

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7678451号
(P7678451)

(45)発行日 令和7年5月16日(2025.5.16)

(24)登録日 令和7年5月8日(2025.5.8)

(51)国際特許分類 F I
 H 0 1 B 1/12 (2006.01) H 0 1 B 1/12 Z
 C 0 7 C 311/48 (2006.01) C 0 7 C 311/48
 C 0 7 C 211/56 (2006.01) C 0 7 C 211/56

請求項の数 6 (全26頁)

(21)出願番号	特願2021-542758(P2021-542758)	(73)特許権者	504137912 国立大学法人 東京大学 東京都文京区本郷七丁目3番1号
(86)(22)出願日	令和2年8月17日(2020.8.17)	(73)特許権者	000002901 株式会社ダイセル 大阪府大阪市北区大深町3番1号
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/030963	(74)代理人	100142594 弁理士 阪中 浩
(87)国際公開番号	WO2021/039463	(74)代理人	100090686 弁理士 鎌田 充生
(87)国際公開日	令和3年3月4日(2021.3.4)	(72)発明者	岡本 敏宏 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立 大学法人東京大学内
審査請求日	令和5年6月12日(2023.6.12)	(72)発明者	黒澤 忠法 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立 大学法人東京大学内
(31)優先権主張番号	特願2019-153176(P2019-153176)		
(32)優先日	令和1年8月23日(2019.8.23)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

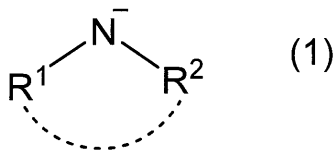
(54)【発明の名称】 ドーパントおよび導電性組成物ならびにその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)

【化1】

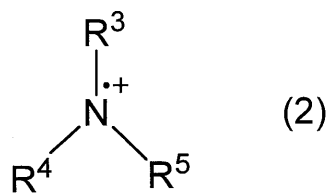


(式中、R¹およびR²はそれぞれ独立して電子吸引性基を示し、R¹とR²とは互いに結合してヘテロ環を形成してもよい。)

で表されるアニオンと対カチオンとを含むドーパントと、導電性有機化合物とを含む導電性組成物であって、

前記対カチオンが、下記式(2)

【化 2】

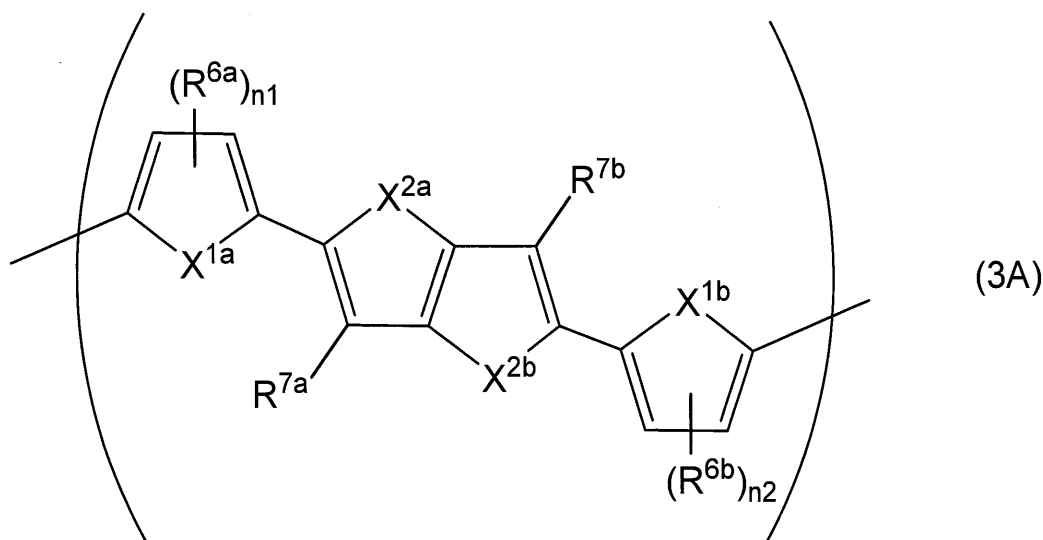


(式中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ はそれぞれ独立して水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基または置換基を有していてもよい複素環基を示す。)

で表されるラジカルカチオンであり、

前記導電性有機化合物が、下記式(3A)

【化 3】



(式中、 X^{1a} および X^{1b} は酸素原子または硫黄原子を示し、 R^{6a} および R^{6b} は置換基を示し、 n_1 および n_2 は0~2の整数を示し、 X^{2a} および X^{2b} は酸素原子または硫黄原子を示し、 R^{7a} および R^{7b} は水素原子または置換基を示す。)

で表される構成単位を含む導電性高分子化合物である導電性組成物。

【請求項 2】

式(1)において、 R^1 および R^2 がニトロ基、シアノ基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ハロアルキル基、スルホ基、アルキルスルホニル基、ハロスルホニル基およびハロアルキルスルホニル基から選択される少なくとも1種の基であるか、または R^1 と R^2 とが互いに結合して形成された基 $[-\text{SO}_2-\text{L}-\text{SO}_2-]$ (式中、 L はハロアルキレン基を示す。)である請求項1記載の導電性組成物。

【請求項 3】

式(1)において、 R^1 および R^2 がフルオロスルホニル基もしくはフルオロアルキルスルホニル基であるか、または R^1 と R^2 とが互いに結合して形成された基 $[-\text{SO}_2-\text{L}-\text{SO}_2-]$ (式中、 L はフルオロアルキレン基を示す。)である請求項1または2記載の導電性組成物。

【請求項 4】

式(2)において、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ が置換基を有していてもよいアリアル基であり、前記置換基が、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、ニトロ基、アミノ基および置換アミノ基から選択される基である請求項1~3のいずれかに記載の導電性組成物。

【請求項 5】

10

20

30

40

50

前記ドーパントを前記導電性有機化合物にドーピングし、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の導電性組成物を製造する方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の導電性組成物を含む電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、高い伝導度（電気伝導度または導電率）を示す導電性組成物を形成可能な新規ドーパント、このドーパントと導電性有機化合物とを含む導電性組成物およびその製造方法、この導電性組成物を含む電子デバイス、ならびにドーパントとして有用な新規イオン化合物およびその製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

導電性高分子化合物（または共役系高分子化合物）などの有機電子材料（有機半導体材料または導電性有機化合物）は、軽量性や柔軟性、成形性（または生産性）などの高さを活かして様々な電子デバイスの材料として利用されている。有機半導体材料には、通常、ドーパントをドーピング（またはドーブ）して、高い導電性を付与または発現できる。ドーパントには、キャリアとしての電子を注入するドナー（電子供与体またはN型ドーパント）、電子を引き抜きホール（正孔）を注入するアクセプター（電子受容体またはP型ドーパント）がある。ドナーとしては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、四級アンモニウム類、四級ホスホニウム類などがあり、アクセプターとしては、ハロゲン類、ルイス酸類、プロトン酸類、遷移金属ハロゲン化物類、有機化合物類などが知られている。

20

【0003】

代表的なアクセプター（電子アクセプター性ドーパント）としては、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン（F4TCNQ）が挙げられ、有機半導体分野で広く利用されている。例えば、非特許文献1には、F4TCNQをPBTTT-C16（ポリ[2, 5-ビス(3-ヘキサデシルチオフェン-2-イル)チエノ[3, 2-b]チオフェン]）に対して分子インプランテーションドーピングしてP型有機半導体組成物を調製した例が記載されている。

【先行技術文献】

30

【非特許文献】

【0004】

【文献】R. Fujimoto et al. Org. Electron. 47(2017), 139-146

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

非特許文献1では、PBTTT-C16がF4TCNQに酸化されてラジカルカチオン状態となることでホールが形成される一方で、還元されたF4TCNQのラジカルアニオンはPBTTT-C16中に格納されているが、このF4TCNQのラジカルアニオンは不安定であるため、前記ラジカルカチオンに酸化されて中性の状態に戻り易いのみならず、F4TCNQは酸化力自体も低いことや、熱などの影響で抜け出てしまう（昇華してしまう）こととも相まって、ドーピング効率（ドーブ量に対する発生したキャリアの割合）が低い。ドーピング効率が低いと、キャリア濃度（または伝導度）を高めるためには多量のドーパントが必要となるが、ドーパント（不純物）の量が多すぎると電荷のパス（または導電パス）を阻害して伝導度を低下させる要因となるため、伝導度を十分に向上できない。

40

【0006】

また、伝導度の向上には、PBTTT-C16などの導電性有機化合物が高い結晶性により規則正しく配列されることが重要であるが、F4TCNQは不安定な状態で格納されるためか、ドーピング後におけるPBTTT-C16の結晶性が低下するおそれがあると

50

ともに、F4TCNQが抜け出る際にPBT-T-C16の結晶構造が乱れるおそれがある。さらに、結晶性が低下すると、分子の揺らぎを抑えて高分子の集合体構造（または結晶構造）を維持し難くなるため、安定性（高温環境下における耐久性）が低下するおそれもある。

【0007】

従って、本開示の目的は、高い伝導度を示す導電性組成物を形成可能な新規ドーパント、このドーパントを含む導電性組成物およびその製造方法、この導電性組成物を含む電子デバイスを提供することにある。

【0008】

本開示の他の目的は、ドーピングした導電性有機化合物の結晶性の低下を抑制（または結晶性を維持もしくは向上）でき、高い安定性を示す導電性組成物を形成可能なドーパント、このドーパントを含む導電性組成物およびその製造方法、この導電性組成物を含む電子デバイスを提供することにある。

10

【0009】

本開示のさらに他の目的は、高いドーピング効率を示すドーパント、このドーパントを含む導電性組成物およびその製造方法、この導電性組成物を含む電子デバイスを提供することにある。

【0010】

本開示の別の目的は、ドーパントとして有用な新規イオン化合物およびその製造方法を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、所定の化学構造を有する窒素アニオンと、対カチオンとで構成されたイオン化合物をドーパントとして用いると、導電性組成物における伝導度を有効に向上できることを見だし、本発明を完成した。

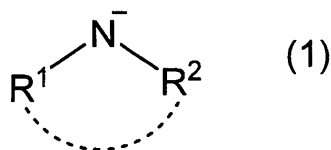
【0012】

すなわち、本開示の新規なドーパントは、下記式(1)で表されるアニオンと対カチオンを含む。

【0013】

【化1】

30



【0014】

（式中、R¹およびR²はそれぞれ独立して電子吸引性基を示し、R¹とR²とは互いに結合してヘテロ環を形成してもよい）。

【0015】

前記式(1)において、R¹およびR²は、ニトロ基、シアノ基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ハロアルキル基、スルホ基、アルキルスルホニル基、ハロスルホニル基およびハロアルキルスルホニル基から選択される少なくとも1種の基であってもよく、またはR¹とR²とが互いに結合して形成されたスルホニル-ハロアルキレン-スルホニル基（ハロアルキレンジスルホニル基または基[-SO₂-L-SO₂-]（式中、Lはハロアルキレン基を示す。））であってもよい。

40

【0016】

前記式(1)において、R¹およびR²がフルオロスルホニル基もしくはフルオロアルキルスルホニル基（例えば、パーフルオロアルキルスルホニル基）であってもよく、またはR¹とR²とが互いに結合して形成されたスルホニル-フルオロアルキレン-スルホニル基（フルオロアルキレンジスルホニル基または基[-SO₂-L-SO₂-]（式中、

50

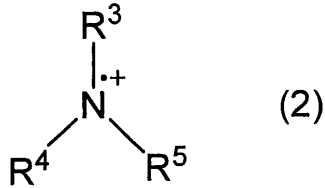
Lはフルオロアルキレン基（例えば、パーフルオロアルキル基）を示す。））であってもよい。

【0017】

前記対カチオンは、下記式（2）で表されるラジカルカチオンであってもよい。

【0018】

【化2】



10

【0019】

（式中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ はそれぞれ独立して水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基または置換基を有していてもよい複素環基を示す）。

【0020】

前記式（2）において、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は置換基を有していてもよいアリール基であってもよく、前記置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、ニトロ基、アミノ基および置換アミノ基から選択される基であってもよい。

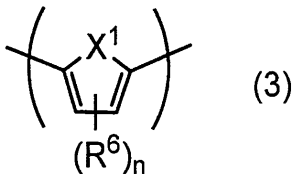
【0021】

本開示は、前記ドーパントと、導電性有機化合物とを含む導電性組成物を包含する。前記導電性有機化合物は、複素環を有する導電性高分子化合物（導電性ヘテロ高分子化合物または複素環式導電性高分子化合物）であってもよい。前記導電性有機化合物は、少なくとも下記式（3）で表される構成単位を有する導電性高分子化合物であってもよい。

20

【0022】

【化3】



30

【0023】

（式中、 X^1 は酸素原子または硫黄原子を示し、 R^6 は置換基を示し、 n は0～2の整数を示す）。

【0024】

また、本開示は、前記ドーパントを前記導電性有機化合物にドーピングし、前記導電性組成物を製造する方法および前記導電性組成物を含む電子デバイスも包含する。

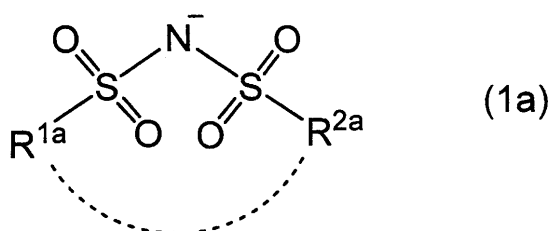
【0025】

さらに、本開示は、下記式（1a）で表されるアニオンと、下記式（2a）で表されるラジカルカチオンとを含むイオン対（またはイオン化合物）を包含する。

40

【0026】

【化4】



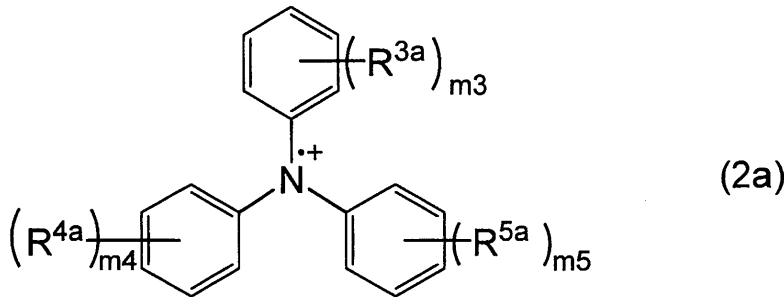
50

【0027】

(式中、 R^{1a} および R^{2a} はそれぞれ独立してフッ素原子もしくはフルオロアルキル基(例えば、パーフルオロアルキル基)を示し、 R^{1a} と R^{2a} とは互いに結合してフルオロアルキレン基(例えば、パーフルオロアルキレン基)を形成してもよい)。

【0028】

【化5】



10

【0029】

(式中、 $R^{3a} \sim R^{5a}$ はそれぞれ独立して置換基を示し、 $m3 \sim m5$ はそれぞれ独立して0~5の整数を示す)。

【0030】

また、本開示は、式(1a)で表されるアニオンおよび1価の金属イオンを含むイオン化合物[特に、式(1a)で表されるアニオンおよび1価の金属イオンで構成されるイオン化合物]と、式(2a)で表されるラジカルカチオンに対応する中性化合物とを酸化剤の存在下で反応させて、前記式(1a)で表されるアニオンおよび式(2a)で表されるラジカルカチオンを含む前記イオン対(またはイオン化合物)を製造する方法も包含する。

20

【0031】

なお、本明細書および請求の範囲において、「ドーパント」とは、有機半導体のみならず、有機熱電材料なども含む有機電子材料を形成するための添加剤(酸化剤(アクセプター)または還元剤(ドナー))を意味する。

【発明の効果】

【0032】

本開示では、所定の化学構造を有する窒素アニオンを含むイオン化合物をドーパントとして用いるため、高い伝導度を示す導電性組成物を形成できる。また、本開示のドーパントは、ドーピングしても導電性有機化合物の結晶性の低下を抑制(または結晶性を維持もしくは向上)でき、高い安定性(高温環境下における耐久性)を示す導電性組成物を形成できる。さらに、本開示のドーパントは、高いドーピング効率も示すため、通常、ドーピングし難い高結晶性の導電性有機化合物に対しても効率よくドーピングできる。また、本開示は、ドーパントとして有用な新規イオン化合物を提供できる。

30

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】図1は、実施例2、比較例1で得られた導電性組成物およびドーパントをドーピングしていないPBT-TT-C14の紫外可視近赤外(UV-Vis-NIR)吸収スペクトルである。

40

【図2】図2は、実施例3、比較例2で得られた導電性組成物およびドーパントをドーピングしていないPBT-TT-C14のX線ロックアップカーブの測定結果である。

【発明を実施するための形態】

【0034】

[ドーパント]

本開示の新規なドーパント(P型ドーパント)は、前記式(1)で表されるアニオンと対カチオン(カウンターカチオン)とを含むイオン化合物(塩、イオン対、イオン性物質または異極化合物ともいう)であり、金属錯体または金属化合物であってもよい。特に、

50

ドーパントは、前記式(1)で表されるアニオンと、対カチオンとで構成されるのが好ましい。式(1)で表される1価のアニオンでは、2つの電子吸引性基R¹およびR²が窒素アニオンにおける負電荷を吸引して非局在化させた化学構造を有するため、アニオン単独であっても比較的安定性が高い。

【0035】

本開示のドーパントをP型ドーパントとして導電性有機化合物にドーピングすると、導電性有機化合物から受け取った電子により前記対カチオンが、対応する電氣的に中性な化合物(または原子)に変換されて安定化する。そのため、式(1)で表されるアニオンは対カチオンとのイオン結合から開放され、アニオン単独で導電性有機化合物中(例えば、結晶中)に格納または埋設された状態で存在する。F4TCNQなどの従来のドーパントとは異なり、前述のように式(1)で表されるアニオンは単独であっても比較的安定なため、ラジカルカチオン状態の導電性有機化合物に電子を供与することなく組成物中で安定に存在できる。そのため、ドーピング効率が高く、伝導度を有効に向上できる。

10

【0036】

また、理由は定かではないが、式(1)で表されるアニオンが安定なためか、意外なことに、ドーピング後における導電性有機化合物の結晶性の低下を抑制(または結晶性を維持もしくは向上)でき、伝導度をより一層向上できるとともに、高い安定性を示す導電性組成物を形成できる。

【0037】

なお、本開示のドーパントは、式(1)における電子吸引性基R¹およびR²の種類や、対カチオンの種類などの変更(または化学修飾)が従来のドーパントと比べて容易であり、ドーピングにより組み合わせる導電性有機化合物のHOMOに応じて、ドーパントのLUMOを制御(またはチューニング)し易い。

20

【0038】

なお、式(1)で表されるアニオンは、閉殻でやわらかい塩基となる点で好ましいようである。本明細書および請求の範囲において、やわらかい酸または塩基、ならびに、かたい酸または塩基は、HSA B (hard and soft acids and bases)における酸塩基の定義(または分類)を意味する。また、電荷の効率的な遮蔽によってクーロン(Coulomb)相互作用に由来するエネルギー利得を得るためには(ドーピング後、式(1)で表されるアニオンと、ホールを有する導電性有機化合物とを導電性組成物中で安定に存在させるためには)、同じような大きさおよび形状のイオン同士が対をつくることが望ましいと考えられる。そのため、非局在化したホールを有するドーパされた導電性有機化合物(特に導電性高分子化合物)と対を作るアニオンは、大きなサイズであるのが好ましい。

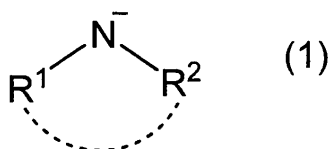
30

【0039】

(式(1)で表されるアニオン)

【0040】

【化6】



40

【0041】

(式中、R¹およびR²はそれぞれ独立して電子吸引性基を示し、R¹とR²とは互いに結合してヘテロ環を形成してもよい)。

【0042】

前記式(1)において、R¹およびR²で表される電子吸引性基としては、例えば、ニトロ基、シアノ基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル基などのC₁-₆アルキコキシ-カルボニル基など)、ハロアルキル基(トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基などのパーハロアルキル基など)、スルホ基、アルキル

50

スルホニル基（メチルスルホニル基などのC₁-6アルキルスルホニル基など）、ハロスルホニル基、ハロアルキルスルホニル基などが挙げられる。

【0043】

R¹とR²とは、互いに結合してヘテロ環を形成（またはR¹とR²とが互いに結合した2価の基を形成）してもよい。ヘテロ環を形成する場合、窒素に結合する2つの前記例示の電子吸引性基を、直接または2価の連結基（アルキレン基、ハロアルキレン基、エーテル基、エステル基、これらを組み合わせた基など）で結合（または置換）することで環を形成してもよく、代表的なR¹とR²とが互いに結合して形成された2価の基としては、例えば、スルホニル-ハロアルキレン-スルホニル基（ハロアルキレンジスルホニル基または基[-SO₂-L-SO₂-]（式中、Lはハロアルキレン基を示す。））などが挙げられる。

10

【0044】

これらの電子吸引性基R¹およびR²のうち、ハロスルホニル基、ハロアルキルスルホニル基であるか、R¹とR²とが互いに結合した基[-SO₂-L-SO₂-]（式中、Lはハロアルキレン基を示す。）が好ましい。ハロスルホニル基としては、例えば、フルオロスルホニル基、クロロスルホニル基などが挙げられる。ハロアルキルスルホニル基としては、例えば、フルオロアルキルスルホニル基〔例えば、フルオロメチルスルホニル基、トリフルオロエチルスルホニル基、トリフルオロプロピルスルホニル基、ペンタフルオロプロピルスルホニル基、パーフルオロアルキルスルホニル基（例えば、トリフルオロメチルスルホニル基、ペンタフルオロエチルスルホニル基、ヘプタフルオロプロピルスルホニル基、ノナフルオロブチルスルホニル基などのパーフルオロC₁-6アルキルスルホニル基など）などのフルオロC₁-6アルキルスルホニル基など〕；クロロアルキルスルホニル基（例えば、クロロメチルスルホニル基などのクロロC₁-6アルキルスルホニル基など）などが挙げられる。

20

【0045】

基[-SO₂-L-SO₂-]において、Lで表されるハロアルキレン基としては、例えば、フルオロアルキレン基（例えば、パーフルオロアルキレン基、具体的には、テトラフルオロエチレン基、ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジイル基、オクタフルオロブタン-1,4-ジイル基などのパーフルオロC₂-4アルキレン基など）、クロロアルキレン基（パークロロC₂-4アルキレン基などのパークロロアルキレン基など）などが挙げられる。

30

【0046】

より好ましいR¹およびR²としては、フルオロスルホニル基、フルオロアルキルスルホニル基（パーフルオロアルキルスルホニル基など）、R¹とR²とが互いに結合した基[-SO₂-L-SO₂-]（式中、Lはフルオロアルキレン基（パーフルオロC₂-4アルキレン基などのパーフルオロアルキレン基など）を示す。）などが挙げられ、さらに好ましくはパーフルオロC₁-4アルキルスルホニル基などのパーフルオロアルキルスルホニル基などが挙げられ、なかでもパーフルオロC₁-3アルキルスルホニル基、特にトリフルオロメチルスルホニル基などのパーフルオロC₁-2アルキルスルホニル基などが好ましい。

40

【0047】

なお、ヘテロ環を形成しない場合、基R¹およびR²の種類は、互いに異なっていてもよいが、通常、同一であるのが好ましい。

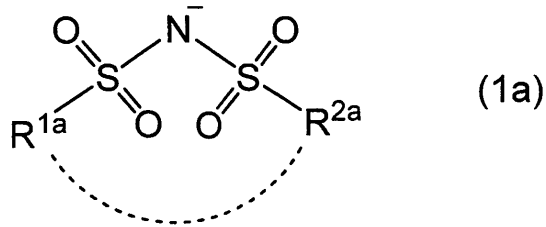
【0048】

式(1)で表されるアニオンとして代表的には、例えば、下記式(1a)で表されるアニオンなどが挙げられる。

【0049】

50

【化7】



【0050】

(式中、 R^{1a} および R^{2a} はそれぞれ独立してフッ素原子もしくはフルオロアルキル基を示し、 R^{1a} と R^{2a} とは互いに結合してフルオロアルキレン基を形成してもよい)。

10

【0051】

前記式(1a)において、 R^{1a} および R^{2a} で表されるフルオロアルキル基としては、フルオロアルキル基[例えば、フルオロメチル基、トリフルオロエチル基、トリフルオロプロピル基、ペンタフルオロプロピル基、パーフルオロアルキル基(例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基などのパーフルオロ C_{1-6} アルキル基など)などのフルオロ C_{1-6} アルキル基など]、クロロアルキル基(例えば、クロロメチル基などのクロロ C_{1-6} アルキル基など)などが挙げられる。

【0052】

R^{1a} と R^{2a} とは、互いに結合してヘテロ環を形成(または R^{1a} と R^{2a} とが互いに結合してフルオロアルキレン基を形成)してもよい。このようなフルオロアルキレン基としては、例えば、パーフルオロアルキレン基(例えば、テトラフルオロエチレン基、ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジイル基、オクタフルオロブタン-1,4-ジイル基などのパーフルオロ C_{2-4} アルキレン基など)などのフルオロ C_{2-4} アルキレン基などが挙げられる。

20

【0053】

好ましい基 R^{1a} および R^{2a} としては、フッ素原子、パーフルオロアルキル基(パーフルオロ C_{1-4} アルキル基など)、 R^{1a} と R^{2a} とが互いに結合したパーフルオロアルキレン基(パーフルオロ C_{2-4} アルキレン基など)などが挙げられ、さらに好ましくはパーフルオロ C_{1-3} アルキル基などのパーフルオロアルキル基などが挙げられ、特にトリフルオロメチル基などのパーフルオロ C_{1-2} アルキル基などが好ましい。

30

【0054】

なお、環を形成しない場合、基 R^{1a} および R^{2a} の種類は、互いに異なっていてもよいが、通常、同一であるのが好ましい。

【0055】

式(1)または(1a)で表されるアニオンの具体例としては、 R^{1a} および R^{2a} がフッ素原子であるビス(フルオロスルホニル)イミドアニオン[すなわち、式[(FSO_2) $_2N^-$]で表されるアニオン(FSI^- または FSA^- ともいう)]； R^{1a} および R^{2a} がパーフルオロアルキル基(パーフルオロ C_{1-4} アルキル基など)であるアニオン、より具体的には、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオン[すなわち、式[(CF_3SO_2) $_2N^-$]または式[Tf_2N^-]で表されるアニオン($TFSI^-$ または $TFSA^-$ ともいう)]、N-トリフルオロメタンスルホニル-N-ノナフルオロブタンスルホニルイミドアニオン[すなわち、式[$CF_3SO_2-N^-SO_2C_4F_9$]で表されるアニオン]、ビス(ノナフルオロブタンスルホニル)イミドアニオン[すなわち、式[($C_4F_9SO_2$) $_2N^-$]で表されるアニオン]など； R^{1a} と R^{2a} とが互いに結合したパーフルオロアルキレン基(パーフルオロ C_{2-4} アルキレン基など)である環状のアニオン、より具体的には、ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジ(スルホニル)イミドアニオン[すなわち、式(1a)において、 R^{1a} と R^{2a} とが互いに結合した2価の基がヘキサフルオロプロパン-1,3-ジイル基であるアニオン]などが挙げられる。これらの

40

50

うち、 R^{1a} および R^{2a} がフッ素原子またはパーフルオロアルキル基（パーフルオロ C_{1-4} アルキル基など）であるアニオンが好ましく、 R^{1a} および R^{2a} がパーフルオロ C_{1-3} アルキル基であるアニオンがさらに好ましく、特にTFSI⁻などの R^{1a} および R^{2a} がパーフルオロ C_{1-2} アルキル基であるアニオンが好ましい。

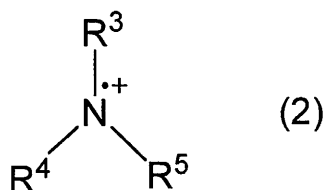
【0056】

（対カチオン）

対カチオンは、2価以上（多価）のカチオンであってもよいが、通常、1価のカチオンであることが多い。また、前記式（1）で表されるアニオンがやわらかい塩基であることに対応して、対カチオンはやわらかい酸であるのが好ましい。さらに、対カチオンは、非ラジカルカチオンであってもよいが、ラジカルカチオンであるのが好ましい。ラジカルカチオンであると、ドーピングした際に導電性有機化合物から高い酸化力で電子を受け取り易く（ホールを注入しやすく）、ドーピング効率を有効に向上できるとともに、電子を受け取って中性状態となった後は安定に組成物中に存在できる場合が多い。このような対カチオンとしては、例えば、下記式（2）で表されるラジカルカチオンなどが挙げられる。

【0057】

【化8】



【0058】

（式中、 $R^3 \sim R^5$ はそれぞれ独立して水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基または置換基を有していてもよい複素環基を示す）。

【0059】

前記式（2）において、 $R^3 \sim R^5$ で表される炭化水素基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられる。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基などの直鎖状または分岐鎖状 C_{1-6} アルキル基などが挙げられる。シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの C_{3-10} シクロアルキル基などが挙げられる。アリール基としては、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などの C_{6-14} アリール基、ピフェニル基などの C_{6-10} アリール基などが挙げられる。アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基などの C_{6-14} アリール- C_{1-6} アルキル基などが挙げられる。これらの炭化水素基のうち、アルキル基、アリール基が好ましく、アリール基がさらに好ましい。

【0060】

$R^3 \sim R^5$ で表される複素環基としては、芳香族性または非芳香族性であってもよく、例えば、窒素原子、酸素原子および硫黄原子から選択された少なくとも1種のヘテロ原子を含む複素環基などが挙げられる。また、複素環基は、単環式複素環基であってもよく、単環式複素環と1または複数の複素環および/または炭化水素環（芳香族性炭化水素環または非芳香族炭化水素環）とが縮合（オルソ縮合、オルソアンドペリ縮合など）した多環式複素環基であってもよい。複素環基を形成する環（多環式複素環基の場合は互いに縮合する各環）は、5～7員環、好ましくは5または6員環であることが多い。

【0061】

代表的な複素環基としては、例えば、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環基〔例えば、ピロリル基、イミダゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基などの窒素原子を含む5または6員単環式複素環基；インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、キナゾリル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、フェナジニル基、ナフチリジニル基などの窒素原子を含む5または6員環を有する多環式複素環基な

ど] ; ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環基 [例えば、フリル基などの酸素原子を含む5または6員単環式複素環基 ; イソベンゾフラニル基、クロメニル基などの酸素原子を含む5または6員環を有する多環式複素環基など] ; ヘテロ原子として硫黄原子を含む複素環基 [例えば、チエニル基などの硫黄原子を含む5または6員単環式複素環基 ; ベンゾチエニル基、チアントレニル基、チエノチエニル基などの硫黄原子を含む5または6員環を有する多環式複素環基など] ; 異種のヘテロ原子を含む複素環基 [例えば、モルホリニル基、イソチアゾリル基、イソオキサゾリル基などの異種のヘテロ原子を含む5または6員単環式複素環基 ; フェノキサチイニル基などの異種のヘテロ原子を含む5または6員環を有する多環式複素環基など] などが挙げられる。

【0062】

$R^3 \sim R^5$ で表される炭化水素基または複素環基は、それぞれ芳香族性であってもよい。 $R^3 \sim R^5$ で表される炭化水素基または複素環基は、1または複数の置換基を有していてもよい。前記置換基としては、例えば、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子など)、アルキル基 (メチル基、エチル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基などの直鎖状または分岐鎖状 C_{1-6} アルキル基など)、ヒドロキシ基、アルコキシ基 (メトキシ基、 t -ブトキシ基などの直鎖状または分岐鎖状 C_{1-6} アルコキシ基など)、アシル基 (ホルミル基、アセチル基などの C_{1-8} アルキルカルボニル基、ベンゾイル基などの C_{6-12} アリール-カルボニル基など)、アルコキシカルボニル基 (メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などの C_{1-6} アルコキシ-カルボニル基など)、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、置換アミノ基 (ジメチルアミノ基などのモノまたはジアルキルアミノ基、アセチルアミノ基などのモノまたはジアシルアミノ基など) などが挙げられる。これらの置換基は、単独でまたは2種以上組み合わせて有していてもよい。これらの置換基のうち、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基などである場合が多く、好ましくはハロゲン原子 (特に臭素原子) である。

【0063】

また、前記置換基の置換数は、置換する炭化水素基または複素環基の種類に応じて選択でき、例えば0~6 (例えば、0~5) 程度の整数の範囲から選択してもよく、好ましくは0~4 (例えば0~3) の整数、さらに好ましくは1~2の整数 (特に1) 程度であってもよい。なお、置換位置はいずれの位置であってもよいが、例えば、炭化水素基としてのフェニル基に対して前記置換基が置換する場合、少なくとも p -位に置換するのが好ましい。

【0064】

好ましい $R^3 \sim R^5$ としては、置換基を有していてもよい炭化水素基が挙げられ、より好ましくは置換基を有していてもよいアリール基 (フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基などの置換基を有していてもよい C_{6-14} アリール基など)、さらに好ましくは置換基を有していてもよい C_{6-12} アリール基、なかでも置換基を有していてもよい C_{6-10} アリール基、特に好ましくはフェニル基であってもよい。 $R^3 \sim R^5$ は、炭化水素基 (特にフェニル基などのアリール基) は少なくとも前記置換基を有しているのが好ましい。なお、炭化水素基 (特にフェニル基などのアリール基) に対する好ましい置換基、置換数および置換位置は前記好ましい態様と同様である。

【0065】

$R^3 \sim R^5$ として具体的には、ハロアリール基 (p -クロロフェニル基、 p -ブromoフェニル基、 p -ヨードフェニル基などのモノないしトリハロ C_{6-10} アリール基など)、アルキルアリール基 (例えば、 p -メチルフェニル基、ジメチルフェニル基などのモノないしトリ C_{1-4} アルキル C_{6-10} アリール基など)、アルコキシアリール基 (例えば、 p -メトキシフェニル基などのモノないしトリ C_{1-4} アルコキシ C_{6-10} アリール基など) などが挙げられる。なかでも、好ましくはハロアリール基 (モノまたはジハロ C_{6-10} アリール基など) であり、さらに好ましくはモノハロアリール基 (特に p -ブromoフェニル基などの p -ハロフェニル基など) であってもよい。

【0066】

10

20

30

40

50

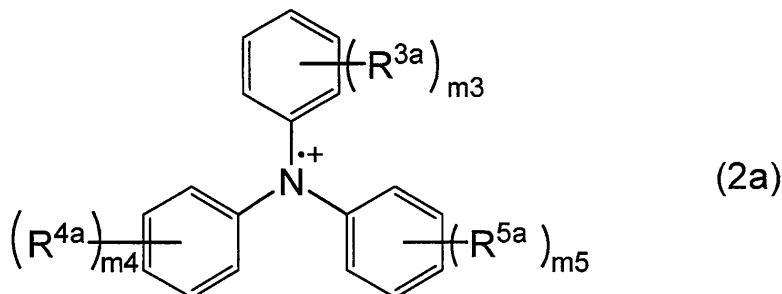
なお、 $R^3 \sim R^5$ は互いに同一または異なってもよいが、通常、同一であるのが好ましい。

【0067】

前記式(2)で表される代表的なラジカルカチオンとしては、トリアルキルアミニウムラジカルカチオン、トリシクロアルキルアミニウムラジカルカチオン、トリアリールアミニウムラジカルカチオン、トリアルアルキルアミニウムラジカルカチオンなどが挙げられ、特に下記式(2a)で表されるラジカルカチオンが好ましい。

【0068】

【化9】



10

【0069】

(式中、 $R^{3a} \sim R^{5a}$ はそれぞれ独立して置換基を示し、 $m_3 \sim m_5$ はそれぞれ独立して0～5の整数を示す)。

20

【0070】

前記式(2a)において、 $R^{3a} \sim R^{5a}$ で表される置換基は、前記式(2)の $R^3 \sim R^5$ で表される炭化水素基または複素環基が有していてもよい置換基として例示した基と好ましい態様を含めて同様である。

【0071】

$m_3 \sim m_5$ で表される置換数は、例えば0～4(例えば0～3)の整数、好ましくは1～2の整数(特に1)程度であってもよく、通常、1以上であることが多い。なお、置換数 $m_3 \sim m_5$ は互いに異なってもよいが、通常、同一であるのが好ましい。

【0072】

$m_3 \sim m_5$ が1以上である場合、異なるフェニル基に置換する置換基 $R^{3a} \sim R^{5a}$ の種類は、それぞれ互いに異なってもよいが、通常、同一であるのが好ましい。また、 $m_3 \sim m_5$ が2以上である場合、同一のフェニル基に置換する2以上の置換基 $R^{3a} \sim R^{5a}$ の種類は、それぞれ互いに同一または異なってもよい。

30

【0073】

$m_3 \sim m_5$ が1以上である場合、対応する置換基 $R^{3a} \sim R^{5a}$ の置換位置はいずれの位置であってもよいが、フェニル基に対して少なくともp-位に置換するのが好ましい。

【0074】

式(2)または(2a)で表されるラジカルカチオンとして具体的には、トリアリールアミン；トリス(ハロフェニル)アミン[例えば、トリス(p-クロロフェニル)アミン、トリス(p-ブromoフェニル)アミン、トリス(p-ヨードフェニル)アミン、トリス(m-ブromoフェニル)アミン、トリス(o-ブromoフェニル)アミンなどのトリス(モノまたはジハロフェニル)アミンなど]；トリス(アルキルフェニル)アミン[例えば、トリス(p-メチルフェニル)アミン、トリス(p-t-ブチルフェニル)アミンなどのトリス(モノまたはジ C_{1-4} アルキル-フェニル)アミンなど]；トリス(アルコキシフェニル)アミン[例えば、トリス(p-メトキシフェニル)アミン、トリス(p-t-ブトキシフェニル)アミンなどのトリス(モノまたはジ C_{1-4} アルコキシ-フェニル)アミンなど]などの対応する中性化合物(アミン化合物)のラジカルカチオンが挙げられる。これらのうち、トリス(モノハロフェニル)アミンなどのトリス(ハロフェニル)アミンが好ましく、さらに好ましくはトリス(p-ブromoフェニル)アミンなどのトリス(p-

40

50

ハロフェニル)アミンであってもよい。

【0075】

本開示のドーパントは、前記式(1)で表されるアニオンと、対カチオンとを含んでいればよく、前記式(1)[または式(1a)]で表されるアニオンおよび対カチオン(例えば、式(2)または式(2a)で表されるラジカルカチオン)は、それぞれ、単独でまたは2種以上組み合わせて含んでいてもよい。通常、前記式(1)で表されるアニオンおよび対カチオンのみ[特に、単独の前記式(1)[または式(1a)]で表されるアニオンおよび単独の対カチオンのみ]で構成されることが多い。

【0076】

本開示の代表的なドーパントとしては、前記式(1a)で表されるアニオンと、対カチオンとしての前記式(2a)で表されるラジカルカチオンとの組み合わせで構成されるイオン化合物が挙げられる。なお、このような式(1a)で表されるアニオンおよび式(2a)で表されるラジカルカチオンを組み合わせたイオン化合物は新規物質である。

10

【0077】

具体的には、式(1a)において、 R^{1a} および R^{2a} がフッ素原子またはパーフルオロアルキル基(パーフルオロ C_{1-6} アルキル基など)であるアニオン、ならびに R^{1a} と R^{2a} とが互いに結合したパーフルオロアルキレン基(パーフルオロ C_{2-4} アルキレン基など)である環状のアニオンから選択されるアニオン[例えば、 FSI^- 、 $TFSI^-$ 、ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジ(スルホニル)イミドアニオンなどの前記式(1)または(1a)で表されるアニオンとして具体的に例示したアニオンなど]と;前記式(2a)で表されるラジカルカチオン[例えば、前記式(2)または(2a)で表されるラジカルカチオンとして具体的に例示したトリフェニルアミン、トリス(ハロフェニル)アミン、トリス(アルキルフェニル)アミン、トリス(アルコキシフェニル)アミンから選択されるアミン化合物に対応するラジカルカチオンなど]とを組み合わせたイオン化合物などが挙げられる。なかでも、 R^{1a} および R^{2a} がパーフルオロアルキル基(パーフルオロ C_{1-4} アルキル基など)であるアニオンと、トリス(ハロフェニル)アミン[例えば、トリス(モノハロフェニル)アミンなど]のラジカルカチオンとを組み合わせたイオン化合物が好ましく、さらに好ましくは $TFSI^-$ と、トリス(p-プロモフェニル)アミンなどのトリス(p-ハロフェニル)アミンとを組み合わせたイオン化合物であってもよい。

20

【0078】

(製造方法)

本開示のドーパント(またはイオン化合物)の製造方法は特に制限されず、例えば、式(1)[特に式(1a)]で表されるアニオンおよび1価の金属イオンを含むイオン化合物と、所定の対カチオンに対応する中性化合物、具体的には、式(2)[特に式(2a)]で表されるラジカルカチオンに対応する中性化合物(または対応するアミン化合物)とを酸化剤の存在下で反応させる方法などで製造してもよい。

30

【0079】

前記1価の金属イオンとしては、例えば、アルカリ金属イオンなどであってもよいが、通常、遷移金属イオン、例えば、 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Au^+ などの周期表第11族金属元素のイオンなどが挙げられる。これらの1価の金属イオンは、単独でまたは2種以上組み合わせてもよい。好ましい1価の金属イオンは Ag^+ であってもよい。

40

【0080】

式(1)[特に式(1a)]で表されるアニオンおよび1価の金属イオンを含むイオン化合物は、前記式(1)[特に式(1a)]で表されるアニオンと、1価の金属イオンとを含んでいればよく、前記式(1)[または式(1a)]で表されるアニオンおよび1価の金属イオンは、それぞれ、単独でまたは2種以上組み合わせて含んでいてもよい。通常、前記式(1)で表されるアニオンおよび1価の金属イオンのみ[特に、単独の前記式(1)[または式(1a)]で表されるアニオンおよび単独の1価の金属イオンのみ]で構成されることが多い。

【0081】

50

式(1) [特に式(1a)]で表されるアニオンおよび1価の金属イオンを含むイオン化合物としては、例えば、式(1)または(1a)で表されるアニオンとして具体的に例示したアニオンの1価金属塩などが挙げられ、例えば、ビス(トリフルオロメタンシルホニル)イミド銀(AgTFSI)などのTFSI⁻の1価金属塩などが挙げられる。式(1) [特に式(1a)]で表されるアニオンおよび1価の金属イオンを含むイオン化合物は、単独でまたは2種以上組み合わせて使用することもできる。

【0082】

式(2) [特に式(2a)]で表されるラジカルカチオンに対応する中性化合物(または対応するアミン化合物)としては、例えば、トリス(ハロフェニル)アミン[例えば、トリス(p-プロモフェニル)アミンなど]などの式(2)または(2a)で表されるラジカルカチオンとして具体的に例示したラジカルカチオンに対応するアミン化合物などが挙げられる。

10

【0083】

式(1) [特に式(1a)]で表されるアニオンおよび1価の金属イオンで構成されるイオン化合物の割合は、式(2) [特に式(2a)]で表されるラジカルカチオンに対応する中性化合物1モルに対して、例えば1~5モル(例えば1.1~3モル)程度であってもよく、好ましくは1.2~2モル(例えば、1.3~1.5モル)程度であってもよい。

【0084】

前記酸化剤としては、前記中性化合物を1電子酸化して対応する式(2) [特に式(2a)]で表されるラジカルカチオンを形成可能な酸化剤であればよく、例えば、ハロゲン単体(塩素Cl₂、臭素Br₂、ヨウ素I₂など)、ハロゲン酸類[例えば、次亜ハロゲン酸塩(例えば、次亜塩素酸ナトリウムNaClOなどの次亜ハロゲン酸アルカリ金属塩など)、亜ハロゲン酸塩(例えば、亜塩素酸ナトリウムNaClO₂などの亜塩素酸アルカリ金属塩など)、ハロゲン酸塩(例えば、臭素酸カリウムKBrO₃などのハロゲン酸アルカリ金属塩など)、過ハロゲン酸塩(例えば、メタ過ヨウ素酸カリウムKIO₄などの過ハロゲン酸アルカリ金属塩など)など]などが挙げられる。これらの酸化剤は単独でまたは2種以上組み合わせて使用することもできる。これらの酸化剤のうち、ハロゲン単体(特にヨウ素I₂)が好ましい。

20

【0085】

酸化剤の割合は、式(2) [特に式(2a)]で表されるラジカルカチオンに対応する中性化合物1モルに対して、例えば1~5モル(例えば1~3モル)程度であってもよく、好ましくは1~2モル(例えば、1~1.5モル)、さらに好ましくは1モル程度であってもよい。

30

【0086】

反応は、通常、溶媒の存在下で行ってもよい。溶媒としては、非プロトン性溶媒などの反応に不活性な溶媒、例えば、エーテル類(例えば、ジエチルエーテルなどの鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類など)などが挙げられる。通常、ジエチルエーテルなどの鎖状エーテル類がよく利用される。

【0087】

反応は、通常、不活性ガス雰囲気(窒素ガス、希ガスなど)中に行ってもよく、攪拌しながら行ってもよい。反応温度としては、例えば-70~+60(例えば-50~+40)、好ましくは-40~+30程度であってもよい。反応時間は、例えば1分~1時間(例えば5~30分)、好ましくは10~20分程度であってもよい。反応終了後、慣用の分離精製手段、例えば、ろ過、乾燥、抽出、再結晶、再沈殿、これらを組み合わせた方法などにより分離精製してもよい。

40

【0088】

[導電性組成物]

本開示の導電性組成物は、本開示の前記ドーパントと、導電性有機化合物(または有機半導体化合物)とを含む。導電性組成物は、ドーパントは、本開示の前記ドーパント(第

50

1のドーパント)とは異なる他のドーパント(第2のドーパント)を含んでいてもよいが、通常、第2のドーパント(F4TCNQなどの従来のドーパントなど)を実質的に含まないのが好ましい。なお、第1のドーパントは、単独でまたは2種以上組み合わせて使用してもよく、通常、単独で用いることが多い。

【0089】

(導電性有機化合物)

導電性有機化合物は導電性低分子化合物であってもよく、導電性高分子化合物であってもよい。なお、本明細書および請求の範囲において、「導電性有機化合物」(「導電性低分子化合物」および「導電性高分子化合物」)は、本開示のドーパントがドーピングされた状態において、半導体や導体(または良導体)としての特性を示す化合物[または伝導度(電気伝導度または導電率)が、例えば 10^{-10} S/cm以上の物質]を意味し、ドーパントを含まない化合物単独の状態(ドーピング前または未ドーピングの状態)では絶縁体としての特性を示す化合物[例えば、伝導度が 10^{-10} S/cm未満の物質]も含む意味に用いる。

10

【0090】

導電性低分子化合物として代表的には、例えば、アセン類(例えば、ナフタセン、クリセン、ピレン、ペンタセン、ピセン、ペリレン、ヘキサセン、ヘプタセン、ジベンゾペンタセン、コロネン、テトラベンゾペンタセン、オバレンなど);フタロシアニン類(例えば、フタロシアニン(銅フタロシアニンなど)、ナフタロシアニン、サブフタロシアニンなど);カルバゾール類[例えば、1,3,5-トリス[2,7-(N,N-(p-メトキシフェニル)アミノ)-9H-カルバゾール-9-イル]ベンゼン(SGT405)など];チオフェン類[例えば、2,5-ビス[4-(N,N-ビス(p-メトキシフェニル)アミノ)フェニル]-3,4-エチレンジオキシチオフェン(H101)、2,3,4,5-テトラキス[4-(N,N-ビス(p-メトキシフェニル)アミノ)フェニル]チオフェン(H111)など];テトラカルボン酸ジイミド類[例えば、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド、2,3,6,7-アントラセンテトラカルボン酸ジイミドなど];トリプチセン類[例えば、2,6,14-トリス[5'-(4-(N,N-ビス(p-メトキシフェニル)アミノ)フェニル)-チオフェン-2'-イル]トリプチセン(T103)など]などが挙げられる。

20

30

【0091】

導電性高分子化合物(または共役系高分子化合物)として代表的には、例えば、脂肪族共役系高分子化合物(例えば、trans-ポリアセチレンなどのポリアセチレン、ポリフェニルアセチレンなど);芳香族共役系高分子化合物[例えば、ポリ(p-フェニレン)、ポリ(m-フェニレン)、ポリフルオレンなど];複素環式共役系高分子化合物[例えば、ポリピロール類(例えば、ポリ(ピロール-2,5-ジイル)など)、ポリチオフェン類[例えば、ポリチオフェン、ポリアルキルチオフェン、ポリ[5,5'-ビス(3-アルキル-2-チエニル)-2,2'-ピチオフェン](またはPQT)、ポリ[2,5-ビス(3-アルキルチオフェン-2-イル)チエノ[3,2-b]チオフェン](またはPBTTT)、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(またはPEDOT)など];含ヘテロ原子共役系高分子化合物[例えば、ポリアニリン、ポリアゾベンゼン、ポリトリアリールアミン類(例えば、ポリ[ビス(4-フェニル)-(2,4,6-トリメチルフェニル)-アミン](またはPTAA)など)など];はしご形(または複鎖型)共役系高分子化合物[例えば、ポリアセン、ポリフェナントレンなど];混合型共役系高分子化合物[例えば、ポリ(p-フェニレンピニレン)、ポリ(p-フェニレンスルフィド)など]などが挙げられる。

40

【0092】

これらの導電性有機化合物は、市販品または慣用の方法で調製してもよい。また、これらの導電性有機化合物は、単独でまたは2種以上組み合わせて使用してもよい。なかでも、電子デバイスなどの作製における成形性(生産性)や耐熱性に優れる点から、導電性高

50

分子化合物が好ましい。導電性高分子化合物は、単独でまたは2種以上組み合わせて使用してもよく、通常、単独の導電性高分子化合物が用いられることが多い。本開示の導電性組成物における導電性有機化合物（または導電性高分子化合物）は、通常、P型有機半導体を形成可能であることが多く、前記導電性高分子化合物のなかでも、複素環式共役系高分子化合物などの複素環を少なくとも有する導電性高分子化合物が好ましい。

【0093】

複素環を有する導電性高分子化合物は、分子構造中（特に主鎖中）に複素環を有する構成単位を少なくとも含む共役系高分子化合物であればよい。前記複素環は、単環式複素環であってもよく、単環式複素環と1または複数の環〔複素環および/または炭化水素環（芳香族性炭化水素環または非芳香族炭化水素環）〕とが縮合（オルソ縮合、オルソアンドペリ縮合など）した多環式複素環であってもよい。複素環を形成する環（多環式複素環の場合は互いに縮合する各環）は、5～7員環、好ましくは5または6員環であることが多い。

10

【0094】

前記複素環を形成するヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子などが挙げられる。これらのヘテロ原子は、単独でまたは2種以上組み合わせて複素環に含まれていてもよい。これらのヘテロ原子のうち、窒素原子、硫黄原子が好ましく、硫黄原子がさらに好ましい。複素環は、フラン環などの酸素原子を含有する複素環、ピロール環などの窒素原子を含有する複素環などであってもよいが、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、チエノチオフェン環、ベンゾチアジアゾール環などのヘテロ原子として少なくとも硫黄原子を含む複素環〔特に、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、チエノチオフェン環などのチオフェン環構造を有する（内包または内在する）複素環〕であるのが好ましい。

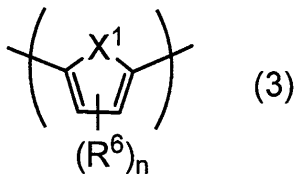
20

【0095】

このような複素環を有する構成単位として代表的には、下記式（3）で表される構成単位などが挙げられる。

【0096】

【化10】



30

【0097】

（式中、 X^1 は酸素原子または硫黄原子を示し、 R^6 は置換基を示し、 n は0～2の整数を示す）。

【0098】

前記式（3）において、好ましい X^1 は硫黄原子である。

【0099】

R^6 で表される置換基としては、例えば、アルキル基（例えば、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基などの直鎖状または分岐鎖状 C_{1-20} アルキル基など）、アルコキシ基（例えば、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、テトラデシルオキシ基、ヘキサデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基などの直鎖状または分岐鎖状 C_{1-20} アルコキシ基など）などが挙げられる。これらのうち、直鎖状または分岐鎖状 C_{6-18} アルキル基などのアルキル基が好ましい。

40

【0100】

置換数 n は0または1であることが多く、溶解性の観点から1が好ましい。なお、 n が2の場合、2つの基 R^6 の種類は、互いに同一または異なってもよい。

【0101】

50

前記式(3)で表される構成単位(または2価の基)として具体的には、チオフェン-2,5-ジイル基、3-アルキルチオフェン-2,5-ジイル基(例えば、3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル基などの3-C₆₋₁₈アルキルチオフェン-2,5-ジイル基など)などが挙げられる。これらの前記式(3)で表される構成単位は、単独でまたは2種以上組み合わせてもよい。

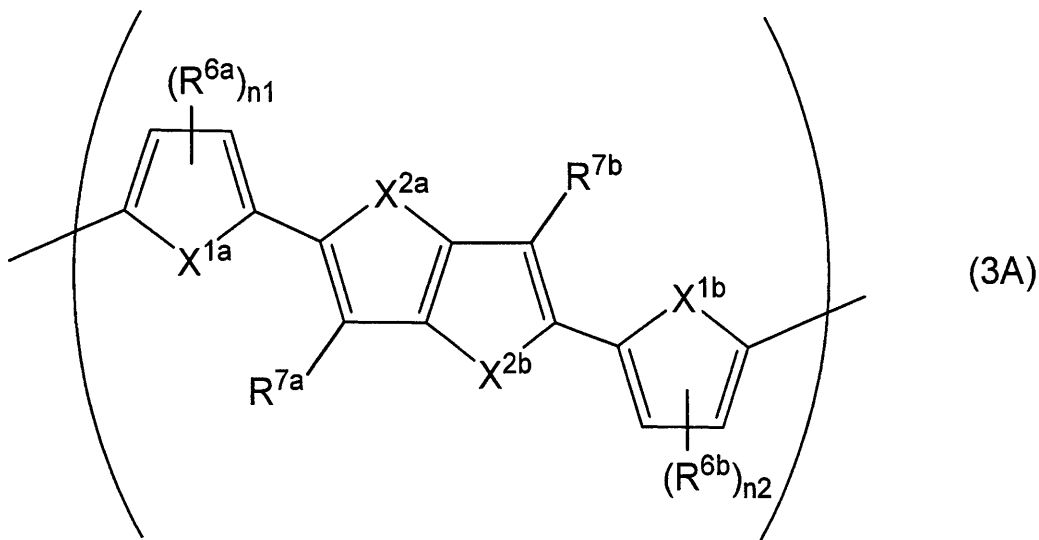
【0102】

複素環を有する導電性高分子化合物は前記式(3)で表される構成単位を少なくとも含んでいるのが好ましく、結晶性が高く伝導度を向上し易い点から、下記式(3A)で表される構成単位を含むのがさらに好ましい。通常、導電性有機化合物の結晶性が高いとドーピングし難い(ドーピング効率が低下し易い)ため、伝導度を向上し難いが、本開示のドーパントは結晶性の高い導電性有機化合物に対してもドーピング効率に優れるため、伝導度を有効に向上できる。

10

【0103】

【化11】



20

【0104】

(式中、X^{1a}およびX^{1b}は酸素原子または硫黄原子を示し、R^{6a}およびR^{6b}は置換基を示し、n₁およびn₂は0~2の整数を示し、X^{2a}およびX^{2b}は酸素原子または硫黄原子を示し、R^{7a}およびR^{7b}は水素原子または置換基を示す)。

30

【0105】

前記式(3A)において、好ましいX^{1a}およびX^{1b}は硫黄原子である。X^{1a}およびX^{1b}の種類は、互いに異なってもよいが、通常、同一であることが多い。

【0106】

R^{6a}およびR^{6b}で表される置換基としては、前記式(3)におけるR⁶と好ましい態様を含めて同様の基が挙げられる。置換数n₁およびn₂は、0または1であることが多く、溶解性の観点から1が好ましい。n₁およびn₂は互いに異なってもよいが、通常、同一であることが多い。n₁、n₂が1である場合、R^{6a}、R^{6b}の置換位置は、それぞれX^{1a}、X^{1b}を含む5員複素環の3位または4位のいずれであってもよいが、通常、前記5員複素環の3位(中央のX^{2a}およびX^{2b}を含む縮合複素環に近い位置)であることが多い。

40

【0107】

なお、n₁およびn₂が1~2の場合、R^{6a}およびR^{6b}の種類は互いに異なってもよいが、通常、同一であることが多い。また、n₁、n₂が2の場合、2つのR^{6a}、2つのR^{6b}の種類は、それぞれ互いに同一または異なってもよい。

【0108】

好ましいX^{2a}およびX^{2b}は硫黄原子である。X^{2a}およびX^{2b}の種類は、互いに異

50

なっているが、通常、同一であることが多い。

【0109】

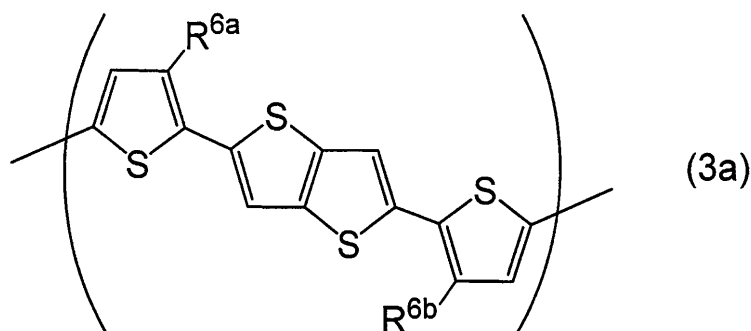
R^{7a} および R^{7b} で表される置換基としては、前記式(3)における R^6 と好ましい態様を含めて同様の基が挙げられる。好ましい R^{7a} および R^{7b} は水素原子である。

【0110】

前記式(3A)で表される構成単位(または2価の基)として代表的には、下記式(3a)で表される構成単位(2,5-ビス(3-アルキルチオフェン-2-イル)チエノ[3,2-b]チオフェンを有する構成単位など)などが挙げられる。

【0111】

【化12】



10

20

【0112】

(式中、 R^{6a} および R^{6b} は好ましい態様を含めて前記式(3A)と同じ)。

【0113】

式(3a)で表される構成単位として具体的には、 R^{6a} および R^{6b} がドデシル基である構成単位、 R^{6a} および R^{6b} がテトラデシル基である構成単位、 R^{6a} および R^{6b} がヘキサデシル基である構成単位、 R^{6a} および R^{6b} がオクタデシル基である構成単位などの2,5-ビス(3- C_{6-20} アルキルチオフェン-2-イル)チエノ[3,2-b]チオフェンを有する(R^{6a} および R^{6b} が C_{6-20} アルキル基である)構成単位などが挙げられる。前記式(3A)または(3a)などで表される構成単位は、単独でまたは2種以上組み合わせてもよい。

30

【0114】

なお、複素環を有する導電性高分子化合物において、複素環[好ましくはヘテロ原子として少なくとも硫黄原子を含む複素環、特にチオフェン環構造を有する複素環]を有する構成単位(前記式(3)で表される構成単位など)の割合は、構成単位全体に対して、例えば10モル%以上(例えば30モル%以上)程度であってもよく、好ましくは50モル%以上(例えば70モル%以上)、さらに好ましくは90モル%以上(例えば、実質的に100モル%)程度であってもよい。

【0115】

また、前記式(3)で表される構成単位(または2価の基)の割合は、構成単位全体に対して、例えば10~100モル%(例えば30~90モル%)程度であってもよく、好ましくは50~80モル%(例えば60~70モル%)程度であってもよい。前記式(3A)[特に(3a)]で表される構成単位の割合は、構成単位全体に対して、例えば10モル%以上(例えば30モル%以上)程度であってもよく、好ましくは50モル%以上(例えば70モル%以上)、さらに好ましくは90モル%以上(例えば、実質的に100モル%)程度であってもよい。

40

【0116】

複素環を有する導電性高分子化合物としては代表的には、前述の複素環式共役系高分子化合物などが挙げられ、なかでも、ポリチオフェン、ポリアルキルチオフェン、PQT、PBTTT、PEDOTなどポリチオフェン類が好ましい。

【0117】

50

ポリチオフェンとしては、例えば、ポリ(チオフェン-2,5-ジイル)などが挙げられる。ポリアルキルチオフェンとしては、例えば、ポリ(3-メチルチオフェン-2,5-ジイル)、ポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル)(またはP3HT)、ポリ(3-オクチルチオフェン-2,5-ジイル)(またはP3OT)、ポリ(3-ドデシルチオフェン-2,5-ジイル)(またはP3DDT)などのポリ(3-C₁₋₁₈アルキルチオフェン-2,5-ジイル)などが挙げられる。PQTとしては、例えば、ポリ[5,5'-ピス(3-ドデシル-2-チエニル)-2,2'-ピチオフェン](またはPQT-C12)などのポリ[5,5'-ピス(3-C₁₋₁₈アルキル-2-チエニル)-2,2'-ピチオフェン]などが挙げられる。PBTTTとしては、例えば、ポリ[2,5-ピス(3-ドデシルチオフェン-2-イル)チエノ[3,2-b]チオフェン](またはPBTTT-C12)、ポリ[2,5-ピス(3-テトラデシルチオフェン-2-イル)チエノ[3,2-b]チオフェン](またはPBTTT-C14)、ポリ[2,5-ピス(3-ヘキサデシルチオフェン-2-イル)チエノ[3,2-b]チオフェン](またはPBTTT-C16)などのポリ[2,5-ピス(3-C₁₋₁₈アルキルチオフェン-2-イル)チエノ[3,2-b]チオフェン]などが挙げられる。

【0118】

複素環を有する導電性高分子化合物(特にポリチオフェン類)は、単独でまたは2種以上組み合わせてもよい。なかでも、ポリチオフェン、ポリアルキルチオフェン、PQT、PBTTTなどが好ましく、PBTTTがさらに好ましい。

【0119】

導電性高分子化合物の分子量は特に制限されず、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定したとき、ポリスチレン換算で、数平均分子量M_nは、500~500000(例えば5000~100000)、好ましくは10000~50000(例えば15000~40000)、さらに好ましくは20000~30000(例えば23000~27000)程度であってもよく、分子量分布またはPDI(M_w/M_n)は、例えば、1~20(例えば1.1~10)、好ましくは1.2~5(例えば1.3~3)、さらに好ましくは1.5~2.5(例えば1.6~2)程度であってもよい。M_nが大きすぎると、溶解性などが低下して成形性が低下するおそれがあり、小さすぎると耐熱性や機械的特性などが低下するおそれがある。

【0120】

導電性組成物において、本開示のドーパントおよび導電性有機化合物の総量の割合は、例えば50質量%以上(例えば80質量%以上)、好ましくは90質量%以上(実質的に100質量%)程度であってもよい。ドーパントの割合が少なすぎると、キャリア密度を向上できず、伝導度を十分に向上できないおそれがあり、多すぎると、導電性有機化合物の結晶性が低下して伝導度が低下するおそれがある。本開示のドーパントはドーピング効率が高いため、少量であってもキャリア密度および伝導度を有効に向上できる。

【0121】

導電性組成物は、本開示の効果を損なわない範囲で慣用の添加剤などを含んでいてもよい。添加剤としては、例えば、レベリング剤、密着性向上剤(シランカップリング剤など)などが挙げられる。これらの添加剤は、単独で又は2種以上組み合わせで使用することもできる。添加剤の割合は、ドーパントおよび導電性有機化合物の総量100質量部に対して、例えば30質量部以下(例えば10質量部以下)、好ましくは5質量部以下(例えば0~1質量部)程度であってもよい。

【0122】

また、導電性組成物は、溶媒を含んでいなくてもよいが、印刷、塗布(コーティング)などの簡便な方法により有機半導体の薄膜やフィルムなどを形成するために、必要に応じて溶媒を含んでいてもよい。

【0123】

溶媒としては、例えば、芳香族炭化水素類(例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、アニソールなど);ハロゲン化炭化水素類(例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、1

10

20

30

40

50

、2-ジクロロエタンなどのハロゲン化アルカン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン) ; アルコール類 (例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、n-ブタノール、t-ブタノールなどのC₁-₆アルカンモノオール; エチレングリコールなどのC₂-₄アルカンジオールなど) ; エーテル類 (ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテルなどの鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類など) ; グリコールエーテル類 [例えば、セロソルブ類 (メチルセロソルブなど)、カルビトール類 (メチルカルビトールなど)、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどの(ポリ)C₂-₄アルキレングリコールモノC₁-₄アルキルエーテル; エチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテルなどの(ポリ)C₂-₄アルキレングリコールジC₁-₄アルキルエーテルなど] ; グリコールエーテルアセテート類 [例えば、セロソルブアセテート類 (例えば、メチルセロソルブアセテートなどのC₁-₄アルキルセロソルブアセテートなど)、カルビトールアセテート類 (例えば、メチルカルビトールアセテートなどのC₁-₄アルキルカルビトールアセテートなど)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどの(ポリ)C₂-₄アルキレングリコールモノC₁-₄アルキルエーテルアセテートなど] ; ケトン類 (アセトン、メチルエチルケトンなどの鎖状ケトン、シクロヘキサノンなどの環状ケトンなど) ; エステル類 (酢酸エチルなどの酢酸エステル、乳酸メチルなどの乳酸エステルなど) ; カーボネート類 (ジメチルカーボネートなどの鎖状カーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状カーボネートなど) ; ニトリル類 (アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなど) ; アミド類 (N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなど) ; スルホキシド類 (ジメチルスルホキシドなど) ; 及びこれらの混合溶媒などが挙げられる。通常、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類 (例えば、o-ジクロロベンゼンなど) などがよく利用される。

【0124】

導電性組成物が溶媒を含む場合、各成分と溶媒とを混合した後、必要により過して調製してもよい。導電性組成物 (溶液または分散液) における固形分濃度は、塗布方法などに応じて選択でき、例えば、0.001~20質量% (例えば0.01~10質量%)、好ましくは0.1~5質量% (例えば0.5~3質量%)、特に0.6~2質量% (例えば0.7~1.3質量%) 程度であってもよい。

【0125】

(導電性組成物の製造方法)

本開示のドーパントおよび前記導電性有機化合物を含む導電性組成物の製造方法は、前記ドーパントを前記導電性有機化合物にドーピングするドーピング工程を少なくとも含んでいる。ドーピング工程に供する導電性有機化合物は、必ずしも所定形状に成形されていなくてもよく、ドーピング工程後またはドーピング工程において所定形状に成形してもよいが、通常、ドーピング工程前に予め所定の形状 (例えば、膜状またはフィルム状など) に成形されることが多い。

【0126】

所定形状に成形する方法は慣用の成形方法が利用でき、薄膜状またはフィルム状などに形成する場合、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法などのドライプロセスにより形成してもよく、ウェットプロセス (コーティングなど) により形成してもよい。成形性 (または生産性) の点でウェットプロセスが好ましい。

【0127】

ウェットプロセスでは、基材 (または基板) の少なくとも一方の面に対して、前記導電性有機化合物と前記溶媒とを少なくとも含む組成物 (溶液または分散液) を印刷または塗布 (またはコーティング) し、得られた塗膜から溶媒を除去して製膜する。

【0128】

前記基材 (または基板) としては特に制限されず、例えば、ガラス板、シリコンウエハー、プラスチックフィルム (例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルムなどの透明樹

脂フィルムなど)などであってもよい。これらの基材は、必要に応じて、表面に1または複数の機能層(例えば、ITOなどの導電層、SiO₂などの絶縁層、 γ -フェネチルトリメトキシシラン(γ -PTS)などの自己組織化単分子膜(SAM)など)が形成されていてもよい。

【0129】

印刷または塗布方法は特に制限されず、慣用の方法、例えば、エアナイフコート法、ロールコート法、グラビアコート法、ブレードコート法、パーコート法、ダイコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スピコート法、キャスト法、エッジキャスト法、ドロップキャスト法、スクリーン印刷法、インクジェット印刷法、圧縮配向法などであってもよい。通常、スピコート法、エッジキャスト法、ドロップキャスト法、インクジェット印刷法などがよく利用され、成膜容易性(または生産性)の観点から、スピコート法などが好ましい。

10

【0130】

得られた塗膜を自然乾燥、加熱および/または減圧下での乾燥、スピンドライ(またはスピンドライ)などの慣用の方法で溶媒を除去することにより薄膜またはフィルムを形成できる。これらの乾燥方法は単独でまたは2種以上組み合わせてもよい。加熱して乾燥する場合の加熱温度は、例えば30~100、好ましくは40~80程度であってもよい。

【0131】

得られた薄膜またはフィルムは、アニール処理を施してもよい。アニール処理温度は、例えば50~400(例えば80~380)程度の範囲から選択でき、例えば100~360(例えば150~350)、好ましくは200~340(例えば250~330)、さらに好ましくは280~320程度であってもよい。アニール処理時間は、例えば10分~12時間、好ましくは30分~8時間、さらに好ましくは1~6時間(例えば2~4時間)程度であってもよい。なお、アニール処理は、大気雰囲気下で行ってもよく、窒素ガス、希ガス(ヘリウム、アルゴンなど)などの不活性ガス雰囲気下で行ってもよく、不活性ガス(特にアルゴン)雰囲気下で行うのが好ましい。

20

【0132】

また、ドーピング方法は特に制限されず、慣用の方法が利用でき、例えば、気相ドーピング法、ドーパント溶液に導電性有機化合物(膜またはフィルム状の導電性有機化合物など)を含浸する液相ドーピング法、ドーパントを含む電解質溶液に導電性有機化合物を浸漬して電解する電気化学的ドーピング法、イオンインプランテーション法、誘起ドーピング法などが挙げられる。

30

【0133】

これらのうち、液相ドーピング法がよく利用される。液相ドーピング法に用いるドーパント溶液を調製するための溶媒は、ドーパントを溶解または分散可能である限り特に制限されず、例えば、前記導電性組成物の項に例示した溶媒などが挙げられ、通常、ニトリル類(アセトニトリルなど)の極性溶媒を用いることが多い。ドーパント溶液の濃度は、例えば0.01~100mmol/L(例えば0.1~10mmol/L)程度の範囲から選択してもよく、例えば0.3~5mmol/L(例えば0.5~2mmol/L)、好ましくは0.5~1.5mmol/L(例えば0.8~1.2mmol/L)程度であってもよい。なお、効率よくドーピングするために(平衡を偏らせるために)、ドーパント溶液中のドーパントの使用量は、通常、導電性有機化合物(または導電性高分子化合物の繰り返し単位)に対して大過剰であることが多い。

40

【0134】

導電性有機化合物(膜またはフィルム状の導電性有機化合物など)のドーパント溶液への含浸(または浸漬)は、必要に応じて加熱しながら行ってもよい。加熱温度は、ドーパント溶液の沸点以下であればよく、例えば20~60(例えば30~50)、好ましくは35~45程度であってもよい。含浸時間は、例えば1分~12時間(例えば5~30分)、好ましくは10~20分程度であってもよい。

【0135】

50

導電性有機化合物をドーパント溶液に含浸後、得られた導電性組成物を前記慣用の方法で乾燥して溶媒を除去してもよく、例えば、導電性有機化合物が膜またはフィルム状である場合、スピンドライ後に加熱乾燥することが多い。スピンドライにおける回転数は、例えば500~5000rpm（例えば1000~2000rpm）程度であっててもよく、時間は1秒~1時間（例えば5~60秒）程度であっててもよい。また、加熱乾燥における温度は、例えば40~300（例えば60~100）程度であっててもよく、時間は、例えば1分~12時間（例えば5~30分）程度であっててもよい。

【0136】

なお、導電性組成物が前述の添加剤などを含む場合、これらの添加剤はドーピング工程の前後またはドーピング工程中に導電性有機化合物に混合してもよい。

10

【0137】

このようにして得られる薄膜またはフィルムの厚み（平均厚み）は、用途に応じて適宜選択してもよく、例えば1~5000nm、好ましくは30~1000nm、さらに好ましくは50~500nm程度であっててもよい。

【0138】

（導電性組成物の特性および電子デバイス）

本開示の導電性組成物は高い伝導度を示し、例えば10~10000S/cm（例えば100~5000S/cm）、好ましくは300~3000S/cm（例えば500~2500S/cm）、さらに好ましくは1000~2000S/cm（例えば1200~1800S/cm）程度であっててもよい。なお、本明細書および請求の範囲において、伝導度は後述する実施例に記載の方法により測定できる。

20

【0139】

本開示の導電性組成物は、通常、P型半導体であっててもよく、前述のように伝導度が高いため、電子デバイス、例えば、スイッチング素子、整流素子（ダイオード）、トランジスタなどの半導体素子、光電変換素子（太陽電池素子、有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子など）、熱電変換素子などを形成するための材料として利用できる。

【0140】

本明細書に開示された各々の態様は、本明細書に開示された他のいかなる特徴とも組み合わせることができる。

30

【実施例】

【0141】

以下に、実施例に基づいて本開示をより詳細に説明するが、本開示はこれらの実施例によって限定されるものではない。

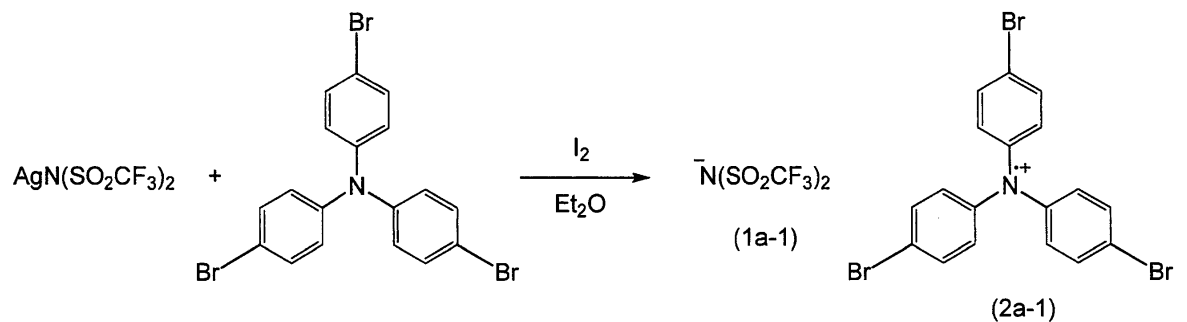
【0142】

[イオン化合物の合成]

（実施例1）

【0143】

【化13】



40

【0144】

ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド銀 [AgTFSIともいう、1.36g、3.51mmol]、トリス（4-プロモフェニル）アミン（1.21g、2.51m

50

mol)、およびジエチルエーテル(Et_2O 、100 mL)を混合して20分間攪拌した後、 -36°C に冷却した。そこに、ヨウ素(I_2 、0.64 g、2.51 mmol)/ Et_2O (30 mL)混合液を15分かけて滴下した後、室温に昇温した。析出物をろ過により回収し、室温で1時間減圧乾燥して、濃紫色固体状の粗生成物(1.77 g、収率93%)を得た。得られた粗生成物を乾燥した塩化メチレン(CH_2Cl_2 、90 mL)に溶解した後にろ過して、得られたろ液を -26°C の乾燥した Et_2O (360 mL)に注ぎ入れた。その後、室温に昇温し、析出物を再びろ過して回収し、室温で2時間減圧乾燥して、濃紫色固体状の目的物(式(1a-1)で表されるアニオンと式(2a-1)で表されるカチオンとのイオン化合物(TPA-TFSIともいう)、1.41 g、収率74%)を得た。元素分析の結果を以下に示す。

【0145】

Anal. Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Br}_3\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$: C 31.52; H 1.59; N 3.68. Found: C 31.55; H 1.80; N 3.80.

【0146】

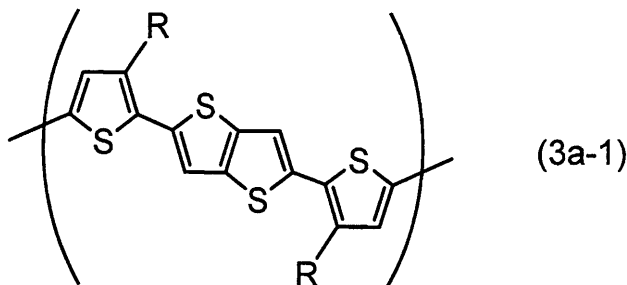
[紫外可視近赤外(UV-Vis-NIR)スペクトルの測定]

(実施例2)

実施例1で得られたイオン化合物(TPA-TFSI)を、下記式(3a-1)で表される繰り返し単位を有する高分子化合物(Aldrich社製「PBTTT-C14」、 $M_n = 25300$ 、 $PDI = 1.8$)に液相ドーピングした測定試料(導電性組成物)を以下に記載の方法で調製した。

【0147】

【化14】



【0148】

(式中、Rはn-テトラデシル基(基- $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$)を示す)。

【0149】

すなわち、濃度1質量%のPBTTT-C14のオルトジクロロベンゼン溶液をガラス基板上にスピコート(500 rpm、5秒の後、2000 rpm、60秒)して、平均厚み40~100 nmのスピコート膜を作製した。得られたスピコート膜を濃度1 mmol/Lのドーパント溶液(実施例1で得られたイオン化合物のアセトニトリル溶液)に温度 40°C で15分間浸漬した。浸漬後、スピンドライ(1500 rpm、30秒)した後、温度 80°C で10分間乾燥させて測定試料(導電性組成物)を調製した。

【0150】

得られた測定試料を、紫外可視近赤外分光光度計(JASCO製)を用いて、200~2700 nmの範囲で1 nmの間隔にて、紫外可視近赤外(UV-Vis-NIR)吸収スペクトルを測定した。測定結果を図1に示す。なお、図1には参考のために、ドーパントをドーピングしていないPBTTT-C14のみを測定試料としたスペクトルを示す。

【0151】

(比較例1)

実施例1で得られたイオン化合物に代えて、2,3,5,6-テトラフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン($\text{F}_4\text{-TCNQ}$)を用いる以外は実施例2と同様にして紫外可視近赤外(UV-Vis-NIR)吸収スペクトルを測定した。測定結果を

10

20

30

40

50

図 1 に示す。

【 0 1 5 2 】

図 1 から明らかなように、実施例 2 では、F 4 - T C N Q をドーブした比較例 1 に比べて、中性の P B T T T - C 1 4 に由来する 5 0 0 n m 付近のピークが大きく減少し、P B T T T - C 1 4 ラジカルカチオンに由来する 1 2 0 0 ~ 2 5 0 0 n m 付近の吸収が大きく増大している。そのため、実施例 2 では、比較例 1 の F 4 - T C N Q をドーブした場合よりもドーピング効率が高かった。なお、比較例 1 の 4 0 0 n m 付近の鋭い吸収は、中性の F 4 - T C N Q による吸収を示し、7 0 0 ~ 1 0 0 0 n m 付近の 2 つ (doublet) の吸収は、F 4 - T C N Q アニオンの吸収を示すものと思われる。

【 0 1 5 3 】

[X 線ロックアップカーブの測定]

(実施例 3)

実施例 2 と同様にして調製した測定試料 (導電性組成物) を、X 線回折装置 (R i g a k u 製「S m a r t L a b」) を用いて、X 線源として C u K を使用して、X 線ロックアップカーブを測定した。測定結果を図 2 に示す。なお、図 2 には参考のために、ドーパントをドーピングしていない P B T T T - C 1 4 のみを試料とした場合の測定結果も示す。

【 0 1 5 4 】

(比較例 2)

実施例 1 で得られたイオン化合物に代えて、2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 7, 7, 8, 8 - テトラシアノキノジメタン (F 4 T C N Q) を用いる以外は実施例 3 と同様にして X 線ロックアップカーブを測定した。測定結果を図 2 に示す。

【 0 1 5 5 】

図 2 から明らかなように、実施例 3 では、F 4 T C N Q をドーブした比較例 2 に比べて、半値幅 (F W H M) が減少しており、ドーピング後における結晶性が高いことが分かった。詳細には、P B T T T - C 1 4 単独の場合に比べ、比較例 2 では半値幅が約 2 % 減少するのに対して、実施例 3 では約 1 0 % も減少した。この結果から、ドーピング後の T F S I アニオンが結晶性の向上に大きく寄与したことを示すものと考えられる。

【 0 1 5 6 】

[伝導度の測定]

(実施例 4)

ガラス基板に代えて、4 端子測定用の金電極がついたガラス基板を用いた以外は、実施例 2 と同様にして、P B T T T - C 1 4 の製膜および実施例 1 のイオン化合物を含むドーパント溶液に液相ドーピングを施し、測定試料を調製した。

【 0 1 5 7 】

得られた測定試料を、デジタルマルチメータ装置 (Keiythley 製「Keiythley 2000 digital multimeter」) を用いて、測定条件：電流 input 1 μ A で伝導度を測定したところ、1 5 0 0 S / c m と高い伝導度を示した。

【 0 1 5 8 】

(比較例 3)

実施例 1 で得られたイオン化合物に代えて、2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 7, 7, 8, 8 - テトラシアノキノジメタン (F 4 - T C N Q) を用いる以外は実施例 4 と同様にして伝導度を測定したところ、2 5 0 S / c m であった。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 5 9 】

本開示のドーパントは、導電性組成物における伝導度を有効に向上できるため、本開示のドーパントを含む前記導電性組成物は、様々な電子デバイス、例えば、整流素子 (ダイオード)、スイッチング素子またはトランジスタ (有機薄膜トランジスタ) [例えば、接合型トランジスタ (バイポーラトランジスタ)、電界効果型トランジスタ (ユニポーラトランジスタ) など]、光電変換素子 (太陽電池素子、有機 E L 素子など)、熱電変換素子などの有機半導体デバイスとして有効に利用できる。

10

20

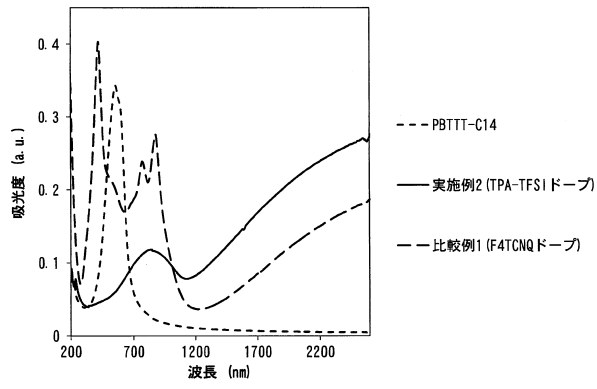
30

40

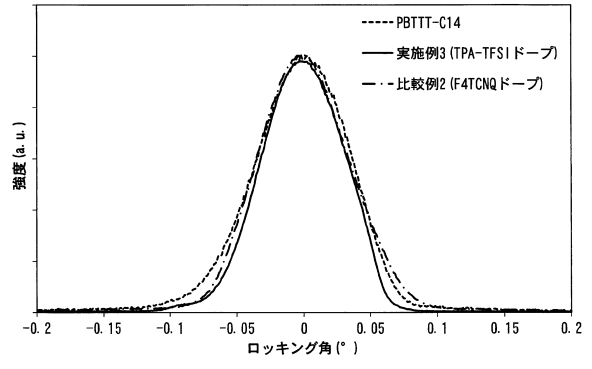
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 大学法人東京大学内
- (72)発明者 竹谷 純一
東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内
- (72)発明者 池田 大次
東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内
- (72)発明者 赤井 泰之
東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内
- 審査官 藤田 雅也
- (56)参考文献 特開2013-118166(JP,A)
特開2012-253067(JP,A)
特開2013-087081(JP,A)
特開2015-151365(JP,A)
国際公開第2018/074176(WO,A1)
特開平11-193359(JP,A)
POLESCHNER, Helmut et al., XeF₂/Fluoride Acceptors as Versatile One-Electron Oxidants
, *Angewandte Chemie, International Edition*, 2013年, Vol.52, No.49, p.12838-12842,
ISSN 1433-7851, especially Scheme 3
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C07C 211/00 - 211/65
C07C 311/00 - 311/65
H01B 1/00 - 1/24
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)