

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7077944号
(P7077944)

(45)発行日 令和4年5月31日(2022.5.31)

(24)登録日 令和4年5月23日(2022.5.23)

(51)国際特許分類		F I		
H 0 1 L	51/50 (2006.01)	H 0 5 B	33/22	D
C 0 9 D	11/02 (2014.01)	C 0 9 D	11/02	
H 0 1 L	31/10 (2006.01)	H 0 5 B	33/14	A
		H 0 1 L	31/10	

請求項の数 26 (全59頁)

(21)出願番号	特願2018-525630(P2018-525630)	(73)特許権者	000003986 日産化学株式会社 東京都中央区日本橋二丁目5番1号
(86)(22)出願日	平成30年1月18日(2018.1.18)	(74)代理人	110001508 特許業務法人 津国
(86)国際出願番号	PCT/JP2018/001382	(72)発明者	遠藤 歳幸 千葉県船橋市鈴身町4-8-8番地6 日産 化学工業株式会社 材料科学研究所内
(87)国際公開番号	WO2018/135582	(72)発明者	前田 大輔 千葉県船橋市鈴身町4-8-8番地6 日産 化学工業株式会社 材料科学研究所内
(87)国際公開日	平成30年7月26日(2018.7.26)	審査官	川村 大輔
審査請求日	令和2年10月7日(2020.10.7)		
(31)優先権主張番号	特願2017-7066(P2017-7066)		
(32)優先日	平成29年1月18日(2017.1.18)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
(31)優先権主張番号	特願2017-126780(P2017-126780)		
(32)優先日	平成29年6月28日(2017.6.28)		
(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】 インク組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

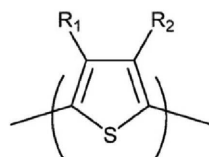
- (a) ポリチオフェン化合物
 (b) 1種以上の金属酸化物ナノ粒子；
 (c) 1種以上のドーパント；
 (d) 1種以上の有機溶媒を含む液体担体；及び
 (e) 1種以上のアミン化合物

を含むインク組成物。

【請求項2】

前記ポリチオフェン化合物(a)が下記式(I)で表される繰り返し単位を含む、請求項1記載のインク組成物。

【化56】



(I)

[式中、R₁及びR₂は、それぞれ独立に、H、アルキル、フルオロアルキル、アルコキシ、フルオロアルコキシ、アリーロキシ、-SO₃M、又は-O-[Z-O]_p-R_e

であるか、あるいは、 R_1 及び R_2 は、一緒になって $-O-Z-O-$ を形成する
 (式中、 M は、 H 、アルカリ金属、アンモニウム、モノアルキルアンモニウム、ジアルキルアンモニウム、又はトリアルキルアンモニウムであり、 Z は、場合によりハロゲン又は Y で置換されているヒドロカルビレン基(ここで、 Y は、炭素数 $1 \sim 10$ の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルコキシアルキル基であり、該アルキル基又はアルコキシアルキル基は、任意の位置がスルホン酸基で置換されていてもよい)であり、 p は、 1 以上の整数であり、そして、 R_e は、 H 、アルキル、フルオロアルキル、又はアリアルである)

【請求項3】

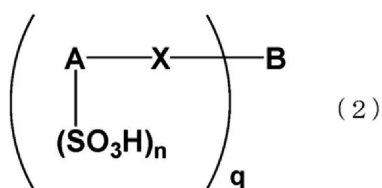
前記ドーパント物質が、アリアルスルホン酸化合物、ヘテロポリ酸化合物、長周期型周期表の第13族または15族に属する元素を含むイオン化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項1または2記載のインク組成物。

10

【請求項4】

前記ドーパント物質が、式(2)で表されるアリアルスルホン酸化合物である、請求項1~3のいずれか一項記載のインク組成物。

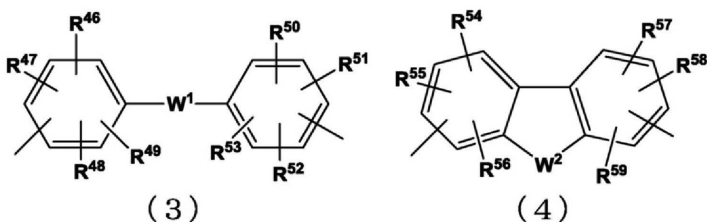
【化57】



20

(式中、 X は、 O 、 S または NH を表し、 A は、 X および n 個の (SO_3H) 基以外の置換基を有していてもよいナフタレン環またはアントラセン環を表し、 B は、非置換もしくは置換の炭化水素基、 $1,3,5$ -トリアジン基、または非置換もしくは置換の下式(3)もしくは(4)：

【化58】



30

で示される基(式中、 W^1 は、単結合、 O 、 S 、 $S(O)$ 基、 $S(O_2)$ 基、または非置換もしくは置換基が結合した N 、 Si 、 P 、 $P(O)$ 基を示し、 W^2 は、 O 、 S 、 $S(O)$ 基、 $S(O_2)$ 基、または非置換もしくは置換基が結合した N 、 Si 、 P 、 $P(O)$ 基を示し、 $R_{46} \sim R_{59}$ はそれぞれ独立して水素原子またはハロゲン原子を表す)を表し、 n は、 A に結合するスルホン酸基数を表し、 $1 \leq n \leq 4$ を満たす整数であり、 q は、 B と X との結合数を示し、 $1 \leq q$ を満たす整数である。]

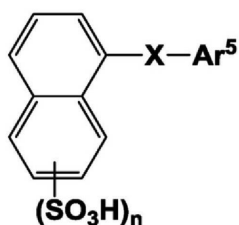
【請求項5】

前記ドーパント物質が、式(6)で表されるアリアルスルホン酸化合物である、請求項1~3のいずれか一項記載のインク組成物。

40

50

【化 5 9】



(6)

(式中、Xは、O、SまたはNHを表し、 Ar^5 は、アリール基を表し、nは、スルホン基数を表し、1～4を満たす整数である。)

10

【請求項 6】

前記ドーパント物質が、ヘテロポリ酸化合物である、請求項 1～3のいずれか一項記載のインク組成物。

【請求項 7】

R_1 及び R_2 が、それぞれ独立に、H、フルオロアルキル、 $-O[C(R_a R_b)-C(R_c R_d)-O]_p-R_e$ 、 $-OR_f$ であり；ここで、各々の R_a 、 R_b 、 R_c 、及び R_d が、それぞれ独立に、H、ハロゲン、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールであり； R_e が、H、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールであり；pが、1、2、又は3であり；そして R_f が、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールである、請求項 2～6のいずれか一項記載のインク組成物。

20

【請求項 8】

R_1 が、Hであり、そして R_2 が、H以外である、請求項 2～7のいずれか一項記載のインク組成物。

【請求項 9】

R_1 及び R_2 が、両方ともH以外である、請求項 2～7のいずれか一項記載のインク組成物。

【請求項 10】

R_1 及び R_2 が、それぞれ独立に、 $-O[C(R_a R_b)-C(R_c R_d)-O]_p-R_e$ 、又は $-OR_f$ であるか、あるいは、 R_1 及び R_2 が、一緒になって $-O-(CH_2)_q-O-$ を形成する、請求項 9記載のインク組成物。

30

【請求項 11】

R_1 及び R_2 が、両方とも $-O[C(R_a R_b)-C(R_c R_d)-O]_p-R_e$ である、請求項 9記載のインク組成物。

【請求項 12】

各々の R_a 、 R_b 、 R_c 、及び R_d が、それぞれ独立に、H、 (C_1-C_8) アルキル、 (C_1-C_8) フルオロアルキル、又はフェニルであり；そして R_e が、 (C_1-C_8) アルキル、 (C_1-C_8) フルオロアルキル、又はフェニルである、請求項 7～11のいずれか一項記載のインク組成物。

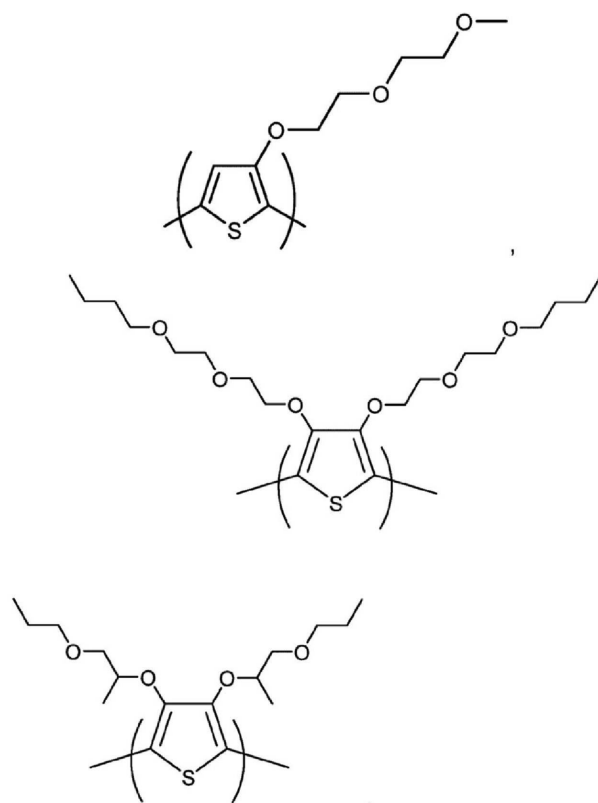
【請求項 13】

ポリチオフェンが、下記式：

40

50

【化 6 0】



10

20

で示される基、及びこれらの組合せからなる群より選択される繰り返し単位を含む、請求項 2 ~ 12 のいずれか一項記載のインク組成物。

【請求項 14】

ポリチオフェンが、スルホン化ポリ(3-MEET)である、請求項 2 ~ 8 のいずれか一項記載のインク組成物。

【請求項 15】

ポリチオフェンが、式(I)に従う繰り返し単位を、繰り返し単位の総重量に基づいて50重量%より多い、典型的には80重量%より多い、更に典型的には90重量%より多い、更になお典型的には95重量%より多い量で含む、請求項 2 ~ 14 のいずれか一項記載のインク組成物。

30

【請求項 16】

金属酸化物ナノ粒子が、 B_2O_3 、 B_2O 、 SiO_2 、 SiO 、 GeO_2 、 GeO 、 As_2O_4 、 As_2O_3 、 As_2O_5 、 Sb_2O_3 、 TeO_2 、 SnO_2 、 SnO 又はそれらの混合物を含む、請求項 1 ~ 15 のいずれか一項記載のインク組成物。

【請求項 17】

金属酸化物ナノ粒子が SiO_2 を含む、請求項 16 記載のインク組成物。

【請求項 18】

アミン化合物が、第三級アルキルアミン化合物と、第三級アルキルアミン化合物以外のアミン化合物とを含むアミン化合物である、請求項 1 ~ 17 のいずれか一項記載のインク組成物。

40

【請求項 19】

第三級アルキルアミン化合物以外のアミン化合物が、第一級アルキルアミン化合物である、請求項 18 記載のインク組成物。

【請求項 20】

第一級アルキルアミン化合物が、エチルアミン、*n*-ブチルアミン、*t*-ブチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、*n*-ヘキシルアミン、*n*-デシルアミン及びエチレンジアミンからなる群より選択される少なくとも1種である、請求項 19 記載のインク組成物。

50

【請求項 2 1】

第一級アルキルアミン化合物が、2 - エチルヘキシルアミンまたは n - ブチルアミンである、請求項 2 0 記載のインク組成物。

【請求項 2 2】

前記液体担体が、1 種以上のグリコール系溶媒 (A) と、グリコール系溶媒を除く 1 種以上の有機溶媒 (B) とを含む液体担体である、請求項 1 ~ 2 1 のいずれか一項記載のインク組成物。

【請求項 2 3】

前記グリコール系溶媒 (A) が、グリコールエーテル類、グリコールモノエーテル類またはグリコール類である、請求項 2 2 記載のインク組成物。

【請求項 2 4】

前記有機溶媒 (B) が、ニトリル類、アルコール類、芳香族エーテル類または芳香族炭化水素類である、請求項 2 2 または 2 3 記載のインク組成物。

【請求項 2 5】

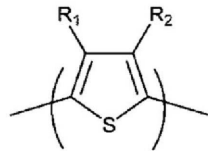
前記グリコール系溶媒 (A) の含有量 : w t A (重量) と、前記有機溶媒 (B) の含有量 (重量) : w t B (重量) とが、式 (1 - 1) を満たす、請求項 2 2 ~ 2 4 のいずれか一項記載のインク組成物。

$$0.05 \leq w t B / (w t A + w t B) \leq 0.50 \quad (1 - 1)$$

【請求項 2 6】

(a) ポリチオフェンであって、式 (I) :

【化 6 1】



(I)

[式中、R₁ 及び R₂ は、それぞれ独立に、H、アルキル、フルオロアルキル、アルコキシ、フルオロアルコキシ、アリーロキシ、- S O₃ M、又は - O - [Z - O]_p - R_e であるか、あるいは、R₁ 及び R₂ は、一緒になって - O - Z - O - を形成する

(式中、M は、H、アルカリ金属、アンモニウム、モノアルキルアンモニウム、ジアルキルアンモニウム、又はトリアルキルアンモニウムであり、Z は、場合によりハロゲン又は Y で置換されているヒドロカルビレン基 (ここで、Y は、炭素数 1 ~ 10 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルコキシアルキル基であり、該アルキル基又はアルコキシアルキル基は、任意の位置がスルホン酸基で置換されていてもよい) であり、p は、1 以上の整数であり、そして、R_e は、H、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールである)] で表される繰り返し単位を含むポリチオフェン ;

(b) 1 種以上の金属酸化物ナノ粒子 ;

(c) 1 種以上のドーパント

(d) 1 種以上の有機溶媒を含む液体担体 ; 及び

(e) 1 種以上のアミン化合物

を含むインク組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2017年1月18日に出願された特願2017-007066及び2017年6月28日に出願された特願2017-126780に基づく優先権を主張する。これらの出願の内容全体が、この参照により本明細書に明示的に組み入れられる。

本開示は、ポリチオフェン化合物、ドーパント及び金属酸化物ナノ粒子を含む、インク組成物に関する。また、本開示は、有機電子デバイスにおける、このようなインク組成物の使用に関する。

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0002】

例えば、有機系の有機発光ダイオード（OLED）、ポリマー発光ダイオード（PLED）、燐光有機発光ダイオード（PHOLED）、及び有機光起電デバイス（OPV）のような、省エネデバイスにおける有用な進歩があるが、商業化のためのより良い材料加工及び/又はデバイス性能を提供するには更なる改良がなお必要とされる。例えば、有機エレクトロニクスにおいて使用される材料の1つの有望なタイプは、例えば、ポリチオフェン類を含む導電性ポリマーである。しかし、これらの中性及び/又は導電性状態における、ポリマーの純度、加工性、及び不安定性により問題が起こり得る。また、種々のデバイスのアーキテクチャの交互に重なった層に使用されるポリマーの溶解度を非常に良好に制御できること（例えば、特定のデバイスアーキテクチャにおける隣接層間の直交又は交互溶解度特性（orthogonal or alternating solubility properties））が重要である。例えば、正孔注入層（HIL）及び正孔輸送層（HTL）としても知られている、これらの層は、競合する要求、そして非常に薄いが高品質の薄膜の必要性を考慮すると、困難な問題を提起することがある。

10

【0003】

典型的なOLEDデバイス積層において、PEDOT: PSSを含むHILのような、大抵のp型ドーパポリマーHILの屈折率は、1.5前後であるが、発光材料は一般に、大幅により大きな（1.7以上）屈折率を有する。結果として、EML/HIL（又はHTL/HIL）及びHIL/IITO界面では加算的内部全反射が起こるため、光抽出効率が低下する。

20

【0004】

溶解性、熱/化学安定性及び電子エネルギー準位（HOMO及びLUMOなど）などの正孔注入層及び正孔輸送層の特性を制御することによって、これらの化合物を異なる用途に適合させ、かつ発光層、光活性層及び電極などの異なる化合物と共に機能するように適合させることができるようにするための、良好なプラットフォームシステムに対する解決していないニーズが高まっている。良好な溶解度、溶媒抵抗性（intractability）、及び熱安定性の特性が重要である。また重要なのは、特性の中でも、高い透明度、低い吸収率、低い内部反射、OLEDシステム内における低い作動電圧、及びより長い寿命などを保持しながら、HILの抵抗及びHIL層の厚さを調整できることである。特定の応用のためのシステムを構築できること、及びこのような特性の必要バランスを提供できることも重要である。

30

【0005】

特許文献1には、スルホン化共役ポリマーと、アミン化合物とを含む非水系インク組成物が開示されている。

該非水系インク組成物中のアミン化合物の存在は、良好な貯蔵寿命と安定性を有するインク組成物を提供するだけでなく、該非水系インク組成物から形成される薄膜は、優れた均質性を示し、そして該非水系インク組成物から形成されるHILを含むOLEDデバイスは、良好な性能を示す。

しかし、OLEDデバイスの性能において、更なる高い透明度又は可視スペクトルでの低い吸光度を保持することが望まれている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】国際公開第2016/171935号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、本明細書に記載の組成物を含むデバイスにおいて、高い透明度又は可視スペクトルでの低い吸光度（透過率 > 90% T）を保持できるようにすること、及び薄膜

50

厚さを調整できるようにすることである。

また、本発明の目的は、本明細書に記載の組成物を含むデバイスにおけるH I Lの電気的特性、熱安定性及び寿命を延ばせなくしていた (to unable increased lifetime) 動作安定性を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、鋭意研究を行った結果、ポリチオフェン化合物、ドーパント及び金属酸化物ナノ粒子を含む、インク組成物を用いて作製されたO L E Dデバイスが、高い透明度を有することを見出し、本発明を完成させた。

【0009】

すなわち、本発明は、下記の発明を提供する。

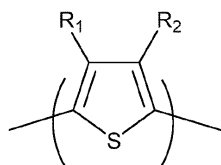
【0010】

1. インク組成物であって、
 - (a) ポリチオフェン化合物
 - (b) 1種以上の金属酸化物ナノ粒子；
 - (c) 1種以上のドーパント；及び
 - (d) 1種以上の有機溶媒を含む液体担体
 を含む組成物。

【0011】

2. 前記ポリチオフェン化合物(a)が下記式(I)で表される繰り返し単位を含む、前項1記載の組成物。

【化1】



(I)

[式中、R₁及びR₂は、それぞれ独立に、H、アルキル、フルオロアルキル、アルコキシ、フルオロアルコキシ、アリーロキシ、-SO₃M、又は-O-[Z-O]_p-R_eであるか、あるいは、R₁及びR₂は、一緒になって-O-Z-O-を形成する

(式中、Mは、H、アルカリ金属、アンモニウム、モノアルキルアンモニウム、ジアルキルアンモニウム、又はトリアルキルアンモニウムであり、Zは、場合によりハロゲン又はYで置換されているヒドロカルビレン基(ここで、Yは、炭素数1~10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルコシアルキル基であり、該アルキル基又はアルコシアルキル基は、任意の位置がスルホン酸基で置換されていてもよい)であり、pは、1以上の整数であり、そして、R_eは、H、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールである)]

【0012】

3. 前記ドーパント物質が、アリールスルホン酸化合物、ヘテロポリ酸化合物、長周期型周期表の第13族または15族に属する元素を含むイオン化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含む、前項1または2記載のインク組成物。

【0013】

4. 前記ドーパント物質が、式(2)で表されるアリールスルホン酸化合物である、前項1~3のいずれか一項記載のインク組成物。

10

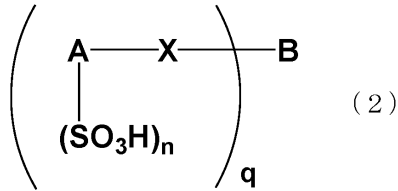
20

30

40

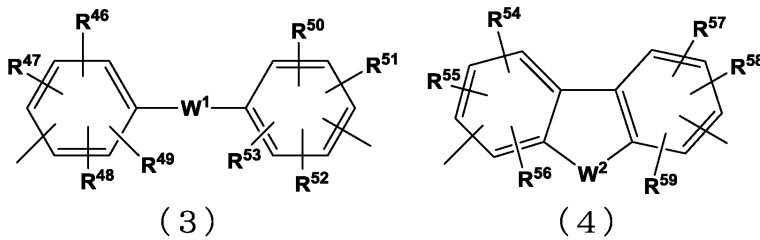
50

【化 2】



〔式中、Xは、O、SまたはNHを表し、Aは、Xおよびn個の(SO₃H)基以外の置換基を有していてもよいナフタレン環またはアントラセン環を表し、Bは、非置換もしくは置換の炭化水素基、1,3,5-トリアジン基、または非置換もしくは置換の下記式(3)もしくは(4)：

【化 3】

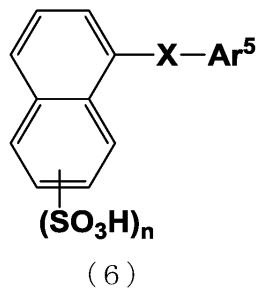


で示される基(式中、W¹は、単結合、O、S、S(O)基、S(O₂)基、または非置換もしくは置換基が結合したN、Si、P、P(O)基を示し、W²は、O、S、S(O)基、S(O₂)基、または非置換もしくは置換基が結合したN、Si、P、P(O)基を示し、R₄₆~R₅₉はそれぞれ独立して水素原子またはハロゲン原子を表す)を表し、nは、Aに結合するスルホン酸基数を表し、1 ≤ n ≤ 4を満たす整数であり、qは、BとXとの結合数を表し、1 ≤ q ≤ 4を満たす整数である。〕

【0014】

5. 前記ドーパント物質が、式(6)で表されるアリールスルホン酸化合物である、前項1~3のいずれか一項記載のインク組成物。

【化 4】



〔式中、Xは、O、SまたはNHを表し、Ar⁵は、アリール基を表し、nは、スルホン酸基数を表し、1 ≤ n ≤ 4を満たす整数である。〕

【0015】

6. 前記ドーパント物質が、ヘテロポリ酸化合物である、前項1~3のいずれか一項記載のインク組成物。

【0016】

7. R₁及びR₂が、それぞれ独立に、H、フルオロアルキル、-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e、-OR_fであり；ここで、各々のR_a、R_b、R_c、及びR_dが、それぞれ独立に、H、ハロゲン、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールであり；R_eが、H、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールであり；pが、1、2

10

20

30

40

50

、又は3であり；そしてR_fが、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールである、前項2～6のいずれか一項記載のインク組成物。

【0017】

8．R₁が、Hであり、そしてR₂が、H以外である、前項2～7のいずれか一項記載のインク組成物。

【0018】

9．R₁及びR₂が、両方ともH以外である、前項2～7のいずれか一項記載のインク組成物。

【0019】

10．R₁及びR₂が、それぞれ独立に、 $-O[C(R_a R_b) - C(R_c R_d) - O]_p - R_e$ 、又は $-OR_f$ であるか、あるいは、R₁及びR₂が、一緒になって $-O - (CH_2)_q - O -$ を形成する、前項9記載のインク組成物。

10

【0020】

11．R₁及びR₂が、両方とも $-O[C(R_a R_b) - C(R_c R_d) - O]_p - R_e$ である、前項9記載のインク組成物。

【0021】

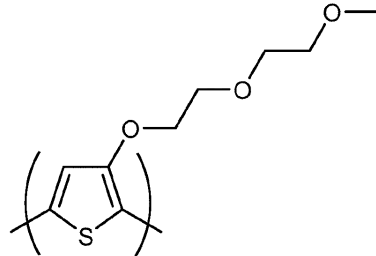
12．各々のR_a、R_b、R_c、及びR_dが、それぞれ独立に、H、(C₁ - C₈)アルキル、(C₁ - C₈)フルオロアルキル、又はフェニルであり；そしてR_eが、(C₁ - C₈)アルキル、(C₁ - C₈)フルオロアルキル、又はフェニルである、前項7～11のいずれか一項記載のインク組成物。

20

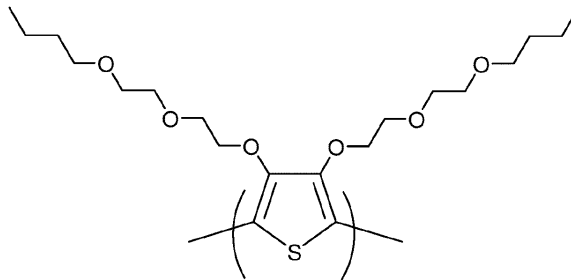
【0022】

13．ポリチオフェンが、下記式：

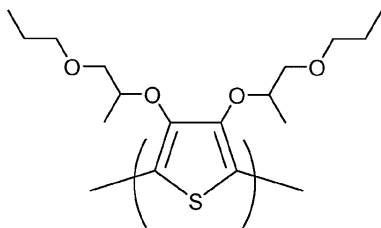
【化5】



30



40



で示される基、及びこれらの組合せからなる群より選択される繰り返し単位を含む、前項2～12のいずれか一項記載のインク組成物。

【0023】

50

14. ポリチオフェンが、スルホン化ポリ(3-MEET)である、前項2～13のいずれか一項記載のインク組成物。

【0024】

15. ポリチオフェンが、式(I)に従う繰り返し単位を、繰り返し単位の総重量に基づいて50重量%より多い、典型的には80重量%より多い、更に典型的には90重量%より多い、更になお典型的には95重量%より多い量で含む、前項2～14のいずれか一項記載のインク組成物。

【0025】

16. 金属酸化物ナノ粒子が、 B_2O_3 、 B_2O 、 SiO_2 、 SiO 、 GeO_2 、 GeO 、 As_2O_4 、 As_2O_3 、 As_2O_5 、 Sb_2O_3 、 TeO_2 、 SnO_2 、 SnO 又はそれらの混合物を含む、前項1～15のいずれか一項記載のインク組成物。

10

【0026】

17. 金属酸化物ナノ粒子が SiO_2 を含む、前項16記載のインク組成物。

【0027】

18. 1種以上のアミン化合物を更に含む、前項1～17のいずれか一項記載のインク組成物。

【0028】

19. アミン化合物が、第三級アルキルアミン化合物と、第三級アルキルアミン化合物以外のアミン化合物とを含むアミン化合物である、前項18記載のインク組成物。

【0029】

20. 第三級アルキルアミン化合物以外のアミン化合物が、第一級アルキルアミン化合物である、前項19記載のインク組成物。

20

【0030】

21. 第一級アルキルアミン化合物が、エチルアミン、*n*-ブチルアミン、*t*-ブチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、*n*-ヘキシルアミン、*n*-デシルアミン及びエチレンジアミンからなる群より選択される少なくとも1種である、前項20記載のインク組成物。

【0031】

22. 第一級アルキルアミン化合物が、2-エチルヘキシルアミンまたは*n*-ブチルアミンである、前項21記載のインク組成物。

【0032】

23. 前記液体担体が、1種以上のグリコール系溶媒(A)と、グリコール系溶媒を除く1種以上の有機溶媒(B)とを含む液体担体である、前項1～22のいずれか一項記載のインク組成物。

30

【0033】

24. 前記グリコール系溶媒(A)が、グリコールエーテル類、グリコールモノエーテル類またはグリコール類である、前項23記載のインク組成物。

【0034】

25. 前記有機溶媒(B)が、ニトリル類、アルコール類、芳香族エーテル類または芳香族炭化水素類である、前項23または24記載のインク組成物。

【0035】

26. 前記グリコール系溶媒(A)の含有量(wt A(重量))と、前記有機溶媒(B)の含有量(重量): wt B(重量)とが、式(1-1)を満たす、前項23～25のいずれか一項記載のインク組成物。

40

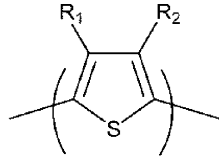
$$0.05 \leq wt B / (wt A + wt B) \leq 0.50 \quad (1-1)$$

【0036】

27. インク組成物であって、

(a) ポリチオフェンであって、式(I)：

【化 6】



(I)

[式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、H、アルキル、フルオロアルキル、アルコキシ、フルオロアルコキシ、アリーロキシ、 $-SO_3M$ 、又は $-O-[Z-O]_p-R_e$ であるか、あるいは、 R_1 及び R_2 は、一緒になって $-O-Z-O-$ を形成する

10

(式中、 M は、H、アルカリ金属、アンモニウム、モノアルキルアンモニウム、ジアルキルアンモニウム、又はトリアルキルアンモニウムであり、 Z は、場合によりハロゲン又は Y で置換されているヒドロカルビレン基(ここで、 Y は、炭素数 1 ~ 10 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルコキシアルキル基であり、該アルキル基又はアルコキシアルキル基は、任意の位置がスルホン酸基で置換されていてもよい)であり、 p は、1 以上の整数であり、そして、 R_e は、H、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールである)] で表される繰り返し単位を含むポリチオフェン；

(b) 1 種以上の金属酸化物ナノ粒子；

(c) 1 種以上のドーパント

(d) 1 種以上の有機溶媒を含む液体担体；及び

20

(e) 1 種以上のアミン化合物

を含む組成物。

【 0 0 3 7】

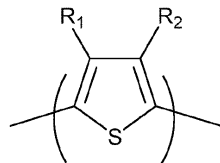
本発明は更に、下記の発明を提供する。

【 0 0 3 8】

1 0 1 . 非水系インク組成物であって、

(a) 式 (I) ；

【化 7】



(I)

30

[式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、H、アルキル、フルオロアルキル、アルコキシ、アリーロキシ、又は $-O-[Z-O]_p-R_e$ (式中、 Z は、場合によりハロゲン化されているヒドロカルビレン基であり、 p は、1 以上であり、そして

R_e は、H、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールである) である]

に従う繰り返し単位を含むポリチオフェン；

40

(b) 1 種以上の金属酸化物ナノ粒子；

(c) 1 種以上のドーパント；及び

(d) 1 種以上の有機溶媒を含む液体担体

を含む組成物。

【 0 0 3 9】

1 0 2 . 前記ドーパント物質が、アリールスルホン酸化合物、ヘテロポリ酸化合物、長周期型周期表の第 1 3 族または 1 5 族に属する元素を含むイオン化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む、前項 1 0 1 記載の非水系インク組成物。

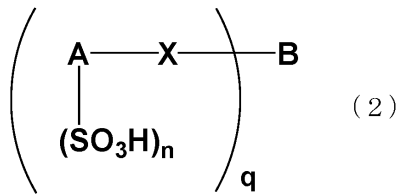
【 0 0 4 0】

1 0 3 . 前記ドーパント物質が、式 (2) で表されるアリールスルホン酸化合物である、

50

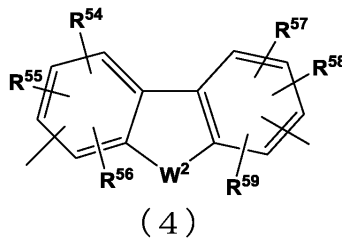
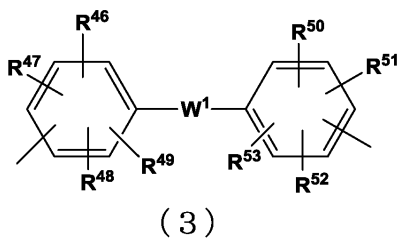
前項 101 または 102 記載の水系インク組成物。

【化 8】



〔式中、X は、O、S または NH を表し、A は、X および n 個の (SO₃H) 基以外の置換基を有していてもよいナフタレン環またはアントラセン環を表し、B は、非置換もしくは置換の炭化水素基、1, 3, 5 - トリアジン基、または非置換もしくは置換の下記式 (3) もしくは (4) :

【化 9】

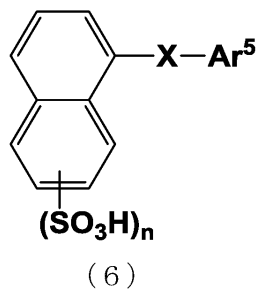


で示される基 (式中、W¹ は、単結合、O、S、S(O) 基、S(O₂) 基、または非置換もしくは置換基が結合した N、Si、P、P(O) 基を示し、W² は、O、S、S(O) 基、S(O₂) 基、または非置換もしくは置換基が結合した N、Si、P、P(O) 基を示し、R₄₆ ~ R₅₉ はそれぞれ独立して水素原子またはハロゲン原子を表す) を表し、n は、A に結合するスルホン酸基数を表し、1 ~ 4 を満たす整数であり、q は、B と X との結合数を表し、1 ~ q を満たす整数である。)

【0041】

104 . 前記ドーパント物質が、式 (6) で表されるアリールスルホン酸化合物である、前項 101 または 102 記載の水系インク組成物。

【化 10】



(式中、X は、O、S または NH を表し、Ar⁵ は、アリール基を表し、n は、スルホン酸基数を表し、1 ~ 4 を満たす整数である。)

【0042】

105 . 前記ドーパント物質が、ヘテロポリ酸化合物である、前項 101 または 102 記載の水系インク組成物。

【0043】

106 . R₁ 及び R₂ が、それぞれ独立に、H、フルオロアルキル、-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e、-OR_f であり ; ここで、各々の R_a、R_b、R_c、及び R_d が、それぞれ独立に、H、ハロゲン、アルキル、フルオロアルキル、又はアリ

10

20

30

40

50

ールであり； R_e が、H、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールであり； p が、1、2、又は3であり；そして R_f が、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールである、前項101～105のいずれか一項記載の非水系インク組成物。

【0044】

107． R_1 が、Hであり、そして R_2 が、H以外である、前項101～106のいずれか一項記載の非水系インク組成物。

【0045】

108． R_1 及び R_2 が、両方ともH以外である、前項101～106のいずれか一項記載の非水系インク組成物。

【0046】

109． R_1 及び R_2 が、それぞれ独立に、 $-O[C(R_a R_b) - C(R_c R_d) - O]_p - R_e$ 、又は $-OR_f$ である、前項108記載の非水系インク組成物。

【0047】

110． R_1 及び R_2 が、両方とも $-O[C(R_a R_b) - C(R_c R_d) - O]_p - R_e$ である、前項108記載の非水系インク組成物。

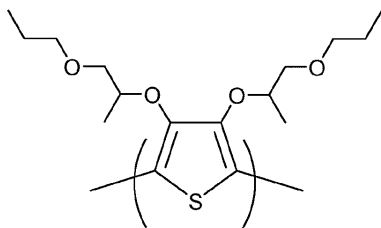
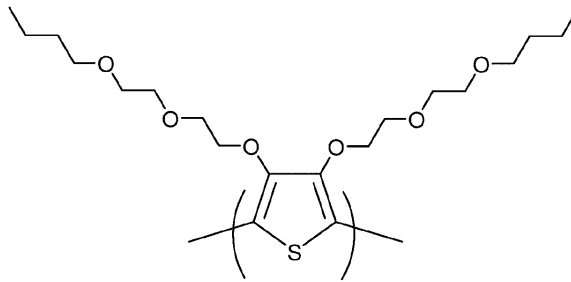
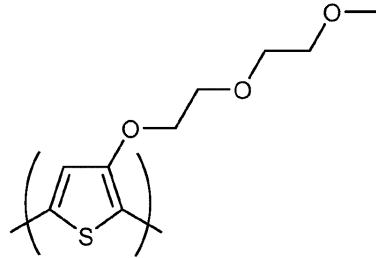
【0048】

111．各々の R_a 、 R_b 、 R_c 、及び R_d が、それぞれ独立に、H、(C₁ - C₈)アルキル、(C₁ - C₈)フルオロアルキル、又はフェニルであり；そして R_e が、(C₁ - C₈)アルキル、(C₁ - C₈)フルオロアルキル、又はフェニルである、前項105～110のいずれか一項記載の非水系インク組成物。

【0049】

112．ポリチオフェンが、下記式：

【化11】



で示される基、及びこれらの組合せからなる群より選択される繰り返し単位を含む、前項101～111のいずれか一項記載の非水系インク組成物。

【0050】

113. ポリチオフェンが、スルホン化されている、前項101～112のいずれか一項記載の非水系インク組成物。

【0051】

114. ポリチオフェンが、スルホン化ポリ(3-MEET)である、前項113記載の非水系インク組成物。

【0052】

115. ポリチオフェンが、式(I)に従う繰り返し単位を、繰り返し単位の総重量に基づいて50重量%より多い、典型的には80重量%より多い、更に典型的には90重量%より多い、更になお典型的には95重量%より多い量で含む、前項101～114のいずれか一項記載の非水系インク組成物。

10

【0053】

116. 金属酸化物ナノ粒子が、 B_2O_3 、 B_2O 、 SiO_2 、 SiO 、 GeO_2 、 GeO 、 As_2O_4 、 As_2O_3 、 As_2O_5 、 Sb_2O_3 、 TeO_2 、 SnO_2 、 SnO 又はそれらの混合物を含む、前項101～115のいずれか一項記載の非水系インク組成物。

【0054】

117. 金属酸化物ナノ粒子が SiO_2 を含む、前項116記載の非水系インク組成物。

【0055】

118. 非水系インク組成物が、1種以上のアミン化合物を更に含む、前項101～117のいずれか一項記載の非水系インク組成物。

【0056】

119. アミン化合物が、第三級アルキルアミン化合物と、第三級アルキルアミン化合物以外のアミン化合物とを含むアミン化合物である、前項118記載の非水系インク組成物。

20

【0057】

120. 第三級アルキルアミン化合物以外のアミン化合物が、第一級アルキルアミン化合物である、前項119記載の非水系インク組成物。

【0058】

121. 第一級アルキルアミン化合物が、エチルアミン、*n*-ブチルアミン、*t*-ブチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、*n*-ヘキシルアミン、*n*-デシルアミン及びエチレンジアミンからなる群より選択される少なくとも1種である、前項120記載の非水系インク組成物。

30

【0059】

122. 第一級アルキルアミン化合物が、2-エチルヘキシルアミンである、前項121記載の非水系インク組成物。

【0060】

123. 前記液体担体が、1種以上のグリコール系溶媒(A)と、グリコール系溶媒を除く1種以上の有機溶媒(B)とを含む液体担体である、前項101～122のいずれか一項記載の非水系インク組成物。

【0061】

124. 前記グリコール系溶媒(A)が、グリコールエーテル類、グリコールモノエーテル類またはグリコール類である、前項123記載の非水系インク組成物。

40

【0062】

125. 前記有機溶媒(B)が、ニトリル類、アルコール類、芳香族エーテル類または芳香族炭化水素類である、前項123または124記載の非水系インク組成物。

【0063】

126. 前記グリコール系溶媒(A)の含有量： $w t A$ (重量)と、前記有機溶媒(B)の含有量(重量)： $w t B$ (重量)とが、式(1-1)を満たす、前項123～125のいずれか一項記載の非水系インク組成物。

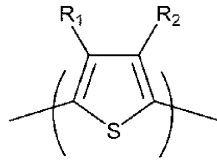
0.05 $w t B / (w t A + w t B)$ 0.50 (1-1)

【0064】

127. 非水系インク組成物であって、

50

(a) ポリチオフェンであって、式 (I) :
【化 1 2】



[式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、H、アルキル、フルオロアルキル、アルコキシ、アリーロキシ、又は $-O-[Z-O]_p-R_e$ (式中、
Z は、場合によりハロゲン化されているヒドロカルビレン基であり、
p は、1 以上であり、そして
 R_e は、H、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールである) である]
に従う繰り返し単位を含むポリチオフェン；

10

- (b) 1 種以上の金属酸化物ナノ粒子；
- (c) 1 種以上のドーパント
- (d) 1 種以上の有機溶媒を含む液体担体；及び
- (e) 1 種以上のアミン化合物

を含む組成物。

【発明の効果】

20

【0065】

本明細書に記載の組成物を含むデバイスにおいて、高い透明度又は可視スペクトルでの低い吸光度 (透過率 $> 90\%T$) を保持できる、また、薄膜厚さを調整できるようにすることができる。

また、本明細書に記載の組成物を含むデバイスにおける H I L の電気的特性、熱安定性及び寿命を延ばせなくしていた (to unable increased lifetime) 動作安定性を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0066】

本明細書に使用されるとき、「a」、「an」、又は「the」という用語は、特に断りない限り「1つ (1 個) 以上」又は「少なくとも1つ (1 個) 」を意味する。

30

【0067】

本明細書に使用されるとき、「~を含む (comprises) 」という用語は、「本質的に~からなる」及び「~からなる」を包含する。「~を含む (comprising) 」という用語は、「本質的に~からなる」及び「~からなる」を包含する。

【0068】

「~がない (free of) 」という句は、この句により修飾される材料の外部添加がないこと、及び当業者には公知の分析手法 (例えば、ガス又は液体クロマトグラフィー、分光光度法、光学顕微鏡法など) により観測できる検出可能な量のこの材料が存在しないことを意味する。

40

【0069】

本開示を通して、種々の刊行物が参照により取り込まれる。参照により本明細書に取り込まれる該刊行物における任意の言語の意味が、本開示の言語の意味と矛盾するならば、特に断りない限り、本開示の言語の意味が優先するものである。

【0070】

本明細書に使用されるとき、有機基に関して「($C_x - C_y$) 」 (ここで、x 及び y は、それぞれ整数である) という用語は、この基が、1 個の基に炭素原子 x 個から炭素原子 y 個までを含んでよいことを意味する。

【0071】

本明細書に使用されるとき、「アルキル」という用語は、一価の直鎖又は分岐の飽和炭化

50

水素基、更に典型的には、一価の直鎖又は分岐の飽和 ($C_1 - C_{40}$) 炭化水素基、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、オクチル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシル、ベヘニル、トリアコンチル、及びテトラコンチルなどを意味する。

【0072】

本明細書に使用されるとき、「フルオロアルキル」という用語は、1個以上のフッ素原子で置換されている、本明細書中と同義のアルキル基、更に典型的には ($C_1 - C_{40}$) アルキル基を意味する。フルオロアルキル基の例は、例えば、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、ペルフルオロアルキル、1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロオクチル、ペルフルオロエチル、及び $-CH_2CF_3$ を含む。

10

【0073】

本明細書に使用されるとき、「ヒドロカルビレン」という用語は、炭化水素、典型的には ($C_1 - C_{40}$) 炭化水素から2個の水素原子を除去することにより形成される二価基を意味する。ヒドロカルビレン基は、直鎖、分岐又は環状であってよく、そして飽和又は不飽和であってよい。ヒドロカルビレン基の例は、メチレン、エチレン、1-メチルエチレン、1-フェニルエチレン、プロピレン、ブチレン、1,2-ベンゼン、1,3-ベンゼン、1,4-ベンゼン、及び2,6-ナフタレンを含むが、これらに限定されない。

【0074】

本明細書に使用されるとき、「アルコキシ」という用語は、 $-O-$ アルキル(ここで、アルキル基は、本明細書中と同義である)として示される一価基を意味する。アルコキシ基の例は、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、及び *tert*-ブトキシを含むが、これらに限定されない。

20

【0075】

本明細書に使用されるとき、「アリール」という用語は、1個以上の6員炭素環を含有する一価の不飽和炭化水素基であって、この不飽和が、3個の共役二重結合により表されうる基を意味する。アリール基は、単環式アリール及び多環式アリールを含む。多環式アリールとは、2個以上の6員炭素環を含有する一価の不飽和炭化水素基であって、この不飽和が、3個の共役二重結合により表されうる基であって、隣接する環が、1個以上の結合若しくは二価の架橋基により相互に結合しているか、又は一緒になって縮合している基のことをいう。アリール基の例は、フェニル、アントラセニル、ナフチル、フェナントレニル、フルオレニル、及びピレニルを含むが、これらに限定されない。

30

【0076】

本明細書に使用されるとき、「アリーロキシ」という用語は、 $-O-$ アリール(ここで、アリール基は、本明細書中と同義である)として示される一価基を意味する。アリーロキシ基の例は、フェノキシ、アントラセノキシ、ナフトキシ、フェナントレノキシ、及びフルオレノキシを含むが、これらに限定されない。

【0077】

本明細書に記載の任意の置換基又は基は、1個以上の炭素原子で、1個以上の同じか又は異なる本明細書に記載の置換基によって、場合により置換されていてもよい。例えば、ヒドロカルビレン基は、アリール基又はアルキル基で更に置換されていてもよい。本明細書に記載の任意の置換基又は基はまた、1個以上の炭素原子で、例えば、F、Cl、Br、及びIのようなハロゲン；ニトロ(NO_2)、シアノ(CN)、並びにヒドロキシ(OH)からなる群より選択される1個以上の置換基によって、場合により置換されていてもよい。

40

【0078】

本明細書に使用されるとき、「正孔キャリア化合物」とは、正孔の移動を容易にすることができる(即ち、正電荷キャリア)か、かつ/又は例えば、電子デバイスにおいて電子の移動をブロックできる任意の化合物のことをいう。正孔キャリア化合物は、電子デバイスの、典型的には有機電子デバイス(例えば、有機発光デバイスなど)の層(HTL)、正孔注入層(HIL)及び電子ブロック層(EBL)中で有用な化合物を含む。

50

【 0 0 7 9 】

本明細書に使用されるとき、正孔キャリア化合物、例えば、ポリチオフェンポリマーに関する「ドーパされた」という用語は、この正孔キャリア化合物が、ドーパントにより促進される、化学変換、典型的には酸化又は還元反応、更に典型的には酸化反応を受けたことを意味する。本明細書に使用されるとき、「ドーパント」という用語は、正孔キャリア化合物、例えば、ポリチオフェンポリマーを酸化又は還元する、典型的には酸化する物質のことをいう。本明細書で、正孔キャリア化合物が、ドーパントにより促進される、化学変換、典型的には酸化又は還元反応、更に典型的には酸化反応を受けるプロセスは、「ドーピング反応」又は単純に「ドーピング」と呼ばれる。ドーピングは、ポリチオフェンポリマーの特性を変えるが、この特性は、電気的特性（抵抗率及び仕事関数など）、機械的特性、及び光学的特性を含んでよいが、これらに限定されない。ドーピング反応の過程で、正孔キャリア化合物は、帯電し、そしてドーパントは、ドーピング反応の結果として、ドーパされた正孔キャリア化合物に対して逆荷電した対イオンになる。本明細書に使用されるとき、物質は、ドーパントと称されるためには、正孔キャリア化合物を化学反応させるか、酸化するか、又は還元し、典型的には酸化しなければならない。正孔キャリア化合物と反応しないが、対イオンとして作用しうる物質は、本開示ではドーパントとはみなされない。したがって、正孔キャリア化合物、例えば、ポリチオフェンポリマーに関する「ドーパされていない」という用語は、この正孔キャリア化合物が、本明細書に記載のドーピング反応を受けていないことを意味する。

10

【 0 0 8 0 】

本開示のインク組成物は、非水系でもよく水が含まれていても良いが、インクジェット塗布におけるプロセス適合性とインクの保存安定性の観点で、非水系であることが好ましい。本明細書に使用されるとき、「非水系」は、本開示のインク組成物中の水の総量が、インク組成物の総量に対して0～2重量%であることを意味する。典型的には、インク組成物中の水の総量は、インク組成物の総量に対して0～1重量%、更に典型的には0～0.5重量%である。ある実施態様において、本開示の非水系インク組成物には水が実質的に存在しない。

20

【 0 0 8 1 】

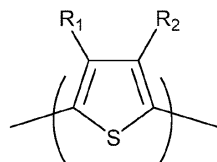
本発明のインク組成物に含まれるポリチオフェンは、平均分子量1,000～1,000,000の、チオフェン誘導体由来の複数の構造単位（同一であっても異なってもよい）で構成される化合物である。ポリチオフェン中において、隣接する2個の前記構造単位は互いに結合している。また、ポリチオフェンに2種以上の異なる前記構造単位が含まれる場合、前記構造単位は任意の順序で配列されていてよい。

30

【 0 0 8 2 】

好ましくは、前記ポリチオフェンは、式(I)で表される繰り返し単位を含む。ポリチオフェンは、単独でも、二種以上を併用してもよい。

【 化 1 3 】



(I)

40

[式中、R₁及びR₂は、それぞれ独立に、H、アルキル、フルオロアルキル、アルコキシ、フルオロアルコキシ、アリーロキシ、-SO₃M、又は-O-[Z-O]_p-R_eであるか、あるいは、R₁及びR₂は、一緒になって-O-Z-O-を形成し、ここで、Mは、H、アルカリ金属、アンモニウム、モノアルキルアンモニウム、ジアルキルアンモニウム、又はトリアルキルアンモニウムであり、Zは、場合によりハロゲン又はYで置換されているヒドロカルビレン基（ここで、Yは、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルコキシアルキル基であり、該アルキル基又はアルコキシアルキル基は、任

50

意の位置がスルホン酸基で置換されていてもよい)であり、 p は、1以上の整数であり、そして R_e は、H、アルキル、フルオロアルキル、又はアリーールである]

【0083】

ある実施態様において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、H、フルオロアルキル、 $-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e$ 、 $-OR_f$ であるか、あるいは、 R_1 及び R_2 は、一緒になって $-O-(CH_2)_q-O-$ (ここで、 $(CH_2)_q$ は、場合によりYで置換されている)を形成し;各々の R_a 、 R_b 、 R_c 、及び R_d は、それぞれ独立に、H、ハロゲン、アルキル、フルオロアルキル、又はアリーールであり; R_e は、H、アルキル、フルオロアルキル、又はアリーールであり; p は、1、2、又は3であり; R_f は、アルキル、フルオロアルキル、又はアリーールであり; q は、1、2、又は3であり; 10
そしてYは、炭素数1~10の直鎖又は分岐鎖のアルコキシアルキル基であり、該アルコキシアルキル基は、任意の位置がスルホン酸基で置換されていてもよい。

【0084】

ある実施態様において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、H、アルキル、フルオロアルキル、アルコキシ、アリーールオキシ、又は $-O-[Z-O]_p-R_e$ (式中、Zは、場合によりハロゲン化されているヒドロカルビレン基であり、 p は、1以上であり、そして
 R_e は、H、アルキル、フルオロアルキル、又はアリーールである)である。

【0085】

ある実施態様において、 R_1 は、Hであり、そして R_2 は、H以外である。このような実施態様において、繰返し単位は、3-置換チオフェンから誘導される。 20

【0086】

ポリチオフェンは、レジオランダム型又はレジオレギュラー型化合物であってよい。その非対称構造のため、3-置換チオフェンの重合から、繰返し単位間の3種の可能性ある位置化学結合を含有するポリチオフェン構造の混合物が生成する。2個のチオフェン環が結合するとき利用可能なこの3種の配向は、2, 2'、2, 5'、及び5, 5'カップリングである。2, 2'(即ち、頭-頭)カップリング及び5, 5'(即ち、尾-尾)カップリングは、レジオランダム型カップリングと呼ばれる。対照的に、2, 5'(即ち、頭-尾)カップリングは、レジオレギュラー型カップリングと呼ばれる。位置規則性(regioregularity)の程度は、例えば、約0~100%、又は約25~99.9%、又は約50~98% 30
でありうる。位置規則性は、例えば、NMR分光法を用いるなどの、当業者には公知の標準法により決定することができる。

【0087】

ある実施態様において、ポリチオフェンは、レジオレギュラー型である。幾つかの実施態様において、ポリチオフェンの位置規則性は、少なくとも約85%、典型的には少なくとも約95%、更に典型的には少なくとも約98%であってよい。幾つかの実施態様において、位置規則性の程度は、少なくとも約70%、典型的には少なくとも約80%であってよい。更に他の実施態様において、レジオレギュラー型ポリチオフェンは、少なくとも約90%の位置規則性の程度を、典型的には少なくとも約98%の位置規則性の程度を有する。 40

【0088】

3-置換チオフェンモノマー(該モノマーから誘導されるポリマーを含む)は、市販されているか、又は当業者には公知の方法により製造することができる。側基を持つレジオレギュラー型ポリチオフェンを含む、合成方法、ドーピング法、及びポリマー特性評価は、例えば、McCulloughらの米国特許第6,602,974号及びMcCulloughらの米国特許第6,166,172号に提供される。

【0089】

別の実施態様において、 R_1 及び R_2 は、両方ともH以外である。このような実施態様において、繰返し単位は、3, 4-二置換チオフェンから誘導される。

【0090】

ある実施態様において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、 $-O[C(R_a R_b) - C(R_c R_d) - O]_p - R_e$ 、又は $-OR_f$ であるか、あるいは、 R_1 及び R_2 は、一緒になって $-O - (CH_2)_q - O -$ を形成する。ある実施態様において、 R_1 及び R_2 は、両方とも $-O[C(R_a R_b) - C(R_c R_d) - O]_p - R_e$ である。 R_1 及び R_2 は、同一であっても異なってもよい。

【0091】

ある実施態様において、各々の R_a 、 R_b 、 R_c 、及び R_d は、それぞれ独立に、 H 、 $(C_1 - C_8)$ アルキル、 $(C_1 - C_8)$ フルオロアルキル、又はフェニルであり；そして R_e は、 $(C_1 - C_8)$ アルキル、 $(C_1 - C_8)$ フルオロアルキル、又はフェニルである。

10

【0092】

ある実施態様において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ $-O[CH_2 - CH_2 - O]_p - R_e$ である。ある実施態様において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ $-O[CH(CH_3) - CH_2 - O]_p - R_e$ である。

【0093】

ある実施態様において、 R_e は、メチル、プロピル、又はブチルである。

【0094】

ある実施態様において、 q は、2 である。

【0095】

ある実施態様において、 $-O - (CH_2)_q - O -$ は、1 つ以上の位置が Y で置換されている。ある実施態様において、 $-O - (CH_2)_q - O -$ は、1 つの位置が Y で置換されている。

20

【0096】

ある実施態様において、 q は、2 であり、 Y は、3 - スルホプトキシメチル基である。この場合、 $-O - (CH_2)_2 - O -$ 基は、1 つの位置が 3 - スルホプトキシメチル基で置換されていると、好ましい。

【0097】

ある実施態様において、ポリチオフェンは、下記式：

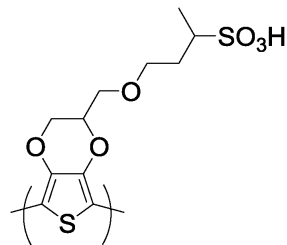
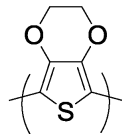
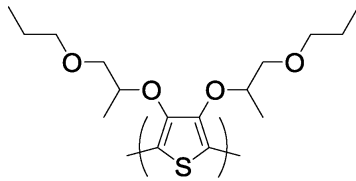
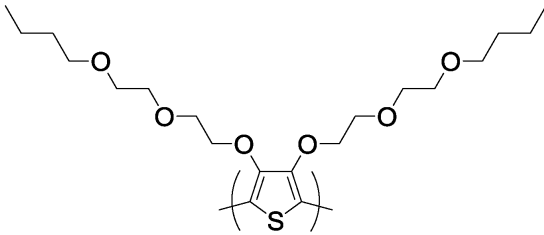
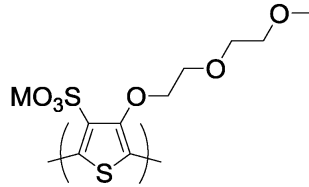
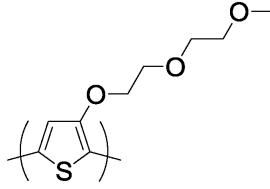
【0098】

30

40

50

【化 1 4】



10

20

30

40

で示される基（式中、Mは、H、アルカリ金属、アンモニウム、モノアルキルアンモニウム、ジアルキルアンモニウム、又はトリアルキルアンモニウムである）、及びこれらの組合せからなる群より選択される繰り返し単位を含む。

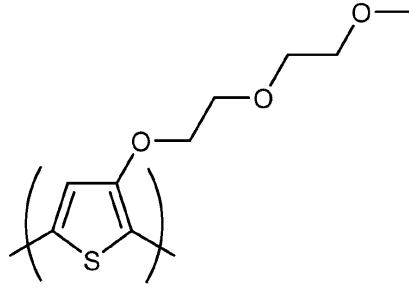
【 0 0 9 9】

当業者には明らかであろうが、下記式：

【 0 1 0 0】

50

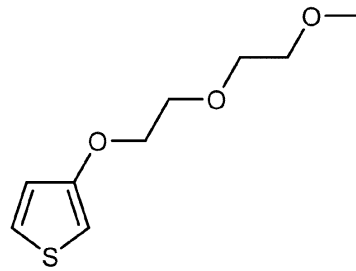
【化 1 5】



で示される繰り返し単位は、下記式：

【0 1 0 1】

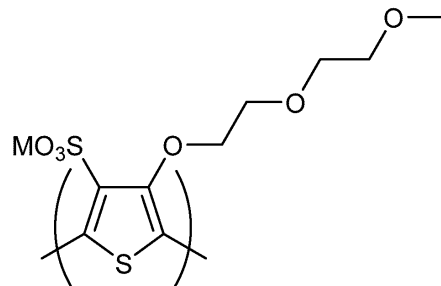
【化 1 6】



3 - (2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ) チオフェン [本明細書では 3 - M E E T と呼ばれる]

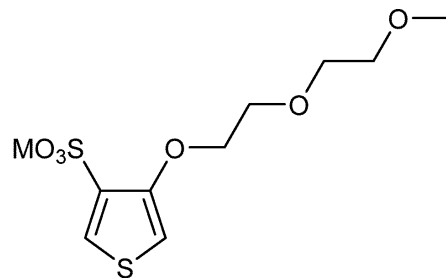
で示される構造により表されるモノマーから誘導され；下記式：

【化 1 7】



で示される繰り返し単位は、下記式：

【化 1 8】



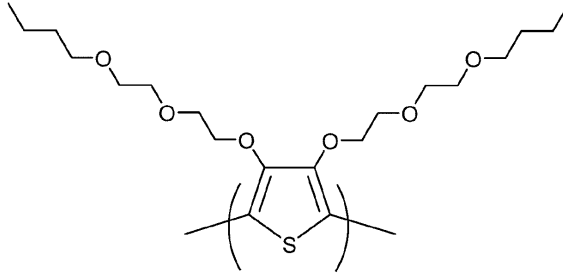
(式中、Mは、H、アルカリ金属、アンモニウム、モノアルキルアンモニウム、ジアルキルアンモニウム、又はトリアルキルアンモニウムである)

スルホン化 3 - (2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ) チオフェン [本明細書ではスルホン化 3 - M E E T と呼ばれる]

で示される構造により表されるモノマーから誘導され；下記式：

【 0 1 0 2 】

【 化 1 9 】

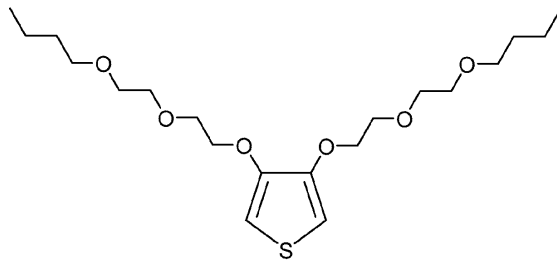


10

で示される繰り返し単位は、下記式：

【 0 1 0 3 】

【 化 2 0 】



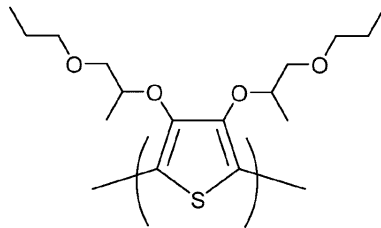
20

3, 4 - ビス (2 - (2 - ブトキシエトキシ) エトキシ) チオフェン [本明細書では 3 , 4 - ジ B E E T と呼ばれる]

で示される構造により表されるモノマーから誘導され；下記式：

【 0 1 0 4 】

【 化 2 1 】

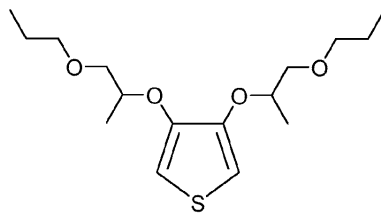


30

で示される繰り返し単位は、下記式：

【 0 1 0 5 】

【 化 2 2 】



40

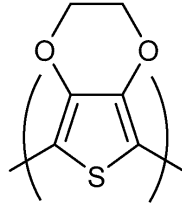
3, 4 - ビス ((1 - プロポキシプロパン - 2 - イル) オキシ) チオフェン [本明細書で

50

は 3, 4 - ジ P P T と呼ばれる]

で示される構造により表されるモノマーから誘導され、下記式：

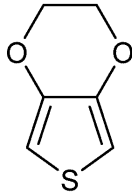
【化 2 3】



10

で示される繰り返し単位は、下記式：

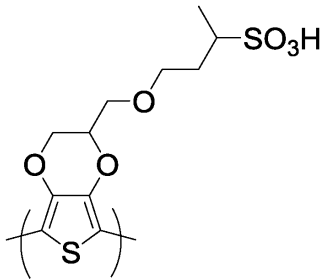
【化 2 4】



3, 4 - エチレンジオキシチオフエン

で示される構造により表されるモノマーから誘導され、そして下記式：

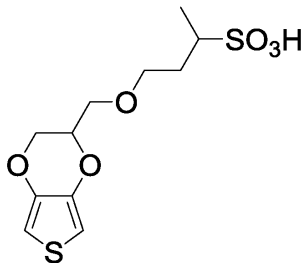
【化 2 5】



20

で示される繰り返し単位は、下記式：

【化 2 6】



30

で示される構造により表されるモノマーから誘導される。

【0106】

3, 4 - 二置換チオフエンモノマー（該モノマーから誘導されるポリマーを含む）は、市販されているか、又は当業者には公知の方法により製造することができる。例えば、3, 4 - 二置換チオフエンモノマーは、3, 4 - ジブロモチオフエンを、式： $\text{HO} - [\text{Z} - \text{O}]_p - \text{R}_e$ 又は HOR_f [式中、Z、 R_e 、 R_f 及び p は、本明細書中と同義である] で与えられる化合物の金属塩、典型的にはナトリウム塩と反応させることにより生成させることができる。

【0107】

3, 4 - 二置換チオフエンモノマーの重合は、最初に 3, 4 - 二置換チオフエンモノマー

40

50

の2及び5位を臭素化して、対応する3,4-二置換チオフェンモノマーの2,5-ジブromo誘導体を形成することにより実施される。次にニッケル触媒の存在下での3,4-二置換チオフェンの2,5-ジブromo誘導体のGRIM(グリニャールメタセシス)重合により、ポリマーを得ることができる。このような方法は、例えば、米国特許第8,865,025号に記載されており、これは、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。チオフェンモノマーを重合する別の既知の方法は、酸化剤として、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノ(DDQ)のような金属非含有有機酸化剤を用いるか、又は、例えば塩化鉄(III)、塩化モリブデン(V)、及び塩化ルテニウム(III)のような遷移金属ハロゲン化物を用いる、酸化重合によるものである。

【0108】

金属塩、典型的にはナトリウム塩に変換され、そして3,4-二置換チオフェンモノマーを生成させるのに使用されうる、式： $\text{HO} - [\text{Z} - \text{O}]_p - \text{R}_e$ 又は HOR_f を有する化合物の例は、トリフルオロエタノール、エチレングリコールモノヘキシルエーテル(ヘキシルセロソルブ)、プロピレングリコールモノブチルエーテル(Dowanol PnB)、ジエチレングリコールモノエチルエーテル(エチルカルビトール)、ジブropiレングリコールn-ブチルエーテル(Dowanol DPnB)、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル(フェニルカルビトール)、エチレングリコールモノブチルエーテル(ブチルセロソルブ)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル(ブチルカルビトール)、ジブropiレングリコールモノメチルエーテル(Dowanol DPM)、ジイソブチルカルピノール、2-エチルヘキシルアルコール、メチルイソブチルカルピノール、エチレングリコールモノフェニルエーテル(Dowanol Eph)、プロピレングリコールモノプロピルエーテル(Dowanol PnP)、プロピレングリコールモノフェニルエーテル(Dowanol PPh)、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル(プロピルカルビトール)、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル(ヘキシルカルビトール)、2-エチルヘキシルカルビトール、ジブropiレングリコールモノプロピルエーテル(Dowanol DPnP)、トリブropiレングリコールモノメチルエーテル(Dowanol TPM)、ジエチレングリコールモノメチルエーテル(メチルカルビトール)、及びトリブropiレングリコールモノブチルエーテル(Dowanol TPnB)を含むが、これらに限定されない。

【0109】

本開示の式(I)に従う繰り返し単位を有するポリチオフェンは、重合によるその形成に続いて、更に修飾することができる。例えば、3-置換チオフェンモノマーから誘導される1種以上の繰り返し単位を有するポリチオフェンは、水素が、スルホン化によるスルホン酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)のような置換基によって置換されうる、1個以上の部位を有していてもよい。

【0110】

本明細書に使用されるとき、ポリチオフェンポリマーに関連する「スルホン化」という用語は、そのポリチオフェンが、1個以上のスルホン酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)を含むことを意味する。(当該ポリチオフェンは、「スルホン化ポリチオフェン」とも言う。)

典型的には、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基の硫黄原子は、ポリチオフェンポリマーの基本骨格に直接結合しており、側基には結合していない。本開示の目的には、側基は、理論的に又は実際にポリマーから脱離されても、ポリマー鎖の長さを縮めない一価基である。スルホン化ポリチオフェンポリマー及び/又はコポリマーは、当業者には公知の任意の方法を用いて製造することができる。例えば、ポリチオフェンは、ポリチオフェンを、例えば、発煙硫酸、硫酸アセチル、ピリジン SO_3 などのような、スルホン化試薬と反応させることによりスルホン化することができる。別の例では、モノマーをスルホン化試薬を用いてスルホン化し、次に既知の方法及び/又は本明細書に記載の方法により重合することができる。当業者には明らかであろうが、スルホン酸基は、塩基性化合物、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア及びアルキルアミン(例えば、モノ-、ジ-及びトリアルキルアミン、例えば、トリエチルアミンなど)の存在下で、対応する塩又は付加体の形成をもたらす得る。よって、ポリチオフェンポリマーに関連する「スルホン化」という用語は、このポリチオ

10

20

30

40

50

フェンが、1個以上の $-SO_3M$ 基（ここで、Mは、アルカリ金属イオン（例えば、 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ など）、アンモニウム（ NH_4^+ ）、モノ-、ジ-、及びトリアルキルアンモニウム（トリエチルアンモニウムなど）であってよい）を含んでもよいという意味を含む。

【0111】

共役ポリマーのスルホン化及びスルホン化共役ポリマー（スルホン化ポリチオフェンを含む）は、Seshadriらの米国特許第8,017,241号に記載されており、これは、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

また、スルホン化ポリチオフェンについては、国際公開第2008/073149号および国際公開第2016/171935号に記載されており、これは、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

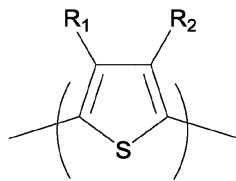
10

【0112】

ある実施態様において、ポリチオフェンは、スルホン化されている。

ある実施態様において、スルホン化ポリチオフェンが、式(I)：

【化27】



(I)

20

[式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、H、アルキル、フルオロアルキル、アルコキシ、アリーロキシ、又は $-O-[Z-O]_p-Re$ （式中、Zは、場合によりハロゲン化されているヒドロカルビレン基であり、pは、1以上であり、そして R_e は、H、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールである）である。

但し、 R_1 及び R_2 のいずれかは、 $-SO_3M$ （Mは、H、アルカリ金属イオン、アンモニウム、モノアルキルアンモニウム、ジアルキルアンモニウム、又はトリアルキルアンモニウムである。）である。]

30

に従う繰り返し単位を含むbポリチオフェンである。

ある実施態様において、各々の R_1 及び R_2 が、それぞれ独立に、H、フルオロアルキル、 $-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-Re$ 、 $-OR_f$ であり；ここで、各々の R_a 、 R_b 、 R_c 、及び R_d は、それぞれ独立に、H、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールであり； R_e は、H、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールであり；pは、1、2、又は3であり；そして R_f は、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールである。

ある実施態様において、 R_1 が、 $-SO_3M$ であり、そして R_2 が、 $-SO_3M$ 以外である。

ある実施態様において、 R_1 が、 $-SO_3M$ であり、そして R_2 が、 $-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-Re$ 、又は $-OR_f$ である。

40

ある実施態様において、 R_1 が、 $-SO_3M$ であり、そして R_2 が、 $-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-Re$ である。

ある実施態様において、 R_1 が、 $-SO_3M$ であり、そして R_2 が、 $-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_3$ である。

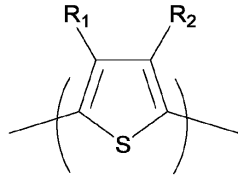
【0113】

ある実施態様において、スルホン化ポリチオフェンは、式(I)：

【0114】

50

【化 2 8】



(I)

【式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、H、アルキル、フルオロアルキル、アルコキシ、アリーロキシ、又は $-O-[Z-O]_p-R_e$ (式中、
 Z は、場合によりハロゲン化されているヒドロカルビレン基であり、
 p は、1 以上であり、そして
 R_e は、H、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールである) である】
 に従う繰り返し単位を含むポリチオフェンのスルホン化により得られる。

10

【0115】

ある実施態様において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、H、フルオロアルキル、 $-O-[C(R_a R_b)-C(R_c R_d)-O]_p-R_e$ 、 $-OR_f$ であり；ここで、各々の R_a 、 R_b 、 R_c 、及び R_d は、それぞれ独立に、H、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールであり； R_e は、H、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールであり； p は、1、2、又は3であり；そして R_f は、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールである。

20

【0116】

ある実施態様において、 R_1 は、H であり、そして R_2 は、H 以外である。このような実施態様において、繰り返し単位は、3-置換チオフェンから誘導される。

【0117】

スルホン化ポリチオフェンは、レジオランダム型又はレジオレギュラー型化合物でありうるポリチオフェンから得られる。その非対称構造のため、3-置換チオフェンの重合から、繰り返し単位間の3種の可能性ある位置化学結合を含有するポリチオフェン構造の混合物が生成する。2個のチオフェン環が結合するとき利用可能なこの3種の配向は、2, 2'、2, 5'、及び5, 5'カップリングである。2, 2' (即ち、頭-頭)カップリング及び
 5, 5' (即ち、尾-尾)カップリングは、レジオランダム型カップリングと呼ばれる。対
 照的に、2, 5' (即ち、頭-尾)カップリングは、レジオレギュラー型カップリングと呼
 ばれる。位置規則性 (regioregularity) の程度は、例えば、約0~100%、又は約2
 5~99.9%、又は約50~98% でありうる。位置規則性は、例えば、NMR 分光法
 を用いるなどの、当業者には公知の標準法により決定することができる。

30

【0118】

3-置換チオフェンモノマー (該モノマーから誘導されるポリマーを含む) は、市販されているか、又は当業者には公知の方法により製造することができる。側基を持つレジオレギュラー型ポリチオフェンを含む、合成方法、ドーピング法、及びポリマー特性評価は、例えば、McCulloughらの米国特許第6,602,974号及びMcCulloughらの米国特許第6,166,172号に提供される。共役ポリマーのスルホン化及びスルホン化共役ポリマー (スルホン化ポリチオフェンを含む) は、Seshadriらの米国特許第8,017,241号に記載されて
 いる。

40

【0119】

ある実施態様において、 R_1 は、H であり、そして R_2 は、 $-O-[C(R_a R_b)-C(R_c R_d)-O]_p-R_e$ 、又は $-OR_f$ である。ある実施態様において、 R_1 は、H であり、そして R_2 は、 $-O-[C(R_a R_b)-C(R_c R_d)-O]_p-R_e$ である。

【0120】

ある実施態様において、各々の R_a 、 R_b 、 R_c 、及び R_d は、それぞれ独立に、H、(C_1-C_8)アルキル、(C_1-C_8)フルオロアルキル、又はフェニルであり； R_e 及

50

び R_f は、それぞれ独立に、H、(C₁ - C₈)アルキル、(C₁ - C₈)フルオロアルキル、又はフェニルである。

【0121】

ある実施態様において、 R_2 は、 $-O[CH_2 - CH_2 - O]_p - R_e$ である。ある実施態様において、 R_2 は、 $-OR_f$ である。

【0122】

金属塩、典型的にはナトリウム塩に変換することができ、そしてチオフェンモノマーに結合して3-置換チオフェン(次にこれを使用して、スルホン化すべきポリチオフェンを生成させる)を形成させることができる、式： $-O[C(R_a R_b) - C(R_c R_d) - O]_p - R_e$ 又は HOR_f を有する化合物の例は、トリフルオロエタノール、エチレングリコールモノヘキシルエーテル(ヘキシルセロソルブ)、プロピレングリコールモノブチルエーテル(Dowanol PnB)、ジエチレングリコールモノエチルエーテル(エチルカルビトール)、ジプロピレングリコールn-ブチルエーテル(Dowanol DPnB)、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル(フェニルカルビトール)、エチレングリコールモノブチルエーテル(ブチルセロソルブ)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル(ブチルカルビトール)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル(Dowanol DPM)、ジイソブチルカルビノール、2-エチルヘキシルアルコール、メチルイソブチルカルビノール、エチレングリコールモノフェニルエーテル(Dowanol Eph)、プロピレングリコールモノプロピルエーテル(Dowanol PnP)、プロピレングリコールモノフェニルエーテル(Dowanol PPh)、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル(プロピルカルビトール)、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル(ヘキシルカルビトール)、2-エチルヘキシルカルビトール、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル(Dowanol DPnB)、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル(Dowanol TPM)、ジエチレングリコールモノメチルエーテル(メチルカルビトール)、及びトリプロピレングリコールモノブチルエーテル(Dowanol TPnB)を含むが、これらに限定されない。

10

20

【0123】

ある実施態様において、 R_e は、H、メチル、プロピル、又はブチルである。ある実施態様において、 R_f は、 CH_2CF_3 である。

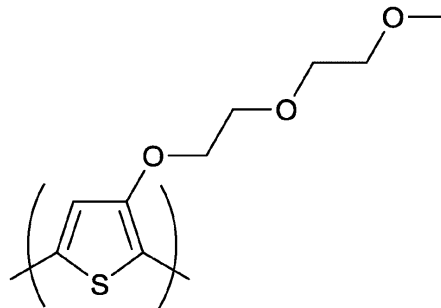
【0124】

ある実施態様において、スルホン化ポリチオフェンは、下記式：

30

【0125】

【化29】



40

で示される繰り返し単位を含むポリチオフェンから得られる。

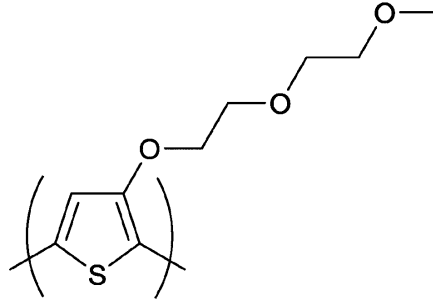
【0126】

当業者には明らかであるが、下記式：

【0127】

50

【化 3 0】

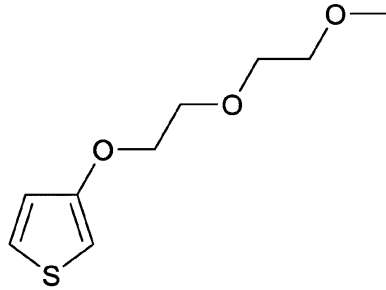


10

で示される繰り返し単位は、下記式：

【 0 1 2 8】

【化 3 1】



20

3 - (2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ) チオフェン [本明細書では 3 - M E E T と呼ばれる]

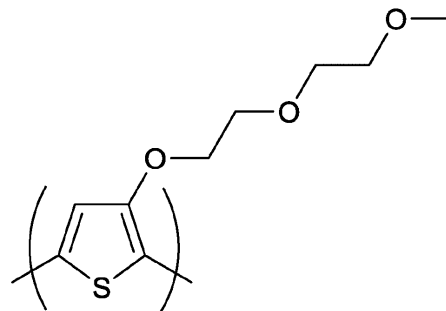
で示される構造により表されるモノマーから誘導される。

【 0 1 2 9】

したがって、下記式：

【 0 1 3 0】

【化 3 2】



30

で示される繰り返し単位を含むポリチオフェンのスルホン化により、スルホン化ポリ (3 - M E E T) が生じる。

40

【 0 1 3 1】

ある実施態様において、ポリチオフェンは、スルホン化ポリ (3 - M E E T) である。

【 0 1 3 2】

本開示に使用されるポリチオフェンポリマーは、ホモポリマー又はコポリマー (統計的、ランダム、勾配、及びブロックコポリマーを含む) であってよい。モノマー A 及びモノマー B を含むポリマーとしては、ブロックコポリマーは、例えば、A - B ジブロックコポリマー、A - B - A トリブロックコポリマー、及び - (A B)_n - マルチブロックコポリマーを含む。ポリチオフェンは、他のタイプのモノマー (例えば、チエノチオフェン、セレノフェン、ピロール、フラン、テルロフェン、アニリン、アリアルアミン、及びアリーレ

50

ン（例えば、フェニレン、フェニレンビニレン、及びフルオレンなど）など）から誘導される繰り返し単位を含んでもよい。

【0133】

ある実施態様において、ポリチオフェンは、式（I）に従う繰り返し単位を、繰り返し単位の総重量に基づいて50重量%より多い、典型的には80重量%より多い、更に典型的には90重量%より多い、更になお典型的には95重量%より多い量で含む。

【0134】

当業者には明らかであろうが、重合に使用される出発モノマー化合物の純度に応じて、形成されるポリマーは、不純物から誘導される繰り返し単位を含有してもよい。本明細書に使用されるとき、「ホモポリマー」という用語は、1つのタイプのモノマーから誘導される繰り返し単位を含むポリマーを意味するものであるが、不純物から誘導される繰り返し単位を含有してもよい。ある実施態様において、ポリチオフェンは、基本的に全ての繰り返し単位が、式（I）に従う繰り返し単位である、ホモポリマーである。

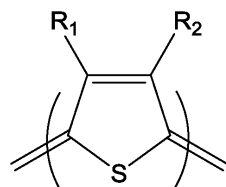
【0135】

ポリチオフェンポリマーは、典型的には約1,000~1,000,000g/molの間の数平均分子量を有する。更に典型的には、この共役ポリマーは、約5,000~100,000g/molの、更になお典型的には約10,000~約50,000g/molの間の数平均分子量を有する。数平均分子量は、例えば、ゲル透過クロマトグラフィーのような、当業者には公知の方法により決定することができる。

【0136】

本発明においては、前記のポリチオフェンを還元剤で処理した後に用いてもよい。ポリチオフェンでは、それらを構成する繰り返し単位の一部において、その化学構造が「キノイド構造」と呼ばれる酸化型の構造となっている場合がある。用語「キノイド構造」は、用語「ベンゼノイド構造」に対して用いられるもので、芳香環を含む構造である後者に対し、前者は、その芳香環内の二重結合が環外に移動し（その結果、芳香環は消失する）、環内に残る他の二重結合と共役する2つの環外二重結合が形成された構造を意味する。当業者にとって、これらの両構造の関係は、ベンゾキノンとヒドロキノンの構造の関係から容易に理解できるものである。種々の共役ポリマーの繰り返し単位についてのキノイド構造は、当業者にとって周知である。一例として、前記式（I）で表されるポリチオフェンの繰り返し単位に対応するキノイド構造を、下記式（I'）に示す。

【化33】



(I')

[式中、R₁及びR₂は、式（I）において定義された通りである。]

【0137】

このキノイド構造は、前記のドーピング反応によって生じ、ポリチオフェンに電荷輸送性を付与する「ポーラロン構造」及び「バイポーラロン構造」と称される構造の一部を成すものである。これらの構造は公知である。有機EL素子の作成において、「ポーラロン構造」及び/又は「バイポーラロン構造」の導入は必須であり、実際、有機EL素子作成時、電荷輸送性ワニスから形成された電荷輸送性薄膜を焼成処理するとき、前記のドーピング反応を意図的に起こさせて、これを達成している。このドーピング反応を起こさせる前のポリチオフェンにキノイド構造が含まれているのは、ポリチオフェンが、その製造過程（スルホン化ポリチオフェンの場合、特に、その中のスルホン化工程）において、ドーピング反応と同等の、意図しない酸化反応を起こしたためと考えられる。

【0138】

ポリチオフェンに含まれるキノイド構造の量と、ポリチオフェンの有機溶媒に対する分散性の間には相関があり、キノイド構造の量が多くなると、分散性は低下する。このため、インク組成物から電荷輸送性薄膜が形成された後でのキノイド構造の導入は問題を生じないが、前記の意図しない酸化反応により、ポリチオフェンにキノイド構造が過剰に導入されていると、インク組成物の製造に支障をきたす。ポリチオフェンにおいては、有機溶媒に対する分散性にばらつきがあることが知られているが、その原因の1つは、前記の意図しない酸化反応によりポリチオフェンに導入されたキノイド構造の量が、各々のポリチオフェンの製造条件の差に応じて変動することであると考えられる。

そこで、ポリチオフェンを、還元剤を用いる還元処理に付すと、ポリチオフェンにキノイド構造が過剰に導入されていても、還元によりキノイド構造が減少し、ポリチオフェンの有機溶媒に対する分散性が向上するため、均質性に優れた電荷輸送性薄膜を与える良好なインク組成物を、安定的に製造することが可能になる。

【0139】

この還元処理に用いる還元剤は、前記キノイド構造を還元して非酸化型の構造、即ち、前記ベンゼノイド構造に変換する（例えば、前記式（I）で表されるポリチオフェンにおいては、前記式（I'）で表されるキノイド構造を、前記式（I）で表される構造に変換する）ことができるものである限り特に制限はなく、例えば、アンモニア水、ヒドラジン等を使用することが好ましい。還元剤の量は、処理すべきポリチオフェン100重量部に対し、通常0.1～10重量部、好ましくは0.5～2重量部である。

【0140】

還元処理の方法及び条件に特に制限はない。例えば、適当な溶媒の存在下又は非存在下、単にポリチオフェンを還元剤と接触させることにより、この処理を行うことができる。通常、ポリチオフェンを28%アンモニア水中で攪拌する（例えば、室温にて終夜）などの、比較的温和な条件下での還元処理により、ポリチオフェンの有機溶媒に対する分散性は十分に向上する。

スルホン化ポリチオフェンの場合、必要であれば、スルホン化ポリチオフェンに対応するアンモニウム塩、例えばトリアルキルアンモニウム塩（スルホン化ポリチオフェンアミン付加体）に変換した後に、還元処理に付してもよい。

【0141】

なお、この還元処理によりポリチオフェンの溶媒に対する分散性が変化する結果、処理の開始時には反応系に溶解していなかったポリチオフェンが、処理の完了時には溶解している場合がある。そのような場合には、ポリチオフェンと非相溶性の有機溶剤（スルホン化ポリチオフェンの場合、アセトン、イソプロピルアルコールなど）を反応系に添加して、ポリチオフェンの沈殿を生じさせ、濾過する等の方法により、ポリチオフェンを回収することができる。

【0142】

本開示のインク組成物は、場合により他の正孔キャリア化合物を更に含んでいてもよい。

【0143】

オプションの正孔キャリア化合物は、例えば、低分子量化合物又は高分子量化合物を含む。オプションの正孔キャリア化合物は、非ポリマーであってもポリマーであってもよい。非ポリマー正孔キャリア化合物は、架橋性低分子及び架橋していない低分子を含むが、これらに限定されない。非ポリマー正孔キャリア化合物の例は、N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ビス(フェニル)ベンジジン(CAS # 65181-78-4); N, N'-ビス(4-メチルフェニル)-N, N'-ビス(フェニル)ベンジジン; N, N'-ビス(2-ナフタレニル)-N, N'-ビス(フェニルベンジジン)(CAS # 139255-17-1); 1, 3, 5-トリス(3-メチルジフェニルアミノ)ベンゼン(m-MTDABとも呼ばれる); N, N'-ビス(1-ナフタレニル)-N, N'-ビス(フェニル)ベンジジン(CAS # 123847-85-8, NPB); 4, 4', 4''-トリス(N, N-フェニル-3-メチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATAとも呼ばれる、CAS # 124729-98-2); 4, 4' N, N'-ジフェニルカルバゾール(CBPとも呼ばれる、CAS # 5832

10

20

30

40

50

8-31-7) ; 1, 3, 5 - トリス (ジフェニルアミノ) ベンゼン ; 1, 3, 5 - トリス (2 - (9 - エチルカルバジル - 3) エチレン) ベンゼン ; 1, 3, 5 - トリス [(3 - メチルフェニル) フェニルアミノ] ベンゼン ; 1, 3 - ビス (N - カルバゾリル) ベンゼン ; 1, 4 - ビス (ジフェニルアミノ) ベンゼン ; 4, 4' - ビス (N - カルバゾリル) - 1, 1' - ビフェニル ; 4, 4' - ビス (N - カルバゾリル) - 1, 1' - ビフェニル ; 4 - (ジベンジルアミノ) ベンズアルデヒド - N, N - ジフェニルヒドラゾン ; 4 - (ジエチルアミノ) ベンズアルデヒド ジフェニルヒドラゾン ; 4 - (ジメチルアミノ) ベンズアルデヒド ジフェニルヒドラゾン ; 4 - (ジフェニルアミノ) ベンズアルデヒド ジフェニルヒドラゾン ; 9 - エチル - 3 - カルバゾールカルボキシアルデヒド ジフェニルヒドラゾン ; 銅 (II) フタロシアニン ; N, N' - ビス (3 - メチルフェニル) - N, N' - ジフェニルベンジジン ; N, N' - ジ [(1 - ナフチル) - N, N' - ジフェニル] - 1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジアミン ; N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ - p - トリルベンゼン - 1, 4 - ジアミン ; テトラ - N - フェニルベンジジン ; チタニル フタロシアニン ; トリ - p - トリルアミン ; トリス (4 - カルバゾール - 9 - イルフェニル) アミン ; 及びトリス [4 - (ジエチルアミノ) フェニル] アミンを含むが、これらに限定されない。

【 0 1 4 4 】

オプションのポリマー正孔キャリア化合物は、ポリ [(9, 9 - ジヘキシルフルオレニル - 2, 7 - ジイル) - alt - co - (N, N' - ビス { p - ブチルフェニル } - 1, 4 - ジアミノフェニレン)] ; ポリ [(9, 9 - ジオクチルフルオレニル - 2, 7 - ジイル) - alt - co - (N, N' - ビス { p - ブチルフェニル } - 1, 1' - ビフェニレン - 4, 4' - ジアミン)] ; ポリ (9, 9 - ジオクチルフルオレニル - co - N - (4 - ブチルフェニル) ジフェニルアミン) (T F B と呼ばれる) 及びポリ [N, N' - ビス (4 - ブチルフェニル) - N, N' - ビス (フェニル) - ベンジジン] (一般にポリ - T P D と呼ばれる) を含むが、これらに限定されない。

【 0 1 4 5 】

他のオプションの正孔キャリア化合物は、例えば、2010年11月18日に公開の米国特許公開2010/0292399号 ; 2010年5月6日に公開の2010/010900号 ; 及び2010年5月6日に公開の2010/0108954号に記載されている。本明細書に記載のオプションの正孔キャリア化合物は、当該分野において公知であり、そして市販されている。

【 0 1 4 6 】

ある実施態様において、式 (I) に従う繰り返し単位を含むポリチオフェンは、ドーパントでドーブされている。ドーパントは当該分野において公知である。例えば、米国特許第7,070,867号 ; 米国公開2005/0123793号 ; 及び米国公開2004/0113127号を参照のこと。ドーパントは、イオン性化合物であってよい。ドーパントは、カチオン及びアニオンを含むことができる。式 (I) に従う繰り返し単位を含むポリチオフェンをドーブするために、1種以上のドーパントを使用してもよい。

【 0 1 4 7 】

イオン性化合物のカチオンは、例えば、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、又はAuであってよい。

【 0 1 4 8 】

イオン性化合物のカチオンは、例えば、金、モリブデン、レニウム、鉄、及び銀カチオンであってよい。

【 0 1 4 9 】

幾つかの実施態様において、ドーパントは、アルキル、アリール、及びヘテロアリールスルホナート又はカルボキシラートを含み、スルホナート又はカルボキシラートを含んでもよい。本明細書に使用されるとき、「スルホナート」とは、 $-SO_3M$ 基 (ここで、Mは、 H^+ 又はアルカリ金属イオン (例えば、 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ など) ; 又はアンモニウム (NH_4^+) であってよい) のことをいう。本明細書に使用されるとき、「カルボキシラート」とは、 $-CO_2M$ 基 (ここで、Mは、 H^+ 又はアルカリ金属イ

10

20

30

40

50

オン（例えば、 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ など）；又はアンモニウム（ NH_4^+ ）であってよい）のことをいう。スルホナート及びカルボキシラートドーパントの例は、ベンゾアート化合物、ヘプタフルオロブチラート、メタンスルホナート、トリフルオロメタンスルホナート、*p*-トルエンスルホナート、ペンタフルオロプロピオナート、及びポリマースルホナート類、ペルフルオロスルホナート含有アイオノマー類などを含むが、これらに限定されない。

【0150】

幾つかの実施態様において、ドーパントは、スルホナートもカルボキシラートも含まない。

【0151】

幾つかの実施態様において、ドーパントは、スルホニルイミド（例えば、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドなど）；アンチモナート（例えば、ヘキサフルオロアンチモナートなど）；アルセナート（例えば、ヘキサフルオロアルセナートなど）；リン化合物（例えば、ヘキサフルオロホスファートなど）；及びボラート（例えば、テトラフルオロボラート、テトラアリアルボラート、及びトリフルオロボラートなど）を含んでよい。テトラアリアルボラート類の例は、テトラキスペンタフルオロフェニルボラート（TPFB）のようなハロゲン化テトラアリアルボラート類を含むが、これらに限定されない。トリフルオロボラート類の例は、（2-ニトロフェニル）トリフルオロボラート、ベンゾフラザン-5-トリフルオロボラート、ピリミジン-5-トリフルオロボラート、ピリジン-3-トリフルオロボラート、及び2,5-ジメチルチオフェン-3-トリフルオロボラートを含むが、これらに限定されない。

【0152】

ドーパントは、例えば、共役ポリマーとの、例えば、1つ以上の電子移動反応を受けることによって、ドーピングされたポリチオフェンが生成する材料であってよい。ドーパントは、適切な電荷均衡する対アニオンを提供するように選択することができる。反応は、当該分野において公知のとおり、ポリチオフェンとドーパントの混合により起こり得る。例えば、ドーパントは、ポリマーからカチオン-アニオンドーパント（金属塩など）への自発電子移動を受けて、共役ポリマーを、アニオンが会合しているその酸化型の形態で、遊離金属と共に残すことができる。例えば、LebedevらのChem. Mater., 1998, 10, 156-163を参照のこと。本明細書に開示されるとおり、ポリチオフェン及びドーパントとは、反応することによりドーピングされたポリマーを形成する成分のことをいう場合がある。ドーピング反応は、電荷キャリアが生成される電荷移動反応であってよく、この反応は、可逆的であっても不可逆的であってもよい。幾つかの実施態様において、銀イオンは、銀金属及びドーピングされたポリマーへの又はこれらからの電子移動を受けることができる。

【0153】

最終配合物において、組成物は、元の成分の組合せとは明確に異なるものであってよい（即ち、ポリチオフェン及び/又はドーパントは、混合前と同じ形態で最終組成物中に存在してもしなくともよい）。

ドーパントとしては、無機酸、有機酸、有機または無機酸化剤等が用いられる。

有機酸としては、ポリマー有機酸及び/又は低分子有機酸（非ポリマー有機酸）が用いられる。

一実施形態では、有機酸はスルホン酸であり、その塩（ $-\text{SO}_3\text{M}$ （ここで、Mは、アルカリ金属イオン（例えば、 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ など）、アンモニウム（ NH_4^+ ）、モノ-、ジ-、及びトリアルキルアンモニウム（トリエチルアンモニウムなど））でもよい。該スルホン酸のなかでも、アリアルスルホン酸が好ましい。

【0154】

幾つかの実施態様において、ドーパントの具体例としては、塩化水素、硫酸、硝酸、リン酸等の無機強酸；塩化アルミニウム（III）（ AlCl_3 ）、四塩化チタン（IV）（ TiCl_4 ）、三臭化ホウ素（ BBr_3 ）、三フッ化ホウ素エーテル錯体（ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ）、塩化鉄（III）（ FeCl_3 ）、塩化銅（II）（ CuCl_2 ）、五塩化アンチモン（V）（ SbCl_5 ）、五フッ化砒素（V）（ AsF_5 ）、五フッ化リン（ PF_5

)、トリス(4-プロモフェニル)アルミニウムヘキサクロロアンチモナート(TBPAH)等のルイス酸;ポリスチレンスルホン酸等のポリマー有機酸;ベンゼンスルホン酸、トシル酸、カンファースルホン酸、ヒドロキシベンゼンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、国際公開第2005/000832号に記載されている1,4-ベンゾジオキサジスルホン酸誘導体、国際公開第2006/025342号に記載されているアリールスルホン酸誘導体、特開2005-108828号公報に記載されているジニルナフタレンスルホン酸誘導体等の低分子有機酸(非ポリマー有機酸);7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン(DDQ)、ヨウ素、ヘテロポリ酸化合物等の有機または無機酸化剤を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

10

【0155】

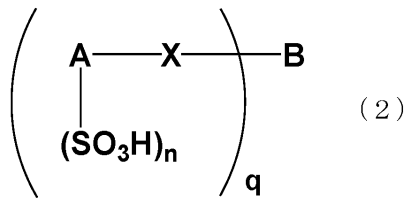
幾つかの実施態様において、ドーパントは、アリールスルホン酸化合物、ヘテロポリ酸化合物、長周期型周期表の第13族または15族に属する元素を含むイオン化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含む。

特に好ましいドーパントとしては、ポリスチレンスルホン酸等のポリマー有機酸、5-スルホサリチル酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、国際公開第2005/000832号に記載されている1,4-ベンゾジオキサジスルホン酸誘導体、特開2005-108828号公報に記載されているジニルナフタレンスルホン酸誘導体等の低分子有機酸(非ポリマー有機酸)を挙げることができる。また、下記式(2)で示されるスルホン酸誘導体も、好適に用いることができる。

20

【0156】

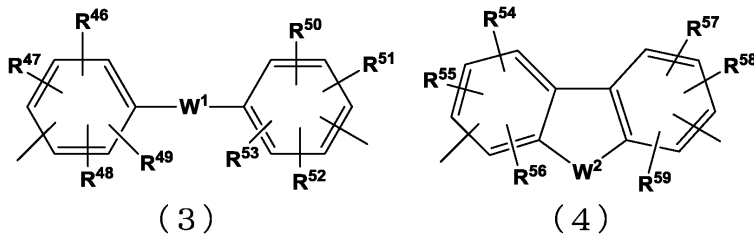
【化34】



[式中、Xは、O、SまたはNHを表し、Aは、Xおよびn個の(SO₃H)基以外の置換基を有していてもよいナフタレン環またはアントラセン環を表し、Bは、非置換もしくは置換の炭化水素基、1,3,5-トリアジン基、または非置換もしくは置換の下記式(3)もしくは(4)]:

30

【化35】



40

で示される基(式中、W₁およびW₂は、それぞれ独立して、O、S、S(O)基、S(O₂)基、または非置換もしくは置換基が結合したN、Si、P、P(O)基を示す。W₁は単結合でもよい。R₄₆~R₅₉はそれぞれ独立して水素原子またはハロゲン原子を表す。)を表し、nは、Aに結合するスルホン酸基数を表し、1 ≤ n ≤ 4を満たす整数であり、qは、BとXとの結合数を示し、1 ≤ qを満たす整数である。]

【0157】

式(3)または(4)のR₄₆~R₅₉は好ましくはフッ素原子であり、全てフッ素原子であることがより好ましい。式(3)のW₁は単結合が好ましい。最も好ましいのは式(

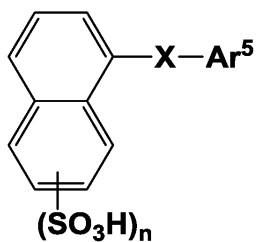
50

3)におけるW¹が単結合であり、R⁴⁶～R⁵³が全てフッ素原子である。

【0158】

本発明に係るアリールスルホン酸化合物は、更に下記式(6)で示されるものを用いることもできる。

【化36】



(6)

10

(式中、Xは、O、SまたはNHを表し、Ar⁵は、アリール基を表し、nは、スルホン基数を表し、1～4を満たす整数である。)

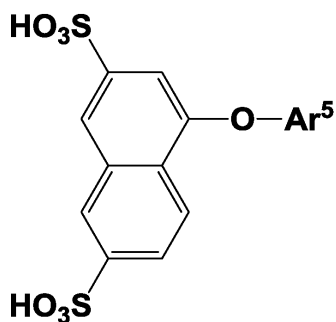
【0159】

前記式(6)中、Xは、O、SまたはNHを表すが、合成が容易であることから、特に、Oが好ましい。

nは、ナフタレン環に結合するスルホン基数を表し、1～4を満たす整数であるが、当該化合物に高電子受容性および高溶解性を付与することを考慮すると、n=1または2が好ましい。中でも、下記式(7)で示される化合物が、好適である。

20

【化37】



(7)

30

(式中、Ar⁵は、アリール基を表す。)

【0160】

式(6)および式(7)におけるアリール基としては、フェニル基、キシリル基、トリル基、ピフェニル基、ナフチル基等のアリール基が挙げられ、これらのアリール基は置換基を有していてもよい。

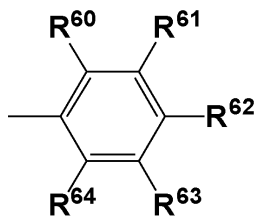
この置換基としては、水酸基、アミノ基、シラノール基、チオール基、カルボキシル基、リン酸基、リン酸エステル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、ニトロ基、シアノ基、一価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基、アシル基、スルホン基、ハロゲン原子等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

これらのアリール基の中でも特に下記式(8)で示されるアリール基が好適に用いられる。

50

【化 3 8】



(8)

(式中、R⁶⁰ ~ R⁶⁴ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化アルキル基、炭素数 2 ~ 10 のハロゲン化アルケニル基を示す。)

【0161】

式(8)中、ハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素原子のいずれでもよいが、本発明においては、特にフッ素原子が好適である。

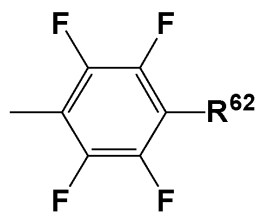
炭素数 1 ~ 10 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、2-エチルヘキシル基、n-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1, 2, 2, 2-ペンタフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロピル基、4, 4, 4-トリフルオロブチル基、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ノナフルオロブチル基等が挙げられる。

炭素数 2 ~ 10 のハロゲン化アルケニル基としては、パーフルオロビニル基、パーフルオロプロペニル基(アリル基)、パーフルオロブテニル基等が挙げられる。

これらの中でも、有機溶剤に対する溶解性をより高めることを考慮すると、特に、下記式(9)で示されるアリール基を用いることが好ましい。

【化 3 9】



(9)

(式中、R⁶² は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化アルキル基、炭素数 2 ~ 10 のハロゲン化アルケニル基を示す。)

【0162】

式(9)中、R⁶² は特に、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルキニル基、ニトロ基が好ましく、トリフルオロメチル基、パーフルオロプロペニル基、ニトロ基がより好ましい。

【0163】

更に、下記式(5a)またはZ¹で表されるアニオンと、その対カチオンからなるイオン化合物も、ドーパントとして好適に用いることができる。

10

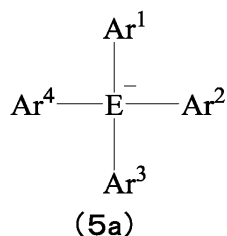
20

30

40

50

【化 4 0】



(式中、E は長周期型周期表の第 13 族または 15 族に属する元素を表し、Ar¹ ~ Ar⁴ は、各々独立に、置換基を有しても良い芳香族炭化水素基又は置換基を有しても良い芳香族複素環基を表わす。)

10

【0164】

式(5a)中、E は長周期型周期表の第 13 族または 15 族に属する元素の中でもホウ素、ガリウム、リン、アンチモンが好ましく、ホウ素がより好ましい。

【0165】

式(5a)中、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基の例示としては、5 又は 6 員環の単環又は 2 ~ 4 縮合環由来の 1 価の基が挙げられる。中でも、化合物の安定性、耐熱性の点から、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環由来の 1 価の基が好ましい。

20

更に、Ar¹ ~ Ar⁴ のうち少なくとも 1 つの基が、フッ素原子又は塩素原子を置換基として 1 つ又は 2 つ以上有することがより好ましい。特に、Ar¹ ~ Ar⁴ の水素原子がすべてフッ素原子で置換されたパーフルオロアリアル基であることが最も好ましい。パーフルオロアリアル基の具体例としては、ペンタフルオロフェニル基、ヘプタフルオロ - 2 - ナフチル基、テトラフルオロ - 4 - ピリジル基等が挙げられる。

【0166】

Z¹ としては、下記式(5b)で表されるイオン、水酸化物イオン、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、シアン化物イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、硫酸イオン、亜硫酸イオン、過塩素酸イオン、過臭素酸イオン、過ヨウ素酸イオン、塩素酸イオン、亜塩素酸イオン、次亜塩素酸イオン、リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、ホウ酸イオン、イソシアン酸イオン、水硫化物イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、ヘキサクロロアンチモン酸イオン；酢酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、安息香酸イオン等のカルボン酸イオン；メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等のスルホン酸イオン；メトキシイオン、t - ブトキシイオン等のアルコキシイオンなどが挙げられる。

30

【化 4 1】



(式中、E² は、長周期型周期表の第 15 族に属する元素を表わし、X は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子を表す。)

40

【0167】

式(5b)中、E² は、リン原子、ヒ素原子、アンチモン原子が好ましく、化合物の安定性、合成及び精製のし易さ、毒性の点から、リン原子が好ましい。

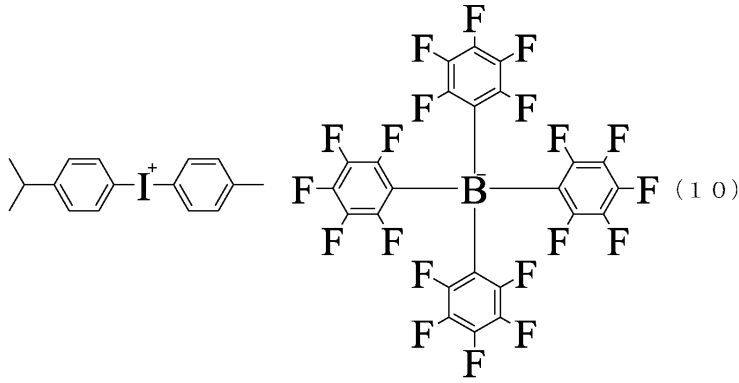
X は化合物の安定性、合成及び精製のし易さの点からフッ素原子、塩素原子であることが好ましく、フッ素原子であることが最も好ましい。

【0168】

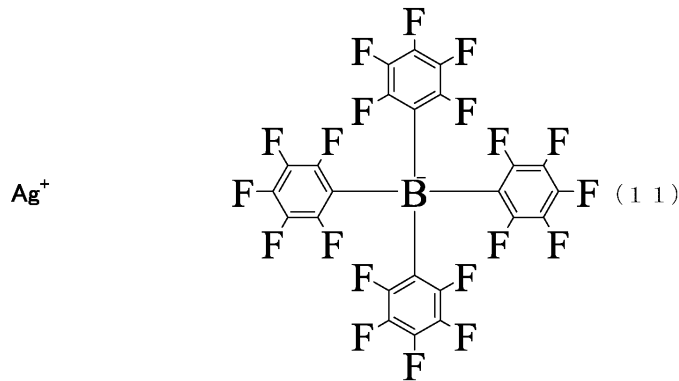
上述した中でも、下記式(10)、(11)、(12)、(13)：

50

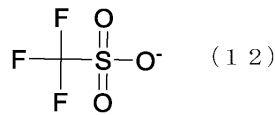
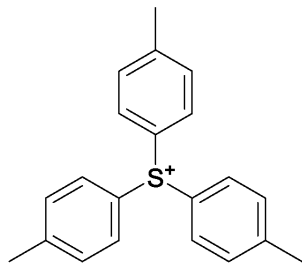
【化 4 2】



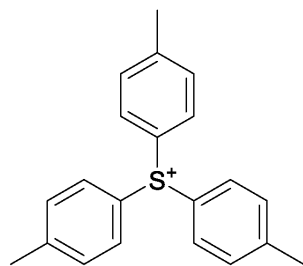
10



20



30



で示されるアニオンとカチオンの組合せであるイオン化合物（特許第5381931号（特許文献5）参照）を好適に用いることができる。

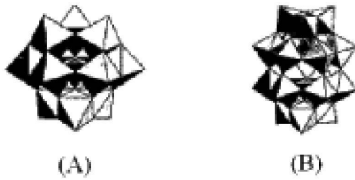
40

【0169】

また、ヘテロポリ酸化合物も、ドーパントとして特に好ましい。ヘテロポリ酸化合物は、代表的に式(A)で示されるKeggin型あるいは式(B)で示されるDawson型の化学構造で示される、ヘテロ原子が分子の中心に位置する構造を有し、バナジウム(V)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)等の酸素酸であるイソポリ酸と、異種元素の酸素酸とが縮合してなるポリ酸である。このような異種元素の酸素酸としては、主にケイ素(Si)、リン(P)、ヒ素(As)の酸素酸が挙げられる。

50

【化 4 3】



【 0 1 7 0】

ヘテロポリ酸化合物の具体例としては、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸、リンタングステン酸、リンタングストモリブデン酸、ケイタングステン酸等が挙げられるが、得られる薄膜を備えた有機EL素子の特性を考慮すると、リンモリブデン酸、リンタングステン酸、ケイタングステン酸が好適であり、リンタングステン酸がより好ましい。

なお、これらのヘテロポリ酸化合物は、公知の合成法によって合成して用いてもよいが、市販品としても入手可能である。例えば、リンタングステン酸 (Phosphotungstic acid hydrate、または12-Tungstophosphoric acid n-hydrate、化学式： $H_3(PW_{12}O_{40}) \cdot nH_2O$) や、リンモリブデン酸 (Phosphomolybdic acid hydrate、または12-Molybdo(VI)phosphoric acid n-hydrate、化学式： $H_3(PMo_{12}O_{40}) \cdot nH_2O$ ($n=30$)) は、関東化学(株)、和光純薬(株)、シグマアルドリッチジャパン(株)、日本無機化学工業(株)、日本新金属(株)等のメーカーから入手可能である。

【 0 1 7 1】

幾つかの実施態様では、ドーピングプロセスから反応副産物を除去してもよい。例えば、銀のような金属は、濾過によって除去することができる。

【 0 1 7 2】

例えば、ハロゲン及び金属を除去するために、材料を精製することができる。ハロゲンは、例えば、塩化物、臭化物及びヨウ化物を含む。金属は、例えば、ドーパントのカチオン(ドーパントのカチオンの還元型を含む)、又は触媒若しくは開始剤残留物から残された金属を含む。金属は、例えば、銀、ニッケル、及びマグネシウムを含む。量は、例えば、100 ppm未満、又は10 ppm未満、又は1 ppm未満であってよい。

【 0 1 7 3】

銀含量を含む金属含量は、特に50 ppmを超える濃度では、ICP-MSにより測定することができる。

【 0 1 7 4】

ある実施態様において、ポリチオフェンがドーパントでドーブされる時、ポリチオフェンとドーパントを混合することにより、ドーブされたポリマー組成物が形成される。混合は、当業者には公知の任意の方法を用いて達成される。例えば、ポリチオフェンを含む溶液を、ドーパントを含む別の溶液と混合することができる。ポリチオフェン及びドーパントを溶解するのに使用される溶媒は、1種以上の本明細書に記載の溶媒であってよい。反応は、当該分野において公知のとおり、ポリチオフェンとドーパントの混合により起こり得る。生じるドーブされたポリチオフェン組成物は、組成物に基づいて、約40重量%～75重量%のポリマー及び約25重量%～55重量%のドーパントを含む。別の実施態様において、ドーブされたポリチオフェン組成物は、組成物に基づいて、約50重量%～65重量%のポリチオフェン及び約35重量%～50重量%のドーパントを含む。典型的には、ポリチオフェンの重量は、ドーパントの重量よりも大きい。典型的には、ドーパントは、約0.25～0.5 m/ruの量のテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸銀のような銀塩であってよい(ここで、mは、銀塩のモル量であり、そしてruは、ポリマー繰り返し単位のモル量である)。

【 0 1 7 5】

ドーブされたポリチオフェンは、当業者には公知の方法により(例えば、溶媒の回転蒸発などにより)単離されて、乾燥又は実質乾燥材料(粉末など)が得られる。残留溶媒の量

は、乾燥又は実質乾燥材料に基づいて、例えば、10重量%以下、又は5重量%以下、又は1重量%以下であってよい。乾燥又は実質乾燥粉末は、1種以上の新しい溶媒に再分散又は再溶解することができる。

【0176】

本開示のインク組成物は、1種以上の金属酸化物ナノ粒子を含む。

【0177】

本明細書に使用されるとき、「半金属」という用語は、金属と非金属との化学的及び/又は物理的性質の中間の又は混合物の性質を有する元素のことをいう。本明細書において、「半金属」という用語は、ホウ素(B)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、ヒ素(As)、アンチモン(Sb)、及びテルル(Te)のことをいう。

10

本明細書において、「金属酸化物」とは、スズ(Sn)、チタン(Ti)、アルミニウム(Al)、ジルコニウム(Zr)、亜鉛(Zn)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)及びW(タングステン)などの金属および上述した半金属のうち1種または2種以上の組み合わせの酸化物のことをいう。

【0178】

本明細書に使用されるとき、「ナノ粒子」という用語は、ナノスケールの粒子であって、その一次粒子の数平均径が、典型的には500nm以下である粒子のことをいう。一次粒子の平均径は、例えば、透過電子顕微鏡法(TEM)や、BET法による比表面積から換算する方法などを利用することができる。

【0179】

20

TEMによる粒子径の測定法では、画像処理ソフトウェアを用いてナノ粒子の投影画像を処理してから、面積相当径(これは、ナノ粒子と同じ面積を持つ円の直径として定義される)を求める方法で、粒子径を測定することができる。典型的には、TEM(例えば、透過型電子顕微鏡HT7700(株式会社日立ハイテクノロジーズより入手可能))と共に提供される、TEMの製造販売元が作成した画像処理ソフトウェアを用いて、前記の投影画像の処理を行う。平均粒子径は、円相当径の数平均として求める事ができる。

【0180】

本明細書に記載の金属酸化物ナノ粒子の一次粒子の数平均粒径は、500nm以下; 250nm以下; 100nm以下; 又は50nm以下; 又は25nm以下である。典型的には、金属酸化物ナノ粒子は、約1nm~約100nm、更に典型的には約2nm~約30nmの数平均粒径を有する。

30

【0181】

本開示の使用に適した金属酸化物ナノ粒子としては、ホウ素(B)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、ヒ素(As)、アンチモン(Sb)、テルル(Te)、スズ(Sn)、チタン(Ti)、アルミニウム(Al)、ジルコニウム(Zr)、亜鉛(Zn)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)及びW(タングステン)などの酸化物、またはこれらを含む混合酸化物が挙げられる。適切な金属酸化物ナノ粒子の非限定的な特定の例は、 B_2O_3 、 B_2O 、 SiO_2 、 SiO 、 GeO_2 、 GeO 、 As_2O_4 、 As_2O_3 、 As_2O_5 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_5 、 TeO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 及びこれらの混合物を含むナノ粒子を含むが、これらに限定されない。

40

【0182】

ある実施態様において、本開示のインク組成物は、 B_2O_3 、 B_2O 、 SiO_2 、 SiO 、 GeO_2 、 GeO 、 As_2O_4 、 As_2O_3 、 As_2O_5 、 SnO_2 、 SnO 、 Sb_2O_3 、 TeO_2 、又はこれらの混合物を含む1種以上の金属酸化物ナノ粒子を含む。

【0183】

ある実施態様において、本開示のインク組成物は、 SiO_2 を含む1種以上の金属酸化物ナノ粒子を含む。

【0184】

金属酸化物ナノ粒子は、1種以上の有機キャッピング基を含んでもよい。このような有機キャッピング基は、反応性であっても非反応性であってもよい。反応性有機キャッピング

50

基は、例えば、UV線又はラジカル開始剤の存在下で、架橋できる有機キャッピング基である。

【0185】

ある実施態様において、金属酸化物ナノ粒子は、1種以上の有機キャッピング基を含む。

【0186】

適切な金属酸化物ナノ粒子の例は、Nissan ChemicalによりORGANOSILICASOL(商標)として販売されている、種々の溶媒(例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、N,N-ジメチルアセトアミド、エチレングリコール、イソプロパノール、メタノール、エチレングリコールモノプロピルエーテル、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセートなど)中の分散液として利用できるSiO₂ナノ粒子を含む。

10

【0187】

本明細書に記載のインク組成物中に使用される金属酸化物ナノ粒子の量は、金属酸化物ナノ粒子と、ドーブされている、又はドーブされていないポリチオフェンとを合わせた重量に対する重量百分率として、調節及び測定することができる。ある実施態様において、金属酸化物ナノ粒子の量は、金属酸化物ナノ粒子と、ドーブされている、又はドーブされていないポリチオフェンとを合わせた重量に対して、1重量%~98重量%、典型的には約2重量%~約95重量%、更に典型的には約5重量%~約90重量%、更になお典型的には約10重量%~約90重量%である。ある実施態様において、金属酸化物ナノ粒子の量は、金属酸化物ナノ粒子と、ドーブされている、又はドーブされていないポリチオフェンとを合わせた重量に対して、約20重量%~約98%、典型的には約25重量%~約95重量%である。

20

【0188】

本開示のインク組成物は、正孔注入層(HIL)又は正孔輸送層(HTL)中で有用であることが知られている1種以上のマトリックス化合物を場合により更に含んでもよい。

【0189】

オプションのマトリックス化合物は、低分子量又は高分子量化合物であってよく、そして本明細書に記載のポリチオフェンとは異なる。マトリックス化合物は、例えば、ポリチオフェンとは異なる、合成ポリマーであってよい。例えば、2006年8月10日に公開の米国特許公開2006/0175582号を参照のこと。合成ポリマーは、例えば、炭素基本骨格を含むことができる。幾つかの実施態様において、合成ポリマーは、酸素原子又は窒素原子を含む少なくとも1個のポリマー側基を有する。合成ポリマーは、ルイス塩基であってよい。典型的には、合成ポリマーは、炭素基本骨格を含み、そして25を超るガラス転移点を有する。合成ポリマーはまた、25以下のガラス転移点及び/又は25を超える融点を有する、半結晶性又は結晶性ポリマーであってよい。合成ポリマーは、1種以上の酸性基、例えば、スルホン酸基を含んでもよい。

30

【0190】

ある実施態様において、合成ポリマーは、少なくとも1個のフッ素原子及び少なくとも1個のスルホン酸(-SO₃H)残基により置換されている、少なくとも1個のアルキル又はアルコキシ基であって、場合により少なくとも1個のエーテル結合(-O-)基により中断されているアルキル又はアルコキシ基を含む、1個以上の繰り返し単位を含むポリマー酸である。

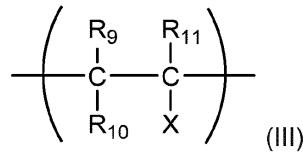
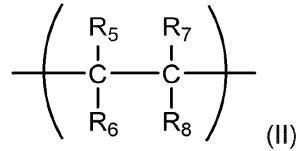
40

【0191】

ある実施態様において、ポリマー酸は、式(II)に従う繰り返し単位及び式(III)に従う繰り返し単位:

【0192】

【化 4 4】



10

[式中、各々の R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、及び R_{11} は、独立に、H、ハロゲン、フルオロアルキル、又はペルフルオロアルキルであり；そして X は、 $-[OC(R_h R_i) - C(R_j R_k)]_q - O - [CR_1 R_m]_z - SO_3 H$ であって、各々の R_h 、 R_i 、 R_j 、 R_k 、 R_1 及び R_m は、独立に、H、ハロゲン、フルオロアルキル、又はペルフルオロアルキルであり； q は、 $0 \sim 10$ であり；そして z は、 $1 \sim 5$ である] を含む。

【0193】

ある実施態様において、各々の R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 は、独立に、 C_1 又は F である。ある実施態様において、各々の R_5 、 R_7 、及び R_8 は、 F であり、そして R_6 は、 C_1 である。ある実施態様において、各々の R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 は、 F である。

20

【0194】

ある実施態様において、各々の R_9 、 R_{10} 、及び R_{11} は、 F である。

【0195】

ある実施態様において、各々の R_h 、 R_i 、 R_j 、 R_k 、 R_1 及び R_m は、独立に、 F 、 $(C_1 - C_8)$ フルオロアルキル、又は $(C_1 - C_8)$ ペルフルオロアルキルである。

【0196】

ある実施態様において、各々の R_1 及び R_m は、 F であり； q は、 0 であり；そして z は、 2 である。

30

【0197】

ある実施態様において、各々の R_5 、 R_7 、及び R_8 は、 F であり、そして R_6 は、 C_1 であり；そして各々の R_1 及び R_m は、 F であり； q は、 0 であり；そして z は、 2 である。

【0198】

ある実施態様において、各々の R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 は、 F であり；そして各々の R_1 及び R_m は、 F であり； q は、 0 であり；そして z は、 2 である。

【0199】

式 (II) に従う繰り返し単位の数 (「 n 」) 対式 (III) に従う繰り返し単位の数 (「 m 」) の比は、特に限定されない。 $n : m$ 比は、典型的には $9 : 1 \sim 1 : 9$ 、更に典型的には $8 : 2 \sim 2 : 8$ である。ある実施態様において、 $n : m$ 比は、 $9 : 1$ である。ある実施態様において、 $n : m$ 比は、 $8 : 2$ である。

40

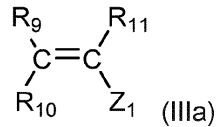
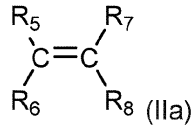
【0200】

本開示の使用に適したポリマー酸は、当業者には公知の方法を用いて合成されるか、又は商業的供給元から得られる。例えば、式 (II) に従う繰り返し単位及び式 (III) に従う繰り返し単位を含むポリマーは、式 (IIa) により表されるモノマーを式 (IIIa) により表されるモノマー：

【0201】

50

【化 4 5】



10

【式中、 Z_1 は、 $-[OC(R_h R_i) - C(R_j R_k)]_q - O - [CR_l R_m]_z - SO_2 F$ であって、 R_h 、 R_i 、 R_j 、 R_k 、 R_l 及び R_m 、 q 、及び z は、本明細書中と同義である】と、公知の重合方法により共重合し、続いてスルホニルフルオリド基の加水分解によりスルホン酸基に変換することによって製造されうる。

【0202】

例えば、テトラフルオロエチレン(TFE)又はクロロトリフルオロエチレン(CTFE)は、スルホン酸の前駆体基を含む1種以上のフッ素化モノマー(例えば、 $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-SO_2 F$; $F_2C=CF-[O-CF_2-CR_{12}F-O]_q-CF_2-CF_2-SO_2 F$ (ここで、 R_{12} は、 F 又は CF_3 であり、そして q は、1~10である); $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-CF_2-SO_2 F$; 及び $F_2C=CF-OCF_2-CF_2-CF_2-CF_2-SO_2 F$ など)と共重合されうる。

20

【0203】

ポリマー酸の当量は、ポリマー酸に存在する酸基1モル当たりのポリマー酸の質量(グラム)として定義される。ポリマー酸の当量は、約400~約15,000gポリマー/mol酸、典型的には約500~約10,000gポリマー/mol酸、更に典型的には約500~8,000gポリマー/mol酸、更になお典型的には約500~2,000gポリマー/mol酸、更にいっそう典型的には約600~約1,700gポリマー/mol酸である。

【0204】

このようなポリマー酸は、例えば、E.I. DuPontにより商品名 NAFION(登録商標)の下で販売されているもの、Solvay Specialty Polymersにより商品名 AQUIVION(登録商標)の下で販売されているもの、又はAsahi Glass Co.により商品名 FLEMION(登録商標)の下で販売されているものである。

30

【0205】

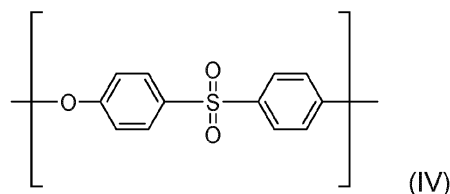
ある実施態様において、合成ポリマーは、少なくとも1個のスルホン酸($-SO_3H$)残基を含む1個以上の繰り返し単位を含むポリエーテルスルホンである。

【0206】

ある実施態様において、ポリエーテルスルホンは、式(IV)：

【0207】

【化 4 6】



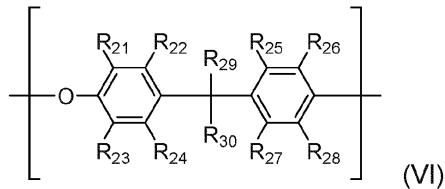
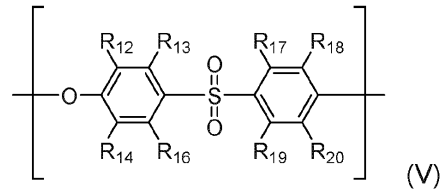
40

に従う繰り返し単位、並びに式(V)に従う繰り返し単位及び式(VI)に従う繰り返し単位：

【0208】

50

【化 4 7】



10

[式中、 $\text{R}_{12} \sim \text{R}_{20}$ は、それぞれ独立に、 H 、ハロゲン、アルキル、又は SO_3H であるが、ただし、 $\text{R}_{12} \sim \text{R}_{20}$ の少なくとも 1 個は、 SO_3H であり；そして $\text{R}_{21} \sim \text{R}_{28}$ は、それぞれ独立に、 H 、ハロゲン、アルキル、又は SO_3H であるが、ただし、 $\text{R}_{21} \sim \text{R}_{28}$ の少なくとも 1 個は、 SO_3H であり、そして R_{29} 及び R_{30} は、それぞれ H 又はアルキルである] からなる群より選択される繰り返し単位を含む。

【 0 2 0 9】

20

ある実施態様において、 R_{29} 及び R_{30} は、それぞれアルキルである。ある実施態様において、 R_{29} 及び R_{30} は、それぞれメチルである。

【 0 2 1 0】

ある実施態様において、 $\text{R}_{12} \sim \text{R}_{17}$ 、 R_{19} 、及び R_{20} は、それぞれ H であり、そして R_{18} は、 SO_3H である。

【 0 2 1 1】

ある実施態様において、 $\text{R}_{21} \sim \text{R}_{25}$ 、 R_{27} 、及び R_{28} は、それぞれ H であり、そして R_{26} は、 SO_3H である。

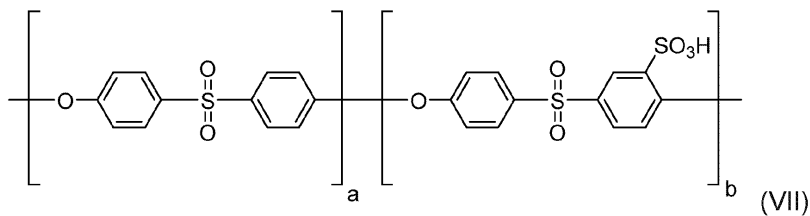
【 0 2 1 2】

ある実施態様において、ポリエーテルスルホンは、式 (VII) :

30

【 0 2 1 3】

【化 4 8】



[式中、 a は、 $0.7 \sim 0.9$ であり、そして b は、 $0.1 \sim 0.3$ である] により表される。

40

【 0 2 1 4】

ポリエーテルスルホンは、スルホン化されていてもいなくともよい、他の繰り返し単位を更に含んでもよい。

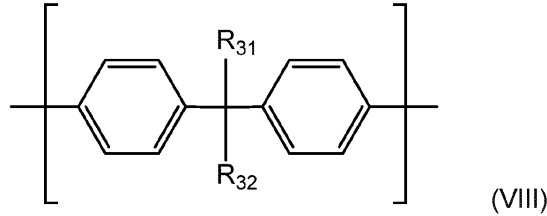
【 0 2 1 5】

例えば、ポリエーテルスルホンは、式 (VIII) :

【 0 2 1 6】

50

【化 4 9】



[式中、R₃₁ 及び R₃₂ は、それぞれ独立に、H 又はアルキルである] で示される繰り返し単位を含んでもよい。

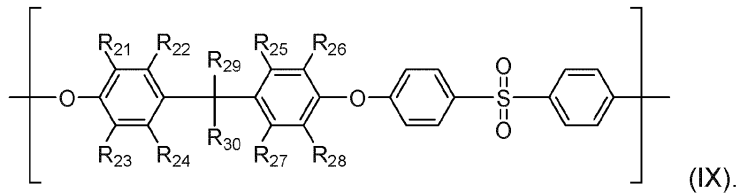
10

【0217】

本明細書に記載の任意の 2 個以上の繰り返し単位は、一緒になって繰り返し単位を形成することができ、そしてポリエーテルスルホンは、このような繰り返し単位を含んでもよい。例えば、式 (I V) に従う繰り返し単位は、式 (V I) に従う繰り返し単位と合わせられて、式 (I X) :

【0218】

【化 5 0】



20

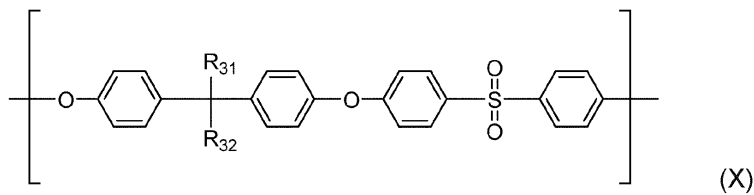
に従う繰り返し単位を与えうる。

【0219】

同様に、例えば、式 (I V) に従う繰り返し単位は、式 (V I I I) に従う繰り返し単位と合わせられて、式 (X) :

【0220】

【化 5 1】



30

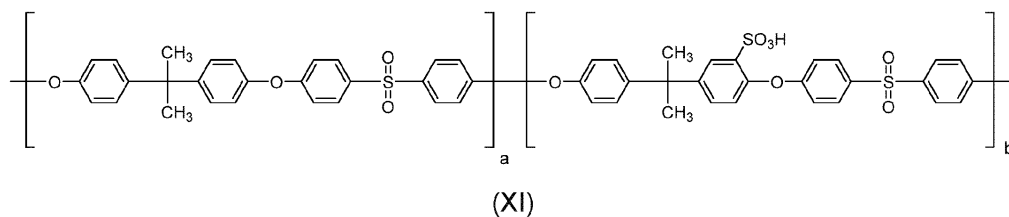
に従う繰り返し単位を与えうる。

【0221】

ある実施態様において、ポリエーテルスルホンは、式 (X I) :

【0222】

【化 5 2】



40

[式中、a は、0.7 ~ 0.9 であり、そして b は、0.1 ~ 0.3 である] により表される。

50

【0223】

少なくとも1個のスルホン酸(-SO₃H)残基を含む1個以上の繰り返し単位を含むポリエーテルスルホンは、市販されており、例えば、スルホン化ポリエーテルスルホンは、Konishi Chemical Ind. Co., Ltd.によりS-PESとして販売されている。

【0224】

オプションのマトリックス化合物は、平坦化剤であってもよい。マトリックス化合物又は平坦化剤は、例えば、有機ポリマー(例えば、ポリ(スチレン)又はポリ(スチレン)誘導体；ポリ(酢酸ビニル)又はその誘導体；ポリ(エチレングリコール)又はその誘導体；ポリ(エチレン-co-酢酸ビニル)；ポリ(ピロリドン)又はその誘導体(例えば、ポリ(1-ビニルピロリドン-co-酢酸ビニル))；ポリ(ビニルピリジン)又はその誘導体；ポリ(メタクリル酸メチル)又はその誘導体；ポリ(アクリル酸ブチル)；ポリ(アリールエーテルケトン)；ポリ(アリールスルホン)；ポリ(エステル)又はその誘導体；あるいはこれらの組合せなど)のような、ポリマー又はオリゴマーからなっていてよい。

10

【0225】

ある実施態様において、マトリックス化合物は、ポリ(スチレン)又はポリ(スチレン)誘導体である。

【0226】

ある実施態様において、マトリックス化合物は、ポリ(4-ヒドロキシスチレン)である。

【0227】

オプションのマトリックス化合物又は平坦化剤は、例えば、少なくとも1種の半導体マトリックス成分からなっていてよい。この半導体マトリックス成分は、本明細書に記載のポリチオフェンとは異なる。半導体マトリックス成分は、典型的には主鎖及び/又は側鎖に正孔運搬単位を含む繰り返し単位からなる、半導体低分子又は半導体ポリマーであってよい。半導体マトリックス成分は、中性型であっても、又はドーブされていてもよく、典型的には有機溶媒(例えば、トルエン、クロロホルム、アセトニトリル、シクロヘキサノン、アニソール、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、安息香酸エチル及びこれらの混合物など)に可溶性及び/又は分散性である。

20

【0228】

オプションのマトリックス化合物の量は、ドーブされているかドーブされていないポリチオフェンの量に対する重量百分率として調節及び測定することができる。ある実施態様において、オプションのマトリックス化合物の量は、ドーブされているかドーブされていないポリチオフェンの量に対して、0~約99.5重量%、典型的には約10重量%~約98重量%、更に典型的には約20重量%~約95重量%、更になお典型的には約2.5重量%~約4.5重量%である。0重量%である実施態様において、このインク組成物には、マトリックス化合物がない。

30

【0229】

本開示のインク組成物は、場合により1種以上のアミン化合物を含む。

本開示のインク組成物における使用に適したアミン化合物は、エタノールアミン類及びアルキルアミン類を含むが、これらに限定されない。

【0230】

適切なエタノールアミン類の例は、ジメチルエタノールアミン[(CH₃)₂NCH₂CH₂OH]、トリエタノールアミン[N(CH₂CH₂OH)₃]、及びN-tert-ブチルジエタノールアミン[t-C₄H₉N(CH₂CH₂OH)₂]を含む。

40

【0231】

アルキルアミン類は、第1級、第2級、及び第3級アルキルアミン類を含む。第1級アルキルアミン類の例は、例えば、エチルアミン[C₂H₅NH₂]、n-ブチルアミン[C₄H₉NH₂]、t-ブチルアミン[C₄H₉NH₂]、2-エチルヘキシルアミン、n-ヘキシルアミン[C₆H₁₃NH₂]、n-デシルアミン[C₁₀H₂₁NH₂]、及びエチレンジアミン[H₂NCH₂CH₂NH₂]を含む。第2級アルキルアミン類は、例えば、ジエチルアミン[(C₂H₅)₂NH]、ジ(n-プロピルアミン)[(n-C₃

50

H₉)₂NH]、ジ(イソプロピルアミン)[(i-C₃H₉)₂NH]、及びジメチルエチレンジアミン[CH₃NHCH₂CH₂NHCH₃]を含む。第3級アルキルアミン類は、例えば、トリメチルアミン[(CH₃)₃N]、トリエチルアミン[(C₂H₅)₃N]、トリ(n-ブチル)アミン[(C₄H₉)₃N]、及びテトラメチルエチレンジアミン[(CH₃)₂NCH₂CH₂N(CH₃)₂]を含む。

【0232】

ある実施態様において、アミン化合物は、第3級アルキルアミンである。ある実施態様において、アミン化合物は、トリエチルアミンである。

【0233】

ある実施態様において、アミン化合物は、第三級アルキルアミン化合物と、第三級アルキルアミン化合物以外のアミン化合物との混合物である。ある実施態様において、第三級アルキルアミン化合物以外のアミン化合物は、第一級アルキルアミン化合物である。該第一級アルキルアミン化合物としては、2-エチルヘキシルアミンまたはn-ブチルアミンが好ましく、2-エチルヘキシルアミンがより好ましい。

10

【0234】

アミン化合物の量は、インク組成物の総量に対する重量百分率として調節及び測定することができる。ある実施態様において、アミン化合物の量は、インク組成物の総量に対して、少なくとも0.01重量%、少なくとも0.10重量%、少なくとも1.00重量%、少なくとも1.50重量%、又は少なくとも2.00重量%である。ある実施態様において、アミン化合物の量は、インク組成物の総量に対して、約0.01~約2.00重量%、典型的には約0.05重量%~約1.50重量%、更に典型的には約0.1重量%~約1.0重量%である。スルホン化ポリチオフェンを用いる場合、このアミン化合物の少なくとも一部が、スルホン化共役ポリマーとのアンモニウム塩、例えばトリアルキルアンモニウム塩(スルホン化ポリチオフェンアミン付加体)の形態で存在していてもよい。

20

【0235】

なお、このアミン化合物は通常、最終的なインク組成物を調製する際に添加するが、それ以前の時点で予め添加しておいてもよい。例えば、スルホン化ポリチオフェンを用いる場合、先に述べたように、スルホン化ポリチオフェンにアミン化合物を添加して、対応するアンモニウム塩、例えばトリアルキルアンモニウム塩(スルホン化ポリチオフェンアミン付加体)に変換してもよい。必要であれば、このアンモニウム塩を還元処理に付してもよいし、還元処理されたスルホン化ポリチオフェンの溶液にアミン化合物(例えばトリエチルアミン)を添加して、スルホン化ポリチオフェンをアンモニウム塩(例えばトリエチルアンモニウム塩)として、粉末の形態で沈殿させ、これを回収してもよい。

30

このような処理の方法に特に制限はないが、例えば、還元処理されたスルホン化ポリチオフェンに水およびトリエチルアミンを加えて溶解し、これを加熱下(例えば60)に攪拌した後、得られた溶液にイソプロピルアルコールおよびアセトンを添加して、スルホン化共役ポリマーのトリエチルアンモニウム塩の沈殿を生じさせ、これを濾過して回収する等の方法を採用し得る。

【0236】

本開示のインク組成物において使用される液体担体は、1種以上の有機溶媒を含む。ある実施態様において、インク組成物は、1種以上の有機溶媒から本質的になるか、又はそれからなる。液体担体は、有機溶媒であっても、あるいはアノード又は発光層のようなデバイス中の他の層との使用及び加工に適応させた2種以上の有機溶媒を含む溶媒混合物であってもよい。

40

【0237】

液体担体における使用に適した有機溶媒は、脂肪族及び芳香族ケトン類、ジメチルスルホキシド(DMSO)及び2,3,4,5-テトラヒドロチオフェン-1,1-ジオキシド(テトラメチレンスルホン;スルホラン)のような有機硫黄溶媒;テトラヒドロフラン(THF)、テトラヒドロピラン(THP)、テトラメチル尿素(TMU)、N,N'-ジメチルプロピレン尿素、アルキル化ベンゼン類(キシレン及びその異性体など)、ハロゲン

50

化ベンゼン類、N - メチルピロリジノン (NMP)、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド (DMAc)、ジクロロメタン、アセトニトリル、ジオキサン類、酢酸エチル、安息香酸エチル、安息香酸メチル、炭酸ジメチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、3 - メトキシプロピオニトリル、3 - エトキシプロピオニトリル、又はこれらの組合せを含むが、これらに限定されない。

【 0 2 3 8 】

脂肪族及び芳香族ケトン類は、アセトン、アセトニルアセトン、メチルエチルケトン (MEK)、メチルイソブチルケトン、メチルイソブテニルケトン、2 - ヘキサノン、2 - ペンタノン、アセトフェノン、エチルフェニルケトン、シクロヘキサノン、及びシクロペンタノンを含むが、これらに限定されない。幾つかの実施態様において、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、及びアセトンのような、ケトンに対して 位に位置する炭素上にプロトンをもつケトン類は回避される。

10

【 0 2 3 9 】

ポリチオフェンを完全に若しくは部分的に可溶化するか、又はポリチオフェンポリマーを膨潤させる、他の有機溶媒もまた考慮されよう。このような他の溶媒は、湿潤性、粘度、形態制御のようなインク特性を調節するために、種々の量で液体担体に含まれていてもよい。液体担体は、ポリチオフェンポリマーの非溶媒として作用する 1 種以上の有機溶媒を更に含んでもよい。

【 0 2 4 0 】

本開示に係る使用に好適な他の有機溶媒は、エーテル、例えば、アニソール、エトキシベンゼン、ジメトキシベンゼン及びグリコールジエーテル (グリコールジエーテル類)、例えば、エチレングリコールジエーテル (1 , 2 - ジメトキシエタン、1 , 2 - ジエトキシエタン及び 1 , 2 - ジブトキシエタンなど) ; ジエチレングリコールジエーテル (ジエチレングリコールジメチルエーテル及びジエチレングリコールジエチルエーテルなど) ; プロピレングリコールジエーテル (プロピ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ジエチルエーテル及びプロピレングリコールジブチルエーテルなど) ; ジプロピレングリコールジエーテル (ジプロピ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エチルエーテル及びジプロピレングリコールジブチルエーテルなど) ; 並びに本明細書に言及されるエチレングリコール及びプロピレングリコールエーテルのより高次の類似体 (すなわち、トリ - 及びテトラ - 類似体、例えば、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等) を含む。

20

30

【 0 2 4 1 】

エチレングリコールモノエーテルアセタート及びプロピレングリコールモノエーテルアセタートなど (グリコールエステルエーテル類) のさらに他の溶媒を考慮することができ、ここで、エーテルは、例えば、メチル、エチル、n - プロピル、イソ - プロピル、n - ブチル、sec - ブチル、tert - ブチル及びシクロヘキシルから選択されることができる。また、上記リストのより高次のグリコールエーテル類似体 (ジ - 、トリ - 及びテトラ - など) を含む。

例は、限定されないが、プロピレングリコールメチルエーテルアセタート、2 - エトキシエチルアセタート、2 - ブトキシエチルアセタート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテートをを含む。

40

【 0 2 4 2 】

エチレングリコールジアセテートなど (グリコールジエステル類) のさらに他の溶媒を考慮することができ、また、より高次のグリコールエーテル類似体 (ジ - 、トリ - 及びテトラ - など) を含む。

例は、限定されないが、エチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジアセタートをを含む。

【 0 2 4 3 】

例えば、メタノール、エタノール、トリフルオロエタノール、n - プロパノール、イソブ

50

ロパノール、n - ブタノール、t - ブタノール及びアルキレングリコールモノエーテル（グリコールモノエーテル類）などのアルコールもまた液体担体中での使用に考慮され得る。好適なグリコールモノエーテル類の例は、限定されないが、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル（ヘキシルセロソルブ）、プロピレングリコールモノブチルエーテル（Dowanol PnB）、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（エチルカルビトール）、ジプロピレングリコールn - ブチルエーテル（Dowanol DPnB）、エチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルセロソルブ）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルカルビトール）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（Dowanol DPM）、ジイソブチルカルピノール、2 - エチルヘキシルアルコール、メチルイソブチルカルピノール、プロピレングリコールモノプロピルエーテル（Dowanol PnP）、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル（プロピルカルビトール）、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル（ヘキシルカルビトール）、2 - エチルヘキシルカルビトール、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル（Dowanol DPnP）、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（Dowanol TPM）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（メチルカルビトール）及びトリプロピレングリコールモノブチルエーテル（Dowanol TPnB）を含む。

10

【0244】

本明細書に開示されるように、本明細書に開示される有機溶媒は、例えば、基板湿潤性、溶媒除去の容易性、粘性、表面張力及び出射性などのインク特性を改善するために、液体担体中に種々の割合で使用されることができる。

20

【0245】

いくつかの実施態様において、非プロトン非極性溶媒の使用は、プロトンに感受性であるエミッター技術を備えるデバイス（例えば、PHOLEDなど）の寿命を延ばす追加の利益を提供することができる。

【0246】

ある実施態様において、液体担体は、ジメチルスルホキシド、エチレングリコール（グリコール類）、テトラメチルウレア又はそれらの混合物を含む。好適なグリコール類の例は、限定されないが、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール等が挙げられる。

30

【0247】

上記、グリコールジエーテル類、グリコールエステルエーテル類、グリコールジエステル類、グリコールモノエーテル類およびグリコール類等を総称して、「グリコール系溶媒」とする。即ち、本発明にいう「グリコール系溶媒」とは、式 $R^1 - O - (R - O)_n - R^2$ （式中、それぞれのRは、各々独立に、直鎖状C₂ - C₄非置換アルキレン基であり、R¹及びR²は、各々独立に、水素原子、直鎖状、分岐状又は環状C₁ - C₈非置換アルキル基或いは直鎖状又は分岐状C₁ - C₈非置換脂肪族アシル基であり、nは、1～6の整数である）で表される、1種以上の芳香族構造を有していない有機溶媒である。前記Rは、C₂又はC₃非置換アルキレン基であることが特に好ましい。また前記nは、1～4の整数であることが特に好ましい。前記アルキル基としては、直鎖状、分岐状又は環状C₁ - C₆非置換アルキル基が好ましく、直鎖状C₁ - C₄非置換アルキル基がより好ましく、メチル基及びn - ブチル基が特に好ましい。前記アシル基としては、直鎖状又は分岐状C₂ - C₆非置換脂肪族アシル基が好ましく、直鎖状C₂ - C₄非置換アシル基がより好ましく、アセチル基及びプロピオニル基が特に好ましい。このグリコール系溶媒は、例えば以下の溶媒を包含する。

40

- ・エチレングリコール、プロピレングリコール又はそのオリゴマー（2量体～4量体、例えばジエチレングリコール）であるグリコール類
- ・前記グリコール類のモノアルキルエーテルであるグリコールモノエーテル類
- ・前記グリコール類のジアルキルエーテルであるグリコールジエーテル類
- ・前記グリコール類の脂肪族カルボン酸モノエステルであるグリコールモノエステル類

50

- ・前記グリコール類の脂肪族カルボン酸ジエステルであるグリコールジエステル類
- ・前記グリコールモノエーテル類の脂肪族カルボン酸モノエステルであるグリコールエステルエーテル類

インクジェット法による塗布性を考慮すると、グリコール系溶媒を含む液体担体を使用することが好ましい。

以降の記載において、便宜上、前記グリコール系溶媒とこれに該当しない有機溶媒を対比して、前者を（A）、後者を（B）で示すことがある。

ある実施態様において、液体担体は、1種以上のグリコール系溶媒（A）からなる液体担体である。

ある実施態様において、液体担体は、1種以上のグリコール系溶媒（A）と、グリコール系溶媒を除く1種以上の有機溶媒（B）とを含む液体担体である。

10

【0248】

前記グリコール系溶媒（A）として、好ましくは、グリコールジエーテル類、グリコールモノエーテル類またはグリコール類が挙げられ、これらは混合してもよい。

例は、限定されないが、グリコールジエーテル類とグリコール類を混合させることが挙げられる。

具体例としては、上述のグリコールジエーテル類およびグリコール類の具体例が挙げられるが、好ましくは、グリコールジエーテル類として、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、グリコール類として、エチレングリコール、ジエチレングリコールが挙げられる。

20

前記有機溶媒（B）として、好ましくは、ニトリル類、アルコール類、芳香族エーテル類、芳香族炭化水素類が挙げられる。

例は、限定されないが、ニトリル類として、メトキシプロピオニトリル、エトキシプロピオニトリル、アルコール類として、ベンジルアルコール、2-（ベンジルオキシ）エタノール、芳香族エーテル類として、メチルアニソール、ジメチルアニソール、エチルアニソール、ブチルフェニルエーテル、ブチルアニソール、ペンチルアニソール、ヘキシルアニソール、ヘプチルアニソール、オクチルアニソール、フェノキシトルエン、芳香族炭化水素類として、ペンチルベンゼン、ヘキシルベンゼン、ヘプチルベンゼン、オクチルベンゼン、ノニルベンゼン、シクロヘキシルベンゼンまたはテトラリンが挙げられる。

これらの中でも、アルコール類がより好ましく、アルコール類の中でも2-（ベンジルオキシ）エタノールがより好ましい。

30

グリコール系溶媒（A）に有機溶媒（B）を添加することにより、インクジェット塗布による成膜時に、インク固形分の溶解性を保ったまま金属酸化物ナノ粒子の凝集を適切に制御し、より平坦な膜を形成することができる。

【0249】

グリコール系溶媒（A）に有機溶媒（B）を添加する場合、前記グリコール系溶媒（A）の含有量：wt A（重量）と、前記有機溶媒（B）の含有量（重量）：wt B（重量）とが、式（1-1）を満たすことが好ましく、式（1-2）を満たすことがより好ましく、式（1-3）を満たすことが最も好ましい。

$$0.05 \leq \text{wt B} / (\text{wt A} + \text{wt B}) \leq 0.50 \quad (1-1)$$

40

$$0.10 \leq \text{wt B} / (\text{wt A} + \text{wt B}) \leq 0.40 \quad (1-2)$$

$$0.15 \leq \text{wt B} / (\text{wt A} + \text{wt B}) \leq 0.30 \quad (1-3)$$

（本発明の組成物にグリコール系溶媒（A）が2種以上含有されている場合、wt Aはグリコール系溶媒（A）の合計含有量（重量）を示し、有機溶媒（B）が2種以上含有されている場合、wt Bは有機溶媒（B）の合計含有量（重量）を示す。）

【0250】

本開示のインク組成物中の液体担体の量は、インク組成物の総量に対して、約50重量%～約99重量%、典型的には約75重量%～約98重量%、更に典型的には約90重量%～約95重量%である。

【0251】

50

本開示のインク組成物中の全固形分（% T S）は、インク組成物の総量に対して、約 0.1 重量% ~ 約 50 重量%、典型的には約 0.3 重量% ~ 約 40 重量%、更に典型的には約 0.5 重量% ~ 約 15 重量%、更になお典型的には約 1 重量% ~ 約 5 重量%である。

【0252】

本明細書に記載のインク組成物は、当業者には公知の任意の適切な方法により調製することができる。例えば、1つの方法において、最初の水性混合物は、本明細書に記載のポリチオフェンの水性分散液を、ポリマー酸の水性分散液、必要に応じて別のマトリックス化合物、及び必要に応じて追加の溶媒と混合することにより調製される。混合物中の水を含む溶媒を、典型的には蒸発により次に除去する。生じる乾燥生成物を、ジメチルスルホキシドのような1種以上の有機溶媒に溶解又は分散させ、加圧下で濾過することにより、混合物が生成する。このような混合物に、場合によりアミン化合物を加えてもよい。この混合物を次に金属酸化ナノ粒子の分散液と混合することにより、最終のインク組成物が生成する。

10

【0253】

別の方法において、本明細書に記載のインク組成物は、ストック溶液から調製することができる。例えば、本明細書に記載のポリチオフェンのストック溶液は、水性分散液からポリチオフェンを乾燥状態で、典型的には蒸発により単離することによって調製することができる。乾燥されたポリチオフェンは、次に1種以上の有機溶媒、及び場合によりアミン化合物と合わせられる。必要に応じて、本明細書に記載のポリマー酸のストック溶液は、水性分散液からポリマー酸を乾燥状態で、典型的には蒸発により単離することによって調製することができる。乾燥されたポリマー酸は、次に1種以上の有機溶媒と合わせられる。他のオプションのマトリックス材料のストック溶液は、同様に製造することができる。金属酸化ナノ粒子のストック溶液は、例えば、市販の分散液を1種以上の有機溶媒であって、市販の分散液に含まれる溶媒（単数又は複数）と同一であっても異なってもよい有機溶媒で希釈することにより、製造することができる。各ストック溶液の所望の量を次に合わせることににより、本開示のインク組成物を形成する。

20

【0254】

更に別の方法において、本明細書に記載のインク組成物は、本明細書に記載のとおり乾燥状態で個々の成分を単離するが、ストック溶液を調製する代わりに、乾燥状態の成分を合わせて、次に1種以上の有機溶媒に溶解することによりNQインク組成物を提供することによって、調製することができる。

30

【0255】

本開示のインク組成物は、基板上的薄膜として注型及びアニーリングすることができる。

【0256】

よって、本開示はまた、正孔運搬薄膜の形成方法であって、

1) 基板を本明細書に開示のインク組成物でコーティングすること；及び

2) 基板上的コーティングをアニーリングすることにより、正孔運搬薄膜を形成することを含む方法に関する。

【0257】

基板上的インク組成物のコーティングは、例えば、回転注型、スピンコーティング、ディップ注型、ディップコーティング、スロットダイコーティング、インクジェット印刷、グラビアコーティング、ドクターブレード法、及び例えば、有機電子デバイスの作製のための当該分野において公知の任意の他の方法を含む、当該分野において公知の方法によって実行することができる。

40

【0258】

基板は、可撓性であっても剛性であっても、有機であっても無機であってもよい。適切な基板化合物は、例えば、ガラス（例えば、ディスプレイガラスを含む）、セラミック、金属、及びプラスチック薄膜を含む。

【0259】

本明細書に使用されるとき、「アニーリング」という用語は、本開示のインク組成物でコ

50

ーティングされた基板上に硬化層、典型的には薄膜を形成するための任意の一般のプロセスのことをいう。一般的アニーリングプロセスは、当業者には公知である。典型的には、インク組成物でコーティングされた基板から溶媒を除去する。溶媒の除去は、例えば、大気圧未満の圧力にコーティングされた基板を付すことにより、かつ/又は基板に積層されたコーティングをある温度（アニーリング温度）まで加熱し、この温度をある期間（アニーリング時間）維持し、そして次に生じた層、典型的には薄膜をゆっくり室温まで冷却させることにより達成できる。

【0260】

アニーリングの工程は、インク組成物でコーティングされた基板を、当業者には公知の任意の方法を用いて加熱することにより、例えば、オープン中又はホットプレート上で加熱することにより実行することができる。アニーリングは、不活性環境、例えば、窒素雰囲気又は希ガス（例えば、アルゴンガスなど）雰囲気下で実行することができる。アニーリングは、空気雰囲気で実行してもよい。

10

【0261】

ある実施態様において、アニーリング温度は、約25 ~ 約350、典型的には150 ~ 約325、更に典型的には約200 ~ 約300、更になお典型的には約230 ~ 約300である。

【0262】

アニーリング時間は、アニーリング温度が維持される時間である。アニーリング時間は、約3 ~ 約40分間、典型的には約15 ~ 約30分間である。

20

【0263】

ある実施態様において、アニーリング温度は、約25 ~ 約350、典型的には150 ~ 約325、更に典型的には約200 ~ 約300、更になお典型的には約250 ~ 約300であり、そしてアニーリング時間は、約3 ~ 約40分間、典型的には約15 ~ 約30分間である。

【0264】

本開示は、本明細書に記載の方法により形成される正孔運搬薄膜に関する。

【0265】

可視光の透過は重要であり、そして薄膜の厚さが大きいところでの良好な透過（低い吸光）は特に重要である。例えば、本開示の方法により製造された薄膜は、約380 ~ 800 nmの波長を有する光の、少なくとも約85%、典型的には少なくとも90%の透過率（典型的には、基板を伴う）を示すことができる。ある実施態様において、透過率は少なくとも約90%である。

30

【0266】

1つの実施態様において、本開示の方法により製造された薄膜は、約5 nm ~ 約500 nm、典型的には約5 nm ~ 約150 nm、更に典型的には約50 nm ~ 120 nmの厚さを有する。

【0267】

ある実施態様において、本開示の方法により製造された薄膜は、少なくとも約90%の透過率を示し、そして約5 nm ~ 約500 nm、典型的には約5 nm ~ 約150 nm、更に典型的には約50 nm ~ 120 nmの厚さを有する。ある実施態様において、本開示の方法により製造された薄膜は、少なくとも約90%の透過率（%T）を示し、そして約50 nm ~ 120 nmの厚さを有する。

40

【0268】

本開示の方法により製造された薄膜は、最終デバイスの電子的特性を向上させるのに使用される電極又は追加の層を場合により含有する基板上に製造することができる。得られる薄膜は、1種以上の有機溶媒に対して抵抗性である場合があり、これらの溶媒は、その後デバイスの作製中にコーティング又は堆積される層のための、インク中の液体担体として使用される溶媒になり得る。薄膜は、例えば、トルエンに対して抵抗性であり、トルエンは、その後デバイスの作製中にコーティング又は堆積される層のためのインク中の溶媒に

50

なり得る。

【0269】

本開示はまた、本明細書に記載の方法により調製される薄膜を含むデバイスに関する。本明細書に記載のデバイスは、例えば、溶解法を含む当該分野において公知の方法により製造することができる。標準法によりインクを適用し、そして溶媒を除去することができる。本明細書に記載の方法により調製される薄膜は、デバイス中のHIL及び/又はHTL層であってよい。

【0270】

方法は、当該分野において公知であり、そして例えば、OLED及びOPVデバイスを含む、有機電子デバイスを作製するために利用することができる。当該分野において公知の方法は、輝度、効率、及び寿命を測定するために利用することができる。有機発光ダイオード(OLED)は、例えば、米国特許第4,356,429号及び4,539,507号(Kodak)に記載されている。発光する導電性ポリマーは、例えば、米国特許第5,247,190号及び5,401,827号(Cambridge Display Technologies)に記載されている。デバイスアーキテクチャ、物理的原理、溶解法、多層化、混合、並びに化合物の合成及び配合は、Kraftら、"Electroluminescent Conjugated Polymers-Seeing Polymers in a New Light," *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, 402-428に記載されており、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

【0271】

Sumationから入手できる化合物、Merck Yellow、Merck Blue、American Dye Sources (ADS)から、Kodak(例えば、A1Q3など)から、及び実にAldrichから入手できる化合物(BEHP-PPVなど)のような、種々の導電性ポリマー、さらには有機分子を含む、当該分野において公知であり、かつ市販されている発光体を使用することができる。このような有機エレクトロルミネセント化合物の例は、以下を含む：

(i) ポリ(p-フェニレンビニレン)及びフェニレン残基上の種々の位置で置換されているその誘導体；

(ii) ポリ(p-フェニレンビニレン)及びビニレン残基上の種々の位置で置換されているその誘導体；

(iii) ポリ(p-フェニレンビニレン)及びフェニレン残基上の種々の位置で置換されており、そしてまたビニレン残基上の種々の位置で置換されているその誘導体；

(iv) ポリ(アリーレンビニレン)であって、アリーレンが、ナフタレン、アントラセン、フリレン、チエニレン、オキサジアゾールなどのような残基であってよい、ポリ(アリーレンビニレン)；

(v) ポリ(アリーレンビニレン)の誘導体であって、アリーレンが、上記(iv)中と同様であってよく、そして更にアリーレン上の種々の位置に置換基を有する、誘導体；

(vi) ポリ(アリーレンビニレン)の誘導体であって、アリーレンが、上記(iv)中と同様であってよく、そして更にビニレン上の種々の位置に置換基を有する、誘導体；

(vii) ポリ(アリーレンビニレン)の誘導体であって、アリーレンが、上記(iv)中と同様であってよく、そして更にアリーレン上の種々の位置に置換基を、及びビニレン上の種々の位置に置換基を有する、誘導体；

(viii) (iv)、(v)、(vi)、及び(vii)中の化合物のような、アリーレンビニレンオリゴマーと非共役オリゴマーとのコポリマー；並びに

(ix) ポリ(p-フェニレン)及びフェニレン残基上の種々の位置で置換されているその誘導体(ポリ(9,9-ジアルキルフルオレン)などのようなラダーポリマー誘導体を含む)；

(x) ポリ(アリーレン)であって、アリーレンが、ナフタレン、アントラセン、フリレン、チエニレン、オキサジアゾールなどのような残基であってよい、ポリ(アリーレン)；及びアリーレン残基上の種々の位置で置換されているその誘導体；

(xi) (x)中の化合物のようなオリゴアリーレンと非共役オリゴマーとのコポリマー；

(xii) ポリキノリン及びその誘導体；

10

20

30

40

50

(xiii) ポリキノリンと、可溶性を提供するために、フェニレン上で例えば、アルキル又はアルコキシ基により置換されている p - フェニレンとのコポリマー；

(xiv) ポリ (p - フェニレン - 2 , 6 - ベンゾビスチアゾール)、ポリ (p - フェニレン - 2 , 6 - ベンゾビスオキサゾール)、ポリ (p - フェニレン - 2 , 6 - ベンゾイミダゾール)、及びその誘導体のような、リジッドロッドポリマー、並びにその誘導体；

(xv) ポリフルオレン単位を持つポリフルオレンポリマー及びコポリマー。

【 0 2 7 2 】

好ましい有機発光ポリマーは、緑色、赤色、青色、若しくは白色光を放射するSUMATIONの発光ポリマー (Light Emitting Polymers) (「 L E P 」) 又はそのファミリー、コポリマー、誘導体、又はこれらの混合物を含み；SUMATIONの L E P は、Sumation KKから入手できる。他のポリマーは、Covion Organic Semiconductors GmbH, Frankfurt, Germany (今やMerck (登録商標) に所有されている) から入手できるポリスピロフルオレン様ポリマーを含む。

10

【 0 2 7 3 】

あるいは、ポリマーよりむしろ、蛍光又は燐光を放射する有機低分子が有機エレクトロルミネセント層として使える。低分子有機エレクトロルミネセント化合物の例は、(i) トリス (8 - ヒドロキシキノリナト) アルミニウム (A l q) ；(ii) 1 , 3 - ビス (N , N - ジメチルアミノフェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール (O X D - 8) ；(iii) オキソ - ビス (2 - メチル - 8 - キノリナト) アルミニウム ；(iv) ビス (2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナト) アルミニウム ；(v) ビス (ヒドロキシベンゾキノリナト) ベリリウム (B e Q 2) ；(vi) ビス (ジフェニルビニル) ビフェニレン (D P V B I) ；及びアリアルアミン置換ジスチルアラーレン (D S A アミン) を含む。

20

【 0 2 7 4 】

このようなポリマー及び低分子化合物は、当該分野において周知であり、そして例えば、米国特許第5,047,687号に記載されている。

【 0 2 7 5 】

デバイスは、多くの場合、例えば、溶解法又は真空法、更には印刷法及びパターン形成法により調製できる多層構造を用いて作製することができる。詳しくは、正孔注入層 (H I L) のための本明細書に記載の実施態様であって、正孔注入層としての使用のために本組成物が配合される実施態様の利用を、効果的に実行することができる。

30

【 0 2 7 6 】

デバイス中の H I L の例は以下を含む：

1) P L E D 及び S M O L E D を含む O L E D 中の正孔注入；例えば、P L E D 中の H I L には、共役が炭素又はケイ素原子を巻き込む、全ての分類の共役ポリマー発光体を使用することができる。S M O L E D 中の H I L では、以下が例である：蛍光発光体を含有する S M O L E D ；燐光発光体を含有する S M O L E D ；H I L 層に加えて 1 種以上の有機層を含む S M O L E D ；及び低分子層が、溶液若しくはエアゾール噴霧から、又は任意の他の処理方法により処理されている S M O L E D 。さらに、他の例は、以下を含む： dendrimer 又はオリゴマー有機半導体系の O L E D 中の H I L ；両極性発光 F E T であって、H I L が、電荷注入を調節するため又は電極として使用される F E T 中の H I L ；

40

2) O P V 中の正孔抽出層；

3) トランジスタ中のチャネル材料；

4) 論理ゲートのような、トランジスタの組合せを含む回路中のチャネル材料；

5) トランジスタ中の電極材料；

6) コンデンサ中のゲート層；

7) 化学センサーであって、ドーピングレベルの調節が、感知すべき種と導電性ポリマーとの関係により達成されるセンサー；

8) バッテリー中の電極又は電解質材料。

【 0 2 7 7 】

種々の光活性層を O P V デバイスに使用することができる。光起電デバイスは、例えば、

50

米国特許第5,454,880号；6,812,399号；及び6,933,436号に記載されるような、例えば、導電性ポリマーと混合されたフラーレン誘導体を含む光活性層により調製することができる。光活性層は、導電性ポリマーの混合物、導電性ポリマーと半導体ナノ粒子との混合物、及びフタロシアニン、フラーレン、及びポルフィリンのような低分子の二重層を含むことができる。

【0278】

一般的電極化合物及び基板、さらには封入化合物を使用することができる。

【0279】

1つの実施態様において、カソードは、Au、Ca、Al、Ag、又はこれらの組合せを含む。1つの実施態様において、アノードは、酸化インジウムスズを含む。1つの実施態様において、発光層は、少なくとも1種の有機化合物を含む。

10

【0280】

例えば、中間層のような界面修飾層、及び光学スペーサー層を使用することができる。

【0281】

電子輸送層を使用することができる。

【0282】

本開示はまた、本明細書に記載のデバイスの製造方法に関する。

【0283】

ある実施態様において、デバイスの製造方法は、以下を含む：基板を提供すること；例えば、酸化インジウムスズのような透明導電体を基板の上に積層すること；本明細書に記載のインク組成物を提供すること；透明導電体上にインク組成物を積層することにより、正孔注入層又は正孔輸送層を形成すること；正孔注入層又は正孔輸送層（HTL）上に活性層を積層すること；及び活性層上にカソードを積層すること。

20

【0284】

本明細書に記載されるとおり、基板は、可撓性であっても剛性であっても、有機であっても無機であってもよい。適切な基板化合物は、例えば、ガラス、セラミック、金属、及びプラスチック薄膜を含む。

【0285】

別の実施態様において、デバイスの製造方法は、本明細書に記載のインク組成物を、OLED、光起電デバイス、ESD、SMOLED、PLED、センサー、超コンデンサ、カチオン変換器、薬物放出デバイス、エレクトロクロミック素子、トランジスタ、電界効果トランジスタ、電極モディファイア、有機電界トランジスタ用の電極モディファイア、アクチュエータ、又は透明電極中の、HIL又はHTL層の一部として適用することを含む。

30

【0286】

HIL又はHTL層を形成するためのインク組成物の積層は、当該分野において公知の方法（例えば、回転注型、スピンコーティング、ディップ注型、ディップコーティング、スロットダイコーティング、インクジェット印刷、グラビアコーティング、ドクターブレード法、及び例えば、有機電子デバイスの作製のための当該分野において公知の任意の他の方法を含む）により実行することができる。

【0287】

1つの実施態様において、HIL層は、熱的にアニーリングされる。1つの実施態様において、HIL層は、約250～約350℃、典型的には150～約325℃の温度で熱的にアニーリングされる。1つの実施態様において、HIL層は、約250～約350℃、典型的には150～約325℃の温度で、約3～約40分間、典型的には約15～約30分間熱的にアニーリングされる。

40

【0288】

本開示により、約380～800nmの波長を有する光の、少なくとも約85%、典型的には少なくとも約90%の透過率（典型的には、基板を伴う）を示すことができる、HIL又はHTLを調製することができる。ある実施態様において、透過率は少なくとも約90%である。

50

【0289】

1つの実施態様において、H I L層は、約5nm～約500nm、典型的には約5nm～約150nm、更に典型的には約50nm～120nmの厚さを有する。

【0290】

ある実施態様において、H I L層は、少なくとも約90%の透過率を示し、そして約5nm～約500nm、典型的には約5nm～約150nm、更に典型的には約50nm～120nmの厚さを有する。ある実施態様において、H I L層は、少なくとも約90%の透過率(%T)を示し、そして約50nm～120nmの厚さを有する。

【0291】

本開示のインク、方法及びプロセス、薄膜、並びにデバイスは、以下の非限定例により更に説明される。

10

【実施例】

【0292】

以下の実施例において使用される成分を、以下の表1にまとめる。

【表1】

S-ポリ(3-MEET)	スルホン化されているポリ(3-MEET)
EG-ST	エチレングリコール中の20～21%(重量)シリカ分散物(ORGANOSILICASOL(商標EG-ST、Nissan Chemicalから入手可能))
アンモニア水	28%アンモニア水溶液
2-EHA	2-エチルヘキシルアミン
BA	n-ブチルアミン
EG	エチレングリコール
DEG	ジエチレングリコール
TEDGME	トリエチレングリコールジメチルエーテル
2-BOE	2-(ベンジルオキシ)エタノール

20

【0293】

[1] 電荷輸送性物質の調製

30

[製造例1]

S-ポリ(3-MEET)アミン付加物の調製

S-ポリ(3-MEET)の水性分散液(水中0.598%固形物)500gをトリエチルアミン0.858gと混合することにより調製した。生じた混合物を回転蒸発により乾固し、そして次に、真空オーブンで50で一晚更に乾燥した。黒色の粉末3.8gとして生成物を単離した。

【0294】

[実施例1]

製造例1で得られたS-ポリ(3-MEET)アミン付加物2.00gを28%アンモニア水(純正化学(株)製)100mLに溶解させ、室温にて終夜攪拌させた。反応液は、アセトン1500mLにて再沈殿し、析出物をろ過にて回収した。得られた析出物は、再度、水20mL及びトリエチルアミン(東京化成工業(株)製)7.59gにて溶解させ、60、1時間攪拌した。反応液を冷却後、イソプロピルアルコール1000mL及びアセトン500mLの混合溶媒にて再沈殿し、析出物をろ過にて回収した。得られた析出物は、0mmHg、50にて1時間真空乾燥し、アンモニア水で処理したS-ポリ(3-MEET)-A 1.30gを得た。

40

【0295】

[2] ドーパントの調製

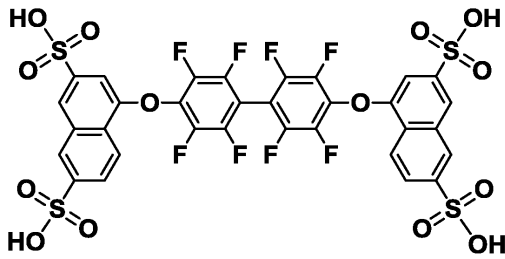
[実施例2-1] ドーパントAの合成

国際公開第2006/025342号に記載された方法に従って、下記式で表されるスル

50

ホン酸化合物（ドーパント A）を合成した。

【化 5 3】



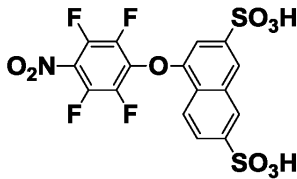
10

【0296】

[実施例 2 - 2] ドーパント B の合成

国際公開第 2015 - 111654 号に記載された方法に従って、下記式で表されるスルホン酸化合物（ドーパント B）を合成した。

【化 5 4】



20

【0297】

[3] 電荷輸送性ワニスの調製

[実施例 3 - 1]

初めに、実施例 1 にて得た電荷輸送性物質である S - ポリ (3 - MEET) - A 0 . 0 3 0 g を、エチレングリコール (関東化学 (株) 製) 0 . 4 6 g、ジエチレングリコール (関東化学 (株) 製) 1 . 4 5 g、トリエチレングリコールジメチルエーテル (東京化成工業 (株) 製) 4 . 8 3 g、2 - (ベンジルオキシ) エタノール (関東化学 (株) 製) 1 . 9 3 g 及び 2 - エチルヘキシルアミン (東京化成工業 (株) 製) 0 . 0 4 9 g に溶解させた。溶液の調製はホットスターラーを用い、350 rpm、80℃、1 時間攪拌させた。次いで、ドーパントとして実施例 2 - 1 にて得たドーパント A を 0 . 0 1 5 g 加え、ホットスターラーを用い、350 rpm、80℃、1 時間攪拌させた。最後に、EG - ST を 1 . 2 4 g 加え、ホットスターラーを用い、350 rpm、30℃、10 分間攪拌させ、得られた溶液を、孔径 0 . 2 μm の PP シリンジフィルターでろ過して 3 wt % の電荷輸送性ワニス A を得た。

30

【0298】

[実施例 3 - 2]

ドーパントとして、ドーパント A のかわりに実施例 2 - 2 にて得たドーパント B を用いた以外は、実施例 3 - 1 と同様の方法で電荷輸送性ワニス B を得た。

40

【0299】

[実施例 3 - 3]

ドーパントとして、ドーパント A のかわりにリタングステン酸 (関東化学 (株) 製) を用いた以外は、実施例 3 - 1 と同様の方法で電荷輸送性ワニス C を得た。

【0300】

[実施例 3 - 4]

製造例 1 で得た S - ポリ (3 - MEET) アミン付加物 0 . 0 3 2 g をエチレングリコール (関東化学 (株) 製) 0 . 7 3 g、ジエチレングリコール (関東化学 (株) 製) 1 . 9 3 g、BA (東京化成 (株) 製) 0 . 0 4 7 g、トリエチレングリコールジメチルエーテル (東京化成工業 (株) 製) 4 . 8 3 g、および、2 - (ベンジルオキシ) エタノール (

50

関東化学（株）製）0.97gに溶解させた。溶液の調製はホットスターラーを用い、350rpm、80℃、2時間攪拌させた。室温に戻した後、最後に、ドーパントとして、あらかじめ調製した、実施例2-1にて得たドーパントAの10%EG溶液0.32g、およびEG-ST1.16gを加え、ホットスターラーを用い、350rpm、30℃、30分間攪拌させた。得られた溶液を孔径0.2μmのPPシリンジフィルターでろ過して3wt%の電荷輸送性ワニスDを得た。

【0301】

[比較例3-1]

実施例1にて得た電荷輸送性物質であるS-ポリ(3-MEET)-A 0.135gを、エチレングリコール（関東化学（株）製）1.50g、ジエチレングリコール（関東化学（株）製）1.50g、トリエチレングリコールジメチルエーテル（東京化成工業（株）製）5.00g、2-(ベンジルオキシ)エタノール（関東化学（株）製）2.00g及び2-エチルヘキシルアミン（東京化成工業（株）製）0.216gに溶解させた。溶液の調製はホットスターラーを用い、350rpm、80℃、1時間攪拌させた。次いで、ドーパントとして実施例2-1にて得たドーパントAを0.069g加え、ホットスターラーを用い、350rpm、80℃、1時間攪拌させ、得られた溶液を、孔径0.2μmのPPシリンジフィルターでろ過して3wt%の電荷輸送性ワニスDを得た。

【0302】

[4] 薄膜の作製と評価

石英基板に実施例3-1および比較例3-1で得られた各電荷輸送性ワニスAおよびDをスピコートにより成膜し、大気中、ホットプレートにて120℃で1分間乾燥し、230℃で15分間の加熱焼成を行い、薄膜AおよびDを作製した。作製した薄膜の膜厚：100nmにおける可視域（波長：400nm～800nm）の平均透過率は、薄膜Aが99.0%、薄膜Dが54.7%であった。この結果、薄膜Aは金属酸化物ナノ粒子を含有することにより、含有していない薄膜Dに比べ、非常に高透明であることが分かる。

【0303】

[5] 有機EL素子の作製および特性評価

[実施例5-1]

実施例3-1で得られたワニスAを、スピコーターを用いてITO基板に塗布した後、大気下、120℃で1分間乾燥し、230℃で15分間の加熱焼成を行い、ITO基板上に50nmの薄膜を形成した。ITO基板としては、インジウム錫酸化物（ITO）が表面上に膜厚150nmでパターニングされた25mm×25mm×0.7tのガラス基板を用い、使用前にO₂プラズマ洗浄装置（150W、30秒間）によって表面上の不純物を除去した。

次いで、薄膜を形成したITO基板に対し、蒸着装置（真空度1.0×10⁻⁵Pa）を用いて-NPD（N,N'-ジ(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニルベンジジン）を0.2nm/秒にて30nm成膜した。次に、関東化学社製の電子ブロック材料HTEB-01を10nm成膜した。次いで、新日鉄住金化学社製の発光層ホスト材料NS60と発光層ドーパント材料Ir(PPy)₃を共蒸着した。共蒸着はIr(PPy)₃の濃度が6%になるように蒸着レートをコントロールし、40nm積層させた。次いで、Alq₃、フッ化リチウムおよびアルミニウムの薄膜を順次積層して有機EL素子を得た。この際、蒸着レートは、Alq₃およびアルミニウムについては0.2nm/秒、フッ化リチウムについては0.02nm/秒の条件でそれぞれ行い、膜厚は、それぞれ20nm、0.5nmおよび80nmとした。

なお、空気中の酸素、水等の影響による特性劣化を防止するため、有機EL素子は封止基板により封止した後、その特性を評価した。封止は、以下の手順で行った。酸素濃度2ppm以下、露点-76℃以下の窒素雰囲気中で、有機EL素子を封止基板の間に収め、封止基板を接着剤（（株）MORESCO製、モレスコモイスチャーカットWB90US(P)）により貼り合わせた。この際、捕水剤（ダイニック（株）製、HD-071010W-40）を有機EL素子と共に封止基板内に収めた。貼り合わせた封止基板に対し

10

20

30

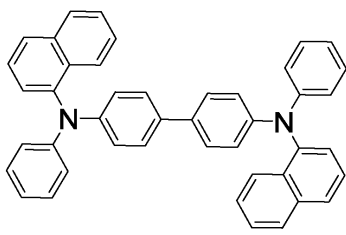
40

50

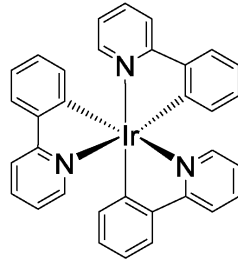
、UV光を照射（波長：365nm、照射量：6,000mJ/cm²）した後、80で1時間、アニーリング処理して接着剤を硬化させた。

【0304】

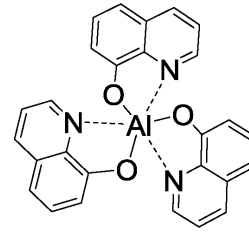
【化55】



NPB



Ir(ppy)₃



Alq₃

10

【0305】

[実施例5-2]

電荷輸送性ワニスAのかわりに電荷輸送性ワニスBを用いた以外は、実施例5-1と同様の方法で有機EL素子を作製した。

【0306】

[実施例5-3]

電荷輸送性ワニスAのかわりに電荷輸送性ワニスCを用いた以外は、実施例5-1と同様の方法で有機EL素子を作製した。

【0307】

[実施例5-4]

電荷輸送性ワニスAのかわりに電荷輸送性ワニスDを用い、大気下、60で5分間乾燥し、230で15分間の加熱焼成を行った以外は、実施例5-1と同様の方法で有機EL素子を作製した。

【0308】

実施例5-1~5-4の素子について、輝度1000cd/m²で駆動した場合における駆動電圧、電流密度、電流効率および外部量子効率を測定した。結果を表2に示す。

【表2】

実施例	駆動電圧 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	電流効率 (cd/A)	外部量子効率 (%)
1	4.8	1.7	60.3	17.3
2	4.9	1.7	58.6	16.8
3	5.1	1.7	59.3	17.0
4	4.8	1.7	57.7	16.6

20

30

【0309】

表2に示されるように、本発明の電荷輸送性薄膜を備えるEL素子は、優れた電流効率および外部量子効率を示した。これらの結果には、金属酸化物ナノ粒子を含有することにより本発明の電荷輸送性薄膜が示す高い透明度、即ち可視光についての低い吸光度が反映されていると考えられる。

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2011/024829(WO,A1)
特開2016-181355(JP,A)
特開2011-008945(JP,A)
特表2012-524834(JP,A)
特開2015-213147(JP,A)
国際公開第2016/117521(WO,A1)
国際公開第2016/100313(WO,A1)
特開2012-172024(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01L 51/50 - 51/56
H05B 33/00 - 33/28