

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6214539号  
(P6214539)

(45) 発行日 平成29年10月18日 (2017.10.18)

(24) 登録日 平成29年9月29日 (2017.9.29)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 L 51/50 (2006.01)	HO 5 B 33/22 C
HO 5 B 33/10 (2006.01)	HO 5 B 33/14 A
HO 1 L 51/46 (2006.01)	HO 5 B 33/10
	HO 1 L 31/04 1 6 8

請求項の数 10 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2014-537439 (P2014-537439)	(73) 特許権者	514107314
(86) (22) 出願日	平成24年10月10日 (2012.10.10)		アフアンタマ アクチェンゲゼルシャフト
(65) 公表番号	特表2015-501540 (P2015-501540A)		スイス国 シュテーファ ラウビスリュエ
(43) 公表日	平成27年1月15日 (2015.1.15)		ティシュトラーセ 50
(86) 国際出願番号	PCT/CH2012/000234		Laubisruetistrasse
(87) 国際公開番号	W02013/059948		50, CH-8712 Staefa,
(87) 国際公開日	平成25年5月2日 (2013.5.2)		Switzerland
審査請求日	平成27年10月1日 (2015.10.1)	(74) 代理人	100114890
(31) 優先権主張番号	11008644.4		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
(32) 優先日	平成23年10月28日 (2011.10.28)		ンハルト
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
		(72) 発明者	ノーマン アルバート リュヒンガー
			スイス国 チューリッヒ ノルトシュトラ
			ーセ 94

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶液プロセスで製造可能なタングステン酸化物バッファ層およびそれを含む有機電子素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

懸濁液の形態の組成物において、前記組成物が

a . タングステン酸化物およびドーブされたタングステン酸化物からなる群から選択されるナノ粒子、

b . ( i ) 水、

( i i ) メタノール、エタノール、プロパノールおよびイソプロパノールからなる群から選択される低沸点アルコール、

( i i i ) C<sub>4</sub> ~ C<sub>9</sub> - アルコールおよび C<sub>3</sub> ~ C<sub>7</sub> - アルコキシアルコールの群から選択される高沸点アルコール

からなる均一溶剤組成物

を含有する組成物であって、前記組成物中の水 ( i ) の量が 20 質量 % 未満である、およびアルコール ( i i ) + ( i i i ) の量が 80 質量 % より多い前記組成物。

【請求項 2】

a . 0 . 1 ~ 10 質量 % の前記ナノ粒子、

b . ( i ) 0 . 1 ~ 18 質量 % の水、

( i i ) 30 ~ 98 質量 % の低沸点アルコール、

( i i i ) 1 ~ 50 質量 % の高沸点アルコール

からなる均一溶剤組成物

を含有する、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 3】

a . 界面活性剤または分散剤を有さず、および / または  
 b . 残留有機炭素含有率が、( 1 5 0 で 1 時間の乾燥後に ) 2 . 5 質量 % 未満である、  
 請求項 1 または 2 に記載の組成物。

## 【請求項 4】

前記ナノ粒子が、  
 a . 化学組成  $W O_3$  を有するタングステン酸化物からなる、または  
 b .  $W O_3$  の 1 ~ 4 0 質量 % (  $W O_3$  に基づく ) が、1 つまたはそれより多くの遷移金属で置き換えられている、ドーブされたタングステン酸化物からなる、  
 請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の組成物。

10

## 【請求項 5】

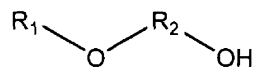
前記ナノ粒子が、  
 a . 平均一次粒径 2 ~ 6 0 n m を有する、および / または  
 b . 懸濁液中で 1 0 0 n m 未満の流体力学的サイズ  $D_{90}$  を有する、  
 請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の組成物。

## 【請求項 6】

前記高沸点アルコールが、  
 a . 2 0 0 未満の沸点を有する、および / または  
 b . 式

20

## 【化 1】



[ 式中、 $R_1$  および  $R_2$  は、1 ~ 6 個の炭素原子を各々有する直鎖または分枝のアルキル鎖を表し、ここで炭素原子の総数は 3 ~ 7 個である ]  
 を有する、  
 請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の組成物。

## 【請求項 7】

a . 請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の組成物を基板または被覆された基板上に塗布する段階、および  
 b . 前記組成物から溶剤を除去する段階  
 を含む、薄膜の製造方法。

30

## 【請求項 8】

a . 段階 ( a ) の組成物をロール・ツー・ロールコーティング、シート・ツー・シートコーティング、スピンコーティング、またはドクターブレードによって塗布する、および / または  
 b . 段階 ( b ) の溶剤を高められた温度で除去する、  
 請求項 7 に記載の方法。

## 【請求項 9】

40

前記膜が、  
 a . 5 ~ 1 0 0 n m の厚さを有する、および / または  
 b . 1 0 0 n m 未満の平均表面粗さを有する、  
 請求項 7 または 8 に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記基板がポリマー基板である、請求項 7 から 9 までのいずれか 1 項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は有機電子素子、例えば O L E D および O P V の分野に関する。特に、かかる有

50

機電子素子を製造するために適した中間製品および材料、特定の製造方法および特定の使用を提供する。

【0002】

有機電子素子、例えば有機発光ダイオード(OLED)または有機光電池(OPV)内で、素子の効率を高めるためにバッファ層を使用することは公知である。それらの層は、光学的透明性および低い直列抵抗を保持するために、典型的には100nm未満の厚さを有する。かかる層は、WO<sub>3</sub>および/またはMoO<sub>3</sub>を含むことがあり、それらは著しく深いところにある電子状態を示し、且つ、酸素空孔によって高度にn-ドープされている。Meyer et al. (Adv. Mater. 2008, 20, 3839-3843)は、MoO<sub>3</sub>またはWO<sub>3</sub>ホール注入層で被覆されたITO電極から、深いところにあるHOMO準位を有する有機材料への効率的なホール注入を開示している。それによって、1層または2層の有機層のみからなる単純化された素子構造を実現することができる。上述のMoO<sub>3</sub>およびWO<sub>3</sub>ホール注入層は、典型的には高真空下での熱蒸着によって製造され、そのことは低いコスト、大面積の製造工程の観点からは不利である。

10

【0003】

Meyer et al. (Adv. Mater., Ger. 23, 702011)およびStubhan et al. (Appl. Phys. Lett. 98, 253308 2011)は、有機電子素子内のMoO<sub>3</sub>HIL層を溶液プロセスで製造するために有用な、被覆されたMoO<sub>3</sub>ナノ粒子を含む懸濁液を開示している。両方の文献はコーティングの種類については記載していない。しかしながら、そこに開示される方法は不利であると考えられる。第一に、溶剤(キシレン)がOLEDまたはOPV内の活性有機層に損傷を与えるからである。従って、現在の分散液の適用は無機の機能層に限られている。第二に、ポリマー分散剤が粒子の安定化のために使用されるからである。分散液の適用およびキシレンの乾燥除去に際して、分散剤は堆積されたMoO<sub>3</sub>層中に残留する。この不揮発性有機材料は、HIL層の電子特性に悪影響を有し、なぜなら、全ての無機のHILナノ粒子が電気的に絶縁性の有機シェルで被覆されるからである。従って、温度アニールまたはプラズマ処理による追加的な洗浄処理が必要とされ、それが有機機能層に損傷を与えることがある。

20

【0004】

Nakano et al. (US2011212832号)は、水ベースのWO<sub>3</sub>分散液を記載している。WO<sub>3</sub>がpH約1で等電点を示すという事実に基づき、WO<sub>3</sub>粒子は水中、pH7では負に荷電され、静電的な粒子の安定化がもたらされる。しかしながら、かかる分散液は限定的にしか使用されず、なぜなら、それらは疎水性基板上には、特に前記基板上での水性系の濡れ性が悪いために適用できないからである。さらに、Nakano et al. は、エタノール(20質量%まで)の添加を議論しているが、この実施態様は凝集および安定性の問題ゆえに不利であることが判明している。

30

【0005】

Kamikoriyama et al. (EP1847575号)は、金属粉末および分散媒体を含む導電性インクにおいて、前記分散媒体が水、アルコールおよび金属塩を含む前記導電性インクを記載している。

40

【0006】

従って、本発明の課題は、従来技術のそれらの欠点の少なくともいくつかを軽減することである。特に、本発明の目標は、複数の基板上に薄膜を形成するために適した組成物を提供することである。さらに、気相法を回避する薄膜のための製造方法を提供することを目標としている。

【0007】

これらの課題は、請求項1に定義される組成物および請求項8の方法によって解決される。本発明のさらなる態様は、明細書および独立請求項内に開示され、好ましい実施態様は明細書および従属請求項内に開示される。

【0008】

50

本発明を以下で詳細に説明する。

【0009】

特段記載されない限り、以下の定義が本明細書内で適用されるものとする：

本発明の文章中で用いられる用語「a」、「an」、「the」およびその種の用語は、本願内で特段記載されない限りまたは文脈と明らかに矛盾しない限り、単数および複数の両方をカバーするものと解釈されるべきである。さらに、用語「含む(including)」、「含有する」、および「含む(comprising)」は本願内で、開いた、限定的ではない意味で使用される。「含有する」という用語は、「含む」と「からなる」との両方を含むものとする。

【0010】

本願明細書内に提供/開示される様々な実施態様、選択物および範囲を任意に組み合わせることができるという理解される。さらには、特定の実施態様によっては、選択された定義、実施態様または範囲が適用されないこともある。

【0011】

パーセンテージは、本願内で特段記載されない限り、または文脈と明らかに矛盾しない限り、質量%で記載される。

【0012】

本発明は図面を参照することによってよりよく理解される。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1は本発明の模式的な構成を示す。要約すれば、本発明は $WO_3$ を含有する特定の組成物(COMP、本発明の第一の態様)であって、疎水性基板上の $WO_3$ ナノ粒子層の溶液堆積(INT、本発明の第二の態様)を可能にする前記組成物を記載する。得られた薄膜は、穏やかな条件下での乾燥後に低い残留有機含有率を示す(第三の態様)。それらの層は、有機電子素子(DEV)の製造において有用である。上記の組成物は、本発明の第4の態様において記載されるとおり、公知の出発材料(S.M.)を使用することによって得られる。

【図2】図2は、有機電子素子を製造するために有用である中間製品(INT)の必須の層を示し、ここで、(1)はタングステン酸化物ホール輸送層であり、(2)は有機活性層であり、且つ(3)は電極である。電極は透明であっても透明でなくてもよい。典型的には、図示された3つの層は、中間製品を形成するより複雑な層構造のほんの一部であり、図示された層の下または上部に、異なる層、例えば支持基板および/または電子輸送層および/または第二の電極があってもよい。

【0014】

より一般的な観点では、第一の態様において、本発明は懸濁液の形態の組成物であって、(a)タングステン酸化物およびドーブされたタングステン酸化物からなる群から選択されるナノ粒子と、(b)均一溶剤組成物とを含有する前記組成物に関する。前記均一溶剤組成物は、(i)水、(ii)低沸点アルコール、(iii)高沸点アルコールを含有する、好ましくはそれらからなる。好ましくは、前記組成物中での水(i)の量は20質量%未満である。好ましくは、前記組成物中でのアルコール(ii)+(iii)の量は80質量%より多い。それらの組成物は有益な特性を有し、且つ、以下で概説されるとおり有用に使用される。本発明の組成物が、(i)疎水性基板、例えば有機機能層上で良好な濡れ性を示すこと、(ii)有機材料と適合性があること、特に、有機材料の膨潤または溶解が観察されないこと、(iii)保存寿命が長いことが判明した。本発明のこの態様を、以下でさらに詳細に説明する。

【0015】

懸濁液との用語は公知であり、且つ、固体である内相(i.p.)と液体である外相(e.p.)との均一な流体に関する。本発明の文脈において、懸濁液は、少なくとも1日の速度論的安定性を有する(粒子の沈殿が完了することによって測定)。有利な実施態様において、本発明は、(流体力学的サイズ $D_{90}$ が100nm未満の)7日より長い、特に

10

20

30

40

50

2ヶ月より長い保管寿命を有する組成物を提供する。

【0016】

ナノ粒子との用語は公知であり、且つ特にナノメートル領域の粒径を有する固体粒子に関する。

【0017】

有利な実施態様において、ナノ粒子は平均一次粒径2～60nm、好ましくは5～30nmを有する（透過型電子顕微鏡によって測定）。

【0018】

さらに有利な実施態様において、懸濁液中のナノ粒子は、100nm未満の流体力学的サイズ $D_{90}$ を有する（動的光散乱法または遠心沈殿法によって測定）。

10

【0019】

さらに有利な実施態様において、ナノ粒子は、気相法、好ましくは火炎溶射合成によって合成される。理論に縛られるわけではないが、かかるナノ粒子の微細構造は、例えば沈殿法によってまたは昇華法によって合成された粒子の微細構造とは異なると考えられる。本願内で記載され且つ気相法によって製造された粒子を含む組成物は特に安定であり、且つ、以下に記載される用途において適している。

【0020】

本発明の組成物中のナノ粒子の量は（意図される用途に応じて）広い範囲にわたるが、典型的には、組成物の0.1～10質量%、好ましくは1～5質量%の範囲内である。大規模な方法（例えばロール・ツー・ロールコーティング、噴霧またはドクターブレード）によって乾燥厚100nm未満を有する $WO_3$ ナノ粒子膜を堆積するためには、相応の組成物の $WO_3$ の固体の含有率は比較的低くなければならない。理論に縛られるものではないが、これは、分散液体の塗布が最小限のウェット膜厚をもたらし、それをさらに最小化することは困難であるという事実に基づく。組成物中のナノ粒子の量を減少させることによって、最終的なナノ粒子膜厚を、100nmより充分低い小さな値に減少することができる。

20

【0021】

水との用語は公知であり、且つ、特に純粋化された水、例えば脱イオン水および蒸留水に関する。本発明の組成物中の水の量は（意図される用途に応じて）広い範囲にわたるが、典型的には、組成物の0.1～18質量%、特に0.5～10質量%の範囲内である。意外なことに、この少ない量の水が、ナノ粒子を安定化するために充分であることが判明した。

30

【0022】

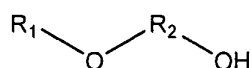
低沸点アルコールとの用語は公知であり、且つ、65～97の沸点を有するアルコールに関する。それは特に、 $C_1 \sim C_3$ -モノアルコール、例えばメタノール、エタノール、プロパノールおよびイソプロパノールに関する。本発明の組成物中の低沸点アルコールの量は（意図される用途に応じて）広い範囲にわたるが、典型的には、組成物の30～98質量%、特に40～97質量%の範囲内である。

【0023】

高沸点アルコールとの用語は公知であり、且つ、100～200、好ましくは110～170の沸点を有するアルコールに関する。それは特に、 $C_4 \sim C_9$ -モノアルコールおよび $C_3 \sim C_7$ -アルコキシアルコールに関する。本発明の範囲におけるアルコキシアルコールは、式：

40

【化1】



〔式中、 $R_1$ および $R_2$ は、1～6個の炭素原子を各々有する直鎖または分枝のアルキル鎖を表し、ここで炭素原子の総数は3～7個である〕

を有し、例えばメトキシ-エタノール、プロポキシ-エタノール、ブトキシ-エタノール

50

、イソプロポキシ - エタノール、メトキシ - プロパノール、エトキシ - ブタノール、プロポキシ - ブタノールである。

【 0 0 2 4 】

本発明の組成物中の高沸点アルコールの量は（意図される用途に応じて）広い範囲にわたるが、典型的には、組成物の 1 ~ 5 0 質量%、特に 3 ~ 3 0 質量%の範囲内である。

【 0 0 2 5 】

有利な実施態様において、本発明は、界面活性剤を含まない、または本質的に含まない、本願内で記載される組成物を提供する。

【 0 0 2 6 】

有利な実施態様において、本発明の懸濁液は、分散剤を含まない、または本質的に含まない。

10

【 0 0 2 7 】

有利な実施態様において、本発明は、残留有機炭素含有率が 2 . 5 質量%未満、特に 1 質量%未満である、本願内で記載される組成物を提供し、前記の値は 1 5 0 で 1 時間乾燥した後には得られたものである。

【 0 0 2 8 】

有利な実施態様において、本発明は、前記ナノ粒子が化学組成  $WO_3$  を有するタングステン酸化物（「純粋なタングステン酸化物」）からなる、本願内で記載される組成物を提供する。

【 0 0 2 9 】

20

有利な実施態様において、本発明は、前記ナノ粒子がタングステン酸化物からなり、その際、前記  $WO_3$  の 1 ~ 4 0 質量%、好ましくは 1 ~ 2 0 質量%が 1 つまたはそれより多くの遷移金属によって置き換えられている（「ドーブされたタングステン酸化物」）、本願内で記載される組成物を提供する。好ましい実施態様において、前記遷移金属は、Mo、Ni および V からなる群から選択される。特に好ましい実施態様において、ドーブされたタングステン酸化物は、2 ~ 3 0 質量%のモリブデンを含む。

【 0 0 3 0 】

本発明はさらに、本発明の組成物の様々な使用を提供する。これらは、（a）有機太陽電池におけるまたは有機発光ダイオードにおけるまたは有機光検出器におけるホール輸送層としての、タングステン酸化物ナノ粒子膜の使用、（b）フォトクロミック用途におけるタングステン酸化物ナノ粒子膜の使用、（c）触媒活性材料（「触媒」）としてのタングステン酸化物ナノ粒子膜の使用を含む。

30

【 0 0 3 1 】

第二の態様において、本発明は、ナノ粒子の薄膜を製造するための方法に関する。それらの膜は有益な特性を有し、且つ、以下で概説されるように有利に使用される。本発明の膜が、（i）溶液プロセスによって得られること、（ii）1 5 0 未満の温度での乾燥後に残留有機材料が本質的にない（またはない）こと、（iii）薄い（1 0 0 nm 未満）こと、（iv）最終的に低い表面粗さ（1 0 0 nm 未満）を有することが判明した。本発明のこの態様を、以下でより詳細に説明する。

【 0 0 3 2 】

40

1 つの実施態様において、本発明は、薄膜を製造するための方法において、（a）本願内で記載される組成物を基板または被覆された基板上に塗布する段階、および（b）前記組成物から溶剤を除去する段階を含む前記方法を提供する。

【 0 0 3 3 】

段階 a： 液体組成物を基板上に塗布するための多くの方法が公知であり、当業者は適切に選択する立場にある。例えば、ロール・ツー・ロールコーティング、シート・ツー・シートコーティング、スピンコーティング、またはドクターブレードが適している。前記方法は一般に、真空に基づく方法と比較して、大規模生産のために有利であると考えられている。

【 0 0 3 4 】

50

段階 b : 被覆された基板から液体を除去するための多くの方法が公知であり、当業者は適切に選択する立場にある。例えば、高められた温度および周囲圧力での乾燥が適している。乾燥を、空气中または保護ガス、例えば窒素中で行うことができる。

【0035】

有利には、本発明は、前記膜が（顕微鏡によって測定して）5 ~ 100 nm、好ましくは10 ~ 80 nmの厚さを有する、本願内に記載される方法に関する。

【0036】

有利には、本発明は、前記膜が（顕微鏡によって測定して）100 nm未満、特に50 nm未満の平均表面粗さを有する、本願内に記載される方法に関する。

【0037】

有利には、上記で言及される基板は、ポリマー基板、好ましくは40 mJ / m<sup>2</sup>未満、特に好ましくは30 mJ / m<sup>2</sup>未満の表面自由エネルギーを有するポリマー基板である。かかる基板は、被覆されていなくても、被覆されていてもよく、且つ、上記で定義されるような有機活性層（2）を含んでよい。

【0038】

段階（a）において使用される組成物および／または除去段階（b）に依存して、これらの薄膜は公知のものであるか、または新規のものであるかのいずれかである。

【0039】

従って、本発明は、薄膜の選択的な製造方法において、公知の方法よりも有利である方法を提供する。例えば、堆積された際の膜を（例えばプラズマまたはオゾンによって）洗浄する段階は必要ではない。さらに、この実施態様によって製造された薄膜は、特に疎水性ポリマー基板上に堆積された際に欠陥を含まない。さらに、この実施態様によって製造された薄膜は、< 2.5 質量%、特に< 1 質量%の有機残留物を示す。

【0040】

本発明は、本発明の主題である新規の膜も提供する。かかる新規の薄膜は、1つまたはそれより多くの以下の要素：（i）150 未満の温度での乾燥後に残留有機材料が本質的にない（またはない）こと、（ii）100 nm未満の厚さを有すること、（iv）100 nm未満の最終的な表面粗さを有すること、および／または（v）気相法によって得られたナノ粒子からなることによって特徴付けられる。

【0041】

本発明はさらに、有機電子素子および電気的な中間製品（両者は本願内で定義される）の製造方法において、基板を提供する段階、（上記で定義される）段階（a）および（b）を行う段階、および随意にさらなる被覆段階を行う段階を含む前記方法を提供する。（本願内で定義される）薄膜の有益な特性に基づき、段階（b）の後の洗浄段階を行う必要はない。従って、本発明は、有機電子素子および電気的な中間製品の製造方法において、基板を提供する段階、段階（a）および（b）を行う段階、および随意にさらなる被覆段階を行う段階を含み、段階（b）の後に洗浄段階が行われない前記方法も提供する。

【0042】

第三の態様において、本発明は電気的な要素（中間製品）であって、本願内で記載される薄膜を含むか、または本願内で記載される方法によって得られる前記要素、および1つまたはそれより多くの前記要素を含む素子に関する。本発明のこの態様を、以下でより詳細に説明する。

【0043】

有機電子素子、OLED、OPVとの用語は当該技術分野において公知であり、且つ、基板と多数の層とを含む電子素子に関し、その際、少なくとも1層がホール輸送層（HTL）である。残りの層、その構造および接続に応じて、それらの素子は多数の目的、例えばOLED、OPV、有機光検出器、またはタンデム型太陽電池に役立つ。

【0044】

1つの実施態様において、本発明は、好ましくは有機電子素子、特に有機太陽電池（OPV）、有機発光ダイオード（OLED）、有機光検出器またはタンデム型太陽電池の群

10

20

30

40

50

から選択される、本願内で記載される1つまたはそれより多くの電気的要素を含む素子に関する。

【0045】

1つの実施態様において、本発明はHTLが、(i)本願内に記載される方法によって得られるか、または(ii)本願内に記載される薄層からなるOLEDに関する。この実施態様において、OLEDは好ましくは有機ポリマーの群から選択される基板を含む。

【0046】

さらなる実施態様において、本発明はHTLが、(i)本願内に記載される方法によって得られるか、または(ii)本願内に記載される薄層からなるOPVに関する。この実施態様において、OPVは好ましくは有機ポリマーの群から選択される基板を含む。

10

【0047】

さらなる実施態様において、本発明は、ホール輸送層が前面電極と有機層との間に施与されている通常の構造を有するOPVまたはOLED素子に関する。

【0048】

さらなる実施態様において、本発明は、ホール輸送層が背面電極と有機層との間に施与されている反転構造を有するOPVまたはOLED素子に関する。

【0049】

さらなる実施態様において、本発明はタンデム型構造を有するOPV素子に関する。

【0050】

第四の態様において、本発明は、本願内で記載される組成物を製造するための方法に関する。この態様を、以下でより詳細に説明する。

20

【0051】

1つの実施態様において、本発明は、本願内で記載される組成物を製造するための方法(図1参照)において、(a)均一溶剤組成物を提供する段階(S.M.)、(b)ナノ粒子を提供する段階(S.M.)、(c)前記ナノ粒子と前記均一溶剤組成物とを混合して、懸濁液を得る段階(COMP)を含む前記方法に関する。

【0052】

本発明をさらに説明するために、以下の例が提供される。これらの例は、本発明の範囲を限定することは意図されずに提供される。

【0053】

30

出発材料: WO<sub>3</sub>ナノ粒子を火炎溶射合成によって合成した。前駆体を調製するために、42gのメタタングステン酸ナトリウム(Fluka)を750gの蒸留水および75gの酢酸中に溶解した。225gのアニリンを添加した後、溶液を手動で3分間振り動かし、そして水で2回洗浄して、ナトリウムおよび酢酸を除去した。得られた溶液を、THFを用い、1:2の質量で希釈した。その後、該前駆体を、噴霧ノズルに供給し(5ml/分、HNPMikrosysteme、マイクロ環状歯車ポンプ、mzr-2900)、酸素によって分散させ(7l/分、PanGas tech.)、そして予め混合されたメタン・酸素火炎によって点火した(CH<sub>4</sub>:1.2l/分、O<sub>2</sub>:2.2l/分)。オフガスを、約20m<sup>3</sup>/hで、真空ポンプ(Busch, Seco SV1040CV)によってガラス繊維フィルター(Schleicher & Schuell)を通じてろ過した。得られた青色のWO<sub>3</sub>ナノ粉末を、ガラス繊維フィルターから回収した。

40

【0054】

例1: WO<sub>3</sub>懸濁液を調製するために、4質量%のWO<sub>3</sub>ナノ粉末を、10質量%の蒸留水、90質量%の無水エタノール、および5質量%のブトキシエタノールの混合物中に分散させた。最終的に調製された分散液は透明であり、且つ、3ヶ月より長い間安定である。得られた分散液を約150℃で乾燥させることにより、2質量%未満の残留炭素含有率がもたらされた(微量分析)。WO<sub>3</sub>ナノ粒子膜をHDPEおよびPVCフィルム上にスピンコートし、透明性の高いWO<sub>3</sub>膜が得られた。堆積されたWO<sub>3</sub>膜の厚さは、走査型電子顕微鏡(SEM)によって~50nmとして測定された。表面粗さは、20nmの範

50



圈内であると見積もられた (SEM)。

【0055】

例2： 85質量%のエタノール、5質量%のプロポキシエタノール、4質量%の(上述の)WO<sub>3</sub>、および6質量%の水を使用し、有機界面活性剤または分散剤を使用せずに、静電的に安定化されたWO<sub>3</sub>懸濁液が得られた。分散液を塗布した後、被覆された材料を約150 で乾燥させる。乾燥の間、エタノールがまず蒸発し、水、WO<sub>3</sub>およびプロポキシエタノールが残る。(プロポキシエタノールが、水およびWO<sub>3</sub>で構成されるまだ湿った膜のディウェッティングを防ぐと考えられる)。次に水が蒸発し、その後、WO<sub>3</sub>とプロポキシエタノールとだけのウェット膜が残る。WO<sub>3</sub>およびプロポキシエタノールは安定な分散系ではないが、この段階で膜の乾燥はほぼ完了し、且つ、WO<sub>3</sub>がゆるい集塊を形成する時間はない。結果として、100nm未満の厚さおよび100nm未満の表面粗さを有する薄膜が得られ、残留する有機材料はない。

10

【0056】

例3～15： 例1に従って、それぞれの出発材料を使用して以下の例を調製した、その際、例3～7は比較用である。

【0057】

【表1】

例	WO <sub>3</sub> (質量%)	H <sub>2</sub> O (質量%)	低沸点 アルコール (質量%)	高沸点 アルコール (質量%)	懸濁液の 安定性 (#)	濡れ性 (##)
3*	5%	0%	95% エタノール	0%	非常に低い	n.a.
4*	3%	6%	0%	91% イソプロポキシ エタノール	低い	n.a.
5*	4%	6%	90% エタノール	0%	高い	なし
6*	2%	3%	95% イソプロパノール	0%	中程度	なし
7*	2.5%	25%	22.5% メタノール	50% ブトキシ- エタノール	高い	なし
8	4%	6%	70% エタノール	20% 1-エトキシ- 2-プロパノール	高い	あり
9	2%	3%	50% エタノール	45% 1-メトキシ- 2-プロパノール	低い	中程度
10	2%	3%	50% エタノール	45% メトキシ- エタノール	低い	あり
11	4%	6%	75% エタノール	15% プロポキシ- エタノール	高い	あり
12	4%	6%	85% メタノール	5% ブトキシ- エタノール	高い	あり
13	4%	6%	80% エタノール	10% 1-ブタノール	高い	あり
14	8%	12%	50% エタノール	30% イソプロポキシ- エタノール	高い	あり
15	1%	4%	90% イソプロパノール	5% イソプロポキシ- エタノール	高い	あり

20

30

40

【0058】

50

(#): 懸濁液の安定性は、周囲条件で測定され、ここで、非常に低い = 10 時間未満の安定性、低い = 2 日未満の安定性、中程度 = 7 日未満の安定性、高い = 7 日を上回る安定性である；

(##): 濡れ性は、HDPE フィルム上での周囲条件で測定され、ここで、なし = ディウェッティング、中程度 = 少しの欠陥を有する膜形成、あり = 欠陥のない膜形成である。例 1、8、10 ~ 15 も、PVC フィルム上で良好な濡れ性を示す。従って、本発明の懸濁液は疎水性基板上で良好な濡れ性を示す。例 1 ~ 15 による懸濁液のいずれも、PVC または HDPE フィルムに損傷を与えないことも観察された。従って、本発明の懸濁液において使用される溶剤の組み合わせは、有機電子素子用基板に損傷を与えない。

【0059】

10

例 16: [薄膜のさらなる加工] 例 8、10 ~ 15 によって得られた膜を空气中 (150 °C) で乾燥させる。そのように得られた膜は、100 nm 未満の厚さを有し、欠陥を有さず、且つ、100 nm 未満の表面粗さを有する (全て顕微鏡によって測定)。さらに、そのように得られた膜は、膜中に 2.5 質量% 未満の有機残留物を有する。これらの乾燥膜については、さらなる清浄化をせずに、さらに加工することが可能である。従って、堆積された際の膜の洗浄段階、例えばプラズマまたはオゾン処理は必要とされない。

【図 1】

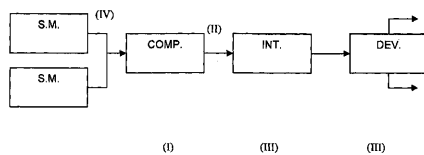


Fig. 1

【図 2】

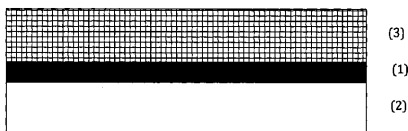


Fig. 2

---

フロントページの続き

(72)発明者 サミュエル クロード ハリム  
スイス国 チューリッヒ ケットベルク 6

審査官 中山 佳美

(56)参考文献 特開2008-041894(JP,A)  
特開2002-373785(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50 - 51/56

H01L 27/32

H05B 33/00 - 33/28

H01L 31/04 - 31/06

H02S 10/00 - 10/40

H02S 30/00 - 99/00