

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-248163

(P2005-248163A)

(43) 公開日 平成17年9月15日(2005.9.15)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08L 101/12	C08L 101/12	3K007
C08L 65/00	C08L 65/00	4J002
C08L 79/00	C08L 79/00	A 5G301
H01B 1/20	H01B 1/20	Z 5G307
H01B 5/14	H01B 5/14	Z
審査請求 有 請求項の数 30 O L 外国語出願 (全 24 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2005-5354 (P2005-5354)	(71) 出願人	591035368
(22) 出願日	平成17年1月12日 (2005.1.12)		エア プロダクツ アンド ケミカルズ
(31) 優先権主張番号	10/755633		インコーポレイテッド
(32) 優先日	平成16年1月12日 (2004.1.12)		AIR PRODUCTS AND CH
(33) 優先権主張国	米国 (US)		EMICALS INCORPORATE
			D
			アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア アレ
			ンタウン ハミルトン ブールヴァード
			7201
		(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 第1導電性共役ポリマーと第2導電性共役ポリマーとを含む水性ブレンド及びフィルム

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】水性媒質でもってキャストすることができる水性ブレンド、該水性ブレンドから形成されるフィルム、およびエレクトロルミネッセンスデバイスの正孔注入/輸送層フィルムの提供。

【解決手段】

水と、 10^{-7} S/cm よりも大きい導電率を有する第1共役ポリマーと、 10^{-7} S/cm よりも大きい導電率を有する第2共役ポリマーとを含む水性ブレンドであって、該第1共役ポリマー及び該第2共役ポリマーの導電率は該水性ブレンドを調製する前に4点プローブ法を用いて測定される、水性ブレンド。 10^{-7} S/cm よりも大きい導電率を有する第1共役ポリマーと、 10^{-7} S/cm よりも大きい導電率を有する第2共役ポリマーとを含むフィルムであって、(a)上記水性ブレンドを物品上に被着させ、そして(b)該水を含む溶液を除去して該物品上にフィルムを形成することにより形成されるフィルム。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水と、 10^{-7} S / cm よりも大きい導電率を有する第 1 共役ポリマーと、 10^{-7} S / cm よりも大きい導電率を有する第 2 共役ポリマーとを含む水性ブレンドであって、該第 1 共役ポリマー及び該第 2 共役ポリマーの導電率は該水性ブレンドを調製する前に 4 点プローブ法を用いて測定される水性ブレンド。

【請求項 2】

該第 1 共役ポリマー及び該第 2 共役ポリマーが、ポリ(アセチレン)、ポリ(チオフェン)、ポリ(アニリン)、ポリ(ピロール)、ポリ(フェニレン)、ポリ(フェニレンビニレン)、ポリ(チエニルビニレン)、ポリ(フェニレンスルフィド)、ポリ(アニリン)スルホネート、ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)及びポリ(チエノ[3, 4-b]チオフェン)からなる群から選択される主鎖を有するポリマーから独立に選択される、請求項 1 に記載の水性ブレンド。

10

【請求項 3】

該第 1 共役ポリマー及び該第 2 共役ポリマーのうちの少なくとも一方が p 型ドーパントをドーブされている、請求項 1 に記載の水性ブレンド。

【請求項 4】

該 p 型ドーパントが、ハロゲン、鉱酸、有機酸、ポリ(スルホン酸)、ポリイミドのアミド酸前駆体、ポリ(カルボン酸)及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 3 に記載の水性ブレンド。

20

【請求項 5】

該第 1 共役ポリマー又は該第 2 共役ポリマーのうちの少なくとも一方が n 型ドーパントをドーブされている、請求項 1 に記載の水性ブレンド。

【請求項 6】

該第 1 共役ポリマーがポリ(アニリン)スルホネートであり、該第 2 共役ポリマーがポリ(スチレンスルホン酸)をドーブされたポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)である、請求項 1 に記載の水性ブレンド。

【請求項 7】

該第 1 共役ポリマーがポリ(アニリン)スルホネートであり、該第 2 共役ポリマーが有機酸をドーブされたポリ(ピロール)である、請求項 1 に記載の水性ブレンド。

30

【請求項 8】

該第 1 共役ポリマーがポリ(スチレンスルホン酸)をドーブされたポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)であり、該第 2 共役ポリマーが有機酸をドーブされたポリ(ピロール)である、請求項 1 に記載の水性ブレンド。

【請求項 9】

該第 1 共役ポリマーがポリ(アニリン)スルホネートであり、該第 2 共役ポリマーがポリ(スチレンスルホン酸)をドーブされたポリ(チエノ[3, 4-b]チオフェン)である、請求項 1 に記載の水性ブレンド。

【請求項 10】

該第 1 共役ポリマーがポリ(スチレンスルホン酸)をドーブされたポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)であり、該第 2 共役ポリマーがポリ(スチレンスルホン酸)をドーブされたポリ(チエノ[3, 4-b]チオフェン)である、請求項 1 に記載の水性ブレンド。

40

【請求項 11】

総ドーブ済共役ポリマー固形物を基準として 5 wt % ~ 95 wt % の該第 1 共役ポリマーを含む、請求項 1 に記載の水性ブレンド。

【請求項 12】

界面活性剤、有機溶剤、ポリ(ヒドロキシアルコール)、水混和性ポリマー、p 型ドーパント、及びそれらの混合物からなる群から選択された添加剤を更に含む、請求項 1 に記載の水性ブレンド。

50

【請求項 13】

全固形物を基準として 2 wt % ~ 約 90 wt % の添加剤を含有する、請求項 12 に記載の水性ブレンド。

【請求項 14】

該添加剤が、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ(酸化エチレン)、ポリ(アクリル酸)及びそれらの混合物からなる群から選択された水混和性ポリマーである、請求項 13 に記載の水性ブレンド。

【請求項 15】

(a) 水と、 10^{-7} S/cm よりも大きい導電率を有する第 1 共役ポリマーと、 10^{-7} S/cm よりも大きい導電率を有する第 2 共役ポリマーとを含む水性ブレンドを物品上に被着させ、そして (b) 該水を除くして物品上にフィルムを形成することにより形成された、 10^{-7} S/cm よりも大きい導電率を有する第 1 共役ポリマーと 10^{-7} S/cm よりも大きい導電率を有する第 2 共役ポリマーとを含むフィルムであって、該第 1 共役ポリマーと該第 2 共役ポリマーの導電率は該水性ブレンドを調製する前に 4 点プローブ法を用いて測定されるものであるフィルム。

【請求項 16】

該第 1 共役ポリマー及び該第 2 共役ポリマーが、ポリ(アセチレン)、ポリ(チオフェン)、ポリ(アニリン)、ポリ(ピロール)、ポリ(フェニレン)、ポリ(フェニレンビニレン)、ポリ(チエニルビニレン)、ポリ(フェニレンスルフィド)、ポリ(アニリン)スルホネート、ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)、ポリ(チエノ[3, 4-b]チオフェン)及びそれらの混合物からなる群から選択される主鎖を有するポリマーから独立に選択される、請求項 15 に記載のフィルム。

【請求項 17】

10^{-7} S/cm よりも大きい導電率を有する該第 1 共役ポリマー又は該第 2 共役ポリマーのうちの少なくとも一方が p 型ドーパントをドーピングされている、請求項 15 に記載のフィルム。

【請求項 18】

該 p 型ドーパントが、ハロゲン、鉱酸、有機酸、ポリ(スルホン酸)、ポリイミドのアミド酸前駆体、ポリ(カルボン酸)及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 15 に記載のフィルム。

【請求項 19】

該第 1 共役ポリマー又は該第 2 共役ポリマーのうちの少なくとも一方が n 型ドーパントをドーピングされている、請求項 15 に記載のフィルム。

【請求項 20】

該第 1 共役ポリマーがポリ(アニリン)スルホネートであり、該第 2 共役ポリマーがポリ(スチレンスルホン酸)をドーピングされたポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)である、請求項 15 に記載のフィルム。

【請求項 21】

該第 1 共役ポリマーがポリ(アニリン)スルホネートであり、該第 2 共役ポリマーが有機酸をドーピングされたポリ(ピロール)である、請求項 15 に記載のフィルム。

【請求項 22】

10^{-7} S/cm の導電率を有する該第 1 共役ポリマーがポリ(スチレンスルホン酸)をドーピングされたポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)であり、 10^{-7} S/cm の導電率を有する該第 2 共役ポリマーが有機酸をドーピングされたポリ(ピロール)である、請求項 15 に記載のフィルム。

【請求項 23】

10^{-7} S/cm の導電率を有する該第 1 共役ポリマーがポリ(アニリン)スルホネートであり、 10^{-7} S/cm の導電率を有する該第 2 共役ポリマーがポリ(スチレンスルホン酸)をドーピングされたポリ(チエノ[3, 4-b]チオフェン)である、請求項 15 に記載のフィルム。

10

20

30

40

50

【請求項 24】

10^{-7} S/cm の導電率を有する該第 1 共役ポリマーがポリ(スチレンスルホン酸)をドーブされたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)であり、 10^{-7} S/cm の導電率を有する該第 2 共役ポリマーがポリ(スチレンスルホン酸)をドーブされたポリ(チエノ[3,4-b]チオフェン)である、請求項 15 に記載のフィルム。

【請求項 25】

総ドーブ済共役ポリマー固形物を基準として 5 wt% ~ 95 wt% の、 10^{-7} S/cm の導電率を有する該第 1 共役ポリマーを含む、請求項 15 に記載のフィルム。

【請求項 26】

界面活性剤、有機溶剤、ポリ(ヒドロキシアアルコール)、水混和性ポリマー、p 型ドーパント、及びそれらの混合物からなる群から選択された添加剤を更に含む、請求項 15 に記載のフィルム。

【請求項 27】

全固形物を基準として 2 wt% ~ 約 90 wt% の添加剤を含有する、請求項 26 に記載のフィルム。

【請求項 28】

該添加剤が、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ(酸化エチレン)、及びポリ(アクリル酸)からなる群から選択された水混和性ポリマーである、請求項 27 に記載のフィルム。

【請求項 29】

該物品がエレクトロルミネッセントデバイスであり、該フィルムが該エレクトロルミネッセントデバイスの正孔注入/輸送層である、請求項 15 に記載のフィルム。

【請求項 30】

該物品が光起電力デバイスであり、該フィルムが該光起電力デバイスの正孔注入/輸送層である、請求項 15 に記載のフィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも 2 種の導電性共役ポリマーを含む水性ブレンド、及びこのような水性ブレンドから形成されたフィルムに関する。これらのブレンド及びフィルムは、光起電力デバイス及びエレクトロルミネッセントデバイスの正孔注入/輸送層の製造を含むがそれには限定されない、多様な用途に申し分なく適している。

【0002】

共役ポリマーは、Shirakawa et al., F. Chem. Soc., Chem. Commun. p578 (1977)、Chiang et al., Phys. Rev. Lett., 39, 1098 (1977)、及び Chiang et al., J. Am. Chem. Soc., 100, 1013 (1978) によって、導電性を示すことが最初に観察された。これらの研究者は、ポリ(アセチレン)が、酸化剤又は還元剤でドーブされると導電性ポリマーをもたらすことを観察した。酸化された共役ポリマーは電子不足(正に帯電)となり、ひいてはアニオンで中和される(還元剤ドーピングでは逆の状況)。ポリ(アセチレン)中に存在する共役が多く他の共役ポリマーとの類似性を有することが認識されると、大規模な研究の試みが開始された。

【0003】

ドーブされると導電性を示すその他の共役ポリマーには、ポリ(チオフェン)、ポリ(アニリン)、ポリ(ピロール)、ポリ(フェニレン)、ポリ(フェニレンビニレン)(PPV)、ポリ(チエニルビニレン)及びポリ(フェニレンスルフィド)が含まれる。ドーブされていない共役ポリマーの導電率は一般に、 $10^{-7} \sim 10^{-10} \text{ S/cm}$ の範囲である(すなわち半導体範囲内にあり、しかも絶縁範囲に接近している)。

【0004】

初期の研究は、最大 10^3 S/cm の導電率をもたらすヨウ素ドーブ型ポリ(アセチレ

10

20

30

40

50

ン)に関連していた(Shirakawa et al., Chiang et al. (1977)、及びChiang et al. (1978)参照)。後の研究において、Naarmann and Theophilou, Synth. Met., 22, 1 (1987)及びTsukamoto, Adv. Phys., 41, 509 (1992)によって、それぞれ改善された 10^4 S/cm 及び 10^5 S/cm の導電率が報告された。導電率 $40,000 \text{ S/cm}$ の ClO_4 ドーブ型ポリ(アセチレン)が、Park et al., Synthetic Metals, 96, 81 (1998)によって報告された。

【0005】

ポリ(アセチレン)の加工性及び熱/酸化安定性が制限されることにより、他の共役ポリマーに関する研究が行われるようになった。Menon et al., Handbook of Conducting Polymers, 第2版, T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer and J.R. Reynolds編, Marcel Dekker, New York, 1998には、最新技術が要約され、そして導電率 10^3 S/cm の PF_6 ドーブ型配向ポリ(ピロール)、導電率 $300 \sim 400 \text{ S/cm}$ のドーブ型ポリ(アニリン)、及び導電率が 10^3 S/cm に近いレジオレギュラーなポリ(アルキルチオフェン)を示す参考文献が特記された。

【0006】

ポリ(アセチレン)は、有効な導電性を得るためにp型にドーブ(酸、電子受容体)することもn型にドーブ(塩基)することもできるので、大部分の導電性ポリマーの中で独特のポリマーである。K. Vakiparta et al., Phys. Rev. B, 47, 9977 (1993)によって、カリウムをドーブしたポリ(アセチレン)の導電性は大気圧では 4000 S/cm 、そして 10 kbar の圧力では 8000 S/cm と報告されている。

【0007】

Ahliskoget al., J. of Phys.: Condensed Matter, 9, 4145 (1997)は、下記のように種々のドーブ型共役ポリマーの導電率値を報告した。

【0008】

【表1】

ポリマー	ドーバント	導電率 (S/cm)
ポリ(アセチレン)	I_2	$>5 \times 10^4$
ポリ(アセチレン)	FeCl_3	$>2 \times 10^4$
ポリ(フェニレンビニレン)	AsF_5	$300 \sim 2400$
ポリ(フェニレンビニレン)	H_2SO_4	$4000 \sim 10,000$
ポリ(ピロール)	特定せず	$300 \sim 400$
ポリ(アニリン)	特定せず	$250 \sim 350$

【0009】

種々の共役ポリマーにドーブするために種々様々なドーバントが使用されている。主としてp型ドーバント(酸、電子受容体)が研究されている。酸ドーバントには、鉱酸、例えば HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 などが含まれ、また、ショウノウスルホン酸、ラウリルスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、メタンスルホン酸、種々の有機芳香族スルホン酸色素を含めた有機スルホン酸、及び重要性はそれほどでないが、カルボン酸が含まれる。その他のp型ドーバントには、 PF_6 、 AsF_5 、 FeCl_3 、 SO_3 、 BF_3 、 MoCl_5 及

10

20

30

40

50

び ZnNO_3 が含まれる。高分子ドーパントには、ポリ(スルホン酸)、例えばポリ(スチレンスルホン酸)などや、ポリイミドのアミド酸前駆体や、ポリ(カルボン酸)、例えばポリ(アクリル酸)が含まれる。より弱い酸(例えばカルボン酸など)がもたらす導電性向上は一般に限られたものであり、研究されるのはまれである。場合によっては、ポリマーはスルホン化ポリ(アニリン)(SPANI)のように、自己ドーブされる。

【0010】

ドーブ型共役ポリマーの導電率を改善するために、添加剤が使用されている。m-クレゾールを添加することにより、ポリ(アニリン)に関して二次的なドーピングが観察されて、ポリ(アニリン)の導電率と結晶化度が上昇した(Y. Cao et al., Synth. Met., 48, 91 (1992) 参照)。MacDiarmid と Epstein は、m-クレゾールがショウノウスルホン酸ドーブ型ポリ(アニリン)に対する二次ドーパントであることに言及した(Synth. Met., 65, 103 (1994))。研究が示すところによれば、ショウノウスルホン酸はポリ(アニリン)に対する唯一の有望なドーパントであり、m-クレゾールの添加によってより高い導電性を得ることができることが示された。PPVのための水溶性前駆体と、その他の水溶性ポリマー、例えばポリ(酸化エチレン)(PEO)、ポリ(ビニルメチルエーテル)(PVME)、メチルセルロース(MC)、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)及びポリ(ビニルピロリドン)(PVP)などとのブレンドが、PPV(該水溶性前駆体がPPVへ転化し且つ AsF_5 をドーブ後の)と比較された。50/50ブレンドが、PEO、PVME及びHPCとPPVとのブレンドに関して、対照のPPVを上回る増大した導電性を示した。PEOが、対照の 26 S/cm を上回る 166 S/cm という最良の結果をもたらした(J. B. Schlenoff et al., J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 26, 2247 (1988))。

【0011】

混合型ドーパントを含む組成物が、S. H. KimらによってJ. Appl. Polym. Sci., 83, 2245 (2002) に記載されている。ポリ(アニリン)でコーティングされたNOMEX導電性ファイバー(デラウェア州Wilmingtonのデュボン社)が、HCl、ショウノウスルホン酸、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、及びHClとそれらの有機スルホン酸との種々のブレンドを用いて評価された。研究者の観察によれば、混合型ドーパントで処理された共役ポリマーは一般に、単一のドーパントでドーブされた共役ポリマーよりも高い導電率を示した。

【0012】

ドーブ型共役ポリマーと絶縁ポリマーとのブレンドは文献に開示されている。Heegerとその共同研究者らは、優れた効率を有する導電性ポリマーブレンドを記載している(Y. Cao et al., Appl. Phys. Lett., 60 (22), 2711 (1992) 及び C. Y. Yang et al., Synth. Met., 53, 293 (1993) 参照)。ポリ(アニリン)のためのドーパントとして、アニオン性界面活性剤が採用された。双方の溶剤からキャストされた、界面活性剤ドーブ型ポリ(アニリン)と絶縁性ポリマーとの混合物は、1 wt % ほどの低いポリ(アニリン)の組成において閾値導電率を示した。この網状構造は、一般に予期されるであろう粒子分散構造とは対照的に、ドーブ型ポリ(アニリン)のための相互連結形態を示した。ポリ(カーボネート)、ポリ(スルホン)及びポリ(エチレン)を含めたその他のポリマーは、界面活性剤ドーブ型ポリ(アニリン)の低い添加レベルで、この挙動を示した。導電性ポリマーを含むラテックスブレンドは、ドーブ型共役ポリマーの低い添加レベルで導電性を示すことが示された。

【0013】

Segalらは、ドデシルベンゼンスルホン酸(DBSA)をドーブしたポリ(アニリン)(PANI)は、0.5 wt % ほどの少量で導電性について透過閾値を示すことを開

示した (J . A p p l . P o l y m . S c i . , 7 9 , 7 6 0 (2 0 0 1))
。

【 0 0 1 4 】

ドーブ型共役ポリマーとその他の導電性ポリマーとのブレンドに対する導電率の測定は、以前には研究されていない。いくつかの報告は、「ポリピロール/ポリアニリンブレンド」の導電性を論じている (S . S a k k o p o u l o s e t a l . , J . M a t e r i a l s S c i e n c e , 3 7 , 2 8 6 5 (2 0 0 2) 及び G . S . A k u n d y e t a l . , J . A p p l . P o l y m . S c i . 8 3 3 , 1 9 7 0 (2 0 0 2) 参照)。しかし、ピロールモノマー及びアニリンモノマーが重合前に混合され、ひいては結果として得られた「ブレンド」はおそらくはコポリマーであったことは、これらの「ブレンド」の調製手順から明らかである。組成に対する未老化試料の導電性は、 FeCl_3 重合試料 (FeCl_3 がドーパントとして使用された) の場合に散発的な挙動を示した。

10

【 0 0 1 5 】

De Paoli らによる導電性ポリマーブレンドの報告は、ドーブ型導電性ポリマーのいかなるブレンドにも言及していなかった (M a c r o m o l . S y m p . 1 8 9 , 8 3 (2 0 0 2)) 。

【 0 0 1 6 】

S . K . M . J o n s s o n e t a l . , S y n t h . M e t . , 1 0 3 6 1 , 1 (2 0 0 3) には、ポリ (スチレンスルホン酸) をドーブされたポリ (3 , 4 - エチレンジオキシチオフエン) (P E D O T - P S S A) の導電性に対する溶剤及び熱処理の効果が示されている。これらの研究者が見いだしたところによれば、特定の溶剤及び多価アルコール (例えばソルビトール) は、対照 P E D O T - P S S A を最大 6 0 0 倍以上回る導電率の増大をもたらすことができる。

20

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 7 】

前述の開発にもかかわらず、水性媒質でもってキャストすることができるブレンドと、導電性及び加工性を改善するこのようなブレンドから形成されたフィルムが、該技術分野において必要とされている。

30

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 8 】

発明者らは、ドーブされるかされないに関わらず、少なくとも 2 種の導電性共役ポリマーの水分散ブレンドからキャストされたフィルムが、それぞれの共役ポリマーの組み合わせの導電率よりも実質的に高い導電率を示すことを発見した。水性ブレンドと呼ばれるこれらのブレンドは、それぞれの共役ポリマーの組み合わせの導電率と比較して、導電率の 1 桁以上の増大を示す。導電率のこの増大は、高温におけるフィルムの熱処理後にも観察される。

【 0 0 1 9 】

従って本発明は、水と、 10^{-7} S / cm よりも大きい導電率を有する第 1 共役ポリマーと、 10^{-7} S / cm よりも大きい導電率を有する第 2 共役ポリマーとを含む水性ブレンドであって、該第 1 共役ポリマー及び該第 2 共役ポリマーの該導電率は該水性ブレンドを調製する前に 4 点プローブを用いて測定される、水性ブレンドを提供する。

40

【 0 0 2 0 】

もう一つの態様は、第 1 共役ポリマー及び第 2 共役ポリマーが、ポリ (アセチレン) 、ポリ (チオフエン) 、ポリ (アニリン) 、ポリ (ピロール) 、ポリ (フェニレン) 、ポリ (フェニレンビニレン) 、ポリ (チエニルビニレン) 、ポリ (フェニレンスルフィド) 、ポリ (アニリン) スルホネート、ポリ (3 , 4 - エチレンジオキシチオフエン) 及びポリ (チエノ [3 , 4 - b] チオフエン) からなる群から選択される主鎖を有するポリマーから独立に選択される水性ブレンドである。

50

【0021】

もう一つの態様は、第1共役ポリマー及び第2共役ポリマーのうちの少なくとも一方がp型ドーパントをドーブされる前述の水性ブレンドである。好適なp型ドーパントには、ハロゲン、鉱酸、有機酸、ポリ(スルホン酸)、ポリイミドのアミド酸前駆体、ポリ(カルボン酸)及びこれらの混合物からなる群が含まれるが、p型ドーパントはこれらに限定されない。あるいは、第1共役ポリマー及び第2共役ポリマーのうちの少なくとも一方はn型ドーパントをドーブされる。

【0022】

もう一つの態様は、第1共役ポリマーがポリ(アニリン)スルホネートであり、第2共役ポリマーがポリ(スチレンスルホン酸)をドーブされたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)である水性ブレンドである。

10

【0023】

もう一つの態様は、第1共役ポリマーがポリ(アニリン)スルホネートであり、第2共役ポリマーが有機酸をドーブされたポリ(ピロール)である水性ブレンドである。

【0024】

もう一つの態様は、第1共役ポリマーがポリ(スチレンスルホン酸)をドーブされたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)であり、第2共役ポリマーが有機酸をドーブされたポリ(ピロール)である水性ブレンドである。

【0025】

もう一つの態様は、第1共役ポリマーがポリ(アニリン)スルホネートであり、第2共役ポリマーがポリ(スチレンスルホン酸)をドーブされたポリ(チエノ[3,4-b]チオフェン)である水性ブレンドである。

20

【0026】

もう一つの態様は、第1共役ポリマーがポリ(スチレンスルホン酸)をドーブされたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)であり、第2共役ポリマーがポリ(スチレンスルホン酸)をドーブされたポリ(チエノ[3,4-b]チオフェン)である水性ブレンドである。

【0027】

本発明の水性ブレンドは、広範囲の重量割合の第1共役ポリマーと第2共役ポリマーとを混合することにより作ることができる。例えば、本発明の水性ブレンドは、総ドーブ済共役ポリマー固形物を基準として5wt%~95wt%の第1共役ポリマーを含むことができる。

30

【0028】

本発明の水性ブレンドは随意的に、界面活性剤、有機溶剤、ポリ(ヒドロキシアルコール)、水混和性ポリマー、p型ドーパント、及びこれらの混合物からなる群から選択される添加剤を含んでもよい。本発明の水性ブレンドには広範囲の添加剤を添加することができ、そして典型的には、総固形物を基準として2wt%~約90wt%の添加剤を含有する。好適な水混和性ポリマーには、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ(酸化エチレン)、ポリ(アクリル酸)及びこれらの混合物が含まれるが、水混和性ポリマーはこれらに限定されない。

40

【0029】

本発明はまた、(a)水と、 10^{-7} S/cmよりも大きい導電率を有する第1共役ポリマーと、 10^{-7} S/cmよりも大きい導電率を有する第2共役ポリマーとを含む水性ブレンドを物品上に被着させ、そして(b)該水を含む溶液を除去して物品上にフィルムを形成することにより形成された、 10^{-7} S/cmよりも大きい導電率を有する第1共役ポリマーと 10^{-7} S/cmよりも大きい導電率を有する第2共役ポリマーとを含むフィルムであって、該第1共役ポリマーと該第2共役ポリマーの導電率は該水性ブレンドを調製する前に4点プローブ法を用いて測定されるものであるフィルムを提供する。

【0030】

一つの態様において、本発明のフィルムは、ポリ(アセチレン)、ポリ(チオフェン)

50

、ポリ(アニリン)、ポリ(ピロール)、ポリ(フェニレン)、ポリ(フェニレンビニレン)、ポリ(チエニルビニレン)、ポリ(フェニレンスルフィド)、ポリ(アニリン)スルホネート、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)、ポリ(チエノ[3,4-b]チオフエン)及びこれらの混合物からなる群から選択された主鎖を有するポリマーから独立して選択される第1共役ポリマー及び第2共役ポリマーを含む。

【0031】

もう一つの態様は、 10^{-7} S/cm よりも大きい導電率を有する第1共役ポリマー又は第2共役ポリマーのうちの少なくとも一方がp型ドーパントをドーブされているフィルムである。

【0032】

もう一つの態様は、p型ドーパントが、ハロゲン、鉱酸、有機酸、ポリ(スルホン酸)、ポリイミドのアミド酸前駆体、ポリ(カルボン酸)及びこれらの混合物からなる群から選択されるフィルムである。あるいはまた、本発明のフィルムの第1共役ポリマー又は第2共役ポリマーのうちの少なくとも一方に、該技術分野でよく知られた1種以上の慣用のn型ドーパントをドーブしてもよい。

【0033】

もう一つの態様は、第1共役ポリマーがポリ(アニリン)スルホネートであり、第2共役ポリマーがポリ(スチレンスルホン酸)をドーブされたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)であるフィルムである。

【0034】

もう一つの態様は、第1共役ポリマーがポリ(アニリン)スルホネートであり、第2共役ポリマーが有機酸をドーブされたポリ(ピロール)であるフィルムである。

【0035】

もう一つの態様は、第1共役ポリマーがポリ(スチレンスルホン酸)をドーブされたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)であり、第2共役ポリマーが有機酸をドーブされたポリ(ピロール)であるフィルムである。

【0036】

もう一つの態様は、第1共役ポリマーがポリ(アニリン)スルホネートであり、第2共役ポリマーがポリ(スチレンスルホン酸)をドーブされたポリ(チエノ[3,4-b]チオフエン)であるフィルムである。

【0037】

もう一つの態様は、第1共役ポリマーがポリ(スチレンスルホン酸)をドーブされたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)であり、第2共役ポリマーがポリ(スチレンスルホン酸)をドーブされたポリ(チエノ[3,4-b]チオフエン)であるフィルムである。

【0038】

本発明のフィルムは、広範囲の重量割合の第1共役ポリマーと第2共役ポリマーとを有する水性ブレンドを使用することにより作ることができる。例えば、総ドーブ済共役ポリマー固形物を基準として5wt%~95wt%の第1共役ポリマーを含む水性ブレンドを使用することにより、フィルムを容易に形成することができる。

【0039】

フィルムは、界面活性剤、有機溶剤、ポリ(ヒドロキシアルコール)、水混和性ポリマー、p型ドーパント、及びこれらの混合物からなる群から選択される添加剤を随意に含むブレンドから形成することができる。本発明の水性ブレンドには広範囲の添加剤を添加することができ、そして典型的には、総固形物を基準として、2wt%~約90wt%の添加剤を含有する。好適な水混和性ポリマーには、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ(酸化エチレン)、ポリ(アクリル酸)及びこれらの混合物が含まれるが、水混和性ポリマーはこれらに限定されない。

【0040】

一例として、本発明のフィルムは、エレクトロルミネッセントデバイスの製造に際して

10

20

30

40

50

に使用するのに適しており、この場合フィルムは、エレクトロルミネッセントデバイスの正孔注入／輸送層を提供する。更に、本発明のフィルムは、光起電力デバイスの製造に際して使用するのに適しており、この場合フィルムは、光起電力デバイスの正孔注入／輸送層を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0041】

一例として添付の図面を参照して本発明を説明する。

【0042】

本発明は、少なくとも2種の導電性共役ポリマーの新規のブレンドを提供し、これらのブレンドは、非水性媒質ではなく水中に存在する。発明者らが発見したところによれば、 10^{-7} S/cm よりも大きい導電性を有する少なくとも2種の水性導電性共役ポリマーをブレンドすることにより、ブレンドされていないそれらの導電性共役ポリマーの重量で平均した値を上回る向上した導電率を有する相乗作用のブレンドを得ることができる。こうして、本発明は、少なくとも2種の導電性ポリマーの水性ブレンドを含む組成物を提供し、これらの少なくとも2種の導電性ポリマーのそれぞれは、フィルムとしてキャストされると、 10^{-7} S/cm よりも大きい導電率を有する。特定の態様においては、導電性共役ポリマーのうちの少なくとも1種は共役ポリマーのドーピングされた誘導体である。

10

【0043】

組み合わせた2種以上の物質が、それぞれの物質（成分）の既知のパラメーターの重量で平均した値と比較して、そのようなパラメータの予期せぬほど著しい増大を示す場合には、結果として生じる現象を相乗作用と呼ぶことができる。2成分のブレンドから得られる特性（すなわち導電性）の予想値は、重量で平均した値であろう。それぞれが特性 $P(a)$ 及び $P(b)$ を有し、重量分率が $w(a)$ 及び $w(b)$ である成分「a」及び成分「b」を含むブレンドにおいて、これらの成分の特性 $P(\quad)$ の重量で平均した値は下記のように表すことができる。

20

$$P(\quad) = w(a)P(a) + w(b)P(b)$$

ブレンドの特性についての実験値が成分の特性の重量で平均した値よりも高い場合、その性質は相乗作用的と見なされる。

【0044】

この出願で使用される「相乗作用」という用語は、ドーピングされているにせよドーピングされていないにせよ、少なくとも2種の成分、すなわち導電性共役ポリマーを組み合わせる水性ブレンドを形成する際に遭遇する導電性の増大であって、水性ブレンドからキャストされたフィルムの導電率が成分（すなわちそれぞれの導電性共役ポリマー）の重量で平均した値を有意に（1桁ほど）上回るものを表す。

30

【0045】

共役ポリマーは一般に、約 10^{-7} ～ 約 10^{-10} S/cm の半導体範囲の導電率を示す。ドーピングにより、導電率は 10^{-3} ～ 約 10^3 S/cm まで劇的に増大することができる。

【0046】

ドーパント

40

ここで使用する「ドーパント」という用語は、特定の特性、例えば導電性などの増大により証明されるような、ポリマーの電子的、光学的、磁氣的及び／又は構造的な特性を変化させることができる物質を意味する。特定の事例においては、これらの増大は、本発明の導電性共役ポリマーの導電率と同じように、数桁に及ぶことができる。

【0047】

本発明において有用なドーパントの限定しない例には、鉱酸、例えば HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 などや、有機酸が含まれる。有機酸の限定しない例には、有機スルホン酸、例えばショウノウスルホン酸、ラウリルスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、メタンスルホン酸、種々の有機芳香族スルホン酸色素などや、重要性はそれほどでないがカルボン酸

50

が含まれる。その他の p 型ドーパントには、 PF_6 、 AsF_5 、 FeCl_3 、 SO_3 、 BF_3 、 MoCl_5 及び ZnNO_3 が含まれる。高分子ドーパントには、ポリ(スチレンスルホン酸)、ポリ(スルホン酸)、ポリイミドのアミド酸前駆体、ポリ(カルボン酸)、例えばポリ(アクリル酸)など、が含まれる。場合によっては、結果として生じるドーブ型共役ポリマーは水溶性又は水分散性である。具体的な事例には、スルホン化ポリアニリン、スルホン化ポリピロール、及び有機スルホン酸の存在下で重合されるポリチオフェン誘導体が含まれる。

【0048】

共役ポリマー

本発明の導電性共役ポリマーは、単結合構造と二重結合構造とを交互に含む反復単位を有するポリマーである。例えば、フェニレン、チオフェン及びピロール単位は、反復単位としてか、又はビニレン単位とのコポリマーとして、このような共役を示す。ポリ(アニリン)は、暗緑色染料構造を持つ共役を示す。本発明において使用される共役ポリマーは、ドーパントをドーブ後、導電率を少なくとも3桁増大することができる。本発明において使用される共役ポリマーは、水性溶液、分散液、エマルジョン又はコロイド状物質を形成することができる。

10

【0049】

本発明において有用な共役ポリマーの限定しない例には、ポリ(アセチレン)、ポリ(チオフェン)、ポリ(アニリン)、ポリ(ピロール)、ポリ(フェニレン)、ポリ(フェニレンビニレン)、ポリ(チエニルビニレン)、ポリ(フェニレンスルフィド)及びそれらの誘導体が含まれる。

20

【0050】

本発明の導電性共役ポリマーは、そこから慣用的な置換基を付加することができる主鎖を有している。従って主鎖という用語は、既知の置換基を付加することによりそれから主鎖を誘導体化することができる、ポリマーの最も基礎的な構成単位を指す。例えば、アルキル基をポリマーの主鎖に付加することにより、アルキル化ポリマーを形成することができる。同様に、それぞれの対応モノマーの通常の異性体からポリマー主鎖を形成してもよい。例えば、p-フェニレンビニレン又は金属フェニレンビニレンを重合させることにより、ポリ(フェニレンビニレン)を調製することができる。従って、ポリマー主鎖という用語は、置換した又は無置換の構造を包含する。

30

【0051】

導電性共役ポリマーは、該技術で知られた通常の方法によって調製することができる。例えば、チーグラ-触媒の存在下において、あるいは上述の Naarmann らによって記載されたようにシリコン油中の $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 / \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ のような種々の触媒を使用して、上述の Shirakawa らによって記載された方法により、アセチレンからポリ(アセチレン)を調製することができる。

【0052】

導電性共役ポリマーは、モノマーの電気化学重合によって調製することもできる。例えば、ポリ(塩化ビニル)PVCで変性された白金電極でのピロールの電気化学重合によって、前述の DePaoli らにより記載されたようにポリ(ピロール)が調製された。

40

【0053】

好ましい導電性共役ポリマーは、Jonas らの米国特許第 5300575 号明細書に記載されたように、ドーパントとしてのポリ(スチレンスルホン酸)の存在下において調製されたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)である。

【0054】

もう一つの好ましい導電性共役ポリマーは、ドーパントとしてポリ(スチレンスルホン酸)(PSSA)を有する水分散液中のポリ(チエノ[3,4-b]チオフェン)(PTT)である。PTTは、Gregory A Stozing ら(G. A. Stozing and K. Lee, *Macromolecules*, 35, 7281 (2002))、K. Lee and G. A. Stozing, *Macromole*

50

cules, 34, 5726 (2001)、V. Seshadri, L. Wu and G. A. Sotzing, Langmuir, 19, 9479 (2003)、V. Seshadri, K. Lee and G. A. Sotzing, Polymer Preprints, 43(2), 584 (2002)、及び L. Lee 及び G. A. Sotzing, Polymer Preprints, 43(2), 610 (2002) 参照) の研究によって説明されているように、チエノ [3, 4-b] チオフェンの電気化学重合によって調製することができる。

【0055】

PTT: PSSA の水性分散液は、PSSA 及び酸化剤、例えば下記の例 4 に記載されたような硫酸第二鉄水和物など、の存在下での、チエノ [3, 4-b] チオフェンモノマーの酸化重合により調製することができる。

10

【0056】

ブレンド

本発明のブレンドは、少なくとも 2 種の導電性共役ポリマー (例えば第 1 導電性ポリマー及び第 2 導電性ポリマー) の、水性溶液、分散液又は懸濁液を混合することにより簡単に調製することができる。一部の態様では、第 1 導電性ポリマーの水性分散液又は懸濁液を、第 2 導電性ポリマーの水性分散液又は懸濁液と混合して、本発明の水性ブレンドを形成する。一部の態様では、導電性ポリマーのうちの 1 つを別の導電性共役ポリマーの水性分散液 / 溶液に固形物として加えることができる。一部の態様では、固形導電性共役ポリマーどうしを混合し、次いで水に溶解又は分散させる。

20

【0057】

3 種以上の導電性共役ポリマーをブレンドしてもよい。本発明のブレンドとは、対象導電性ポリマーの水溶液、水分散液、コロイド又は水エマルジョンを指すものとする。

【0058】

一部の態様においては、該少なくとも 2 種の導電性共役ポリマーのそれぞれが、上述の共役ポリマーのドーブされた誘導体である。

【0059】

本発明の組成物からキャストされたフィルムの導電率は、所期の導電性ポリマーの比率に基づいて幅広く変化することができる。一部の態様では、水性ブレンドの少なくとも 1 種の導電性共役ポリマーは、総ドーブ済共役ポリマー固形物を基準として第 1 導電性共役ポリマーの 5 wt % ~ 95 wt % の濃度でブレンドされる。固形物という用語は、水中にブレンドされる全ての物質の量を意味する。よって、総ドーブ済共役ポリマー固形物という用語は、ブレンド中の全てのドーブ済共役ポリマーの合計を意味する。従って、総ドーブ済共役ポリマー固形物という用語は、ドーブされていない状態の共役ポリマー、添加剤固形物、及び導電性共役ポリマーでないポリマー固形物を除外する。

30

【0060】

ブレンドは、ガラス、プラスチック、金属、シリコンウエハ、フィルム及びファイバーなどを含めた種々の物品に塗布することができる。代表的な物品には、エレクトロルミネッセントデバイス及び光起電力デバイスが含まれる。ブレンドは、スピンコーティング、メニスカスコーティング、インクジェット印刷、スクリーン印刷、ロールツーロール印刷、スプレーコーティング、ブラシコーティング、マイクロコンタクト印刷、及びデジタル印刷などにより塗布して、フィルム又はコーティングを形成することができる。

40

【0061】

結果として得られるコーティングした物品は更に、熱、有機溶剤 (蒸気又は浸漬) で処理するか、照射処理 (例えば紫外線により) するか、あるいは反応性ガス (I_2 蒸気、 Cl_2 、 F_2 、 SO_2 など) に暴露することができる。ブレンドは更に、適当な有機又は水性の溶液 / 分散液中にてドーパントで変性 (例えば浸漬により) することができる。

【0062】

一部の態様では、本発明の組成物はフィルム又はコーティングの形をとる。本発明の目的上、フィルムという用語は、厚さ、形状又は構造とは無関係に、本発明のフィルムの任

50

意のコーティング又は被着物を包含する幅広い定義を有するものとする。一部の態様では、厚さは少なくとも5 nmである。フィルムは、組成物の単分子層を被着することにより形成することができる。ここでは、同じ又は異なる組成物のいくつかの層も考えられる。

【0063】

本発明のフィルムは、所望の物品又はその一部分の表面を完全に覆うこともでき（例えば、表面上にフィルムを形成するものを含めた連続のコーティング）、また、表面を部分的にのみ覆うことができるコーティング、例えば乾燥後に表面の被覆範囲に切れ目を残すコーティングなど（不連続的なコーティング）であってもよい。コーティングの后者のカテゴリには、被覆部分と非被覆部分とからなる網状構造と、表面上に分布し、間に空隙を持つことができる本発明の組成物の被着物が含まれるが、それらに限定はされない。導電性網状構造の場合、導電性ポリマーブレンドの線からなる格子を、所定のパターンを形成する表面に塗布することができる。一部の態様では、コーティングは好ましくは、コーティングを施されている表面に本発明の組成物の少なくとも1つの層を形成し、そして実質的に一様である。しかし、ここで説明されるコーティングが表面に塗布されるとして記載される場合、コーティングは表面全体に塗布される必要はないこと、あるいは表面全体を覆うことが理解される。例えば、コーティングは、たとえ表面の一部を変性するために塗布されるだけであったとしても、表面に塗布されるものと見なされる。

10

【0064】

本発明の水性ブレンドは更に、ブレンド又はブレンドの成分に添加剤を添加することにより変性することができる。添加剤は種々の目的で、例えば導電率の安定化又は更なる向上のために、使用することができる。一部の態様では、添加剤は、界面活性剤（イオン性及び非イオン性）、有機溶剤、ポリ（ヒドロキシアルコール）、水混和性ポリマー、及びドーパントからなる群から選択される。一部の態様では、添加剤は、全固形物を基準として2 wt % ~ 約90 wt %の添加剤量でブレンドされる。全固形物という用語は、水性ブレンド中の全ての固形物を指す。

20

【0065】

非イオン性界面活性剤には、エトキシ化アルキルフェノール、及び酸化エチレン/酸化プロピレンブロックコポリマーが含まれる。保護コロイドをそのまま、又はその他の界面活性剤との混合物でもって、使用することもできる。好ましい保護コロイドはポリ（ビニルアルコール）及びヒドロキシエチルセルロースである。N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ホルムアミド、アセトニトリル、メタノール、エタノール、イソプロパノール、テトラヒドロフラン、アセトンなどを含めた水混和性有機溶剤を添加してもよい。その他の混和性有機化合物、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、ソルビトール、グリセロール、トレイトール、アラビトール及びその他のポリ（ヒドロキシアルコール）などを添加してもよい。水混和性ポリマー、例えばポリ（ビニルピロリドン）、ポリ（酸化エチレン）及びポリ（アクリル酸）などを、本発明の導電性ポリマーの水溶液/水分散液に添加することもできる。

30

【0066】

本発明の組成物からキャストされたフィルムの導電性を更に高めるもう一つの方法は、加熱又はアニールによるものである。第1導電性ポリマー及び第2導電性ポリマーのうちの少なくとも一方のものの少なくともガラス転移温度までフィルムを加熱して、ブレンドのwt %に応じて導電率を少なくとも10 %だけ更に高めることができる。これは図1~3において実証され、それらは室温で種々のブレンドからキャストされたフィルムの導電率と比較して200 でアニールすることにより導電率が更に向上することを示した。

40

【0067】

本発明の組成物を作る方法

本発明の組成物を作る方法は、 10^{-7} S/cm よりも大きい導電率を有する第1共役ポリマーを用意し、 10^{-7} S/cm よりも大きい導電率を有する第2共役ポリマーを用意し、そして第1導電性ポリマーと第2導電性ポリマーを水中で混合して水系（水性）ブレン

50

ドを作り、それにより組成物を作ることを含む。好ましくは、本発明の組成物は、それぞれ個々の導電性ポリマーの水性分散液又は水溶液を混合することにより作られる。その結果得られる水性分散液又は水溶液をキャストしてフィルム、付形物、又はコーティングにし、そして乾燥させて、導電性である固体材料を得ることができる。

【0068】

この方法の一部の態様では、水性ブレンドを作る前に第1導電性共役ポリマー及び第2導電性共役ポリマーのそれぞれに、列挙された1種以上のドーパントをドーブする。

【0069】

この方法の一部の態様では、ドーパントは、ハロゲン、鉱酸、及び有機酸、例えば有機スルホン酸、有機芳香族スルホン酸色素、カルボン酸などからなる群から選択されるものである。ドーパントはポリマー、例えばポリ(スチレンスルホン酸)、ポリ(スルホン酸)、ポリイミドのアミド酸前駆体、及びポリ(カルボン酸)などであってもよい。

10

【0070】

この方法の一部の態様では、ドーパントは、 I_2 、 SO_2 、 SO_3 、 PF_6 、 AsF_5 、 $FeCl_3$ 、 BF_3 、 $MoCl_5$ 、 $ZnNO_3$ 、 HCl 、 HNO_3 又は H_2SO_4 からなる群から選択されるものである。

【0071】

この方法の一部の態様では、第1共役ポリマー及び第2共役ポリマーは、ポリ(チオフェン)、ポリ(アニリン)、ポリ(ピロール)、ポリ(フェニレン)、ポリ(フェニレンビニレン)、ポリ(チエニルビニレン)及びポリ(フェニレンスルフィド)からなる群から独立に選択される。

20

【0072】

一部の態様では、この方法は、界面活性剤、有機溶剤、ポリ(ヒドロキシアルコール)、水混和性ポリマー、及び上述のとおり付加的なドーパントからなる群から選択される添加剤を供給することを更に含む。付加的なドーパントは、既に使用されたドーパントと同じであっても異なるものであってもよい。

【0073】

本発明の水性ブレンドの用途

本発明の水性ブレンドは、数多くの用途で 사용할 ことができる。これらの用途には、電磁シールド、帯電防止コーティング、エレクトロルミネッセントデバイス、光起電力デバイス、エレクトロクロミックデバイス、タッチスクリーン、メモリースクリーン、電界効果トランジスタ、プラスチックエレクトロニクス、固体電解質キャパシタ、耐食コーティング、電池電極、透明加熱フィルム、センサー、導電性接着剤、及び光画像形成性導電性ポリマーが含まれるが、用途はこれらに限定されない。本発明の目的上、これらの用途先を物品と呼ぶものとする。

30

【0074】

本発明の水性ブレンドは、好都合なことに、他のポリマーの水性分散液、エマルジョン又は懸濁液に添加して、半導電性又は導電性の材料、例えば導電性接着剤又はコーティングなどをもたらすことができる。典型的なエマルジョン(例えばアクリレート又は酢酸ビニルを基にしたエマルジョンなど)とのブレンドは、帯電防止特性を備えたコーティングとして使用することができる。

40

【0075】

本発明の組成物の用途の限定しない例は、発光ダイオードのための正孔注入/輸送層として用いるものである。驚くべきことに、本発明の組成物から得られたフィルムはLEDデバイスにおいて改善された性能を示すことが見いだされた。

【0076】

代表例のエレクトロルミネッセントデバイスは、アノードと、カソードと、本発明の組成物からキャストされたフィルムを含む層であってアノードと連絡している正孔注入/輸送層と、正孔注入/輸送層とカソードとの間に配置された発光層とを含む。

【0077】

50

発光デバイスの構造は大幅に変えることができる。例えば、好適な発光デバイスは適切な基材の片面に配置された透明なアノードを有することができる。2002年9月23日に出願された出願番号第10/253108号の“NOVEL LIGHT EMITTING LAYERS FOR LED DEVICES BASED ON HIGH Tg POLYMER MATRIX COMPOSITIONS”という発明の名称の係属中の米国特許出願明細書に記載されているように、透明アノードの上には正孔注入/輸送層が配置される。正孔注入/輸送層の上側には、正孔と電子が結合して発行する発光層があって、発光層はカソードと連絡している。

【0078】

発明者らは、正孔注入/輸送層は発光ダイオードデバイスの性能の改善、例えば表Ⅴ及び図4において実証するような量子効率及び明るさの改善を可能にすることに気づいた。従来技術では、これらのデバイスの正孔注入/輸送層としてはPEDOT:PSSAがよく使われている。驚くべきことに、水性導電性ポリマーのブレンド(そのうちの1つがPEDOT:PSSA)が正孔注入/輸送層として使用されると、相乗作用的な挙動を示すことが分かった。

10

【0079】

典型的には、アノードでコーティングされる基材はガラスである。透明ポリマーのシート及びフィルムを採用することもできる。これらには、例えばビスフェノールAポリカーボネート、PMMA、ポリ(エチレンテレフタレート)フィルム、ポリ(スルホン)フィルム、ポリ(プロピレン)フィルムなどが含まれる。

20

【0080】

透明なアノードは好ましくは、インジウムスズ酸化物(ITO)、酸化スズ、又はドーブ型酸化スズである。アノードとして、又は正孔注入を改善するためのアノード上のコーティングとして、導電性高分子材料を使用してもよい。場合によっては、カソードは透明であり、これはアクティブマトリックス表示装置におけるアパーチャをより大きくするのを可能にする。

【0081】

同様の構成が光起電力デバイスに関して可能であり、この場合、発光層は集光層である。光起電力デバイスでは、入射光エネルギーの吸着は電気エネルギーに変換される。アノード上に正孔注入/輸送層を配置することで、2003年7月29日に出願された出願第10/630279号の“PHOTOVOLTAIC DEVICES COMPRISING LAYER(S) OF PHOTOACTIVE ORGANICS DISSOLVED IN HIGH Tg POLYMERS”という発明の名称の係属中の米国特許出願明細書に記載されているように、デバイスの性能が向上した。

30

【0082】

典型的な光起電力デバイスは、アノードと、カソードと、本発明の組成物をフィルムとして含みアノードと連絡する正孔注入/輸送層と、正孔注入/輸送層とカソードとの間に配置された集光層とを含む。

【0083】

本発明の組成物は、光起電力デバイスにおいて、ブレンドされていない成分の性能を上回る改善された性能をもたらす。

40

【実施例】

【0084】

以下の例を参照して本発明をより詳しく説明するが、本発明はそれらに限定されるとは見なされないことを理解すべきである。

【0085】

例1

SPANIとPEDOTのブレンド

【0086】

SPANI(ウィスコンシン州ミルウォーキーのAldrich Chemical

50

C o . , I n c . からの 5 w t % 水分散液、C A S # 1 6 7 8 6 0 - 8 6 - 8) と、B A Y T R O N P V 4 0 7 1 P E D O T (水中に 0 . 5 w t % P E D O T 及び 0 . 8 w t % P S S A、ペンシルベニア州ピッツバーグの B a y e r C o r p より) (P E D O T : P S S A) とのブレンドを、表 I に掲載した重量比で S P A N I 分散液と P E D O T : P S S A 分散液とを混合することにより調製した。次いで、これらのブレンドを使用して回転速度 6 0 0 r p m でガラス基材上にフィルムをスピンコートした。比較のために、S P A N I のフィルム及び P E D O T : P S S A のフィルムも同じ条件下でスピンコートした。S i g n a t o n e 4 点プローブ (カリフォルニア州 G i l r o y の S i g n a t o n e C o r p .) を K e i t h l e y 2 4 0 0 S o u r c e M e t e r (オハイオ州クリーブランドの K e i t h l e y I n s t r u m e n t s I n c .) と組み合わせて使用して、導電率を測定した。4 点プローブ法は該技術分野でよく知られており、該技術分野で公にされている通常の定義が与えられるものとする。次いでフィルムを、窒素保護下に 2 0 0 で 2 分間アニールし、そして再び導電率を測定した。K L A T e n c o r P - 1 5 プロフィロメータ (カリフォルニア州サンノゼの K L A T e n c o r C o r p .) を使用して、フィルムの厚さを測定した。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 7 】

表 I は、上記 2 種の導電性ポリマーのいろいろな重量比の S P A N I : (P E D O T : P S S A) ブレンドについての結果を要約したものである。ブレンドフィルムの全てが、2 種の成分の重量で平均した値の導電率よりも高い導電率を示した。スピンコートされたフィルムについては、最大でほとんど 1 0 倍の導電率向上が観察された一方、アニールされたフィルムについては約 3 倍の向上が観察された。図 1 は、いろいろな成分重量比のブレンドフィルムの導電率を示している。

【 0 0 8 8 】

【 表 2 】

表 I
SPANI, PEDOT及びそれらのブレンドのフィルムの導電率

SPANI 分散液 (g)	PEDOT 分散液 (g)	フィルム組成 (PEDOTのwt%)	スピンコートフィルムの導電率 (σ) (S/cm)	アニール後の導電率 (σ) (S/cm)
1.00	0	0	3.24×10^{-2}	2.11×10^{-1}
1.00	0.462	10	8.87×10^{-2}	3.13×10^{-1}
1.00	0.968	20	1.25×10^{-1}	3.52×10^{-1}
0.504	0.835	30	1.71×10^{-1}	4.32×10^{-1}
0.497	1.30	40	2.67×10^{-1}	5.04×10^{-1}
0.275	1.10	49	3.10×10^{-1}	4.46×10^{-1}
0.253	1.46	60	2.80×10^{-1}	4.09×10^{-1}
0.205	1.91	71	2.02×10^{-1}	3.54×10^{-1}
0.125	1.95	80	1.59×10^{-1}	2.65×10^{-1}
0.0495	1.73	90	8.86×10^{-2}	1.85×10^{-1}
0	1.00	100	3.12×10^{-2}	1.67×10^{-1}

【 0 0 8 9 】

例 2

SPANI とドーブ型ポリ (ピロール) (P P y) のブレンド

SPANI (A l d r i c h からの 5 w t % 水分散液、C A S # 1 6 7 8 6 0 - 8 6 - 8) と、有機酸 (O A) をドーブされた P P y (A l d r i c h からの 5 w t % 水分

散液、C A S # 3 0 6 0 4 - 8 1 - 0) (P P y : O A) とのブレンドを、表 I I に掲載した重量比で S P A N I 分散液と P P y : O A 分散液とを混合することにより調製した。次いで、これらのブレンドを使用して回転速度 6 0 0 r p m でガラス基材上にフィルムをスピンコートした。比較のために、S P A N I 単独のフィルム及び P P y : O A 単独のフィルムも同じ条件下でスピンコートした。S i g n a t o n e 4 点プローブを K e i t h l e y 2 4 0 0 S o u r c e M e t e r と組み合わせて使用して、導電率を測定した。K L A T e n c o r P - 1 5 プロフィロメータを使用して、フィルムの厚さを測定した。結果を表 I I 及び図 2 に提示する。スピンコートされたフィルムもアニールされたフィルムも、導電率の向上が実証される。

【 0 0 9 0 】

10

【表 3】

表 II
SPANI と PPy : OA、及びそれらのブレンドのフィルムの導電率

PPy : OA 分散液 (g)	SPANI 分散液 (g)	フィルム組成 (SPANI の wt %)	スピンコートフィルムの導電率 (σ) (S/cm)	アニール後の導電率 (σ) (S/cm)
1.00	0	0	4.68×10^{-3}	3.56×10^{-3}
0.941	0.107	10	1.61×10^{-2}	9.78×10^{-3}
0.802	0.198	20	3.54×10^{-2}	2.07×10^{-2}
0.752	0.311	29	5.65×10^{-2}	3.95×10^{-2}
0.647	0.415	39	8.10×10^{-2}	7.37×10^{-2}
0.506	0.500	50	1.03×10^{-1}	1.20×10^{-1}
0.396	0.608	61	1.15×10^{-1}	1.79×10^{-1}
0.313	0.694	69	1.13×10^{-1}	2.06×10^{-1}
0.197	0.805	80	1.09×10^{-1}	2.61×10^{-1}
0.118	0.934	89	9.68×10^{-2}	2.64×10^{-1}
0	1.00	100	3.24×10^{-2}	2.11×10^{-1}

20

30

【 0 0 9 1 】

例 3

P E D O T : P S S A と P P y : O A のブレンド

B A Y T R O N P V 4 0 7 1 P E D O T (水中に 0 . 5 w t % P E D O T 及び 0 . 8 w t % P S S A、B a y e r C o r p . より) (P E D O T : P S S A) と、有機酸をドーブされた P P y (A l d r i c h から 5 w t % 水中分散液、C A S # 3 0 6 0 4 - 8 1 - 0) とのブレンドを、表 I I I に掲載した重量比で P E D O T : P S S A 分散液と P P y : O A 分散液とを混合することにより調製した。次いで、これらのブレンドを使用して回転速度 6 0 0 r p m でガラス基材上にフィルムをスピンコートした。比較のために、P E D O T : P S S A のフィルム及び P P y : O A のフィルムも同じ条件下でスピンコートした。S i g n a t o n e 4 点プローブを K e i t h l e y 2 4 0 0 S o u r c e M e t e r と組み合わせて使用して、導電率を測定した。次いでフィルムを、窒素保護下に 2 0 0 で 2 分間アニールし、そして再び導電率を測定した。K L A T e n c o r P - 1 5 プロフィロメータを使用して、フィルムの厚さを測定した。表 I I I はその結果をまとめて示している。図 3 はその結果を示すグラフである。

40

【 0 0 9 2 】

【表 4】

表Ⅲ
PEDOTとPPy、及びそれらのブレンドのフィルムの導電率

Ppy: OA 分散液 (g)	PEDOT: PSSA 分散液 (g)	フィルム組成 (PEDOT: PSSAのwt%)	スピンコートフィルムの導電率 (σ) (S/cm)	アニール後の導電率 (σ) (S/cm)
1.00	0	0.0	4.68×10^{-3}	3.56×10^{-3}
1.00	0.429	10	6.97×10^{-3}	1.61×10^{-2}
1.02	0.984	20	7.50×10^{-3}	2.06×10^{-2}
0.536	0.886	30	1.63×10^{-2}	4.71×10^{-2}
0.503	1.33	41	1.81×10^{-2}	8.22×10^{-2}
0.266	0.973	49	3.38×10^{-2}	1.05×10^{-1}
0.264	1.50	60	4.01×10^{-2}	1.28×10^{-1}
0.206	1.98	71	4.63×10^{-2}	1.59×10^{-1}
0.137	2.19	81	5.11×10^{-2}	1.75×10^{-1}
0.053	1.89	90	5.15×10^{-2}	1.79×10^{-1}
0	1.00	100	3.12×10^{-2}	1.67×10^{-1}

10

20

【0093】

例 4

SPAN I とドーブ型ポリ(チエノ[3, 4-b]チオフェン)(PTT: PSSA)のブレンド

【0094】

SPAN I (Aldrichからの5wt%水分散液、CAS# 167860-86-8)と、PTT(0.5wt% PTTと0.8wt% PSSAの水分散液)(PTT: PSSA)とのブレンドを、表IVに掲載した重量比でSPAN I分散液とPTT: PSSA分散液とを混合することにより調製した。PTTの酸化重合によってPTT: PSSAの水中分散液を作り、その際には、脱イオン水20.0g中のチエノ[3, 4-b]チオフェン99mg(0.706mmol)及び30%ポリ(スチレンスルホン酸)水溶液863mgを50ccの二口反応フラスコに加えた。Turrax T-8 ロータステータ(カナダ国ケベック州モントリオールのGENEQ Inc.)を使用して12,000rpmで撹拌し、撹拌を維持しながら、反応フラスコに硫酸第二鉄水和物322.8mgを添加した。酸化重合を1時間以上実施した。重合後、この水溶液をイオン交換カラムLEWATIT K-2621及びK-7333(ペンシルベニア州ピッツバーグのBayer Corp.)により精製し、その結果、濃緑青色の水性ポリ(チエノ[3, 4-b]チオフェン):ポリ(スチレンスルホン酸)分散液が得られた。

30

40

【0095】

次に、回転速度600rpmでガラス基材上にスピンコーティングして、ブレンドからフィルムを形成した。比較のために、SPAN Iのフィルム及びPTT: PSSAのフィルムもそれぞれ同じ条件下でスピンコートした。Signatone 4点プローブをKeithley 2400 SourceMeterと組み合わせて使用して、導電率を測定した。KLA Tencor P-15プロフィロメータを使用して、フィルムの厚さを測定した。

【0096】

【表 5】

表Ⅳ

PTT: PSSA, SPANI及びそれらのブレンドのフィルムの導電率

SPANI 分散液 (g)	PTT: PSSA 分散液 (g)	フィルム組成 (PTT: PSSAのwt%)	スピンコートフィルムの導電率 (σ) (S/cm)
1.00	0	0.0	3.24×10^{-2}
0.518	0.509	26	5.35×10^{-2}
0.179	0.680	58	4.35×10^{-2}
0.084	0.676	74	3.04×10^{-2}
0	1.00	100	1.39×10^{-2}

10

【0097】

例 5

PEDOT: PSSAとPTT: PSSAとのブレンドを利用したLEDデバイスにおける正孔注入/輸送層

20

【0098】

少なくとも2種の導電性ポリマーのブレンドから作製されたフィルムは、向上した導電率としてばかりでなく、デバイスに関連する用途での向上した性能としても、相乗作用を示す。この例は、発光ダイオードのための正孔注入/輸送層のような用途を実地説明する。

【0099】

H. C. StarckからのBAYTRON PAI4083 PEDOTの0.5 mLと、例4で説明したように社内で作った、PTT: PSSAの水分散液(0.5 wt%のポリ(チエノ[3,4-b]チオフェンと1.3 wt%のポリ(スチレンスルホン酸))の0.5 mLとを混合することにより、電子グレードのPEDOT: PSSAとPTT: PSSAとのブレンドを調製した。以後このブレンド((PEDOT: PSSA): (PTT: PSSA))をブレンドAと呼ぶ。トルエン2.0 g中に12 mgのポリ(2-メトキシ, 5-(2'-エチル-ヘキシルオキシ)-p-フェニレン-ビニレン)(MEH-PPV、カナダ国ケベック州Baie D'UrteのAmerican Dye Sourcesより)を溶解することにより、MEH-PPVの溶液を調製し、次いで1.0 μ mフィルターでろ過した。以後、この溶液を溶液Bと呼ぶ。

30

【0100】

片面にインジウムスズ酸化物(抵抗は約12 Ω /sq)をコーティングした4枚の研磨したソーダ石灰フロートガラス(2.5 x 2.5 x 0.7 cm)を、順次洗剤、脱イオン水、メタノール、イソプロパノール及びアセトン中で、それぞれ5分間ずつ超音波処理によってクリーニングした。ITOでコーティングしたこれらのガラス基材を、異なるクリーニング用溶剤を用いる間で乾燥させた。次に、これらのITO基材を、SPI Prep IIプラズマエッチング装置(ペンシルベニア州West ChesterのStructure Probe/SPI Supplies Inc)で約7分間酸素プラズマ処理した。次いで、4枚のITO基材のうちの3枚に、WS-400-N6 PPスピナー(ペンシルベニア州North WalesのLaurell Technologies)により、それぞれ電子グレードのPTT: PSSAを1000 rpmで、ブレンドAを1500 rpmで、そしてBAYTRON PAI4083 PEDOTを3000 rpmで、正孔注入/輸送層としてスピンコートした。正孔注入/輸送層の厚さは30 ~ 40 nmであった。

40

50

【0101】

次に、4枚のITO基材を窒素保護下に200で3～4分間アニールした。次いで、4枚のITO基材上に溶液Bから1500rpmの回転速度で60～65nm厚のMEH-PPV層をスピンコートした。次いで、これらの4つの試料を、アルゴン雰囲気グローブボックス内にある真空蒸発器の室内に移した。20nm厚のカルシウム(Ca)層を、 1.7×10^{-7} Torr (2.28×10^{-5} Pa)未満でマスクを通して真空蒸着し、そして100nm厚の銀(Ag)の別の層を保護層としてCaの上に真空蒸着した。各デバイスの有効面積は約6.2mm²である。次に、室温の空气中で試験するために、発光ダイオード(LED)をグローブボックスから取り出した。厚さをKLA Tencor P-15プロファイラー上で測定した。電流-電圧特性をKeithley 2400 SourceMeterで測定した。デバイスのエレクトロルミネッセンス(EL)スペクトルを、Oriental Instruments(コネチカット州Stratford)によるCCDカメラINSTASPEC IVを使用して測定した。EL発光出力を、校正されたSiフォトダイオードとともにNewport Corporation(カリフォルニア州Irvine)による2835-C多機能光学計器を使用して測定した。デバイスのEL順方向出力及びELスペクトルを用い、EL発光のランバート分布を仮定して、明るさを計算した。

10

【0102】

図4は、4つのデバイスのELスペクトルを示しており、ここでの正孔注入/輸送材料の表示については、PTT:PSSAは白い四角で示し、(PEDOT:PSSA):(PTT:PSSA)は黒い四角で示し、PEDOT:PSSAは白いダイヤ印で示し、そして正孔注入/輸送層のない対照は白丸で示している。

20

【0103】

表Vは、デバイスの性能を要約して示している。正孔注入/輸送層として((PEDOT:PSSA):(PTT:PSSA))を用いたデバイスは、正孔注入/輸送層としてPEDOT:PSSAか又はPTT:PSSAを単独で用いたデバイスよりも良好な性能を実証している。

【0104】

【表6】

30

表V

ITO/正孔注入/輸送層/MEH-PPV/Ca/Agの構造を有するLEDの性能数値

正孔注入/ 輸送材料	ターンオン電圧 (V)	最大外部 量子効率 (%)	電流密度100mA/ cm ² での明るさ (cd/m ²)	電流密度1000mA/ cm ² での明るさ (cd/m ²)
なし	3.4	0.55	850	8740
PTT: PSSA	3.0	0.90	1400	12500
PEDOT: PSSA	2.8	1.00	1780	16100
((PEDOT: PSSA): (PTT: PSSA))	2.6	1.26	2170	19800

40

【0105】

特定の具体的態様を参照して例示し、説明してきたが、本発明はここに示した細目に限定されるものではない。それよりも、特許請求の範囲に記載されたものと等価の範囲内で、また本発明の思想から逸脱することなしに、それらの細目に様々な変更を加えることができる。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 1 0 6 】

【図 1】スルホン化ポリ（アニリン）（SPANI）と、ポリ（スチレンスルホン酸）（PSSA）をドーブされたポリ（3，4 - エチレンジオキシチオフェン）（PEDOT）との水性ブレンドからキャストされたフィルムの導電率を、PEDOTのwt%の関数として示すグラフである。室温でスピンコートしたフィルムをここでは白丸で示し、200で2分間アニールしたフィルムを白い四角で示す。

【図 2】SPANIと、有機酸をドーブされたポリ（ピロール）（PPy）とのブレンドからキャストされたフィルムの導電率を、SPANIのwt%の関数として示すグラフである。室温でスピンコートしたフィルムをここでは白丸で示し、200で2分間アニールしたフィルムを白い四角で示す。

【図 3】PSSAをドーブされたPEDOTと、有機酸をドーブされたPPyとのブレンドからキャストされたフィルムの導電率を、PEDOTのwt%の関数として示すグラフである。室温でスピンコートしたフィルムをここでは白丸で示し、200で2分間アニールしたフィルムを白い四角で示す。

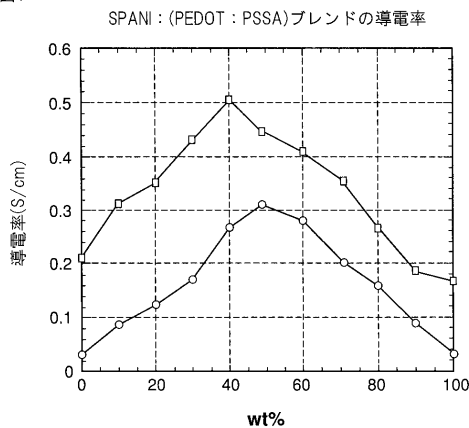
【図 4】アノードとしてのインジウムスズ酸化物及び6V順方向バイアスの発光層としてのMEH - PPVとの組み合わせでの、（1）PSSAをドーブされたPTT、（2）PSSAをドーブされたPTTとブレンドされた、PSSAをドーブされたPEDOT、そして（3）PSSAをドーブされたPEDOT、といったような種々の正孔注入／輸送層を有するエレクトロルミネッセントデバイスのエレクトロルミネッセンス（EL）スペクトルを示すグラフである。対照試料は、正孔注入／輸送層がなく、図中には「なし」として示した。正孔注入／輸送材料の表示については、PTT：PSSAは白い四角で示し、（（PEDOT：PSSA）：（PTT：PSSA））は黒い四角で示し、PEDOT：PSSAは白いダイヤ印で示し、そして正孔注入／輸送層のない対照は白丸で示す。

10

20

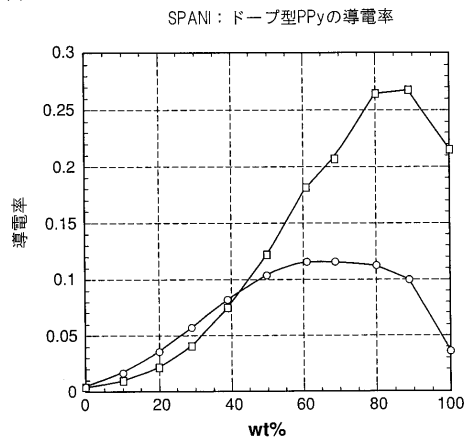
【図 1】

図1

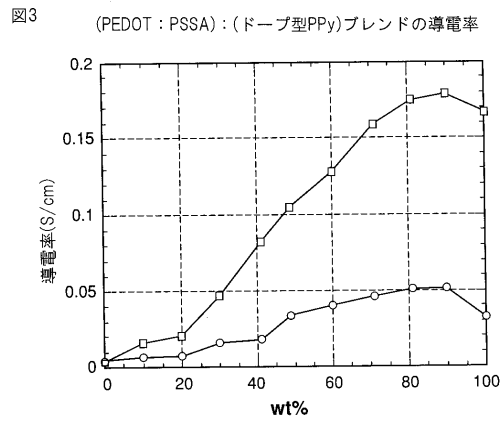


【図 2】

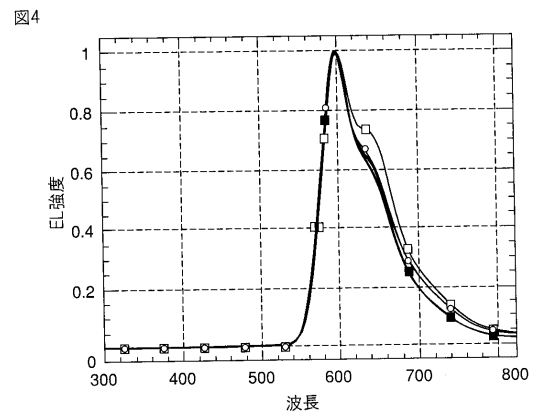
図2



【図3】



【図4】



□ PTT:PSSA
 ■ (PEDOT:PSSA):(PTT:PSSA)
 ◇ PEDOT:PSSA
 ○ なし

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
H 0 5 B 33/14	H 0 5 B 33/14	A
H 0 5 B 33/22	H 0 5 B 33/22	D

(74)代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ロイド マーロン ロブソン

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 1 8 0 6 2, マカンジー, ミル クリーク ロード 1 8 0 1

(72)発明者 シュエツォン ジアン

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 1 8 0 5 1, フォーゲルスビル, モーア レーン 8 4 5 8

F ターム(参考) 3K007 AB03 AB18 CB04 DB03 FA01

4J002 BG013 BJ003 CE00W CE00X CH023 CM01W FD316 GP00 GQ00 HA06

5G301 DA28 DD02

5G307 GA05 GC02

【外国語明細書】

2005248163000001.pdf

专利名称(译)	含水共混物和薄膜，包含第一导电共轭聚合物和第二导电共轭聚合物		
公开(公告)号	JP2005248163A	公开(公告)日	2005-09-15
申请号	JP2005005354	申请日	2005-01-12
[标]申请(专利权)人(译)	气体产品与化学公司		
申请(专利权)人(译)	空气产品和化学品公司		
[标]发明人	ロイドマーロンロブソン シュエツォンジアン		
发明人	ロイド マーロン ロブソン シュエツォン ジアン		
IPC分类号	H01L51/50 C08L1/00 C08L65/00 C08L79/00 C08L101/12 C09D5/24 H01B1/12 H01B1/20 H01B5/14 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	H01B1/125 H01B1/127 H01B1/128 H01L51/0003 H01L51/002 H01L51/0021 H01L51/0034 H01L51/ /0035 H01L51/0037 H01L51/5056 Y02E10/549 Y10T428/31909 A23G4/064 A23V2200/25		
FI分类号	C08L101/12 C08L65/00 C08L79/00.A H01B1/20.Z H01B5/14.Z H05B33/14.A H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB18 3K007/CB04 3K007/DB03 3K007/FA01 4J002/BG013 4J002/BJ003 4J002/ /CE00W 4J002/CE00X 4J002/CH023 4J002/CM01W 4J002/FD316 4J002/GP00 4J002/GQ00 4J002/ /HA06 5G301/DA28 5G301/DD02 5G307/GA05 5G307/GC02 3K107/AA01 3K107/CC02 3K107/CC03 3K107/CC45 3K107/DD73 3K107/DD79 3K107/DD87 3K107/FF04 3K107/FF14 3K107/GG06 3K107/ /GG56		
代理人(译)	青木 笃 石田 敬 西山雅也		
优先权	10/755633 2004-01-12 US		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供可以在水性介质中流延的水性共混物，由该水性共混物形成的膜以及用于电致发光器件的空穴注入/传输层膜。[解决方案] 包含水，电导率大于 10^{-7} S/cm 的第一共轭聚合物和电导率大于 10^{-7} S/cm 的第二共轭聚合物的水性共混物，在制备水性共混物之前，使用四点探针法测量其中第一共轭聚合物和第二共轭聚合物的电导率的水性共混物。一种膜，其包含电导率大于 10^{-7} S/cm 的第一共轭聚合物和电导率大于 10^{-7} S/cm 的第二共轭聚合物，(a) 其中通过将水性共混物沉积在制品上并且(b) 去除含水溶液以在制品上形成膜而形成的膜。[选择图] 无

ポリマー	ドーパント	導電率 (S/cm)
ポリ (アセチレン)	I_2	$>5 \times 10^4$
ポリ (アセチレン)	$FeCl_3$	$>2 \times 10^4$
ポリ (フェニレンビニレン)	AsF_5	300~2400
ポリ (フェニレンビニレン)	H_2SO_4	4000~10,000
ポリ (ピロール)	特定せず	300~400
ポリ (アニリン)	特定せず	250~350