

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 3 月 27 日(27.03.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/046306 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 1/22 (2006.01) *H01B 5/14* (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/076451
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 20 日(20.09.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-207886 2012 年 9 月 21 日(21.09.2012) JP
- (71) 出願人: 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 飯島 孝幸(IIJIMA, Takayuki); 〒3003294 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP). 榊原 顕(SAKAKIBARA, Ken); 〒3003294 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP). 東村 秀之(HIGASHIMURA, Hideyuki); 〒3003294 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 中山 亨, 外(NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番
- 3 3 号住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING CONDUCTIVE FILM

(54) 発明の名称: 導電性膜形成用の組成物

(57) Abstract: A composition for forming a conductive film, which contains a metal compound, a reducing agent, and an ionic compound and/or a polar compound.

(57) 要約: 金属化合物、還元剤、並びに、イオン性化合物および／または極性化合物を含む、導電性膜形成用の組成物。



WO 2014/046306 A1

明細書

発明の名称

導電性膜形成用の組成物

5 技術分野

本発明は、導電性膜形成用の組成物、該組成物を用いた導電性膜の製造方法、および、該製造方法によって製造された導電性膜に関する。

背景技術

- 10 金属化合物を含む組成物を用いて、塗布法により導電性膜を形成する方法は、エレクトロニクス用途（例えば、電子機器の配線形成用途や電極形成用途。）に用いる導電性膜を形成する方法として期待されている。例えば、銀化合物を含むインク組成物を用いて、エレクトロニクス用途に用いる導電性膜を形成する方法が知られている（例えば、特開 2008-524395 号公報 および特開 20
- 15 08-28390 号公報参照）。

発明の概要

しかしながら、上記のインク組成物から形成される導電性膜は、導電性が必ずしも十分ではなかった。

- 20 本発明は、導電性に優れる導電性膜の形成に有用な、導電性膜形成用の組成物を提供することを目的とする。本発明はまた、該組成物を用いた導電性膜の製造方法、および、該製造方法によって製造された導電性膜を提供することを目的とする。

- 25 本発明は、以下の導電性膜形成用の組成物、該組成物を用いた導電性膜の製造方法、および、該製造方法によって製造された導電性膜を提供する。

[1] 金属化合物、還元剤、並びに、イオン性化合物および／または極性化合物を含む、導電性膜形成用の組成物。

[2] 前記金属化合物を構成する金属が、金、銀または銅である、[1] に記

載の導電性膜形成用の組成物。

[3] 前記金属化合物が、金属カルボン酸塩である、[1] または [2] に記載の導電性膜形成用の組成物。

5 [4] 前記還元剤が、アルコールである、[1] ～ [3] のいずれか1項に記載の導電性膜形成用の組成物。

[5] 前記イオン性化合物および/または極性化合物の分子量が、1000以上である、[1] ～ [4] のいずれか1項に記載の導電性膜形成用の組成物。

10 [6] 前記金属化合物100重量部に対して、前記イオン性化合物および/または極性化合物が0.1～30重量部である、[1] ～ [5] のいずれか1項に記載の導電性膜形成用の組成物。

[7] 前記イオン性化合物および/または極性化合物がイオン性化合物である、[1] ～ [6] のいずれか1項に記載の導電性膜形成用の組成物。

15 [8] 窒素原子、硫黄原子およびリン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子を有する化合物をさらに含む、[1] ～ [7] のいずれか1項に記載の導電性膜形成用の組成物。

[9] 前記窒素原子を有する化合物が、アミン化合物である、[8] に記載の導電性膜形成用の組成物。

[10] 前記硫黄原子を有する化合物が、スルフィド化合物である、[8] に記載の導電性膜形成用の組成物。

20 [11] インク組成物である、[1] ～ [10] のいずれか1項に記載の導電性膜形成用の組成物。

[12] [11] に記載のインク組成物を塗布する工程と、得られた塗布膜を加熱することで前記金属化合物を還元する工程を含む、導電性膜の製造方法。

25 [13] 前記塗布膜の加熱温度が、200℃以下である、[12] に記載の導電性膜の製造方法。

[14] [12] または [13] に記載の導電性膜の製造方法によって形成され、イオン性化合物および/または極性化合物を含む導電性膜。

[15] [14] に記載の導電性膜を備える電子素子。

[16] 前記導電性膜が、陰極および／または陽極である、[15]に記載の電子素子。

発明を実施するための形態

- 5 本発明の導電性膜形成用の組成物は、金属化合物、還元剤、並びに、イオン性化合物および／または極性化合物を含む。

本明細書において、導電性膜とは、低い表面抵抗（すなわち、高い導電性）を有する膜をいう。

- 導電性膜の表面抵抗は、4プローブ法により測定されたときに、通常1000
10 $\Omega/\square$ より小さく、好ましくは500 $\Omega/\square$ より小さく、より好ましくは300 $\Omega/\square$ より小さく、更に好ましくは100 $\Omega/\square$ より小さく、特に好ましくは30 $\Omega/\square$ より小さい。導電性膜は、電極、配線、電磁波遮断材、帯電防止材等に用いることができる。

- 導電性膜は、用途に応じて好適な厚さに調整すればよい。導電性膜の厚さは、
15 導電性の観点から、1 nm以上が好ましく、30 nm以上がより好ましく、100 nm以上が更に好ましい。導電性膜を形成する際の加熱時間を短くする観点から、導電性膜の厚さは1 mm以下が好ましく、1 μ m以下がより好ましく、500 nm以下が更に好ましい。

- 本発明の導電性膜形成用の組成物において、金属化合物とは、構成元素として
20 金属元素を含む化合物をいう。

金属化合物は、通常、下記式（hh-1）で表される。



（式中、

M^{m+} は、正の電荷を有する金属イオンを表す。 X'^{n-} は、アニオンを表す。

- 25 aおよびbは、それぞれ独立に、1以上の整数を表す。 M^{m+} が複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよく、 X'^{n-} が複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。）

前記式（hh-1）中、aは、通常、1～3の整数であり、好ましくは、1ま

たは2である。bは、通常、1～3の整数であり、好ましくは、1または2である。但し、aおよびbは、前記式(h h - 1)で表される化合物の全体としての電荷の偏りが無い組み合わせ、即ち全体の電荷が釣り合って0となる組み合わせである。

- 5 前記式(h h - 1)中、mは1以上の整数を表す。 M^{m+} で表される正の電荷を有する金属イオンとしては、例えば、銀イオン(Ag^+)、金イオン(Au^+ , Au^{3+})、白金イオン(Pt^{4+})、パラジウムイオン(Pd^{4+} , Pd^{2+})、ロジウムイオン(Rh^{3+})、イリジウムイオン(Ir^{4+} , Ir^{3+})、ルテニウムイオン(Ru^{4+} , Ru^{2+})、オスミウムイオン(Os^{4+})、鉄イオン(Fe^{3+} , Fe^{2+})、コバルトイオン(Co^{3+} , Co^{2+})、銅イオン(Cu^+ , Cu^{2+})、鉛イオン(Pb^{2+} , Pb^{4+})、錫イオン(Sn^{4+})等のが挙げられ、銀イオン、金イオン、白金イオンまたは銅イオンが好ましく、銀イオン、金イオンまたは銅イオンがより好ましく、銀イオンが更に好ましい。
- 10

- 前記式(h h - 1)中、nは1以上の整数を表す。 X^{n-} で表されるアニオンとしては、例えば、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 HSO_4^- 、 SCN^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 R^3O^- （ここで、 R^3 は置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す。）
- 15
- ）、 R^4COO^- （ここで、 R^4 は置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す。））、 $R^5SO_3^-$ （ここで、 R^5 は置換基を有していてもよい1価のヒドロカルビル基を表す。））、 $R^6OCO_2^-$ （ここで、 R^6 は置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す。））、 CO_3^{2-} 、 S^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 O^{2-} 等が挙げられ、好ましくは、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 R^3O^- 、 R^4COO^- 、 $R^5SO_3^-$ 、 $R^6CO_3^-$ 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} または SO_4^{2-} であり、より好ましくは、 Cl^- 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 R^4COO^- 、 $R^5SO_3^-$ 、 $R^6CO_3^-$ 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} または SO_4^{2-} であり、特に好ましくは
- 20
- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 R^4COO^- 、 CO_3^{2-} または SO_4^{2-} である。
- 25

R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 （以下、「 $R^3 \sim R^6$ 」という場合がある。）で表されるヒドロカルビル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基

、ペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、ドデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基、ドコシル基等の炭素原子数が1～50のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロノニル基、シクロドデシル基、ノルボニル基、アダマンチル基等の炭素原子数が3～50の環状飽和ヒドロカルビル基；エテニル基、プロペニル基、3-ブテニル基、2-ブテニル基、2-ペンテニル基、2-ヘキセニル基、2-ノネニル基、2-ドデセニル基等の炭素原子数が2～50のアルケニル基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-プロピルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、4-ブチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ヘキシルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-アダマンチルフェニル基、4-フェニルフェニル基等の炭素原子数が6～50のアリール基；フェニルメチル基、1-フェニレンエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニル-1-プロピル基、1-フェニル-2-プロピル基、2-フェニル-2-プロピル基、3-フェニル-1-プロピル基、4-フェニル-1-ブチル基、5-フェニル-1-ペンチル基、6-フェニル-1-ヘキシル基等の炭素原子数が7～50のアリールアルキル基が挙げられる。ヒドロカルビル基としては、炭素原子数が1～50のアルキル基または炭素原子数が6～50のアリール基が好ましく、炭素原子数が1～12のアルキル基または炭素原子数が6～18のアリール基がより好ましく、炭素原子数が6～12のアルキル基または炭素原子数が6～12のアリール基が更に好ましい。

$R^3 \sim R^6$ で表されるヒドロカルビル基は置換基を有していてもよく、該置換基としては、例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、メルカプト基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基等が挙げられ、アミノ基、1価の複素環基、メルカプト基、ヒドロキシル基またはカルボキシル基が好ましく、アミノ基、シリル基、メルカプト基、ヒドロキシル基またはカルボキシル基がより好ましい。置換基が複数個存在す

る場合、これらは同一でも異なってもよい。

本発明の導電性膜形成用の組成物において、金属化合物は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

前記式 (h h - 1) で表される金属化合物としては、銀化合物が好ましい。銀化合物としては、例えば、塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀、硫化銀、酸化銀、硝酸銀、次亜塩素酸銀、亜塩素酸銀、塩素酸銀、過塩素酸銀、酢酸銀、硫酸銀、炭酸銀、リン酸銀、テトラフルオロホウ酸銀、ヘキサフルオロリン酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀等が挙げられる。銀化合物の還元性溶媒に対する溶解性が良好であるので、銀化合物としては、硝酸銀、過塩素酸銀、酢酸銀、硫酸銀、炭酸銀、リン酸銀、テトラフルオロホウ酸銀、ヘキサフルオロリン酸銀またはトリフルオロメタンスルホン酸銀が好ましく、硝酸銀、過塩素酸銀、酢酸銀、炭酸銀、テトラフルオロホウ酸銀、ヘキサフルオロリン酸銀またはトリフルオロメタンスルホン酸銀がより好ましく、硝酸銀、酢酸銀または炭酸銀が更に好ましく、酢酸銀が特に好ましい。

本発明の導電性膜形成用の組成物に含まれる還元剤としては、例えば、ヒドラジン；水素化ホウ素ナトリウム；クエン酸、シュウ酸等のカルボン酸；ホルムアルデヒド；水素ガス；1, 2-エタングリコール（エチレングリコール）、1, 2-プロパングリコール、1, 3-プロパングリコール、1-ブタノール、1, 2-ブタングリコール、1, 3-ブタングリコール、1, 4-ブタングリコール、2, 3-ブタングリコール、ペンタングリコール、ヘキサングリコール、ヘプタングリコール、オクタングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ヘキシレングリコール、2-ブテン-1, 4-ジオール、グリセロール、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタン、2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパングリコール、1, 2, 3-ヘキサントリオール、ベンジルアルコール、ブチルカルビトール、 α -テルピネオール等のアルコール系還元性溶媒；が挙げられ、好ましくは、アルコール系還元性溶媒であり、より好ましくは、1, 2-エタングリコール（「エチレングリコール」とも呼ばれる。）、1, 2-プロパングリコール、1, 3-プロパングリ

ールまたは1-ブタノールである。

本発明の導電性膜形成用の組成物において、還元剤は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

本発明の導電性膜形成用の組成物において、還元剤の含有量は、金属化合物の
 5 少なくとも一部を還元させるのに必要な量以上であればよい。還元剤がアルコール系還元性溶媒以外の場合、還元剤の含有量は、金属化合物1モルに対して、通常、0.1モル以上であり、好ましくは1モル以上である。還元剤がアルコール系還元性溶媒の場合、その含有量の上限は、金属化合物1モルに対して、通常、100Lであり、好ましくは60Lであり、より好ましくは40Lであり、特に
 10 好ましくは30Lであり、その含有量の下限は、金属化合物1モルに対して、通常、10mLである。

本発明の導電性膜形成用の組成物において、イオン性化合物は、イオン性基を有する有機化合物であり、極性化合物は、極性基を有する有機化合物である。

イオン性化合物および極性化合物の沸点は、200度（200℃）以上である
 15 ことが好ましい。沸点が200度（200℃）以上であると、導電性膜を形成する際に蒸発しにくいためである。

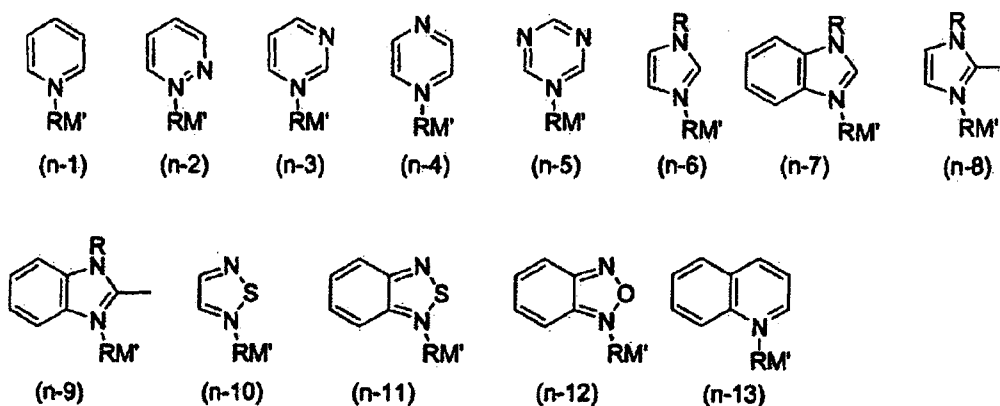
イオン性化合物および極性化合物の融点は、室温以下（好ましくは25℃以下）であることが好ましい。融点が室温以下であると、導電性膜の導電性がより優れる傾向にあるためである。

20 イオン性化合物が有するイオン性基としては、例えば、式： $-SM'^{\prime}$ で表される基、式： $-C(=O)SM'^{\prime}$ で表される基、式： $-CS_2M'^{\prime}$ で表される基、式： $-OM'^{\prime}$ で表される基、式： $-CO_2M'^{\prime}$ で表される基、式： $-NM'^{\prime}_2$ で表される基、式： $-NRM'^{\prime}$ で表される基、式： $-PO_3M'^{\prime}$ で表される基、式： $-OP(=O)(OM'^{\prime})_2$ で表される
 25 基、式： $-P(=O)(OM'^{\prime})_2$ で表される基、式： $-C(=O)NM'^{\prime}_2$ で表される基、式： $-C(=O)NRM'^{\prime}$ で表される基、式： $-C(=S)NRM'^{\prime}$ で表される基、式： $-C(=S)NM'^{\prime}_2$ で表される基、式： $-B(OM'^{\prime})_2$ で表される基、式： $-BR_3M'^{\prime}$ で表される基、

式： $-B(OR)_3M'$ で表される基、式： $-SO_3M'$ で表される基、
 式： $-SO_2M'$ で表される基、式： $-NRC(=O)OM'$ で表される基、
 式： $-NRC(=O)SM'$ で表される基、式： $-NRC(=S)OM'$ で表される基、
 式： $-NRC(=S)SM'$ で表される基、

- 5 式： $-OC(=O)NM'$ で表される基、式： $-OC(=O)NRM'$ で表される基、
 式： $-OC(=S)NM'$ で表される基、式： $-SC(=O)NM'$ で表される基、
 式： $-SC(=O)NRM'$ で表される基、式： $-SC(=S)NM'$ で表される基、
 式： $-SC(=S)NRM'$ で表される基、
 10 表される基、式： $-NRC(=O)NM'$ で表される基、
 式： $-NRC(=O)NRM'$ で表される基、
 式： $-NRC(=S)NM'$ で表される基、
 式： $-NRC(=S)NRM'$ で表される基、式： $-NR_3M'$ で表される基、
 式： $-PR_3M'$ で表される基、式： $-OR_2M'$ で表される基、
 15 式： $-SR_2M'$ で表される基、式： $-IRM'$ で表される基、および、

下記式 (n-1) ~ 式 (n-13) で表される芳香族化合物中の芳香環を構成する炭素原子に直接結合する 1 個の水素原子を取り除いた残りの原子団からなる基が挙げられる。



- 20 式中、Rは、水素原子、または、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表し、 M' は、金属カチオン、または、置換基を有していてもよいアンモニ

ウムカチオンを表し、 M' は、アニオンを表す。

イオン性基全体の電荷が釣り合っ0となるように、これらの基には M' 以外の別の金属カチオンが伴っていてもよく、また M' 以外の別のアニオンが伴っていてもよい。

- 5 R で表される置換基を有していてもよいヒドロカルビル基としては、 $R^3 \sim R^6$ で表される置換基を有していてもよいヒドロカルビル基と同様の基が例示される。

M' で表される金属カチオンとしては、1価、2価または3価のイオンが好ましい。 M' で表される金属カチオンの例としては、 Li イオン (Li^+)、 Na イオン (Na^+)、 K イオン (K^+)、 Cs イオン (Cs^+)、 Be イオン (Be^{2+})、 Mg イオン (Mg^{2+})、 Ca イオン (Ca^{2+})、 Ba イオン (Ba^{2+})、 Ag イオン (Ag^+)、 Al イオン (Al^{3+})、 Bi イオン (Bi^{3+})、 Cu イオン (Cu^+, Cu^{2+})、 Fe イオン (Fe^{3+}, Fe^{2+})、 Ga イオン (Ga^{3+}, Ga^{2+})、 Mn イオン (Mn^{4+}, Mn^{2+})、 Pb イオン (Pb^{2+}, Pb^{4+})、 Sn イオン (Sn^{4+})、 Ti イオン (Ti^{4+})、 V イオン (V^{5+})、 W イオン (W^{6+}, W^{2+})、 Y イオン (Y^{3+})、 Yb イオン (Yb^{3+}, Yb^{2+})、 Zn イオン (Zn^{2+})、 Zr イオン (Zr^{4+}) 等が挙げられる。 M'' で表される金属カチオンとしては、 Li イオン (Li^+)、 Na イオン (Na^+)、 K イオン (K^+)、 Cs イオン (Cs^+)、 Mg イオン (Mg^{2+})、 Ca イオン (Ca^{2+})、 Ag イオン (Ag^+) または Al イオン (Al^{3+}) が好ましく、 Li イオン (Li^+)、 Na イオン (Na^+)、 K イオン (K^+)、 Cs イオン (Cs^+)、 Mg イオン (Mg^{2+}) または Ca イオン (Ca^{2+}) がより好ましく、 Li イオン (Li^+)、 Na イオン (Na^+)、 K イオン (K^+) または Cs イオン (Cs^+) が更に好ましい。

M' で表される置換もしくは非置換のアンモニウムカチオンが有していてもよい置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等の炭素原子数が1～10のアルキル基が挙げられる。

M' で表されるアニオンとしては、例えば、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-}

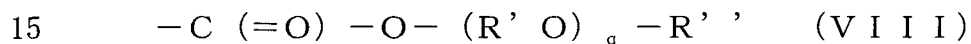
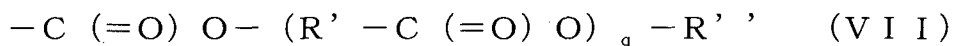
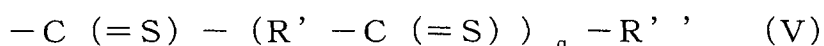
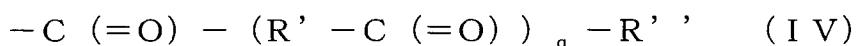
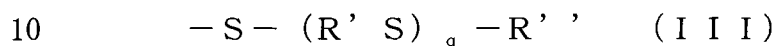
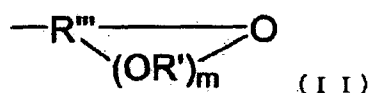
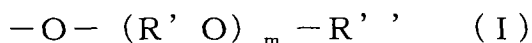
、 HSO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3SO_3^- 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、テトラキス（イミダゾリル）ボレートアニオン、8-キノリノラトアニオン、2-メチルー8-キノリノラトアニオン、2-フェニルー8-キノリノラトアニオン等が挙げられる。 M' で表されるアニオンとしては、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3SO_3^- 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ またはテトラキス（イミダゾリル）ボレートアニオンが好ましく、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3SO_3^- 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ またはテトラキス（イミダゾリル）ボレートアニオンがより好ましく、 CH_3SO_3^- 、 CF_3SO_3^- 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ またはテトラキス（イミダゾリル）ボレートアニオンが更に好ましい。

イオン性基として、好ましくは、式： $-\text{SM}'$ で表される基、
 式： $-\text{OM}'$ で表される基、式： $-\text{CO}_2\text{M}'$ で表される基、
 式： $-\text{NM}'_2$ で表される基、式： $-\text{NRM}'$ で表される基、
 式： $-\text{PO}_3\text{M}'$ で表される基、式： $-\text{OP}(=\text{O})(\text{OM}')_2$ で表される
 15 基、式： $-\text{P}(=\text{O})(\text{OM}')_2$ で表される基、式： $-\text{C}(=\text{O})\text{NM}'_2$
 で表される基、式： $-\text{C}(=\text{O})\text{NRM}'$ で表される基、
 式： $-\text{SO}_3\text{M}'$ で表される基、式： $-\text{SO}_2\text{M}'$ で表される基、
 式： $-\text{NR}_3\text{M}'$ で表される基、前記式（n-1）、式（n-5）～
 式（n-8）または式（n-13）で表される基が挙げられ、より好ましくは、
 20 式： $-\text{CO}_2\text{M}'$ で表される基、式： $-\text{PO}_3\text{M}'$ で表される基、
 式： $-\text{OP}(=\text{O})(\text{OM}')_2$ で表される基、
 式： $-\text{P}(=\text{O})(\text{OM}')_2$ で表される基、式： $-\text{SO}_3\text{M}'$ で表される基、
 式： $-\text{SO}_2\text{M}'$ で表される基、式： $-\text{NR}_3\text{M}'$ で表される基、
 前記式（n-1）、式（n-5）または式（n-13）で表される基であり、更
 25 に好ましくは、式： $-\text{CO}_2\text{M}'$ で表される基、式： $-\text{SO}_3\text{M}'$ で表される
 基、式： $-\text{SO}_2\text{M}'$ で表される基、式： $-\text{NR}_3\text{M}'$ で表される基、
 前記式（n-1）または式（n-5）で表される基であり、特に好ましくは、
 式： $-\text{CO}_2\text{M}'$ で表される基または式： $-\text{SO}_3\text{M}'$ で表される基で表され

る基であり、とりわけ好ましくは、式： $-CO_2M''$ で表される基である。

極性化合物が有する極性基としては、例えば、カルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、アミノ基、ヒドロカルビルアミノ基、ジヒドロカルビルアミノ基、シアノ基、ピロリドニル基、1 価の複素環基および下記式 (I

5) ~ 式 (IX) で表される基等が挙げられる。



式 (I) ~ 式 (IX) 中、

R' は、置換基を有していてもよいヒドロカルビレン基を表す。

R'' は、水素原子、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基、カルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、アミノ基、 $-NR^c_2$ で表される基、シアノ基または $-C(=O)NR^c_2$ で表される基を表す。 R^c は、置換もしくは非置換の炭素原子数が 1 ~ 30 のアルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素原子数が 6 ~ 50 のアリール基を表す。

R''' は、置換基を有していてもよい 3 価の炭化水素基を表す。

25 m は、1 以上の整数を表す。 q は、0 以上の整数を表す。 R' が複数個存在する場合、それらは同一でも異なってもよく、 R'' が複数個存在する場合、

それらは同一でも異なっているとしてもよく、R' ' ' が複数個存在する場合、それらは同一でも異なっているとしてもよい。

ヒドロカルビルアミノ基およびジヒドロカルビルアミノ基とは、アミノ基 (H_2N-) を構成する水素原子のうちの1個または2個がヒドロカルビル基で置換されたアミノ基 ($QNH-$ または Q_2N- で表される基。Qは置換されているもよいヒドロカルビル基を表す。) である。

ヒドロカルビルアミノ基の炭素原子数は通常1~20である。

ヒドロカルビルアミノ基としては、例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、イソブチルアミノ基、sec-ブチルアミノ基、tert-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基、ドデシルアミノ基、トリフルオロメチルアミノ基、フェニルアミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基、2-メチルフェニルアミノ基、3-メチルフェニルアミノ基、4-メチルフェニルアミノ基、4-エチルフェニルアミノ基、4-プロピルフェニルアミノ基、4-イソプロピルフェニルアミノ基、4-ブチルフェニルアミノ基、4-tert-ブチルフェニルアミノ基、4-ヘキシルフェニルアミノ基、4-シクロヘキシルフェニルアミノ基、4-アダマンチルフェニルアミノ基、4-フェニルフェニルアミノ基等が挙げられる。

1 価の複素環基は、置換基を有しているもよい複素環式化合物から、環を構成する炭素原子に直接結合する水素原子を1個取り除いた残りの原子団である。

1 価の複素環基の環を構成する炭素原子数は通常2~25である。

複素環式化合物の複素環としては、例えば、ピリジン環、1, 2-ジアジン環、1, 3-ジアジン環、1, 4-ジアジン環、1, 3, 5-トリアジン環、フラン環、ピロール環、チオフェン環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、アザジアゾール環等の単環式複素環；単環式芳香環から選ばれる2個以上の環が縮合した縮合多環式複素環；2個の複素環、または、1個の複素環と1個の芳香環とを、メチレン

基、エチレン基、カルボニル基等の2価の基で橋かけした構造を有する有橋多環式芳香環等が挙げられる。複素環式化合物の複素環としては、ピリジン環、1, 2-ジアジン環、1, 3-ジアジン環、1, 4-ジアジン環または1, 3, 5-トリアジン環が好ましく、ピリジン環または1, 3, 5-トリアジン環がより好ましい。

前記式(I)～式(IX)中、R'で表されるヒドロカルビレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、1, 2-プロピレン基、1, 3-プロピレン基、1, 2-ブチレン基、1, 3-ブチレン基、1, 4-ブチレン基、1, 5-ペンチレン基、1, 6-ヘキシレン基、1, 9-ノニレン基、1, 12-ドデシレン基等の炭素原子数が1～50の飽和ヒドロカルビレン基；エテニレン基、プロペニレン基、3-ブテニレン基、2-ペンテニレン基、2-ヘキセニレン基、2-ノネニレン基、2-ドデセニレン基等の炭素原子数が2～50の不飽和ヒドロカルビレン基（アルケニレン基）；シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロノニレン基、シクロドデシレン基、ノルボニレン基、アダマンチレン基等の炭素原子数が3～50の環状飽和ヒドロカルビレン基；1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン、1, 4-ナフチレン基、1, 5-ナフチレン基、2, 6-ナフチレン基、ビフェニル-4, 4'-ジイル基等の炭素原子数が6～50のアリーレン基等が挙げられる。

R'で表されるヒドロカルビレン基は置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、メルカプト基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。置換基としては、アミノ基、1価の複素環基、メルカプト基、ヒドロキシル基またはカルボキシル基が好ましく、アミノ基、ピリジル基、メルカプト基、ヒドロキシル基またはカルボキシル基がより好ましい。置換基が複数個存在する場合には、複数個存在する置換基は同一でも異なってもよい。

前記式(I)～式(IX)中、R''で表されるヒドロカルビル基としては、

例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基等の炭素原子数が1～20のアルキル基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基等の炭素原子数が6～30のアリール基等が挙げられる。

R' ' で表されるヒドロカルビル基は、極性化合物の溶媒への溶解性が優れるので、メチル基、エチル基、フェニル基、1-ナフチル基または2-ナフチル基が好ましい。R' ' で表されるヒドロカルビル基は置換基を有していてもよく、
10 該置換基としては、R' が有していてもよい置換基と同じ置換基が挙げられる。置換基が複数個存在する場合には、複数個存在する置換基は同一でも異なってもよい。

前記式 (I) ～式 (IX) 中、R' ' ' で表される置換基を有していてもよい3価の炭化水素基は、炭素原子数が、通常1～50であり、好ましくは1～30
15 である。この置換基を有していてもよい3価の炭化水素基としては、例えば、メタントリイル基、エタントリイル基、1, 2, 3-プロパントリイル基、1, 2, 4-ブタントリイル基、1, 2, 5-ペンタントリイル基、1, 3, 5-ペンタントリイル基、1, 2, 6-ヘキサントリイル基、1, 3, 6-ヘキサントリイル基等の炭素原子数1～20の非置換アルカントリイル基、および、これらの
20 基の中の少なくとも1個の水素原子が置換された置換アルカントリイル基；1, 2, 3-ベンゼントリイル基、1, 2, 4-ベンゼントリイル基、1, 3, 5-ベンゼントリイル基等の炭素原子数6～30の非置換の3価の芳香族基、および、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子が置換された3価の芳香族基が挙げられ、極性化合物の溶媒への溶解性が優れるので、メタントリイル基、エタン
25 トリイル基、1, 2, 4-ベンゼントリイル基または1, 3, 5-ベンゼントリイル基が好ましい。

前記式 (I) ～式 (IX) 中、R^o は、極性化合物の溶媒への溶解性が優れるので、メチル基、エチル基、フェニル基、1-ナフチル基または2-ナフチル基

が好ましい。

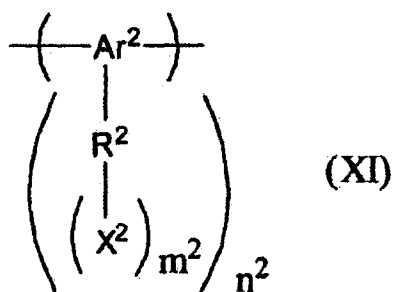
前記式 (I) および式 (I I) 中、mは1～20が好ましく、3～20がより好ましく、3～15が更に好ましく、6～10が特に好ましい。

前記式 (I I I) ～式 (I X) 中、qは、前記式 (I I I) においては、0～30が好ましく、3～20がより好ましく、3～10が更に好ましく、6～10が特に好ましい。

qは、前記式 (I V) ～式 (V I I) においては、0～30が好ましく、0～20がより好ましく、0～10が更に好ましく、0～5が特に好ましい。qは、前記式 (V I I I) においては、0～30が好ましく、0～20がより好ましく、3～20が更に好ましく、3～10が特に好ましい。qは、前記式 (I X) においては、0～30が好ましく、0～20がより好ましく、0～15が更に好ましく、0～10が特に好ましい。

極性基としては、好ましくは、カルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、ヒドロカルビルアミノ基、シアノ基、ピロリドニル基、1価の複素環基、前記式 (I) で表される基または前記式 (I I) で表される基であり、より好ましくは、カルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、ヒドロカルビルアミノ基、シアノ基、ピロリドニル基、ピリジル基、1, 3, 5-トリアジル基または前記式 (I) で表される基であり、更に好ましくは、カルボキシ基、スルホ基、メルカプト基、アミノ基、ピロリドニル基、ピリジル基または前記式 (I) で表される基であり、特に好ましくは、カルボキシ基、メルカプト基、アミノ基、ピロリドニル基、ピリジル基または前記式 (I) で表される基であり、とりわけ好ましくは、カルボキシ基、メルカプト基、ピリジル基または前記式 (I) で表される基であり、殊更に好ましくは、前記式 (I) で表される基である。

イオン性化合物および／または極性化合物は、下記式 (X I) で表される構成単位を有することが好ましい。



式 (X I) 中、

5 Ar^2 は、 $(n^2 + 2)$ 価の芳香族基を表し、

R^2 は、直接結合または $(m^2 + 1)$ 価の基を表し、

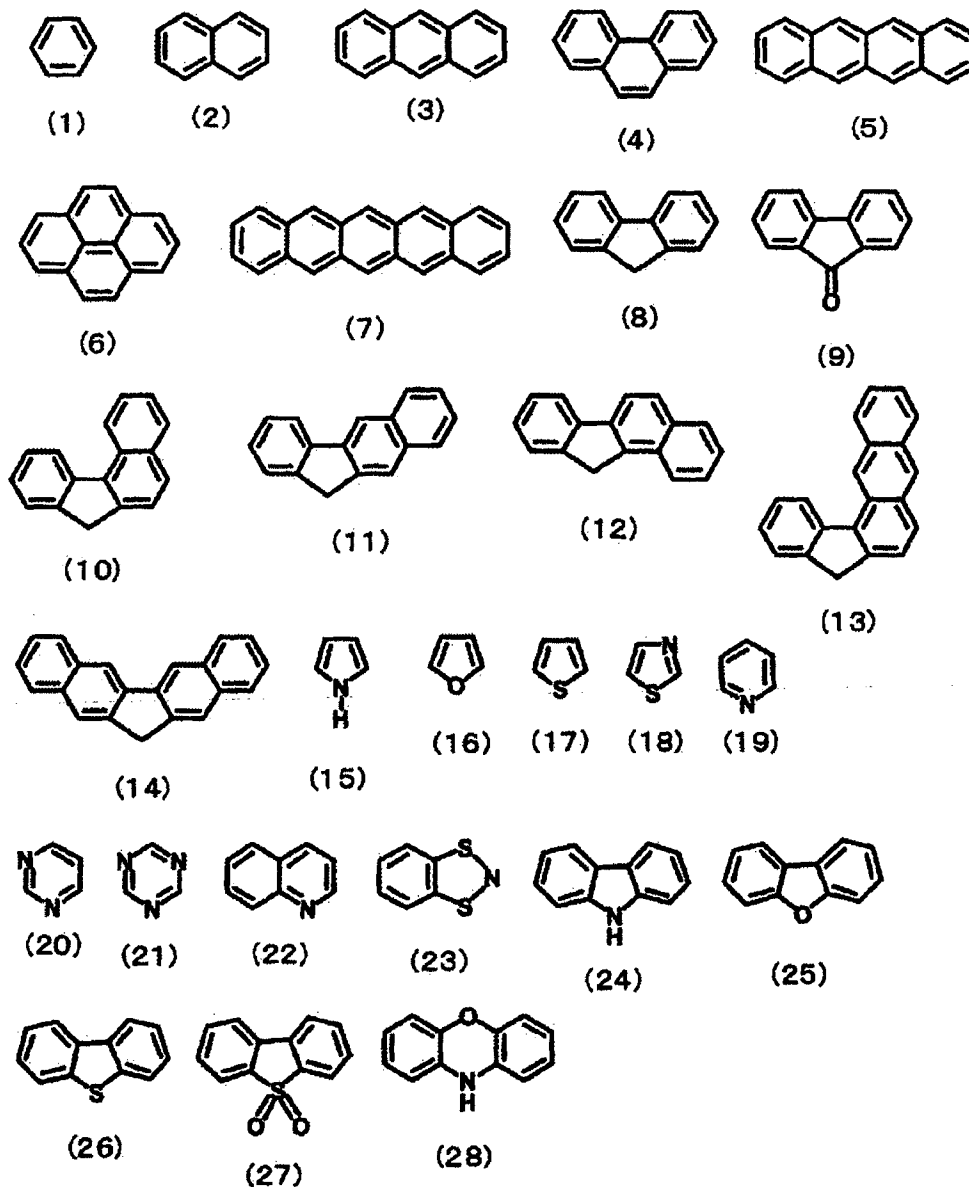
X^2 は、イオン性基または極性基を含む基を表す。

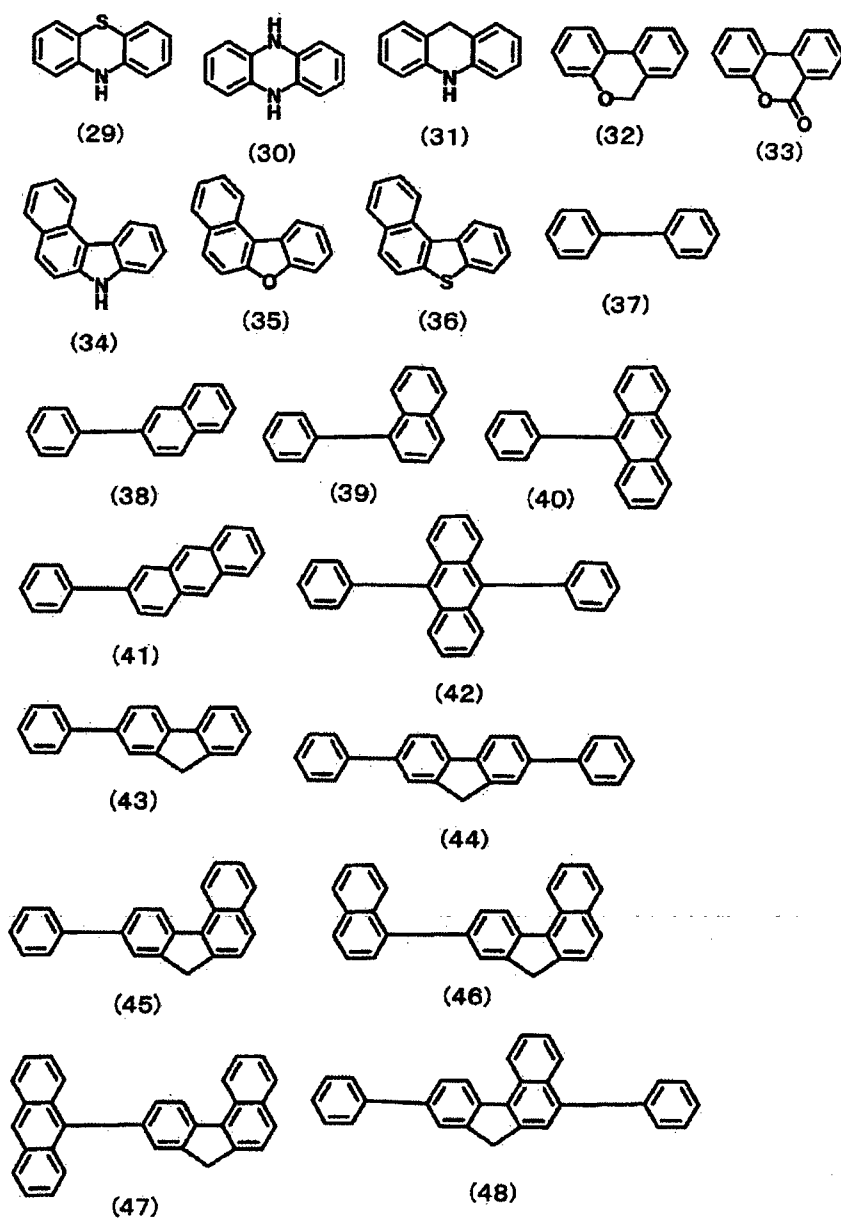
m^2 および n^2 は、それぞれ独立に、1 以上の整数を表し、 R^2 が直接結合である場合、 m^2 は 1 である。 R^2 が複数個存在する場合、それらは同一であっても異な
10 ってもよく、 X^2 が複数個存在する場合、それらは同一であっても異な
っていてもよく、 m^2 が複数個存在する場合、それらは同一であっても異な
っていてもよい。

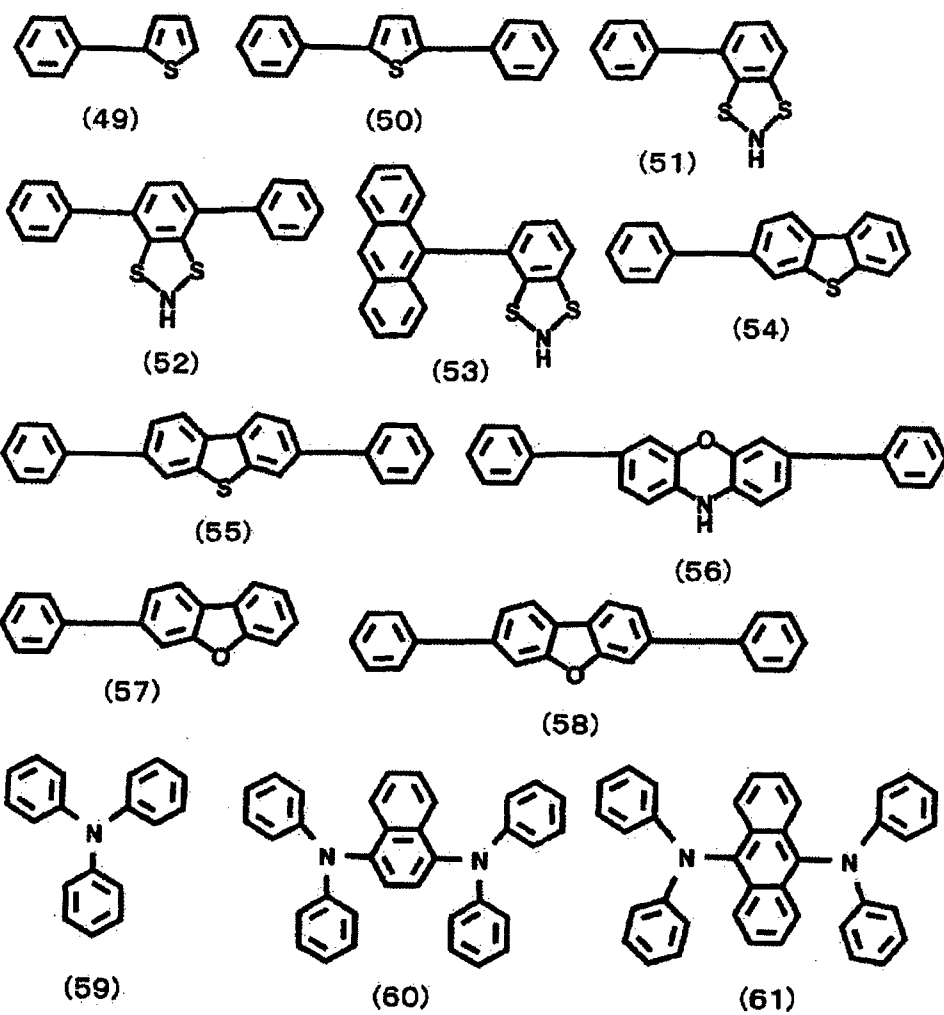
式 (X I) 中、 Ar^2 で表される $(n^2 + 2)$ 価の芳香族基は、芳香族化合物か
ら芳香環を構成する炭素原子に直接結合する $(n^2 + 2)$ 個の水素原子を取り除
15 いた残りの原子団 (残基) である。 $(n^2 + 2)$ 価の芳香族基は置換基を有して
いてもよい。

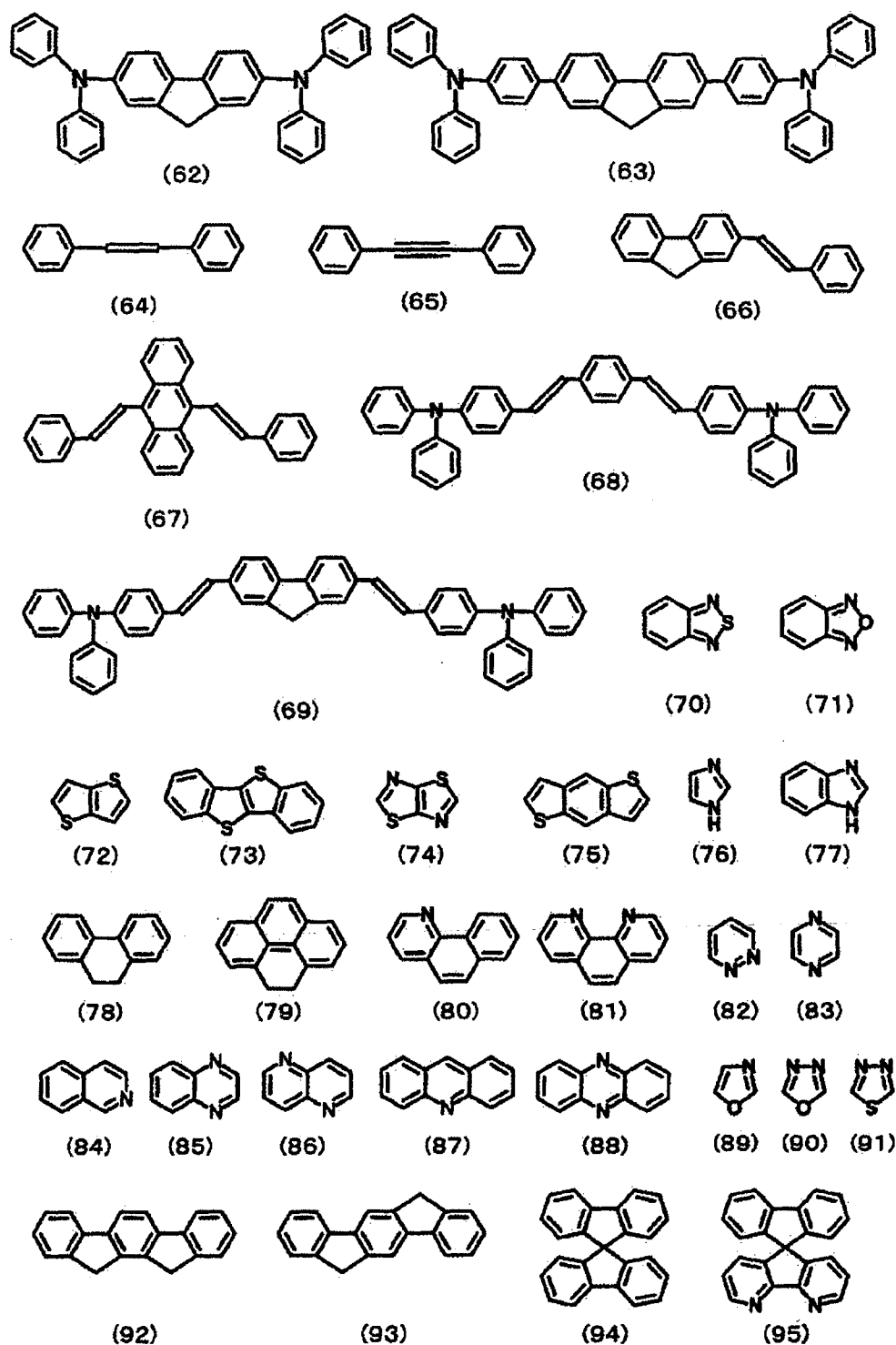
芳香族化合物の例としては、下記式 (1) ~ 式 (95) で表される芳香族化合
物が挙げられる。これらの芳香族化合物の中でも、合成が容易であるので、下記
式 (1) ~ 式 (12)、式 (15) ~ 式 (22)、式 (24) ~ 式 (31)、式
20 (37) ~ 式 (40)、式 (43) ~ 式 (46)、式 (49)、式 (50)、式
(59) ~ 式 (76) または式 (92) ~ 式 (95) で表される芳香族化合物が
好ましく、式 (1) ~ 式 (3)、式 (8) ~ 式 (10)、式 (15) ~ 式 (21)、
式 (24) ~ 式 (31)、式 (37)、式 (39)、式 (43) ~ 式 (45)

)、式(49)、式(50)、式(59)～式(76)または式(92)～式(95)で表される芳香族化合物がより好ましく、式(1)～式(3)、式(8)、式(10)、式(15)、式(17)、式(21)、式(24)、式(30)、式(59)、式(60)または式(61)で表される芳香族化合物が更に好ましく、式(1)～式(3)、式(8)、式(10)または式(59)で表される芳香族化合物が特に好ましく、式(1)、式(2)、式(8)または式(59)で表される芳香族化合物がとりわけ好ましい。









これらの芳香族化合物中の環を構成する炭素原子に直接結合する1個以上の水素原子は、置換基で置換されていてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子

- 、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基、メルカプト基、メルカプトカルボニル基、メルカプトチオカルボニル基、置換基を有していてもよいヒドロカルビルチオ基、置換基を有していてもよいヒドロカルビルチオカルボニル基、置換基を有していてもよいヒドロカルビルジチオ基、ヒドロキシル基、置換基を有していてもよいヒドロカルビルオキシ基、カルボキシル基、置換基を有していてもよいヒドロカルビルカルボニル基、アミノ基、ヒドロカルビル基中の水素原子が置換基により置換されていてもよいヒドロカルビルアミノ基、ヒドロカルビル基中の水素原子が置換基により置換されていてもよいジヒドロカルビルアミノ基、ホスフィノ基、ヒドロカルビル基中の水素原子が置換基により置換されていてもよいヒドロカルビルホスフィノ基、ヒドロカルビル基中の水素原子が置換基により置換されていてもよいジヒドロカルビルホスフィノ基、ヒドロカルビル基中の水素原子が置換基により置換されていてもよいトリヒドロカルビルホスフィノ基、置換基を有していてもよい1価の複素環基、ホルミル基、置換基を有していてもよいヒドロカルビルオキシカルボニル基、置換基を有していてもよいヒドロカルビルカルボニルオキシ基、ニトロ基、式： $-\text{OP}(=\text{O})(\text{OH})_2$ で表される基、式： $-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$ で表される基、カルバモイル基および/またはヒドロカルビル基中の水素原子が置換基により置換されていてもよいヒドロカルビルカルバモイル基、ヒドロカルビル基中の水素原子が置換基により置換されていてもよいジヒドロカルビルカルバモイル基、式： $-\text{C}(=\text{S})\text{NR}_2$ で表される基、式： $-\text{B}(\text{OH})_2$ で表される基、式： $-\text{BR}_2$ で表される基、ホウ酸エステル残基、式： $-\text{Si}(\text{OR})_3$ で表される基、スルホ基、置換基を有していてもよいヒドロカルビルスルホ基、置換基を有していてもよいヒドロカルビルスルホニル基、スルフィノ基、置換基を有していてもよいヒドロカルビルスルフィノ基、式： $-\text{NRC}(=\text{O})\text{OR}$ で表される基、式： $-\text{NRC}(=\text{O})\text{SR}$ で表される基、式： $-\text{NRC}(=\text{S})\text{OR}$ で表される基、式： $-\text{NRC}(=\text{S})\text{SR}$ で表される基、式： $-\text{OC}(=\text{O})\text{NR}_2$ で表される基、式： $-\text{SC}(=\text{O})\text{NR}_2$ で表される基、式： $-\text{OC}(=\text{S})\text{NR}_2$ で表される基、式： $-\text{SC}(=\text{S})\text{NR}_2$ で表される基、式： $-\text{NRC}(=\text{O})\text{NR}_2$ で表される基、式： $-\text{NRC}(=\text{S})\text{NR}_2$ で表さ

れる基が挙げられる。

式中、Rは、水素原子または置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す。複数個存在する置換基同士は、互いに結合して、それぞれが結合する原子とともに環を形成してもよい。

- 5 ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子または臭素原子が好ましい。

- ヒドロカルビル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソ
 プロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基
10 、ペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、ドデシル基、ペンタデシル基、オクタデ
 シル基、ドコシル基等の炭素原子数が1～50のアルキル基；シクロプロピル基
 、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロノニル基、シ
 クロドデシル基、ノルボニル基、アダマンチル基等の炭素原子数が3～50の環
 状飽和ヒドロカルビル基；エテニル基、プロペニル基、3-ブテニル基、2-ブ
15 テニル基、2-ペンテニル基、2-ヘキセニル基、2-ノネニル基、2-ドデセ
 ニル基等の炭素原子数が2～50のアルケニル基；フェニル基、1-ナフチル基
 、2-ナフチル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチル
 フェニル基、4-エチルフェニル基、4-プロピルフェニル基、4-イソプロピ
 ルフェニル基、4-ブチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-
20 ヘキシルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-アダマンチルフェニ
 ル基、4-フェニルフェニル基等の炭素原子数が6～50のアリール基；フェニ
 ルメチル基、1-フェニレンエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニル-
 1-プロピル基、1-フェニル-2-プロピル基、2-フェニル-2-プロピル
 基、3-フェニル-1-プロピル基、4-フェニル-1-ブチル基、5-フェニ
25 ル-1-ペンチル基、6-フェニル-1-ヘキシル基等の炭素原子数が7～50
 のアリールアルキル基が挙げられる。ヒドロカルビル基としては、炭素原子数が
 1～50のアルキル基または炭素原子数が6～50のアリール基が好ましく、炭
 素原子数が1～12のアルキル基または炭素原子数が6～18のアリール基がよ

り好ましく、炭素原子数が6～12のアルキル基または炭素原子数が6～12のアリール基が更に好ましい。

ヒドロカルビルチオ基とは、チオ基(—S—)に1個のヒドロカルビル基が結合した基(QS—で表される基。Qは置換基を有していてもよいヒドロカルビル

5 基を表す。)である。

ヒドロカルビルチオカルボニル基とは、チオカルボニル基(—C(=S)—)に1個のヒドロカルビル基が結合した基(QC(=S)—。Qは置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す。)である。

10 ヒドロカルビルジチオ基とは、ジチオ基(—S—S—)に1個のヒドロカルビル基が結合した基(QS—S—で表される基。Qは置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す。)である。

ヒドロカルビルオキシ基とは、オキシ基(—O—)に1個のヒドロカルビル基が結合した基(QO—で表される基。Qは置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す。)である。

15 ヒドロカルビルカルボニル基とは、カルボニル基(—(C=O)—)に1個のヒドロカルビル基が結合した基(R(C=O)—で表される基。Qは置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す。)である。

ヒドロカルビルオキシカルボニル基とは、ヒドロカルビル基、オキシ基(—O—)、カルボニル基がこの順に結合した基である。(Q—O—(C=O)—で表される基。Qは置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す。)

20

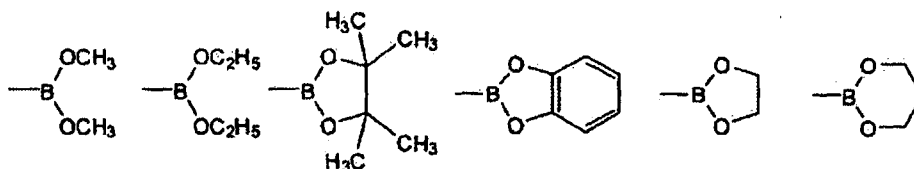
ヒドロカルビルカルボニルオキシ基とは、ヒドロカルビル基、カルボニル基(—(C=O)—)、オキシ基(—O—)がこの順に結合した基(Q—(C=O)—O—で表される基。Qは置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す。)である。

25 ヒドロカルビルアミノ基およびジヒドロカルビルアミノ基とは、アミノ基(—NH₂)を構成する1個または2個の水素原子が、ヒドロカルビル基で置換された基である。(QNH—またはQ₂N—で表される基。Qは置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す。)

ヒドロカルビルホスフィノ基、ジヒドロカルビルホスフィノ基およびトリヒドロカルビルホスフィノ基とは、ホスフィノ基 ($\text{H}_3\text{P}-$) を構成する 1 個、2 個または 3 個の水素原子が、ヒドロカルビル基で置換された基である。 (QPH_2- 、 $\text{Q}_2\text{PH}-$ または $\text{Q}_3\text{P}-$ で表される基。Qは置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す。)

ヒドロカルビルカルバモイル基およびジヒドロカルビルカルバモイル基とは、カルバモイル基 ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-$) を構成する 1 個または 2 個の水素原子が、ヒドロカルビル基で置換された基である。 ($\text{QHNC}(=\text{O})-$ または $\text{Q}_2\text{NHC}(=\text{O})-$ で表される基。Qは置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す。)

ホウ酸エステル残基としては、例えば、下記式から選ばれる基が挙げられる。



ヒドロカルビルスルホ基とは、スルホ基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) を構成する 1 個の水素原子が、ヒドロカルビル基で置換された基 ($-\text{SO}_3\text{Q}$ で表される基。Qは置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す。) である。

ヒドロカルビルスルホニル基とは、スルホニル基 ($-\text{S}(=\text{O})_2-$) に 1 個のヒドロカルビル基が結合した基 ($\text{Q}-\text{S}(=\text{O})_2-$ で表される基。Qは置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す。) である。

ヒドロカルビルスルフィノ基とは、スルフィノ基 ($-\text{S}(=\text{O})-\text{OH}$) を構成する 1 個の水素原子が、ヒドロカルビル基で置換された基 ($-\text{S}(=\text{O})-\text{OQ}$ で表される基。Qは置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す。) である。

置換基を有していてもよい 1 価の複素環基は、置換基を有していてもよい複素環式化合物から、環を構成する炭素原子に直接結合する水素原子を 1 個取り除いた残りの原子団である。該 1 価の複素環基の環を構成する炭素原子は通常 2 ～ 2

5 である。複素環式化合物の複素環の例としては、ピリジン環、1, 2-ジアジン環、1, 3-ジアジン環、1, 4-ジアジン環、1, 3, 5-トリアジン環、フラン環、ピロール環、チオフェン環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、アザジアゾール環等の単環式複素環；単環式芳香環から選んだ2個以上の環が縮合した縮合多環式複素環；2個の複素環、または1個の複素環と1個の芳香環とを、メチレン基、エチレン基、カルボニル基等の2価の基で橋かけした構造を有する有橋多環式芳香環が挙げられ、ピリジン環、1, 2-ジアジン環、1, 3-ジアジン環、1, 4-ジアジン環または1, 3, 5-トリアジン環が好ましく、ピリジン環または1, 3, 5-トリアジン環がより好ましい。

複素環式化合物が有してもよい置換基の中でも、好ましくは、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基、メルカプト基、置換基を有していてもよいヒドロカルビルチオ基、置換基を有していてもよいヒドロカルビルジチオ基、ヒドロキシル基、置換基を有していてもよいヒドロカルビルオキシ基、カルボキシル基、置換基を有していてもよいヒドロカルビルカルボニル基、アミノ基、ヒドロカルビル基中の水素原子が置換基により置換されていてもよいヒドロカルビルアミノ基、置換基を有していてもよいジヒドロカルビルアミノ基、式： $-OP(=O)(OH)_2$ で表される基、スルホ基または置換基を有していてもよい1価の複素環基であり、より好ましくは、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基、メルカプト基、ヒドロキシル基、置換基を有していてもよいヒドロカルビルオキシ基、カルボキシル基、アミノ基、式： $-P(=O)(OH)_2$ で表される基、スルホ基または置換基を有していてもよい1価の複素環基であり、更に好ましくは、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基、メルカプト基、置換基を有していてもよいヒドロカルビルオキシ基、カルボキシル基または置換基を有していてもよいピリジル基であり、とりわけ好ましくは、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基または置換基を有していてもよいヒドロカルビルオキシ基である。

式(XI)中、 X^2 で表されるイオン性基または極性基を含む基としては、上

記のイオン性基または上記の極性基を含む基であり、イオン性基の定義、極性基の定義、これらの具体例、これらの好ましい例は、上記の通りである。

式 (X I) 中、 R^2 で表される $(m^2 + 1)$ 価の基としては、例えば、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基、置換基を有していてもよい 1 価の複素環基から環を構成する炭素原子に直接結合する m^2 個の水素原子を取り除いた残りの原子団、式： $-O-(R' O)_m-$ で表される基が挙げられる。これらの基同士は、互いに結合して、環を形成してもよい。 $(m^2 + 1)$ 価の基としては、好ましくは、置換基を有していてもよいアルキル基から m^2 個の水素原子を取り除いた残りの原子団、置換基を有していてもよいアリール基から環を構成する炭素原子に直接結合する m^2 個の水素原子を取り除いた残りの原子団、置換基を有していてもよい 1 価の複素環基から環を構成する炭素原子に直接結合する m^2 個の水素原子を取り除いた残りの原子団、1 価の複素環基で置換されたアルキル基から m^2 個の水素原子を取り除いた残りの原子団、または、1 価の複素環基で置換されたアリール基から環を構成する炭素原子に直接結合する m^2 個の水素原子を取り除いた残りの原子団であり、より好ましくは、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基から m^2 個の水素原子を取り除いた残りの原子団、フェニル基から環を構成する炭素原子に直接結合する m^2 個の水素原子を取り除いた残りの原子団、トリアジニル基から環を構成する炭素原子に直接結合する m^2 個の水素原子を取り除いた残りの原子団、トリアジニル基で置換されたアルキル基から m^2 個の水素原子を取り除いた残りの原子団、または、トリアジニル基で置換されたアリール基から環を構成する炭素原子に直接結合する m^2 個の水素原子を取り除いた残りの原子団であり、更に好ましくは、ヘキシル基から m^2 個の水素原子を取り除いた残りの原子団、フェニル基から環を構成する炭素原子に直接結合する m^2 個の水素原子を取り除いた残りの原子団、または、トリアジニル基で置換されたフェニル基から環を構成する炭素原子に直接結合する m^2 個の水素原子を取り除いた残りの原子団である。

式中、 R' および m の定義、具体例、好ましい例は、式 (I) における R' および m の定義、具体例、好ましい例と同様である。

本発明の導電性膜形成用の組成物に含まれるイオン性化合物および極性化合物は、高分子化合物であることが好ましく、ポリスチレン換算の数平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$ である高分子化合物であることがより好ましく、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ である高分子化合物であることがさらに好ましい。本発明において

5 ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて、求めることができる。

本発明の導電性膜形成用の組成物に含まれるイオン性化合物および／または極性化合物は、該組成物を電子素子の電極として用いた場合電子注入性が良好となるため、イオン性化合物であることが好ましい。

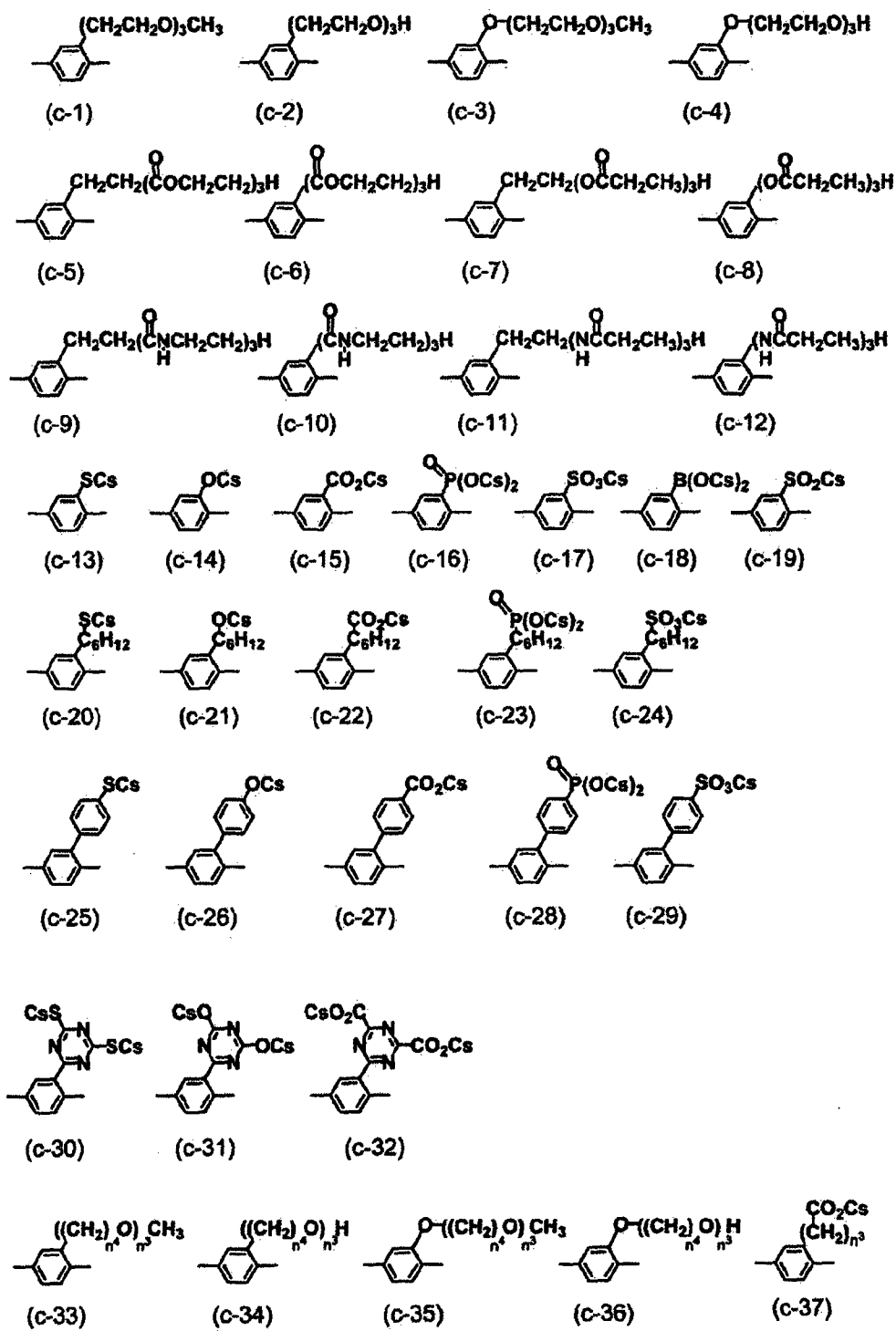
10 本発明の導電性膜形成用の組成物に含まれるイオン性化合物および／または極性化合物の例としては、イオン性基および／または極性基を有する共役化合物があげられ、(X1) で示される構成単位を含む共役化合物が好ましい。

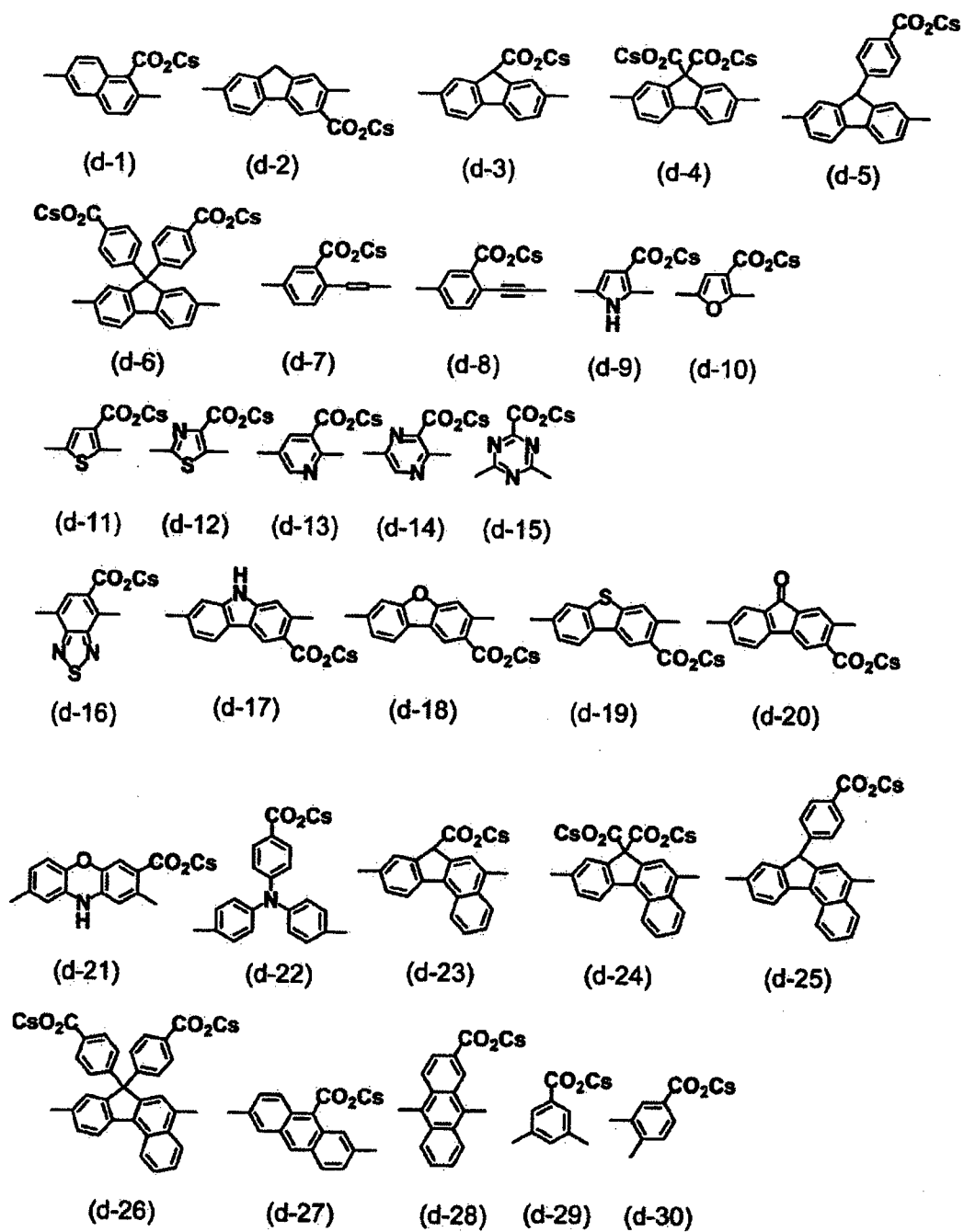
(X1) で示される構成単位を含む共役化合物の具体例としては、例えば、下記式 (c-1) ～式 (c-37)、式 (d-1) ～式 (d-47)、式 (e-1) ～式 (e-16)、式 (f-1) ～式 (f-35)、式 (g-1) ～式 (g-24) で表される構成単位を有する共役化合物が挙げられる。これらの式中、 n^3 は、2以上の整数を表し、2～30の整数が好ましく、2～20の整数がより好ましく、6～10の整数が更に好ましい。 n^4 は、1以上の整数を表し、1～10の整数が好ましく、2～6の整数が更に好ましい。これらの式中、Rは、水素

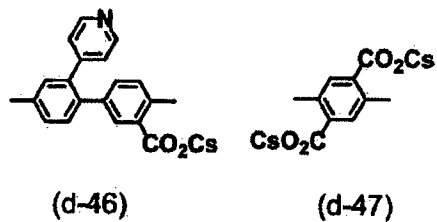
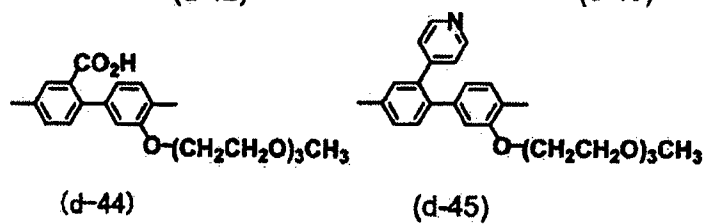
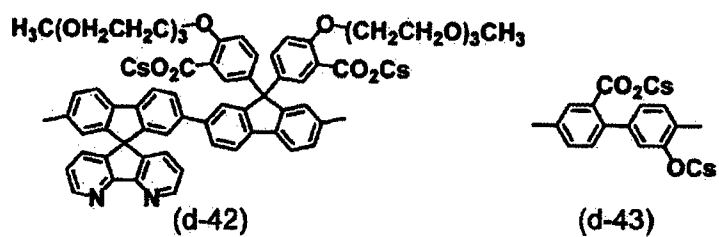
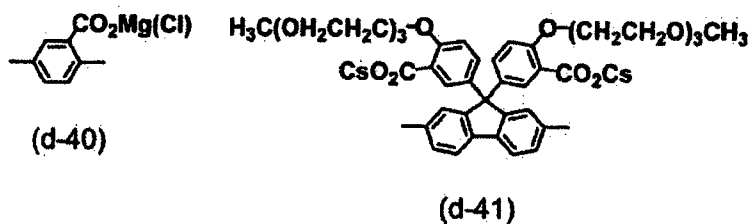
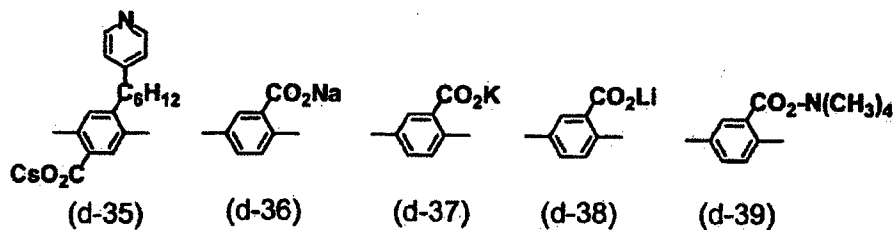
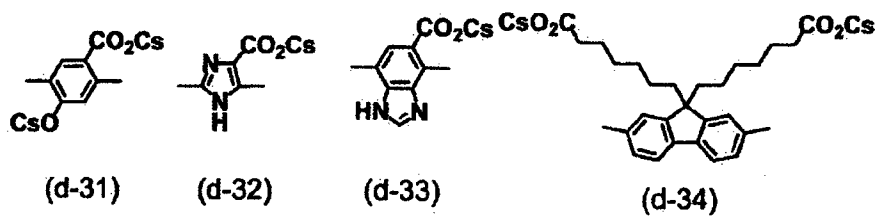
15 原子、または、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す。Rとしては、炭素原子数1～6のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基がより好ましい。

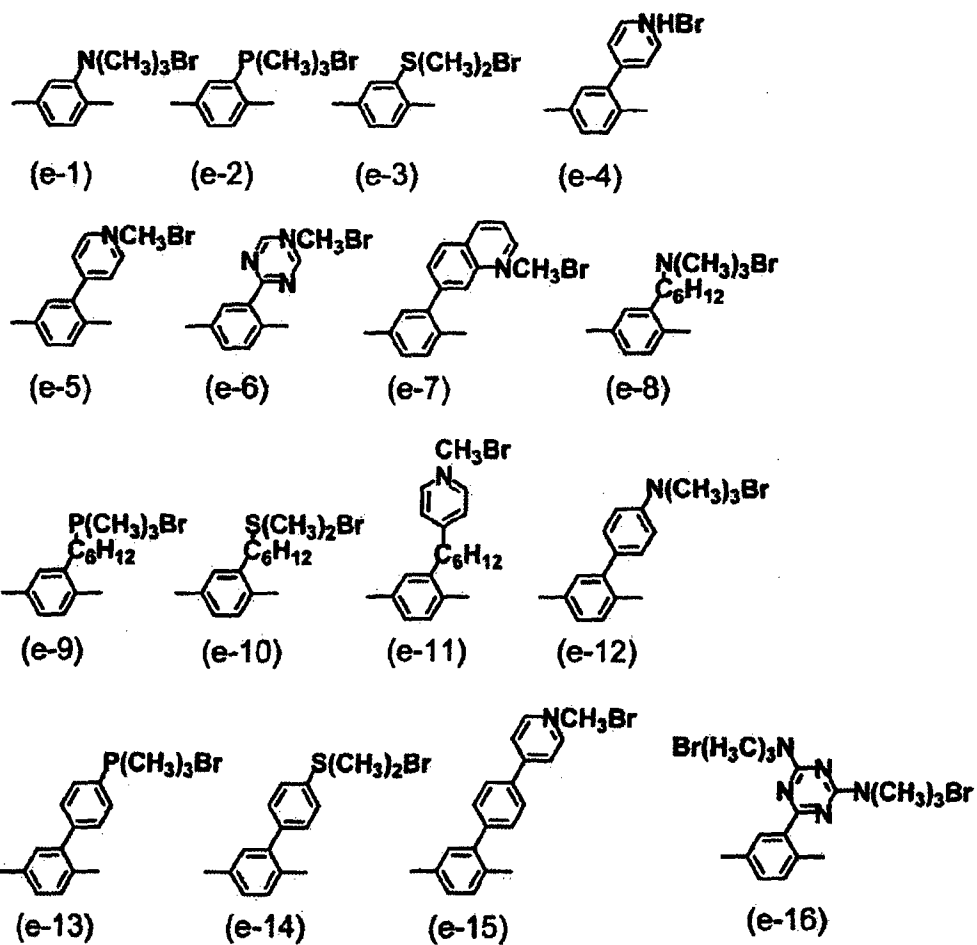
共役化合物が有するこれらの構成単位的具体例において、構成単位中の1個以上の水素原子は置換基で置換されていてもよく、置換基の定義、具体例、好ましい例は、上記の通りである。

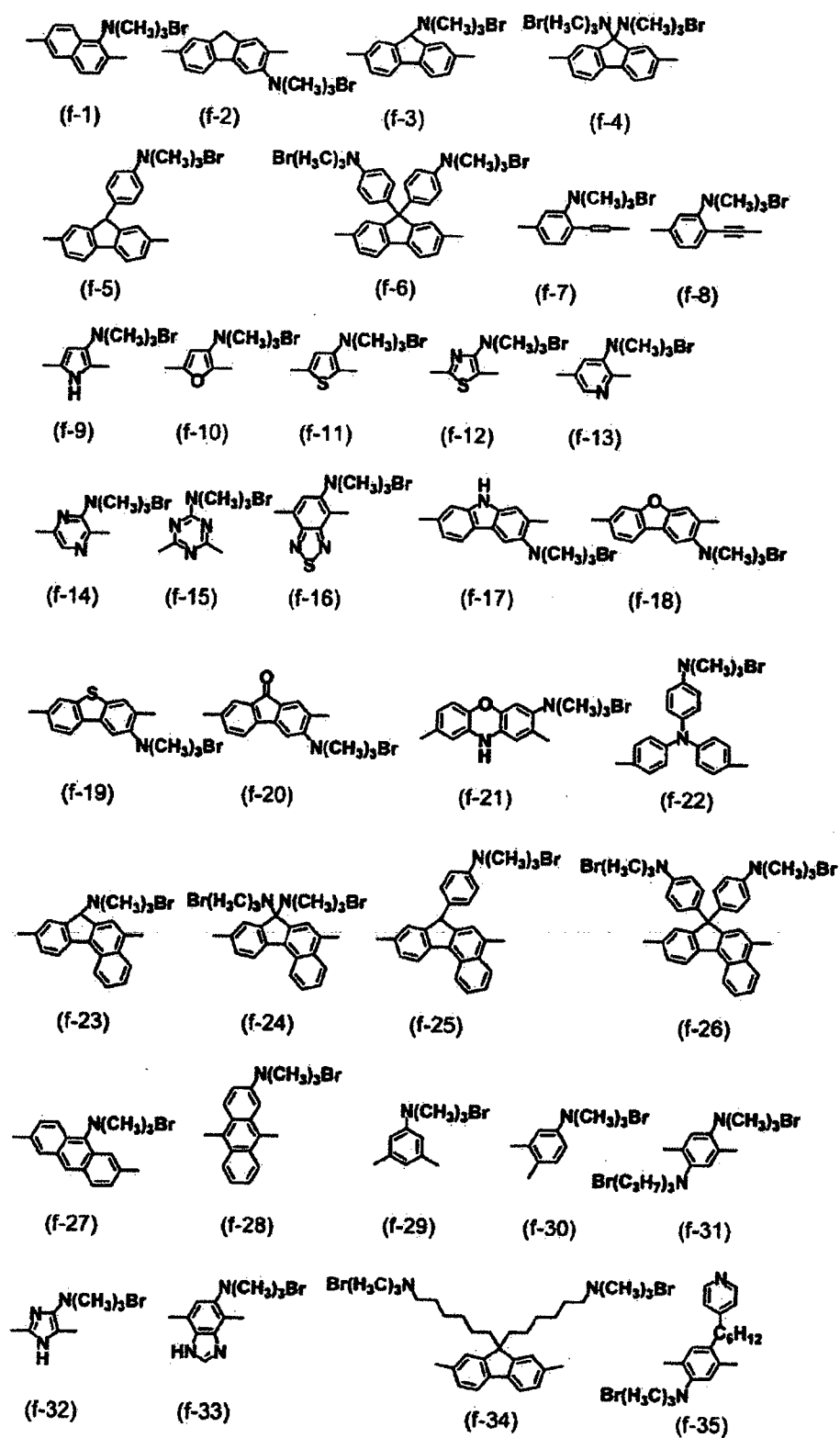
25

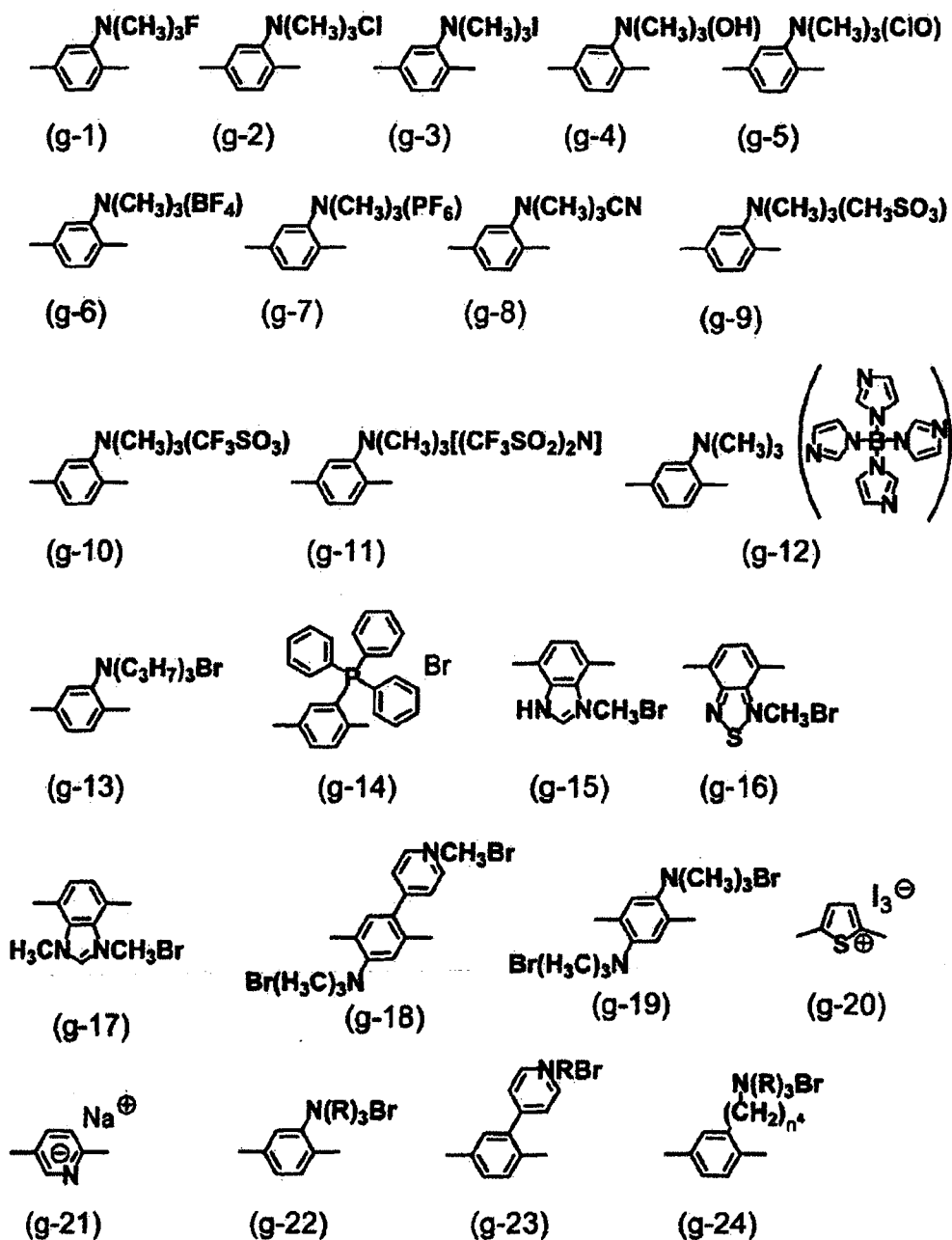












共役化合物としては、式 (c-1) ~ 式 (c-15)、式 (c-17)、式 (c-20) ~ 式 (c-22)、式 (c-24) ~ 式 (c-27)、式 (c-29) ~ 式 (c-30)、式 (c-37)、式 (d-1) ~ 式 (d-6)、式 (d-9) ~ 式 (d-11)、式 (d-16)、式 (d-22)、式 (d-31) ~ 式 (d-39)、式 (d-41) ~ 式 (d-47)、式 (e-1) ~ 式 (e-3)

、式(e-5)～式(e-16)、式(f-1)～式(f-6)、式(f-9)
、式(f-11)～式(f-16)、式(f-22)、式(f-31)～式(f-35)、式(g-1)～式(g-13)または式(g-16)～式(g-24)
)で表される構成単位を有する共役化合物が好ましく、式(c-1)～式(c-15)、式(c-17)、式(c-20)～式(c-22)、式(c-24)～式(c-27)、式(c-29)～式(c-32)、式(c-34)～式(c-37)、式(d-1)～式(d-6)、式(d-9)、式(d-11)、式(d-13)、式(d-15)、式(d-16)、式(d-22)、式(d-31)～式(d-39)、式(d-41)、式(d-42)、式(d-47)、式(e-1)、式(e-5)～式(e-8)、式(e-11)、式(e-12)、式(e-15)、式(e-16)、式(f-1)～式(f-6)、式(f-9)、式(f-11)、式(f-13)、式(f-15)、式(f-16)、式(f-22)、式(f-31)、式(f-34)、式(f-35)、式(g-1)～式(g-3)、式(g-6)～式(g-13)または式(g-16)～式(g-24)
)で表される構成単位を有する共役化合物がより好ましく、式(c-1)～式(c-4)、式(c-13)～式(c-15)、式(c-20)～式(c-22)、式(c-25)～式(c-27)、式(c-30)～式(c-32)、式(d-1)、式(d-2)、式(d-5)、式(d-6)、式(d-9)、式(d-11)、式(d-13)、式(d-22)、式(d-31)～式(d-38)、式(d-41)、式(d-42)、式(d-47)、式(e-1)、式(e-5)、式(e-7)、式(e-8)、式(e-11)、式(e-12)、式(e-15)、式(e-16)、式(f-1)、式(f-2)、式(f-5)、式(f-6)、式(f-9)、式(f-11)、式(f-13)、式(f-22)、式(f-31)、式(f-34)、式(f-35)、式(g-1)～式(g-3)、式(g-6)、式(g-7)、式(g-9)～式(g-13)または式(g-18)～式(g-21)で表される構成単位を有する共役化合物が更に好ましく、式(c-1)～式(c-4)、式(c-15)、式(c-22)、式(c-27)、式(d-6)、式(d-22)、式(d-34)～式(d-38)、式(

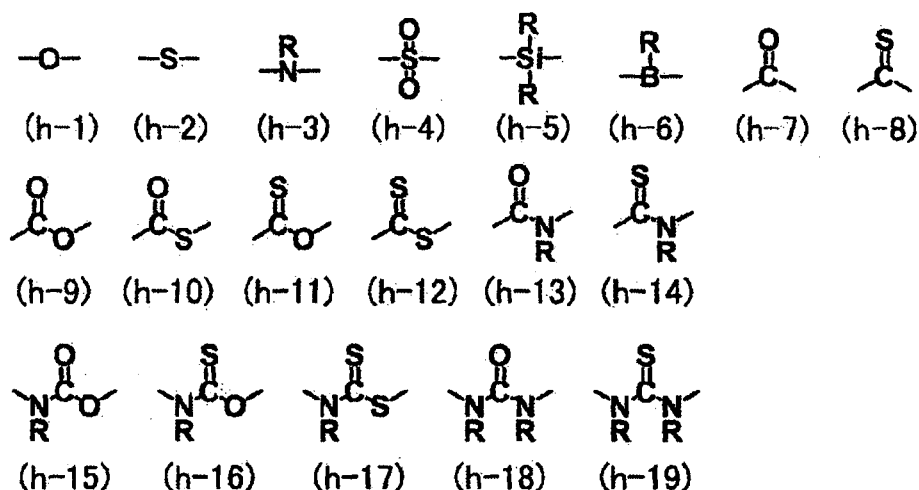
d-41)、式(d-42)、式(e-1)、式(e-5)、式(e-8)、式(e-12)、式(e-15)、式(f-6)、式(f-34)、式(g-2)、式(g-6)、式(g-7)、式(g-10)～式(g-12)または式(g-18)～式(g-21)で表される構成単位を有する共役化合物が特に好ましく、式(c-1)～式(c-4)、式(d-6)、式(d-34)、式(d-36)～式(d-38)、式(d-41)、式(d-42)、式(f-6)、式(f-34)、式(g-2)または式(g-10)～式(g-12)で表される構成単位を有する共役化合物がとりわけ好ましく、式(c-1)～式(c-4)、(d-38)、(d-41)または(d-42)で表される構成単位を有する共役化合物が殊更に好ましい。

共役化合物は、式(XI)で表される構成単位とは別の構成単位を有してもよい。

共役化合物が有し得る、式(XI)で表される構成単位とは別の構成単位としては、例えば、式(1)～式(95)で表される芳香族化合物から環を構成する炭素原子に直接結合する2個の水素原子を取り除いた残りの原子団、ヒドロカルビル基から1個の水素原子を取り除いた残りの原子団、置換基を有していてもよい1価の複素環基から環を構成する炭素原子に直接結合する1個の水素原子を取り除いた残りの原子団が挙げられ、式(1)～式(95)で表される芳香族化合物から環を構成する炭素原子に直接結合する2個の水素原子を取り除いた残りの原子団、または、ヒドロカルビル基から1個の水素原子を取り除いた残りの原子団が好ましく、式(1)～式(95)で表される芳香族化合物から環を構成する炭素原子に直接結合する2個の水素原子を取り除いた残りの原子団がより好ましく、式(1)～式(8)、式(17)、式(19)、式(59)、式(78)～式(81)または式(92)～式(95)で表される芳香族化合物から環を構成する炭素原子に直接結合する2個の水素原子を取り除いた残りの原子団が更に好ましく、式(1)、式(2)、式(8)、式(17)または式(59)で表される芳香族化合物から環を構成する炭素原子に直接結合する2個の水素原子を取り除いた残りの原子団が特に好ましく、式(3)または式(8)で表される芳香族

化合物から環を構成する炭素原子に直接結合する2個の水素原子を取り除いた残りの原子団がとりわけ好ましい。

- 式(X I)で表される構成単位を含む共役化合物の構成単位同士は、下記式(h-1)～式(h-19)で表される基を介して結合していてもよい。下記式(h-1)～式(h-19)で表される基としては、好ましくは、式(h-1)、式(h-3)～式(h-6)、式(h-9)または式(h-13)で表される基であり、より好ましくは式(h-9)または式(h-13)で表される基である。上記の共役化合物が、前記式(X I)で表される構成単位とは別の構成単位、(上記式(h-1)～式(h-19)で表される基を含む)を有する場合、当該別の構成単位は、共役化合物の共役を妨げない範囲で導入されることが好ましい。



- (式中、Rは、水素原子または置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す。)

- 本発明の導電性膜形成用の組成物において、イオン性化合物および／または極性化合物は、金属化合物100重量部に対して、0.1重量部以上含まれることが好ましく、1重量部以上含まれることがより好ましく、5重量部以上含まれることが更に好ましい。本発明の導電性膜形成用の組成物において、イオン性化合

物および／または極性化合物は、金属化合物100重量部に対して、100重量部以下が好ましく、50重量部以下がより好ましく、30重量部以下が更に好ましい。

5 本発明の導電性膜形成用の組成物は、窒素原子、硫黄原子およびリン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子を有する化合物を含んでいることが好ましく、窒素原子または硫黄原子を有する化合物を含んでいることがより好ましい。

10 窒素原子、硫黄原子およびリン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子を有する化合物がさらに含まれることで、本発明の導電性膜形成用の組成物に含まれる金属化合物がより還元されやすくなる傾向があるためである。本発明の導電性膜形成用の組成物に含まれる金属化合物と、窒素原子、硫黄原子およびリン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子を有する化合物が相互作用することで、溶媒への溶解度を向上させることがある。

15 窒素原子を有する化合物としては、例えば、アミン化合物、窒素含有複素環式化合物が挙げられ、アミン化合物が好ましい。アミン化合物の炭素原子数は通常1～50である。

20 アミン化合物としては、例えば、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、3,7-ジメチルオクチルアミン、ラウリルアミン、シクロペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジトリフルオロメチルアミン、フェニルアミン、ジフェニルアミン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルアミン、ジ($C_1 \sim C_{12}$ (炭素原子数1～12を意味する。以下同様。))アルコキシフェニル)アミン、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル)アミン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、ペンタフルオロフェニルアミン、ピ

リジルアミン、ピリダジニルアミン、ピリミジルアミン、ピラジルアミン、トリ
アジルアミン、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキ
シフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$
5 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミン、ジ ($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$
2 アルキル) アミン、ジ ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキ
ル) アミン、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミンおよび2-ナフチル-
 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン等モノア
ミン化合物、1, 2-エチレンジアミン、テトラエチレンジアミン、フェニレン
ジアミン等のジアミン化合物が挙げられ、トリエチルアミンまたは1, 2-エチ
10 レンジアミンが好ましい。

窒素含有複素環式化合物の複素環を構成する炭素原子数は通常3~20である。
窒素含有複素環式化合物としては、例えば、ピリジン、キノリン、1, 2-
ジアジン、1, 3-ジアジン、1, 4-ジアジン、1, 3, 5-トリアジン、ピ
ロール、ピラゾール、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾ
15 ール、チアジアゾール、アザジアゾール等が挙げられる。

硫黄原子を有する化合物としては、スルフィド化合物、チオール化合物、硫黄
含有複素環式化合物、スルホキンド化合物が挙げられ、スルフィド化合物が好ま
しい。

スルフィド化合物の炭素原子数は通常3~20である

20 スルフィド化合物としては、ジメチルスルフィド、テトラヒドロチオフェン、
ジエチルスルフィド、プロピルメチルスルフィド、プロピルエチルスルフィド、
ブチルメチルスルフィド、ブチルエチルスルフィド、ブチルプロピルスルフィド
、ジプロピルスルフィド、ジブチルスルフィド、フェニルメチルスルフィド、フ
ェニルエチルスルフィド、フェニルプロピルスルフィド、フェニルブチルスルフ
25 イド、ベンジルメチルスルフィド、ベンジルエチルスルフィド、ベンジルプロピ
ルスルフィド、ベンジルブチルスルフィド、ベンジルフェニルスルフィド、ジベ
ンジルスルフィド、メチオニン、メチオニンメチルエステル、メチオニンプロピ
ルエステル、メチオニンブチルエステル、メチルチオ酢酸、メチルチオ酢酸メチ

ル、メチルチオ酢酸エチル、メチルチオ酢酸プロピル、メチルチオ酢酸ブチル、メチルチオ酢酸フェニル、メチルチオ酢酸ベンジル、1, 3-ジチアン、2-メチルー1, 3-ジチアン、2-フェニルー1, 3-ジチアン、2-エチルー1, 3-ジチアン、2-プロピルー1, 3-ジチアン、2-ブチルー1, 3-ジチアン、1, 3-ジチアン-2-カルボン酸、1, 3-ジチアン-2-カルボン酸メチル、1, 3-ジチアン-2-カルボン酸エチル、1, 3-ジチアン-2-カルボン酸プロピル、1, 3-ジチアン-2-カルボン酸ブチル、1, 3-ジチアン-2-カルボン酸フェニル、1, 3-ジチアン-2-カルボン酸ベンジル、チエタン、チイラン、チイレン、チアン、チエバン等が挙げられる。

10 チオール化合物の炭素原子数は通常1～20である

チオール化合物としては、メタンチオール、エタンチオール、プロパンチオール、ブタンチオール、チオフェノール、1, 2-エタンジチオール、1, 3-エタンジチオール、1, 4-エタンジチオール、1, 8-オクタンジチオール、メルカプト酢酸、メルカプト酢酸メチル、メルカプト酢酸エチル、メルカプト酢酸プロピル、メルカプト酢酸ブチル、メルカプト酢酸フェニル、メルカプト酢酸ベンジル、システイン、システインメチルエステル、システインエチルエステル、システインプロピルエステル、システインブチルエステル、システインフェニルエステル、システインベンジルエステル、ドデカンチオール、デカンチオール、p-ヘキシルフェニルメタンチオール、p-オクチルベンゼンチオール等が挙げられる。

20

硫黄含有複素環式化合物の複素環を構成する炭素原子数は通常3～20である。硫黄含有複素環式化合物としては、チオフェン、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、チアゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾチアジアゾール、チアジン、ベンゾチアジン等が挙げられる。

25 スルホキシド化合物の炭素原子数は通常2～20である。

スルホキシド化合物としては、ジメチルスルホキシド、メチルエチルスルホキシド、メチルプロピルスルホキシド、メチルブチルスルホキシド、メチルフェニルスルホキシド、メチルベンジルスルホキシド、エチルフェニルスルホキシド、

エチルベンジルスルホキシド、プロピルフェニルスルホキシド、プロピルベンジルスルホキシド、ブチルフェニルスルホキシド、ブチルベンジルスルホキシド等が挙げられる。

リン原子を有する化合物としては、ホスフィン化合物が挙げられる。

- 5 ホスフィン化合物の炭素原子数は通常1～20である

ホスフィン化合物としては、トリメチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィノエタン、ジフェニルホスフィノプロパン等が挙げられる。
本発明の導電性膜形成用の組成物は、窒素原子、硫黄原子およびリン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子を有する化合物を、2種類以上含んで
10 いてもよい。

本発明の導電性膜形成用の組成物は、溶媒または分散媒を含むインク（インク組成物）であってもよく、該インク（インク組成物）を用いて導電性膜を形成することもできる。

- 15 本発明のインク（インク組成物）は、金属化合物、還元剤、並びに、イオン性化合物および／または極性化合物に加え、通常は、溶媒を含む。

但し、還元剤が、アルコール性還元性溶媒等である場合には、アルコール性還元性溶媒以外の溶媒を含まなくてもよい。

本発明のインク（インク組成物）は、溶媒に溶解していることが好ましい。

- 20 本発明のインク（インク組成物）に用いることができる溶媒は、金属化合物、並びに、イオン性化合物および／または極性化合物が、溶解または分散できる溶媒であれば特に制限はないが、例えば、前述のアルコール系還元性溶媒、水、アセトン、ヘキサン、キシレン、トルエン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、 α -ピネン、エチレングリコールジアセテート、フタル酸ジブチル、ブチルカルビトールアセテート、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、
25 N, N-ジメチルアセトアミド等が挙げられる。

本発明の導電性膜は、本発明の導電性膜形成用の組成物から形成される導電性膜であり、本発明のインク（インク組成物）から形成される導電性膜であることが好ましい。

導電性膜は、電子素子に好適に用いることができ、特に電極（つまり、陰極および／または陽極）として好適に用いることができる。この電極は、例えば発光素子（例えば、有機EL素子）、トランジスタ（例えば、有機トランジスタ）および光電変換素子（例えば、有機太陽電池）等の電子素子に用いることができる

5 。

本発明の導電性膜形成用の組成物から形成される導電性膜は、本発明のインク（インク組成物）を塗布する工程と、得られた塗布膜を加熱することで組成物に含まれる金属化合物を還元する工程を含む製造方法により形成されることが好ましい。

10 本発明のインク（インク組成物）を塗布する工程では、例えば、スピコート法、キャスト法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スリットコート法、キャピラリーコート法、スプレーコート法およびノズルコート法等のコート法；マイクログラビア印刷法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、反転印刷法およびインクジェット印刷法等の印刷法等を用いることができる。

得られ塗布膜を加熱することで組成物に含まれる金属化合物を還元する工程では、塗布膜を400℃以下で加熱することが好ましく、本発明の導電性膜形成用の組成物に含まれるイオン性化合物および共役化合物の安定性の観点からは、300℃以下で加熱することがより好ましく、200℃以下で加熱することが更に好ましく、150℃以下で加熱することが特に好ましい。

20 本発明の導電性膜の製造方法により形成された導電性膜は、イオン性化合物および／または極性化合物を含むことが好ましく、イオン性化合物を含むことがより好ましい。

本発明の導電性膜が、イオン性化合物および／または極性化合物を含む場合、
25 導電性膜中に含まれるイオン性化合物および／または極性化合物の残存量は、導電性膜形成用の組成物に含まれていたイオン性化合物および／または極性化合物の50%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましく、90%以上であることが特に好ましい。

本発明の導電性膜の製造方法により形成された導電性膜は、用途に応じて導電性膜表面の平坦化を行ってもよい。

平坦化の方法としては、公知のいかなる方法を用いてもよいが、例えば、導電性膜表面に圧力をかける方法、機械的に突起部を削る方法、プラズマ等による突起部を削る方法、エッジング液により最表面を削る方法、剥離可能な転写膜上に導電性膜を形成し、別の基板上に導電性膜を転写することで平坦面を表面に出す方法等が挙げられる。

導電性膜の表面の中心線平均粗さ（ R_a ）は、導電性膜を電子素子の下部電極で用いる場合には、短絡等の電氣的接続の不良を効率的に防止することができるので、 $R_a < 50 \text{ nm}$ を満たすことが好ましく、 30 nm 以下がより好ましく、 10 nm 以下が更に好ましい。 R_a は、日本工業規格 J I S の J I S - B 0 6 0 1 - 2 0 0 1 に基づいて、J I S - B 0 6 5 1 から J I S - B 0 6 5 6 及び J I S - B 0 6 7 1 - 1 等を参考に計測できる。

実施例

以下、実施例および比較例により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。

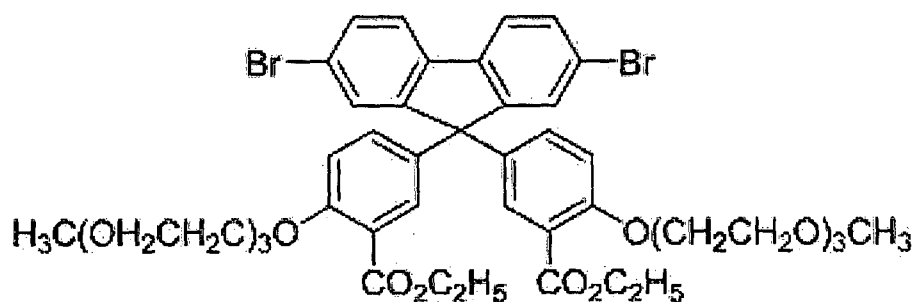
導電性膜の表面抵抗（ $\Omega/\square$ ）は、抵抗率計（三菱化学社製、ロレスタ G P M C P - T 6 1 0 型）を用いて測定した。

<合成例 1>（イオン性化合物 P-1 の合成）

2, 7-ジブロモ-9-フルオレノン（52.5 g）、サリチル酸エチル（154.8 g）およびメルカプト酢酸（1.4 g）を300 mL フラスコに加え、該フラスコ内の気体を窒素ガスで置換した。そこに、メタンスルホン酸（630 mL）を加え、混合物を75℃で終夜攪拌した。得られた混合物を放冷し、氷水に添加して1時間攪拌した。生じた固体をろ別し、加熱したアセトニトリルで洗浄した。洗浄された固体をアセトンに溶解させ、得られたアセトン溶液から固体を再結晶させ、ろ別した。

上記で得られた固体（62.7 g）、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エ

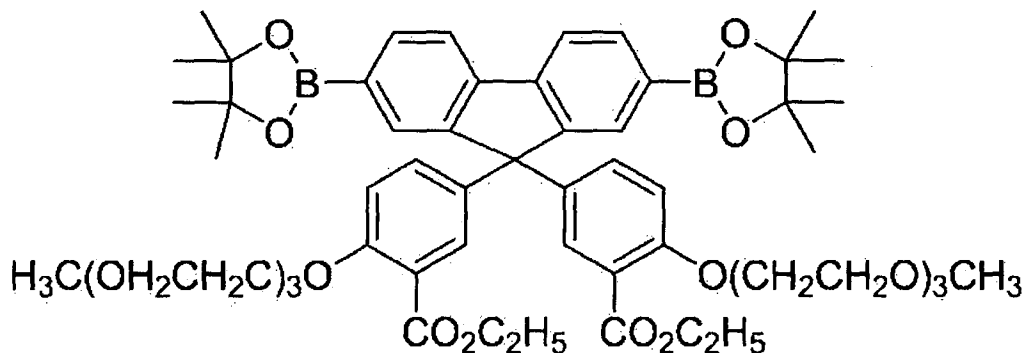
- トキシ]ーp-トルエンスルホネート (86.3 g)、炭酸カリウム (62.6 g) および1, 4, 7, 10, 13, 16-ヘキサオキサシクロオクタデカン (「18-クラウン-6」と呼ばれることもある。) (7.2 g) を、N、N-ジメチルホルムアミド (「DMF」と呼ばれることがある。) (670 mL) に溶
- 5 解させ、得られた溶液をフラスコへ移して105℃で終夜攪拌した。得られた混合物を室温まで放冷し、氷水へ加え、1時間攪拌した。
- 得られた反応液にクロロホルム (300 mL) を加えて分液抽出を行い、得られた有機相を濃縮することで、2, 7-ジブロモ-9, 9-ビス [3-エトキシカルボニル-4-[2-[2-(2-メトキシエトキシ) エトキシ] エトキシ] フェニル] -フルオレン (化合物D) (51.2 g) を得た。
- 10



化合物D

- 20 フラスコ内を窒素ガス雰囲気下とした後、化合物D (15 g)、ビス (ピナコレート) ジボロン (8.9 g)、[1, 1'-ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン] ジクロロパラジウム (II) ジクロロメタン錯体 (0.8 g)、1, 1'-ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン (0.5 g)、酢酸カリウム (9.4 g) およびジオキサン (400 mL) を加え、110℃に加熱し、10時間
- 25 加熱還流させた。放冷後、得られた反応液をろ過し、得られたろ液を減圧濃縮した。得られた残渣をメタノールで3回洗浄し、トルエンに溶解させ、得られた溶液に活性炭を加えて攪拌した。その後、ろ過を行い、得られたろ液を減圧濃縮することで、2, 7-ビス (4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキ

サボロラン-2-イル)-9,9-ビス[3-エトキシカルボニル-4-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ]フェニル]-フルオレン
(化合物E) (11.7 g)を得た。



化合物E

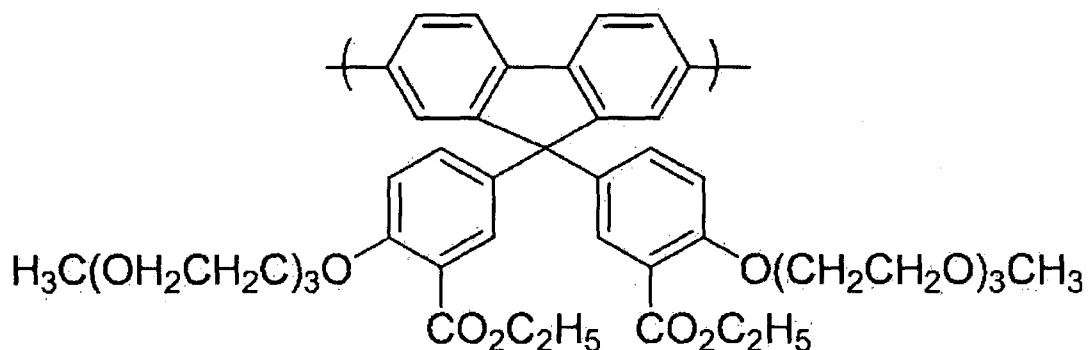
フラスコ内を不活性ガス雰囲気下とした後、化合物D (0.55 g)、化合物E (0.61 g)、トリフェニルホスフィンパラジウム (0.01 g)、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド (シグマアルドリッチ社製、商品名 Aliquat 336 (登録商標)) (0.20 g) およびトルエン (10 mL) を加え、105℃に加熱した。得られた反応液に2M 炭酸ナトリウム水溶液 (6 mL) を滴下し、8時間還流させた。得られた反応液に4-tert-ブチルフェニルボロン酸 (0.01 g) を加え、6時間還流させた。その後、そこにジエチルジチアカルバミン酸ナトリウム水溶液 (10 mL、濃度：0.05 g/mL) を加え、2時間攪拌した。得られた混合溶液をメタノール (300 mL) 中に滴下して1時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過し、2時間減圧乾燥させ、テトラヒドロフラン (20 mL) に溶解させた。得られた溶液を、メタノール (120 mL) および3重量%酢酸水溶液 (50 mL) の混合溶媒中に滴下して1時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過し、テトラヒドロフラン (20 mL) に溶解させた。得られた溶液をメタノール (200 mL) に滴下して30分攪拌した後、析出した沈殿をろ過して固体を得た。

得られた固体をテトラヒドロフランに溶解させ、アルミナカラム、シリカゲルカラムを通すことにより精製した。カラムから回収したテトラヒドロフラン溶液を濃縮した後、メタノール (200 mL) に滴下し、析出した固体をろ過し、乾燥

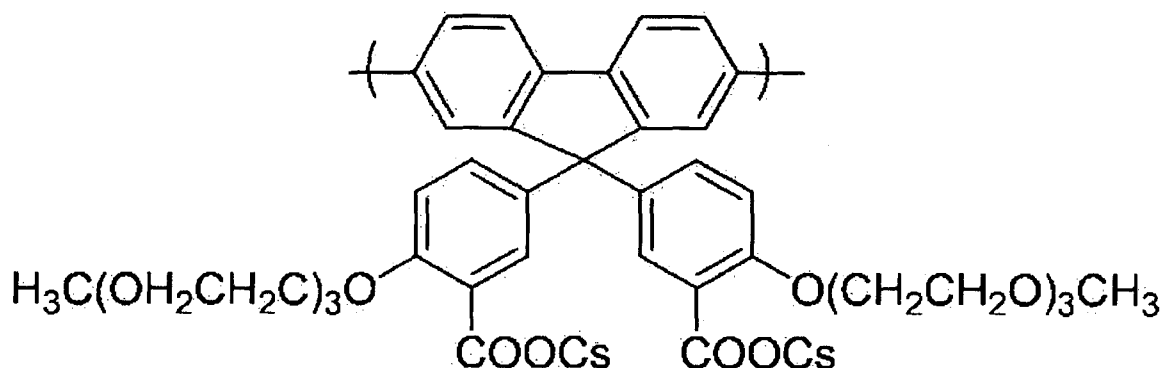
させた。得られたポリ〔9, 9-ビス〔3-エトキシカルボニル-4-ビス〔2-〔2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ〕エトキシ〕フェニル〕-フルオレン〕（化合物F）の収量は520mgであった。

化合物Fのポリスチレン換算の数平均分子量は 5.2×10^4 であった。化合

5 物Fは、NMRの結果から、下記式で表される構成単位からなる。



化合物F（200mg）を100mLフラスコに入れ、該フラスコ内の気体を窒素ガスで置換した。その後、そこにテトラヒドロフラン（20mL）およびエタノール（20mL）を加え、得られた混合物を55℃に昇温した。その後、そこに、水酸化セシウム（200mg）を水（2mL）に溶解させた水溶液を加え、55℃で6時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷却した後、反応溶媒を減圧留去した。得られた固体を水で洗浄し、減圧乾燥させることで、薄黄色の固体（150mg、化合物Fのセシウム塩であり、以下、「イオン性化合物P-1」という。）を得た。NMRスペクトルにより、化合物F内のエチルエステル部位のエチル基由来のシグナルが完全に消失していることを確認した。イオン性化合物P-1は、下記式で表される構成単位からなる。



イオン性化合物 P-1 のポリスチレン換算の数平均分子量は、化合物 F と同様である。

5 <実施例 1> (導電性膜 F-1 の作製)

1. 0 重量部の酢酸銀に対して、0.1 重量部のイオン性化合物 P-1 (すなわち、銀化合物 100 重量部に対して 10 重量部)、0.5 重量部のエチレングリコール (還元剤に該当する。)、1.0 重量部の 1,2-エチレンジアミン (EDA) および 10.0 重量部の 1-ブタノールを混合することで、導電性膜形成用のインク組成物を調整した。

得られたインク組成物をガラス基板上にスピコート法にて塗布した。得られたガラス基板を空気中で、200℃で10分間加熱し溶媒を蒸発させた後、室温まで冷却することで、膜厚約 200 nm の導電性膜 F-1 を得た。

<比較例 1> (導電性膜 FS-1 の作製)

15 実施例 1 において、イオン性化合物 P-1 を用いなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして、導電性膜 FS-1 を得た。

<実施例 2> (導電性膜 F-2 の作製)

実施例 1 において、1-ブタノールの代わりにメタノールを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、導電性膜 F-2 を得た。

20 <実施例 3> (導電性膜 F-3 の作製)

実施例 2 において、1,2-エチレンジアミンの代わりにテトラヒドロチオフ

エン（THT）を用いたこと以外は、実施例2と同様にして、導電性膜F-3を得た。

<比較例2>（導電性膜FS-2の作製）

実施例3において、イオン性化合物P-1を用いなかったこと以外は、実施例3と同様の操作を行ったが、導電性膜FS-2は得られなかった。

<実施例4>（導電性膜F-4の作製）

実施例2において、1.0重量部の1,2-エチレンジアミンの代わりに、1.0重量部の1,2-エチレンジアミンおよび1.0重量部のテトラヒドロチオフェンを用いたこと以外は、実施例2と同様にして、導電性膜F-4を得た。

10 [導電性膜の評価]

上記で得られた導電性膜F1～4および導電性膜FS1～2の表面抵抗を測定した。結果を表1に示す。

表1

	導電成膜	イオン性化合物 P-1	その他の成分	表面抵抗 ($\Omega/\square$)
実施例1	F-1	使用	EDA	14
比較例1	FS-1	不使用	EDA	122
実施例2	F-2	使用	EDA	15
実施例3	F-3	使用	THT	2.5
比較例2	FS-2	不使用	THT	成膜不可
実施例4	F-4	使用	EDAおよびTHT	27

15

表1から明らかなように、本発明の導電性膜形成用の組成物から形成された導電性膜は、表面抵抗が小さいことから、導電性に優れる。イオン性化合物P-1を含む導電性膜形成用の組成物は、成膜性も優れる。これらのことから、本発明の導電性膜形成用の組成物から形成される導電性膜は、電子素子における電極等

20 の導電性膜の形成に有用である。

産業上の利用可能性

本発明によれば、導電性に優れる導電性膜の形成に有用な、導電性膜形成用の組成物を提供することができる。本発明の好ましい実施形態によれば、成膜性に優れる導電性膜形成の組成物を提供することができる。さらに、本発明によれば、

5 、該組成物を用いた導電性膜の製造方法、および、該製造方法によって製造された導電性膜を提供することができる。本発明の導電性膜形成用の組成物から形成される導電性膜は、イオン性化合物および／または極性化合物を含むため、電子素子における導電性膜として特に好適に使用することができる。

請求の範囲

1. 金属化合物、還元剤、並びに、イオン性化合物および／または極性化合物を含む、導電性膜形成用の組成物。

5

2. 前記金属化合物を構成する金属が、金、銀または銅である、請求項 1 に記載の導電性膜形成用の組成物。

3. 前記金属化合物が、金属カルボン酸塩である、請求項 1 または 2 に記載の導電性膜形成用の組成物。

10

4. 前記還元剤が、アルコールである、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の導電性膜形成用の組成物。

5. 前記イオン性化合物および／または極性化合物の分子量が、1000 以上である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の導電性膜形成用の組成物。

15

6. 前記金属化合物 100 重量部に対して、前記イオン性化合物および／または極性化合物が 0.1 ～ 30 重量部である、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の導電性膜形成用の組成物。

20

7. 前記イオン性化合物および／または極性化合物がイオン性化合物である、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の導電性膜形成用の組成物。

8. 窒素原子、硫黄原子およびリン原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の原子を有する化合物をさらに含む、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の導電性膜形成用の組成物。

25

9. 前記窒素原子を有する化合物が、アミン化合物である、請求項8に記載の導電性膜形成用の組成物。

10. 前記硫黄原子を有する化合物が、スルフィド化合物である、請求項8に記載
5 の導電性膜形成用の組成物。

11. インク組成物である、請求項1～10のいずれか1項に記載の導電性膜形成用の組成物。

10 12. 請求項11に記載のインク組成物を塗布する工程と、得られた塗布膜を加熱することで前記金属化合物を還元する工程を含む、導電性膜の製造方法。

13. 前記塗布膜の加熱温度が、200℃以下である、請求項12に記載の導電性膜の製造方法。

15

14. 請求項12または13に記載の導電性膜の製造方法によって形成され、イオン性化合物および/または極性化合物を含む導電性膜。

15. 請求項14に記載の導電性膜を備える電子素子。

20

16. 前記導電性膜が、陰極および/または陽極である、請求項15に記載の電子素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/076451

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B1/22(2006.01)i, C09D11/00(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B1/22, C09D11/00, H01B5/14, H01B13/00, H01L31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2011/034177 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 24 March 2011 (24.03.2011), claims; paragraphs [0023] to [0211], [0221] to [0245]; examples & JP 2011-84814 A & US 2012/0168693 A1 & EP 2478981 A1 & CN 102612416 A & KR 10-2012-0102599 A	1-7, 11-16 8-10
X Y	JP 2010-261102 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 18 November 2010 (18.11.2010), claims; paragraphs [0022], [0114]; examples & US 2012/0032121 A1 & EP 2418033 A1 & WO 2010/117075 A1 & CN 102387880 A & KR 10-2012-0102489 A	1-7, 11-16 8-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 October, 2013 (23.10.13)

Date of mailing of the international search report
05 November, 2013 (05.11.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/076451

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-209421 A (DIC Corp.), 24 September 2010 (24.09.2010), claims; paragraphs [0014], [0049] to [0057]; examples (Family: none)	1-7, 11-16 8-10
X Y A	JP 2010-95688 A (3M Innovative Properties Co.), 30 April 2010 (30.04.2010), claims; paragraphs [0020] to [0034]; examples & US 2011/0186956 A1 & EP 2350181 A & WO 2010/048066 A2 & KR 10-2011-0086047 A & CN 102245688 A	1-6, 11-16 8-10 7
X Y A	JP 2009-93872 A (Shin-Etsu Polymer Co., Ltd.), 30 April 2009 (30.04.2009), claims; paragraphs [0009] to [0052]; examples & US 2010/0252782 A1 & EP 2202754 A1 & EP 2400508 A1 & WO 2009/044894 A1 & CN 101816046 A	1, 2, 4, 5, 7, 11-16 8-10 3, 6
X Y A	JP 8-3605 A (Noritake Co., Ltd.), 09 January 1996 (09.01.1996), claims; paragraphs [0047] to [0051]; examples (Family: none)	1-6, 8, 11-16 8-10 7
Y A	JP 2006-282878 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 19 October 2006 (19.10.2006), paragraph [0100] & US 2009/0136719 A1 & EP 1871826 A & WO 2006/104279 A1 & KR 10-2007-0117665 A & CN 101151307 A	8, 10 1-7, 9, 11-16
Y A	JP 2008-28390 A (Xerox Corp.), 07 February 2008 (07.02.2008), claims & US 2008/0020572 A1 & EP 1881750 A1 & CN 101110359 A & KR 10-2008-0008999 A	8, 9 1-7, 10-16
Y A	JP 2008-524395 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 10 July 2008 (10.07.2008), claims & US 2006/0130700 A1 & EP 1846518 A & WO 2006/066033 A1	8, 9 1-7, 10-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01B1/22(2006.01)i, C09D11/00(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01B1/22, C09D11/00, H01B5/14, H01B13/00, H01L31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2011/034177 A1（住友化学株式会社）2011.03.24, 請求の範囲、 【0023】－【0211】、【0221】－【0245】、実施例 & JP 2011-84814 A & US 2012/0168693 A1 & EP 2478981 A1 & CN 102612416 A & KR 10-2012-0102599 A	1-7, 11-16 8-10
X Y	JP 2010-261102 A（住友化学株式会社）2010.11.18, 特許請求の範 囲、【0022】、【0114】、実施例 & US 2012/0032121 A1 & EP 2418033 A1 & WO 2010/117075 A1 & CN 102387880 A & KR 10-2012-0102489 A	1-7, 11-16 8-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 5 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大久保 智之

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3 4 4 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2010-209421 A (DIC 株式会社) 2010. 09. 24, 特許請求の範囲、【0014】、【0049】－【0057】、実施例（ファミリーなし）	1-7, 11-16 8-10
X Y A	JP 2010-95688 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 2010. 04. 30, 特許請求の範囲、【0020】－【0034】、実施例 & US 2011/0186956 A1 & EP 2350181 A & WO 2010/048066 A2 & KR 10-2011-0086047 A & CN 102245688 A	1-6, 11-16 8-10 7
X Y A	JP 2009-93872 A (信越ポリマー株式会社) 2009. 04. 30, 特許請求の範囲、【0009】－【0052】、実施例 & US 2010/0252782 A1 & EP 2202754 A1 & EP 2400508 A1 & WO 2009/044894 A1 & CN 101816046 A	1, 2, 4, 5, 7, 11-16 8-10 3, 6
X Y A	JP 8-3605 A (株式会社ノリタケカンパニーリミテド) 1996. 01. 09, 特許請求の範囲、【0047】－【0051】、実施例（ファミリーなし）	1-6, 8, 11-16 8-10 7
Y A	JP 2006-282878 A (富士写真フイルム株式会社) 2006. 10. 19, 【0100】 & US 2009/0136719 A1 & EP 1871826 A & WO 2006/104279 A1 & KR 10-2007-0117665 A & CN 101151307 A	8, 10 1-7, 9, 11-16
Y A	JP 2008-28390 A (ゼロックス コーポレイション) 2008. 02. 07, 特許請求の範囲 & US 2008/0020572 A1 & EP 1881750 A1 & CN 101110359 A & KR 10-2008-0008999 A	8, 9 1-7, 10-16
Y A	JP 2008-524395 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2008. 07. 10, 特許請求の範囲 & US 2006/0130700 A1 & EP 1846518 A & WO 2006/066033 A1	8, 9 1-7, 10-16