

(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
2012年2月9日(09.02.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/018082 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) *H01L 29/786* (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01) *H01L 51/05* (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01) *H01L 51/42* (2006.01)
C01G 39/00 (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/067871
- (22) 国際出願日: 2011年8月4日(04.08.2011)
- (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 2010-177016 2010年8月6日(06.08.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本印刷株式会社(DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田口 洋介 (TAGUCHI, Yosuke) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 下河原 匡哉 (SHIMO-GAWARA, Masaya) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 藤本 慎也 (FUJIMOTO, Shin-ya) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 加納 正隆 (KANO, Masataka) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 岸本 達人, 外(KISHIMOTO, Tatsuhito et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番10号 オークビル京橋3階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (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, 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, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))
— 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第19条(1))

(54) Title: NANOPARTICLE CONTAINING TRANSITION METAL COMPOUND AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF, INK HAVING NANOPARTICLES EACH CONTAINING TRANSITION METAL COMPOUND DISPERSED THEREIN AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF, AND DEVICE EQUIPPED WITH HOLE-INJECTION/TRANSPORT LAYER AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 遷移金属化合物含有ナノ粒子及びその製造方法、遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インク及びその製造方法、並びに正孔注入輸送層を有するデバイス及びその製造方法

(57) Abstract: Provided is a novel nanoparticle containing a metal compound, which can be dispersed in a solvent stably. A nanoparticle containing a transition metal compound, which is characterized by being composed of at least one transition metal compound selected from the group consisting of a transition metal oxycarbide, a transition metal oxynitride and a transition metal oxysulfide and a protective agent having a hydrophilic-group-containing organic group and linked to the transition metal compound through a linking group, and is also characterized by being dispersible in a hydrophilic solvent.

(57) 要約: 溶媒中に安定して分散可能な、新規な金属化合物含有ナノ粒子を提供する。遷移金属炭化酸化物、遷移金属窒化酸化物及び遷移金属硫化酸化物よりなる群から選択される1種以上の遷移金属化合物に、親水性基を含む有機基を有する保護剤が連結基により連結してなり、親水性溶媒に分散可能であることを特徴とする遷移金属化合物含有ナノ粒子である。

WO 2012/018082 A1

明 細 書

発明の名称：

遷移金属化合物含有ナノ粒子及びその製造方法、遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インク及びその製造方法、並びに正孔注入輸送層を有するデバイス及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、遷移金属化合物含有ナノ粒子及びその製造方法、遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インク及びその製造方法、並びに、有機エレクトロルミネッセンス素子などの有機デバイス及び量子ドット発光素子を含む正孔注入輸送層を有するデバイス及びその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 有機物を用いたデバイスは、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子という。）、有機トランジスタ、有機太陽電池、有機半導体等、広範な基本素子及び用途への展開が期待されている。また、その他に正孔注入輸送層を有するデバイスには、量子ドット発光素子、酸化物系化合物太陽電池等がある。

[0003] 有機EL素子の素子構造は、陰極／有機層／陽極から構成される。この有機層は、初期の有機EL素子においては発光層／正孔注入層とからなる2層構造であったが、現在では、高い発光効率と長駆動寿命を得るために、電子注入層／電子輸送層／発光層／正孔輸送層／正孔注入層とからなる5層構造など、様々な多層構造が提案されている。

これら電子注入層、電子輸送層、正孔輸送層、正孔注入層などの発光層以外の層には、電荷を発光層へ注入・輸送しやすくする効果、あるいはブロックすることにより電子電流と正孔電流のバランスを保持する効果や、光エネルギー励起子の拡散を抑制するなどの効果があるといわれている。

[0004] 電荷輸送能力および電荷注入能力の向上を目的として、酸化性化合物を、正孔輸送性材料に混合して電気伝導度を高くすることが試みられている。

特許文献 1 ～ 4 においては、酸化性化合物すなわち電子受容性化合物として、化合物半導体である金属酸化物が用いられている。注入特性や電荷移動特性が良い正孔注入層を得ることを目的として、例えば、五酸化バナジウムや三酸化モリブデンなどの金属酸化物を用いて蒸着法で薄膜を形成したり、或いはモリブデン酸化物とアミン系の低分子化合物との共蒸着により混合膜を形成している。

特許文献 5 においては、五酸化バナジウムの塗膜形成の試みとして、酸化性化合物すなわち電子受容性化合物として、オキソバナジウム (V) トリイソプロポキシドオキシドを溶解させた溶液を用い、それと正孔輸送性高分子との混合塗膜の形成後に水蒸気中で加水分解させてバナジウム酸化物として、電荷移動錯体を形成させる作製方法が挙げられている。

特許文献 6 においては、三酸化モリブデンの塗膜形成の試みとして、三酸化モリブデンを物理的に粉碎して作製した微粒子を溶液に分散させてスラリーを作製し、それを塗工して正孔注入層を形成して長寿命な有機 EL 素子を作製することが記載されている。

[0005] 一方、有機トランジスタは、 π 共役系の有機高分子や有機低分子からなる有機半導体材料をチャネル領域に使用した薄膜トランジスタである。一般的な有機トランジスタは、基板、ゲート電極、ゲート絶縁層、ソース・ドレイン電極及び有機半導体層の構成からなる。有機トランジスタにおいては、ゲート電極に印加する電圧（ゲート電圧）を変化させることで、ゲート絶縁膜と有機半導体膜の界面の電荷量を制御し、ソース電極及びドレイン電極間の電流値を変化させてスイッチングを行なう。

有機半導体層とソース電極またはドレイン電極との電荷注入障壁を低減することにより、有機トランジスタのオン電流値を向上させ、かつ素子特性を安定化させる試みとして、有機半導体中に電荷移動錯体を導入することによって、電極近傍の有機半導体層中のキャリア密度を増加させることが知られている（例えば、特許文献 7）。

[0006] このように、デバイスにおいては、正孔注入輸送材料に酸化性材料を適用

することにより、電荷注入障壁を低減させる試みが行われてきている。しかしながら、特許文献１～７で開示されたような酸化性材料を正孔注入輸送性材料に用いても、長寿命素子の実現は困難であるか、さらに寿命を向上させる必要があった。無機化合物のモリブデン酸化物においては比較的高い特性が得られているものの、溶剤に不溶であり溶液塗布法を用いることができないという課題があった。特許文献６には平均粒径２０ｎｍの酸化モリブデン微粒子を溶剤に分散させたスラリーを用いて、スクリーン印刷法により電荷注入層を作製した旨の記述があるが、特許文献６のように MoO_3 粉末を粉碎する方法だと、例えば、１０ｎｍ程度の正孔注入層を形成する要求に対して１０ｎｍ以下のスケールで粒径のそろった微粒子を作製することは、実際には非常に困難である。また、粉碎されて作製される酸化モリブデン微粒子は、凝集させることなく溶液中に安定的に分散させることがさらに困難である。微粒子の溶液化が不安定であると、塗布膜作製の際に凹凸の大きな平滑性が悪い膜しか形成できず、デバイスの短絡の原因となる。

成膜性や薄膜の安定性は素子の寿命特性と大きく関係する。一般的に有機ＥＬ素子の寿命とは、一定電流駆動などで連続駆動させたときの輝度半減時間とし、輝度半減時間が長い素子ほど長駆動寿命であるという。

[0007] このような課題に対し、本発明者らは、少なくとも遷移金属酸化物を含む遷移金属化合物及び遷移金属と保護剤とを含むか、又は、少なくとも遷移金属酸化物を含む遷移金属化合物と保護剤とを含む遷移金属含有ナノ粒子を、正孔注入輸送層に用いることにより、溶液塗布法により正孔注入輸送層を形成可能でありながら、長寿命を達成可能なデバイスを見出した（特許文献８）。

[0008] 一方、従来、粒径が１００ｎｍ以下の金属含有ナノ粒子は、その特徴を活かして、例えば、研磨材、各種機能性フィラー、導電ペーストの添加剤、触媒など、様々な分野で利用されている。中でも、金属酸化物含有ナノ粒子は、例えば蛍光体、触媒、研磨材、透明伝導性膜などに利用されている。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2006-155978号公報
特許文献2：特開2007-287586号公報
特許文献3：特許第3748110号公報
特許文献4：特開平9-63771号公報
特許文献5：SID 07 DIGEST p. 1840-1843 (2007)
特許文献6：特開2008-041894号公報
特許文献7：特開2002-204012号公報
特許文献8：特開2009-290204号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 溶媒を用いて基材に塗布する溶液塗布法は、真空蒸着法に比べて大掛かりな蒸着装置が不要で、作製プロセス工程の簡便化が期待でき、材料の利用効率も高く、コストが安価で、基材の面積化が可能というメリットがあることから、なるべく多くの機能層を溶液塗布法で形成することが望まれている。デバイスにおいて、正孔注入輸送層を溶液塗布法で形成した後、当該正孔注入輸送層の上部に、疎水性溶媒を用いて有機層を溶液塗布法で形成することが望まれる場合が多い。しかしながら、上層の有機層を塗布する際に、下層の正孔注入輸送層が再溶解する場合がある。再溶解の程度によっては、正孔注入輸送層の膜厚が不均一となり、正孔注入輸送層表面における面内の特性のばらつきやデバイスの短絡が発生する恐れがある。従って、有機層を隣接して溶液塗布法で形成しても安定な正孔注入輸送層を、良好な成膜性で溶液塗布法で形成可能であり、素子の寿命特性を向上できる材料が求められている。

- [0011] また、様々な分野で応用が期待されることから、溶媒中に安定して分散可能な、新規な金属化合物含有ナノ粒子が求められている。

- [0012] 本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、その第一の目的は、溶

媒中に安定して分散可能な、新規な金属化合物含有ナノ粒子を提供することである。

本発明の第二の目的は、疎水性溶媒を用いた溶液塗布法で有機層を隣接して形成しても安定な正孔注入輸送層を、溶液塗布法で形成可能な材料である遷移金属化合物含有ナノ粒子を提供することである。

本発明の第三の目的は、上記遷移金属化合物含有ナノ粒子の製造方法を提供することである。

本発明の第四の目的は、新規な遷移金属化合物含有ナノ粒子が溶媒中に安定して分散している、遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクを提供することである。

本発明の第五の目的は、上記遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクの製造方法を提供することである。

本発明の第六の目的は、溶液塗布法により正孔注入輸送層を形成可能で製造プロセスが容易でありながら、長寿命を達成可能なデバイスを提供することである。

本発明の第七の目的は、上記デバイスの製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明に係る遷移金属化合物含有ナノ粒子は、遷移金属炭化酸化物、遷移金属窒化酸化物及び遷移金属硫化酸化物よりなる群から選択される１種以上の遷移金属化合物に、親水性基を含む有機基を有する保護剤が連結基により連結してなり、親水性溶媒に分散可能であることを特徴とする。

[0014] 本発明に係る遷移金属化合物含有ナノ粒子（以下、単に「ナノ粒子」ということがある。）は、無機化合物のモリブデン酸化物等を用いる場合と異なり、ナノ粒子表面において、親水性基を含む有機基を有する保護剤が連結基により連結されているため、親水性溶媒に分散性を有し、分散安定性も高い。また、遷移金属炭化酸化物、遷移金属窒化酸化物及び遷移金属硫化酸化物よりなる群から選択される１種以上という、特定の遷移金属化合物を含みながら溶媒中に安定して分散可能であることから、新規なナノ粒子として、様

々な分野で応用が期待される。

[0015] 本発明に係るナノ粒子は、上記特定の遷移金属化合物が、親水性基を含む有機基を有する保護剤により保護された特定の遷移金属化合物含有ナノ粒子であるため、溶液塗布法により正孔注入輸送層を形成でき製造プロセスが容易でありながら、電荷移動錯体を形成可能で正孔注入特性を向上し、且つ、疎水性溶媒を用いた溶液塗布法で有機層を隣接して形成しても、安定性の高い膜となるため、正孔注入輸送層の形成材料に特に適している。

[0016] 本発明に係るナノ粒子は、親水性溶媒を用いた溶液塗布法によって薄膜形成が可能であることから、製造プロセス上のメリットが大きい。撥液性バンクを持つ基板に正孔注入輸送層から発光層までを順次塗布プロセスのみで形成できる。それ故、無機化合物のモリブデン酸化物の場合のように正孔注入層を高精細なマスク蒸着等で蒸着した後に、正孔輸送層や発光層を溶液塗布法で形成し、さらに第二電極を蒸着するようなプロセスと比較して、単純であり、低コストでデバイスを作製できる利点がある。

[0017] また、本発明に係るナノ粒子は、ナノ粒子に含まれる上記特定の遷移金属化合物の反応性が高く、電荷移動錯体を形成しやすいと考えられる。そのため、本発明に係るナノ粒子は、正孔注入輸送層用途に適しており、本発明に係るナノ粒子を含有する正孔注入輸送層を備えたデバイスは、低電圧駆動、高電力効率、長寿命なデバイスを実現することが可能である。

さらに、ナノ粒子の保護剤の種類を選択することにより、電荷輸送性、あるいは密着性などの機能性をデバイスに付与するなど、多機能化することが容易である。

[0018] また、本発明に係るナノ粒子は、ナノ粒子に含まれる上記特定の遷移金属化合物の反応性が高く、また微小サイズに由来した高い比表面積を有し、単位重量当たりの反応活性部位を多く有することにより、ナノ粒子を適宜担体表面に担持させて用いる触媒用途にも適している。

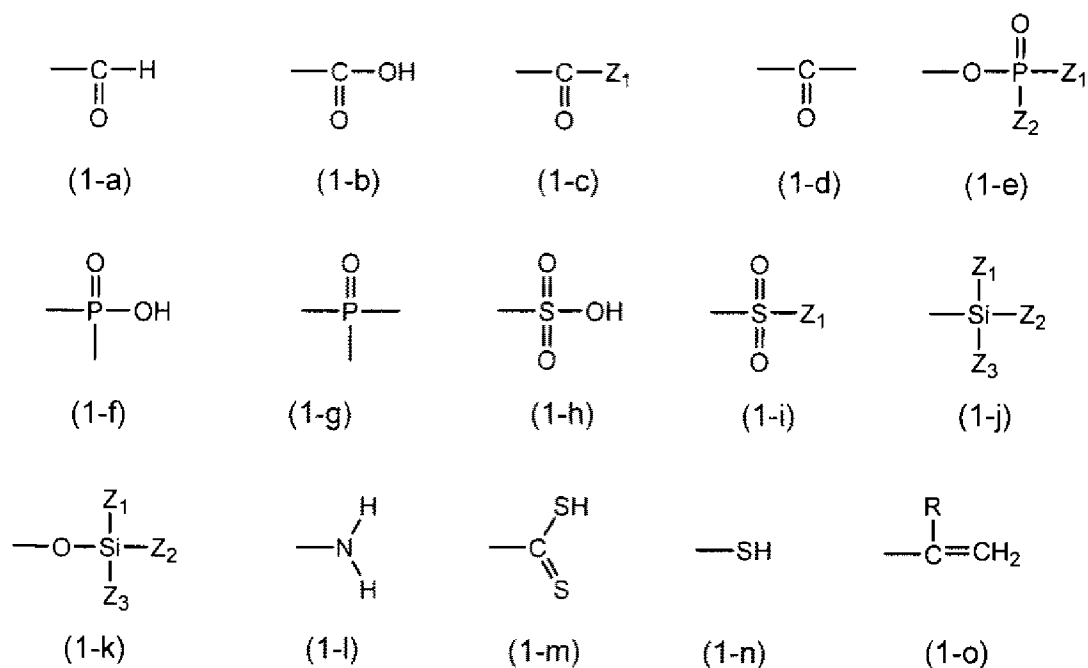
[0019] 本発明の遷移金属化合物含有ナノ粒子においては、前記遷移金属化合物の遷移金属が、モリブデン、タングステン、バナジウム及びレニウムよりなる

群から選択される１種以上の金属であることが、デバイスにおいて駆動電圧の低下や素子寿命を向上させる点から好ましい。

[0020] 本発明の遷移金属化合物含有ナノ粒子においては、前記親水性基が、水酸基、カルボニル基、カルボキシル基、アミノ基、チオール基、シラノール基、スルホ基、スルホン酸塩及びアンモニウム基よりなる群から選択される１種以上であることが、親水性溶媒中での分散安定性の点から好ましい。

[0021] 本発明の遷移金属化合物含有ナノ粒子においては、前記連結基が、下記一般式（１ａ）～（１ｏ）で示される官能基よりなる群から選択される１種以上であることが、膜の安定性の点から好ましい。

[0022] [化１]



（式中、 Z_1 、 Z_2 及び Z_3 は、各々独立にハロゲン原子又はアルコキシ基を表し、 R は水素原子又はメチル基を表す。）

[0023] 本発明の遷移金属化合物含有ナノ粒子においては、前記保護剤が、下記一般式〔Ⅰ〕で表されることが、親水性基及び連結基の各々の機能を有し、かつナノ粒子同士の凝集を防ぐのに十分な距離を確保できる点から好ましい。

一般式〔Ⅰ〕

$X-Y-Z$

(一般式 [I] において、Xは親水性基、Yは炭素数が1～30の直鎖、分岐、又は環状の飽和又は不飽和脂肪族炭化水素基及び／又は炭素数6～40の芳香族炭化水素基を表し、Zは連結基を表す。)

[0024] 本発明の遷移金属化合物含有ナノ粒子においては、前記親水性溶媒は、水への溶解度(20℃)が50g/L以上であることが好ましい。この場合には、遷移金属化合物含有ナノ粒子と隣接層形成に用いられる疎水性溶媒及び隣接層材料との非相溶性を確保でき、塗布工程によって積層する際の隣接層への再溶解量を低下させることができる。

[0025] 本発明に係る第一の遷移金属化合物含有ナノ粒子の製造方法は、(A) 遷移金属及び／又は遷移金属錯体を炭化し、遷移金属炭化物とする工程、

(B) (A) 工程で得られた遷移金属炭化物を、連結基を含む有機基を有する保護剤により保護する工程、及び、

(C) (B) 工程で得られた有機基を有する遷移金属炭化物を酸化し、有機基を有する遷移金属炭化酸化物とする工程を含み、

前記保護剤が連結基及び親水性基を含む有機基を有する保護剤であるか、或いは、前記保護剤が連結基及び疎水性基を含む有機基を有する保護剤であって、更に、当該疎水性基を含む有機基を有する保護剤を、親水性基を含む有機基を有する保護剤に交換する工程を含むことを特徴とする。

[0026] 本発明に係る第二の遷移金属化合物含有ナノ粒子の製造方法は、(a) 遷移金属及び／又は遷移金属錯体を、連結基を含む有機基を有する保護剤により保護する工程、

(b) (a) 工程で得られた有機基を有する遷移金属又は遷移金属錯体を炭化し、有機基を有する遷移金属炭化物とする工程、及び、

(c) (b) 工程で得られた有機基を有する遷移金属炭化物を酸化し、有機基を有する遷移金属炭化酸化物とする工程を含み、

前記保護剤が連結基及び親水性基を含む有機基を有する保護剤であるか、或いは、前記保護剤が連結基及び疎水性基を含む有機基を有する保護剤であって、更に、当該疎水性基を含む有機基を有する保護剤を、親水性基を含む

有機基を有する保護剤に交換する工程を含むことを特徴とする。

[0027] 本発明に係る第三の遷移金属化合物含有ナノ粒子の製造方法は、(α) 遷移金属及び／又は遷移金属錯体を炭化し、遷移金属炭化物とする工程、

(β) (α) 工程で得られた遷移金属炭化物を酸化し、遷移金属炭化酸化物とする工程、及び、

(γ) (β) 工程で得られた遷移金属炭化酸化物を、連結基を含む有機基を有する保護剤により保護し、有機基を有する遷移金属炭化酸化物とする工程を含み、

前記保護剤が連結基及び親水性基を含む有機基を有する保護剤であるか、或いは、前記保護剤が連結基及び疎水性基を含む有機基を有する保護剤であって、更に、当該疎水性基を含む有機基を有する保護剤を、親水性基を含む有機基を有する保護剤に交換する工程を含むことを特徴とする。

[0028] 本発明に係るナノ粒子の製造方法によれば、溶剤に分散性を有し、溶液塗布法によって薄膜形成や、担体表面に担持が可能なナノ粒子が得られる。

[0029] 本発明に係る第一乃至第三の遷移金属化合物含有ナノ粒子の製造方法においては、前記保護剤により保護する工程を、溶媒中で行うことが、保護工程を安定して行うことができる点から好ましい。

[0030] 本発明に係る第一乃至第三の遷移金属化合物含有ナノ粒子の製造方法においては、前記遷移金属炭化物とする工程を、150～400℃で行うことが、粒径の均一化及び未反応遷移金属錯体の生成を抑制する点から好ましい。

[0031] 本発明に係る第一乃至第三の遷移金属化合物含有ナノ粒子の製造方法においては、前記遷移金属炭化物とする工程を、アルゴンガス雰囲気下で行うことが、反応溶液中での分散安定性を維持する点から好ましい。

[0032] 本発明に係る第一の遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクは、前記遷移金属化合物含有ナノ粒子及び親水性溶媒を含有することを特徴とする。

[0033] 本発明に係る第二の遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクは、遷移金属窒化物及び遷移金属硫化物よりなる群から選択される1種以上の化合物(U)、連結基及び親水性基を含む有機基を有する保護剤並びに親水性溶媒を含

有し、上記本発明の遷移金属化合物含有ナノ粒子を調製するため及び／又は上記本発明の遷移金属化合物含有ナノ粒子を含有する膜を形成するために用いられることを特徴とする。当該ナノ粒子分散インクは、上記遷移金属化合物含有ナノ粒子を含有する膜を溶液塗布法により形成するのに好適に用いられる。

[0034] 本発明に係る遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクの製造方法は、炭素、窒素又は硫黄のいずれかの原子を含む遷移金属錯体、連結基及び親水性基を含む有機基を有する保護剤、及び沸点が160～260℃の親水性溶媒を含有する溶液を、150～250℃で加熱する工程を有し、上記本発明の遷移金属化合物含有ナノ粒子を調製するために用いられることを特徴とする。

[0035] 本発明に係るデバイスは、基板上に対向する2つ以上の電極と、そのうちの2つの電極間に配置された正孔注入輸送層を有するデバイスであって、

前記正孔注入輸送層が、少なくとも前記本発明に係る遷移金属化合物含有ナノ粒子を含有することを特徴とする。

[0036] 本発明のデバイスは、前記正孔注入輸送層に隣接して、疎水性溶媒に溶解及び／又は分散可能な電荷輸送性化合物を含む電荷輸送層を含有する態様に適している。

[0037] 本発明のデバイスは、前記正孔注入輸送層において、前記遷移金属化合物含有ナノ粒子が2種以上含まれても良い。この場合には、仕事関数（HOMO）の異なるナノ粒子を用い2種のナノ粒子を経由して階段状に正孔が移動できるようにすることで隣接層間のエネルギー障壁を更に低下できたり、正孔注入性に特化したナノ粒子と正孔輸送性に特化した粒子を別々に作製し混合させることで単一粒子の機能以上の正孔注入輸送性を得ることができるといいうメリットがある。

[0038] 本発明のデバイスは、少なくとも発光層を含む有機層を含有する有機EL素子として好適に用いられる。

[0039] また、本発明のデバイスは、基板上にゲート電極、絶縁層、ソース電極及びドレイン電極、有機半導体層を有する有機トランジスタであって、前記ソ

ース電極及びドレイン電極表面の少なくとも一部に前記遷移金属化合物含有ナノ粒子を有する有機トランジスタとしても好適に用いられる。

[0040] 本発明に係る第一のデバイスの製造方法は、基板上に対向する2つ以上の電極と、そのうちの2つの電極間に配置された正孔注入輸送層を有するデバイスの製造方法であって、

前記第一の遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクを用いて、当該電極上のいずれかの層上に正孔注入輸送層を形成する工程、を含むことを特徴とする。

[0041] 本発明に係る第二のデバイスの製造方法は、基板上に対向する2つ以上の電極と、そのうちの2つの電極間に配置された正孔注入輸送層を有するデバイスの製造方法であって、

前記第二の遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクを用いて、当該電極上のいずれかの層上に正孔注入輸送層を形成する工程、及び、

前記化合物（U）を酸化する工程、を含むことを特徴とする。

[0042] 本発明に係る第一及び第二のデバイスの製造方法によれば、溶液塗布法により正孔注入輸送層を形成可能で製造プロセスが容易でありながら、長寿命を達成可能なデバイスを提供することが可能である。

[0043] 本発明に係る第二のデバイスの製造方法においては、前記化合物（U）を酸化する工程は、正孔注入輸送層を形成する工程の後に行っても良い。

[0044] 本発明に係る第二のデバイスの製造方法においては、前記遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクを調製する工程の後、且つ、前記正孔注入輸送層を形成する工程の前に、前記化合物（U）を酸化する工程を行っても良い。

[0045] 本発明に係る第二のデバイスの製造方法においては、前記化合物（U）を酸化する工程において、加熱手段、光照射手段及び活性酸素を作用させる手段のいずれかを用いることが好ましい。

[0046] 本発明に係る第一及び第二のデバイスの製造方法は、前記正孔注入輸送層上に隣接して、疎水性溶媒に溶解及び／又は分散可能な電荷輸送性化合物及び疎水性溶媒を含む疎水性溶液を塗工することにより、電荷輸送層を形成す

る工程を含む態様に適している。

- [0047] 本発明に係る第一及び第二のデバイスの製造方法は、デバイスが、少なくとも発光層を含む有機層を含有する有機EL素子である態様や、基板上にゲート電極、絶縁層、ソース電極及びドレイン電極、有機半導体層を有する有機トランジスタであって、前記ソース電極及びドレイン電極表面の少なくとも一部に前記遷移金属化合物含有ナノ粒子を有する態様に適している。

発明の効果

- [0048] 本発明は、親水性溶媒中に安定して分散可能な、新規な遷移金属化合物含有ナノ粒子、及び、当該ナノ粒子を用いた新規な遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクを提供することができる。

本発明の遷移金属化合物含有ナノ粒子は、溶剤に分散性を有し、溶液塗布法によって薄膜形成又は担体表面への担持が可能である。本発明に係る遷移金属化合物含有ナノ粒子によれば、製造プロセスが容易でありながら、長寿命を達成可能なデバイスの正孔注入輸送層を形成することが可能である。

本発明の遷移金属化合物含有ナノ粒子の製造方法は、このような遷移金属化合物含有ナノ粒子を容易に製造することができる。

本発明のデバイスは、製造プロセスが容易でありながら、長寿命を達成可能である。

本発明に係るデバイスの製造方法によれば、製造プロセスが容易でありながら、長寿命を達成可能なデバイスを提供することが可能である。

図面の簡単な説明

- [0049] [図1]本発明に係る遷移金属化合物含有ナノ粒子の用途の一例を示した模式図である。

[図2]本発明に係る第一乃至第三の遷移金属化合物含有ナノ粒子の製造方法の工程の順序を示した模式図である。

[図3]本発明に係るデバイスの基本的な層構成を示す断面概念図である。

[図4]本発明に係るデバイスの一実施形態である有機EL素子の層構成の一例を示す断面模式図である。

[図5]本発明に係るデバイスの一実施形態である有機EL素子の層構成の他の一例を示す断面模式図である。

[図6]本発明に係るデバイスの一実施形態である有機EL素子の層構成の他の一例を示す断面模式図である。

[図7]本発明に係るデバイスの別の実施形態である有機トランジスタの層構成の一例を示す断面模式図である。

[図8]本発明に係るデバイスの別の実施形態である有機トランジスタの層構成の他の一例を示す断面模式図である。

[図9]実施例1，2及び比較例1で得られた有機ダイオードについての電流密度の評価結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0050] 以下、本発明に係る遷移金属化合物含有ナノ粒子及びその製造方法、遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インク並びにデバイス及びその製造方法について説明する。

[0051] [遷移金属化合物含有ナノ粒子]

本発明に係る遷移金属化合物含有ナノ粒子は、遷移金属炭化酸化物、遷移金属窒化酸化物及び遷移金属硫化酸化物よりなる群から選択される1種以上の遷移金属化合物に、親水性基を含む有機基を有する保護剤が連結基により連結してなり、親水性溶媒に分散可能であることを特徴とする。

[0052] 本発明に係る遷移金属化合物含有ナノ粒子は、単に遷移金属化合物が粉碎されて形成された粒子と異なり、ナノ粒子表面において、親水性基を含む有機基を有する保護剤が連結基により連結されている。当該保護剤は親水性基と連結基を含むため、保護剤が連結基によって上記特定の遷移金属化合物に連結されると、保護剤に含まれる親水性基は上記特定の遷移金属化合物の表面を覆った有機基上に配置されるため、ナノ粒子表面が親水性になって、親水性溶媒に分散性を有するようになり、また、分散安定性が高いものとなる。ここで、ナノ粒子が親水性溶媒に分散可能か否かは、例えば、水への溶解度（20℃）が50g/L以上である親水性溶媒1mLにナノ粒子1mgを

添加し、室温（20℃）にて1時間超音波を照射した後、20℃にて1時間静置後に沈殿物の乾燥重量が0.1mg未満となれば、分散可能であり、沈殿物の乾燥重量が0.1mg以上となれば分散不可能と判断される。

[0053] 親水性溶媒とは、ある割合で水と相溶する溶媒である。親水性溶媒としては、水、又は、水への溶解度（20℃）が50g/L以上であることを目安として、特に限定されることなく用いることができる。親水性溶媒は、任意の割合で水と混合可能な溶媒であることが好ましい。分散させる親水性溶媒としては、例えば、水、グリセリン、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、メチルジグリコール、イソプロピルグリコール、ブチルグリコール、イソブチルグリコール、メチルプロピレンジグリコール、プロピルプロピレングリコール、ブチルプロピレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール等を挙げることができる。

[0054] 更に、本発明に係る遷移金属化合物含有ナノ粒子は、遷移金属炭化酸化物、遷移金属窒化酸化物及び遷移金属硫化酸化物よりなる群から選択される1種以上という、特定の遷移金属化合物を含みながら親水性溶媒中に安定して分散可能であることから、新規なナノ粒子として、様々な分野で応用が期待される。なおここで、ナノ粒子とは、直径がnm（ナノメートル）オーダー、すなわち1μm未満の粒子をいう。

[0055] 本発明に係るナノ粒子は、単一構造であっても複合構造であっても良く、コア・シェル構造、合金、島構造等であっても良い。ナノ粒子に含まれる遷移金属化合物としては、遷移金属炭化酸化物、遷移金属窒化酸化物及び遷移金属硫化酸化物よりなる群から選択される1種以上である。これらの他、ホ

ウ化物、セレン化物、ハロゲン化物及び錯体等が含まれていても良い。

[0056] ナノ粒子に遷移金属炭化酸化物、遷移金属窒化酸化物又は遷移金属硫化酸化物が含まれることにより、イオン化ポテンシャルの値が最適になったり、不安定な酸化数+0の金属からの酸化による変化をあらかじめ抑制しておくことにより、デバイスにおける駆動電圧の低下や素子寿命を向上させることが可能になる。

中でも、ナノ粒子中に酸化数の異なる酸化物である遷移金属化合物が共存して含まれることが好ましい。酸化数の異なる遷移金属化合物が共存して含まれることにより、酸化数のバランスによって正孔輸送や正孔注入性が適度に制御されることにより、駆動電圧の低下や素子寿命を向上させることが可能になる。なお、ナノ粒子内には処理条件によって様々な価数の遷移金属原子や化合物、例えば酸化物やホウ化物など、が混在していても良い。

また、遷移金属炭化酸化物、遷移金属窒化酸化物及び遷移金属硫化酸化物においては、遷移金属炭化物、遷移金属窒化物及び遷移金属硫化物のそれぞれにおいて、少なくとも一部が酸化されていれば良い。好ましくは、遷移金属炭化物、遷移金属窒化物及び遷移金属硫化物のそれぞれにおいて、表層1 nm程度が酸化されていることが好ましい。

[0057] また、ナノ粒子に遷移金属炭化酸化物、遷移金属窒化酸化物又は遷移金属硫化酸化物という特定の金属化合物が含まれることにより、後述するような、様々な用途に用いることができる。

[0058] 本発明のナノ粒子に含まれる、上記遷移金属化合物の遷移金属としては、3～11族の金属元素は遷移金属元素から、用いられる用途により適宜選択されれば良い。具体的には例えば、デバイス中での正孔注入輸送層用途としては、その上記金属化合物の電荷注入輸送性から、モリブデン、タングステン、バナジウム、レニウム等が挙げられる。また、触媒用途としては、モリブデン、バナジウム、チタン、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、パラジウム、白金、金等が挙げられる。また、配線用途としては、金、銀、銅、インジウム、モリブデン等が上げられる。また、表面増強ラマン散乱（S

ERS)等を利用したセンサー用途としては、銀、金等が挙げられる。また、磁気記録媒体用途としては、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金等が挙げられる。強誘電体用途としては、チタン、ジルコニウム等が挙げられる。

[0059] 中でも、遷移金属化合物の遷移金属としては、モリブデン、タングステン、バナジウム及びレニウムよりなる群から選択される1種以上の金属であることが、反応性が高いことから、電荷移動錯体を形成し易く、デバイスにおける駆動電圧の低下や素子寿命を向上させる点から好ましい。

なお、タングステン、バナジウム、レニウムの各元素は、モリブデンと同様に酸化すること及び正孔注入輸送特性が得られることが、真空蒸着法を用いた酸化物膜形成法において知られている。例えば、タングステンについては、“ADVANCED MATERIALS” 2008, 20 p. 3839-3843、バナジウムについては、“J. PHYS. D: APPL. PHYS.” 41 (2008) 062003 (4 pp)、レニウムについては、“APPLIED PHYSICS LETTERS” 91 011113 (2007)にそれぞれ記載されている。

[0060] 本発明のナノ粒子に含まれる、遷移金属炭化酸化物、遷移金属窒化酸化物及び遷移金属硫化酸化物は、遷移金属化合物中に合計90モル%以上含まれることが好ましい。さらに、これら三種の遷移金属化合物のうち、単一の遷移金属化合物が90モル%以上含まれることがデバイスにおいて駆動電圧の低下や素子寿命を向上させる点から好ましく、単一の遷移金属化合物が95モル%以上含まれることがより好ましい。

[0061] (保護剤)

本発明において、ナノ粒子を保護している保護剤は、連結基と、親水性基を含む有機基を有する。

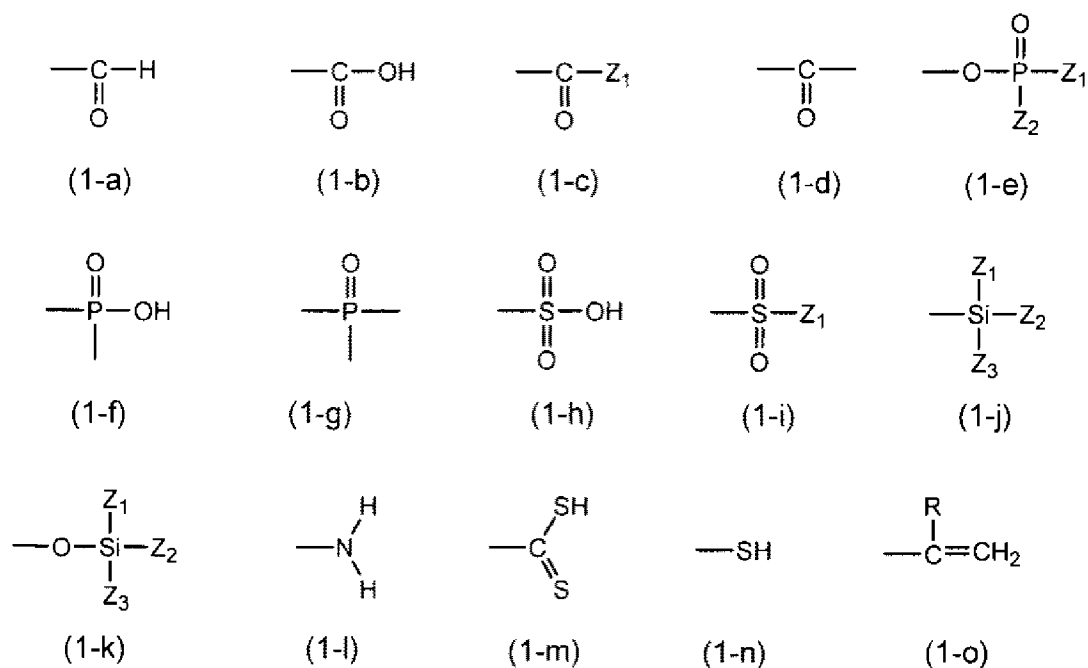
保護剤が連結基によりナノ粒子に連結し、親水性基を含む有機基によりナノ粒子表面を覆って保護することにより、ナノ粒子表面を溶媒に分散可能な親水性にし、親水性溶媒に対するナノ粒子の分散安定性を高める。

保護剤は、低分子化合物であっても良いし、高分子化合物であっても良い。

[0062] 連結基としては、遷移金属及び／又は遷移金属化合物と連結する作用を有すれば、特に限定されない。連結には、吸着や配位も含まれるが、イオン結合、共有結合等の化学結合であることが好ましい。保護剤中の連結基の数は分子内に1つ以上であればいくつであっても良い。しかしながら、より均一なナノ粒子を得たい場合には、連結基と後述する親水性基は別の置換基を採用し、連結基は保護剤の1分子内に1つであることが好ましい。

[0063] 保護剤に含まれる連結基としては、ナノ粒子上で遷移金属及び／又は遷移金属化合物と連結する作用の点から、以下の一般式(1a)～(1o)で示される官能基より選択される1種以上であることが好ましい。

[0064] [化2]



(式中、 Z_1 、 Z_2 及び Z_3 は、各々独立にハロゲン原子又はアルコキシ基を表し、Rは水素原子又はメチル基を表す。)

[0065] 一方、保護剤に含まれる親水性基としては、ナノ粒子表面を有機基で覆いながら、ナノ粒子表面を親水性にする作用を有する置換基を用いる。親水性基としては、水酸基、カルボニル基、カルボキシル基、アミノ基、チオール

基、シラノール基、スルホ基、スルホン酸塩及びアンモニウム基等を挙げることができる。中でも親水性基としては、水酸基、カルボニル基、アミノ基、チオール基、スルホ基、スルホン酸塩及びアンモニウム基よりなる群から選択される１種以上であることが、遷移金属化合物と連結する力が比較的弱い点から好ましく、更に、水酸基、カルボニル基、チオール基、スルホ基及びスルホン酸塩よりなる群から選択される１種以上であることが好ましい。

[0066] 保護剤において、連結基と親水性基は、同種の置換基であっても良いが、１分子中に、少なくとも、連結基の機能を果たす置換基と、親水性基の機能を果たす置換基とが１個ずつ含まれる。ただし連結基と親水性基が同一の場合には保護剤が連結基を複数有することになり、連結基を介してナノ粒子同士が結合し凝集することが懸念されるため、安定した分散性を維持する点からは、保護剤において、連結基と親水性基はそれぞれ異なる方が好ましい。特に、ナノ粒子と結合しにくい１個以上の親水性基と、ナノ粒子に結合しやすい１個の連結基とが、保護剤に含まれることが更に好ましい。

[0067] 保護剤に含まれる有機基としては、炭素を含む基であればよく、炭素数が１以上、好ましくは炭素数が１～３０、より好ましくは２～２５、より更に好ましくは４～２５の直鎖、分岐、又は環状の飽和又は不飽和脂肪族炭化水素基、並びに／或いは、炭素数６～４０、より好ましくは１２～３４より更に好ましくは１２～２６の芳香族炭化水素基及び／又は複素環基等が挙げられる。なお、ここでの炭素数は、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、及び複素環基の置換基の炭素数は含まれない。

中でも、有機基としては、連結基に直接結合する部分に環状構造などの嵩高い構造をもたないものが、連結基を介して保護剤が表面を保護する際に欠陥なく密に保護できる点から、好ましく、また直鎖構造にて炭素数が２以上存在することが、ナノ粒子コアの遷移金属化合物間の距離を十分に保つことができナノ粒子同士の凝集を防ぐことができる点から、好ましい。

一方で、保護剤が、有機基として芳香族炭化水素及び／又は複素環とを含む場合には、電荷輸送性を有したり、隣接する芳香族炭化水素及び／又は複

素環を有する電荷輸送性化合物との密着性向上等により、膜の分散安定性が向上することができる。

[0068] 直鎖又は分岐の飽和又は不飽和脂肪族炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、*sec*-ブチレン基、*tert*-ブチレン基、各種ペンチレン基、各種ヘキシレン基、各種ペンチレン基、各種ヘキシレン基、各種ヘプチレン基、各種オクチレン基、各種ノニレン基、各種デシレン基等が挙げられる。

[0069] 芳香族炭化水素及び／又は複素環としては、具体的には例えば、ベンゼン、トリフェニルアミン、フルオレン、ビフェニル、ピレン、アントラセン、カルバゾール、フェニルピリジン、トリチオフェン、フェニルオキサジアゾール、フェニルトリアゾール、ベンゾイミダゾール、フェニルトリアジン、ベンゾジアチアジン、フェニルキノキサリン、フェニレンビニレン及びフェニルシロール並びにこれらの構造の組み合わせ等が挙げられる。

[0070] ナノ粒子がデバイスに用いられる場合には、保護剤は、電荷輸送性基を有することも好ましい。この場合、電荷輸送性化合物との相溶性や電荷輸送性の向上により、長駆動寿命化に寄与することができる。電荷輸送性基とは、その化学構造基が電子或いは正孔のドリフト移動度を有する性質を示す基であり、又別の定義としては *Time-Of-Flight* 法などの電荷輸送性能を検知できる既知の方法により電荷輸送に起因する検出電流が得られる基として定義できる。電荷輸送性基がそれ自身単独で存在し得ない場合は、当該電荷輸送性基に水素原子を付加した化合物が電荷輸送性化合物であればよい。電荷輸送性基としては、例えば、後述するような、正孔輸送性化合物（アリールアミン誘導体、カルバゾール誘導体、チオフェン誘導体、フルオレン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体等）において、水素原子を除いた残基が挙げられる。

[0071] 前記保護剤が、下記一般式〔I〕で表されることが親水性基及び連結基の各々の機能を有し、かつナノ粒子同士の凝集を防ぐのに十分な距離を確保できる点から好ましい。

一般式 [I]

$X - Y - Z$

(一般式 [I] において、Xは親水性基、Yは炭素数が1～30の直鎖、分岐、又は環状の飽和又は不飽和脂肪族炭化水素基及び／又は炭素数6～40の芳香族炭化水素基を表し、Zは連結基を表す。)

[0072] 保護剤が、低分子化合物である場合の具体例としては、これらに限定されるものではないが、チオグリコール酸、チオグリコール、マロン酸、マレイン酸、コハク酸、グルタル酸、グリコール酸、グリシン、4-ヒドロキシチオフェノール、4-メルカプトフェニル酢酸、ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、ベンジジン、4-(4-アミノフェニル)ベンゾニトリル、4, 4'-ジホルミルトリフェニルアミン、トリス(4-ホルミルフェニル)アミン、N, N, N', N'-テトラキス(4-アミノフェニル)ベンジジン等が挙げられる。

また、保護剤が、分子量1000以下のような低分子化合物である場合には、ナノ粒子表面を覆っている保護剤の厚みが薄いため、遷移金属含有化合物表面が隣接層化合物と接近し相互作用しやすく、遷移金属含有化合物が正孔注入性の向上に寄与しやすいというメリットが期待でき、好ましい。保護剤の分子量の下限としては、特に限定されないが、50以上であることを目安とすることができる。

[0073] 保護剤が、高分子化合物である場合、連結基及び親水性基として機能する官能基を1分子中に2個以上含む高分子化合物を適宜選択して用いることができる。高分子化合物としては、繰り返し単位を有する重合体が好適に用いられ、重量平均分子量としては、例えば1000より大きく、50000以下程度が挙げられる。ここでの重量平均分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)によるポリスチレン換算値をいう。保護剤として用いられる高分子化合物の具体例としては、これらに限定されるものではないが、ポリビニルピロリドン、ポリグリコライド、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルー1-プロパンスルホン酸)、ポリ(アクリルアミド-アク

リル酸)共重合物等が挙げられる。

[0074] 保護剤は、ナノ粒子を親水性溶媒に分散可能とする点から、上記親水性溶媒への溶解度(20℃)が10g/L以上であることが好ましく、更に50g/L以上であることが好ましい。

また、保護剤は、オクタノール-水分配係数 $\log P$ が、-10~2である化合物を選択して用いることが好ましい。オクタノール-水分配係数 $\log P$ が上記範囲である保護剤を用いると、保護剤が適切な親水性を有し、ナノ粒子を親水性溶媒に分散することが可能になる。中でも、隣接する有機層との密着性が重要な場合には、オクタノール-水分配係数 $\log P$ が、-5~2である化合物が好ましい。

なおここで、オクタノール-水分配係数 $\log P$ は、疎水性/親水性のバランスを表すパラメータである。 $\log P$ は、*n*-オクタノールと水への2つの溶媒系における物質の分配係数で、ある化合物の*n*-オクタノール中の濃度 C_o と水中の濃度 C_w に対して常用対数 $\log P = \log(C_o/C_w)$ で定義される。近年 $\log P$ を計算により求める方法が提案されており、有用な方法として、ChemAxon社のソフトウェア「Marvin Calculation Plugin」を挙げることが出来る。本発明でいうところの $\log P$ とは、このソフトウェア「Marvin Calculation Plugin」を用いて計算された値である。

[0075] 本発明のナノ粒子において、遷移金属化合物と、保護剤との含有比率は、用途により適宜選択され、特に限定されないが、遷移金属化合物100質量部に対して、保護剤が10~40質量部であることが好ましい。

[0076] 本発明のナノ粒子の平均粒径は、特に限定されるものではなく、例えば、0.5nm~999nmとすることができ、用途により適宜選択されればよい。平均粒径は、0.5nm~50nmであることが好ましく、中でも0.5nm~20nmであることが好ましい。20nm以下の薄膜を形成する場合には、さらに、15nm以下であることが好ましく、特に1nm~10nmの範囲内であることが好ましい。粒径が小さすぎるものは、製造が困難で

あるからである。一方、粒径が大きすぎると、単位質量当たりの表面積（比表面積）が小さくなり、所望の効果が得られない可能性があり、さらに薄膜の表面粗さが大きくなりショートが多発するおそれがあるからである。

ここで平均粒径は、動的光散乱法により測定される個数平均粒径であるが、正孔注入輸送層に分散された状態においては、平均粒径は、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて得られた画像から、ナノ粒子が20個以上存在していることが確認される領域を選択し、この領域中の全てのナノ粒子について粒径を測定し、平均値を求めることにより得られる値とする。

[0077] （遷移金属化合物含有ナノ粒子の用途）

本発明に係るナノ粒子は、親水性溶媒において分散安定性が非常に高く、遷移金属炭化酸化物、遷移金属窒化酸化物及び遷移金属硫化酸化物よりなる群から選択される1種以上という特定の遷移金属化合物を含む新規なナノ粒子である。

従って、親水性溶媒中で均一に高い分散安定性で分散させたインクの態様で、好適に用いることができる。

[0078] 更に、溶媒中で分散安定性が非常に高いものとなるため、経時安定性及び均一性の高いnmオーダーの薄膜を形成することができる。当該薄膜は親水性であるため、当該薄膜上に、疎水性溶媒を用いた溶液塗布法で有機層を隣接して形成しても、当該薄膜は再溶解することなく安定な膜である。また、逆に、疎水性溶媒を用いた溶液塗布法で形成された有機層上に、隣接して、本発明のナノ粒子を含有する層を親水性溶媒を用いた溶液塗布法で形成しても、有機層は再溶解することなく、互いに安定性の高い薄膜を形成することができる。すなわち、疎水性有機薄膜と、本発明に係るナノ粒子を含有する親水性塗膜とが隣接して積層されてなる、薄膜積層体とすることができる。

[0079] また、疎水性溶媒を用いた溶液塗布法で形成された有機層上に、隣接して、疎水性の高いナノ粒子を疎水性溶媒中に分散して塗布した場合には、有機層表層部分が再溶解することにより、ナノ粒子が有機層表層部分に埋め込まれるような態様となる。ところが、本願の親水性溶媒に分散可能なナノ粒子

を用いると、図1のように、疎水性の有機層のような担持担体5上に、本発明に係るナノ粒子が、ナノ粒子表面を露出させた状態で担持する態様とすることができる。ナノ粒子を担持する担体は、疎水性の有機層に特に限られず用いることができ、本発明に係るナノ粒子は、担体表面に担持させてナノ粒子表面を機能として用いる用途にも好適に用いることができる。

[0080] 以上のことから、本発明に係るナノ粒子は、様々な用途に利用可能である。例えば、デバイス材料、特にデバイスにおける正孔注入輸送材料、触媒、潤滑油に用いられる摩擦改質剤、摩耗防止剤、酸化防止剤等の添加剤等が挙げられる。

[0081] 本発明に係るナノ粒子は、1つの態様として、デバイス材料として適している。

本発明に係るナノ粒子は、上記特定の遷移金属化合物が、親水性基を含む有機基を有する保護剤により保護された特定の遷移金属化合物含有ナノ粒子であるため、溶液塗布法により正孔注入輸送層を形成でき製造プロセスが容易でありながら、電荷移動錯体を形成可能で正孔注入特性を向上し、且つ、疎水性溶媒を用いた溶液塗布法で有機層を隣接して形成しても安定性の高い膜となるため、正孔注入輸送層の形成材料に特に適している。親水性溶媒において分散安定性が非常に高いものとなるため、均一性の高いnmオーダーの薄膜を形成することができる。当該薄膜は、経時安定性及び均一性が高いためデバイスに用いてもショートし難い。

[0082] 本発明に係るナノ粒子は、親水性溶媒を用いた溶液塗布法によって薄膜形成が可能であることから、製造プロセス上のメリットが大きい。例えば有機EL素子において、撥液性バンクを持つ基板に正孔注入輸送層から発光層までを順次塗布プロセスのみで形成できる。それ故、無機化合物のモリブデン酸化物の場合のように正孔注入層を高精細なマスク蒸着等で蒸着した後に、正孔輸送層や発光層を溶液塗布法で形成し、さらに第二電極を蒸着するようなプロセスと比較して、単純であり、低コストでデバイスを作製できる利点がある。

[0083] また、本発明に係るナノ粒子は、ナノ粒子に含まれる上記特定の遷移金属化合物の反応性が高く、電荷移動錯体を形成しやすいと考えられる。そのため、本発明に係るナノ粒子を含有する正孔注入輸送層を備えたデバイスは、低電圧駆動、高電力効率、長寿命なデバイスを実現することが可能である。

さらに、ナノ粒子の保護剤の種類を選択することにより、電荷輸送性、あるいは密着性などの機能性をデバイスに付与するなど、多機能化することが容易である。

デバイスの態様については、後に詳述する。

[0084] また、本発明に係るナノ粒子は、触媒として用いることもできる。燃料電池の電極反応を担う触媒として用いる場合、ナノ粒子中の遷移金属化合物が、遷移金属炭化酸化物、中でもモリブデン炭化酸化物であることが好ましい。

本発明に係るナノ粒子は、触媒として用いる場合、ナノ粒子を担持する担体としては、触媒の担う反応により適宜選択されれば良く、例えば、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、カーボンナノフィラメント、グラフェン、グラファイト等の導電性を有する炭素材等を挙げることができる。

[0085] (遷移金属化合物含有ナノ粒子の製造方法)

本発明に係る第一の遷移金属化合物含有ナノ粒子の製造方法は、(A) 遷移金属及び／又は遷移金属錯体を炭化し、遷移金属炭化物とする工程、

(B) (A) 工程で得られた遷移金属炭化物を、連結基を含む有機基を有する保護剤により保護する工程、及び、

(C) (B) 工程で得られた有機基を有する遷移金属炭化物を酸化し、有機基を有する遷移金属炭化酸化物とする工程を含み、

前記保護剤が連結基及び親水性基を含む有機基を有する保護剤であるか、或いは、前記保護剤が連結基及び疎水性基を含む有機基を有する保護剤であって、更に、当該疎水性基を含む有機基を有する保護剤を、親水性基を含む有機基を有する保護剤に交換する工程を含むことを特徴とする。

[0086] 本発明に係る第二の遷移金属化合物含有ナノ粒子の製造方法は、(a) 遷

移金属及び／又は遷移金属錯体を、連結基を含む有機基を有する保護剤により保護する工程、

(b) (a) 工程で得られた有機基を有する遷移金属又は遷移金属錯体を炭化し、有機基を有する遷移金属炭化物とする工程、及び、

(c) (b) 工程で得られた有機基を有する遷移金属炭化物を酸化し、有機基を有する遷移金属炭化酸化物とする工程を含み、

前記保護剤が連結基及び親水性基を含む有機基を有する保護剤であるか、或いは、前記保護剤が連結基及び疎水性基を含む有機基を有する保護剤であって、更に、当該疎水性基を含む有機基を有する保護剤を、親水性基を含む有機基を有する保護剤に交換する工程を含むことを特徴とする。

[0087] 本発明に係る第三の遷移金属化合物含有ナノ粒子の製造方法は、(α) 遷移金属及び／又は遷移金属錯体を炭化し、遷移金属炭化物とする工程、

(β) (α) 工程で得られた遷移金属炭化物を酸化し、遷移金属炭化酸化物とする工程、及び、

(γ) (β) 工程で得られた遷移金属炭化酸化物を、連結基を含む有機基を有する保護剤により保護し、有機基を有する遷移金属炭化酸化物とする工程を含み、

前記保護剤が連結基及び親水性基を含む有機基を有する保護剤であるか、或いは、前記保護剤が連結基及び疎水性基を含む有機基を有する保護剤であって、更に、当該疎水性基を含む有機基を有する保護剤を、親水性基を含む有機基を有する保護剤に交換する工程を含むことを特徴とする。

[0088] 図2は、本発明に係る第一乃至第三の遷移金属化合物含有ナノ粒子の製造方法の工程の順序を示した模式図である。

図2の(i)は、本発明に係る第一の遷移金属化合物含有ナノ粒子の製造方法の一例を示しており、遷移金属及び／又は遷移金属錯体10を炭化し、遷移金属炭化物20とし、次いで、遷移金属炭化物の表面に、連結基を含む有機基を有する保護剤30の連結基を連結させることにより保護し、次いで、遷移金属炭化物を酸化し、遷移金属炭化酸化物40として、遷移金属化合

物含有ナノ粒子 1 を得る。ここで、前記保護剤は連結基及び親水性基を含む有機基を有する保護剤であるか、或いは、前記保護剤が連結基及び疎水性基を含む有機基を有する保護剤である場合には、更に、当該疎水性基を含む有機基を有する保護剤を、親水性基を含む有機基を有する保護剤に交換する工程を含む（図示せず）ことにより、遷移金属化合物含有ナノ粒子 1 を得る。前記保護剤が連結基及び疎水性基を含む有機基を有する保護剤である場合の、当該疎水性基を含む有機基を有する保護剤を、親水性基を含む有機基を有する保護剤に交換する工程は、（C）酸化工程の前でも後でも良いが、酸化工程によりナノ粒子の表面状態が変化し分散性が低下することが懸念されるため、（C）酸化工程と同時又は（C）酸化工程の後の方が好ましい。

[0089] 図 2 の（i i）は、本発明に係る第二の遷移金属化合物含有ナノ粒子の製造方法の一例を示しており、遷移金属及び／又は遷移金属錯体 10 の表面に、連結基を含む有機基を有する保護剤 30 の連結基を連結させることにより保護し、次いで、遷移金属及び／又は遷移金属錯体 10 を炭化し、保護された（親水性基を含む有機基を有する）遷移金属炭化物 20 とし、次いで、遷移金属炭化物を酸化し、遷移金属炭化酸化物 40 として、遷移金属化合物含有ナノ粒子 1 を得る。ここで、前記保護剤は連結基及び親水性基を含む有機基を有する保護剤であるか、或いは、前記保護剤が連結基及び疎水性基を含む有機基を有する保護剤である場合には、更に、当該疎水性基を含む有機基を有する保護剤を、親水性基を含む有機基を有する保護剤に交換する工程を含む（図示せず）ことにより、遷移金属化合物含有ナノ粒子 1 を得る。前記保護剤が連結基及び疎水性基を含む有機基を有する保護剤である場合の、当該疎水性基を含む有機基を有する保護剤を、親水性基を含む有機基を有する保護剤に交換する工程は、（b）炭化工程及び／又は（c）酸化工程の前でも後でも良いが、（b）炭化工程及び／又は（c）酸化工程によりナノ粒子の表面状態が変化し分散性が低下することが懸念されるため、（c）酸化工程と同時又は（c）酸化工程の後の方が好ましい。

[0090] 図 2 の（i i i）は、本発明に係る第三の遷移金属化合物含有ナノ粒子の

製造方法の一例を示しており、遷移金属及び／又は遷移金属錯体 10 を炭化し、遷移金属炭化物 20 とし、次いで、遷移金属炭化物を酸化し、遷移金属炭化酸化物 40 とする。次いで、遷移金属炭化酸化物 40 の表面に、連結基を含む有機基を有する保護剤 30 の連結基を連結させることにより保護し、遷移金属化合物含有ナノ粒子 1 を得る。ここで、前記保護剤は連結基及び親水性基を含む有機基を有する保護剤であるか、或いは、前記保護剤が連結基及び疎水性基を含む有機基を有する保護剤である場合には、更に、当該疎水性基を含む有機基を有する保護剤を、親水性基を含む有機基を有する保護剤に交換する工程を含む（図示せず）ことにより、遷移金属化合物含有ナノ粒子 1 を得る。

[0091] 本発明に係る第一の遷移金属化合物含有ナノ粒子の製造方法の、(A) 工程において、遷移金属としては、上記ナノ粒子で挙げたものを用いることができるのでここでの説明は省略する。

遷移金属を炭化する場合、ヘキサカルボニル又はアセチルアセトナート等の炭素原子を含む配位子を加えて、加熱等を行うことにより遷移金属炭化物が得られる。

[0092] 遷移金属錯体としては、配位子に炭素原子を含む遷移金属錯体であれば良く、溶媒中でできるだけ低温で分解される遷移金属錯体が好ましい。例えば、モリブデンヘキサカルボニル、タングステンヘキサカルボニル、鉄ペンタカルボニル、コバルトカルボニル、シクロペンタジエニルコバルトジカルボニルおよびペンタカルボニルクロロレニウム等の遷移金属のカルボニル錯体、バナジウムアセチルアセトナート、チタンジイソプロポキシドビス（アセチルアセトナート）、鉄アセチルアセトナート、ニッケルアセチルアセトナート、パラジウムアセチルアセトナート、白金アセチルアセトナート、銀アセチルアセトナート、銅アセチルアセトナート、インジウムアセチルアセトナート等の遷移金属のアセチルアセトナート錯体、テトラキス（ジメチルアミド）チタン、テトラキス（ジエチルアミド）チタン、テトラキス（エチルメチルアミド）チタン、ビス（ジエチルアミド）ビス（ジメチルアミド）チ

タン、ビス（シクロペンタジエニル）バナジウム、フェロセン、ビス（シクロペンタジエニル）コバルト、ビス（シクロペンタジエニル）ニッケル、白金オクタエチルポルフィリン、トリメチル（メチルシクロペンタジエニル）白金、トリクロロ（ピリジン）金、銀フタロシアニン等が挙げられる。

[0093] 遷移金属及び／又は遷移金属錯体を炭化する方法としては、加熱等の方法を用いることができ、例えば、加熱する場合は150～400℃で加熱することにより遷移金属及び／又は遷移金属錯体を炭化することができる。粒径の均一化、及び、粒径を小さくする点からは、更に200～350℃、より更に250～350℃で加熱することが好ましい。

炭化工程の加熱は、溶媒中で行うことがナノ粒子全体に対して均一に炭化できる点から好ましい。また、遷移金属炭化物とする工程は、反応溶液中での分散安定性を維持する点からアルゴンガス雰囲気下で行うことが好ましい。

[0094] （B）工程において、保護剤としては、上記ナノ粒子で挙げたものを用いることができるのでここでの説明は省略する。

[0095] （B）工程の、連結基を含む有機基を有する保護剤の連結基を、遷移金属炭化物等の表面に連結させる保護工程は、溶媒中で行うことが好ましい。具体的には、保護剤を分散させた溶媒中にて加熱、攪拌して行うことが好ましい。このとき、溶媒としては、沸点が加熱温度+10℃以上である溶媒を選択して用いるようにする。沸点が200℃以上の溶媒の存在下で行うことが、保護剤による保護を高温環境下で均一に、且つ、安定して行うことができる点から好ましい。

[0096] （C）工程において、酸化する方法としては、例えば、加熱手段、光照射手段、活性酸素を作用させる手段等が挙げられ、これらを適宜、併用しても良い。

加熱手段としては、ホットプレートやオーブンが挙げられる。加熱温度としては、50～250℃が好ましい。

光照射手段としては、紫外線照射装置が挙げられる。

活性酸素を作用させる手段としては、紫外線によって活性酸素を発生させて作用させる方法や、酸化チタンなどの光触媒に紫外線を照射することによって活性酸素を発生させて作用させる方法が挙げられる。

上記手段においては、加熱温度、光照射量及び活性酸素量により、ナノ粒子同士の相互作用やナノ粒子の正孔輸送性化合物に対する相互作用に違いが生じるため、適宜調節することが好ましい。

また、酸化する際に、遷移金属炭化物を効率的に酸化するために酸素存在下で行うことが好ましい。

[0097] 前記保護工程における保護剤が、連結基及び疎水性基を含む有機基を有する保護剤である場合の、当該疎水性基を含む有機基を有する保護剤を、親水性基を含む有機基を有する保護剤に交換する工程は、疎水性基を含む有機基を有する保護剤で保護されたナノ粒子が分散でき、且つ、親水性基を含む有機基を有する保護剤が溶解可能な溶媒中で行うことができる。例えばクロロホルムのような溶媒中で、4時間～72時間程度、常温（20℃）～60℃程度の温度にて攪拌を行うことにより、保護剤を交換することができる。また疎水性保護剤の連結基に対して親水性保護剤の連結基の方が連結する機能が強い場合には、交換に要する時間を更に短縮することができる。また交換する工程で加熱する温度については高沸点溶媒を用いることで高温化することができ、高温化することで保護剤の交換に要する時間を更に短縮することができるが、高温化するとナノ粒子表面から脱離する保護剤が増えることによってナノ粒子同士の凝集が生じるため、保護剤を交換する際の温度については保護剤が交換することが可能な温度領域において極力低温で行うのが好ましい。

[0098] 第二及び第三のナノ粒子の製造方法においても、炭化する方法、酸化する方法及び保護剤により保護する方法は、上記第一のナノ粒子の製造方法の各方法を用いることができる。

[0099] さらに、本発明のナノ粒子の製造方法においては、上記各工程の2以上の工程を同時に行っても良い。

例えば、第一のナノ粒子の製造方法において、遷移金属及び／又は遷移金属錯体を炭化する工程（A）と、保護剤により保護する工程（B）を同時に行っても良い。

[0100] また、上記ナノ粒子の製造方法は遷移金属化合物として、遷移金属炭化酸化物を含む場合のナノ粒子の製造方法であるが、遷移金属化合物として、遷移金属窒化酸化物又は遷移金属硫化酸化物を含む場合には、上記遷移金属に加える炭化原料を窒化原料若しくは硫化原料とするか、又は遷移金属錯体を窒素原子若しくは硫黄原子を含むものに代えて、上述した方法と同様に行うことができる。

[0101] 遷移金属を硫化する際に加える硫化原料としては、例えば、硫黄、ドデカンチオール、ベンゼンチオール及びビストリメチルシリル硫黄が挙げられる。

[0102] 窒素原子を含む遷移金属錯体としては、例えば、タングステンペンタカルボニル－N－ペンチリソニトリル及びトリアミンモリブデントリカルボニルが挙げられる。

[0103] [遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インク]

本発明に係る第一の遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクは、前記遷移金属化合物含有ナノ粒子及び親水性溶媒を含有することを特徴とする。

[0104] 本発明に係る第二の遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクは、遷移金属炭化物、遷移金属窒化物及び遷移金属硫化物よりなる群から選択される１種以上の化合物（U）、連結基及び親水性基を含む有機基を有する保護剤並びに親水性溶媒を含有することを特徴とする。当該インクは、本発明の遷移金属化合物含有ナノ粒子を調製するため及び／又は本発明の遷移金属化合物含有ナノ粒子を含有する膜を形成するために用いられる。

[0105] 本発明に係る第一及び第二の遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクによれば、製造プロセスが容易でありながら、上述の用途に用いることができ、例えば、長寿命を達成可能なデバイスを提供することが可能である。

[0106] 第一の遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクに含まれる遷移金属化合物

含有ナノ粒子及び第二の遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクに含まれる保護剤は、上記ナノ粒子で挙げたものと同様であるので、ここでの説明は省略する。

[0107] (化合物 (U))

第二の遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクに含まれる遷移金属炭化物、遷移金属窒化物及び遷移金属硫化物よりなる群から選択される 1 種以上の化合物 (U) は、上記ナノ粒子で説明した遷移金属炭化酸化物、遷移金属窒化酸化物及び遷移金属硫化酸化物の前駆体であり、これらを酸化することにより、対応する酸化物が得られる。なお、化合物 (U) のそれぞれにおいて、遷移金属及び／又は遷移金属錯体の少なくとも一部が炭化、窒化又は硫化されていれば良い。

遷移金属炭化物を得る方法は、従来公知の方法を用いることができ、例えば、上記第一のナノ粒子の製造方法で述べた遷移金属の炭化方法を用いることができる。

また、遷移金属窒化物及び遷移金属硫化物を得る場合は、例えば、上記第一のナノ粒子の製造方法で述べたように、上記遷移金属に加える炭化原料を窒化原料若しくは硫化原料とするか、又は遷移金属錯体を窒素原子若しくは硫黄原子を含むものに代えて上記遷移金属の炭化方法を行えば良い。

[0108] (親水性溶媒)

第一及び第二の遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクに含まれる親水性溶媒としては、第一の遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクにおいては、遷移金属化合物含有ナノ粒子と、第二の遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクにおいては、化合物 (U) と、必要に応じて保護剤や後述する正孔輸送性化合物等のその他成分とが良好に溶解乃至分散すれば特に限定されない。

このような親水性溶媒としては、ナノ粒子の説明の箇所で述べたような親水性溶媒を適宜用いることができる。

[0109] 遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクの好適な用途としては、後述するデバイスに用いられる、正孔注入輸送層を形成するための、正孔注入輸送層

用インクが挙げられる。

遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクが、正孔注入輸送層用インクとして用いられる場合、上記必須成分以外に正孔注入輸送層の駆動電圧の低下や素子寿命をさらに向上させる点から、後述する正孔輸送性化合物の中から、親水性溶媒に溶解する化合物を適宜選択し、含んでいても良い。

[0110] 本発明の遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクにおいて、上記正孔輸送性化合物が用いられる場合には、正孔輸送性化合物の含有量は、前記遷移金属含有ナノ粒子100質量部に対して、10～10000質量部であることが、正孔注入輸送性を高くし、且つ、膜の安定性が高く長寿命を達成する点から好ましい。

正孔注入輸送層において、前記正孔輸送性化合物の含有量が少なすぎると、正孔輸送性化合物を混合した相乗効果が得られ難い。一方、前記正孔輸送性化合物の含有量が多すぎると、遷移金属含有ナノ粒子を用いる効果が得られ難くなる。

[0111] 本発明の遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクは、本発明の効果を損なわない限り、バインダー樹脂や硬化性樹脂や塗布性改良剤などの添加剤を含んでいても良い。

バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリアリレート及びポリエステル等が挙げられる。また、熱又は光等により硬化するバインダー樹脂を含有していてもよい。熱又は光等により硬化する材料としては、上記正孔輸送性化合物において分子内に硬化性の官能基が導入されたもの、あるいは、硬化性樹脂等を使用することができる。具体的に、硬化性の官能基としては、アクリロイル基やメタクリロイル基などのアクリル系の官能基、ビニレン基、エポキシ基及びイソシアネート基等を挙げることができる。

硬化性樹脂としては、熱硬化性樹脂であっても光硬化性樹脂であってもよく、例えばエポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂及びシランカップリング剤等を挙げる

ことができる。

[0112] (遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクの製造方法)

遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクは、通常、親水性溶媒に、第一の遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクにおいてはナノ粒子、第二の遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクにおいては、遷移金属炭化物、遷移金属窒化物及び遷移金属硫化物よりなる群から選択される１種以上の化合物（U）、連結基及び親水性基を含む有機基を有する保護剤、といった必須成分の他、正孔輸送性化合物等の任意成分を一般的な調製法に従って、混合し分散処理することにより調製される。混合分散には、ペイントシェーカー又はビーズミル等を用いることができる。

[0113] 本発明に係る第一の遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクの第二の製造方法としては、遷移金属化合物含有ナノ粒子を濾過して取り出したり、精製することなく、ワンポットで遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクを製造する方法である。このような遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクの第二の製造方法は、炭素、窒素又は硫黄のいずれかの原子を含む遷移金属錯体、連結基及び親水性基を含む有機基を有する保護剤、及び沸点が１６０～２６０℃の親水性溶媒を含有する溶液を、１５０～２５０℃で加熱することを特徴とする。

[0114] 炭素、窒素又は硫黄のいずれかの原子を含む遷移金属錯体としては、配位子として、炭素、窒素又は硫黄のいずれかの原子を含む遷移金属錯体を用いればよく、上述の遷移金属化合物含有ナノ粒子の製造方法において説明したものと同様のものを用いることができる。

また、連結基及び親水性基を含む有機基を有する保護剤は、上記ナノ粒子で挙げたものと同様であるので、ここでの説明は省略する。

[0115] 沸点が１６０～２６０℃の親水性溶媒であれば、塗布及び乾燥を行うことが比較的容易なため、インクの溶媒としてそのまま使用することができる。沸点が１６０～２６０℃の親水性溶媒としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、メチルジグリコール、ブチルグリコール、イソ

ブチルグリコール、メチルプロピレンジグリコール、ブチルプロピレンジグリコール、ジエチレンジグリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレンジグリコールモノブチルエーテル、ジエチレンジグリコールジメチルエーテル、ジエチレンジグリコールエチルメチルエーテル、ジエチレンジグリコールジエチルエーテル、エチレンジグリコールモノブチルエーテル、ジアセトンアルコール等が挙げられる。

[0116] 遷移金属錯体、連結基及び親水性基を含む有機基を有する保護剤、及び沸点が160～260℃の親水性溶媒を含有する溶液を、150～250℃で加熱することにより、炭化する工程と、保護剤により保護する工程とが行われる。炭化する工程と、保護剤により保護する工程は、反応溶液中での分散安定性を維持する点からアルゴンガス雰囲気下で行うことが好ましい。そして加熱温度は、上記温度範囲であって、且つ、親水性溶媒の沸点に比べて少なくとも10℃低い温度で加熱することが好ましい。アルゴンガス雰囲気下で、炭化する工程と、保護剤により保護する工程を行った後、大気雰囲気に変更し、酸化工程を行うことが好ましい。

[0117] (デバイス)

本発明に係るデバイスは、基板上に対向する2つ以上の電極と、そのうちの2つの電極間に配置された正孔注入輸送層を有するデバイスであって、

前記正孔注入輸送層が、少なくとも上記本発明に係る遷移金属化合物含有ナノ粒子を含有することを特徴とする。

[0118] 本発明のデバイスは、前記正孔注入輸送層が、上記本発明に係るナノ粒子を含有することにより、含まれる遷移金属化合物の特性により正孔注入特性が向上し、且つ、経時安定性及び均一性の高い膜となるため、素子の長寿命化を達成可能である。

[0119] このように、本発明のデバイスに用いられるナノ粒子が寿命を向上できるのは、ナノ粒子に含まれる遷移金属炭化酸化物、遷移金属窒化酸化物及び遷移金属硫化酸化物等の遷移金属化合物の反応性が高く、ナノ粒子同士、又は正孔輸送性化合物が含まれる場合には当該正孔輸送性化合物との間で、電荷

移動錯体を形成し易いためと推測される。

なお、電荷移動錯体を形成していることは、例えば、 ^1H NMR測定により、ナノ粒子を電荷輸送性化合物の溶液へ混合した場合、電荷輸送性化合物の6～10 ppm付近に観測される芳香環に由来するプロトンシグナルの形状やケミカルシフト値が、ナノ粒子を混合する前と比較して変化する現象が観測されることによって示唆される。

[0120] また、上記本発明に係るナノ粒子は溶媒中で分散安定性が非常に高いものであるため、経時安定性及び均一性の高いnmオーダーの薄膜を形成することができる。当該薄膜は親水性であるため、当該薄膜上に、隣接して疎水性溶媒を用いた溶液塗布法で有機層を形成しても、当該薄膜は再溶解することなく安定性が高い膜である。また、逆に、疎水性溶媒を用いた溶液塗布法で形成された有機層上に、隣接して、本発明のナノ粒子を分散させた親水性溶媒を用いた溶液塗布法で、形成しても、有機層は再溶解することなく、互いに安定性の高い薄膜を形成することができる。そのため、正孔注入輸送層表面における面内の特性のばらつきやデバイスの短絡が発生する恐れがなく、電荷の受け渡しが均一且つ十分に行われ、上記本発明に係るナノ粒子を含有する正孔注入輸送層を備えた本発明のデバイスは、低電圧駆動、高電力効率で、特に寿命が向上したデバイスを実現できると推測される。

本発明のデバイスにおいては、ナノ粒子の保護剤の種類を選択することにより、電荷輸送性、あるいは密着性などの機能性を付与するなど、多機能化することも容易である。

[0121] このように、本発明のデバイスは、無機化合物の遷移金属酸化物を用いる場合と異なり、ナノ粒子が溶媒中で分散安定性が非常に高いものとなるため、溶液塗布法によって正孔注入輸送層を形成することが可能なことから、製造プロセスが容易である。

本発明のデバイスは、溶液塗布法によって正孔注入輸送層を形成することができるので、撥液性バンクを持つ基板に正孔注入輸送層から発光層までを順次塗布プロセスのみで形成できる。そのため、無機化合物の遷移金属酸化

物の場合のように正孔注入層を高精細なマスク蒸着等で蒸着した後に、正孔輸送層や発光層を溶液塗布法で形成し、さらに第二電極を蒸着するようなプロセスと比較して、単純であり、低コストでデバイスを作製できる利点がある。

[0122] 以下、本発明に係るデバイスの層構成について説明する。

本発明に係るデバイスは、基板上に対向する2つ以上の電極と、そのうちの2つの電極間に配置された正孔注入輸送層を有するデバイスである。

本発明に係るデバイスには、有機EL素子、有機トランジスタ、色素増感太陽電池、有機薄膜太陽電池、有機半導体を包含する有機デバイスのほか、正孔注入輸送層を有する量子ドット発光素子、酸化物系化合物太陽電池等も含まれる。

図3は本発明に係る有機デバイスの基本的な層構成を示す断面模式図である。本発明のデバイスの基本的な層構成は、基板50上に対向する2つの電極（61及び62）と、その2つの電極（61及び62）間に配置され少なくとも正孔注入輸送層70を含む有機層80を有する。

基板50は、デバイスを構成する各層を形成するための支持体であり、必ずしも電極61の表面に設けられる必要はなく、デバイスの最も外側の面に設けられていればよい。

[0123] 正孔注入輸送層70は、少なくとも上記ナノ粒子を含有し、電極61から有機層80への正孔の注入及び／又は輸送を担う層である。

有機層80は、正孔注入輸送されることにより、デバイスの種類によって様々な機能を発揮する層であり、単層からなる場合と多層からなる場合がある。有機層が多層からなる場合は、有機層は、正孔注入輸送層の他にさらに、デバイスの機能の中心となる層（以下、機能層と称呼する。）や、当該機能層の補助的な層（以下、補助層と称呼する。）を含んでいる。例えば、有機EL素子の場合、正孔注入輸送層の表面にさらに積層される正孔輸送層が補助層に該当し、当該正孔輸送層の表面に積層される発光層が機能層に該当する。

電極 6 2 は、対向する電極 6 1 との間に正孔注入輸送層 7 0 を含む有機層 8 0 が存在する場所に設けられる。また、必要に応じて、図示しない第三の電極を有していてもよい。これらの電極間に電場を印加することにより、デバイスの機能を発現させることができる。

[0124] 図 4 は、本発明に係るデバイスの一実施形態である有機 E L 素子の層構成の一例を示す断面模式図である。本発明の有機 E L 素子は、電極 6 1 の表面に正孔注入輸送層 7 0 が積層され、当該正孔注入輸送層 7 0 の表面に補助層として正孔輸送層 9 0 a、機能層として発光層 1 0 0 が積層された形態を有する。このように、本発明に特徴的な正孔注入輸送層を正孔注入層の位置で用いる場合には、導電率の向上に加え、当該正孔注入輸送層は電荷移動錯体を形成して溶液塗布法に用いた溶剤に不溶になるので、上層の正孔輸送層を積層する際にも溶液塗布法を適用することが可能である。さらに、電極との密着性向上も期待できる。

図 5 は、本発明に係るデバイスの一実施形態である有機 E L 素子の層構成の別の一例を示す断面模式図である。本発明の有機 E L 素子は、電極 6 1 の表面に補助層として正孔注入層 9 0 b が形成され、当該正孔注入層 9 0 b の表面に正孔注入輸送層 7 0、機能層として発光層 1 0 0 が積層された形態を有する。このように、本発明に特徴的な正孔注入輸送層を正孔輸送層の位置で用いる場合には、導電率の向上に加え、当該正孔注入輸送層は電荷移動錯体を形成して溶液塗布法に用いた溶剤に不溶になるので、上層の発光層を積層する際にも溶液塗布法を適用することが可能である。

図 6 は、本発明に係るデバイスの一実施形態である有機 E L 素子の層構成の別の一例を示す断面模式図である。本発明の有機 E L 素子は、電極 6 1 の表面に正孔注入輸送層 7 0、機能層として発光層 1 0 0 が順次積層された形態を有する。このように、本発明に特徴的な正孔注入輸送層を 1 層で用いる場合には、工程数が削減されるというプロセス上のメリットがある。

なお、上記図 4 ～図 6 においては、正孔注入輸送層 7 0、正孔輸送層 9 0 a、正孔注入層 9 0 b のそれぞれが、単層ではなく複数層から構成されてい

るものであっても良い。

- [0125] 上記図4～図6においては、電極61は陽極、電極62は陰極として機能する。上記有機EL素子は、陽極と陰極の間に電場を印加されると、正孔が陽極から正孔注入輸送層70及び正孔輸送層90aを経て発光層100に注入され、且つ、電子が陰極から発光層に注入されることにより、発光層100の内部で注入された正孔と電子が再結合し、素子の外部に発光する機能を有する。

素子の外部に光を放射するため、発光層の少なくとも一方の面に存在する全ての層は、可視波長域のうち少なくとも一部の波長の光に対する透過性を有することを必要とする。また、図示しないが、発光層と電極62（陰極）の間には、必要に応じて電子輸送層及び／又は電子注入層が設けられていてもよい。

- [0126] 図7は、本発明に係るデバイスの別の実施形態である有機トランジスタの層構成の一例を示す断面模式図である。この有機トランジスタは、基板50上に、電極63（ゲート電極）と、対向する電極61（ソース電極）及び電極62（ドレイン電極）と、電極63、電極61、及び電極62間に配置された前記有機層としての有機半導体層110と、電極63と電極61の間、及び電極63と電極61の間に介在する絶縁層120を有し、電極61と電極62の表面に、正孔注入輸送層70が形成されている。

上記、有機トランジスタは、ゲート電極における電荷の蓄積を制御することにより、ソース電極－ドレイン電極間の電流を制御する機能を有する。

- [0127] 図8は、本発明に係るデバイスの実施形態である有機トランジスタの別の層構成の一例を示す断面模式図である。この有機トランジスタは、基板50上に、電極63（ゲート電極）と、対向する電極61（ソース電極）及び電極62（ドレイン電極）と、電極63、電極61、及び電極62間に配置された前記有機層として本発明の正孔注入輸送層70を形成して有機半導体層110とし、電極63と電極61の間、及び電極63と電極62の間に介在する絶縁層120を有している。この例においては、正孔注入輸送層70が

有機半導体層 110 となっている。

[0128] 本発明のデバイスは、正孔注入輸送層が上記本発明に係るナノ粒子を含有し、親水性溶媒に分散可能で、形成された正孔注入輸送層は親水性となるため、当該薄膜上に、疎水性溶媒を用いた溶液塗布法で有機層を隣接して形成しても、当該薄膜は再溶解することなく安定な膜となる。従って、本発明のデバイスは、前記正孔注入輸送層に隣接して、疎水性溶媒に溶解及び／又は分散可能な電荷輸送性化合物を含む電荷輸送層を含有する態様に適している。

[0129] 尚、本発明のデバイスの層構成は、上記例示に限定されるものではなく、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

以下、本発明に係るデバイスの各層について詳細に説明する。

[0130] (正孔注入輸送層)

本発明のデバイスは、少なくとも正孔注入輸送層を含む。本発明のデバイスが有機デバイスであって、有機層が多層の場合には、有機層は、正孔注入輸送層の他にさらに、デバイスの機能の中心となる層や、当該機能層を補助する役割を担う補助層を含んでいるが、それらの機能層や補助層は、後述するデバイスの具体例において、詳細に述べる。

[0131] 本発明のデバイスにおける正孔注入輸送層は、少なくとも上記本発明に係るナノ粒子を含有するものであり、上記遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクを用いて形成されることが好ましい。本発明のデバイスにおける正孔注入輸送層は、下層表面を完全に被覆してしまう連続層のみならず、点在する島状や網状等に形成されている不連続層である態様も含まれる。

[0132] 本発明のデバイスにおける正孔注入輸送層は、ナノ粒子のみからなるものであっても良いが、さらに他の成分を含有していても良い。中でも、正孔輸送性化合物を含有することが、駆動電圧の低下や素子寿命をさらに向上させる点から、好ましい。

[0133] 正孔輸送性化合物を含有する場合に、本発明のデバイスにおける正孔注入輸送層は、ナノ粒子と正孔輸送性化合物を含有する混合層 1 層からなるものであっても良いし、当該混合層を含む複数層からなるものであっても良い。また、前記正孔注入輸送層は、ナノ粒子を含有する層と、正孔輸送性化合物を含有する層とが少なくとも積層された複数層からなるものであっても良い。また、前記正孔注入輸送層は、ナノ粒子を含有する層と、ナノ粒子及び正孔輸送性化合物を少なくとも含有する層とが少なくとも積層された層からなるものであっても良い。

[0134] 本発明の正孔注入輸送層は、2 種以上の遷移金属化合物含有ナノ粒子を含有していても良い。例えば、含まれる遷移金属及び／または遷移金属化合物がそれぞれ異なる 2 種以上の遷移金属化合物含有ナノ粒子を含有していても良い。この場合、仕事関数（HOMO）の異なるナノ粒子を用い 2 種のナノ粒子を経由して階段状に正孔が移動できるようにすることで隣接層間のエネルギー障壁を更に低下させられることや、正孔注入性に特化したナノ粒子と正孔輸送性に特化したナノ粒子を含有させることで単一粒子の機能以上の正孔注入輸送性を得ることができるというメリットがある。また、含まれる保護剤がそれぞれ異なる 2 種以上の遷移金属化合物含有ナノ粒子を含有していても良い。この場合、保護剤の種類を複数選択できることで正孔注入輸送層を多機能化することができ、例えば高撥液性の保護剤で保護されたナノ粒子と高正孔輸送性の保護剤で保護されたナノ粒子を含有させることで高撥液性と高正孔輸送性の 2 つの機能を有する正孔注入輸送層を形成できるというメリットがある。更に、含まれる遷移金属及び／または遷移金属化合物、並びに、保護剤がそれぞれ異なる 2 種以上の遷移金属化合物含有ナノ粒子を含有していても良い。

[0135] 正孔輸送性化合物は、正孔輸送性を有する化合物であれば、適宜用いることができる。ここで、正孔輸送性とは、公知の光電流法により、正孔輸送による過電流が観測されることを意味する。

正孔輸送性化合物としては、低分子化合物の他、高分子化合物も好適に用

いられる。正孔輸送性高分子化合物は、正孔輸送性を有し、且つ、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）のポリスチレン換算値による重量平均分子量が2000以上の高分子化合物をいう。

[0136] 正孔輸送性化合物としては、特に限定されることなく、例えば、アリールアミン誘導体、アントラセン誘導体、カルバゾール誘導体、チオフェン誘導体、フルオレン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体及びスピロ化合物等を挙げることができる。

アリールアミン誘導体としては、例えば、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（TPD）、ビス（N-（1-ナフチル-N-フェニル）ベンジジン）（ α -NPD）、4, 4', 4'' -トリス（3-メチルフェニルフェニルアミノ）トリフェニルアミン（MTDATA）及び4, 4', 4'' -トリス（N-（2-ナフチル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン（2-TNATA）等が挙げられる。

カルバゾール誘導体としては、例えば、4, 4'-N, N' -ジカルバゾール-ビフェニル（CBP）等が挙げられる。

フルオレン誘導体としては、例えば、N, N' -ビス（3-メチルフェニル）-N, N' -ビス（フェニル）-9, 9-ジメチルフルオレン（DMFL-TPD）等が挙げられる。

ジスチリルベンゼン誘導体としては、例えば、4-（ジ-p-トリルアミノ）-4'-[（ジ-p-トリルアミノ）スチリル]スチルベン（DPAVB）等が挙げられる。

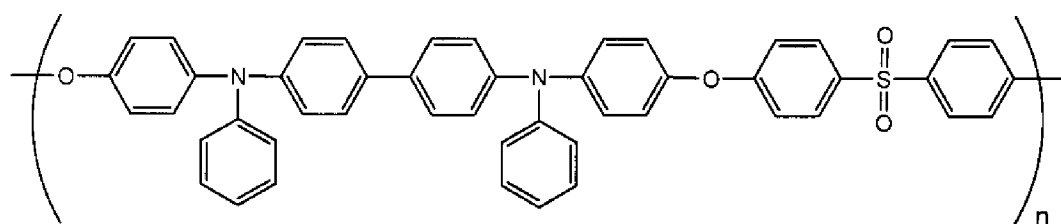
スピロ化合物としては、例えば、2, 7-ビス（N-ナフタレン-1-イル-N-フェニルアミノ）-9, 9-スピロビフルオレン（Spiro-NPB）及び2, 2', 7, 7'-テトラキス（N, N-ジフェニルアミノ）-9, 9'-スピロビフルオレン（Spiro-TAD）等が挙げられる。

[0137] また、正孔輸送性高分子化合物としては、例えば、アリールアミン誘導体、アントラセン誘導体、カルバゾール誘導体、チオフェン誘導体、フルオレ

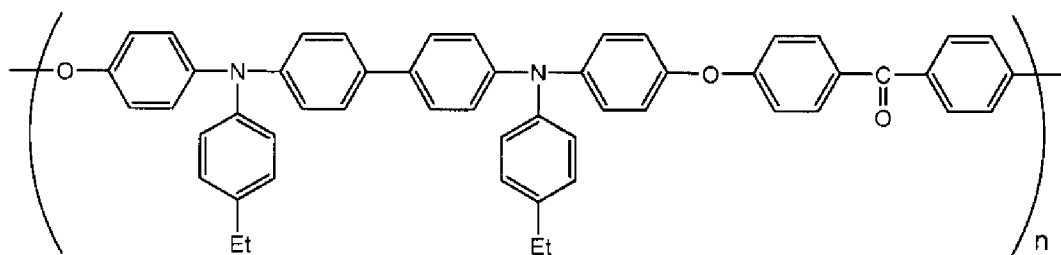
ン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体又はスピロ化合物等を繰り返し単位に含む重合体を挙げることができる。

アリールアミン誘導体を繰り返し単位に含む重合体の具体例としては、非共役系の高分子として、コポリ〔3, 3′-ヒドロキシーテトラフェニルベンジジン／ジエチレングリコール〕カーボネート（PC-TPD-DEG）、下記構造で表されるPTPDES及びEt-PTPDEK等、共役系の高分子としてポリ〔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〕を挙げるができる。

[0138] [化3]



PTPDES



Et-PTPDEK

[0139] アントラセン誘導体類を繰り返し単位に含む重合体の具体例としては、ポリ〔（9, 9-ジオクチルフルオレニル-2, 7-ジイル）-c o-（9, 10-アントラセン）〕等を挙げるができる。

カルバゾール類を繰り返し単位に含む重合体の具体例としては、ポリビニルカルバゾール（PVK）等を挙げることができる。

チオフェン誘導体類を繰り返し単位に含む重合体の具体例としては、ポリ〔（9, 9-ジオクチルフルオレニル-2, 7-ジイル）-c o-（ビチオフェン）〕等を挙げることができる。

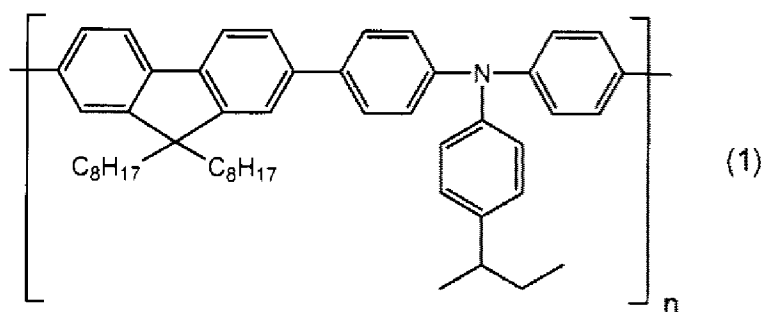
[0140] フルオレン誘導体を繰り返し単位に含む重合体の具体例としては、下記式

(1) で示されるポリ〔(9, 9-ジオクチルフルオレニル-2, 7-ジイル)-co-(4, 4'-(N-(4-sec-ブチルフェニル))ジフェニルアミン)〕(TFB)、下記式(2)で示されるポリ〔(9, 9-ジオクチルフルオレニル-2, 7-ジイル)-alt-co-(N, N'-ビス{4-ブチルフェニル}-ベンジジンN, N'-{1, 4-ジフェニレン})〕、下記式(3)で示されるポリ〔(9, 9-ジオクチルフルオレニル-2, 7-ジイル)〕(PFO)等を挙げることができる。

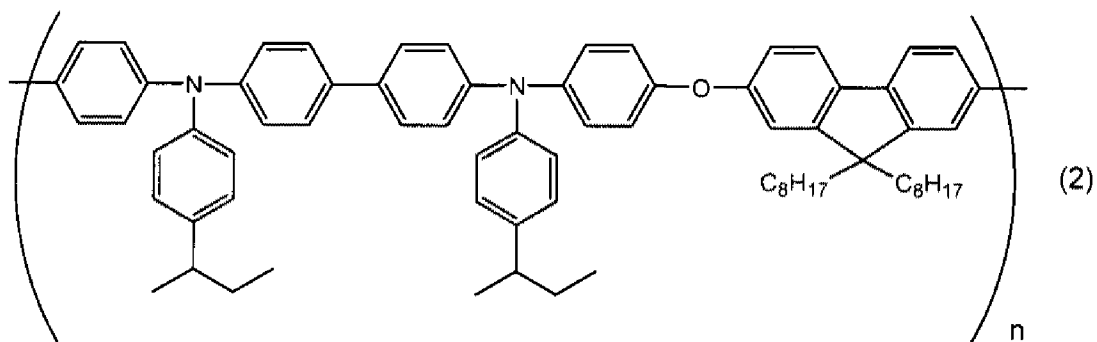
スピロ化合物を繰り返し単位に含む重合体の具体例としては、ポリ〔(9, 9-ジオクチルフルオレニル-2, 7-ジイル)-alt-co-(9, 9'-スピロ-ビフルオレン-2, 7-ジイル)〕等を挙げることができる。

これらの正孔輸送性高分子化合物は単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

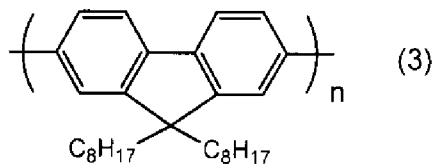
[0141] [化4]



[0142] [化5]



[0143] [化6]



[0144] 上記正孔注入輸送層の平均膜厚は、目的や隣接する層により適宜決定することができるが、通常0.1～1000nm、好ましくは1～500nmである。

なお、島状などの不連続層を有する場合の膜厚は、全体を平均化した膜厚にて定義され、例えば不連続層を含む膜全体をエリプソメーターにて測定することで平均膜厚の値を得ることができる。

また、上記正孔注入輸送層の仕事関数は5.0～6.0eVが好ましく、5.0～5.8eVであることが、正孔注入効率の点からより好ましい。

[0145] 本発明の正孔注入輸送層は、溶液塗布法で形成することが可能である。本発明の正孔注入輸送層は、溶液塗布法により形成されることが、製造プロセスが容易な上、ショートが発生しにくいため歩留まりが高く、電荷移動錯体を形成して長寿命を達成する点から好ましい。この場合、本発明の正孔注入輸送層は、少なくともナノ粒子が良好に分散する溶剤中で分散させた溶液（遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インク）を用いて、溶液塗布法により形成する。また、正孔輸送性化合物が含まれる正孔注入輸送層を形成する場合、ナノ粒子と、正孔輸送性化合物とを、双方が良好に溶解乃至分散する親水性溶媒中で混合した溶液を用いて、溶液塗布法により形成しても良い。この場合、ナノ粒子と正孔輸送性化合物の双方が良好に溶解乃至分散する親水性溶媒中で混合すると、溶液中でナノ粒子と正孔輸送性化合物が相互作用し、電荷移動錯体を形成しやすくなるため、正孔輸送性及び膜の経時安定性に優れた正孔注入輸送層を形成できる。

また、前記正孔注入輸送層として、ナノ粒子を含有する層上に正孔輸送性化合物を含有する層を溶液塗布法により積層した層としても良い。また、前記正孔注入輸送層は、ナノ粒子を含有する層上に、ナノ粒子及び正孔輸送性

化合物を少なくとも含有する層を溶液塗布法により積層した層としても良い。

溶液塗布法については、下記、デバイスの製造方法の項目において説明する。

[0146] (基板)

基板は、本発明のデバイスの支持体になるものであり、例えば、フレキシブルな材質であっても、硬質な材質であってもよい。具体的に用いることができる材料としては、例えば、ガラス、石英、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエステル及びポリカーボネート等を挙げることができる。

これらのうち、合成樹脂製の基板を使用する場合には、ガスバリア性を有することが望ましい。基板の厚さは特に限定されないが、通常、0.5～2.0 mm程度である。

[0147] (電極)

本発明のデバイスは、基板上に対向する2つ以上の電極を有する。

本発明のデバイスにおいて、電極は、金属又は金属酸化物で形成されることが好ましく、公知の材料を適宜採用することができる。通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム及び白金等の金属並びにインジウム及び／又はスズの酸化物などの金属酸化物により形成することができる。

[0148] 電極は、通常、基板上にスパッタリング法、真空蒸着法などの方法により形成されることが多いが、塗布法やディップ法等の湿式法により形成することもできる。電極の厚さは、各々の電極に要求される透明性等により異なる。透明性が必要な場合には、電極の可視光波長領域の光透過率が、通常、60%以上、好ましくは80%以上となることが望ましく、この場合の厚さは、通常10～1000 nm、好ましくは20～500 nm程度である。

本発明においては、電極上に、電荷注入材料との密着安定性を向上させるために、さらに金属層を有していても良い。金属層は金属が含まれる層をい

い、上述のような通常電極に用いられる金属や金属酸化物から形成される。

[0149] (その他)

本発明のデバイスは、必要に応じて、電子注入電極と有機層の間に、従来公知の電子注入層及び／又は電子輸送層を有していてもよい。

[0150] (有機EL素子)

本発明のデバイスの一実施形態として、少なくとも本発明の正孔注入輸送層及び発光層を含む有機層を含有する、有機EL素子が挙げられる。

以下、有機EL素子を構成する各層について、図3～5を用いて順に説明する。

[0151] (基板)

基板50は、有機EL素子の支持体になるものであり、例えばフレキシブルな材質であっても、硬質な材質であってもよい。具体的には、例えば、上記デバイスの基板の説明において挙げたものを用いることができる。

発光層100で発光した光が基板50側を透過して取り出される場合においては、少なくともその基板50が透明な材質である必要がある。

[0152] (陽極、陰極)

電極61および電極62は、発光層100で発光した光の取り出し方向により、どちらの電極に透明性が要求されるか否かが異なり、基板50側から光を取り出す場合には電極61を透明な材料で形成する必要があり、また電極62側から光を取り出す場合には電極62を透明な材料で形成する必要がある。

基板50の発光層側に設けられている電極61は、発光層に正孔を注入する陽極として作用し、基板50の発光層側に設けられている電極62は、発光層100に電子を注入する陰極として作用する。

本発明において、陽極及び陰極は、上記デバイスの電極の説明において列挙した金属又は金属酸化物で形成されることが好ましい。

[0153] (正孔注入輸送層、正孔輸送層及び正孔注入層)

正孔注入輸送層70、正孔輸送層90a及び正孔注入層90bは、図4～

6に示すように、発光層100と電極61（陽極）の間に適宜形成される。
図4のように、本発明に係る正孔注入輸送層70の上に正孔輸送層90aを積層し、その上に発光層100を積層してもよいし、図5のように、正孔注入層90bの上に本発明に係る正孔注入輸送層70を積層し、その上に発光層100を積層してもよいし、図6のように、電極61の上に、本発明に係る正孔注入輸送層70を積層しその上に発光層100を積層してもよい。

[0154] 図4のように、本発明に係る正孔注入輸送層70の上に正孔輸送層90aを積層する場合に、正孔輸送層90aに用いられる正孔輸送材料は特に限定されない。本発明に係る正孔注入輸送層において説明した正孔輸送性化合物を用いることが好ましい。中でも、隣接する本発明に係る正孔注入輸送層70に用いられている正孔輸送性化合物と同じ化合物を用いることが、正孔注入輸送層と正孔輸送層の界面の密着安定性を向上させ、長駆動寿命化に寄与する点から好ましい。

正孔輸送層90aは、正孔輸送材料を用いて、後述の発光層と同様方法で形成することができる。正孔輸送層90aの膜厚は、通常0.1～1 μ m、好ましくは1～500nmである。

[0155] 図5のように、正孔注入層90bの上に本発明に係る正孔注入輸送層70を積層する場合に、正孔注入層90bに用いられる正孔注入材料は特に限定されず、従来公知の化合物を用いることができる。例えば、フェニルアミン系、スターバースト型アミン系、フタロシアニン系、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化アルミニウム等の酸化物、アモルファスカーボン、ポリアニリン、ポリチオフェン誘導体等が挙げられる。

正孔注入層90bは、正孔注入材料を用いて、後述の発光層100と同様方法で形成することができる。正孔注入層90bの膜厚は、通常1nm～1 μ m、好ましくは2nm～500nm、さらに好ましくは5nm～200nmである。

[0156] さらに、正孔注入特性を考慮すると、電極61側から有機層である発光層100に向かって各層の仕事関数（HOMO）の値が階段状に大きくなるよ

うな正孔注入材料及び正孔輸送材料を選択して、各界面での正孔注入のエネルギー障壁をできるだけ小さくし、電極61と発光層100の間の大きな正孔注入のエネルギー障壁を補完することが好ましい。

[0157] 具体的には例えば、電極61にITO（UVオゾン洗浄直後の仕事関数5.0 eV）を用い、発光層100にAlq3（HOMO 5.7 eV）を用いた場合、正孔注入輸送層70を構成する材料としてTFB（仕事関数5.4 eV）と、仕事関数5.0～5.4 eV未満のナノ粒子を選択してこの順に積層し、電極61側から発光層100に向かって各層の仕事関数の値が順に大きくなるような層構成をとるように配置することが好ましい。なお、上記仕事関数又はHOMOの値は、光電子分光装置AC-1（理研計器（株）製）を使用した光電子分光法の測定値より引用した。

このような層構成の場合、電極61（UVオゾン洗浄直後の仕事関数5.0 eV）と発光層100（例えばHOMO 5.7 eV）の間の正孔注入の大きなエネルギー障壁を、HOMOの値が階段状になるように補完可能で、正孔注入効率に非常に優れた正孔注入輸送層が得られる。

[0158] （発光層）

発光層100は、図4～6に示すように、電極61が形成された基板50と電極62との間に、発光材料により形成される。

本発明の発光層に用いられる材料としては、通常、発光材料として用いられている材料であれば特に限定されず、蛍光材料及びりん光材料のいずれも用いることができる。具体的には、色素系発光材料、金属錯体系発光材料等の材料を挙げることができ、低分子化合物または高分子化合物のいずれも用いることができる。

[0159] 色素系発光材料としては、例えば、アリールアミン誘導体、アントラセン誘導体、（フェニルアントラセン誘導体、）、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オリゴチオフエン誘導体、カルバゾール誘導体、シクロペンタジエン誘導体、シロール誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、シロール誘導体、スチ

ルベン誘導体、スピロ化合物、チオフェン環化合物、テトラフェニルブタジエン誘導体、トリアゾール誘導体、トリフェニルアミン誘導体、トリフマニルアミン誘導体、ピラゾロキノリン誘導体、ヒドラゾン誘導体、ピラゾリンダイマー、ピリジン環化合物、フルオレン誘導体、フェナントロリン類、ペリノン誘導体、ペリレン誘導体等を挙げることができる。またこれらの2量体や3量体やオリゴマー、2種類以上の誘導体の化合物も用いることができる。

これらの材料は単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

[0160] 金属錯体系発光材料としては、例えば、アルミキノリノール錯体、ベンゾキノリノールベリリウム錯体、ベンゾオキサゾール亜鉛錯体、ベンゾチアゾール亜鉛錯体、アゾメチル亜鉛錯体、ポルフィリン亜鉛錯体、ユーロピウム錯体等、あるいは中心金属にAl、Zn、Be等または、Tb、Eu、Dy等の希土類金属を有し、配位子にオキサジアゾール、チアジアゾール、フェニルピリジン、フェニルベンゾイミダール、キノリン構造等を有する金属錯体を挙げることができる。

これらの材料は単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

[0161] 高分子系発光材料としては、分子内に上記低分子系材料を分子内に直鎖あるいは側鎖あるいは官能基として導入されたもの、重合体およびデンドリマー等を使用することができる。

例えば、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリアセチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリフルオレノン誘導体、ポリフルオレン誘導体及びポリキノキサリン誘導体並びにそれらの共重合体等を挙げることができる。

[0162] 上記発光層中には、発光効率の向上や発光波長を変化させる等の目的でドーピング材料を添加してもよい。高分子系材料の場合は、これらを分子構造の中に発光基として含んでいても良い。このようなドーピング材料としては、例えば、ペリレン誘導体、クマリン誘導体、ルブレン誘導体、キナクドリン誘導体、スクアリウム誘導体、ポルフィリン誘導体、スチリル系色素、テ

トラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、デカシクレン、フェノキサゾン、キノキサリン誘導体、カルバゾール誘導体及びフルオレン誘導体を挙げることができる。またこれらにスピロ基を導入した化合物も用いることができる。

これらの材料は単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

[0163] 本発明においては、発光層の材料としては蛍光発光する低分子化合物または高分子化合物や、燐光発光する低分子化合物または高分子化合物のいずれをも用いることができる。本発明において、発光層を設ける下地層が本発明の上記正孔注入輸送層である場合、当該正孔注入輸送層は電荷移動錯体を形成して溶液塗布法に用いたキシレン等の疎水性溶媒に不溶になるため、発光層の材料としては、キシレン等の疎水性溶媒に溶解しやすく溶液塗布法により層を形成する高分子型材料を用いることが可能である。この場合、蛍光発光する高分子化合物または蛍光発光する低分子化合物を含む高分子化合物や、燐光発光する高分子化合物または燐光発光する低分子化合物を含む高分子化合物を好適に用いることができる。

[0164] 発光層は、発光材料を用いて、溶液塗布法または蒸着法または転写法により形成することができる。溶液塗布法は、後述のデバイスの製造方法の項目において説明するのと同様の方法を用いることができる。蒸着法は、例えば、真空蒸着法の場合には、発光層の材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、発光層の材料を蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた基板50、電極61、正孔注入輸送層70、及び正孔輸送層90aの積層体の上に発光層100を形成させる。転写法は、例えば、予めフィルム上に溶液塗布法又は蒸着法で形成した発光層を、電極上に設けた正孔注入輸送層70に貼り合わせ、加熱により発光層100を正孔注入輸送層70上に転写することにより形成される。また、フィルム、発光層100、正孔注入輸送層70の順に積層された積層体の正孔注入輸送層側を、電極上に転写してもよい。

発光層の膜厚は、通常、1～500 nm、好ましくは20～1000 nm

程度である。本発明は、正孔注入輸送層を溶液塗布法で形成することが好適であるため、発光層も溶液塗布法で形成する場合はプロセスコストを下げるができるという利点がある。

[0165] (有機トランジスタ)

本発明に係るデバイスの別の実施形態として、有機トランジスタが挙げられる。以下、有機トランジスタを構成する各層について、図7及び図8を用いて説明する。

図7に示されるような本発明の有機トランジスタは、電極61（ソース電極）と電極62（ドレイン電極）の表面に正孔注入輸送層70が形成されているため、それぞれの電極と有機半導体層との間の正孔注入輸送能力が高くなり、且つ、本発明の正孔注入輸送層の膜安定性が高いため、長駆動寿命化に寄与する。

本発明の有機トランジスタは、図8に示されるような、本発明の正孔注入輸送層70が有機半導体層110として機能するものであっても良い。

また、本発明の有機トランジスタは、図7に示されるように電極61（ソース電極）と電極62（ドレイン電極）の表面に正孔注入輸送層70を形成し、有機半導体層110として電極表面に形成した正孔注入輸送層とは材料が異なる本発明の正孔注入輸送層70を形成してもよい。

[0166] 図7に示されるような有機トランジスタを形成する場合に、有機半導体層を形成する材料としては、ドナー性（p型）の、低分子あるいは高分子の有機半導体材料が使用できる。

上記有機半導体材料としては、ポルフィリン誘導体、アリールアミン誘導体、ポリアセン誘導体、ペリレン誘導体、ルブレン誘導体、コロネン誘導体、ペリレンテトラカルボン酸ジイミド誘導体、ペリレンテトラカルボン酸二無水化物誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリピロール誘導体、ポリアニリン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリチオフェンビニレン誘導体、ポリチオフェン一複素環芳香族共重合体とその誘導体、 α -6-チオフェン、 α -4-チオ

フェン、ナフタレンのオリゴアセン誘導体、 α -5-チオフェンのオリゴチオフェン誘導体、ピロメリト酸二無水物誘導体及びピロメリト酸ジイミド誘導体を用いることができる。

ポルフィリン誘導体としては、例えば、フタロシアニンや銅フタロシアニンなどの金属フタロシアニンを挙げることができる。

アリールアミン誘導体としては、例えば、m-TDATAを用いることができる。

ポリアセン誘導体としては、例えば、ナフタレン、アントラセン、ナフタセン、ペンタセンを挙げることができる。

また、これらポルフィリン誘導体やトリフェニルアミン誘導体などにルイス酸や四フッ化テトラシアノキノジメタン (F_4 -TCNQ)、バナジウムやモリブデンなど無機の酸化物などを混合し、導電性を高くした層を用いることもできる。

[0167] 図7に示されるような、本発明の正孔注入輸送層を含む有機トランジスタを形成する場合であっても、前記有機半導体層110を構成する化合物としては、本発明の正孔注入輸送層に用いられる正孔輸送性化合物、中でも正孔輸送性高分子化合物を用いることが、本発明の正孔注入輸送層70と有機半導体層110の界面の密着安定性を向上させ、長駆動寿命化に寄与する点から好ましい。

[0168] 有機半導体層のキャリア移動度は $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることが、特に有機トランジスタに対しては $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることが、トランジスタ特性の点から好ましい。

また、有機半導体層は、上記有機EL素子の発光層と同様に、溶液塗布法またはドライプロセスにより形成することが可能である。

[0169] 基板、ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極と、絶縁層については、特に限定されず、例えば以下のような材料を用いて形成することができる。

基板50は、本発明のデバイスの支持体になるものであり、例えばフレキシブルな材質であっても、硬質な材質であってもよい。具体的には、上記有

機ＥＬ素子の基板と同様のものを用いることができる。

ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極としては、導電性材料であれば特に限定されないが、本発明に係る前記遷移金属化合物含有ナノ粒子を用いて正孔注入輸送層７０を形成する点からは、金属又は金属酸化物であることが好ましい。具体的には、上述の有機ＥＬ素子における電極と同様の金属又は金属酸化物を用いることができるが、特に、白金、金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、ＩＴＯ及び炭素が好ましい。

[0170] ゲート電極を絶縁する絶縁層には種々の絶縁材料を用いることができ、無機酸化物でも有機化合物でも用いることが出来るが、特に、比誘電率の高い無機酸化物が好ましい。無機酸化物としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタン、酸化スズ、酸化バナジウム、チタン酸バリウムストロンチウム、ジルコニウム酸チタン酸バリウム、ジルコニウム酸チタン酸鉛、チタン酸鉛ランタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、フッ化バリウムマグネシウム、チタン酸ビスマス、チタン酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ニオブ酸ビスマス及びトリオキサイドイットリウムなどが挙げられる。それらのうち好ましいのは、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル及び酸化チタンである。窒化ケイ素、窒化アルミニウムなどの無機窒化物も好適に用いることができる。

[0171] 有機化合物としては、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリレート、光ラジカル重合系、光カチオン重合系の光硬化性樹脂、あるいはアクリロニトリル成分を含有する共重合体、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、ノボラック樹脂及びシアノエチルプルラン、ポリマー体、エラストマー体を含むホスファゼン化合物、等を用いることができる。

[0172] なお、色素増感太陽電池、有機薄膜太陽電池、有機半導体等のその他の有機デバイス、正孔注入輸送層を有する量子ドット発光素子、酸化物系化合物太陽電池等についても、正孔注入輸送層を上記本発明に係る正孔注入輸送層とすれば、その他の構成は特に限定されず、適宜公知の構成と同じであって

良い。

[0173] (デバイスの製造方法)

本発明に係る第一のデバイスの製造方法は、基板上に対向する2つ以上の電極と、そのうちの2つの電極間に配置された正孔注入輸送層を有するデバイスの製造方法であって、

前記第一の遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクを用いて、当該電極上のいずれかの層上に正孔注入輸送層を形成する工程、を含むことを特徴とする。

[0174] 本発明に係る第二のデバイスの製造方法は、基板上に対向する2つ以上の電極と、そのうちの2つの電極間に配置された正孔注入輸送層を有するデバイスの製造方法であって、

前記第二の遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクを用いて、当該電極上のいずれかの層上に正孔注入輸送層を形成する工程、及び、

前記化合物(U)を酸化する工程、を含むことを特徴とする。

[0175] 本発明に係るデバイスの製造方法においては、ナノ粒子を含有する正孔注入輸送層は、上述のように第一又は第二の遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクを用いて、溶液塗布法により形成される。溶液塗布法を用いることにより、正孔注入輸送層の形成の際に蒸着装置が不要で、マスク蒸着等を用いることなく、塗り分けも可能であり、生産性が高く、また、電極と正孔注入輸送層の界面及び正孔注入輸送層と有機層界面の密着安定性が高いデバイスを形成できる。

[0176] ここで溶液塗布法とは、第一又は第二の遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクを下地となる電極又は層上に塗布し、乾燥して正孔注入輸送層を形成する方法である。

[0177] 溶液塗布法として、例えば、浸漬法、スプレーコート法、スピンコート法、ブレードコート法、ディップコート法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法及びインクジェット法等の液体滴下法などが挙げられる。

薄膜かつ／又は平滑な正孔注入輸送層を得る必要がある場合には、スピンコート法が好適に用いられる。また、正孔注入輸送層のパターンを得る必要がある場合には、基板上に位置選択的に正孔注入輸送層を堆積可能な、インクジェット法等の液体滴下法が好適に用いられる。また、大面積にて正孔注入輸送層を形成する必要がある場合には、浸漬法及びディップコート法が好適に用いられる。

[0178] 本発明に係る第二のデバイスの製造方法においては、遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクに含まれる遷移金属炭化物、遷移金属窒化物及び遷移金属硫化物よりなる群から選択される１種以上の化合物（U）を酸化する工程を有することにより、溶剤溶解性のない遷移金属酸化物を含有する層を、蒸着法を用いることなく溶液塗布法を用いて形成することが可能である。また、正孔注入輸送層中の当該化合物（U）を対応する遷移金属炭化物、遷移金属窒化物又は遷移金属硫化物とすることにより、隣接する有機層と正孔注入輸送層とを互いに溶液塗布法で形成しながら安定した膜を形成可能な上、適宜正孔注入輸送性を変化させることも可能である。また、酸化する工程を有することにより、膜強度を向上させることも可能である。

[0179] 本発明に係る第二のデバイスの製造方法において、前記化合物（U）を酸化する工程は、正孔注入輸送層を形成する工程の前に行ってもよいし、正孔注入輸送層を形成する工程の後に行ってもよい。化合物（U）を酸化する工程において、酸化する方法としては、酸素存在下で、例えば、加熱手段、光照射手段、活性酸素を作用させる手段等が挙げられ、これらを適宜、併用しても良く、上述のナノ粒子の製造方法で述べた方法と同様であって良い。

[0180] すなわち、本発明に係る第二のデバイスの製造方法の一態様としては、第二の遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクを用いて、電極上のいずれかの層上に、遷移金属炭化物、遷移金属窒化物及び遷移金属硫化物よりなる群から選択される１種以上の化合物（U）と保護剤とを含む正孔注入輸送層を形成する工程と、当該正孔注入輸送層中の当該化合物（U）を、それぞれ、遷移金属炭化酸化物、遷移金属窒化酸化物又は遷移金属硫化酸化物に酸化する

工程を有する製造方法が挙げられる。このようにすると、ナノ粒子を含有する正孔注入輸送層を形成することができる。

[0181] 本発明に係る第二のデバイスの製造方法の別の一態様としては、正孔注入輸送層を形成する工程前に、第二の遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクに含まれる遷移金属炭化物、遷移金属窒化物及び遷移金属硫化物よりなる群から選択される１種以上の化合物（Ｕ）を酸化する工程を行い、当該化合物（Ｕ）をナノ粒子とする工程を有する。当該酸化された遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクを用いて、ナノ粒子を含有する正孔注入輸送層を形成する。当該層を形成後、さらに、酸化する工程を行っても良い。

[0182] デバイスの製造方法における、その他の工程については、従来公知の工程を適宜用いることができる。

実施例

[0183] 以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。これらの記載により本発明を制限するものではない。また、層又は膜の厚みは平均膜厚で表わされている。

[0184] （製造例１）

次の手順で、ポリビニルピロリドンで保護されたモリブデン炭化酸化物含有ナノ粒子インクを合成した。

５０ｍｌ三口フラスコ中に、モリブデンヘキサカルボニル ０．８ｇ（関東化学株式会社製）、ポリビニルピロリドン ０．１ｇ（平均分子量：１０，０００、SIGMA-ALDRICH社製）、エチレングリコール １２．８ｇ（関東化学株式会社製）を量り取った。この混合液をアルゴンガス雰囲気とし、攪拌しながら１８０℃まで加熱し、その温度を２時間維持した。その後、この混合液を室温（２４℃）まで冷却し、アルゴンガス雰囲気から大気雰囲気へ変更して、ポリビニルピロリドンで保護されたモリブデン炭化酸化物含有ナノ粒子が溶媒中に分散された、モリブデン炭化酸化物含有ナノ粒子インクを得た。

[0185] （製造例２）

次の手順で、チオグリコール酸で保護されたモリブデン炭化酸化物含有ナノ粒子インクを作製した。

50 ml ミッロフラスコ中に、*n*-ヘキサデシルアミン 0.8 g（関東化学株式会社製）、*n*-オクチルエーテル 12.8 g（東京化成工業株式会社製）を量り取り、攪拌しながら減圧し、低揮発成分除去のために室温（24℃）にて3.5時間放置した。真空下から大気雰囲気へ変更し、モリブデンヘキサカルボニル 0.8 g（関東化学株式会社製）を添加した。この混合液をアルゴンガス雰囲気とし、攪拌しながら280℃まで加熱し、その温度を1時間維持した。その後、この混合液を室温（24℃）まで冷却し、アルゴンガス雰囲気から大気雰囲気へ変更した後、エタノール 20 g を添加し、次いで、遠心分離によって沈殿物を反応液から分離した後、下記に示す手順で再沈殿による精製を行った。すなわち、沈殿物をクロロホルム 3 g と混合して分散液とし、この分散液にエタノール 6 g を滴下することにより精製された沈殿物を得た。このようにして得られた再沈殿液を遠心分離し、沈殿物を反応液から分離した後、乾燥することにより、黒色の *n*-ヘキサデシルアミンで保護されたモリブデン炭化酸化物ナノ粒子の精製物を得た。

次に、50 ml ナスフラスコ中に、合成した *n*-ヘキサデシルアミン保護モリブデン炭化酸化物ナノ粒子 0.1 g、チオグリコール酸 0.8 g（東京化成工業株式会社製）、クロロホルム 20 g を量り取り、大気雰囲気にて攪拌しながら50℃まで加熱し、その温度を2日間維持した。その後、この混合液を室温（24℃）まで冷却した後、遠心分離によって沈殿物を反応液から分離し、下記に示す手順で再沈殿による精製を行った。すなわち、沈殿物を2-プロパノール 5 g と混合して分散液とし、この分散液にヘキサン 12 g を滴下することにより精製された沈殿物を得た。次に再沈殿液を遠心分離し、沈殿物を反応液から分離した後、乾燥することにより、チオグリコール酸で保護されたモリブデン炭化酸化物ナノ粒子を得た。このようにして得られたモリブデン炭化酸化物含有ナノ粒子を2-プロパノールに対して0.5重量%の濃度で分散させることで、モリブデン炭化酸化物含有ナ

ノ粒子インクを得た。

[0186] (試験：結晶構造の測定)

製造例2で得られた中間体であるn-ヘキサデシルアミンで保護されたモリブデン炭化酸化物ナノ粒子について、粉末X線回折法にて結晶構造を同定した。測定装置には(株)リガク製のRINT-1500を用い、測定用試料は測定対象の黒色の粉末をガラス上にのせて作製した。X線源としてはCuK α 線を用い、管電圧50kV、管電流250mAの条件で実施した。2 θ / θ スキャン法でスキャン速度が毎分2°、ステップ角が0.05°の条件で測定した。

製造例2で得られた中間体であるn-ヘキサデシルアミンで保護されたモリブデン炭化酸化物ナノ粒子の黒色の粉末は、2 θ =37.8、43.7、63.4、75.7、79.9°に鋭いピークが観察された。データベースJCPDS card No. 15-0457の値から、作製した黒色の粉末はMo₂Cを主体とする粒子であることが確認された。

[0187] (試験：価数の測定)

製造例2で得られた中間体であるn-ヘキサデシルアミンで保護されたモリブデン炭化酸化物ナノ粒子について、X線光電子分光(XPS)法にて価数を測定した。測定にはKratos社製ESCA-3400型を用いた。測定に用いたX線源としては、MgK α 線を用いた。モノクロメーターは使用せず、加速電圧10kV、フィラメント電流20mAの条件で測定した。

[0188] 測定試料は、製造例2で得られた中間体であるn-ヘキサデシルアミンで保護されたモリブデン炭化酸化物ナノ粒子の黒色粉末を大気中でシクロヘキサノンに0.4質量%の濃度で分散させてインクを作製した。当該インクを、大気中でITOつきガラス基板の上にスピナーで塗布して、薄膜を形成した。その薄膜を大気中にて200℃で30分間乾燥した。乾燥後の薄膜の厚みは10nmであった。なお膜厚は、洗浄済みのITOつきガラス基板上に、測定しようとする材料で形成した層を単層として形成し、カッターナイフで段差を作製してから、段差の高さをプローブ顕微鏡(エスアイアイ・ナ

ノテクノロジー（株）製の Nanopics 1000）を用い、タッピングモードで測定した。

[0189] その乾燥後の薄膜について、XPS法により測定を行ったところ、 MoO_3 の $3d_{5/2}$ に帰属されるスペクトルがピーク位置 232.5 eV に観測された。さらにMoの酸化数が+6である MoO_3 だけでなく、 231.2 eV 近傍に酸化数が+5のMoと推定されるピークがショルダーとして観測された。

この薄膜について、アルゴンガスでスパッタ処理を行い、表面から約 5 nm を除去したところ、Moの酸化数が+4である MoO_2 に帰属するピークが観測され、酸化数が0のピークは観測されなかった。そして、下地のITOガラス基板が見えるまでスパッタを繰り返したが、Moの酸化数が0のピークは観測されなかった。このXPSの結果は、黒色粉末の粒子の内部にあった酸化数が+4のMoがスパッタによって表出したことを示している。この結果から、製造例2で得られた中間体であるn-ヘキサデシルアミンで保護されたナノ粒子の内部には酸化数が+4のMoが存在することを明らかにされた。

結晶構造の測定結果とこのXPSの測定結果から、製造例2で得られた中間体であるn-ヘキサデシルアミンで保護されたナノ粒子は、モリブデン炭化酸化物のナノ粒子であり、且つ、表層部分が+6の価数を有するモリブデン炭化酸化物であり、その表層よりも内部は+4の価数を有するモリブデン炭化酸化物であるシェル構造をとっているものと推測される。

[0190] （実施例1：有機ダイオードの作製）

ガラス基板の上に陽極、正孔注入輸送層として製造例1で合成された遷移金属化合物含有ナノ粒子を含有する層、有機半導体層、陰極の順番に成膜して積層し、有機ダイオード素子を作製した。

まず、ITO付きガラス基板を、水、アセトン、2-プロパノールの順番に超音波洗浄した。続いて、ITOをエッチング法によってパターンニングした。

I T Oパターンニング後、UVオゾン処理後を行い、洗浄された陽極の上にスピコート法により、製造例1で調製された遷移金属化合物含有ナノ粒子含有インクを用いて、遷移金属化合物含有ナノ粒子を含有する正孔注入輸送層を形成した。薄膜形成後、溶媒を蒸発させかつ遷移金属化合物を十分酸化させるためにホットプレートを用いて大気中200℃で30分乾燥させた。

次に、作製した正孔注入輸送層の上に、有機半導体層として共役系の高分子材料であるポリ(9,9-ジオクチルフルオレン-ビチオフェン共重合体)(F8T2)薄膜(厚み:140nm)を形成した。

次に、作製した有機半導体層の上に、陰極としてAl(厚み:50nm)を成膜した。真空中(圧力: 5×10^{-4} Pa)で、抵抗加熱蒸着法により成膜した。

[0191] (実施例2:有機ダイオードの作製)

実施例1において、製造例1で調製された遷移金属化合物含有ナノ粒子含有インクの代わりに、製造例2で調製された遷移金属化合物含有ナノ粒子含有インクを用いた以外は、実施例1と同様にして、実施例2の有機ダイオードを作製した。

[0192] (比較例1:有機ダイオードの作製)

実施例1において、遷移金属化合物含有ナノ粒子を含有する正孔注入輸送層を形成しなかった以外は、実施例1と同様にして、実施例2の有機ダイオードを作製した。

[0193] (評価:正孔注入特性)

実施例1, 2及び比較例1で得られた有機ダイオードについて、10Vの電圧を印加した際の電流密度にて、正孔注入特性を評価した。電流密度の評価結果を図9に示す。

陰極側はマイナスバイアスとし、陽極側はプラスバイアスとした。

[0194] (製造例3)

次の手順で、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウムで保護

されたモリブデン炭化酸化物含有ナノ粒子インクを作製した。

(1) トリ-*n*-オクチルホスフィンオキシドで保護されたモリブデン炭化酸化物ナノ粒子の合成

50 ml ミットフラスコ中に、トリ-*n*-オクチルホスフィンオキシド 1.3 g (東京化成工業株式会社製)、*n*-オクチルエーテル 12.8 g (東京化成工業株式会社製) を量り取り、攪拌しながら減圧し、低揮発成分除去のために室温 (24 °C) にて 1.5 時間放置した。真空下から大気雰囲気へ変更し、モリブデンヘキサカルボニル 0.8 g (関東化学株式会社製) を添加した。この混合液をアルゴンガス雰囲気とし、攪拌しながら 280 °C まで加熱し、その温度を 1 時間維持した。その後、この混合液を室温 (24 °C) まで冷却し、アルゴンガス雰囲気から大気雰囲気へ変更した後、メタノール 20 g を添加し、次いで、遠心分離によって沈殿物を反応液から分離した後、下記に示す手順で再沈殿による精製を行った。すなわち、沈殿物をクロロホルム 3 g と混合して分散液とし、この分散液にメタノール 6 g を滴下することにより精製された沈殿物を得た。このようにして得られた再沈殿液を遠心分離し、沈殿物を反応液から分離した後、乾燥することにより、黒色のトリ-*n*-オクチルホスフィンオキシドで保護されたモリブデン炭化酸化物ナノ粒子の精製物を得た。

[0195] (2) 3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウムで保護されたモリブデン炭化酸化物含有ナノ粒子インクの調製

次に、50 ml スクリュー管中に、合成したトリ-*n*-オクチルホスフィンオキシド保護モリブデン炭化酸化物ナノ粒子 0.1 g、クロロホルム 20 g を量り取り、溶液を調製した。当該溶液に、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム 0.2 g 及び水 20 g の溶液を、攪拌を行いながら滴下した。この状態を 1 日間維持した。その後、下記に示す手順で精製を行った。すなわち、調製液にクロロホルム 20 g を加えて攪拌し、静置後に相分離したクロロホルムの相を取り除くことで、調整液中のトリ-*n*-オクチルホスフィンオキシドを取り除いた。この工程を三回繰り返すことに

より精製された 3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウムの水溶液を得た。次にこの水溶液をエバポレーターで水を除去した後、乾燥することにより、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウムで保護されたモリブデン炭化酸化物含有ナノ粒子を得た。このようにして得られたモリブデン炭化酸化物含有ナノ粒子を水に対して 0.5 重量%の濃度で分散させることで、モリブデン炭化酸化物含有ナノ粒子インクを得た。

[0196] (製造例 4)

製造例 3 のモリブデン炭化酸化物含有ナノ粒子の製造において、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウムを用いる代わりに、2-メルカプトエタンスルホン酸ナトリウムを用いた以外は、製造例 3 と同様にして 2-メルカプトエタンスルホン酸ナトリウムで保護されたモリブデン炭化酸化物含有ナノ粒子インクを作製した。

[0197] (製造例 5)

製造例 3 のモリブデン炭化酸化物含有ナノ粒子の製造において、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウムを用いる代わりに、2-アミノエタンスルホン酸を用いた以外は、製造例 3 と同様にして 2-アミノエタンスルホン酸で保護されたモリブデン炭化酸化物含有ナノ粒子インクを作製した。

[0198] (製造例 6)

製造例 3 のモリブデン炭化酸化物含有ナノ粒子の製造において、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウムを用いる代わりに、6-アミノ-1-ヘキサノールを用いた以外は、製造例 3 と同様にして、6-アミノ-1-ヘキサノールで保護されたモリブデン炭化酸化物含有ナノ粒子インクを作製した。

[0199] (製造例 7)

次の手順で、1,2-アミノ-1-ドデカノールで保護されたモリブデン炭化酸化物含有ナノ粒子インクを作製した。

50 ml ミツロフラスコ中に、1,2-アミノ-1-ドデカノール 0.1 g (東京化成工業株式会社製)、2-メチル-2,4-ペンタンジオール 1

2. 8 g (東京化成工業株式会社製) を量り取り、攪拌しながら減圧し、低揮発成分除去のために室温 (24℃) にて1.5時間放置した。真空下から大気雰囲気へ変更し、モリブデンヘキサカルボニル 0.8 g (関東化学株式会社製) を添加した。この混合液をアルゴンガス雰囲気とし、攪拌しながら180℃まで加熱し、その温度を2時間維持した。その後、この混合液を室温 (24℃) まで冷却し、黒色の1,2-アミノ-1-ドデカノールで保護されたモリブデン炭化酸化物ナノ粒子が、2-メチル-2,4-ペンタンジオール中に分散されたモリブデン炭化酸化物含有ナノ粒子インクを得た。

[0200] (比較製造例1)

50 mL三口フラスコ中に、保護剤としてのn-ヘキサデシルアミン 0.8 g (関東化学(株)製)、ジオクチルエーテル 12.8 g (東京化成工業(株)製) を量り取り、攪拌しながら減圧し、低揮発成分除去のために室温 (24℃) にて1時間放置した。真空下から大気雰囲気へ変更し、モリブデンヘキサカルボニル 0.8 g (関東化学(株)製) を添加した。この混合液をアルゴンガス雰囲気とし、攪拌しながら280℃まで加熱し、その温度を1時間維持した。その後、この混合液を室温 (24℃) まで冷却し、アルゴンガス雰囲気から大気雰囲気へ変更した後、エタノールを20 g滴下した。次いで、遠心分離によって沈殿物を反応液から分離した後、下記に示す手順で再沈殿による精製を行った。

すなわち、沈殿物をクロロホルム3 gと混合して分散液とし、この分散液にエタノール6 gを滴下することにより精製された沈殿物を得た。

このようにして得られた再沈殿液を遠心分離し、沈殿物を反応液から分離した後、乾燥することにより、比較製造例1の黒色の粉末を得た。

[0201] (比較製造例2) (MoO₃スラリーの作製)

ペイントシェーカーに、MoO₃粉末0.3 gをトルエン溶剤30 gと直径3 mmのジルコニアビーズを混ぜて、物理的に粉砕しながら溶剤中に分散させて、MoO₃のトルエン分散液を得た。つぎにその分散液を直径0.3 mmのジルコニアビーズで48時間分散させて、上澄みの分散液を0.2 μmの

フィルターでろ過して MoO_3 スラリーを作製した。

[0202] (ナノ粒子の溶媒分散性評価)

製造例3～7及び比較製造例1で得られたナノ粒子について、溶媒分散性を評価した。溶媒への分散は、溶媒1 mLにナノ粒子1 mgを添加し、超音波照射装置(SHARP社製、UT-106)を用いて室温(20℃)にて1時間超音波(周波数37 kHz)を照射した後、20℃にて1時間静置後に沈殿物の乾燥重量が0.1 mg未満となれば、分散可能であり、沈殿物の乾燥重量が0.1 mg以上となれば分散不可能と判断した。得られた結果を表1に示す。

[0203] [表1]

表1.

ナノ粒子	溶媒名(誘電率)					
	水(80)	メタノール(33)	イソプロピルアルコール(20)	シクロヘキサノン(18)	ジクロロエタン(10.4)	トルエン(2.4)
製造例3	分散可	分散不可	分散不可	分散不可	分散不可	分散不可
製造例4	分散可	分散不可	分散不可	分散不可	分散不可	分散不可
製造例5	分散可	分散不可	分散不可	分散不可	分散不可	分散不可
製造例6	分散不可	分散可	分散不可	分散不可	分散不可	分散不可
比較製造例1	分散不可	分散不可	分散不可	分散可	分散可	分散可

[0204] (実施例3)

以下に示す手順で、ガラス基板の上に透明陽極、正孔注入輸送層としてモリブデン炭化酸化物含有ナノ粒子を含有する層と正孔輸送性化合物を含有する層との積層体、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子注入層、陰極の順番に成膜して積層し、最後に封止して有機EL素子を作製した。透明陽極と正孔注入輸送層以外は、水分濃度0.1 ppm以下、酸素濃度0.1 ppm以下の窒素置換グローブボックス内で作業を行った。

[0205] まず、透明陽極としてITOの薄膜(厚み:150 nm)を用いた。ITOつきガラス基板(三容真空工業(株)製)をストライプ状にパターン形成した。パターン形成されたITO基板を、中性洗剤、超純水の順番に超音波洗浄し、UVオゾン処理を施した。UVオゾン処理後のITOのHOMOは

5. 0 e Vであった。

次に、上記の製造例3で得られたモリブデン炭化酸化物含有ナノ粒子を、水中に0.4質量%の濃度で溶解させ、正孔注入輸送層用インクを調製した。

続いて、上記正孔注入輸送層用インクを、洗浄された陽極の上にスピコート法により塗布して、ナノ粒子を含有する正孔注入輸送層を形成した。正孔注入輸送層用インクの塗布後、溶剤を蒸発させるためにホットプレートを用いて大気中200℃で30分乾燥させた。乾燥後の正孔注入輸送層の厚みは10nmであった。

次に、作製した正孔注入輸送層の上に、正孔輸送層としてAldrich社製ポリビニルカルバゾール(PVK)薄膜(厚み:10nm)を塗布形成した。PVKの重量平均分子量は110万である。溶剤であるジクロロエタンにPVKを0.5質量%の濃度で溶解させた溶液を、0.2μmのフィルターで濾過し、スピコート法により塗布して成膜した。PVK溶液の塗布後、溶剤を蒸発させるためにホットプレートを用いて150℃で30分乾燥させた。

次に、成膜した正孔輸送層の上に、発光層としてトリス[2-(p-トリル)ピリジン]イリジウム(Ir(ppy)₃)を発光性ドーパントとして含有し、4,4'-ビス(2,2'-カルバゾルー9-イル)ビフェニル(CBP)をホストとして含有した混合薄膜を塗布形成した。溶剤であるトルエンにCBPを1質量%、Ir(ppy)₃を0.05質量%の濃度で溶解させた溶液を、スピコート法により塗布して成膜した。インクの塗布後、溶剤を蒸発させるためにホットプレートを用いて100℃で30分乾燥させた。

次に、上記発光層の上に、正孔ブロック層としてビス(2-メチルー8-キノリラト)(p-フェニルフェノラート)アルミニウム錯体(BAlq)薄膜を蒸着形成した。BAlq薄膜は、真空中(圧力:1×10⁻⁴Pa)で抵抗加熱法により膜厚が15nmになるように形成した。

次に、上記正孔ブロック層の上に、電子輸送層としてトリス（８－キノリノラト）アルミニウム錯体（ Alq_3 ）薄膜を蒸着形成した。 Alq_3 薄膜は、真空中（圧力： $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ）で抵抗加熱法により膜厚が 15 nm になるように形成した。

次に、作製した電子輸送層の上に、電子注入層として LiF （厚み： 0.5 nm ）、陰極として Al （厚み： 100 nm ）を順次成膜した。真空中（圧力： $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ）で、抵抗加熱蒸着法により成膜した。

最後に陰極形成後、グローブボックス内にて無アルカリガラスとUV硬化型エポキシ接着剤を用いて封止し、実施例3の有機EL素子を作製した。

[0206]（実施例4）

実施例3の有機EL素子の製造において、正孔注入輸送層について、製造例3のナノ粒子を用いる代わりに、製造例4のナノ粒子を用いて正孔注入輸送層を形成した以外は、実施例3と同様にして、実施例4の有機EL素子を作製した。

[0207]（実施例5）

実施例3の有機EL素子の製造において、正孔注入輸送層について、製造例3のナノ粒子を用いる代わりに、製造例5のナノ粒子を用いて正孔注入輸送層を形成した以外は、実施例3と同様にして、実施例5の有機EL素子を作製した。

[0208]（実施例6）

実施例3の有機EL素子の製造において、正孔注入輸送層について、製造例3のナノ粒子を用いる代わりに、製造例6のナノ粒子を用いて正孔注入輸送層を形成した以外は、実施例3と同様にして、実施例6の有機EL素子を作製した。

[0209]（実施例7）

実施例3の有機EL素子の製造において、正孔注入輸送層について、製造例3のナノ粒子を用いる代わりに、製造例7のナノ粒子を用いて正孔注入輸送層を形成した以外は、実施例3と同様にして、実施例7の有機EL素子を作製した。

作製した。

[0210] (比較例 2)

実施例 3 の有機 EL 素子の製造において、正孔注入輸送層について、製造例 3 のナノ粒子を用いる代わりに、比較製造例 1 のナノ粒子を用いて正孔注入輸送層を形成した以外は、実施例 3 と同様にして、比較例 2 の有機 EL 素子を作製した。

[0211] (比較例 3)

実施例 3 の有機 EL 素子の製造において、正孔注入輸送層について、製造例 3 のナノ粒子を用いる代わりに、比較製造例 2 で作製したスラリーを用いて正孔注入輸送層を塗布形成した以外は、実施例 3 と同様にして、比較例 3 の有機 EL 素子を作製した。比較製造例 2 のスラリーの固形分は不明であるが、スピコート法により塗布して成膜し、スラリーを塗布した後に膜厚を測定したところ約 10 nm 程度であった。溶液の塗布後、溶剤を蒸発させるためにホットプレートを用いて 100℃で 10 分乾燥させたが少し白濁した。作製した素子は、Ir(mppy)₃由来の緑色に発光したが、ショートが多かった。

[0212] 上記実施例 3～7 及び比較例 2～3 において作製した有機 EL 素子を、10 mA/cm²で駆動させて、発光輝度とスペクトルを(株)トプコン製の分光放射計 SR-2 を測定した。上記実施例及び比較例において作製した有機 EL 素子は、いずれも Ir(mppy)₃由来の緑色に発光した。測定結果を表 2 に示す。なお、電流効率駆動電流と輝度から算出して求めた。

有機 EL 素子の寿命特性は、定電流駆動で輝度が経時的に徐々に低下する様子を観察して評価した。ここでは初期輝度 1,000 cd/m²に対して保持率が 50%の輝度に劣化するまでの時間(時)を寿命(LT50)とした。

[0213]

[表2]

表 2.

	正孔注入輸送層 (膜厚)	イオン化ポテンシャル(eV)	印加電圧 (V) * 1	電流効率 (cd/A)	経過時間 (時)LT50 * 2
実施例3	製造例3のナノ粒子 (10nm)	5.0	10.0	5.2	47
実施例4	製造例4のナノ粒子 (10nm)	5.0	10.0	5.2	47
実施例5	製造例5のナノ粒子 (10nm)	5.0	10.0	5.2	47
実施例6	製造例6のナノ粒子 (10nm)	5.0	10.0	5.2	47
実施例7	製造例7のナノ粒子 (10nm)	5.0	10.0	5.2	47
比較例2	比較製造例1のナノ粒子 (10nm)	5.0	10.3	4.7	45
比較例3	比較製造例2で作製した Moスラリー(推定10nm)	5.6	10.3	3.8	21

* 1 10mA/cm²駆動時の印加電圧* 2 初期輝度1000cd/m²から開始し、定電流駆動で保持率 50%時での経過時間

[0214] (結果のまとめ)

実施例3の有機EL素子と比較例2の有機EL素子とを比較すると、比較例2の有機EL素子よりも、実施例3の有機EL素子の寿命が長く、駆動安定性に優れていることがわかる。保護剤を製造例3の3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウムに変えて水分散性にするすることで、ジクロロエタンに不溶になり、正孔輸送層を形成する際に、再溶解によってナノ粒子が正孔輸送層に流れ出すのが抑制されるか、再溶解によってITOの被服率が低下するのが抑制されたためと推測される。再溶解を抑制するには親水性の保護剤を用いたほうが良いことがわかる。

実施例3の有機EL素子と比較例3の有機EL素子とを比較すると、比較例3の有機EL素子よりも、実施例3の有機EL素子の寿命が長く、駆動安定性に優れていることがわかる。この結果より、MoO₃スラリーにより形成した膜よりもモリブデン炭化酸化物のイオン化ポテンシャルが適切であるか、単純な酸化物よりも炭素原子が入ることにより有機物との親和性・密着性

が向上したことが、長寿命化に寄与しているのではないかと推測される。

さらに MoO_3 スラリーを用いた比較例3の有機EL素子では、インクの分散性が悪く、正孔注入輸送層が凝集しがちであり、素子はショートしがちであった。この分散性においても、本願発明のモリブデン炭化酸化物の方が優れていることがわかる。

ナノ粒子における保護剤を変更した実施例3の素子と実施例4、実施例5、実施例6及び実施例7の素子とを比較すると、同程度の特性が得られた。

[0215] (実施例8)

Si/SiO_2 上にn-オクチルトリクロロシラン(OTS)処理を行い、ソースドレイン電極としてAuを30 nm真空蒸着法で作製した。チャンネル長は50 μm 、チャンネル幅は1mmとした。続いて、インクジェット法で、製造例2で調製されたモリブデン炭化酸化物含有ナノ粒子インクを用いて、モリブデン炭化酸化物を含有する正孔注入輸送層を形成した。薄膜形成後、溶媒を蒸発させるためにホットプレートを用いて大気中200℃で30分乾燥させた。親水性溶媒を用いた製造例2で調製されたモリブデンナノ粒子は、OTS処理を施したチャンネル部にはぬれ広がることなく、ソース、ドレイン電極の上のみに形成できた。次に、作製した正孔注入輸送層の上に、有機半導体層として共役系の高分子材料であるポリ(9,9-ジオクチルフルオレン-ビチオフェン共重合体)(F8T2)薄膜(厚み:50 nm)を形成し、有機薄膜トランジスタを形成した。

[0216] (比較例4)

実施例8において、モリブデン炭化酸化物ナノ粒子を含有する正孔注入輸送層を形成しなかった以外は、実施例8と同様にして、比較例4の有機薄膜トランジスタを作製した。

[0217] 実施例8、比較例4で得られた有機薄膜トランジスタ(TFT)の、有機TFT特性を比較した結果、製造例2で調製されたモリブデン炭化酸化物含有ナノ粒子を用いた正孔注入輸送層を形成した実施例8で、 I_{on} 電流の増加およびFET移動度の向上を確認できた。

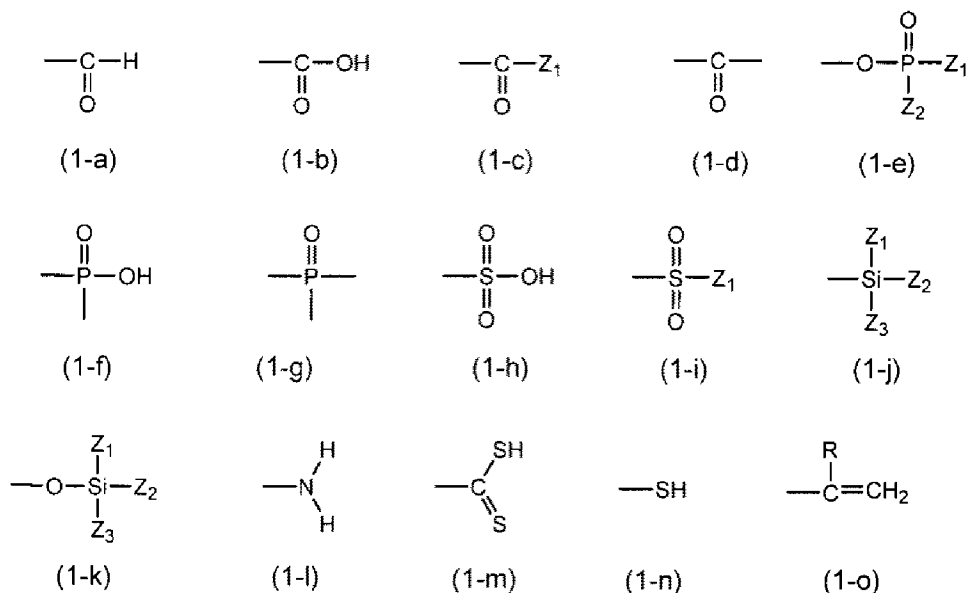
符号の説明

- [0218] 1 遷移金属化合物含有ナノ粒子
- 5 担持担体
- 1 0 遷移金属及び／又は遷移金属錯体
- 2 0 遷移金属炭化物
- 3 0 保護剤
- 4 0 遷移金属炭化酸化物
- 5 0 基板
- 6 1、6 2、6 3 電極
- 7 0 正孔注入輸送層
- 8 0 有機層
- 9 0 a 正孔輸送層
- 9 0 b 正孔注入層
- 1 0 0 発光層
- 1 1 0 有機半導体層
- 1 2 0 絶縁層

請求の範囲

- [請求項1] 遷移金属炭化酸化物、遷移金属窒化酸化物及び遷移金属硫化酸化物よりなる群から選択される1種以上の遷移金属化合物に、親水性基を含む有機基を有する保護剤が連結基により連結してなり、親水性溶媒に分散可能であることを特徴とする、遷移金属化合物含有ナノ粒子。
- [請求項2] 前記遷移金属化合物の遷移金属が、モリブデン、タングステン、バナジウム及びレニウムよりなる群から選択される1種以上の金属であることを特徴とする、請求項1に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子。
- [請求項3] 前記親水性基が、水酸基、カルボニル基、カルボキシル基、アミノ基、チオール基、シラノール基、スルホ基、スルホン酸塩及びアンモニウム基よりなる群から選択される1種以上であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子。
- [請求項4] 前記連結基が、下記一般式(1a)～(1o)で示される官能基よりなる群から選択される1種以上であることを特徴とする、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子。

[化1]

(式中、Z₁、Z₂及びZ₃は、各々独立にハロゲン原子又はアルコ

キシ基を表し、Rは水素原子又はメチル基を表わす。)

[請求項5] 前記保護剤が、下記一般式〔I〕で表されることを特徴とする、請求項1乃至4のいずれか一項に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子。

一般式〔I〕



(一般式〔I〕において、Xは親水性基、Yは炭素数が1～30の直鎖、分岐、又は環状の飽和又は不飽和脂肪族炭化水素基及び／又は炭素数6～40の芳香族炭化水素基を表し、Zは連結基を表す。)

[請求項6] 前記親水性溶媒は、水への溶解度(20℃)が50g/L以上であることを特徴とする、請求項1乃至5のいずれか一項に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子。

[請求項7] 正孔注入輸送層用である、請求項1乃至6のいずれか一項に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子。

[請求項8] 触媒用である、請求項1乃至6のいずれか一項に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子。

[請求項9] (A) 遷移金属及び／又は遷移金属錯体を炭化し、遷移金属炭化物とする工程、

(B) (A)工程で得られた遷移金属炭化物を、連結基を含む有機基を有する保護剤により保護する工程、及び、

(C) (B)工程で得られた有機基を有する遷移金属炭化物を酸化し、有機基を有する遷移金属炭化酸化物とする工程を含み、

前記保護剤が連結基及び親水性基を含む有機基を有する保護剤であるか、或いは、前記保護剤が連結基及び疎水性基を含む有機基を有する保護剤であって、更に、当該疎水性基を含む有機基を有する保護剤を、親水性基を含む有機基を有する保護剤に交換する工程を含むことを特徴とする、遷移金属化合物含有ナノ粒子の製造方法。

[請求項10] (a) 遷移金属及び／又は遷移金属錯体を、連結基を含む有機基を有する保護剤により保護する工程、

(b) (a) 工程で得られた有機基を有する遷移金属又は遷移金属錯体を炭化し、有機基を有する遷移金属炭化物とする工程、及び、

(c) (b) 工程で得られた有機基を有する遷移金属炭化物を酸化し、有機基を有する遷移金属炭化酸化物とする工程を含み、

前記保護剤が連結基及び親水性基を含む有機基を有する保護剤であるか、或いは、前記保護剤が連結基及び疎水性基を含む有機基を有する保護剤であって、更に、当該疎水性基を含む有機基を有する保護剤を、親水性基を含む有機基を有する保護剤に交換する工程を含むことを特徴とする、遷移金属化合物含有ナノ粒子の製造方法。

[請求項11] (α) 遷移金属及び／又は遷移金属錯体を炭化し、遷移金属炭化物とする工程、

(β) (α) 工程で得られた遷移金属炭化物を酸化し、遷移金属炭化酸化物とする工程、及び、

(γ) (β) 工程で得られた遷移金属炭化酸化物を、連結基を含む有機基を有する保護剤により保護し、有機基を有する遷移金属炭化酸化物とする工程を含み、

前記保護剤が連結基及び親水性基を含む有機基を有する保護剤であるか、或いは、前記保護剤が連結基及び疎水性基を含む有機基を有する保護剤であって、更に、当該疎水性基を含む有機基を有する保護剤を、親水性基を含む有機基を有する保護剤に交換する工程を含むことを特徴とする、遷移金属化合物含有ナノ粒子の製造方法。

[請求項12] 前記保護剤により保護する工程を、溶媒中で行うことを特徴とする、請求項9乃至11のいずれか一項に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子の製造方法。

[請求項13] 前記遷移金属炭化物とする工程を、150～400℃で行うことを特徴とする、請求項9乃至12のいずれか一項に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子の製造方法。

[請求項14] 前記遷移金属炭化物とする工程を、アルゴンガス雰囲気下で行うこ

とを特徴とする、請求項 9 乃至 13 のいずれか一項に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子の製造方法。

[請求項15] 前記請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子及び親水性溶媒を含有することを特徴とする、遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インク。

[請求項16] 遷移金属炭化物、遷移金属窒化物及び遷移金属硫化物よりなる群から選択される 1 種以上の化合物（U）、連結基及び親水性基を含む有機基を有する保護剤並びに親水性溶媒を含有し、請求項 1 に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子を調製するため及び／又は請求項 1 に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子を含有する膜を形成するために用いられることを特徴とする、遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インク。

[請求項17] 炭素、窒素又は硫黄のいずれかの原子を含む遷移金属錯体、連結基及び親水性基を含む有機基を有する保護剤、及び沸点が 160～260℃の親水性溶媒を含有する溶液を、150～250℃で加熱する工程を有し、請求項 1 に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子を調製するために用いられることを特徴とする、遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクの製造方法。

[請求項18] 基板上に対向する 2 つ以上の電極と、そのうちの 2 つの電極間に配置された正孔注入輸送層を有するデバイスであって、

前記正孔注入輸送層が、少なくとも前記請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子を含有することを特徴とする、デバイス。

[請求項19] 前記正孔注入輸送層に隣接して、疎水性溶媒に溶解及び／又は分散可能な電荷輸送性化合物を含む電荷輸送層を含有することを特徴とする、請求項 18 に記載のデバイス。

[請求項20] 前記正孔注入輸送層において、前記遷移金属化合物含有ナノ粒子が 2 種以上含まれることを特徴とする、請求項 18 又は 19 に記載のデバイス。

- [請求項21] 前記デバイスが、少なくとも発光層を含む有機層を含有する有機EL素子であることを特徴とする、請求項18乃至20のいずれか一項に記載のデバイス。
- [請求項22] 前記デバイスが、基板上にゲート電極、絶縁層、ソース電極及びドレイン電極、有機半導体層を有する有機トランジスタであって、前記ソース電極及びドレイン電極表面の少なくとも一部に前記遷移金属化合物含有ナノ粒子を有する有機トランジスタであることを特徴とする、請求項18乃至20のいずれか一項に記載のデバイス。
- [請求項23] 基板上に対向する2つ以上の電極と、そのうちの2つの電極間に配置された正孔注入輸送層を有するデバイスの製造方法であって、
前記請求項15に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクを用いて、当該電極上のいずれかの層上に正孔注入輸送層を形成する工程、を含むことを特徴とする、デバイスの製造方法。
- [請求項24] 基板上に対向する2つ以上の電極と、そのうちの2つの電極間に配置された正孔注入輸送層を有するデバイスの製造方法であって、
前記請求項16に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクを用いて、当該電極上のいずれかの層上に正孔注入輸送層を形成する工程、及び、
前記化合物（U）を酸化する工程、を含むことを特徴とする、デバイスの製造方法。
- [請求項25] 前記正孔注入輸送層を形成する工程の後に、前記化合物（U）を酸化する工程を行うことを特徴とする、請求項24に記載のデバイスの製造方法。
- [請求項26] 前記正孔注入輸送層を形成する工程の前に、前記化合物（U）を酸化する工程を行うことを特徴とする、請求項24に記載のデバイスの製造方法。
- [請求項27] 前記化合物（U）を酸化する工程において、加熱手段、光照射手段又は活性酸素を作用させる手段を用いて、前記化合物（U）を酸化す

ることを特徴とする、請求項 24 乃至 26 のいずれか一項に記載のデバイスの製造方法。

[請求項28] 前記正孔注入輸送層上に隣接して、疎水性溶媒に溶解及び／又は分散可能な電荷輸送性化合物及び疎水性溶媒を含む疎水性溶液を塗工することにより、電荷輸送層を形成する工程を含むことを特徴とする、請求項 23 乃至 27 のいずれか一項に記載のデバイスの製造方法。

[請求項29] 前記デバイスが、少なくとも発光層を含む有機層を含有する有機 EL 素子であることを特徴とする、請求項 23 乃至 28 のいずれか一項に記載のデバイスの製造方法。

[請求項30] 前記デバイスが、基板上にゲート電極、絶縁層、ソース電極及びドレイン電極、有機半導体層を有する有機トランジスタであって、前記ソース電極及びドレイン電極表面の少なくとも一部に前記遷移金属化合物含有ナノ粒子を有することを特徴とする、請求項 23 乃至 28 のいずれか一項に記載のデバイスの製造方法。

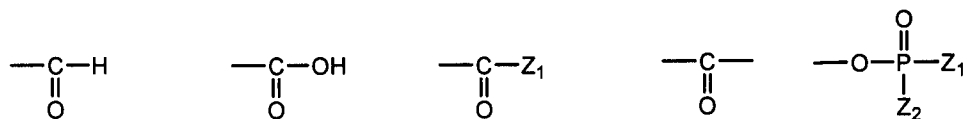
補正された請求の範囲
[2011年12月12日(12.12.2011)国際事務局受理]

[請求項 1] (補正後) 遷移金属炭化酸化物、遷移金属窒化酸化物及び遷移金属硫化酸化物よりなる群から選択される 1 種以上の遷移金属化合物に、親水性基を含む有機基を有する保護剤が連結基により連結してなり、親水性溶媒に分散可能であり、前記親水性基が、水酸基、カルボニル基、カルボキシ基、アミノ基、チオール基、シラノール基、スルホ基、スルホン酸塩及びアンモニウム基よりなる群から選択される 1 種以上であることを特徴とする、遷移金属化合物含有ナノ粒子。

[請求項 2] 前記遷移金属化合物の遷移金属が、モリブデン、タングステン、バナジウム及びレニウムよりなる群から選択される 1 種以上の金属であることを特徴とする、請求項 1 に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子。

[請求項 3] (補正後) 前記連結基が、前記親水性基と異なり、下記一般式 (1a) ~ (1o) で示される官能基よりなる群から選択される 1 種以上であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子。

[化 1]



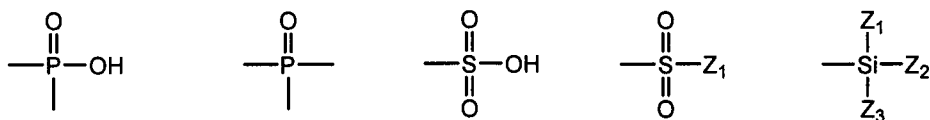
(1-a)

(1-b)

(1-c)

(1-d)

(1-e)



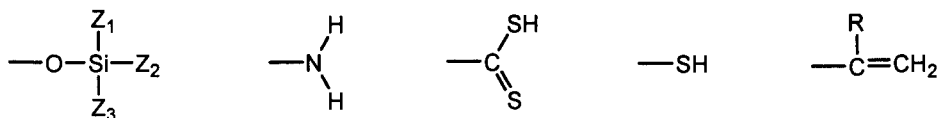
(1-f)

(1-g)

(1-h)

(1-i)

(1-j)



(1-k)

(1-l)

(1-m)

(1-n)

(1-o)

(式中、Z₁、Z₂及びZ₃は、各々独立にハロゲン原子又はアルコキシ基を表し、Rは水素原子又はメチル基を表わす。)

[請求項 4] (補正後) 前記保護剤が、下記一般式 [I] で表されることを特徴とする、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子。

一般式 [I]



(一般式 [I] において、Xは親水性基、Yは炭素数が1～30の直鎖、分岐、又は環状の飽和又は不飽和脂肪族炭化水素基及び／又は炭素数6～40の芳香族炭化水素基を表し、Zは連結基を表す。)

[請求項 5] (補正後) 前記親水性溶媒は、水への溶解度 (20℃) が50 g/L以上であることを特徴とする、請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子。

[請求項 6] (補正後) 前記保護剤は、オクタノールー水分配係数 $\log P$ が、-5～2である化合物であることを特徴とする、請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子。

[請求項 7] (補正後) 前記親水性基が、水酸基、カルボキシル基、スルホ基、及びスルホン酸塩よりなる群から選択される1種以上であり、前記連結基がアミノ基、又はチオール基であることを特徴とする、請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子。

[請求項 8] (補正後) 正孔注入輸送層用である、請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子。

[請求項 9] (補正後) 触媒用である、請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子。

[請求項 10] (補正後) (A) 遷移金属及び／又は遷移金属錯体を炭化し、遷移金属炭化物とする工程、

(B) (A) 工程で得られた遷移金属炭化物を、連結基を含む有機基を有する保護剤により保護する工程、及び、

(C) (B) 工程で得られた有機基を有する遷移金属炭化物を酸化し、有機基を有する遷移金属炭化酸化物とする工程を含み、

前記保護剤が連結基及び親水性基を含む有機基を有する保護剤であるか、或いは、前記保護剤が連結基及び疎水性基を含む有機基を有する保護剤であって、更に、当該疎水性基を含む有機基を有する保護剤を、親水性基を含む有機基を有する保護剤

に交換する工程を含むことを特徴とする、遷移金属化合物含有ナノ粒子の製造方法。

[請求項 11] (補正後) (a) 遷移金属及び／又は遷移金属錯体を、連結基を含む有機基を有する保護剤により保護する工程、

(b) (a) 工程で得られた有機基を有する遷移金属又は遷移金属錯体を炭化し、有機基を有する遷移金属炭化物とする工程、及び、

(c) (b) 工程で得られた有機基を有する遷移金属炭化物を酸化し、有機基を有する遷移金属炭化酸化物とする工程を含み、

前記保護剤が連結基及び親水性基を含む有機基を有する保護剤であるか、或いは、前記保護剤が連結基及び疎水性基を含む有機基を有する保護剤であって、更に、当該疎水性基を含む有機基を有する保護剤を、親水性基を含む有機基を有する保護剤に交換する工程を含むことを特徴とする、遷移金属化合物含有ナノ粒子の製造方法。

[請求項 12] (補正後) (α) 遷移金属及び／又は遷移金属錯体を炭化し、遷移金属炭化物とする工程、

(β) (α) 工程で得られた遷移金属炭化物を酸化し、遷移金属炭化酸化物とする工程、及び、

(γ) (β) 工程で得られた遷移金属炭化酸化物を、連結基を含む有機基を有する保護剤により保護し、有機基を有する遷移金属炭化酸化物とする工程を含み、

前記保護剤が連結基及び親水性基を含む有機基を有する保護剤であるか、或いは、前記保護剤が連結基及び疎水性基を含む有機基を有する保護剤であって、更に、当該疎水性基を含む有機基を有する保護剤を、親水性基を含む有機基を有する保護剤に交換する工程を含むことを特徴とする、遷移金属化合物含有ナノ粒子の製造方法。

[請求項 13] (補正後) 前記保護剤により保護する工程を、溶媒中で行うことを特徴とする、請求項 10 乃至 12 のいずれか一項に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子の製造方法。

[請求項 14] (補正後) 前記遷移金属炭化物とする工程を、150～400℃で行うことを特徴とする、請求項 10 乃至 13 のいずれか一項に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子の製造方法。

[請求項 15] (補正後) 前記遷移金属炭化物とする工程を、アルゴンガス雰囲気下で行うこと

を特徴とする、請求項 10 乃至 14 のいずれか一項に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子の製造方法。

[請求項 16] (補正後) 請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子及び親水性溶媒を含有することを特徴とする、遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インク。

[請求項 17] (補正後) 遷移金属炭化物、遷移金属窒化物及び遷移金属硫化物よりなる群から選択される 1 種以上の化合物 (U)、連結基及び親水性基を含む有機基を有する保護剤並びに親水性溶媒を含有し、請求項 1 に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子を調製するため及び／又は請求項 1 に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子を含有する膜を形成するために用いられることを特徴とする、遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インク。

[請求項 18] (補正後) 炭素、窒素又は硫黄のいずれかの原子を含む遷移金属錯体、連結基及び親水性基を含む有機基を有する保護剤、及び沸点が 160～260℃の親水性溶媒を含有する溶液を、150～250℃で加熱する工程を有し、請求項 1 に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子を調製するために用いられることを特徴とする、遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクの製造方法。

[請求項 19] (補正後) 基板上に対向する 2 つ以上の電極と、そのうちの 2 つの電極間に配置された正孔注入輸送層を有するデバイスであって、
前記正孔注入輸送層が、少なくとも前記請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子を含有することを特徴とする、デバイス。

[請求項 20] (補正後) 前記正孔注入輸送層に隣接して、疎水性溶媒に溶解及び／又は分散可能な電荷輸送性化合物を含む電荷輸送層を含有することを特徴とする、請求項 19 に記載のデバイス。

[請求項 21] (補正後) 前記正孔注入輸送層において、前記遷移金属化合物含有ナノ粒子が 2 種以上含まれることを特徴とする、請求項 19 又は 20 に記載のデバイス。

[請求項 22] (補正後) 前記デバイスが、少なくとも発光層を含む有機層を含有する有機 EL 素子であることを特徴とする、請求項 19 乃至 21 のいずれか一項に記載のデバイス。

- [請求項 23] (補正後) 前記デバイスが、基板上にゲート電極、絶縁層、ソース電極及びドレイン電極、有機半導体層を有する有機トランジスタであって、前記ソース電極及びドレイン電極表面の少なくとも一部に前記遷移金属化合物含有ナノ粒子を有する有機トランジスタであることを特徴とする、請求項 19 乃至 21 のいずれか一項に記載のデバイス。
- [請求項 24] (補正後) 基板上に対向する 2 つ以上の電極と、そのうちの 2 つの電極間に配置された正孔注入輸送層を有するデバイスの製造方法であって、前記請求項 16 に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクを用いて、当該電極上のいずれかの層上に正孔注入輸送層を形成する工程、を含むことを特徴とする、デバイスの製造方法。
- [請求項 25] (補正後) 基板上に対向する 2 つ以上の電極と、そのうちの 2 つの電極間に配置された正孔注入輸送層を有するデバイスの製造方法であって、前記請求項 17 に記載の遷移金属化合物含有ナノ粒子分散インクを用いて、当該電極上のいずれかの層上に正孔注入輸送層を形成する工程、及び、
前記化合物 (U) を酸化する工程、を含むことを特徴とする、デバイスの製造方法。
- [請求項 26] (補正後) 前記正孔注入輸送層を形成する工程の後に、前記化合物 (U) を酸化する工程を行うことを特徴とする、請求項 25 に記載のデバイスの製造方法。
- [請求項 27] (補正後) 前記正孔注入輸送層を形成する工程の前に、前記化合物 (U) を酸化する工程を行うことを特徴とする、請求項 25 に記載のデバイスの製造方法。
- [請求項 28] (補正後) 前記化合物 (U) を酸化する工程において、加熱手段、光照射手段又は活性酸素を作用させる手段を用いて、前記化合物 (U) を酸化することを特徴とする、請求項 25 乃至 27 のいずれか一項に記載のデバイスの製造方法。
- [請求項 29] (補正後) 前記正孔注入輸送層上に隣接して、疎水性溶媒に溶解及び／又は分散可能な電荷輸送性化合物及び疎水性溶媒を含む疎水性溶液を塗工することにより、電荷輸送層を形成する工程を含むことを特徴とする、請求項 24 乃至 28 のいずれか一項に記載のデバイスの製造方法。
- [請求項 30] (補正後) 前記デバイスが、少なくとも発光層を含む有機層を含有する有機 E L 素子であることを特徴とする、請求項 24 乃至 29 のいずれか一項に記載のデバイ

スの製造方法。

[請求項 31] （追加）前記デバイスが、基板上にゲート電極、絶縁層、ソース電極及びドレイン電極、有機半導体層を有する有機トランジスタであって、前記ソース電極及びドレイン電極表面の少なくとも一部に前記遷移金属化合物含有ナノ粒子を有することを特徴とする、請求項 24 乃至 29 のいずれか一項に記載のデバイスの製造方法。

条約第 19 条(1)に基づく説明書

請求項 1 及び 3 ～ 3 0 を補正し、請求項 3 1 を追加した。

補正前請求項 3 を削除した。

当該補正前請求項 3 の削除に伴い、補正前請求項 4 ～ 6 が補正後請求項 3 ～ 5 に繰り上げられた。

補正後請求項 6 及び請求項 7 は請求項 1 の従属項を追加したものである。

当該従属項の追加に伴い、補正前請求項 7 ～ 3 0 は、補正後請求項 8 ～ 3 1 に繰り下げられた。

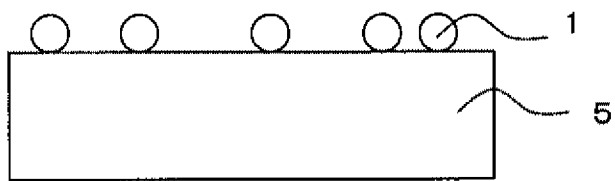
請求項 1 では、親水性基が特定の官能基に限定された。請求項 1 「前記親水性基が、水酸基、カルボニル基、カルボキシ基、アミノ基、チオール基、シラノール基、スルホ基、スルホン酸塩及びアンモニウム基よりなる群から選択される 1 種以上である」の記載は、出願時の請求項 3 及び明細書の段落[0065]に記載された事項に基づくものである。

補正後請求項 3 では、連結基が前記親水性基と異なるものに限定された。補正後請求項 3 「前記親水性基と異なり、」の記載は、出願時の明細書の段落[0066]に記載された事項に基づくものである。

補正後請求項 6 の記載は、出願時の明細書の段落[0074]に記載された事項に基づくものである。

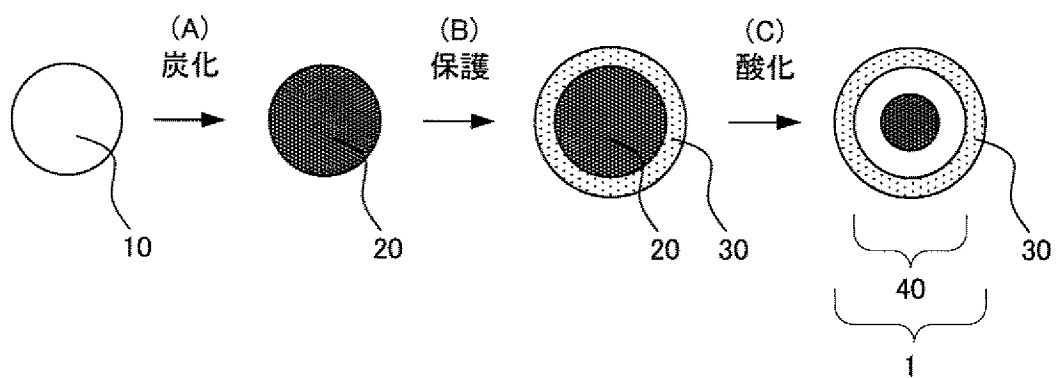
補正後請求項 7 の記載は、出願時の明細書の段落[0065]及び製造例 3 ～ 7 （段落[0192]～ [0197] ）に記載された事項に基づくものである。

[図1]

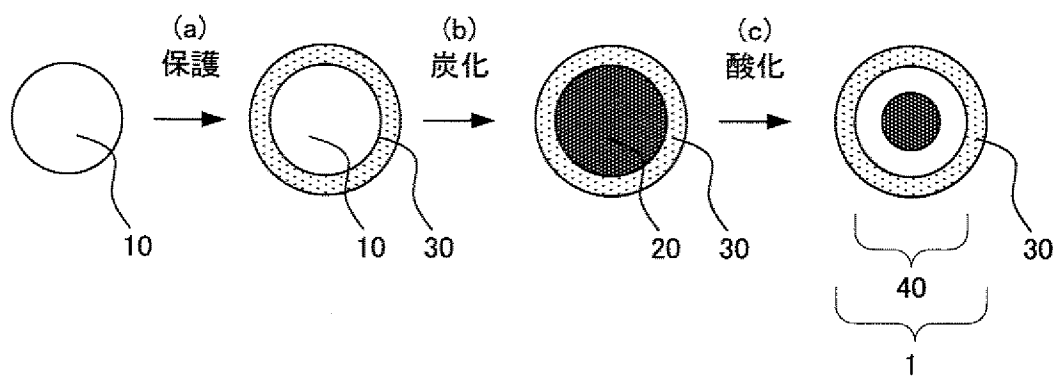


[図2]

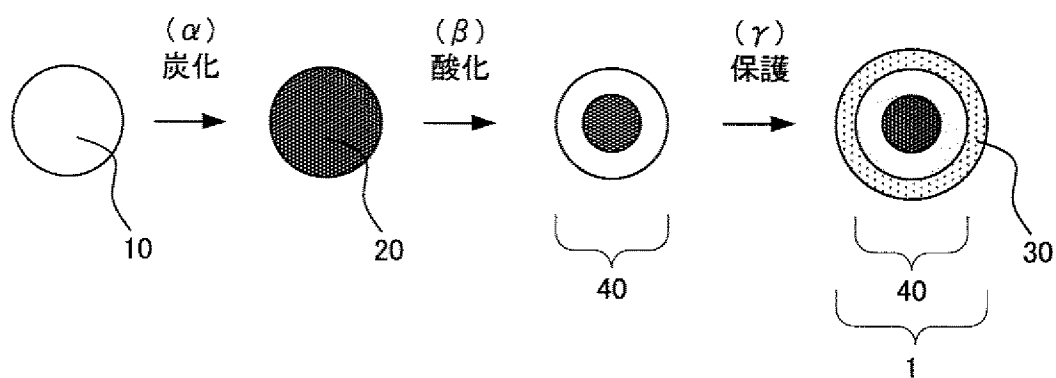
(i)



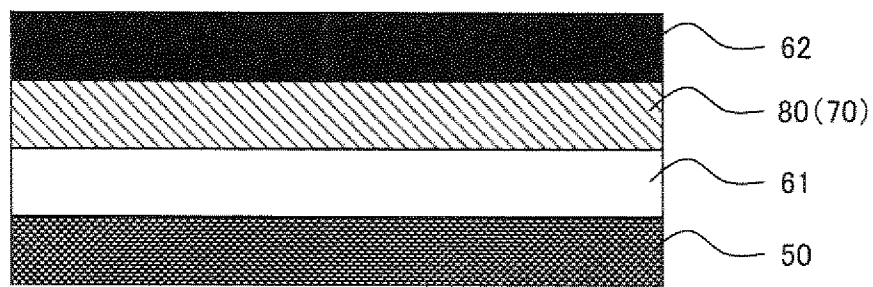
(ii)



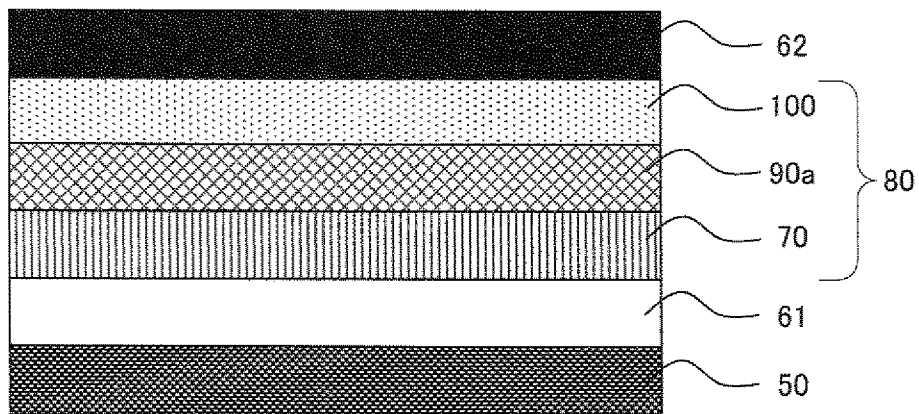
(iii)



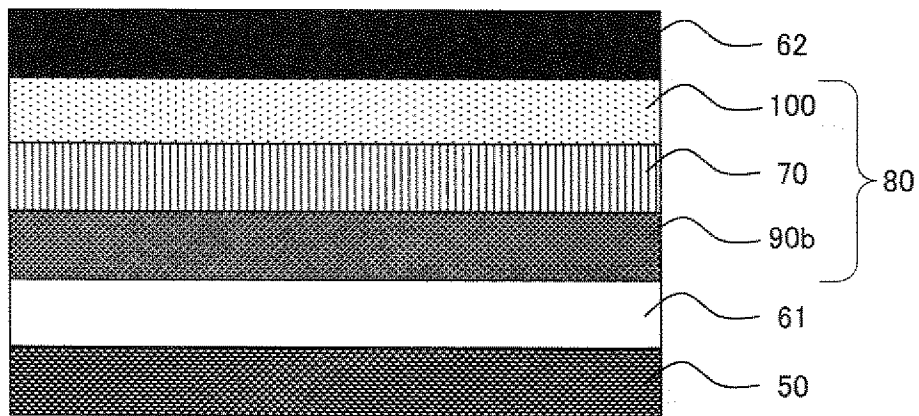
[図3]



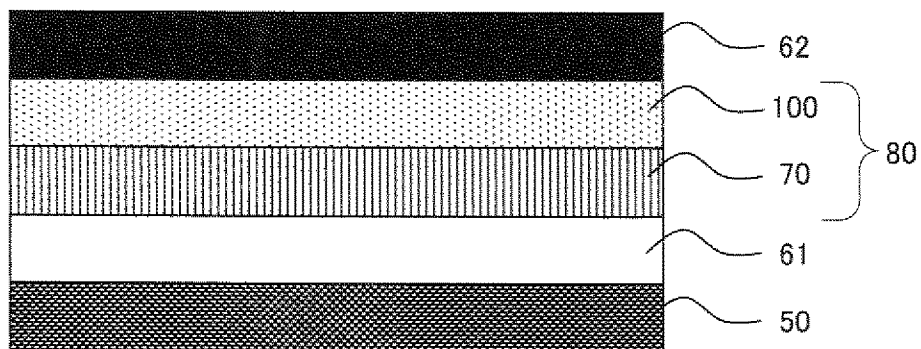
[図4]



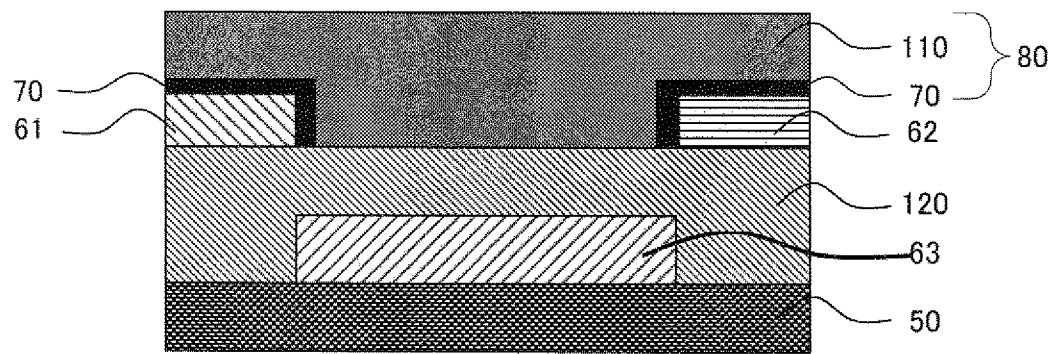
[図5]



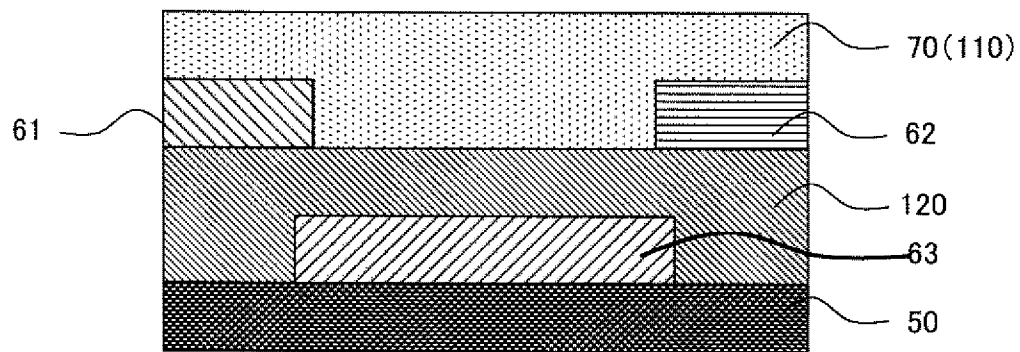
[図6]



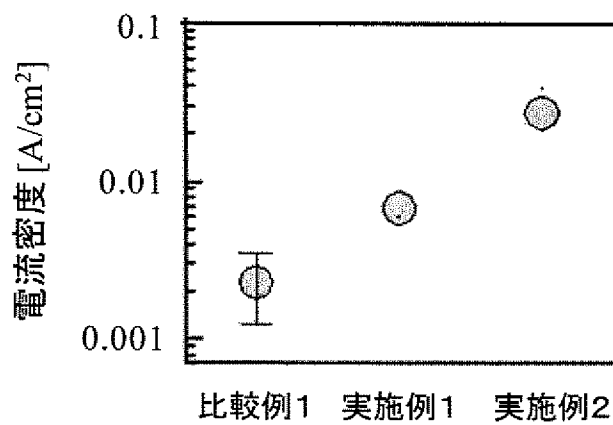
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067871

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/50(2006.01)i, B82B1/00(2006.01)i, B82B3/00(2006.01)i, C01G39/00
(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/42
(2006.01)i, H05B33/10(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)

H01L51/50, B82B1/00, B82B3/00, C01G39/00, H01L29/786, H01L51/05,
H01L51/42, H05B33/10

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
Y	WO 2009/133907 A1 (Dainippon Printing Co., Ltd.), 05 November 2009 (05.11.2009), paragraphs [0013], [0015], [0027], [0066], [0067], [0125], [0139], [0142], [0147], [0161] & JP 2009-290204 A & JP 2010-272892 A & EP 2276087 A1 & CN 102017217 A & KR 10-2011-0008196 A	1-30
Y	JP 2004-335180 A (Seiko Epson Corp.), 25 November 2004 (25.11.2004), paragraphs [0055] to [0058] (Family: none)	1-30

☒ 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
29 September, 2011 (29.09.11)

Date of mailing of the international search report
11 October, 2011 (11.10.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067871

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2011/052645 A1 (Dainippon Printing Co., Ltd.), 05 May 2011 (05.05.2011), paragraph [0161] (Family: none)	1-30

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, B82B1/00(2006.01)i, B82B3/00(2006.01)i, C01G39/00(2006.01)i,
H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i, H05B33/10(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. H01L51/50, B82B1/00, B82B3/00, C01G39/00, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/42, H05B33/10

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
Y	WO 2 0 0 9 / 1 3 3 9 0 7 A 1 (大日本印刷株式会社) 2 0 0 9 . 1 1 . 0 5、段落[0 0 1 3]、[0 0 1 5]、[0 0 2 7]、[0 0 6 6]、 [0 0 6 7]、[0 1 2 5]、[0 1 3 9]、[0 1 4 2]、[0 1 4 7]、[0 1 6 1] & J P 2 0 0 9 - 2 9 0 2 0 4 A & J P 2 0 1 0 - 2 7 2 8 9 2 A & E P 2 2 7 6 0 8 7 A 1 & C N 1 0 2 0 1 7 2 1 7 A & K R 1 0 - 2 0 1 1 - 0 0 0 8 1 9 6 A	1 - 3 0

☒ 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 9 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 1 . 1 0 . 2 0 1 1

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

中山 佳美

2 0

3 9 1 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

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
Y	JP 2004-335180 A (セイコーエプソン株式会社) 2004.11.25、段落【0055】乃至【0058】 (ファミリーなし)	1-30
P、A	WO 2011/052645 A1 (大日本印刷株式会社) 2011.05.05、段落[0161] (ファミリーなし)	1-30