPB)；および銅フタロシアニンなどのポルフィリン化合物が挙げられる。通例用いられる正孔輸送ポリマーとしては、限定されないが、ポリ[9, 9, -ジオクチル-フルオレン-コ-N-(4-ブチルフェニル)ジフェニルアミン]等、ポリビニルカルバゾール、(フェニルメチル)ポリシラン、ポリ(ジオキシチオフェン)、ポリアニリン、およびポリピロールが挙げられる。上述されたものなどの正孔輸送分子を、ポリスチレンおよびポリカーボネートなどのポリマーにドーピングすることにより正孔輸送ポリマーを得ることも可能である。

#### 【0126】

素子の用途に応じて、電気活性層 130 は、印加された電圧(発光ダイオードまたは発光電気化学電池などにおける)によって活性化される発光層であって、放射エネルギーにตอบสนองすると共に、印加されるバイアス電圧(光検出器などにおける)でまたは無しでシグナルを生成する材料の層であることができる。一実施形態において、電気活性材料は、有機エレクトロルミネセント(「EL」)材料である。いずれのEL材料も素子中に用いることができ、特に限定されないが、小分子有機蛍光化合物、蛍光およびリン光金属錯体、共役ポリマー、およびこれらの混合物が挙げられる。蛍光化合物の例としては、限定されないが、ピレン、ペリレン、ルブレン、クマリン、それらの誘導体、およびこれらの混合物が挙げられる。金属錯体の例としては、限定されないが、トリス(8-ヒドロキシキノレート)アルミニウム(Alq3)などの金属キレート化オキシノイド化合物；米国特許公報(特許文献3)(ペトロフ(Petrov)ら)および(特許文献4)および(特許文献5)に記載のイリジウムのフェニルピリジン、フェニルキノリン、またはフェニルピリミジンリガンドとの錯体、および例えば、(特許文献6)、(特許文献7)、および(特許文献8)に記載の有機金属錯体などのシクロメタレート化イリジウムおよび白金エレクトロルミネセント化合物、およびこれらの混合物が挙げられる。電荷キャリアホスト材料および金属錯体を含むエレクトロルミネセント放射層が、トンプソン(Thompson)らによって、米国特許公報(特許文献9)に、およびバローズ(Burrows)およびトンプソン(Thompson)によって、(特許文献10)および(特許文献11)において記載されている。共役ポリマーの例としては、限定されないが、ポリ(フェニレンビニレン)、ポリフルオレン、ポリ(スピロピフルオレン)、ポリチオフェン、ポリ(p-フェニレン)、これらのコポリマー、およびこれらの混合物が挙げられる。

#### 【0127】

任意選択の層 140 は、電子注入/輸送の両方を促進させるよう機能することができると共に、層界面での消光反応を回避する拘束層として役立つこともできる。より具体的に

10

20

30

40

50



は、層 130 および 150 がそうでなければ直接的に接触することとなる場合には、層 140 は電子移動度を促進し得ると共に消光反応の可能性を低減させ得る。任意選択の層 140 についての材料の例としては、限定されないが、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニル-フェノレート)アルミニウム(III)(BA1Q)、テトラ(8-ヒドロキシキノレート)ジルコニウム(ZrQ)、およびトリス(8-ヒドロキシキノレート)アルミニウム(Alq<sub>3</sub>)などの金属キレート化オキシノイド化合物; 2-(4-ピフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)、3-(4-ピフェニル)-4-フェニル-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾール(TAZ)、および1,3,5-トリ(フェニル-2-ベンズイミダゾール)ベンゼン(TPBI)などのアゾール化合物; 2,3-ビス(4-フルオロフェニル)キノキサリンなどのキノキサリン誘導体; 9,10-ジフェニルフェナントロリン(DPA)および2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(DDPA)などのフェナントロリン誘導体; およびこれらのいずれか1つまたは複数の組み合わせが挙げられる。あるいは、任意選択の層140は、無機であり得ると共にBaO、LiF、Li<sub>2</sub>O等を含み得る。

10

## 【0128】

陰極層150は、電子の注入または負の電荷キャリアについて特に効率的である電極である。陰極層150は、いずれかの金属または第1の電子接触層(この場合、陽極層110)より低い仕事関数を有する非金属であることができる。本願明細書において用いられるところ、用語「低い仕事関数」は、約4.4eV以下の仕事関数を有する材料を意味することが意図される。本願明細書において用いられるところ、「高い仕事関数」は、少なくともおよそ4.4eVの仕事関数を有する材料を意味することが意図される。

20

## 【0129】

陰極層についての材料は、1族(例えば、Li、Na、K、Rb、Cs)のアルカリ金属、2族金属(例えば、Mg、Ca、Ba等)、12族金属、ランタノイド(例えば、Ce、Sm、Eu等)、およびアクニチド(例えば、Th、U等)から選択されることができる。アルミニウム、インジウム、イットリウム、およびこれらの組み合わせなどの材料がまた用いられ得る。陰極層150についての材料の特定の非限定的な例としては、限定されないが、バリウム、リチウム、セリウム、セシウム、ユーロピウム、ルビジウム、イットリウム、マグネシウム、サマリウム、および合金およびこれらの組み合わせが挙げられる。

30

## 【0130】

陰極層150は、通常は、化学または物理蒸着プロセスによって形成される。いくつかの実施形態において、陰極層は、陽極層110を参照して上述されているとおりパターン化されることとなる。

## 【0131】

素子における他の層は、このような層によってもたらされる機能を考慮した上で、このような層において有用であると公知であるいずれの材料からも製造されることができる。

## 【0132】

いくつかの実施形態において、封止層(図示せず)が、水および酸素などの望ましくない成分の素子100への侵入を防止するために、コンタクト層150上に堆積される。このような成分は、有機層130に悪影響を有することができる。一実施形態において、封止層は、バリア層またはフィルムである。一実施形態において、封止層はガラス蓋である。

40

## 【0133】

素子100は追加の層を含み得ることが理解されるが図2では図示されていない。技術分野において公知であるまたはそうではない他の層を用い得る。さらに、上述の層のいずれも2つ以上の副層を含み得、または積層構造を形成し得る。あるいは、陽極層110、緩衝層120、電子輸送層140、陰極層150、および他の層のいくつかまたはすべては、電荷キャリア輸送効率または素子の他の物理特性を高めるために処理、特に表面処理

50

され得る。各構成部品層についての材料の選択は、好ましくは、素子動作耐用年数検討事項、製作時間および複雑性要因および当業者によって認識される他の検討事項を有する高素子効率を有する素子を提供する目的を平衡化させることにより決定される。最適な構成部品、部品構造、および組成同一性を判定することは当業者にとって日常的であろうことが、認識されるであろう。

【0134】

種々の実施形態において、異なる層は、以下の範囲の厚さを有する：陽極110、500~5000、1つの実施形態においては1000~2000；緩衝層120、50~2000、1つの実施形態においては200~1000；任意選択の正孔輸送層、50~2000、1つの実施形態においては100~1000；光活性層130、100~2000、1つの実施形態においては100~1000；任意選択の電子輸送層140、50~2000、1つの実施形態においては100~1000；陰極150、200~10000、1つの実施形態においては300~5000。素子における電子-正孔再結合ゾーンの位置、およびそれ故、素子の発光スペクトルは、各層の相対的な厚さによって影響されることができ。それ故、電子輸送層の厚さは、電子-正孔再結合ゾーンが発光層中にあるよう選択されるべきである。層厚の所望の比は、用いられた材料の正確な性質に応じることとなる。

10

【0135】

運用において、適切な電源（図示せず）からの電圧が素子100に印加される。電流は、従って、素子100の層を横切って通過する。電子は有機ポリマー層に入り、フォトン

を放出する。アクティブマトリックスOLEDディスプレイと呼ばれるいくつかのOLEDにおいて、光活性有機フィルムの個別の堆積物は、独立に電流の流れによって励起され得、個別のピクセルの発光をもたらす。パッシブマトリックスOLEDディスプレイと呼ばれるいくつかのOLEDにおいて、光活性有機フィルムの堆積物は、電子接触層の段および列によって励起され得る。

20

【0136】

本願明細書において用いられるところ、用語「含む (comprises)」、「含んでいる (comprising)」、「含む (includes)」、「含んでいる (including)」、「有する (has)」、「有している (having)」またはこれらのいずれかの他の変形は、非排他的な包含を網羅すると意図される。例えば、一覧の構成要素を含むプロセス、方法、物品、または素子は、必ずしもこれらの構成要素にのみ制限されず、明示的に列挙されていないまたはこのようなプロセス、方法、物品、または素子に固有の他の構成要素を含み得る。さらに、そうではないと明示的に表記されていない限りにおいて、「または」は包括的なまたはを指すと共に、排他的なまたはを指さない。例えば、条件AまたはBは、以下のいずれか1つによって満たされる：Aは真（または存在する）であると共にBは偽（または存在しない）である、Aは偽（または存在しない）であると共にBは真（または存在する）である、およびAおよびBは真（または存在する）である。

30

【0137】

また、「a」または「an」の使用は、本発明の構成要素および構成部品を記載するために用いられる。これは、単に簡便さのために、および本発明の一般的な意味を与えるためになされている。この記載は、1つまたは少なくとも1つを含むよう読み取るべきであると共に、単数形もまた、そうでないことを意味することが明らかでない限り複数形を含む。

40

【0138】

層、材料、構成要素、または構造を指す場合、用語「正孔輸送」は、このような層、材料、構成要素、または構造は、このような層、材料、構成要素、または構造の厚さを介した、比較的効率で電荷の損失が小さい正荷電の移動を促進することを意味することが意図される。

【0139】

50

用語「電子輸送」とは、層、材料、構成要素または構造を指す場合、このような層、材料、構成要素または構造は、このような層、材料、構成要素または構造と介した、他の層、材料、構成要素または構造への負の電荷の移動を推進し、または促進させることを意味する。

【0140】

用語「有機電子素子」は、1つまたは複数の半導体層または材料を含む素子を意味することが意図される。有機電子素子としては、限定されないが、：(1)電気エネルギーを放射線に変換する素子(例えば、発光ダイオード、発光ダイオードディスプレイ、ダイオードレーザ、または発光パネル)、(2)電子プロセスを介してシグナルを検出する素子(例えば、光検出器、光伝導セル、フォトレジスタ、フォトスイッチ、フォトトランジスタ、光電管、赤外(「IR」)検出器、またはバイオセンサ)、(3)放射線を電気エネルギーに変換する素子(例えば光起電力素子または太陽電池)、および(4)1つまたは複数の有機半導体層を含む1つまたは複数の電子構成部品を含む素子(例えば、トランジスタまたはダイオード)が挙げられる。

10

【0141】

そうでないと定義されていない限りにおいて、本願明細書において用いたすべての技術的および科学的用語は、本発明の属する技術分野における当業者によって通例理解されるもの同一の意味を有する。式において、文字Q、R、T、Y、およびZは、ここに定義されている原子または基を指すために用いられている。それ以外のすべての文字は、従来の元素記号を指すために用いられている。元素周期律表中の列に関連する族数は、(非特許文献9)に見られる「新表記」技法を用いている。

20

【0142】

本発明の実施またはテストにおいては、本願明細書に記載のものと類似のまたは均等な方法および材料を用いることができるが、好適な方法および材料が以下に記載されている。本願明細書において明記されたすべての刊行物、特許出願、特許、および他の文献は、参照によりそれらの全体が援用されている。抵触する場合には、定義を含めて、本明細書が支配する。さらに、材料、方法、および実施例は、単に例示的であると共に、制限的であることは意図されない。

【実施例】

【0143】

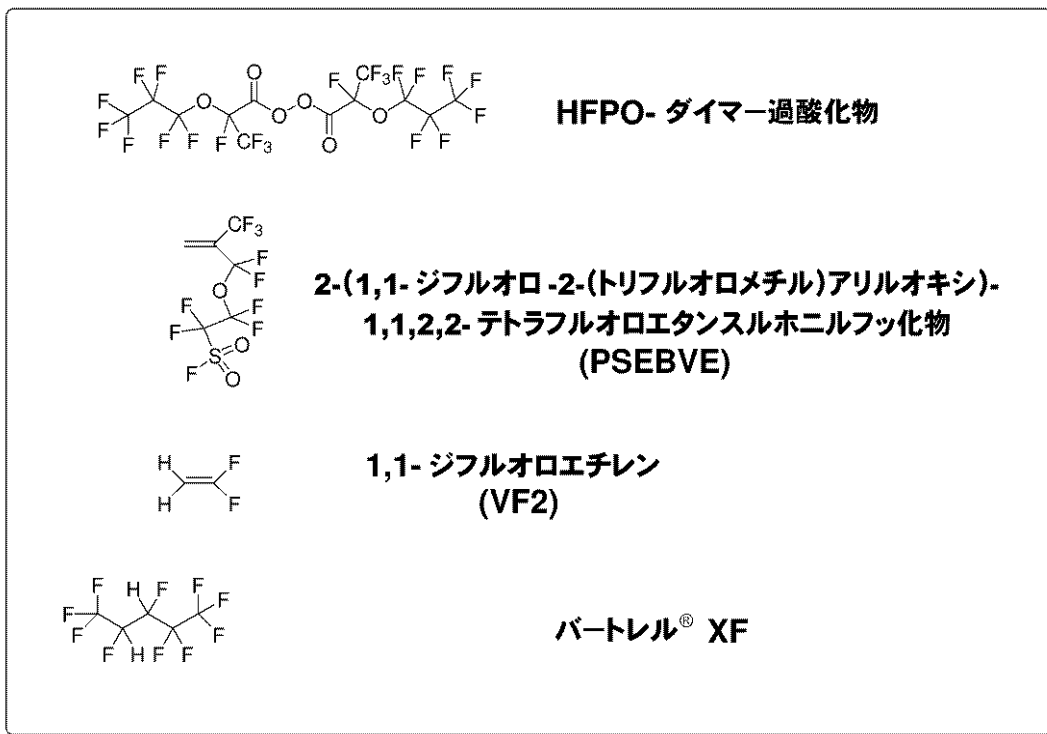
(実施例1)

この実施例は、新たな導電性ポリマー組成物の調製において用いられる有機溶剤でぬらすことができるスルホン酸ポリマーの調製を例示する。ポリマーは、1,1-ジフルオロエチレン(「VF<sub>2</sub>」)および2-(1,1-ジフルオロ-2-(トリフルオロメチル)アシルオキシ)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホニルフッ化物(「PSEBVE」)のコポリマーであり、これをスルホン酸形態に転化した。得られたポリマーは、「VF<sub>2</sub>-PSSBVE」として称される。

30

【0144】

## 【化 17】



10

20

## 【0145】

400 mL Hastelloy C276 反応容器を、160 mL のバートル (Vertrel) (登録商標) XF、4 mL の HFPO ダイマー過酸化物のバートル (Vertrel) (登録商標) XF 中の 20 重量% 溶液、および 143 g の PSEBVE (0.42 mol) で充填した。容器を -35 に冷却し、-3 PSIG に真空引きし、および窒素でパージした。真空引き / パージサイクルをさらに 2 回繰り返した。容器に、次いで、29 g VF<sub>2</sub> (0.45 mol) を添加した。容器を 28 に加熱し、これは 92 PSIG に圧力を高めた。反応温度を、18 時間 28 で維持し、この時点で圧力は 32 PSIG に低下していた。容器を通気させると共に、粗液体材料を回収した。バートル (Vertrel) (登録商標) XF を減圧中で除去して、110 g の所望のコポリマーを得た。

30

## 【0146】

上に調製したフッ化スルホニルコポリマーのスルホン酸への転化を、以下の方策で実施した。20 g の乾燥ポリマーおよび 5.0 g リチウムカーボネートを、100 mL 乾燥メタノール中に 12 時間還流した。混合物を室温にさせると共に、ろ過していずれかの残留する固形分を除去した。メタノールを減圧中で除去して、ポリマーのリチウム塩を単離した。次いで、ポリマーのリチウム塩を水中に溶解すると共に、水中の色がなくなるまで水で完全に洗浄した、プロトン酸交換樹脂であるアンバーリスト (Amberlyst) 15 を添加した。混合物を攪拌すると共にろ過した。濾液に新しいアンバーリスト (Amberlyst) 15 樹脂を添加し、再度ろ過した。このステップをさらに 2 回繰り返した。次いで、水を最終濾液から除去すると共に、次いで、固形分を真空オープン中に乾燥させた。

40

## 【0147】

VF<sub>2</sub> - PSEBVE 酸から製造したフィルムは有機溶剤によってぬらすことができる。フェニルヘキサンは、40° 未満の接触角をフィルム上に有するであろう。

## 【0148】

## (実施例 2)

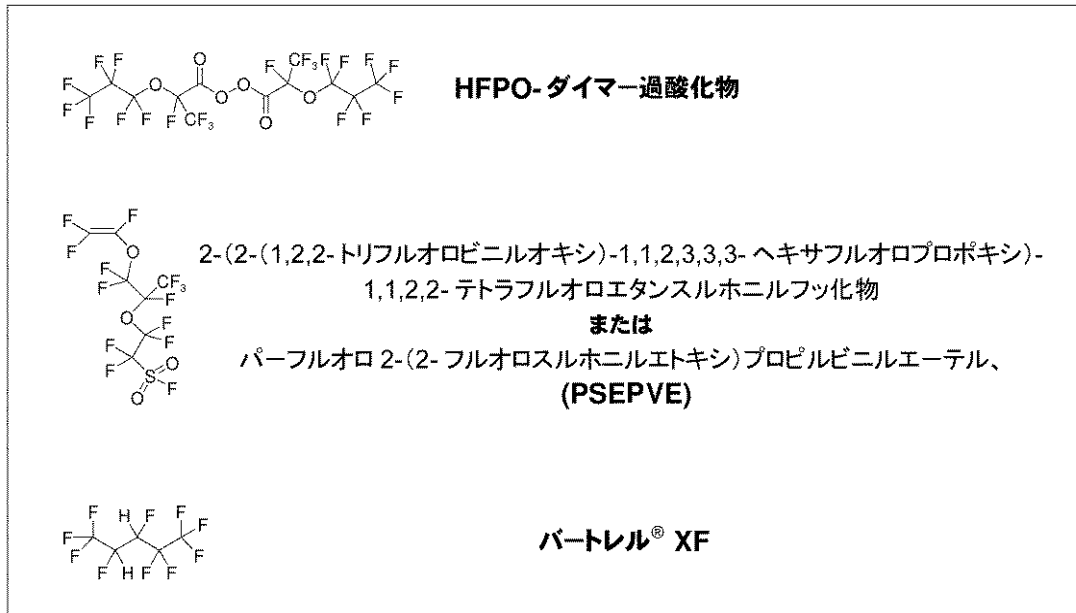
この実施例は、新たな導電性ポリマー組成物の調製において用いられる有機溶剤でぬら

50

すことができるスルホン酸ポリマーの調製を例示する。ポリマーは、エチレン（「E」）および2-(2-(1,2,2-トリフルオロビニルオキシ)-1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロポキシ)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸フッ化物（「PSEPVE」）のコポリマーであり、これをスルホン酸形態に転化した。得られたポリマーは、「E-PSEPVE酸」として称される。

【0149】

【化18】



10

20

【0150】

210 mL Hastelloy (Hastelloy) C276 反応容器を、60 g の PSEPVE (0.13 mol) および 1 mL の HFPO ダイマー過酸化物のバートレル (Vertrel) (登録商標) XF 中の 0.17 M 溶液で充填した。容器を -35 に冷却し、-3 PSIG に真空引きすると共に、窒素でパージした。真空引き/パージサイクルをさらに 2 回繰り返した。容器に、次いで 20 g エチレン (0.71 mol) および、追加の 900 PSIG の窒素ガスを添加した。容器を 24 に加熱し、これは 1400 PSIG に圧力を高めた。反応温度を、18 時間 24 で維持し、この時点で圧力は 1350 PSIG に低下していた。容器を通気させると共に、61.4 g の粗材料を回収した。10 g のこの材料を 20 ミリトールで 10 時間、85 で乾燥させて、8.7 g の乾燥ポリマーを得た。

30

【0151】

上に調製したフッ化スルホン酸コポリマーのスルホン酸への転化を、以下の方策で実施した。19.6 g の乾燥ポリマーおよび 5.6 g リチウムカーボネートの混合物を、300 mL 乾燥メタノール中に 6 時間還流した。混合物を室温にさせると共に、ろ過していずれかの残留する固形分を除去した。メタノールを減圧中で除去して、15.7 g のポリマーのリチウム塩を得た。次いで、ポリマーのリチウム塩を水中に溶解すると共に、水中の色がなくなるまで水で完全に洗浄した、プロトン酸交換樹脂であるアンバーリスト (Amberlyst) 15 を添加した。混合物を攪拌すると共にろ過した。濾液に新しいアンバーリスト (Amberlyst) 15 樹脂を添加し、再度ろ過した。このステップをさらに 2 回繰り返した。次いで、水を最終濾液から除去すると共に、次いで、固形分を真空オーブン中に乾燥させた。

40

【0152】

E-PSEPVE 酸から製造したフィルムは有機溶剤によってぬらすことができる。フェニルヘキサンは、40°未満の接触角をフィルム上に有するであろう。

50

## 【0153】

## (実施例3)

この実施例は、市販されている導電性ポリマーと有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーとをブレンドすることによる導電性ポリマー組成物の調製を例示する。導電性ポリマーはPEDT/PSSであった。有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーは、実施例2からのE-PSEPVE酸であった。

## 【0154】

24.36gのE-PSEPVE酸溶液を滴下して、45.64gベイトロン(Baytron)-P(登録商標)A14083(米国マサチューセッツ州のH.C.スタルク(H.C. Starck, Massachusetts, USA)製のPEDT/PSS 10 についての商品名、固体:1.5%、pH約1.7;PEDT/PSSのw/w比1:6)と、磁気攪拌機で攪拌しながら、250mL丸底フラスコ中で混合した。得られた混合物は、固体1.67%を含有していると共に、そのpHは1.9であった。その乾燥(130 で45分間焼成した)フィルム導電性は、 $3.6 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ である。乾燥フィルムを接触角についてもテストした。接触角の計測が以下に示されている。ゴニオメータを用いて、フェニルヘキサンの3.0 $\mu\text{L}$ 液滴を分取した。一旦液滴を分取したら、直ぐにスナップ写真を撮影して、液滴の視覚的なアウトラインを得た。各計測値で接触角についての右および左値を算出した。これは30°であると測定された。この接触角はきわめて低く、そのフィルム表面は、p-キシレン、トルエンなどの有機溶剤で容易にぬれることを示している。この溶剤は、発光材料を溶解するために一般的なものである。 20

## 【0155】

ベイトロン(Baytron)-P(登録商標)/E-PSEPVE酸ブレンドを、次いで、素子性能についてテストした。ブレンドを、6インチ×6インチガラスプレート上にスピコートした。プレートは、100~150nmのITO厚さを有すると共に、16のバックライト基材から構成されていた。各基材は、発光用3つの5mm×5mmピクセルおよび1つの2mm×2mmピクセルから構成されていた。緩衝層層としてのスピコートフィルムを、次いで、130 で、空气中に30分間焼成した。焼成した緩衝層の厚さは約70nmであった。発光層について、ダウケミカルズ(Dow Chemicals) 30 (ミシガン州ミッドランド(Midland, Michigan))製のルミネーショングリーン(Lumination Green)の1%(w/v)トルエン溶液を、緩衝層フィルムの頂部にスピコートすると共に、続いて、真空中に30分間100 で焼成した。最終厚は約740 であった。直後に、3nm厚のバリウム層および350~400nmアルミニウム層を、ルミネーショングリーン(Lumination Green)フィルム上に体積させて、陰極として供した。素子データは表1に示している。データは、ベイトロン(Baytron)-P(登録商標)/E-PSEPVE酸コポリマー製の素子が、ベイトロン(Baytron)-P(登録商標)より低い電圧、およびより高い効率および応力寿命を有していることを明らかに示している。

## 【0156】

## (実施例4)

この実施例は、ベイトロン(Baytron)-P(登録商標)A14083(Lot 40 番号HCD04P012、固体:1.5%、pH約1.7;PEDT/PSSの間のw/w比1:6)と、実施例1において形成した2.5%(w/w)VF2/PSEBVEスルホン酸の水溶液とをブレンドすることにより形成した新たな導電性ポリマー組成物を例示している。

## 【0157】

18.81gのVF2/PSEBVE酸溶液を滴下して、51.20gベイトロン(Baytron)-P(登録商標)と、磁気攪拌機で攪拌しながら、250mL丸底フラスコ中で混合した。得られた混合物は、固体1.77%を含有していると共に、そのpHは1.7であった。その乾燥(130 で45分間焼成した)フィルム導電性は、 $4.6 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ である。乾燥フィルムをまた、実施例3に記載の方法により、接触角に 50

ついてテストした。これは27.1度であると測定された。この接触角はきわめて低く、そのフィルム表面は、p-キシレン、トルエンなどの有機溶剤で容易にぬれることを示している。この溶剤は、発光材料を溶解するために一般的なものである。

【0158】

ベイトロン(Baytron)-P(登録商標)/VF2-PSEBVE酸ブレンドを緩衝層として用いる素子を製造し、次いで、実施例3に記載のものと同一の方策で素子性能についてテストした。素子データが表1に示されていると共に、ベイトロン(Baytron)-P(登録商標)/VF2-PSEBVE酸ブレンド製の素子は、ベイトロン(Baytron)-P(登録商標)より低い電圧および高い効率および応力寿命を有していることを明らかに示している。

10

【0159】

(比較例A)

この実施例は、ベイトロン(Baytron)-P(登録商標)の素子性能を例示する。

【0160】

ベイトロン(Baytron)-P(登録商標)を緩衝層として用いる素子を製造すると共に、実施例3に記載のものと同一の方策で素子性能についてテストした。素子データが表1に示されていると共に、ベイトロン(Baytron)-P(登録商標)製の素子は、実施例3および4からの酸ブレンドより高い電圧およびより低い効率および応力寿命を有していることを明らかに示している。

20

【0161】

【表1】

表1

1,000nitでの素子電圧および効率および5,000nitでの応力寿命

緩衝剤	実施例3	実施例4	比較例A (AI4083)
PH	1.9	1.7	1.7
耐用年数(h)	180~230	170~200	30
効率(cd/A)	11.0	11.0	8
電圧(V)	3.2	3.1	3.5
緩衝剤厚さ(Å)	約700	約700	約700

30

【0162】

(比較例B)

この実施例は、ベイトロン(Baytron)-Pと、ナフィオン(Nafion)(登録商標)ぬらすことができないパーフルオロ-高分子スルホン酸とのブレンド製のフィルムの高接触角を例示する。ベイトロン(Baytron)-P/ナフィオン(Nafion)(登録商標)ブレンドは、1モルPEDT対ナフィオン(Nafion)(登録商標)の0.2酸均等物の比を有する。

40

【0163】

この比較例において、ベイトロン(Baytron)-P(登録商標)AI4083(固体:1.48%、pH約1.7;PEDT/PSSの間のw/w比1:6)を用いて、DE1021(水中の11.08%ナフィオン(Nafion)(登録商標)ポリマー)と、米国デラウェア州ウィルミントン(Wilmington, DE, USA)の本願特

50

許出願人（本明細書において以後「本願特許出願人」とする）製の市販のナフィオン（Nafion）（登録商標）とのブレンドを形成した。

【0164】

ナフィオン（Nafion）（登録商標）の小さい液滴を顕微鏡スライドの上にキャストした。フィルムを約90で真空オープン中に乾燥させた。p-キシレンの小さい液滴をナフィオン（Nafion）（登録商標）の乾燥フィルム上に置いた。液体は、ボール状の小滴を形成すると共に、容易に転がりまわった。これは、ナフィオン（Nafion）（登録商標）は有機溶剤でぬらすことができないことを例示している。

【0165】

PEDTおよびナフィオン（Nafion）（登録商標）のブレンドを形成するために、5.22g DE1021を滴下して、194.77g ベイトロン（Baytron）-P（登録商標）と、磁気攪拌機で攪拌しながら、250mL丸底フラスコ中で混合した。得られた混合物は、固体1.73%を含有していると共に、そのpHは1.8であった。その乾燥（90で40分間焼成した）フィルム導電性は、 $3.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ である。乾燥フィルムをまた、実施例3に記載の方法により、接触角についてテストした。接触角は51度であると測定された。この接触角はきわめて高く、そのフィルム表面は、p-キシレンまたはトルエンなどの有機溶剤でぬらすことが困難であることを示している。これらの溶剤は、発光材料を溶解するために一般的なものである。

10

【0166】

（比較例C）

この実施例は、ベイトロン（Baytron）-Pと、ナフィオン（Nafion）（登録商標）、ぬらすことができないパーフルオロ-高分子スルホン酸とのブレンドの高接触角を例示している。ベイトロン（Baytron）-P/ナフィオン（Nafion）（登録商標）ブレンドは、1モルPEDT対ナフィオン（Nafion）（登録商標）の0.8酸均等物の比を有している。

20

【0167】

この比較例において、ベイトロン（Baytron）-P（登録商標）AI4083（固体：1.48%、pH約1.7；PEDOT/PSSAの間のw/w比1：6）を用いて、DE1021（水中の11.08%ナフィオン（Nafion）（登録商標）ポリマー）と、本願特許出願人、米国デラウェア州ウィルミントン（Wilmington, Delaware, USA）製の市販のナフィオン（Nafion）（登録商標）とのブレンドを形成した。

30

【0168】

19.37g DE1021を滴下して、180.62ベイトロン（Baytron）-P（登録商標）と、磁気攪拌機で攪拌しながら、250mL丸底フラスコ中で混合した。得られた混合物は、固体2.41%を含有していると共に、そのpHは1.8であった。その乾燥（90で40分間焼成した）フィルム導電性は、 $3.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ である。乾燥フィルムをまた、実施例3に記載の方法により、接触角についてテストした。これは53°であると測定された。この接触角はきわめて高く、そのフィルム表面は、p-キシレン、トルエンなどの有機溶剤でぬらすことが困難であることを示している。これらの溶剤は、発光材料を溶解するために一般的なものである。

40

【0169】

（実施例5）

この実施例は、高%E-PSEPVEスルホン酸と、ベイトロン（Baytron）-P（登録商標）AI4083とのブレンドを例示すると共に、および素子性能へのpHの影響を例示する。

【0170】

この実施例において、ベイトロン（Baytron）-P（登録商標）AI4083（固体：1.5%、pH約1.7；PEDT/PSSの間のw/w比1：6）を用いて、実施例2において形成した4.08%（w/w）E/PSEPVEスルホン酸の水溶液との

50



ブレンドを形成した。ベイトロン (Baytron) - P (登録商標) に対する比における E/PSEPVE スルホン酸の割合は、実施例 3 におけるものより高い。

【0171】

36.21 g の E - PSEPVE 酸溶液を滴下して、103.79 g ベイトロン (Baytron) - P (登録商標) と、磁気攪拌機で攪拌しながら、250 mL 丸底フラスコ中で混合した。得られた混合物は、固体 2.17% を含有していると共に、その pH は 1.7 であった。その乾燥 (130 で、空气中に 10 分間焼成した) フィルム導電性は、 $3.4 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  である。乾燥フィルムをまた、実施例 3 に記載の方法により、接触角についてテストした。これは 34 度であると測定された。この接触角はきわめて低く、そのフィルム表面は、p - キシレンおよびトルエンなどの有機溶剤で容易にぬれることを示している。これらの溶剤発光材料を溶解するために一般的なものである。

10

【0172】

70 g の、上で形成したブレンドを 1 M 水性 NaOH 溶液で 4.0 の pH に調節した。フィルムを乾燥 (130 で、空气中に 10 分間焼成した) させると共に、フィルム導電性を  $2.1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  であると測定した。

【0173】

緩衝層としてのブレンドの低 pH および高 pH のものの両方を形成すると共に、実施例 3 に記載のものと同じの方策で素子性能についてテストした。素子データが表 2 に示されており、pH 4.0 材料製の素子はより高い電圧およびより低い効率を有していることを明らかに示している。

20

【0174】

【表 2】

表 2  
1,000nit での素子電圧および効率

緩衝剤		
PH	1.7	4.0
効率 (cd/A)	12.5	6.0
電圧 (V)	3.1	4.5
緩衝剤厚さ (Å)	約 700	約 700

30

【0175】

(実施例 6)

この実施例は、高% VF2/PSEBVE スルホン酸とベイトロン (Baytron) - P (登録商標) AI4083 とのブレンドを例示すると共に、素子性能への pH の影響を例示する。

40

【0176】

この実施例においては、ベイトロン (Baytron) - P (登録商標) AI4083 (固体: 1.5%、pH 約 1.7; PEDOT/PSSA の間の w/w 比 1:6) を用いて、実施例 1 において形成した 4.4% (w/w) VF2/PSEBVE スルホン酸の水溶液とのブレンドを形成した。ベイトロン (Baytron) - P に対する比における VF2/PSEBVE スルホン酸の割合は、実施例 4 におけるものより高い。

【0177】

30.53 g の VF2/PSEBVE 酸溶液を滴下して、109.47 g ベイトロン (Baytron) - P (登録商標) と、磁気攪拌機で攪拌しながら、250 mL 丸底フラ

50

スコで混合した。得られた混合物は、固体 2.13% を含有していると共に、その pH は 1.6 であった。混合物を乾燥 (130 で、空気中に 10 分間焼成した) させると共に、フィルム導電性を  $2.7 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  であると測定した。乾燥フィルムをまた、実施例 3 に記載の方法により、接触角についてテストした。これは 27 度であると測定された。この接触角はきわめて低く、フィルム表面は、p-キシレンおよびトルエンなどの有機溶剤で容易にぬれることを示している。これらの溶剤発光材料を溶解するために一般的なものである。

【0178】

70 g の、上で形成したブレンドを、1 M 水性 NaOH 溶液で 4.0 の pH に調節した。これを乾燥 (130 で、空気中に 10 分間焼成した) させると共に、フィルム導電性は  $5.2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  である。

10

【0179】

緩衝層としてのブレンドの低 pH および高 pH の両方を形成すると共に、実施例 3 に記載のものと同一の方策で素子性能についてテストした。素子データが表 3 に示されており、pH 4.0 材料製の素子はより高い電圧要求およびより低い効率を有していることを明らかに示している。

【0180】

【表 3】

表 3  
1,000 nit の素子電圧および効率

20

緩衝剤		
PH	1.6	4.0
効率 (cd/A)	11.8	5.0
電圧 (V)	3.0	3.5
緩衝剤厚さ (Å)	約 700	約 700

30

【0181】

一般的な記載における上述の行為または例のすべてが必要とされるわけではなく、特定の行為の一部は必要とされない場合があり、および 1 つまたは複数のさらなる行為が、記載のものに追加して実施され得ることに注意すべきである。さらに、行為が列挙された順番は、必ずしもそれらが実施される順番あるいは実施されなければならない順番であるとは限らない。

【0182】

以上の明細書において、特定の実施形態を参照して概念を記載してきた。しかしながら、技術分野における当業者は、上にあるいは以下の特許請求の範囲に規定されている本開示の範囲から逸脱することなく種々の改良および変更をすることができることは理解している。従って、明細書および図は、制限的な意味であるよりも例示的であるとみなされるべきであり、およびすべてのこのような改良は、発明の範囲内に包含されることが意図されている。

40

【0183】

有益性、他の利益、および問題に対する解答が、特定の実施形態に関して上に記載されてきた。しかしながら、いずれかの有益性、利点、または回答を生じさせ得る、またはより明確となり得る有益性、利益、問題に対する回答、およびいずれかの特性は、いずれかのまたはすべての特許請求の範囲の重要な、必須な、または基本的な特性として解釈されるべきではない。

50

## 【0184】

明確さのために、個別の実施形態コンテキスト中に、本明細書に記載した本発明の一定の特色はまた、単一の実施形態中に組み合わせて提供され得ることは認識されるべきである。反対に、簡潔さのために、単一の実施形態のコンテキスト中に記載された本発明の種々の特色はまた、個別にまたはいずれかのサブコンビネーションで提供され得る。範囲で規定された値に対する言及は、その範囲内の各およびすべての値を含む。

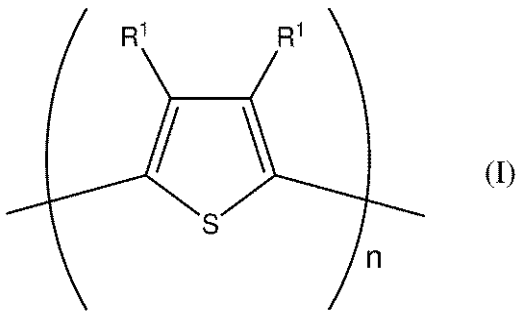
本発明は以下の実施の態様を含むものである。

1. 少なくとも1種の有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーと混合状態にある少なくとも1種のドーブ導電性ポリマーを含むことを特徴とするポリマー組成物。

2. 導電性ポリマーが、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、高分子縮合多環式ヘテロ芳香族、これらのコポリマー、およびこれらの組み合わせから選択されることを特徴とする前記1.に記載の組成物。

3. ポリチオフェンが式I

【化1】



(式中、

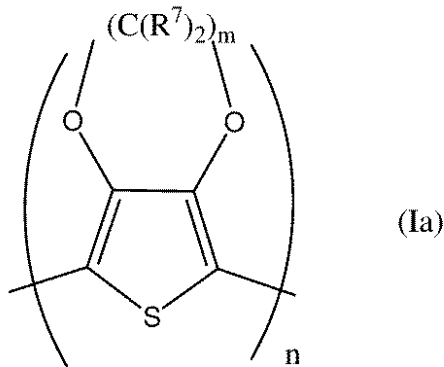
R<sup>1</sup>は、独立に、各存在で同一または異なるよう選択されると共に、水素、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキルチオ、アリーロキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリール、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、アクリル酸、リン酸、ホスホン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、エポキシ、シラン、シロキサン、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、アミドスルホネート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択され；または両方のR<sup>1</sup>基は一緒になって、任意選択的に1つまたは複数の二価の窒素、硫黄または酸素原子を含んでもよい3、4、5、6または7員芳香族または脂環式環を完成させるアルキレンまたはアルケニレン鎖を形成してもよく、および

nは少なくとも約4である)

を有することを特徴とする前記2.に記載の組成物。

4. ポリチオフェンが式I(a)

## 【化2】



10

(式中、

$R^7$  は、各存在で同一または異なると共に、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アルケニル、ヘテロアルケニル、アルコール、アミドスルホネート、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択され、ただし、少なくとも1つの  $R^7$  は水素ではなく、

$m$  は2または3であり、および

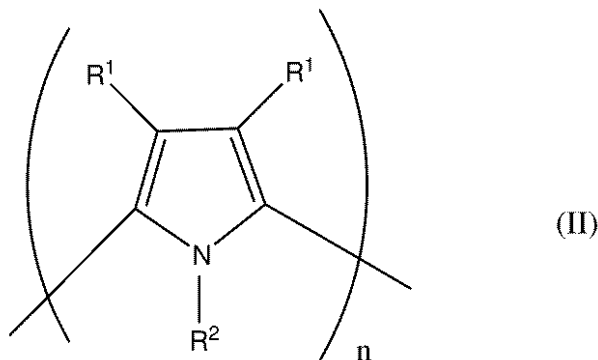
$n$  は少なくとも約4である)

を有することを特徴とする前記2.に記載の組成物。

20

5.ポリピロールが式II

## 【化3】



30

(式II中、

$n$  は少なくとも約4であり；

$R^1$  は、独立に、各存在で同一または異なるよう選択されると共に、水素、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキルチオ、アリーロキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリール、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、アクリル酸、リン酸、ホスホン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、エポキシ、シラン、シロキサン、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、アミドスルホネート、エーテルカルボキシレート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択され；または両方の  $R^1$  基は一緒になって、任意選択的に1つまたは複数の二価の窒素、硫黄または酸素原子を含んでもよい3、4、5、6または7員芳香族または脂環式環を完成させるアルキレンまたはアルケニレン鎖を形成してもよく；および

40

$R^2$  は、独立に、各存在で同一または異なるよう選択されると共に、水素、アルキル、アルケニル、アリール、アルカノイル、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アミノ、エポキシ、シラン、シロキサン、アルコール、ベンジル、カルボキ

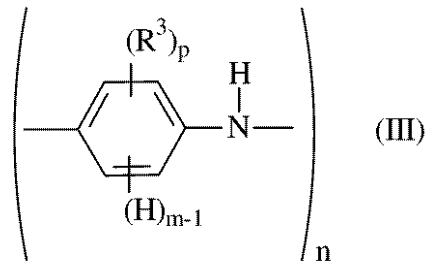
50

シレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択される)

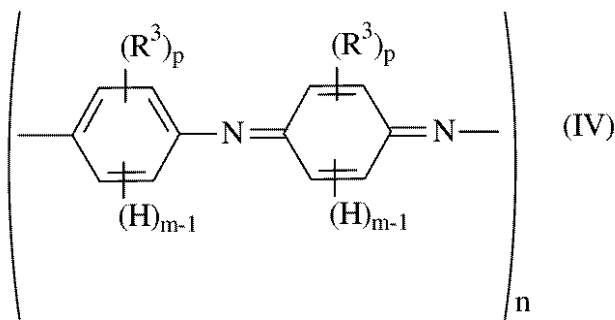
を有することを特徴とする前記 2 . に記載の組成物。

6 . ポリアニリンが、式 III、式 IV、およびこれらの組み合わせ

【化 4】



10



20

(式中、

n は少なくとも約 4 であり；

p は 0 ~ 4 の整数であり；

m は 1 ~ 5 の整数であり、ただし、 $p + m = 5$  であり；および

$R^3$  は、独立に、各存在で同一または異なるよう選択されると共に、アルキル、アルケニル、アルコキシ、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルカノイル、アルキルチオ、アリールオキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリール、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、カルボン酸、ハロゲン、シアノ、または 1 つまたは複数のスルホン酸、カルボン酸、ハロ、ニトロ、シアノまたはエポキシ部分で置換されたアルキルから選択され；またはいずれか 2 つの  $R^3$  基は一緒になって、任意選択的に 1 つまたは複数の二価の窒素、硫黄または酸素原子を含んでもよい 3、4、5、6 または 7 員芳香族または脂環式環を完成させるアルキレンまたはアルケニレン鎖を形成してもよい)

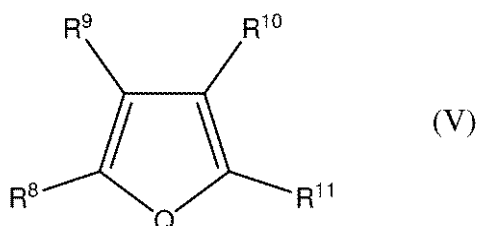
30

から選択される式を有することを特徴とする前記 2 . に記載の組成物。

7 . 高分子縮合多環式ヘテロ芳香族が式 V

40

【化 5】



(式中、

50

QはSまたはNHであり；

R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、およびR<sup>11</sup>は、独立に、各存在で同一または異なるよう選択されると共に、水素、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキルチオ、アリールオキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリール、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、アクリル酸、リン酸、ホスホン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、エポキシ、シラン、シロキサン、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、アミドスルホネート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択され；および

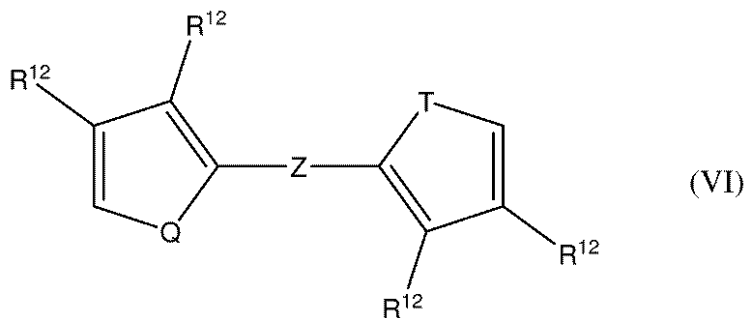
10

R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>、R<sup>9</sup>およびR<sup>10</sup>、ならびにR<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>の少なくとも1つは一緒にあって、任意選択的に1つまたは複数の二価の窒素、硫黄または酸素原子を含んでもよい5または6員芳香族環を完成させるアルケニレン鎖を形成する）

を有するモノマーから誘導されることを特徴とする前記2．に記載の組成物。

8．導電性ポリマーが式VI

【化6】



20

(式中、

QはSまたはNR<sup>6</sup>であり；

Tは、S、NR<sup>6</sup>、O、SiR<sup>6</sup><sub>2</sub>、Se、およびPR<sup>6</sup>から選択され；

Zは、アルケニレン、アリーレン、およびヘテロアリーレンから選択され；

30

R<sup>6</sup>は水素またはアルキルであり；

R<sup>12</sup>は、各存在で同一または異なると共に、水素、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキルチオ、アリールオキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリール、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、アクリル酸、リン酸、ホスホン酸、ハロゲン、ニトロ、ニトリル、シアノ、ヒドロキシル、エポキシ、シラン、シロキサン、アルコール、ベンジル、カルボキシレート、エーテル、エーテルカルボキシレート、アミドスルホネート、エーテルスルホネート、エステルスルホネート、およびウレタンから選択される）

40

を有する前駆体モノマーから誘導されることを特徴とする前記2．に記載の組成物。

9．導電性ポリマーが、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)、非置換ポリピロール、非置換ポリアニリン、ポリ(チエノ(2,3-b)チオフェン)、ポリ(チエノ(3,2-b)チオフェン)、およびポリ(チエノ(3,4-b)チオフェン)から選択されることを特徴とする前記1．に記載の組成物。

10．ドーブ導電性ポリマーが、非フッ素化高分子酸ドーパントを含むことを特徴とする前記1．に記載の組成物。

11．ドーブ導電性ポリマーが、高分子スルホン酸を含むことを特徴とする前記1．に記載の組成物。

12．有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーが、カルボン酸基、スルホン酸

50

基、スルホンイミド基、リン酸基、ホスホン酸基、およびこれらの組み合わせから選択される酸性基を含むことを特徴とする前記 1 . に記載の組成物。

13 . 有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーが、ポリオレフィン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリイミド、ポリアミド、ポリアラミド、ポリアクリルアミド、およびこれらのコポリマーから選択される主鎖を含むことを特徴とする前記 1 . に記載の組成物。

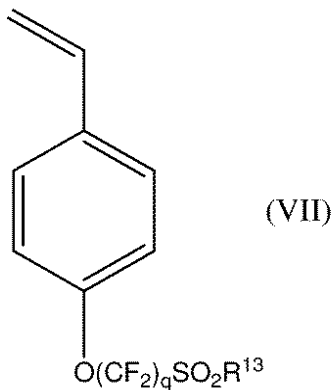
14 . 有機物でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーが、アルキル基、アルコキシ基、アミド基、エーテル基、およびこれらの組み合わせから選択されるフッ素化側鎖を含むことを特徴とする前記 1 . に記載の組成物。

15 . 有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーが、フッ素化エーテルスルホネート基およびフッ素化エーテルスルホンイミド基から選択されるフッ素化オレフィン主鎖および側基を含むことを特徴とする前記 1 . に記載の組成物。

16 . 有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーが、  
1 , 1 - ジフルオロエチレンおよび 2 - ( 2 , 2 - ジフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) アリルオキシ) - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホン酸のコポリマー ;  
エチレンおよび 2 - ( 2 - ( 1 , 2 , 2 - トリフルオロビニルオキシ) - 1 , 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロポキシ) - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホン酸のコポリマー ; およびこれらの組み合わせから選択されることを特徴とする前記 1 . に記載の組成物。

17 . 有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーが、フッ素化および部分スルホン化アリーレンエーテルスルホンを含むことを特徴とする前記 1 . に記載の組成物。

18 . 有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーが式 VII および式 VII I  
【化 7】



(式中、

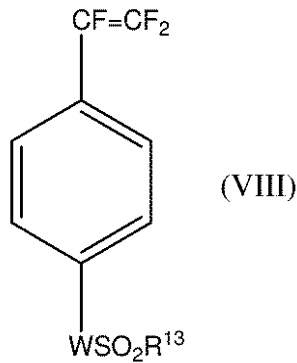
q は 1 ~ 5 の整数であり、

R<sup>13</sup> は OH または NH R<sup>14</sup> であり、および

R<sup>14</sup> は、アルキル、フルオロアルキル、スルホニルアルキル、またはスルホニルフルオロアルキルである) ;

および式 VII I

## 【化 8】



10

(式中、

Wは、 $(CF_2)_q$ 、 $O(CF_2)_q$ 、 $S(CF_2)_q$ 、 $(CF_2)_qO(CF_2)_r$ から選択され、

qおよびrは、独立に1～5の整数であり、

$R^{13}$ はOHまたは $NHR^{14}$ であり、および

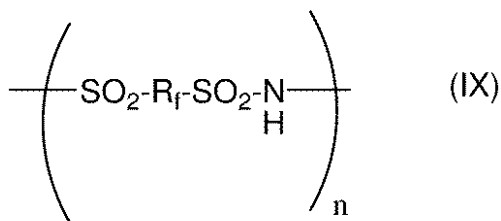
$R^{14}$ は、アルキル、フルオロアルキル、スルホニルアルキル、またはスルホニルフルオロアルキルである)

から選択される式を有する少なくとも1種のモノマーから誘導されることを特徴とする前記1.に記載の組成物。

20

19.有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーが式IX

## 【化 9】



30

(式中、

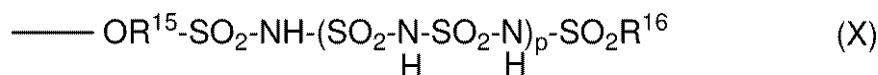
$R_f$ は、フッ素化アルキレン、フッ素化ヘテロアルキレン、フッ素化アリーレン、およびフッ素化ヘテロアリーレンから選択され；および

nは少なくとも20である)

を有することを特徴とする前記1.に記載の組成物。

20.有機物でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーが式X

## 【化 10】



40

(式中、

$R^{15}$ は、フッ素化アルキレン基またはフッ素化ヘテロアルキレン基であり；

$R^{16}$ は、フッ素化アルキルまたはフッ素化アリール基であり；および

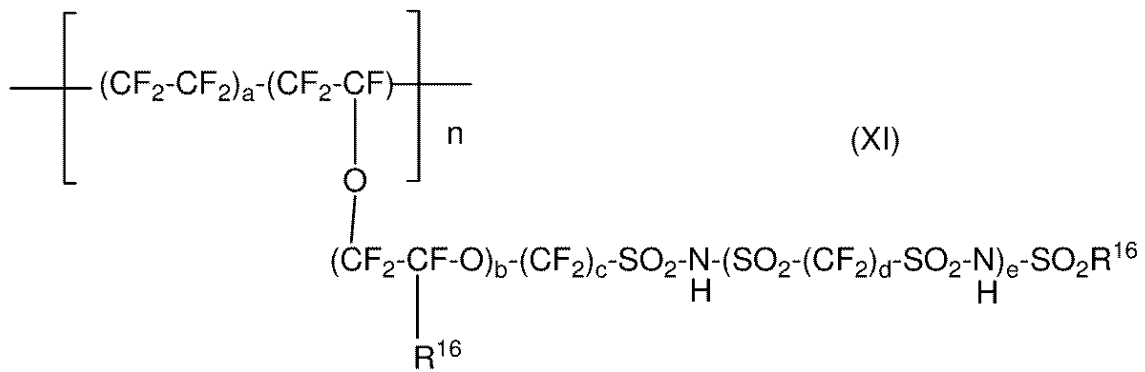
pは、0または1～4の整数である)

を有する側鎖を含むフッ素化ポリマー主鎖を含むことを特徴とする前記1.に記載の組成物。

21.有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーが式XI



【化 1 1】



10

(式中、

R<sup>16</sup>は、フッ素化アルキルまたはフッ素化アリアル基であり；a、b、c、dおよびeは、それぞれ独立に0または1～3の整数であり；およびnは少なくとも4である）を有することを特徴とする前記1.に記載の組成物。22.有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーが、接触角40°以下でフェニルヘキサンによってぬらすことができるフィルムを形成することを特徴とする前記1.に記載の組成物。

20

23.フッ素化酸ポリマーが、接触角35°以下でフェニルヘキサンによってぬらすことができるフィルムを形成することを特徴とする前記9.に記載の組成物。24.少なくとも1種の有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーとブレンドされた少なくとも1種の導電性ポリマーを含むポリマー組成物の水性分散体であって、前記組成物が1.5～4のpHを有することを特徴とする水性分散体。25.pHが2～3であることを特徴とする前記24.に記載の分散体。26.少なくとも1種の有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーとブレンドされた少なくとも1種のドーブ導電性ポリマーを含むポリマー組成物を含む少なくとも1つの緩衝層を含むことを特徴とする電子素子。

30

27.導電性ポリマーが、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、高分子縮合多環式ヘテロ芳香族、これらのコポリマー、およびこれらの組み合わせから選択されることを特徴とする前記26.に記載の素子。28.導電性ポリマーが、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)、非置換ポリピロール、非置換ポリアニリン、ポリ(チエノ(2,3-b)チオフェン)、ポリ(チエノ(3,2-b)チオフェン)、およびポリ(チエノ(3,4-b)チオフェン)から選択されることを特徴とする前記26.に記載の素子。29.有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーが、カルボン酸基、スルホン酸基、スルホンイミド基、リン酸基、ホスホン酸基、およびこれらの組み合わせから選択される酸性基を含むことを特徴とする前記26.に記載の素子。

40

30.有機溶剤でぬらすことができるフッ素化スルホン酸ポリマーが、ポリオレフィン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリイミド、ポリアミド、ポリアラミド、ポリアクリルアミド、およびこれらのコポリマーから選択される主鎖を含むことを特徴とする前記26.に記載の素子。31.有機溶剤でぬらすことができるフッ素化スルホン酸ポリマーが、フッ素化オレフィン主鎖および側鎖フッ素化エーテルスルホネート基を含むことを特徴とする前記26.に記載の素子。32.有機溶剤でぬらすことができるフッ素化スルホン酸ポリマーが、1,1-ジフルオロエチレンおよび2-(2,2-ジフルオロ-2-(トリフルオロメチル)アリルオキシ)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸のコポリマー；

50

エチレンおよび2 - ( 2 - ( 1 , 2 , 2 - トリフルオロビニルオキシ ) - 1 , 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロポキシ ) - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホン酸のコポリマー；およびこれらの組み合わせから選択されることを特徴とする前記26 . に記載の素子。

33 . 有機溶剤でぬらすことができるフッ素化酸ポリマーが、フッ素化および部分スルホン化アリーレンエーテルスルホンを含むことを特徴とする前記26 . に記載の素子。

【図面の簡単な説明】

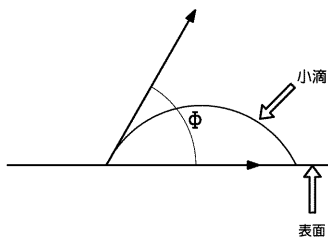
【0185】

【図1】接触角を図示する図である。

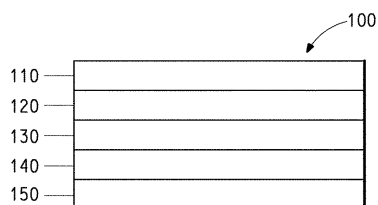
【図2】有機電子素子の概略図である。

10

【図1】



【図2】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
 H 0 1 B 1/12 G  
 H 0 1 B 1/12 Z  
 H 0 5 B 33/14 A  
 H 0 5 B 33/22 D

(72)発明者 チェ - シュン スー  
 アメリカ合衆国 1 9 8 0 8 デラウェア州 ウィルミントン マーメイド ブールバード 4 8  
 0 3

(72)発明者 イアン ストームス ムーディ  
 アメリカ合衆国 9 7 4 0 5 オレゴン州 ユージーン フォックスグレン アベニュー 8 9 7

(72)発明者 キム スンハン  
 アメリカ合衆国 9 3 1 1 7 カリフォルニア州 ゴレータ アロヨ ビスタ ドライブ 1 5

審査官 河野 隆一郎

(56)参考文献 特開昭64 - 065123 (JP, A)  
 特開昭63 - 135453 (JP, A)  
 特開2004 - 197095 (JP, A)  
 特開2005 - 145987 (JP, A)  
 特開2004 - 099678 (JP, A)  
 特表2004 - 534892 (JP, A)  
 特表2004 - 537612 (JP, A)  
 特表2006 - 225658 (JP, A)  
 特表2006 - 515315 (JP, A)  
 特表2002 - 505356 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
 C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8  
 C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4  
 C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )