

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6496258号  
(P6496258)

(45) 発行日 平成31年4月3日(2019.4.3)

(24) 登録日 平成31年3月15日(2019.3.15)

|              |           |             |
|--------------|-----------|-------------|
| (51) Int.Cl. |           | F I         |
| CO8L 101/00  | (2006.01) | CO8L 101/00 |
| CO8L 25/18   | (2006.01) | CO8L 25/18  |
| CO8L 23/00   | (2006.01) | CO8L 23/00  |
| CO8L 65/00   | (2006.01) | CO8L 65/00  |
| CO8F 12/30   | (2006.01) | CO8F 12/30  |

請求項の数 12 (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-28285 (P2016-28285)  
 (22) 出願日 平成28年2月17日(2016.2.17)  
 (65) 公開番号 特開2017-145323 (P2017-145323A)  
 (43) 公開日 平成29年8月24日(2017.8.24)  
 審査請求日 平成30年2月22日(2018.2.22)

(73) 特許権者 000002060  
 信越化学工業株式会社  
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号  
 (74) 代理人 100102532  
 弁理士 好宮 幹夫  
 (74) 代理人 100194881  
 弁理士 小林 俊弘  
 (72) 発明者 島山 潤  
 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信  
 越化学工業株式会社 新機能材料技術研究  
 所内  
 (72) 発明者 長澤 賢幸  
 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信  
 越化学工業株式会社 新機能材料技術研究  
 所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性ポリマー複合体及び基板

(57) 【特許請求の範囲】

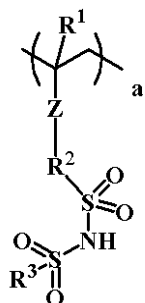
【請求項1】

(A) 共役系ポリマー、及び

(B) 下記一般式(1)で示される繰り返し単位 a と下記一般式(2)で示される繰り返し単位 b とを含み、重量平均分子量が 1,000 ~ 500,000 の範囲のものであるドーパントポリマー、

を含むものであることを特徴とする導電性ポリマー複合体。

【化1】

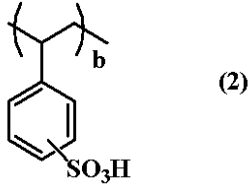


(1)

(式(1)中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基であり、R<sup>2</sup>は単結合、エステル基、あるいはエーテル基、エステル基のいずれか又はこれらの両方を有していてもよい炭素数1~12の直鎖状、分岐状、環状の炭化水素基のいずれかであるが、R<sup>2</sup>中のエーテル基が式中

の硫黄原子と直接結合する場合を除く。 $R^3$ は炭素数1～4の直鎖状、分岐状のアルキル基であり、 $R^3$ 中の水素原子のうち、1つ以上がフッ素原子で置換されている。Zは単結合、フェニレン基、ナフチレン基、エーテル基、エステル基のいずれかである。ただし、 $R^2$ が単結合又はエステル基である場合、Zはエーテル基ではない。aは、 $0 < a \leq 1.0$ である。)

【化3】



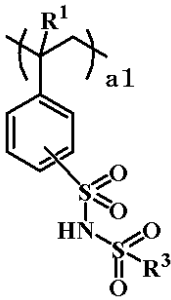
10

(式(2)中、bは、 $0 < b \leq 1.0$ である。)

【請求項2】

前記(B)成分中の繰り返し単位aが、下記一般式(1-1)で示される繰り返し単位a1を含むものであることを特徴とする請求項1に記載の導電性ポリマー複合体。

【化2】



20

(1-1)

(式中、 $R^1$ 及び $R^3$ は前記と同様である。 $a1$ は、 $0 < a1 \leq 1.0$ である。)

【請求項3】

前記(B)成分が、ブロックコポリマーであることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の導電性ポリマー複合体。

30

【請求項4】

前記(A)成分は、ピロール、チオフェン、セレノフェン、テルロフェン、アニリン、多環式芳香族化合物、及びこれらの誘導体からなる群から選択される1種以上の前駆体モノマーの重合体であることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の導電性ポリマー複合体。

【請求項5】

前記導電性ポリマー複合体は、水又は有機溶剤に分散性をもつものであることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか一項に記載の導電性ポリマー複合体。

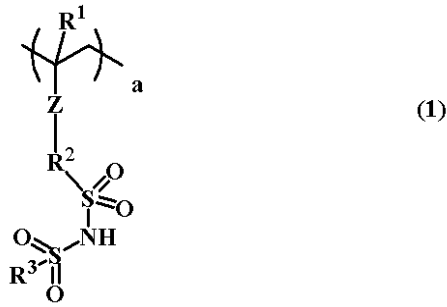
40

【請求項6】

(A) 共役系ポリマー、及び

(B) 下記一般式(1)で示される繰り返し単位aを含み、重量平均分子量が $1,000 \sim 500,000$ の範囲のものであるドーパントポリマー、を含む導電性ポリマー複合体によって導電膜が形成されたものであることを特徴とする基板。

## 【化 4】



10

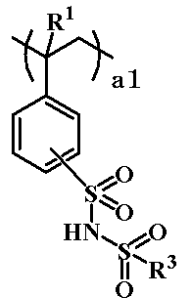
(式中、 $R^1$  は水素原子又はメチル基であり、 $R^2$  は単結合、エステル基、あるいはエーテル基、エステル基のいずれか又はこれらの両方を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状、環状の炭化水素基のいずれかであるが、 $R^2$  中のエーテル基が式中の硫黄原子と直接結合する場合を除く。 $R^3$  は炭素数 1 ~ 4 の直鎖状、分岐状のアルキル基であり、 $R^3$  中の水素原子のうち、1つ以上がフッ素原子で置換されている。Z は単結合、フェニレン基、ナフチレン基、エーテル基、エステル基のいずれかである。ただし、 $R^2$  が単結合又はエステル基である場合、Z はエーテル基ではない。a は、 $0 < a \leq 1.0$  である。)

## 【請求項 7】

前記 (B) 成分中の繰り返し単位 a が、下記一般式 (1-1) で示される繰り返し単位 a 1 を含むものであることを特徴とする請求項 6 に記載の基板。

20

## 【化 5】



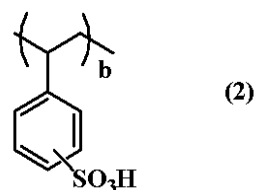
## (1-1)

(式中、 $R^1$  及び  $R^3$  は前記と同様である。a 1 は、 $0 < a 1 \leq 1.0$  である。)

## 【請求項 8】

前記 (B) 成分が、さらに下記一般式 (2) で示される繰り返し単位 b を含むものであることを特徴とする請求項 6 又は請求項 7 に記載の基板。

## 【化 6】



40

(式中、b は、 $0 < b < 1.0$  である。)

## 【請求項 9】

前記 (B) 成分が、ブロックコポリマーであることを特徴とする請求項 6 から請求項 8 のいずれか一項に記載の基板。

## 【請求項 10】

前記 (A) 成分は、ピロール、チオフェン、セレノフェン、テルロフェン、アニリン、

50

多環式芳香族化合物、及びこれらの誘導体からなる群から選択される 1 種以上の前駆体モノマーの重合物であることを特徴とする請求項 6 から請求項 9 のいずれか一項に記載の基板。

【請求項 1 1】

前記導電性ポリマー複合体は、水又は有機溶剤に分散性をもつものであることを特徴とする請求項 6 から請求項 1 0 のいずれか一項に記載の基板。

【請求項 1 2】

前記導電膜が、透明電極層として機能するものであることを特徴とする請求項 6 から請求項 1 1 のいずれか一項に記載の基板。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、導電性ポリマー複合体及び、該導電性ポリマー複合体によって導電膜が形成された基板に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

共役二重結合を有する重合体（共役系ポリマー）は、このポリマー自体は導電性を示さないが、適切なアニオン分子をドーピングすることによって導電性が発現し、導電性高分子材料（導電性ポリマー組成物）となる。共役系ポリマーとしては、ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリセレノフェン、ポリテルロフェン、ポリピロール、ポリアニリン等の（ヘテロ）芳香族ポリマー、及びこれらの混合物等が用いられており、アニオン分子（ドーパント）としては、スルホン酸系のアニオンが最もよく用いられている。これは、強酸であるスルホン酸が上記の共役系ポリマーと効率良く相互作用するためである。

20

【0 0 0 3】

スルホン酸系のアニオンドーパントとしては、ポリビニルスルホン酸やポリスチレンスルホン酸（PSS）等のスルホン酸ポリマーが広く用いられている（特許文献 1）。また、スルホン酸ポリマーには登録商標ナフィオンに代表されるビニルパーフルオロアルキルエーテルスルホン酸もあり、これは燃料電池用途に使用されている。

【0 0 0 4】

スルホン酸ホモポリマーであるポリスチレンスルホン酸（PSS）は、ポリマー主鎖に対しスルホン酸がモノマー単位で連続して存在するため、共役系ポリマーに対するドーピングが高効率であり、またドーピング後の共役系ポリマーの水への分散性も向上させることができる。これは PSS に過剰に存在するスルホ基の存在により親水性が保持され、水への分散性が飛躍的に向上するためである。

30

【0 0 0 5】

PSS をドーパントとしたポリチオフェンは、高導電性かつ水分散液としての扱いが可能なため、ITO（インジウム - スズ酸化物）に換わる塗布型導電膜材料として期待されている。しかし、上述のように PSS は水溶性樹脂であり、有機溶剤には殆ど溶解しない。従って、PSS をドーパントとしたポリチオフェンも親水性は高くなるが、有機溶剤や有機基板に対する親和性は低く、有機溶剤に分散させ、有機基板に成膜するのは困難である。

40

【0 0 0 6】

また、PSS をドーパントとしたポリチオフェンを、例えば有機 EL 照明用の導電膜に用いる場合、上述のように PSS をドーパントとしたポリチオフェンの親水性が非常に高いため、導電膜中に多量の水分が残りやすく、また形成された導電膜は外部雰囲気から水分を取り込みやすい。その結果として、有機 EL の発光体が化学変化して発光能力が低下し、時間経過とともに水分が凝集して欠陥となり、有機 EL デバイス全体の寿命が短くなるという問題がある。さらに、PSS をドーパントとしたポリチオフェンは、水分散液中の粒子が大きく、膜形成後の膜表面の凹凸が大きいことや、有機 EL 照明に適用したときにダークスポットと呼ばれる未発光部分が生じる問題がある。

50

## 【0007】

また、PSSをドーパントとしたポリチオフェンは波長500nm付近の青色領域に吸収があるため、当該材料を透明電極等の透明な基板上に塗布して使用する場合、デバイスが機能するために必要な導電率を固形分濃度や膜厚で補うと、部材としての透過率に影響を及ぼすという問題もある。

## 【0008】

特許文献2には、チオフェン、セレノフェン、テルロフェン、ピロール、アニリン、多環式芳香族化合物から選択される繰り返し単位によって形成される共役系ポリマーと、有機溶剤で濡らすことができ、50%以上が陽イオンで中和されているフッ素化酸ポリマーを含む導電性高分子によって形成される導電性ポリマー組成物が提案されており、水、共役系ポリマーの前駆体モノマー、フッ素化酸ポリマー、及び酸化剤を任意の順番で組み合わせることにより導電性ポリマーの水分散体となることが示されている。

10

しかし、このような従来の導電性ポリマーは合成直後では分散液中で粒子が凝集しており、さらに塗布材料として高導電化剤となる有機溶剤を加えるとさらに凝集が促進され、濾過性が悪化する。濾過をせずにスピコートを行うと、粒子凝集体の影響により平坦な膜が得られず、結果として塗布不良が引き起こされるという問題がある。

## 【0009】

また、PSSをドーパントとしたポリチオフェンは、ホール注入層として用いることもできる。この場合は、ITO等の透明電極と発光層との間にホール注入層を設ける。下部の透明電極によって導電性が確保されるために、ホール注入層には高い導電性は必要ない。ホール注入層には、ダークスポットの発生がないことや、高いホール輸送能力が必要である。

20

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0010】

【特許文献1】特開2008-146913号公報

【特許文献2】特許第5264723号

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0011】

30

上述のように、汎用性の高いPEDOT-PSS等のPSSをドーパントとしたポリチオフェン系導電性ポリマーは、導電性は高いものの可視光に吸収があるため透明性が悪く、また水分散液状態では凝集性が高いため濾過精製に困難が伴い、スピコートでの成膜性や、膜形成部分の表面ラフネスが悪いという問題があった。

## 【0012】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、濾過性が良好でスピコートでの成膜性が良く、膜形成した際には透明性が高く平坦性が良好な導電膜を形成することができる導電性ポリマー複合体を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0013】

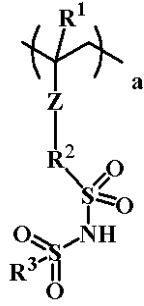
40

上記課題を解決するために、本発明では、

(A) 共役系ポリマー、及び

(B) 下記一般式(1)で示される繰り返し単位aを含み、重量平均分子量が1,000~500,000の範囲のものであるドーパントポリマー、を含む導電性ポリマー複合体を提供する。

## 【化 1】



(1)

10

(式中、 $R^1$  は水素原子又はメチル基であり、 $R^2$  は単結合、エステル基、あるいはエーテル基、エステル基のいずれか又はこれらの両方を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状、環状の炭化水素基のいずれかであるが、 $R^2$  中のエーテル基が式中の硫黄原子と直接結合する場合を除く。 $R^3$  は炭素数 1 ~ 4 の直鎖状、分岐状のアルキル基であり、 $R^3$  中の水素原子のうち、1 つ以上がフッ素原子で置換されている。Z は単結合、フェニレン基、ナフチレン基、エーテル基、エステル基のいずれかである。ただし、 $R^2$  が単結合又はエステル基である場合、Z はエーテル基ではない。a は、 $0 < a \leq 1.0$  である。)

## 【0014】

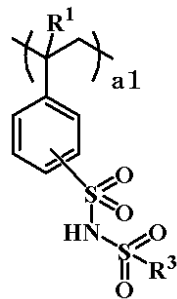
このような導電性ポリマー複合体であれば、濾過性が良好で、無機、有機基板へのスピ  
ンコート成膜性が良く、膜形成した際には透明性が高く平坦性が良好な導電膜を形成す  
ることができる。

20

## 【0015】

またこのとき、前記(B)成分中の繰り返し単位 a が、下記一般式(1-1)で示され  
る繰り返し単位 a 1 を含むものであることが好ましい。

## 【化 2】



(1-1)

(式中、 $R^1$  及び  $R^3$  は前記と同様である。a 1 は、 $0 < a 1 \leq 1.0$  である。)

## 【0016】

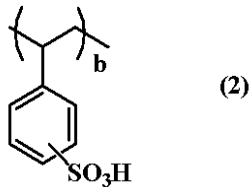
このように(B)成分としては上記のようなものが好ましく、材料の濾過性及び成膜性  
、有機溶剤・基板への親和性が向上し、成膜後の透過率が向上する。

40

## 【0017】

またこのとき、前記(B)成分が、さらに下記一般式(2)で示される繰り返し単位 b  
を含むものであることが好ましい。

## 【化 3】



(式中、 $b$ は、 $0 < b < 1.0$ である。)

## 【0018】

このような繰り返し単位  $b$  を含むことで、導電性をさらに向上させることができる。

10

## 【0019】

またこのとき、前記 (B) 成分が、ブロックコポリマーであることが好ましい。

## 【0020】

(B) 成分がブロックコポリマーであれば、導電性をさらに向上させることができる。

## 【0021】

またこのとき、前記 (A) 成分は、ピロール、チオフェン、セレンフェン、テルロフェン、アニリン、多環式芳香族化合物、及びこれらの誘導体からなる群から選択される 1 種以上の前駆体モノマーの重合物であることが好ましい。

## 【0022】

このようなモノマーであれば、重合が容易であり、また空気中での安定性が良好であるため、(A) 成分を容易に合成できる。

20

## 【0023】

またこのとき、前記導電性ポリマー複合体は、水又は有機溶剤に分散性をもつものであることが好ましい。

## 【0024】

また、本発明では前記導電性ポリマー複合体によって導電膜が形成された基板を提供する。

このように、本発明の導電性ポリマー複合体は基板等に塗布・成膜することで導電膜とすることができる。

## 【0025】

また、このようにして形成された導電膜は、導電性、透明性に優れるため、透明電極層として機能するものとすることができる。

30

## 【発明の効果】

## 【0026】

以上のように、本発明の導電性ポリマー複合体であれば、強酸のビススルホンイミド基を含有する (B) 成分のドーパントポリマーが、(A) 成分の共役系ポリマーと複合体を形成することにより、低粘性で濾過性が良好であり、スピコートでの成膜性が良く、また膜を形成した際には、光や熱に対する安定性が向上することから耐久性が高く、透明性、平坦性、及び導電性の良好な導電膜を形成することが可能となる。また、このような導電性ポリマー複合体であれば有機溶剤及び有機基板への親和性が良好であり、また有機

40

基板、無機基板のどちらに対しても成膜性が良好なものとなる。

また、このような導電性ポリマー複合体によって形成された導電膜は、導電性、透明性等に優れるため、透明電極層として機能するものとすることができる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0027】

上述のように、濾過性が良好でスピコートでの成膜性が良く、膜形成した際には透明性が高く平坦性が良好な導電膜を形成することができる導電膜形成用材料の開発が求められていた。

## 【0028】

本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、導電性高分子材料のドーパントと

50

して広く用いられているポリスチレンスルホン酸（PSS）の代わりに、片側がフッ素化されたビススルホンイミド基を含む繰り返し単位を有するドーパントポリマーを用いることで、超強酸のドーパントポリマーが共役系ポリマーと強く相互作用し、共役系ポリマーの可視光吸収域がシフトすることにより透明性が向上し、共役系ポリマーとドーパントポリマーとが強くイオン結合することによって光や熱に対する安定性が向上することを見出した。また、濾過性が良好となるためスピンコートでの成膜性が向上し、さらに膜形成の際の平坦性も良好となることを見出し、本発明を完成させた。

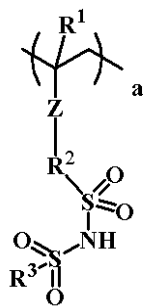
## 【0029】

即ち、本発明は、

(A) 共役系ポリマー、及び

(B) 下記一般式(1)で示される繰り返し単位aを含み、重量平均分子量が1,000~500,000の範囲のものであるドーパントポリマー、を含む導電性ポリマー複合体である。

## 【化4】



(1)

(式中、 $R^1$  は水素原子又はメチル基であり、 $R^2$  は単結合、エステル基、あるいはエーテル基、エステル基のいずれか又はこれらの両方を有していてもよい炭素数1~12の直鎖状、分岐状、環状の炭化水素基のいずれかであるが、 $R^2$  中のエーテル基が式中の硫黄原子と直接結合する場合を除く。 $R^3$  は炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキル基であり、 $R^3$  中の水素原子のうち、1つ以上がフッ素原子で置換されている。Zは単結合、フェニレン基、ナフチレン基、エーテル基、エステル基のいずれかである。ただし、 $R^2$  が単結合又はエステル基である場合、Zはエーテル基ではない。aは、 $0 < a \leq 1.0$  である。)

## 【0030】

以下、本発明について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0031】

〔(A) 共役系ポリマー〕

本発明の導電性ポリマー複合体は、(A)成分として共役系ポリマーを含む。この(A)成分は、共役系連鎖(単結合と二重結合が交互に連続した構造)を形成する前駆体モノマー(有機モノマー分子)が重合したもの(重合物)であればよい。

このような前駆体モノマーとしては、例えば、ピロール類、チオフェン類、チオフェンピニレン類、セレンフェン類、テルロフェン類、フェニレン類、フェニレンピニレン類、アニリン類等の単環式芳香族類；アセン類等の多環式芳香族類；アセチレン類等が挙げられ、これらのモノマーの単一重合体又は共重合体を(A)成分として用いることができる。

上記モノマーの中でも、重合の容易さ、空気中での安定性の点から、ピロール、チオフェン、セレンフェン、テルロフェン、アニリン、多環式芳香族化合物、及びこれらの誘導体が好ましく、ピロール、チオフェン、アニリン、及びこれらの誘導体が特に好ましいが、これらに限定されない。

## 【0032】

本発明の導電性ポリマー複合体が、(A)成分として特にポリチオフェンを含む場合は、高い導電性と可視光での高い透明性の特性を有するために、タッチパネルや有機ELデ

10

20

30

40

50

ディスプレイ、有機EL照明等の用途への展開が考えられる。一方、本発明の導電性ポリマー複合体が、(A)成分としてポリアニリンを含む場合は、ポリチオフェンを含む場合に比べて可視光での吸収が大きく導電性が低いためにディスプレイ関係での応用は難しいが、低粘度でスピンコーティングしやすいために、EBリソグラフィにおいて電子によるレジスト上層膜の帯電を防止するためのトップコート用途が考えられる。

【0033】

また、共役系ポリマーを構成するモノマーが無置換のままでも(A)成分は十分な導電性を得ることができるが、導電性をより高めるために、アルキル基、カルボキシ基、スルホ基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子等で置換したモノマーを用いてもよい。

【0034】

ピロール類、チオフェン類、アニリン類のモノマーの具体例としては、ピロール、N-メチルピロール、3-メチルピロール、3-エチルピロール、3-n-プロピルピロール、3-ブチルピロール、3-オクチルピロール、3-デシルピロール、3-ドデシルピロール、3,4-ジメチルピロール、3,4-ジブチルピロール、3-カルボキシピロール、3-メチル-4-カルボキシピロール、3-メチル-4-カルボキシエチルピロール、3-メチル-4-カルボキシブチルピロール、3-ヒドロキシピロール、3-メトキシピロール、3-エトキシピロール、3-ブトキシピロール、3-ヘキシルオキシピロール、3-メチル-4-ヘキシルオキシピロール；チオフェン、3-メチルチオフェン、3-エチルチオフェン、3-プロピルチオフェン、3-ブチルチオフェン、3-ヘキシルチオフェン、3-ヘプチルチオフェン、3-オクチルチオフェン、3-デシルチオフェン、3-ドデシルチオフェン、3-オクタデシルチオフェン、3-ブロモチオフェン、3-クロロチオフェン、3-ヨードチオフェン、3-シアノチオフェン、3-フェニルチオフェン、3,4-ジメチルチオフェン、3,4-ジブチルチオフェン、3-ヒドロキシチオフェン、3-メトキシチオフェン、3-エトキシチオフェン、3-ブトキシチオフェン、3-ヘキシルオキシチオフェン、3-ヘプチルオキシチオフェン、3-オクチルオキシチオフェン、3-デシルオキシチオフェン、3-ドデシルオキシチオフェン、3-オクタデシルオキシチオフェン、3,4-ジヒドロキシチオフェン、3,4-ジメトキシチオフェン、3,4-ジエトキシチオフェン、3,4-ジプロポキシチオフェン、3,4-ジブトキシチオフェン、3,4-ジヘキシルオキシチオフェン、3,4-ジヘプチルオキシチオフェン、3,4-ジオクチルオキシチオフェン、3,4-ジデシルオキシチオフェン、3,4-ジドデシルオキシチオフェン、3,4-エチレンジオキシチオフェン、3,4-エチレンジチオチオフェン、3,4-プロピレンジオキシチオフェン、3,4-ブテンジオキシチオフェン、3-メチル-4-メトキシチオフェン、3-メチル-4-エトキシチオフェン、3-カルボキシチオフェン、3-メチル-4-カルボキシチオフェン、3-メチル-4-カルボキシメチルチオフェン、3-メチル-4-カルボキシエチルチオフェン、3-メチル-4-カルボキシブチルチオフェン、3,4-(2,2-ジメチルプロピレンジオキシ)チオフェン、3,4-(2,2-ジエチルプロピレンジオキシ)チオフェン、(2,3-ジヒドロチエノ[3,4-b][1,4]ジオキシン-2-イル)メタノール；アニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、2-エチルアニリン、3-エチルアニリン、2-プロピルアニリン、3-プロピルアニリン、2-ブチルアニリン、3-ブチルアニリン、2-イソブチルアニリン、3-イソブチルアニリン、2-メトシアニリン、2-エトシアニリン、2-アニリンスルホン酸、3-アニリンスルホン酸等が挙げられる。

【0035】

中でも、ピロール、チオフェン、N-メチルピロール、3-メチルチオフェン、3-メトキシチオフェン、3,4-エチレンジオキシチオフェンから選ばれる1種又は2種からなる(共)重合体が抵抗値、反応性の点から好適に用いられる。さらには、ピロール、3,4-エチレンジオキシチオフェンによる単一重合体は導電性が高く、より好ましい。

【0036】

10

20

30

40

50

なお、実用上の理由から、(A)成分中のこれら繰り返しユニット(前駆体モノマー)の繰り返し数は、好ましくは2~20の範囲であり、より好ましくは6~15の範囲である。

また、(A)成分の分子量としては、130~5,000程度が好ましい。

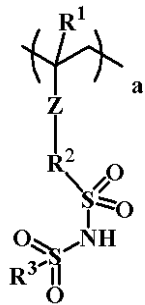
【0037】

[(B)ドーパントポリマー]

本発明の導電性ポリマー複合体は、(B)成分としてドーパントポリマーを含む。この(B)成分のドーパントポリマーは、下記一般式(1)で示される繰り返し単位aを含む。即ち、(B)成分のドーパントポリマーは、片側にフッ素化されたアルキル基が結合したスルホン基を有し、もう片側にスルホン基を有する構造のビススルホンイミド基を含む強酸性ポリマーである。

10

【化5】



(1)

20

(式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基であり、 $R^2$ は単結合、エステル基、あるいはエーテル基、エステル基のいずれか又はこれらの両方を有していてもよい炭素数1~12の直鎖状、分岐状、環状の炭化水素基のいずれかであるが、 $R^2$ 中のエーテル基が式中の硫黄原子と直接結合する場合を除く。 $R^3$ は炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキル基であり、 $R^3$ 中の水素原子のうち、1つ以上がフッ素原子で置換されている。Zは単結合、フェニレン基、ナフチレン基、エーテル基、エステル基のいずれかである。ただし、 $R^2$ が単結合又はエステル基である場合、Zはエーテル基ではない。aは、 $0 < a \leq 1.0$ である。)

【0038】

30

一般式(1)中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基である。

$R^2$ は単結合、エステル基、あるいはエーテル基、エステル基のいずれか又はこれらの両方を有していてもよい炭素数1~12の直鎖状、分岐状、環状の炭化水素基のいずれかであるが、 $R^2$ 中のエーテル基が式中の硫黄原子と直接結合する場合を除く。炭化水素基としては、例えばアルキレン基、アリーレン基(例えば、フェニレン基、ナフチレン基等)、アルケニレン基等が挙げられる。

$R^3$ は炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキル基であり、 $R^3$ 中の水素原子のうち、1つ以上がフッ素原子で置換されている。

Zは単結合、フェニレン基、ナフチレン基、エーテル基、エステル基のいずれかである。ただし、 $R^2$ が単結合又はエステル基である場合、Zはエーテル基ではない。

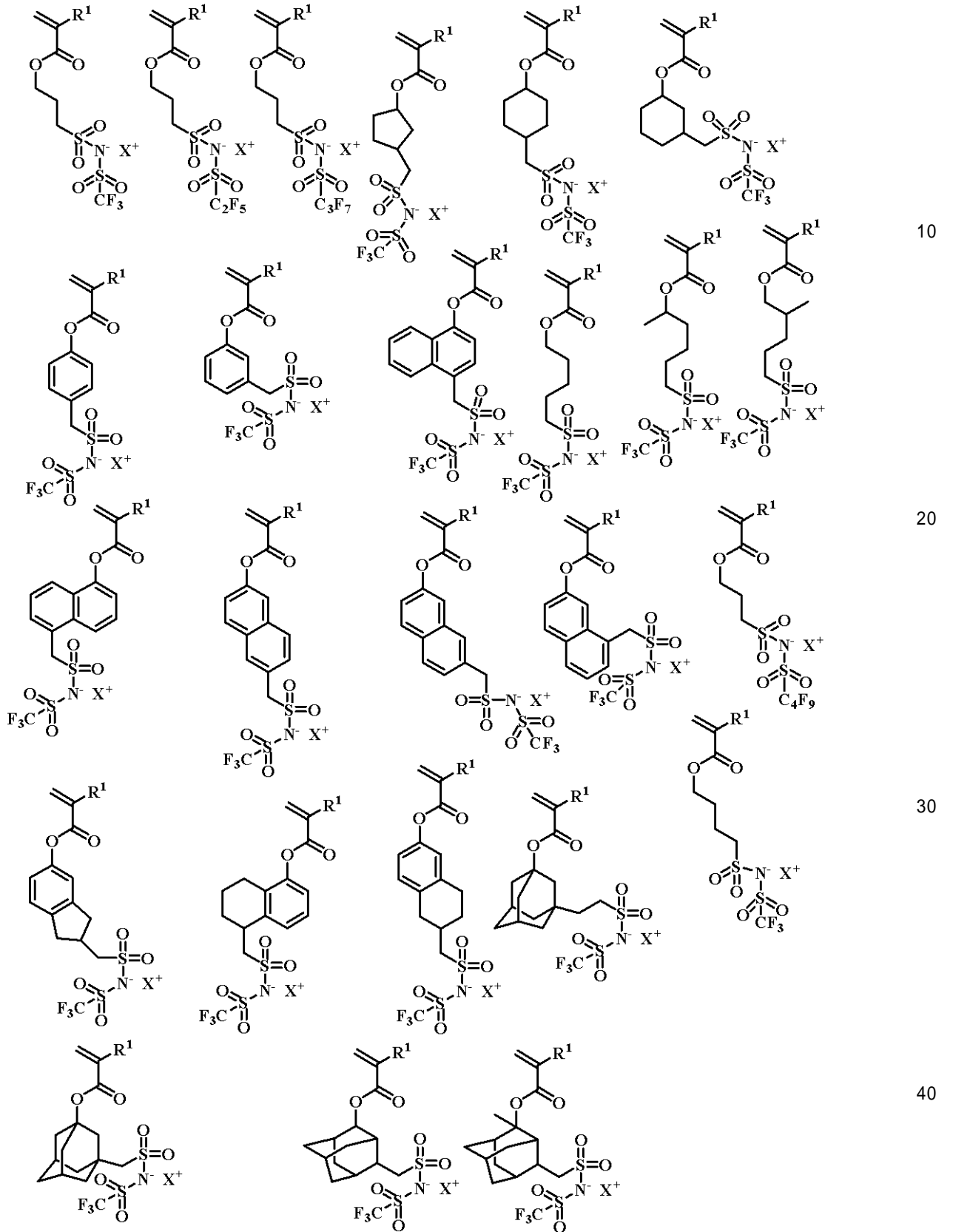
40

aは $0 < a \leq 1.0$ であり、好ましくは $0.2 \leq a \leq 1.0$ である。

【0039】

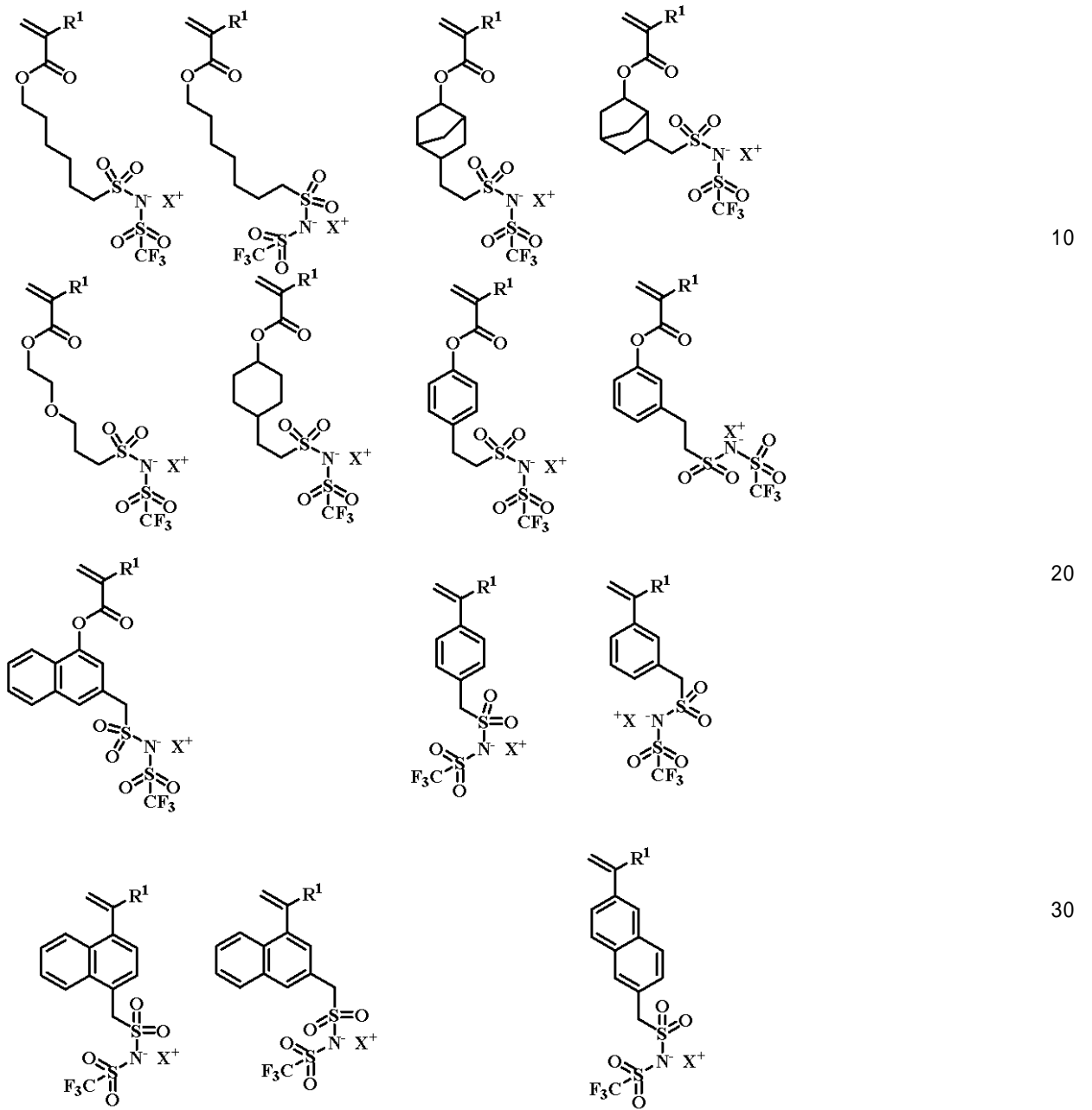
繰り返し単位aを与えるモノマーとしては、具体的には下記のを例示することができる。

【化 6】



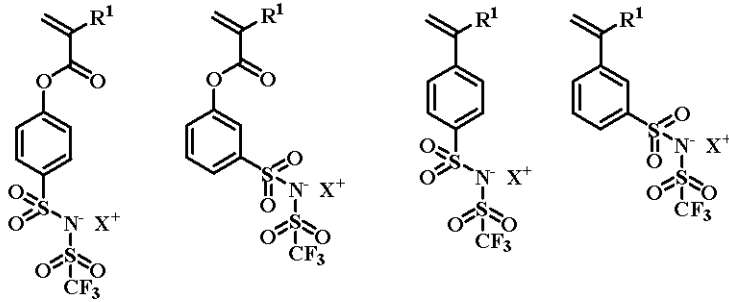
【 0 0 4 0 】

## 【化7】

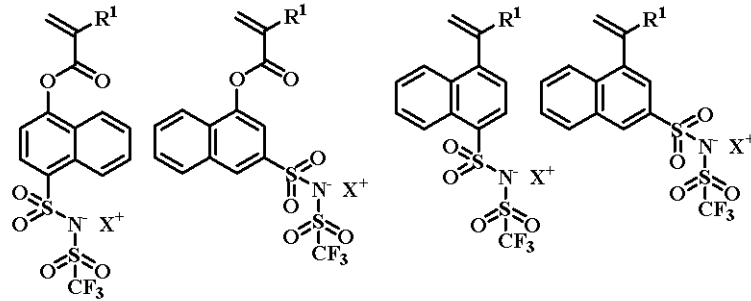


【0041】

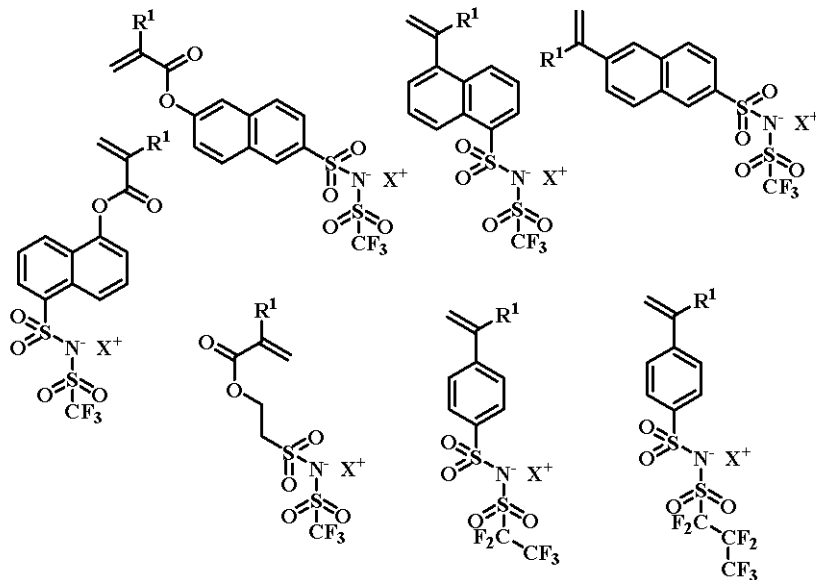
## 【化 8】



10



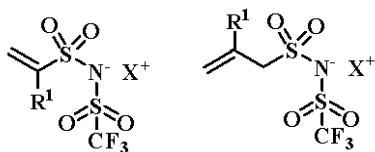
20



30

## 【 0 0 4 2 】

## 【化 9】



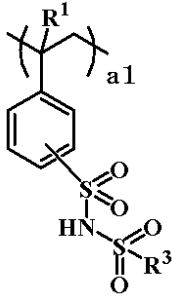
40

(式中、 $R^1$  は前記と同様であり、 $X$  は水素原子、リチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子、アミン、又はスルホニウムである。)

## 【 0 0 4 3 】

また、一般式(1)で示される繰り返し単位aとしては、下記一般式(1-1)で示される繰り返し単位a1を含むものが好ましい。即ち、上記例示したモノマーのうち、繰り返し単位a1を得るためのモノマーが特に好ましい。

【化10】



(1-1)

(式中、 $R^1$  及び  $R^3$  は前記と同様である。 $a_1$  は、 $0 < a_1 \leq 1.0$  である。)

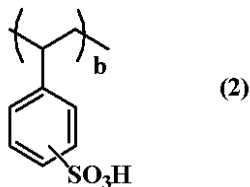
【0044】

このような (B) 成分であれば、材料の濾過性及び成膜性、有機溶剤・基板への親和性が向上し、成膜後の透過率が向上する。

【0045】

(B) 成分は、さらに下記一般式 (2) で示される繰り返し単位  $b$  を含むものであることが好ましい。このような繰り返し単位  $b$  を含むことで、導電性をさらに向上させることができる。

【化11】

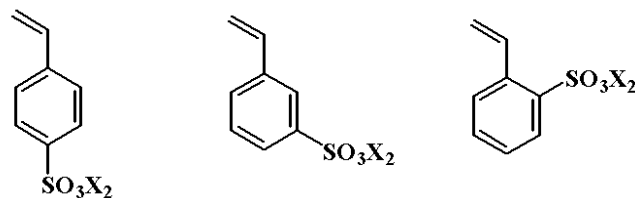


(式中、 $b$  は、 $0 < b \leq 1.0$  である。)

【0046】

繰り返し単位  $b$  を与えるモノマーとしては、具体的には下記のを例示することができる。

【化12】



(式中、 $X_2$  は水素原子、リチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子、アミン、又はスルホニウムである。)

【0047】

前記  $X$ 、 $X_2$  がアミンの場合、特開2013-228447号公報の段落 [0048] に記載の (P1a-3) を例として挙げるができる。

【0048】

ここで、上述のように、 $a$  は  $0 < a \leq 1.0$  であり、好ましくは  $0.2 \leq a \leq 1.0$  である。 $0 < a \leq 1.0$  であれば (即ち、繰り返し単位  $a$  を含めば) 本発明の効果が得られるが、 $0.2 \leq a \leq 1.0$  であればより良い効果が得られる。また、繰り返し単位  $b$  を含む場合、導電性向上の観点から、 $0.2 \leq b < 1.0$  であることが好ましく、 $0.3 \leq b \leq 0.8$  であることがより好ましい。

さらに、繰り返し単位  $a$  と繰り返し単位  $b$  の割合は、 $0.2 \leq a \leq 0.8$  かつ  $0.2$

10

20

30

40

50

b 0.8であることが好ましく、0.3 a 0.6かつ0.4 b 0.7であることがより好ましい。

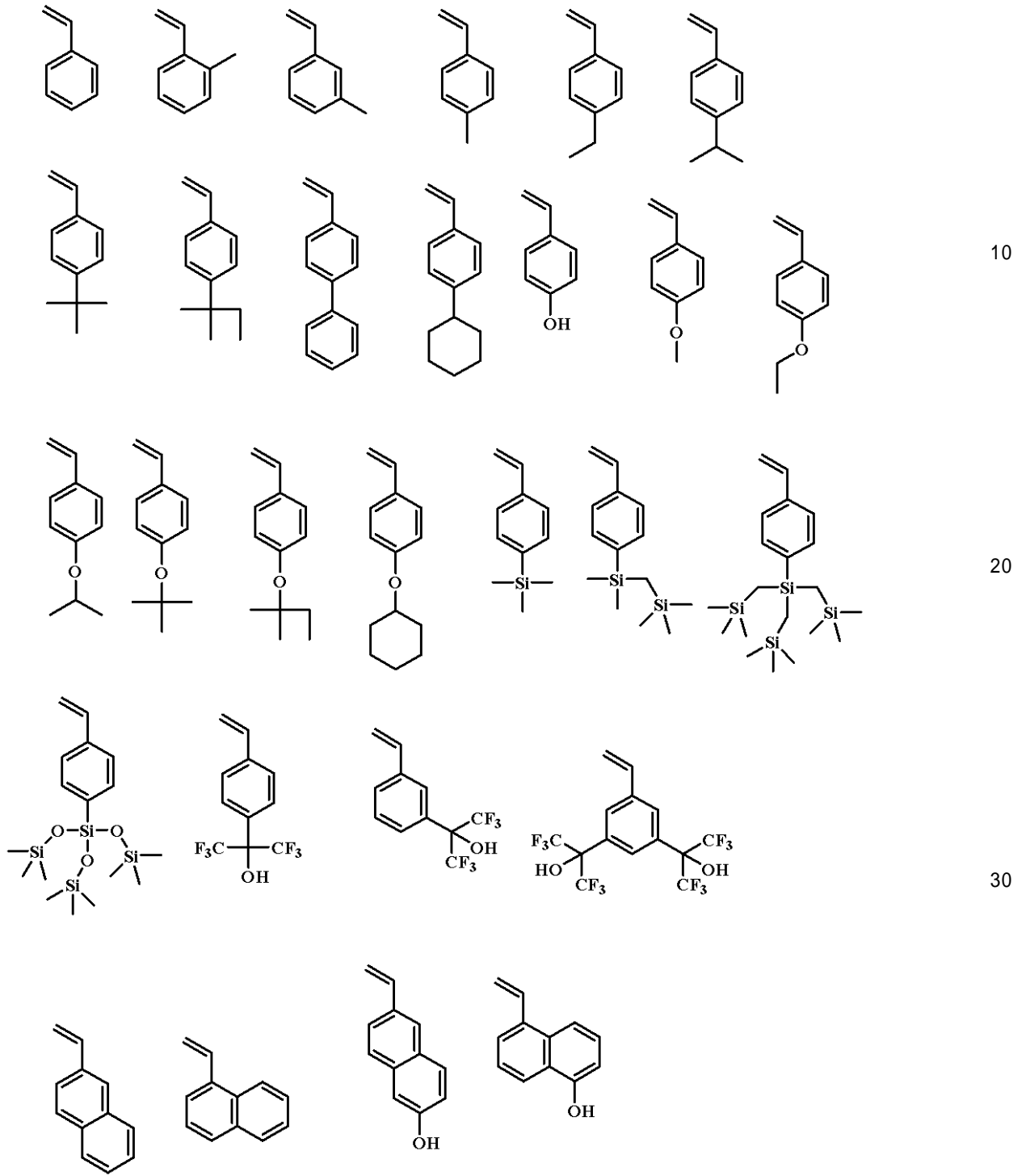
【0049】

また、(B)成分のドーパントポリマーは、繰り返し単位 a、繰り返し単位 b 以外の繰り返し単位 c を有していてもよく、この繰り返し単位 c としては、例えばスチレン系、ビニルナフタレン系、ビニルシラン系、アセナフチレン、インデン、ビニルカルバゾール、ケイ素含有モノマー、フッ素含有モノマー等を重合させて得られる繰り返し単位を挙げることができる。

【0050】

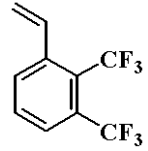
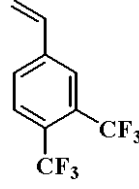
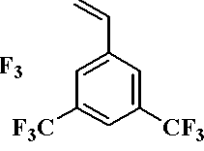
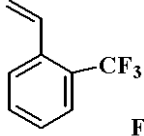
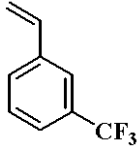
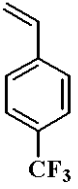
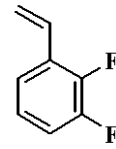
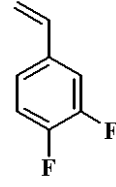
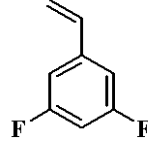
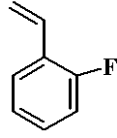
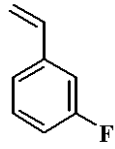
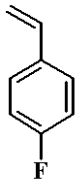
繰り返し単位 c を与えるモノマーとしては、具体的には下記のを例示することができる。

【化 1 3】

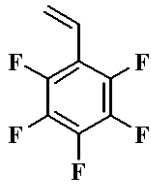


【 0 0 5 1】

【化 1 4】



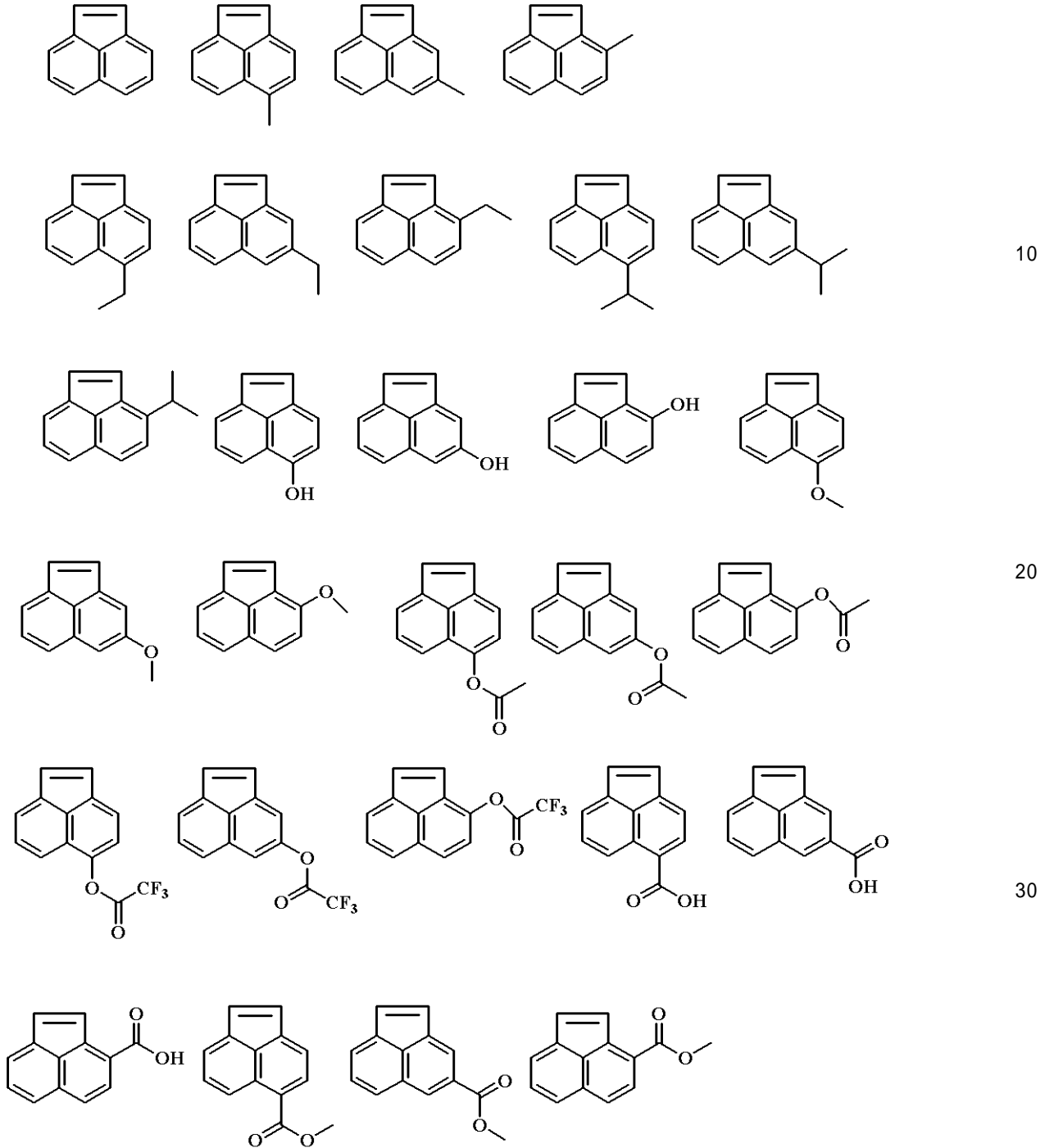
10



20

【 0 0 5 2 】

【化 1 5】



【 0 0 5 3】

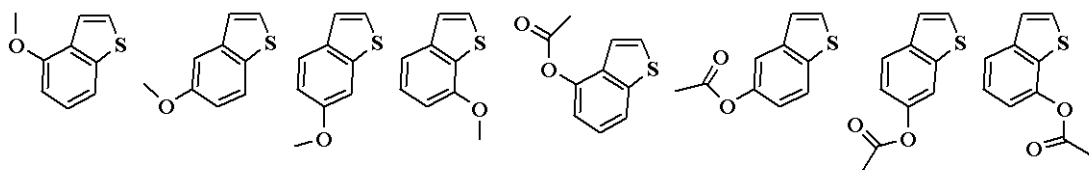
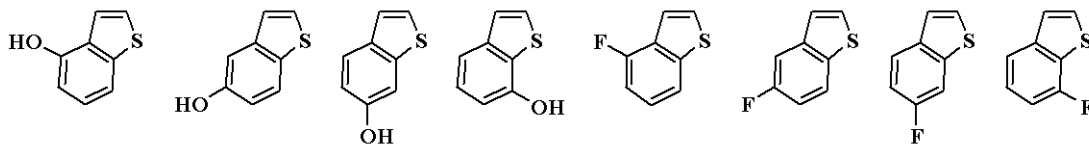
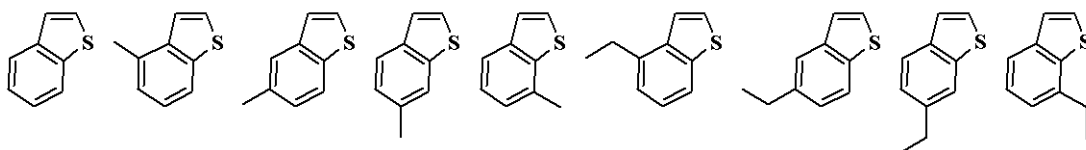
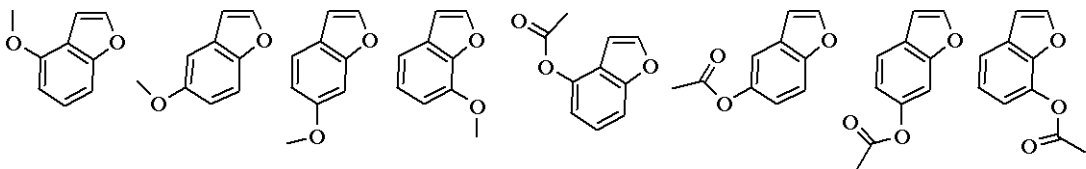
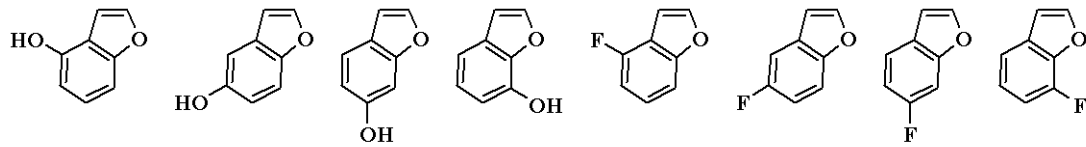
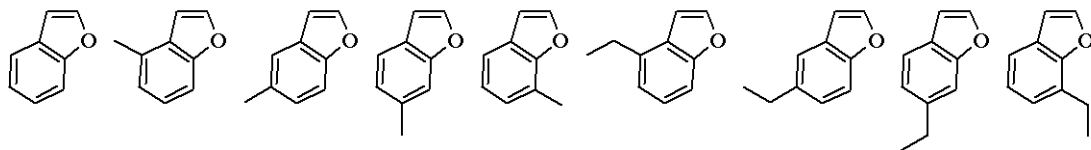
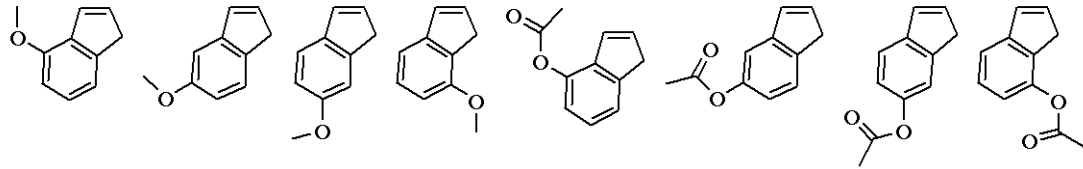
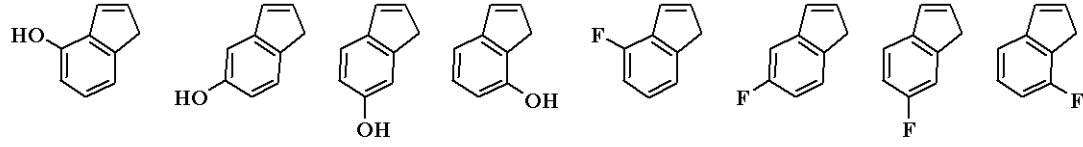
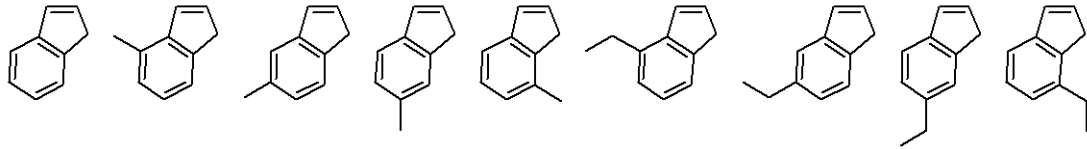
10

20

30

40

【化 1 6】



【 0 0 5 4 】

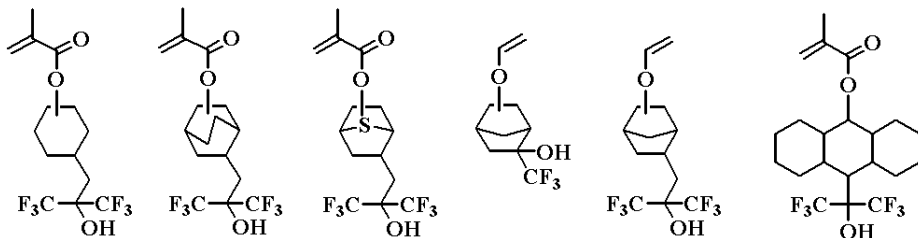
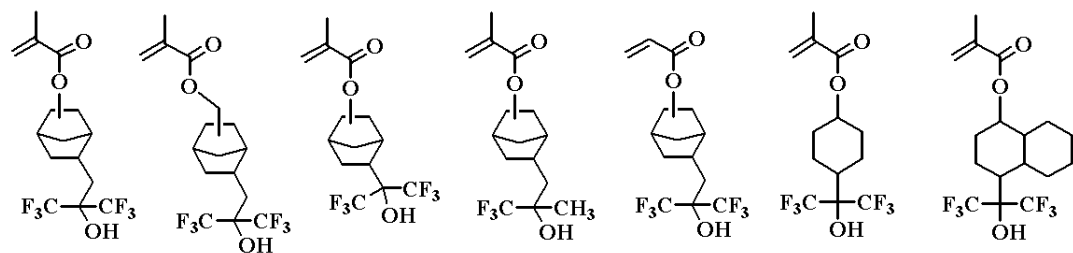
10

20

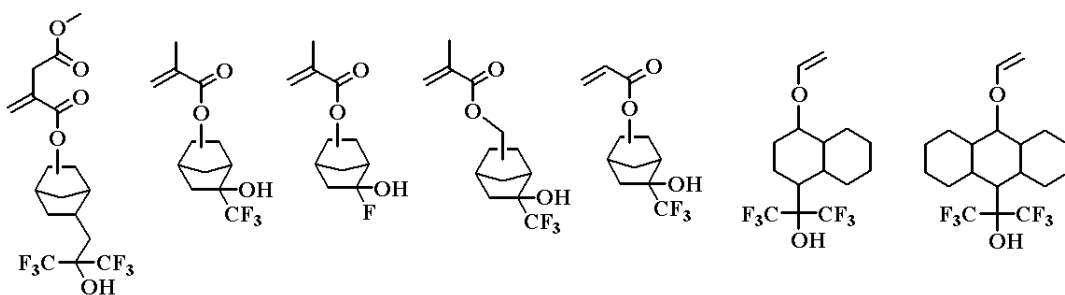
30

40

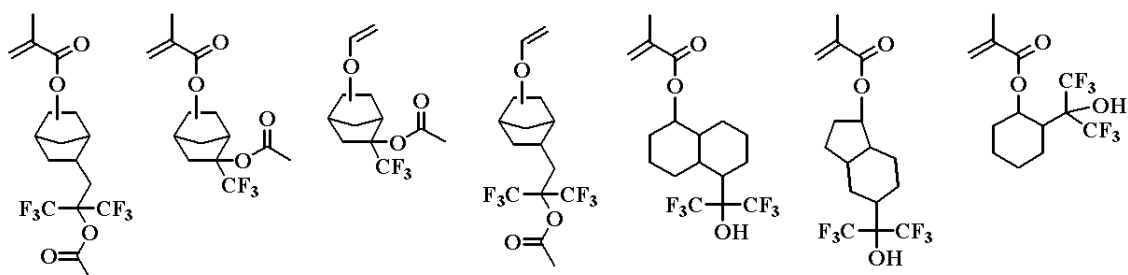
【化 1 7】



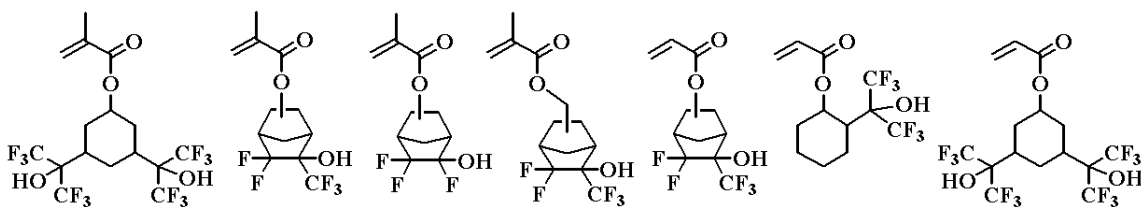
10



20



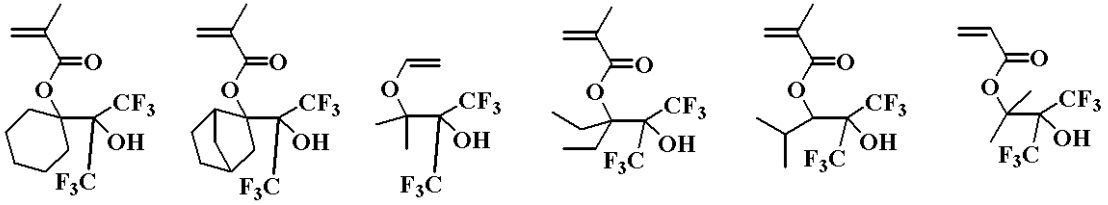
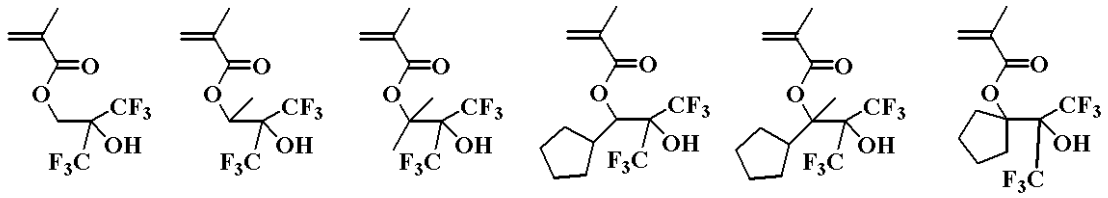
30



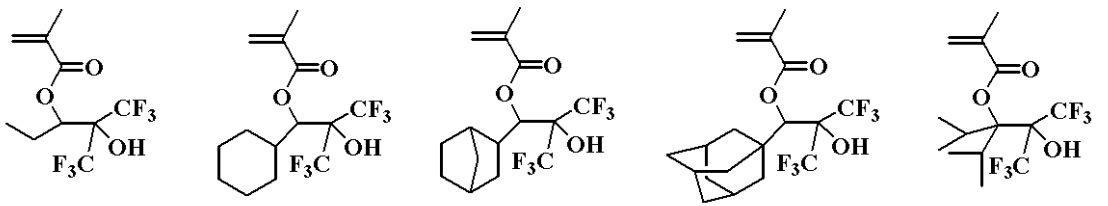
【 0 0 5 5 】

40

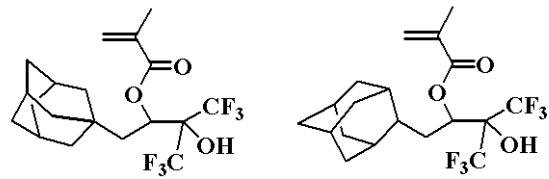
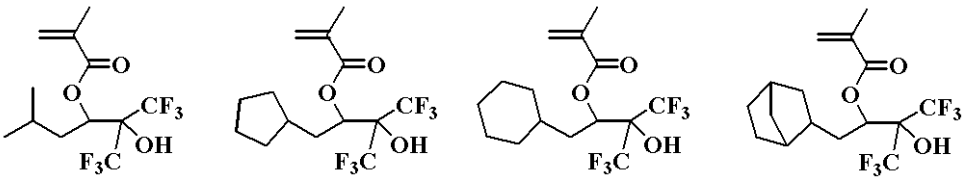
【化 1 8】



10



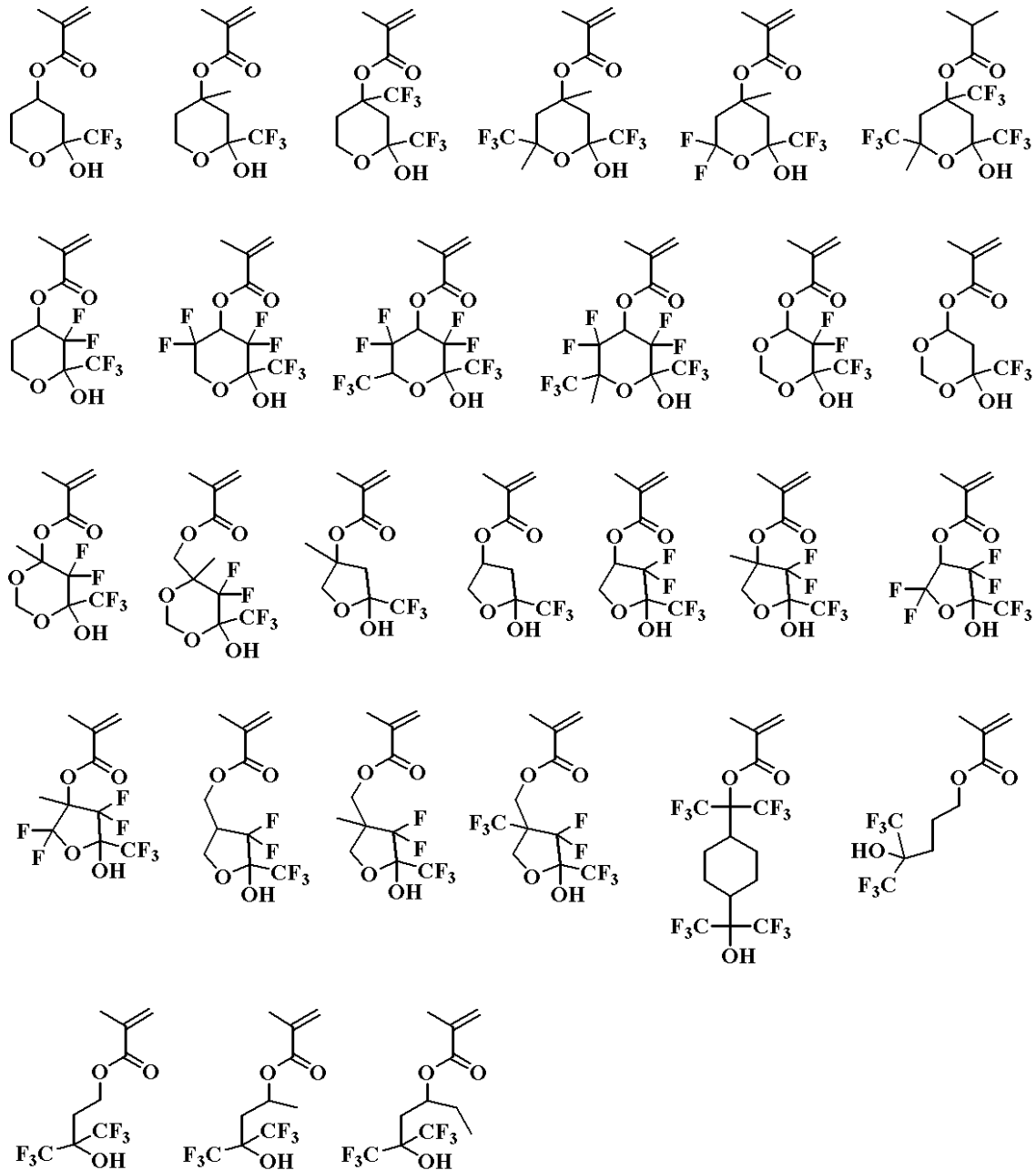
20



30

【 0 0 5 6】

## 【化 19】



## 【0057】

芳香族基を有するモノマーを共重合することによって、本発明の導電性ポリマー複合体から得られた導電膜のホール注入層としての効果が高まり、ケイ素やフッ素を含有するモノマーを共重合することによって撥水性が高くなり、塗布後の水を含む溶剤の蒸発性が高くなる。水分の存在は、有機ELの発光寿命に大きく影響するため、徹底的に水分を除去する必要がある。本発明の導電性ポリマー複合体を塗布した後のベーク温度を高くすれば、水分が十分に蒸発するが、フレキシブル基板がプラスチックの場合は、プラスチックの軟化点以上の温度でベークすることはできないために、温度の制限がある。真空中の低温ベークによって水分を蒸発することや、赤外線照射して水に赤外線を吸収させることにより低温で水を蒸発させることができるが、大がかりな装置になる。従って、上記のように材料を工夫することで水の蒸発を加速させる方法が好ましい。

## 【0058】

(B)成分のドーパントポリマーを合成する方法としては、例えば上述の繰り返し単位 a ~ c を与えるモノマーのうち所望のモノマーを、有機溶剤中、ラジカル重合開始剤を加

40

50

えて加熱重合を行うことで、(共)重合体のドーパントポリマーを得る方法が挙げられる。

【0059】

重合時に使用する有機溶剤としてはトルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、シクロヘキサン、シクロペンタン、メチルエチルケトン、  
ブチロラクトン等が例示できる。

【0060】

ラジカル重合開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、  
2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビス  
(2-メチルプロピオネート)、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が  
例示できる。

【0061】

反応温度は、好ましくは50~80 であり、反応時間は好ましくは2~100時間、  
より好ましくは5~20時間である。

【0062】

(B)成分のドーパントポリマーにおいて、繰り返し単位aを与えるモノマーは1種類  
でも2種類以上でも良いが、重合性を高めるメタクリルタイプとスチレンタイプのモノマ  
ーを組み合わせることが好ましい。

また、繰り返し単位aを与えるモノマーを2種類以上用いる場合は、それぞれのモノマ  
ーはランダムに共重合されていてもよいし、ブロックで共重合されていてもよい。ブロッ  
ク共重合ポリマー(ブロックコポリマー)とした場合は、2種類以上の繰り返し単位aから  
なる繰り返し部分同士が凝集して海島構造を形成することによってドーパントポリマー  
周辺に特異な構造が発生し、導電率が向上するメリットが期待される。

【0063】

また、繰り返し単位a~cを与えるモノマーはランダムに共重合されていてもよいし、  
それぞれがブロックで共重合されていてもよい。この場合も、上述の繰り返し単位aの場  
合同様、ブロックコポリマーとすることで導電率が向上するメリットが期待される。

【0064】

ラジカル重合でランダム共重合を行う場合は、共重合を行うモノマーやラジカル重合  
開始剤を混合して加熱によって重合を行う方法が一般的である。第1のモノマーとラジカル  
重合開始剤存在下で重合を開始し、後に第2のモノマーを添加した場合は、ポリマー分子  
の片側が第1のモノマーが重合した構造で、もう一方が第2のモノマーが重合した構造と  
なる。しかしながらこの場合、中間部分には第1のモノマーと第2のモノマーの繰り返し  
単位が混在しており、ブロックコポリマーとは形態が異なる。ラジカル重合でブロック  
コポリマーを形成するには、リビングラジカル重合が好ましく用いられる。

【0065】

RAFT重合(Reversible Addition Fragmentation  
chain Transfer polymerization)と呼ばれるリビング  
ラジカル重合方法は、ポリマー末端のラジカルが常に生きているので、第1のモノマ  
ーで重合を開始し、これが消費された段階で第2のモノマーを添加することによって、第  
1のモノマーの繰り返し単位のブロックと第2のモノマーの繰り返し単位のブロックによ  
るジブロックコポリマーを形成することが可能である。また、第1のモノマーで重合を開  
始し、これが消費された段階で第2のモノマーを添加し、次いで第3のモノマーを添加し  
た場合はトリブロックコポリマーを形成することもできる。

【0066】

RAFT重合を行った場合は分子量分布(分散度)が狭い狭分散ポリマーが形成される  
特徴があり、特にモノマーを一度に添加してRAFT重合を行った場合は、より分子量  
分布が狭いポリマーを形成することができる。

なお、(B)成分のドーパントポリマーにおいては、分子量分布(Mw/Mn)は1.  
0~2.0であることが好ましく、特に1.0~1.5と狭分散であることが好ましい。

10

20

30

40

50

狭分散であれば、これを用いた導電性ポリマー複合体によって形成した導電膜の透過率が低くなるのを防ぐことができる。

【0067】

R A F T重合を行うには連鎖移動剤が必要であり、具体的には2-シアノ-2-プロピルベンゾチオエート、4-シアノ-4-フェニルカルボチオイルチオペンタン酸、2-シアノ-2-プロピルドデシルトリチオカルボネート、4-シアノ-4-[ (ドデシルスルファニルチオカルボニル)スルファニル]ペンタン酸、2-(ドデシルチオカルボチオイルチオ)-2-メチルプロパン酸、シアノメチルドデシルチオカルボネート、シアノメチルメチル(フェニル)カルバモチオエート、ビス(チオベンゾイル)ジスルフィド、ビス(ドデシルスルファニルチオカルボニル)ジスルフィドを挙げることができる。これらの中では、特に2-シアノ-2-プロピルベンゾチオエートが好ましい。

10

【0068】

(B)成分のドーパントポリマーが、上述の繰り返し単位cを含む場合、繰り返し単位a~cの割合は、 $0 < a < 1.0$ 、 $0 < b < 1.0$ 、 $0 < c < 1.0$ であることが好ましく、より好ましくは $0.1 < a < 0.9$ 、 $0.1 < b < 0.9$ 、 $0 < c < 0.8$ であり、さらに好ましくは $0.2 < a < 0.8$ 、 $0.2 < b < 0.8$ 、 $0 < c < 0.5$ である。

なお、 $a + b + c = 1$ であることが好ましい。

【0069】

(B)成分のドーパントポリマーは、重量平均分子量が $1,000 \sim 500,000$ 、好ましくは $2,000 \sim 200,000$ の範囲のものである。重量平均分子量が $1,000$ 未満では、耐熱性に劣るものとなり、また(A)成分との複合体溶液の均一性が悪化する。一方、重量平均分子量が $500,000$ を超えると、導電性が悪化することに加えて、粘度が上昇して作業性が悪化し、水や有機溶剤への分散性が低下する。

20

【0070】

なお、重量平均分子量(Mw)は、溶剤として水、ジメチルホルムアミド(DMF)、テトラヒドロフラン(THF)を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、又はポリスチレン換算測定値である。

【0071】

なお、(B)成分のドーパントポリマーを構成するモノマーとしては、ビススルホンイミド基を有するモノマーを使ってもよいが、ビススルホンイミド基のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、スルホニウム塩をモノマーとして用いて重合反応を行い、重合後にイオン交換樹脂を用いてビススルホンイミド基に変換してもよい。

30

【0072】

[導電性ポリマー複合体]

本発明の導電性ポリマー複合体は、上述の(A)成分である共役系ポリマーと(B)成分であるドーパントポリマーを含むものであり、(B)成分のドーパントポリマーは、(A)成分の共役系ポリマーに配位することで、複合体を形成する。

【0073】

本発明の導電性ポリマー複合体は、水又は有機溶剤に分散性をもつものであることが好ましく、無機又は有機基板(無機膜あるいは有機膜を基板表面に形成した基板)に対しピンコート成膜性や膜の平坦性を良好にすることができる。

40

【0074】

(導電性ポリマー複合体の製造方法)

(A)成分と(B)成分の複合体は、例えば、(B)成分の水溶液又は(B)成分の水・有機溶媒混合溶液中に、(A)成分の原料となるモノマー(好ましくは、ピロール、チオフェン、アニリン、又はこれらの誘導体モノマー)を加え、酸化剤及び場合により酸化触媒を添加し、酸化重合を行うことで得ることができる。

【0075】

酸化剤及び酸化触媒としては、ペルオキシ二硫酸アンモニウム(過硫酸アンモニウム)

50

、ペルオキシ二硫酸ナトリウム（過硫酸ナトリウム）、ペルオキシ二硫酸カリウム（過硫酸カリウム）等のペルオキシ二硫酸塩（過硫酸塩）、塩化第二鉄、硫酸第二鉄、塩化第二銅等の遷移金属化合物、酸化銀、酸化セシウム等の金属酸化物、過酸化水素、オゾン等の過酸化物、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物、酸素等が使用できる。

【 0 0 7 6 】

酸化重合を行う際に用いる反応溶媒としては、水又は水と溶媒との混合溶媒を用いることができる。ここで用いられる溶媒は、水と混和可能であり、（ A ）成分及び（ B ）成分を溶解又は分散しうる溶媒が好ましい。例えば、N - メチル - 2 - ピロリドン、N , N ' - ジメチルホルムアミド、N , N ' - ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホトリアミド等の極性溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1 , 3 - ブチレングリコール、1 , 4 - ブチレングリコール、D - グルコース、D - グルシトール、イソプレングリコール、ブタンジオール、1 , 5 - ペンタンジオール、1 , 6 - ヘキサジオール、1 , 9 - ノナンジオール、ネオペンチルグリコール等の多価脂肪族アルコール類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル化合物、ジアルキルエーテル、エチレングリコールモノアルキルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル等の鎖状エーテル類、3 - メチル - 2 - オキサゾリジノン等の複素環化合物、アセトニトリル、グルタロニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル化合物等が挙げられる。これらの溶媒は、単独で用いてもよいし、2種類以上の混合物としてもよい。これら水と混和可能な溶媒の配合量は、反応溶媒全体の50質量%以下が好ましい。

【 0 0 7 7 】

また、（ B ）成分のドーパントポリマー以外に、（ A ）成分の共役系ポリマーへのドーピング可能なアニオンを併用してもよい。このようなアニオンとしては、共役系ポリマーからの脱ドーブ特性、導電性ポリマー複合体の分散性、耐熱性、及び耐環境特性を調整する等の観点からは、有機酸が好ましい。有機酸としては、有機カルボン酸、フェノール類、有機スルホン酸等が挙げられる。

【 0 0 7 8 】

有機カルボン酸としては、脂肪族、芳香族、環状脂肪族等にカルボキシ基を一つ又は二つ以上を含むものを使用できる。例えば、ギ酸、酢酸、シュウ酸、安息香酸、フタル酸、マレイン酸、フマル酸、マロン酸、酒石酸、クエン酸、乳酸、コハク酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ニトロ酢酸、トリフェニル酢酸等が挙げられる。

【 0 0 7 9 】

フェノール類としては、クレゾール、フェノール、キシレノール等のフェノール類が挙げられる。

【 0 0 8 0 】

有機スルホン酸としては、脂肪族、芳香族、環状脂肪族等にスルホン酸基が一つ又は二つ以上を含むものが使用できる。スルホン酸基を一つ含むものとしては、例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、1 - プロパンスルホン酸、1 - ブタンスルホン酸、1 - ヘキサンスルホン酸、1 - ヘプタンスルホン酸、1 - オクタンスルホン酸、1 - ノナンスルホン酸、1 - デカンスルホン酸、1 - ドデカンスルホン酸、1 - テトラデカンスルホン酸、1 - ペンタデカンスルホン酸、2 - プロモエタンスルホン酸、3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロパンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、コリスチンメタンスルホン酸、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、アミノメタンスルホン酸、1 - アミノ - 2 - ナフトール - 4 - スルホン酸、2 - アミノ - 5 - ナフトール - 7 - スルホン酸、3 - アミノプロパンスルホン酸、N - シクロヘキシル - 3 - アミノプロパンスルホ

ン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸、プロピルベンゼンスルホン酸、ブチルベンゼンスルホン酸、ペンチルベンゼンスルホン酸、ヘキシルベンゼンスルホン酸、ヘプチルベンゼンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、ノニルベンゼンスルホン酸、デシルベンゼンスルホン酸、ウンデシルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ペンタデシルベンゼンスルホン酸、ヘキサデシルベンゼンスルホン酸、2,4-ジメチルベンゼンスルホン酸、ジブロピルベンゼンスルホン酸、4-アミノベンゼンスルホン酸、o-アミノベンゼンスルホン酸、m-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノ-2-クロロトルエン-5-スルホン酸、4-アミノ-3-メチルベンゼン-1-スルホン酸、4-アミノ-5-メトキシ-2-メチルベンゼンスルホン酸、2-アミノ-5-メチルベンゼン-1-スルホン酸、4-アミノ-2-メチルベンゼン-1-スルホン酸、5-アミノ-2-メチルベンゼン-1-スルホン酸、4-アセトアミド-3-クロロベンゼンスルホン酸、4-クロロ-3-ニトロベンゼンスルホン酸、p-クロロベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、メチルナフタレンスルホン酸、プロピルナフタレンスルホン酸、ブチルナフタレンスルホン酸、ペンチルナフタレンスルホン酸、ジメチルナフタレンスルホン酸、4-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸、8-クロロナフタレン-1-スルホン酸、ナフタレンスルホン酸ホルマリン重縮合物、メラミンスルホン酸ホルマリン重縮合物等のスルホン酸基を含むスルホン酸化合物等を例示できる。

10

## 【0081】

スルホン酸基を二つ以上含むものとしては、例えば、エタンジスルホン酸、ブタンジスルホン酸、ペンタンジスルホン酸、デカンジスルホン酸、m-ベンゼンジスルホン酸、o-ベンゼンジスルホン酸、p-ベンゼンジスルホン酸、トルエンジスルホン酸、キシレンジスルホン酸、クロロベンゼンジスルホン酸、フルオロベンゼンジスルホン酸、アニリン-2,4-ジスルホン酸、アニリン-2,5-ジスルホン酸、ジエチルベンゼンジスルホン酸、ジブチルベンゼンジスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸、メチルナフタレンジスルホン酸、エチルナフタレンジスルホン酸、ドデシルナフタレンジスルホン酸、ペンタデシルナフタレンジスルホン酸、ブチルナフタレンジスルホン酸、2-アミノ-1,4-ベンゼンジスルホン酸、1-アミノ-3,8-ナフタレンジスルホン酸、3-アミノ-1,5-ナフタレンジスルホン酸、8-アミノ-1-ナフトール-3,6-ジスルホン酸、アントラセンジスルホン酸、ブチルアントラセンジスルホン酸、4-アセトアミド-4'-イソチオシアナトスチルベン-2,2'-ジスルホン酸、4-アセトアミド-4'-マレイミジルスチルベン-2,2'-ジスルホン酸、1-アセトキシピレン-3,6,8-トリスルホン酸、7-アミノ-1,3,6-ナフタレントリスルホン酸、8-アミノナフタレン-1,3,6-トリスルホン酸、3-アミノ-1,5,7-ナフタレントリスルホン酸等が挙げられる。

20

30

## 【0082】

これら(B)成分以外のアニオンは、(A)成分の重合前に、(A)成分の原料モノマー、(B)成分、酸化剤及び/又は酸化重合触媒を含む溶液に添加してもよく、また重合後の(A)成分と(B)成分を含有する導電性ポリマー複合体(溶液)に添加してもよい。

40

## 【0083】

このようにして得た(A)成分と(B)成分の複合体は、必要によりホモジナイザやボールミル等で細粒化して用いることができる。

細粒化には、高い剪断力を付与できる混合分散機を用いることが好ましい。混合分散機としては、例えば、ホモジナイザ、高圧ホモジナイザ、ビーズミル等が挙げられ、中でも高圧ホモジナイザが好ましい。

## 【0084】

高圧ホモジナイザの具体例としては、吉田機械興業社製のナノヴェイタ、パウレック社製のマイクロフルイダイザー、スギノマシン社製のアルティマイザー等が挙げられる。

50

高圧ホモジナイザを用いた分散処理としては、例えば、分散処理を施す前の複合体溶液を高圧で対向衝突させる処理、オリフィスやスリットに高圧で通す処理等が挙げられる。

【0085】

細粒化の前又は後に、濾過、限外濾過、透析等の手法により不純物を除去し、陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂、キレート樹脂等で精製してもよい。

【0086】

なお、導電性ポリマー複合体溶液中の(A)成分と(B)成分の合計含有量は0.05~5.0質量%であることが好ましい。(A)成分と(B)成分の合計含有量が0.05質量%以上であれば、十分な導電性が得られ、5.0質量%以下であれば、均一な導電性塗膜が容易に得られる。

10

【0087】

(B)成分の含有量は、(A)成分1モルに対して、(B)成分中のビススルホンイミド基が0.1~10モルの範囲となる量であることが好ましく、1~7モルの範囲となる量であることがより好ましい。(B)成分中のビススルホンイミド基が0.1モル以上であれば、(A)成分へのドーピング効果が高く、十分な導電性を確保することができる。また、(B)成分中のビススルホンイミド基が10モル以下であれば、(A)成分の含有量も適度なものとなり、十分な導電性が得られる。

【0088】

重合反応水溶液に加えることのできる、又はモノマーを希釈することのできる有機溶剤としては、メタノール、酢酸エチル、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン、ブタンジオ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、エチレングリコールモノメチルエーテル、ブタンジオールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ピルピン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸t-ブチル、プロピオン酸t-ブチル、プロピレングリコールモノt-ブチルエーテルアセテート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及びこれらの混合物等を挙げることができる。

20

【0089】

尚、有機溶剤の使用量は、モノマー1モルに対して0~1,000mLが好ましく、特に0~500mLが好ましい。有機溶剤の使用量が1,000mL以下であれば、反応容器が過大となることがないため経済的である。

30

【0090】

[その他の成分]

(界面活性剤)

本発明では、基板等の被加工体への濡れ性を上げるため、界面活性剤を添加してもよい。このような界面活性剤としては、ノニオン系、カチオン系、アニオン系の各種界面活性剤が挙げられる。具体的には例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンカルボン酸エステル、ソルピタンエステル、ポリオキシエチレンソルピタンエステル等のノニオン系界面活性剤、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルアンモニウムクロライド等のカチオン系界面活性剤、アルキル又はアルキルアリル硫酸塩、アルキル又はアルキルアリルスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩等のアニオン系界面活性剤、アミノ酸型、ペタイン型等の両性イオン型界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤、ヒドロキシ基がポリエチレンオキシド又はポリプロピレンオキシド化されたアセチレンアルコール系界面活性剤等を挙げることができる。

40

【0091】

(高導電化剤)

本発明では、導電性ポリマー複合体の導電率向上を目的として、主溶剤とは別に有機溶剤を添加してもよい。このような添加溶剤としては、極性溶剤が挙げられ、具体的には、

50

エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジメチルスルホキシド（DMSO）、ジメチルホルムアミド（DMF）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、スルホラン及びこれらの混合物を挙げることができる。添加量は1.0～30.0質量%であることが好ましく、特に3.0～10.0質量%であることが好ましい。

【0092】

さらに、導電性を積極的に上げるために、銀ナノワイヤー、金ナノワイヤー、カーボンナノファイバー、銀ナノ粒子、金ナノ粒子、ITO粒子等をブレンドすることもできる。

【0093】

（中和剤）

本発明では、導電性ポリマー複合体の水溶液中のpHは酸性を示す。これを中和する目的で、特開2006-96975号公報中の段落[0033]～[0045]に記載の窒素含有芳香族性環状化合物、アミノ酸系化合物、特許第5264723号記載の段落[0127]に記載の陽イオンや、セシウム、ルビジウム、バリウム等の分子量の大きなアルカリ金属塩、アルカリ土類金属を添加してpHを中性にコントロールすることもできる。溶液のpHを中性近くにするによって、印刷機に適用した場合に錆の発生を防止することができる。

【0094】

以上説明したような、本発明の導電性ポリマー複合体であれば、濾過性及びスピンコートでの成膜性が良好であり、透明性が高く表面ラフネスが低い導電膜を形成することができる。

【0095】

〔導電膜〕

上述のようにして得られた導電性ポリマー複合体（溶液）は、基板等の被加工体に塗布することにより導電膜を形成できる。導電性ポリマー複合体（溶液）の塗布方法としては、例えば、スピンコーター等による塗布、バーコーター、浸漬、コンマコート、スプレーコート、ロールコート、スクリーン印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷、インクジェット印刷等が挙げられる。塗布後、熱風循環炉、ホットプレート等による加熱処理、IR、UV照射等を行って導電膜を形成することができる。

【0096】

このように、本発明の導電性ポリマー複合体は基板等に塗布・成膜することで導電膜とすることができる。また、このようにして形成された導電膜は、導電性、透明性に優れるため、透明電極層及びホール注入層として機能するものとすることができる。

【0097】

〔基板〕

また、本発明では上述の本発明の導電性ポリマー複合体によって導電膜が形成された基板を提供する。

基板としては、ガラス基板、石英基板、フォトマスクブランク基板、樹脂基板、シリコンウエハー、ガリウム砒素ウエハー、インジウムリンウエハー等の化合物半導体ウエハー、フレキシブル基板等が挙げられる。また、フォトレジスト膜上に塗布して帯電防止トップコートとして使用することも可能である。

【0098】

以上のように、本発明の導電性ポリマー複合体であれば、超強酸のビススルホンイミド基を含有する（B）成分のドーパントポリマーが、（A）成分の共役系ポリマーと複合体を形成することにより、低粘性で濾過性が良好であり、スピンコートでの成膜性が良く、また膜を形成する際には透明性、平坦性、耐久性、及び導電性の良好な導電膜を形成することが可能となる。また、このような導電性ポリマー複合体であれば有機溶剤及び有機基板への親和性が良好であり、また有機基板、無機基板のどちらに対しても成膜性が良好なものとなる。

また、このような導電性ポリマー複合体によって形成された導電膜は、導電性、透明性

10

20

30

40

50

等に優れるため、透明電極層として機能するものとすることができる。

【実施例】

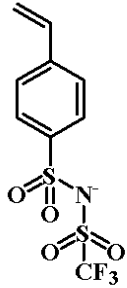
【0099】

以下、合成例、調製例、比較調製例、実施例、及び比較例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0100】

以下に合成例に用いたモノマーを示す。

【化20】



K<sup>+</sup>

10

20

モノマー1

【0101】

モノマー1：4-ビニル-N-トリフルオロメチルスルホニルベンゼンスルホンアミドカリウム

【0102】

[ドーパントポリマーの合成]

[合成例1]

窒素雰囲気下、64 で攪拌したメタノール37.5gに、モノマー1の35.2gと2,2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル5.13gをメタノール112.5gに溶かした溶液を4時間かけて滴下した。さらに64 で4時間攪拌した。室温まで冷却した後、1,000gの酢酸エチルに激しく攪拌しながら滴下した。生じた固形物を濾過して取り、50 で15時間真空乾燥して、白色重合体25.9gを得た。

30

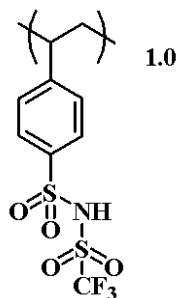
得られた白色重合体を純水912gに溶解し、イオン交換樹脂を用いてカリウム塩をビスルホンイミド基に変換した。得られた重合体を<sup>19</sup>F-NMR、<sup>1</sup>H-NMR及びGPC測定したところ、以下の分析結果となった。

重量平均分子量(Mw) = 31,000

分子量分布(Mw/Mn) = 1.51

この高分子化合物を(ドーパントポリマー1)とする。

【化21】



ドーパントポリマー1

40

【0103】

[合成例2]

50

窒素雰囲気下、64 で攪拌したメタノール 37.5 g に、モノマー 1 の 17.6 g とスチレンスルホン酸リチウム 9.5 g と 2, 2'-アゾピス(イソ酪酸)ジメチル 5.13 g をメタノール 112.5 g に溶かした溶液を 4 時間かけて滴下した。さらに 64 で 4 時間攪拌した。室温まで冷却した後、1, 000 g の酢酸エチルに激しく攪拌しながら滴下した。生じた固形物を濾過して取り、50 で 15 時間真空乾燥して白色重合体 21.7 g を得た。

得られた白色重合体を純水 912 g に溶解し、イオン交換樹脂を用いてカリウム塩とリチウム塩をビスルホンイミド基とスルホ基にそれぞれ変換した。得られた重合体を  $^{19}\text{F}$ -NMR,  $^1\text{H}$ -NMR 及び GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

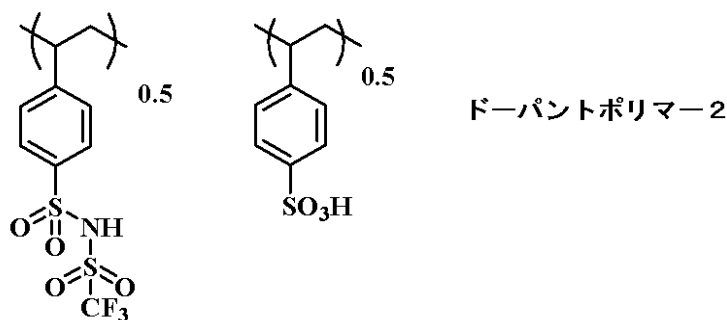
共重合組成比(モル比) モノマー 1 : スチレンスルホン酸 = 1 : 1

重量平均分子量(Mw) = 38,000

分子量分布(Mw/Mn) = 1.58

この高分子化合物を(ドーパントポリマー 2)とする。

【化 2 2】



【0104】

[合成例 3]

窒素雰囲気下、64 で攪拌したメタノール 37.5 g に、モノマー 1 の 17.6 g とスチレンスルホン酸リチウム 5.7 g と 4-(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール)スチレン 13.5 g と 2, 2'-アゾピス(イソ酪酸)ジメチル 5.13 g をメタノール 112.5 g に溶かした溶液を 4 時間かけて滴下した。さらに 64 で 4 時間攪拌した。室温まで冷却した後、1, 000 g の酢酸エチルに激しく攪拌しながら滴下した。生じた固形物を濾過して取り、50 で 15 時間真空乾燥して白色重合体 26.7 g を得た。

得られた白色重合体を純水 912 g に溶解し、イオン交換樹脂を用いてカリウム塩とリチウム塩をビスルホンイミド基とスルホ基にそれぞれ変換した。得られた重合体を  $^{19}\text{F}$ -NMR,  $^1\text{H}$ -NMR 及び GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

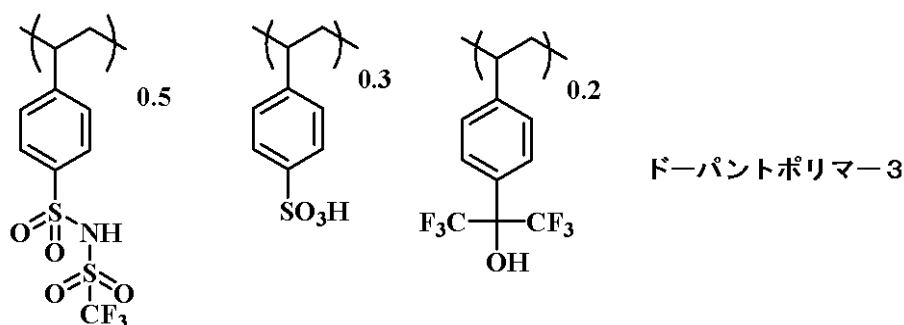
共重合組成比(モル比) モノマー 1 : スチレンスルホン酸 : 4-(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール)スチレン = 5 : 3 : 2

重量平均分子量(Mw) = 31,000

分子量分布(Mw/Mn) = 1.63

この高分子化合物を(ドーパントポリマー 3)とする。

【化 2 3】



10

20

30

40

50

## 【0105】

## [合成例4]

窒素雰囲気下、64で攪拌したメタノール37.5gに、モノマー1の17.6gとスチレンスルホン酸リチウム6.7gとメタクリル酸-3,5-ジ(2-ヒドロキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル)シクロヘキシル7.5gと2,2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル5.13gをメタノール112.5gに溶かした溶液を4時間かけて滴下した。さらに64で4時間攪拌した。室温まで冷却した後、1,000gの酢酸エチルに激しく攪拌しながら滴下した。生じた固形物を濾過して取り、50で15時間真空乾燥して白色重合体25.4gを得た。

得られた白色重合体を純水912gに溶解し、イオン交換樹脂を用いてカリウム塩とリチウム塩をビスルホンイミド基とスルホ基にそれぞれ変換した。得られた重合体を<sup>19</sup>F-NMR, <sup>1</sup>H-NMR及びGPC測定したところ、以下の分析結果となった。

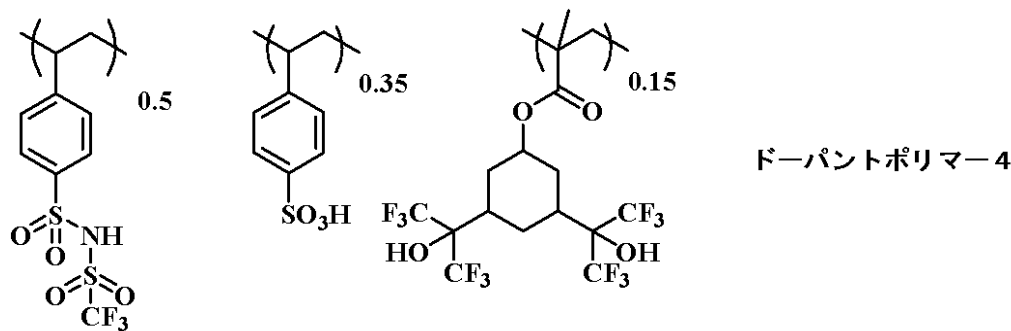
共重合組成比(モル比) モノマー1:スチレンスルホン酸:メタクリル酸-3,5-ジ(2-ヒドロキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル)シクロヘキシル=10:7:3

重量平均分子量(Mw)=39,000

分子量分布(Mw/Mn)=1.55

この高分子化合物を(ドーパントポリマー4)とする。

## 【化24】



## 【0106】

## [導電性ポリマー複合体分散液の調製]

## (調製例1)

3.82gの3,4-エチレンジオキシチオフエンと、12.5gのドーパントポリマー1を1,000mLの超純水に溶かした溶液とを30で混合した。

これにより得られた混合溶液を30に保ち、攪拌しながら、100mLの超純水に溶かした8.40gの過硫酸ナトリウムと2.3gの硫酸第二鉄の酸化触媒溶液とをゆっくり添加し、4時間攪拌して反応させた。

得られた反応液に1,000mLの超純水を添加し、限外濾過法を用いて約1,000mLの溶液を除去した。この操作を3回繰り返した。

そして、上記濾過処理が行われた処理液に200mLの10質量%に希釈した硫酸と2,000mLのイオン交換水を加え、限外濾過法を用いて約2,000mLの処理液を除去し、これに2,000mLのイオン交換水を加え、限外濾過法を用いて約2,000mLの液を除去した。この操作を3回繰り返した。

さらに、得られた処理液に2,000mLのイオン交換水を加え、限外濾過法を用いて約2,000mLの処理液を除去した。この操作を5回繰り返し、1.3質量%の青色の導電性ポリマー複合体分散液1を得た。

## 【0107】

限外濾過条件は下記の通りとした。

限外濾過膜の分画分子量:30K

クロスフロー式

供給液流量:3,000mL/分

膜分圧：0.12 Pa

なお、他の調製例でも同様の条件で限外濾過を行った。

【0108】

(調製例2)

12.5 gのドーパントポリマー1を14.0 gのドーパントポリマー2に変更し、3,4-エチレンジオキシチオフエンの配合量を2.41 g、過硫酸ナトリウムの配合量を5.31 g、硫酸第二鉄の配合量を1.50 gに変更する以外は調製例1と同様の方法で調製を行い、導電性ポリマー複合体分散液2を得た。

【0109】

(調製例3)

3.87 gの3,4-ジメトキシチオフエンと、14.0 gのドーパントポリマー3を1,000 mLの超純水に溶かした溶液とを30 で混合した。

これにより得られた混合溶液を30 に保ち、攪拌しながら、100 mLの超純水に溶かした8.40 gの過硫酸ナトリウムと2.3 gの硫酸第二鉄の酸化触媒溶液とをゆっくり添加し、4時間攪拌して反応させた。

得られた反応液に1,000 mLの超純水を添加し、限外濾過法を用いて約1,000 mLの溶液を除去した。この操作を3回繰り返した。

そして、上記濾過処理が行われた処理液に200 mLの10質量%に希釈した硫酸と2,000 mLのイオン交換水を加え、限外濾過法を用いて約2,000 mLの処理液を除去し、これに2,000 mLのイオン交換水を加え、限外濾過法を用いて約2,000 mLの液を除去した。この操作を3回繰り返した。

さらに、得られた処理液に2,000 mLのイオン交換水を加え、限外濾過法を用いて約2,000 mLの処理液を除去した。この操作を5回繰り返し、1.3質量%の青色の導電性ポリマー複合体分散液3を得た。

【0110】

(調製例4)

4.62 gの(2,3-ジヒドロチエノ[3,4-b][1,4]ジオキシン-2-イル)メタノールと、14.0 gのドーパントポリマー4を1,000 mLの超純水に溶かした溶液とを30 で混合した。

これにより得られた混合溶液を30 に保ち、攪拌しながら、100 mLの超純水に溶かした8.40 gの過硫酸ナトリウムと2.3 gの硫酸第二鉄の酸化触媒溶液とをゆっくり添加し、4時間攪拌して反応させた。

得られた反応液に1,000 mLの超純水を添加し、限外濾過法を用いて約1,000 mLの溶液を除去した。この操作を3回繰り返した。

そして、上記濾過処理が行われた処理液に200 mLの10質量%に希釈した硫酸と2,000 mLのイオン交換水を加え、限外濾過法を用いて約2,000 mLの処理液を除去し、これに2,000 mLのイオン交換水を加え、限外濾過法を用いて約2,000 mLの液を除去した。この操作を3回繰り返した。

さらに、得られた処理液に2,000 mLのイオン交換水を加え、限外濾過法を用いて約2,000 mLの処理液を除去した。この操作を5回繰り返し、1.3質量%の青色の導電性ポリマー複合体分散液4を得た。

【0111】

(調製例5)

4.16 gの3,4-プロピレンジオキシチオフエンと、14.0 gのドーパントポリマー2を1,000 mLの超純水に溶かした溶液とを30 で混合した。

これにより得られた混合溶液を30 に保ち、攪拌しながら、100 mLの超純水に溶かした8.40 gの過硫酸ナトリウムと2.3 gの硫酸第二鉄の酸化触媒溶液とをゆっくり添加し、4時間攪拌して反応させた。

得られた反応液に1,000 mLの超純水を添加し、限外濾過法を用いて約1,000 mLの溶液を除去した。この操作を3回繰り返した。

10

20

30

40

50

そして、上記濾過処理が行われた処理液に200 mLの10質量%に希釈した硫酸と2,000 mLのイオン交換水を加え、限外濾過法を用いて約2,000 mLの処理液を除去し、これに2,000 mLのイオン交換水を加え、限外濾過法を用いて約2,000 mLの液を除去した。この操作を3回繰り返した。

さらに、得られた処理液に2,000 mLのイオン交換水を加え、限外濾過法を用いて約2,000 mLの処理液を除去した。この操作を5回繰り返し、1.3質量%の青色の導電性ポリマー複合体分散液5を得た。

#### 【0112】

(比較調製例1)

5.0 gの3,4-エチレンジオキシチオフエンと、83.3 gのポリスチレンスルホン酸水溶液(Aldrich製18.0質量%)を250 mLのイオン交換水で希釈した溶液とを30で混合した。それ以外は調製例1と同様の方法で調製を行い、1.3質量%の青色の比較導電性ポリマー複合体分散液1(PEDOT-PPSS分散液)を得た。この比較導電性ポリマー複合体分散液1は、ドーパントポリマーとしてポリスチレンスルホン酸のみを含むものである。

#### 【0113】

[実施例]

調製例1~5で得た1.3質量%の導電性ポリマー複合体分散液1~5を20 g、ジメチルスルホキシド5 g、界面活性剤兼消泡剤のサーフィノール465の0.5 gをそれぞれ混合し、その後、孔径0.45 μmの再生セルロースフィルター(ADVANTEC社製)を用いて濾過して導電性ポリマー組成物を調製し、それぞれ実施例1~5とした。

#### 【0114】

[比較例]

比較調製例1で得た比較導電性ポリマー複合体分散液1から実施例と同様にして導電性ポリマー組成物を調製して、比較例1とした。

#### 【0115】

上述のようにして調製した実施例及び比較例の導電性ポリマー組成物を以下のように評価した。

#### 【0116】

(濾過性)

上記の実施例及び比較例の導電性ポリマー組成物の調製において、孔径0.45 μmの再生セルロースフィルターを用いて濾過を行った際に、濾過できたものを、フィルターが目詰まりを起こし濾過できなかったものを×として表1に示す。

#### 【0117】

(塗布性)

まず、導電性ポリマー組成物を、1H-360S SPINCOATER(MIKASA製)を用いて膜厚が $100 \pm 5$  nmとなるように、Siウエハー上に回転塗布(スピコート)した。次に、精密恒温器にて120、5分間ベークを行い、溶媒を除去することにより導電膜を得た。この導電膜に対して、入射角度可変の分光エリプソメーターVASE(J.A.ウーラム社製)で波長636 nmにおける屈折率( $n$ ,  $k$ )を求めた。均一膜を形成できたものを、屈折率の測定はできたが膜にパーティクル由来の欠陥や部分的にストリーションが発生したものを×として表1に示す。

#### 【0118】

(透過率)

分光光度計を用い、膜厚100 nmにおける波長550 nmの光線に対する透過率を求めた。その結果を表1に示す。

#### 【0119】

(導電率)

まず、一辺が10 cmの四角形で厚さが100 μmのフレキシブルガラス上に、導電性ポリマー組成物1.0 mLを滴下後、10秒後にスピナーを用いて全体に回転塗布した

10

20

30

40

50

。回転塗布条件は膜厚が $100 \pm 5$  nmとなるよう調節した。次に、精密恒温器にて80、5分間ベークを行い、溶媒を除去することにより導電膜を得た。

得られた導電膜の導電率(S/cm)は、Hiresta-UP MCP-HT450、Loresta-GP MCP-T610(いずれも三菱化学社製)を用いて測定した表面抵抗率(Ω/□)と膜厚の実測値から求めた。その結果を表1に示す。

【0120】

(表面ラフネス)

導電率の評価方法と同様にして、直径4インチ(100mm)のSiO<sub>2</sub>ウエハー上に導電膜を得た。AFM NANO-IM-8(イメージメトロロジー社製)により、RMS(二乗平均平方根粗さ)を測定した。その結果を表1に示す。

【0121】

(フレキシブル性)

導電性ポリマー組成物を塗布したフレキシブルガラスを90度の角度に曲げて水平に戻す操作を10回繰り返し、導電膜にクラックが入っているかどうかを目視で観察し、クラックがないものを良好とした。その結果を表1に示す。

【0122】

[導電性ポリマー組成物の評価]

【表1】

|      | 濾過性 | 塗布性 | フレキシブル性 | 表面ラフネス(RMS, nm) | 膜厚100nm、波長550nmにおける透過率(%) | 導電率(S/cm) |
|------|-----|-----|---------|-----------------|---------------------------|-----------|
| 実施例1 | ○   | ○   | 良好      | 0.10            | 94                        | 73        |
| 実施例2 | ○   | ○   | 良好      | 0.12            | 95                        | 120       |
| 実施例3 | ○   | ○   | 良好      | 0.11            | 93                        | 94        |
| 実施例4 | ○   | ○   | 良好      | 0.12            | 96                        | 84        |
| 実施例5 | ○   | ○   | 良好      | 0.13            | 92                        | 83        |
| 比較例1 | ×   | ×   | 良好      | 0.28            | 85                        | 460       |

【0123】

表1に示すように、共役系ポリマーとしてポリチオフェンを含み、かつ繰り返し単位aを有するドーパントポリマーを含む実施例1~5は、濾過性が良好であり、またスピコートによる塗布で均一な塗膜を得ることができた。また、導電性が高く、 $\lambda = 550$  nmの可視光に対する透過率も良好であり、フレキシブル性や表面ラフネスも良好であった。

【0124】

一方、繰り返し単位aを有さないポリスチレンスルホン酸をドーパントポリマーとして用いた比較例1は、フレキシブル性はあるものの濾過性が不良で、結果としてスピコートにおいては膜上にパーティクルや気泡に起因するストレーションが発生し、均一な塗膜を得ることができなかった。また、導電性は高いものの、 $\lambda = 550$  nmの可視光に対する透過率、表面ラフネスは実施例1~5に比べて劣っていた。

【0125】

以上のように、本発明の導電性ポリマー複合体であれば、低粘性で濾過性が良好であり、スピコートでの成膜性が良く、また膜を形成する際には透明性、平坦性、耐久性、及び導電性の良好な導電膜及びホール注入層を形成できることが明らかとなった。

【0126】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

---

フロントページの続き

|                |             |                  |                |             |          |
|----------------|-------------|------------------|----------------|-------------|----------|
| (51) Int.Cl.   |             |                  | F I            |             |          |
| <i>H 0 1 B</i> | <i>1/20</i> | <i>(2006.01)</i> | <i>H 0 1 B</i> | <i>1/20</i> | <i>Z</i> |
| <i>H 0 1 B</i> | <i>5/14</i> | <i>(2006.01)</i> | <i>H 0 1 B</i> | <i>5/14</i> | <i>A</i> |
| <i>H 0 5 K</i> | <i>1/09</i> | <i>(2006.01)</i> | <i>H 0 5 K</i> | <i>1/09</i> | <i>D</i> |

審査官 久保 道弘

(56) 参考文献 国際公開第 2 0 1 5 / 0 6 3 4 1 6 ( W O , A 1 )  
特表 2 0 1 6 - 5 3 5 1 4 0 ( J P , A )

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4  
C 0 8 F 1 2 / 0 0 - 1 2 / 3 6  
H 0 1 B 1 / 0 0 - 5 / 1 6  
H 0 5 K 1 / 0 0 - 1 / 1 8