

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6204378号
(P6204378)

(45) 発行日 平成29年9月27日 (2017.9.27)

(24) 登録日 平成29年9月8日 (2017.9.8)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/22

C

H O 1 L 51/46 (2006.01)

H O 5 B 33/14

A

B 8 2 Y 30/00 (2011.01)

H O 1 L 31/04

1 6 8

B 8 2 Y 40/00 (2011.01)

B 8 2 Y 30/00

B 8 2 Y 40/00

請求項の数 15 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2014-557955 (P2014-557955)
 (86) (22) 出願日 平成25年2月15日 (2013.2.15)
 (65) 公表番号 特表2015-517198 (P2015-517198A)
 (43) 公表日 平成27年6月18日 (2015.6.18)
 (86) 国際出願番号 PCT/CH2013/000032
 (87) 国際公開番号 W02013/123605
 (87) 国際公開日 平成25年8月29日 (2013.8.29)
 審査請求日 平成28年1月27日 (2016.1.27)
 (31) 優先権主張番号 12001157.2
 (32) 優先日 平成24年2月22日 (2012.2.22)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 514211884
 アファンタマ アクチェンゲゼルシャフト
 スイス国, ツェーハー ー 8 7 1 2 シュテ
 ファ, ラウビスリュティシュトラーセ 5
 O
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100146466
 弁理士 高橋 正俊
 (74) 代理人 100128495
 弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶液処理可能な酸化タングステン緩衝層及びこれを含む電子機器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

懸濁液の形態の組成物であって、前記組成物は、

(a) 純粋な酸化タングステンナノ粒子、ドーブされた酸化タングステンナノ粒子、及び
 シェルが酸化タングステン又はドーブされた酸化タングステンで構成され、コアが異なる
 無機材料で構成されたコアシェルナノ粒子から成る群から選択される酸化タングステンナ
 ノ粒子と；

(b) 水、及び水と二成分共沸混合物を形成する第一の有機溶媒を含む均一溶媒組成物と
 を含んでおり、

前記溶媒組成物 (b) 中の水量は、前記第一の有機溶媒についての総共沸含水量未満であ
 り；

前記懸濁液の形態の組成物中の水量は 0 . 1 ~ 2 0 質量% の範囲内であり；

ナノ粒子の量：水量の比率が 9 未満：1 (w / w) である、
 組成物。

【請求項 2】

前記均一溶媒組成物 (b) が、水と二成分共沸混合物を形成する第二の有機溶媒を更に
 含んでおり、

前記溶媒組成物 (b) 中の水量が、前記第一の有機溶媒及び前記第二の有機溶媒について
 の総共沸含水量未満である、

請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記均一溶媒組成物 (b) が、水と二成分共沸混合物を形成しない第三の有機溶媒を更に含む、請求項 1 又は 2 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 4】

前記 (a)、水、第一の有機溶媒 / 第二の有機溶媒が、
 0.2 ~ 4 質量%の (a)、0.2 ~ 4 質量%の水、92 ~ 99.6 質量%のエタノール、又は
 0.2 ~ 10 質量%の (a)、0.2 ~ 10 質量%の水、80 ~ 99.6 質量%の 2 ブ
 ロパノール、又は
 0.2 ~ 20 質量%の (a)、0.2 ~ 20 質量%の水、60 ~ 99.6 質量%の 1 ブ 10
 ロパノール、又は
 0.2 ~ 16 質量%の (a)、0.2 ~ 16 質量%の水、68 ~ 99.6 質量%の 1 ブ
 タノール、又は
 0.2 ~ 20 質量%の (a)、0.2 ~ 20 質量%の水、60 ~ 99.6 質量%の 2 ブ
 タノール、又は
 0.2 ~ 10 質量%の (a)、0.2 ~ 10 質量%の水、80 ~ 99.6 質量%の t e r
 t ブタノール、又は
 0.2 ~ 13 質量%の (a)、0.2 ~ 13 質量%の水、74 ~ 99.6 質量%のアセト
 ニトリル、又は
 0.2 ~ 4 質量%の (a)、0.2 ~ 4 質量%の水、92 ~ 99.6 質量%のプロピオニ 20
 トリル、又は
 0.2 ~ 10 質量%の (a)、0.2 ~ 10 質量%の水、0.6 ~ 80 質量%の 1 ブロ
 パノール / 0.5 ~ 99 質量%のメタノール
 から成る、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記第一の有機溶媒が、アルコール及びニトリルからなる群から選択され；
 前記第二の有機溶媒が、アルコール、ニトリル、ケトン、エステル、エーテル、アルデヒ
 ド、及びアルコキシアルコールからなる群から選択され；
 前記第三の有機溶媒が、アルコール、ニトリル、ケトン、エステル、エーテル、アルデヒ
 ド、及びアルコキシアルコールからなる群から選択され； 30
 前記アルコールは、ハロゲンによって部分的に又は完全に置換されていてもよく、
 前記アルコールは多重結合を含んでいてもよく、
 前記有機溶媒は、直鎖、分岐鎖、又は環状の誘導体を含んでもよい、
 請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

ナノ粒子の量が 0.1 ~ 20 質量%であり、前記均一溶媒組成物の量が 80 ~ 99.9 質量%である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

薄膜を製造する方法であって、
 (a) 請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物を、基材又は被覆した基材上に適用す 40
 ることと、
 (b) 前記組成物から溶媒を除去して、乾燥フィルムを得ることと、任意に、
 (c) 前記乾燥フィルムを高温で処理することと
 を含む、方法。

【請求項 8】

工程 (a) の組成物を、コーティング又は印刷によって適用する；及び / 又は
 工程 (b) の溶媒を、湿度含有量の低い空気又は保護気体の下で除去する；及び / 又は
 工程 (c) の乾燥ナノ粒子フィルムを、空气中又は保護気体中で 80 ~ 150 でアニ
 ーリングする、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記フィルムが、

(a) 5 ~ 200 nm の厚みを有し、及び / 又は

(b) 100 nm 未満の平均表面粗さを有する、

請求項 7 又は 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

前記基材が、

(a) 疎水性有機材料であるか；又は

(b) 親水性無機材料である、

請求項 7 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記組成物が、コア - シェル型の酸化タングステンナノ粒子を含んでおり、前記シェルは酸化タングステン又はドーブされた酸化タングステンから構成され、前記コアが異なる無機材料で構成されている、請求項 7 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の薄膜が使用される電気素子の製造方法。

【請求項 13】

請求項 12 に記載の一つ以上の電気素子を含む装置の製造方法であって、装置は有機電子機器の群から選択される。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物の製造方法であって、

(a) 均一溶媒組成物を提供することと；

(b) ナノ粒子を提供することと；

(c) 前記ナノ粒子を前記均一溶媒組成物と組み合わせて、懸濁液を得ることを含む、方法。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物を使用する、薄膜の製造方法であり、その薄膜は、

(a) 有機太陽電池における、有機発光ダイオードにおける、又は有機光検出器における正孔輸送層としての；

(b) フォトクロミック用途における；及び / 又は

(c) エレクトロクロミック用途における；及び / 又は

(d) サーモクロミック用途における；及び / 又は

(e) 触媒としての；及び / 又は

(f) センサ用途における；及び / 又は

(g) トランジスタにおける；及び / 又は

(h) バリスタにおける；及び / 又は

(i) コンデンサにおける；及び / 又は

(j) 熱電用途における

薄膜である。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電子機器、例えば OLED、及び OPV の分野に関する。特にそのような有機電子機器の製造に適する中間体及び材料を、特定の製造方法及び特定の使用に提供する。

【背景技術】

【0002】

装置効率を向上させるために、有機電子機器、例えば有機発光ダイオード (OLED) 又は有機光電池 (OPV) に、緩衝層を使用することが知られている。これらの層は、典型的に 100 nm 未満の厚みを有し、光学的透明性及び低い直列抵抗を保持している。そ

10

20

30

40

50

のような層は、著しく深い電子状態を示し酸素空孔によって強くnドープされた WO_3 及び/又は MoO_3 を含むことがある。Meyer等(Adv. Mater. 2008年、20、3839~3843頁)は、 MoO_3 又は WO_3 正孔注入層(HIL)(正孔輸送層(HTL)とも呼ばれる)で覆われたITO電極から、深部にあるHOMOレベルを有する有機材料への効果的な正孔注入を開示している。したがって、1つ又は2つの有機層のみから成る簡易な装置構造を実現することができる。前述の MoO_3 及び WO_3 正孔注入層は、高真空下での熱蒸発によって典型的に製造され；低コストで広領域の製造処理の観点からは不利である。

【0003】

Meyer等(Adv. Mater.、Ger. 23、70、2011年)、及びStubhan等(Appl. Phys. Lett. 98、253308、2011年)は、有機電子機器における MoO_3 HIL層の溶液処理に有用な、 MoO_3 ナノ粒子を含む懸濁液を開示している。どちらの文献も、コーティングの種類について記載していない。しかしながら、これらに開示されている方法は不利であると考えられる。第一に、溶媒(キシレン)は、OLED又はOPVの活性有機層を損傷する可能性があるからである。したがって、これらに開示されている懸濁液の適用は無機機能層に限られる。第二に、粒子固定化のためにポリマー分散剤が使われているからである。懸濁液を適用した後キシレンを乾燥させると、堆積した MoO_3 層中に分散剤が残る。全ての無機HILナノ粒子は電気絶縁有機シェルで覆われているので、この不揮発性有機材料は、HIL層の電子特性に悪影響を及ぼす。したがって、アニーリング温度(300 超)による更なる洗浄処理、又はプラズマ(例えばオゾンプラズマ)処理が必要であり、有機機能層及び基材に損傷を与える可能性がある。

【0004】

中野ら(米国特許出願公開第2011/212832号明細書)は、水ベースの WO_3 分散体を記載している。 WO_3 が約pH1の等電点を示すという事実により、 WO_3 粒子はpH7の水中で負に帯電し、静電的な粒子安定化につながる。しかしながら、そのような分散体の使用は限られており、特に疎水性基材、例えば有機活性層上への水性の系の湿潤性が悪いいため、それらをそのような基材上に適用することができない。更に、中野らは、エタノールの添加(最高20質量%)について記載しているが、この実施形態は凝集及び安定性の問題のため不利であることがわかった。

【0005】

Angiuli等(国際公開第2007/094019号公報)は、サーモクロミックフィルムに使用する厚い WO_3 フィルムを製造するための、ゾル-ゲル法によって得られる酸化タングステンのコロイド溶液、及びそれらの使用を記載している。彼らは、有機増粘剤(ポリエチレングリコール)及び有機界面活性剤を用いて、無機基材上への強化されたフィルム形成を達成している。有機添加剤(増粘剤及び界面活性剤)は、堆積した WO_3 フィルムの電子特性に非常に悪影響を及ぼすので、そのような WO_3 コロイド溶液は不利である。

【0006】

Tofonuko等(欧州特許出願公開第2360220号明細書)は、赤外線ブロッキング粒子分散体を記載している。ここに開示されている粒子は1~800nmの直径を有しており、四官能基性シラン、その加水分解生成物、及び/又は有機金属化合物によって被覆した酸化タングステンである。文献は、OPV又はOLEDの使用について記載しておらず；被覆していない酸化タングステン(すなわち、酸化タングステンの表面を有するナノ粒子)を開示又は記載していない。

【0007】

原田等(国際公開第2012/017502号公報)は、有機電界発光素子及びそのような素子の製造方法を開示している。これらの素子は、HEL層(4)又は酸化タングステンを含む。しかしながら、本発明と比較すると少なくとも本発明の懸濁液を開示していないので、この層は異なる方法で製造されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

したがって、本発明の目的は、技術水準のこれらの欠点の少なくともいくつかを緩和することである。具体的には、本発明の目的は、多くの基材上への薄膜形成に適する組成物を提供することである。更なる目的は、気相処理を回避した薄膜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】

【0009】

これらの目的は、請求項1に記載の組成物、及び請求項7に記載の方法によって達成される。本発明の更なる側面は、明細書及び独立請求項に開示されており、好ましい実施形態は、明細書及び従属請求項に開示されている。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、本発明の模式的な構成を示す。

【図2】図2は、有機電子機器の製造に有用な中間生成物（INT）の本質的な層を示す。

【図3】図3は、酸化タングステン、有機溶媒、及び水を含む本発明の懸濁液組成物の模式的な説明を示す。

【図4】図4は、酸化タングステン、有機溶媒、及び水を含む本発明の代替的な懸濁液組成物の模式的な説明を示す。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明を以下に詳細に記載する。本明細書中に提供／開示される様々な実施形態、選択、及び範囲は、自由に組み合わせてもよいことを理解されたい。更に、特定の実施形態によっては、選択した定義、実施形態、又は範囲を適用しなくてもよい。本発明の文脈において使用する用語「a」、「an」、「the」、及び同様の用語は、本明細書中に特に明記しない限り、又は文脈によって明らかに矛盾しない限り、単数形及び複数形の両方を包含するものとする。更に、用語「挙げられる（including）」、「含有する（containing）」、及び「含む（comprising）」は、本明細書中で、それらのオープンで非限定的な意味で用いる。用語「含有する（containing）」は、「含む（comprising）」、及び「から成る（consisting of）」の両方を包含する。

【0012】

別途記載しない限り、本明細書では以下の定義を適用する。

【0013】

本明細書中に別途示さない限り、又は文脈によって明らかに矛盾しない限り、割合は質量%とする。

【0014】

用語「共沸混合物」は分野において知られており、沸騰した際に液相及びその気相が同比率の成分を有する、二つ以上の液体の混合物を記載する。用語は、正及び負の両方の共沸混合物、二成分及び多成分の共沸混合物、均一及び不均一な共沸混合物を含む。

【0015】

正／負共沸混合物：それぞれの共沸混合物は特徴的な沸点を有する。共沸混合物の沸点温度は、そのいずれの成分の沸点温度よりも低いか（正の共沸混合物）、又はそのいずれの成分の沸点温度よりも高い（負の共沸混合物）。一般に、正の共沸混合物は、その成分のあらゆる他の比率よりも低い温度で沸騰する。正の共沸混合物は、最低共沸混合物（minimum boiling mixtures）、又は圧力最高共沸混合物（pressure maximum azeotropes）とも呼ばれる。よく知られた正の共沸混合物の例としては、95.6%のエタノール及び4.4%の水（質量による）であ

る。大気圧では、エタノールは 78.4 で沸騰し、水は 100 で沸騰するが、共沸混合物はそのいずれの成分よりも低い 78.2 で沸騰する。実際、78.2 は、あらゆるエタノール/水の溶液が大気圧で沸騰することができる最低温度である。正の共沸混合物が好ましい。

【0016】

不均一/均一共沸混合物：混合物の成分を完全に混和することができない場合、共沸組成物は混和性ギャップの内側であることがわかる。この種の共沸混合物は、不均一共沸混合物と呼ばれる。共沸組成物が混和性ギャップの外側であるか、又は混合物の成分が完全に混和できる場合、共沸混合物の種類は均一共沸混合物と呼ばれる。不均一共沸混合物は典型的に 3 つの異なる共沸組成物によって示され、平均共沸組成物、高共沸組成物、及び低共沸組成物が挙げられる。例えば、周囲環境では、1 ブタノールは水と不均一共沸混合物を形成し、水 44.5 質量%の平均共沸組成物、水 20.1 質量%の高共沸組成物、及び水 92.3 質量%の低共沸組成物を有する。水 44.5 質量%の平均共沸混合物は、1 ブタノール/水系の混和性ギャップ内であることが分かる。高共沸組成物及び低共沸組成物は混和性ギャップの外側であり、均一混合物を形成する。本発明において、共沸組成物という用語は、ホモ共沸混合物の共沸組成物（均一共沸混合物）、又はヘテロ共沸混合物の高共沸混合物（不均一共沸混合物）のいずれかを意味する。ヘテロ共沸混合物の低共沸組成物は、有機溶媒の総量よりも水の量が多く、限られた懸濁安定性及び高い表面張力（＝低いぬれ性）につながるため、不適当であると考えられる。

【0017】

用語「水性共沸混合物」は分野で知られており、1 つの成分が水である共沸混合物が挙げられる。

【0018】

用語「共沸含水量」（a. c.）は、画定量の二成分共沸組成物中の水の質量（共沸点（a. p.）での含水量）を意味する。例えば、エタノール/水の二成分系について、共沸点は水 4.4 質量%のときであるので、100 g のエタノールに対応する共沸含水量は 4.6 g である。本発明の文脈において、共沸含水量という用語は、他の有機溶媒の存在に関わらず、1 つの単一の有機溶媒に限られる。したがって、均一溶媒組成物中の 2 つの異なる有機溶媒は、2 つの異なる共沸含水量（溶媒ごとに 1 つ）となる。

【0019】

用語「総共沸含水量」（t. a. c.）は、溶媒組成物中の全ての共沸含水量の合計を意味する。例えば、50 g のエタノール（共沸点 = 4.4 質量%）、及び 50 g のイソプロパノール（共沸点 = 12.1 質量%）から成る溶媒組成物は、総共沸含水量は水 9.2 g となる（下表の例 1 を参照）。二成分溶媒組成物（水及び一つの溶媒）では、共沸含水量 = 総共沸含水量となる。

【0020】

以下の式は、複数の有機溶媒 S1 及び S2（それぞれ水と共沸混合物を形成することができる）を含む溶媒組成物の、総共沸含水量（t. a. c.）の決定を示す：

【0021】

【数 1】

$$t. a. c. = \left(\frac{s. c. (S1)}{\left(\frac{100 - a. p. (S1)}{100} \right)} - s. c. (S1) \right) + \left(\frac{s. c. (S2)}{\left(\frac{100 - a. p. (S2)}{100} \right)} - s. c. (S2) \right) + \dots$$

【0022】

又は単純化して：

【 0 0 2 3 】

【 数 2 】

$$t. a. c. = \left(\frac{s. c. (S1) \cdot a. p. (S1)}{100 - a. p. (S1)} \right) + \left(\frac{s. c. (S2) \cdot a. p. (S2)}{100 - a. p. (S2)} \right) + \dots$$

【 0 0 2 4 】

ここで、S 1 は有機溶媒 1 であり、

S 2 は有機溶媒 2 であり、

s . c . は有機溶媒量であり、

a . p は共沸点（質量％）である。

【 0 0 2 5 】

水と共沸混合物を形成しない有機溶媒では、共沸含水量はゼロとなる。

【 0 0 2 6 】

表 1 は、2 つの異なる溶媒を含む溶媒組成物の総共沸含水量を決定する例である。

【 0 0 2 7 】

【 表 1 】

表1.1

有機溶媒 (S)	有機溶媒量 (s. c.)	共沸点 (a. p.)	共沸含水量 (a. c.)
エタノール (S1)	50 g	4.4wt% 水	2.3 g 水
イソプロパノール (S2)	50 g	12.1wt% 水	6.9 g 水
総共沸含水量 (t. a. c.) =			9.2 g 水

【 0 0 2 8 】

【 表 2 】

表1.2

有機溶媒 (S)	有機溶媒量 (s. c.)	共沸点 (a. p.)	共沸含水量 (a. c.)
エタノール (S1)	90 g	4.4wt% 水	4.1 g 水
イソプロパノール (S2)	10 g	12.1wt% 水	1.3 g 水
総共沸含水量 (t. a. c.) =			5.4 g 水

【 0 0 2 9 】

【 表 3 】

表1.3

有機溶媒 (S)	有機溶媒量 (s. c.)	共沸点 (a. p.)	共沸含水量 (a. c.)
エタノール (S1)	50 g	4.4wt% 水	2.3 g 水
アセトン (S2)	50 g	共沸混合物ではない	0 g 水
総共沸含水量 (t. a. c.) =			2.3 g 水

【 0 0 3 0 】

用語「有機溶媒」は分野で知られており、具体的には、アルコール、ニトリル、ケトン、エステル、エーテル、アルデヒドが挙げられる。アルコールを除き、上記の誘導体は好ましくは非置換である。アルコールは、ハロゲンによって部分的に又は完全に置換されていてもよい。アルコールは、アルコキシによって部分的に置換されていてもよい。アルコールは多重結合を含んでいてもよい。上記の誘導体としては、直鎖、分岐鎖、及び環状の誘導体が挙げられる。上記の誘導体は、1～12個の炭素原子、好ましくは1～5個の炭素原子を典型的に有する。

【0031】

用語「有機溶媒量」は、溶媒組成物中に存在する特定の有機溶媒の質量を意味する（すなわち10g（エタノール））。

10

【0032】

用語「総有機溶媒量」は、所定量の最終組成物中の全ての有機溶媒の質量に基づく合計を意味する（すなわち50g（すなわち10gのエタノール+40gの1プロパノール））。

【0033】

用語「水量」は、所定量の最終組成物中の水の質量に基づく合計を意味する（すなわち50g（水））。

【0034】

用語「界面活性剤」、「分散剤（dispersant）」、及び「分散剤（dispersing agent）」は分野で知られており、本質的に同じ意味を有する。本発明の文脈において、これらの用語は、懸濁液又はコロイド中に使用して粒子の分離を改善し、凝集又は沈殿を妨ぐ、溶媒以外の有機物質を意味する。界面活性剤、分散剤（dispersants）、及び分散剤（dispersing agents）は、ポリマー又は小分子であることができ、典型的に官能基を含む。界面活性剤、分散剤（dispersants）、及び分散剤（dispersing agents）は、粒子を外相に加える前又は後のいずれかに、粒子表面に物理的又は化学的に取り付ける。本発明の文脈において、水及び有機溶媒分子（例えばエタノール、メタノール、又はイソプロパノール）は、界面活性剤、分散剤（dispersants）、又は分散剤（dispersing agents）とは考えない。

20

【0035】

本発明は、図を参照することでよりよく理解される。

30

【0036】

図1は、本発明の模式的な構成を示す。要約すると、本発明は、基材上への酸化タングステンナノ粒子層の溶液堆積（INT、本発明の第二の側面；（II））を可能にする、酸化タングステンを含む特定の組成物（COMP、本発明の第一の側面、（I）で示す）を記載している。得られる薄膜は、穏やかな条件下で乾燥させた後に示す残留有機物含有量が少ない（第三の側面）。これらの層は、有機電子機器（DEV）を製造する際に有用である。上記組成物は、公知の出発物質（S.M.）を用いて、本発明の第4の側面（IV）に記載するように入手できる。

【0037】

図2は、有機電子機器の製造に有用な中間生成物（INT）の本質的な層を示しており、（1）は酸化タングステン正孔輸送層であり、（2）は有機活性層（例えばポリマー活性層、又は小分子活性層）であり、（3）は電極又は第二の有機活性層である。電極は、透明であることができ、又は不透明であることができる。典型的には、描かれた3つの層は、中間生成物を形成する複雑な層構造のほんの一部であり；描かれた層の下又は上は、異なる層、例えば支持基材、及び/又は電子輸送層、及び/又は第二の電極であることができる。

40

【0038】

図3は、酸化タングステン、有機溶媒、及び水を含む本発明の懸濁液組成物の模式的な説明を示す。x軸は水量（質量%）を意味し、共沸点（a.p.）が記載されている。y

50

軸はナノ粒子の量（質量％）を意味し、好ましい上限及び下限が示されている。破線は、ナノ粒子の量：水量の比率を示す（ $w \cdot w \cdot r \cdot =$ ナノ粒子の量：水量の比率（ w / w ））。したがって、本発明の組成物において、水量は、共沸混合物の水／有機溶媒組成物未満であり、ナノ粒子／水の比率は示された範囲内である。網掛け領域は、本発明の組成物を示しており；そのような組成物は、改善した安定性、ぬれ性、及びフィルム形成性を示す。

【 0 0 3 9 】

図 4 は、酸化タングステン、有機溶媒、及び水を含む本発明の代替的な懸濁液組成物の模式的な説明を示す。x 軸は水量（質量％）を意味し、共沸点よりも 1 0 % 超までであってよく、共沸点（ $a \cdot p \cdot$ ）が記載されている。y 軸はナノ粒子の量（質量％）を意味し、好ましい上限及び下限が示されている。破線は、ナノ粒子の量：水量の比率を示す（ $w \cdot w \cdot r \cdot =$ ナノ粒子の量：水量の比率（ w / w ））。したがって、本発明の組成物において、水量は、共沸混合物の水／有機溶媒組成物の 1 0 質量％超までであり、ナノ粒子／水の比率は示された範囲内である。網掛け領域は、本発明の組成物を示す。そのような組成物は、改善した安定性、ぬれ性、及びフィルム形成性を示す。

【 0 0 4 0 】

より一般的に言えば、第一の側面において、本発明は懸濁液の形態の組成物であって、上記組成物は、（ a ）後述する酸化タングステンナノ粒子と、（ b ）種類（ A ）、（ B ）、及び（ C ）として後述する均一溶媒組成物とを含む、組成物に関する。これらの種類の各々において、均一溶媒組成物は水を含む。理論に限定されないが、水はナノ粒子（ a ）を安定化し、したがって、更なる処理を促進すると考えられる。

【 0 0 4 1 】

以下概説するように、種類（ A ）、（ B ）及び（ C ）及び（ D ）として本明細書中に記載する組成物は有益な特性を有し、有利な用途を有する。本発明の組成物は、（ i ）疎水性基材（例えば有機機能層）及び親水性基材（例えばITO、ガラス）の両方に良好なぬれ性を示し；及び／又は（ $i i$ ）有機材料に適合し、特に有機材料の膨張又は溶解が少しも観察されず；及び／又は（ $i i i$ ）長い保存期間（優れた懸濁安定性）を示し；及び／又は（ $i v$ ）疎水性基材及び親水性基材上への均一なフィルム形成性を示すことが分かった。

【 0 0 4 2 】

以下、本発明の態様を更に詳細に説明する。

【 0 0 4 3 】

懸濁液という用語は知られており、固体である内相（ $i \cdot p \cdot$ ）と、液体である外相（ $e \cdot p \cdot$ ）との、不均一な流体を意味する。本発明の文脈において、懸濁液は、少なくとも 1 日（完全な粒子堆積により測定）の動力学的安定性を典型的に有する。有利な実施形態において、本発明は、7 日超、特に 2 ヶ月超の保存期間を有する組成物（流体力学的サイズ D_{90} が 1 0 0 n m 未満）を提供する。

【 0 0 4 4 】

酸化タングステンナノ粒子としては、（ i ）純粋な酸化タングステンナノ粒子、（ $i i$ ）ドーブされた酸化タングステンナノ粒子、及び（ $i i i$ ）シェルは酸化タングステン又はドーブされた酸化タングステンで構成され、コアは異なる無機材料で構成されたコアシェルナノ粒子が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

ナノ粒子という用語は知られており、特に 1 ~ 1 0 0 n m のサイズ範囲の少なくとも 1 つの寸法を有する、固体非晶質粒子又は固体結晶粒子を意味する。好ましくは、ナノ粒子は、ほぼ等軸（例えば球状ナノ粒子、又は立方体状ナノ粒子）である。粒子は、3 つの直交次元の全てのアスペクト比（長軸方向：短軸方向）が 1 ~ 2 である場合、ほぼ等軸であるとみなす。

【 0 0 4 6 】

有利な実施形態において、ナノ粒子は、2 ~ 6 0 n m、好ましくは 5 ~ 3 0 n m（透過

10

20

30

40

50

型電子顕微鏡検査で測定)の平均一次粒子径を有する。

【0047】

更に有利な実施形態において、懸濁液中のナノ粒子は、100nm未満の流体力学的サイズ D_{90} (動的光散乱、又は遠心堆積技術で測定)を有する。

【0048】

更に有利な実施形態において、ナノ粒子は、気相処理、好ましくはフレイム溶射合成によって合成される。理論に限定されないが、例えば沈殿処理によって、又は昇華処理によって合成した粒子の微細構造と、そのようなナノ粒子の微細構造とは異なると考えられる。本明細書に記載され、気相処理によって作った粒子を含む組成物は、以下に記載の用途において特に安定であり、適切である。

10

【0049】

本発明の組成物中のナノ粒子の量は、意図する用途に応じて広範囲にわたって変化させてもよいが、典型的には、組成物の0.1~20質量%(好ましくは0.1~10質量%、特に好ましくは1~5質量%)の範囲である。大規模な処理(例えばロールツーロールコーティング、スプレーコーティング、浸漬コーティング、インクジェット印刷、リールツーリールコーティング、パッド印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷、シートツーシート印刷、スロットダイコーティング、又はブレードコーティング)によって、200nm未満の乾燥厚を有する酸化タングステンナノ粒子フィルムを堆積するために、対応する組成物のナノ粒子固体含有量を比較的低くすべきである。理論に限定されないが、これは、懸濁液の適用が、更に最小化するのが困難な、湿ったフィルムの最小限の厚みにつながるという事実起因する。組成物中のナノ粒子の量を低減することによって、最終的なナノ粒状フィルムの厚みを、100nmよりも十分に小さい値まで低減することができる。

20

【0050】

水という用語は知られており、特に精製した水、例えばイオン除去水、又は蒸留水を意味する。本発明の組成物中の水量は、意図する用途に応じて広範囲にわたって変化させてもよいが、典型的には、組成物の0.1~20質量%、特に0.5~10質量%の範囲である。驚くべきことに、この少ない水量はナノ粒子を安定化するのに充分であることが分かった。

【0051】

具体的には、処方中に存在する全ての水が溶媒と共沸相互作用を形成する場合、懸濁安定性が非常に高いことが分かった。換言すれば、水/溶媒系についての共沸組成物よりも水量が少ない場合、懸濁安定性が高い。例えば、エタノール及び水を含む処方において、エタノールに関して、水量は4.4質量%(エタノール中の水の共沸点)未満とすべきである(図3を参照)。

30

【0052】

水/溶媒系についての共沸組成物を上回る水量が最高で10質量%である場合、懸濁安定性が高いことが更に分かった。例えば、イソプロパノール及び水を含む処方において、水量は13.3質量%(イソプロパノール中での水の共沸点=12.1質量%)未満とすべきである。

【0053】

水の存在が安定性を改善することも分かった。ナノ粒子の量:水量の比率が、9未満:1(w/w)、好ましくは1.5未満:1である場合、良好な結果が得られた。9超:1の値は低い懸濁安定性につながり、これは図3の破線によって示される。

40

【0054】

種類(A):この例において、上記均一溶媒組成物は、(i)水と、(ii)水と二成分共沸混合物を形成する第一の有機溶媒とを含み、好ましくは、これらから成り;上記溶媒組成物(b)中の水量は、上記第一の有機溶媒についての総共沸含水量未満であり、ナノ粒子の量:水量の比率が、9未満:1(w/w)、好ましくは1.5未満:1である。

【0055】

したがって、均一溶媒組成物(b)は、水を共沸蒸発させた後に有機溶媒が残存するよ

50

うな量で水を含むよう選択する。

【0056】

好ましい実施形態において、上記溶媒組成物 (b) の水量は、総有機溶媒量より少ない。この実施形態によって、不均一共沸混合物の場合、組成物は「上方領域」にある。更に、この実施形態によって、表面張力は有益な特性を示す。

【0057】

好ましい実施形態において、上記第一の溶媒は、アルコール、及びニトリルからなる群から選択する。

【0058】

特に好ましい実施形態において、上記第一の溶媒は、下式 (I) : $R-OH$ (I) を有し、R は 2 ~ 5 個の炭素原子、好ましくは 2 ~ 4 個の炭素原子、最も好ましくは 2 ~ 3 個の炭素原子を有する、直鎖状又は分岐鎖状の、非置換アルキル鎖を表す。

10

【0059】

非常に好ましい実施形態において、上記第一の溶媒は、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、アセトニトリル、プロピオニトリルからなる群から選択する。

【0060】

好ましい実施形態において、種類 (A) の上記均一溶媒組成物は、水、及び水と正の共沸混合物を形成する第一の有機溶媒から成る。

【0061】

20

種類 (B) : この例において、上記均一溶媒組成物は、(i) 水と、(ii) 水と二成分共沸混合物を形成する第一の有機溶媒 ; (iii) 更に、水と二成分共沸混合物を形成する第二の有機溶媒を含み、好ましくは、これらから成り、上記溶媒組成物 (b) 中の水量は、上記第一及び第二の有機溶媒についての総共沸含水量未満であり、ナノ粒子の量 : 水量の比率は、9 未満 : 1 (w/w)、好ましくは 1.5 未満 : 1 である。

【0062】

したがって、均一溶媒組成物 (b) は、水を共沸蒸発させた後に有機溶媒が残存するような量で水を含むよう選択する。

【0063】

好ましい実施形態において、上記溶媒組成物 (b) 中の水量は、総有機溶媒量より少ない。この実施形態によって、不均一共沸混合物の場合、組成物は「上方領域」にある。更に、この実施形態によって、表面張力は有益な特性を示す。

30

【0064】

好ましい実施形態において、上記第二の溶媒は、アルコール、ニトリル、ケトン、エステル、エーテル、アルデヒド、及びアルコキシアルコールからなる群から選択される。

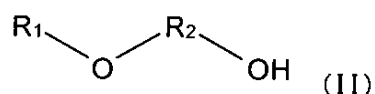
【0065】

好ましい実施形態において、アルコキシアルコールは、下式 :

【0066】

【化 1】

40



【0067】

を有し、R1 及び R2 はそれぞれ、1 ~ 6 個の炭素原子を有しており総炭素原子数が 3 ~ 7 である、直鎖又は分岐鎖のアルキル鎖を表す。

【0068】

種類 (C) : この例において、上記均一溶媒組成物は、(i) 水と、(ii) 第一の有

50

機溶媒及び任意に第二の有機溶媒（両者は本明細書で定義したもの）、（i i i）水と二成分共沸混合物を形成しない第三の有機溶媒とを含み、好ましくは、これらから成り、上記溶媒組成物（b）中の水量は、総有機溶媒量未満であり、ナノ粒子の量：水量の比率は、9未満：1（w/w）（好ましくは1.5未満：1）である。

【0069】

したがって、均一溶媒組成物（b）は、水を共沸蒸発させた後に有機溶媒が残存するような量で水を含むよう選択する。

【0070】

好ましい実施形態において、上記溶媒組成物（b）の水量は、総有機溶媒量より少ない。この実施形態によって、不均一共沸混合物の場合、組成物は「上方領域」にある。更に、この実施形態によって、表面張力は有益な特性を示す。

【0071】

好ましい実施形態において、上記第三の溶媒は、アルコール、ニトリル、ケトン、エステル、エーテル、アルデヒド、及びアルコキシアルコールからなる群から選択する。

【0072】

好ましい実施形態において、アルコキシアルコールは、上記に定義した式（I I）を有する。

【0073】

種類（D）：本例において、上記均一溶媒組成物は、（A）、（B）、及び（C）として記載した組成物を含み、好ましくは、これらから成り、上記溶媒組成物（b）中の水量は、上記第一の溶媒組成物についての総有機溶媒量の10%超未満である。

【0074】

種類（A）、（B）、（C）、又は（D）の均一溶媒組成物は、一つ以上の更なる有機溶媒を更に含んでもよいことを理解されたい。したがって、均一溶媒組成物は、上記の成分から成るか、又はこれらの成分及び例えば1つの更なる有機溶媒を含むかのいずれかである。

【0075】

有利な実施形態において、本発明は、本明細書で定義するような懸濁液の形態の組成物であって、水量が共沸含水量より少なく；ナノ粒子の量：水量の比率が、9未満：1であり；並びに組成物全体におけるナノ粒子の量が0.1～20質量%である、組成物を提供する。本発明の組成物についての適切な例を下表に概説する：

【0076】

【表4】

表2

ナノ粒子 wt%	水 wt%	第一の溶媒 wt%	第二の溶媒 wt%
0.2-4	0.2-4	92-99.6 エタノール	
0.2-10	0.2-10	80-99.6 2-プロパノール	
0.2-20	0.2-20	60-99.6 1-プロパノール	
0.2-16	0.2-16	68-99.6 1-ブタノール	
0.2-20	0.2-20	60-99.6 2-ブタノール	
0.2-10	0.2-10	80-99.6 tert-ブタノール	
0.2-13	0.2-13	74-99.6 アセトニトリル	
0.2-4	0.2-4	92-99.6 プロピオニトリル	
0.2-10	0.2-10	0.6-80 1-プロパノール	0.5-99 メタノール
0.2-4	0.2-4.5	91.5-99.6 エタノール	

10

20

30

40

50

【0077】

有利な実施形態において、本発明の懸濁液（すなわち種類（A）～（D））は、界面活性剤及び分散剤を含まないか、又は本質的に含まない。

【0078】

有利な実施形態において、本発明は、本明細書に記載の組成物（すなわち種類（A）～（D））であって、2.5質量%未満、特に1質量%未満の残留有機炭素含有量につながる組成物を提供し、この値は、溶液処理（例えばロールツーロールコーティング）による適用の後、150で1時間乾燥させた後に得られる。

【0079】

有利な実施形態において、本発明は、本明細書に記載の組成物（すなわち種類（A）～（D））であって、均一溶媒組成物の量が80～99.9質量%、好ましくは90～99.9質量%である、組成物を提供する。

10

【0080】

有利な実施形態において、本発明は、本明細書に記載の組成物（すなわち種類（A）～（D））であって、上記第一の溶媒及び／又は上記第二の溶媒が150未満の沸点を有する、組成物を提供する。

【0081】

有利な実施形態において、本発明は、本明細書に記載の組成物（すなわち種類（A）～（D））であって、上記第一の溶媒及び／又は上記第二の溶媒が30mN/m未満の表面張力を有する、組成物を提供する。

20

【0082】

一実施形態において、本発明は、本明細書に記載の組成物（すなわち種類（A）～（D））であって、上記ナノ粒子が化学組成 WO_x （「純粋な酸化タングステン」）を有する酸化タングステンから成る、組成物を提供する。用語「純粋な酸化タングステン」とは式 WO_x を有する組成物を意味し、 x は典型的に2～3である。

【0083】

更なる実施形態において、本発明は、本明細書に記載の組成物（すなわち種類（A）～（D））であって、上記 WO_x ナノ粒子が一つ以上の金属によって（Wに対して）0.001～30質量%、好ましくは0.01～10質量%、最も好ましくは0.01～5質量%ドーピングされている（「ドーピングされた酸化タングステン」）、組成物を提供する。用語「ドーピングされた酸化タングステン」は、タングステン（W）が一つ以上の金属（＝「ドーパント」）によって置換された WO_x の組成物を意味する。ドーパント原子は、 WO_x 結晶格子内へと置換的に又は介在的に取り入れられ、均一な単相を形成している（「固溶体」）。

30

【0084】

本発明の文脈において、別々の多相系（例えば $WO_x + Fe_2O_3$ ）は、ドーピングされた酸化タングステンとはみなさない。

【0085】

好ましい実施形態において、上記ドーパント原子は、遷移金属、又はアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属からなる群から選択する。

40

【0086】

酸化タングステンをドーピングすると、本発明の薄膜の特性、例えば電気伝導度、及び／又は光学的吸収の微調整を可能にすることができる。

【0087】

更なる実施形態において、本発明は、本明細書に記載の組成物（すなわち種類（A）、（B）及び（C）及び（D））であって、上記酸化タングステンナノ粒子がコア-シェル構造を有するコア-シェルナノ粒子である、組成物を提供する。この実施形態では、シェルは、酸化タングステン又はドーピングされた酸化タングステンで構成されている。シェルの厚みは、典型的には、酸化タングステンの単分子層～20nmの間、好ましくは1nm～10nmの酸化タングステンである。酸化タングステンのシェルの堆積は、原子層堆積法

50

、又はゾル - ゲル法などの技術が挙げられる。この実施形態では、コアは、シェルとは異なる無機材料で構成されている。適切なコア材料は金属酸化物である。

【 0 0 8 8 】

本発明は、本発明の組成物の様々な使用を更に提供する。これらは：(a) 有機太陽電池における、又は有機発光ダイオードにおける、又は有機光検出器における、正孔輸送層としての酸化タングステンナノ粒子フィルムの使用；(b) フォトクロミック用途における酸化タングステンナノ粒子フィルムの使用；(c) 触媒活性材料（「触媒」）としての酸化タングステンナノ粒子フィルムの使用が挙げられる。更なる使用としては、エレクトロクロミック用途における；及び／又はサーモクロミック用途における；及び／又はセンサ用途における；及び／又はトランジスタにおける；及び／又はバリスタにおける；及び／又はコンデンサにおける；及び／又は熱電用途における使用が挙げられる。

10

【 0 0 8 9 】

第二の側面において、本発明は、ナノ粒子の薄膜の製造方法に関する。以下概説するように、これらのフィルムは有益な特性を有しており、有利な用途を有する。本発明のフィルムは、(i) 溶液処理によって得ることができ；(i i) 1 5 0 未満の温度で乾燥した後に残留有機材料を本質的に含まず（又は含まず）；(i i i) 薄く（2 0 0 n m 未満）、(i v) 最終的な表面粗さが小さい（1 0 0 n m 未満）であることが分かった。以下、本発明の態様を更に詳細に説明する。

【 0 0 9 0 】

一実施形態において、本発明は、(a) 本明細書に記載の組成物（すなわち種類（ A ）（ B ）及び（ C ）及び（ D ））を基材又は被覆した基材上に適用することと、(b) 上記組成物から溶媒を除去することと、任意に（ c ）高温で乾燥フィルムを処理することとを含む、薄膜の製造方法を提供する。

20

【 0 0 9 1 】

工程（ a ）懸濁液の適用：液体組成物を基材に適用して湿った薄膜にする多くの処理が知られており；当業者であれば適切に選択することができる。例えばロールツーロールコーティング、スロットダイコーティング、スプレーコーティング、浸漬コーティング、インクジェット印刷、リールツーリールコーティング、パッド印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷、シートツーシート印刷、又はブレードコーティングが適切である。そのような処理は、減圧に基づく処理と比較すると、大スケールの製造に有利であると一般に考えられる。

30

【 0 0 9 2 】

工程（ a ）で使用する組成物に応じて、この工程を繰り返してもよい（すなわち、複数回行ってもよい）。この実施形態は、最終的なフィルム厚を微調整するために有利であると考えられる。

【 0 0 9 3 】

工程（ b ）乾燥及びフィルム形成：被覆した基材の湿った薄膜から液体を除去する多くの処理が知られており；当業者であれば適切に選択することができる。例えば、室温又は高温での乾燥が適切である。乾燥は、空気中で行ってもよく、保護気体、例えば窒素又はアルゴン中に行ってもよい。低い湿度含有量を有する気体（例えば窒素、乾燥空気、アルゴン）が特に適している。

40

【 0 0 9 4 】

工程（ c ）：温度洗浄工程：乾燥させたナノ粒子フィルムからの残留有機物（特に物理的に吸着した有機溶媒分子）を最小化するために、温度アニーリングの形態の洗浄工程を1 5 0 未満の温度で任意に行うことができる。

【 0 0 9 5 】

被覆した基材をアニーリングする多くの処理が知られている。例えば、周囲環境（圧力、雰囲気）での高温でのアニーリングが適切である。堆積した酸化タングステンフィルムからの残留有機溶媒分子を最小化するために、アニーリング工程は、懸濁組成物中の全ての有機溶媒についての最も高い沸点よりも高い温度で好ましくは行う。含水量を最小化す

50

るために、100 超のアニーリング工程が好ましい。最大アニーリング温度は典型的には150 未満であり、基材の温度感受性によってのみ制限される。アニーリング工程は、酸素中、空气中、又は無酸素雰囲気（「保護気体」、例えば窒素若しくはアルゴン）中で行うことができる。

【0096】

有利には、本発明は、上記フィルムの厚み（電子顕微鏡検査によって決定する）が、5 ~ 200 nm、好ましくは10 ~ 150 nmである、本明細書中に記載の方法に関する。

【0097】

有利には、本発明は、上記フィルムの平均表面粗さ（電子顕微鏡検査、原子間力顕微鏡、又はプロフィロメトリーによって決定する）が、100 nm未満、特に50 nm未満である、本明細書中に記載の方法に関する。

10

【0098】

有利には、本発明は、上記フィルムの電気伝導度（4点伝導率測定によって決定する）が、 $10^{-6} \sim 10^4 \text{ S/cm}$ 、好ましくは $10^{-4} \sim 10^2 \text{ S/cm}$ である、本明細書中に記載の方法に関する。

【0099】

有利には、上記基材は疎水性有機基材であり、好ましくは 40 mJ/m^2 未満、特に好ましくは 30 mJ/m^2 未満の表面自由エネルギーを有する基材である。そのような基材は、被覆されていなくてもよく、又は被覆されていてもよく、上記に定義したように有機活性層（図2の（2））を含んでもよい。

20

【0100】

工程（a）及び／又は除去工程（b）及び／又は工程（c）において使用する組成物に応じて、これらの薄膜は知られているか又は新規であるかのいずれかである。

【0101】

したがって、本発明は薄膜の代替的な製造方法を提供し、この方法は公知の方法よりも有利である。例えば、堆積したフィルムのプラズマ洗浄工程（例えばオゾンによる）の必要性がない。更に、この例によって製造した薄膜は、特に疎水性基材上に堆積させる場合、欠陥のない製造を可能にする。更に、この例によって製造した薄膜は、150 未満の温度で乾燥させた場合、2.5 質量%未満、特に1 質量%未満の残留有機炭素含有量を示す。

30

【0102】

本発明はまた、本発明の主題である新規なフィルムを提供する。そのような新規な薄膜は：（i）150 未満の温度で乾燥した後の残留有機材料を本質的に含まない（又は含まない）；（ii）200 nm未満の厚みを有する；（iv）100 nm未満の最終的な表面粗さを有する；及び／又は（iv）気相処理によって得たナノ粒子から成る、というパラメータの一つ以上によって特徴づけられる。

【0103】

本発明は、有機電子機器及び電気中間体（両者は本明細書で定義した）の製造方法であって、上記方法は、基材を提供すること；（上記に定義したような）工程（a）及び（b）及び任意に（c）を行うこと；並びに任意に更なるコーティング工程を行うことを含む、方法を更に提供する。（本明細書に定義されるような）薄膜の有益な特性のため、工程（b）又は（c）のそれぞれの後に、プラズマ洗浄（例えばオゾンプラズマ）を行う必要がない。したがって、本発明はまた、有機電子機器及び電気中間体の製造方法であって、上記方法は、基材を提供すること；工程（a）、（b）及び／又は（c）を行うこと；並びに任意に更なるコーティング工程を行うことを含んでおり、工程（b）又は（c）のそれぞれの後にプラズマ洗浄を行わない、方法を提供する。

40

【0104】

本発明は、溶液処理による、有機電子機器及び電気中間体（両者は本明細書で定義した）の製造方法を更に提供する。用語「溶液処理」は分野で知られており、溶液ベースの（=液体の）出発物質を用いることによる、基材へのコーティング又は薄膜の適用を意味す

50

る。本発明の文脈において、溶液処理とは、一つ以上の液体懸濁液を用いることによる、薄いナノ粒子フィルムを含む有機電子機器及び電気中間体の製造であって、好ましくは、一つ以上の懸濁液を周囲圧力で適用する、製造に関する。

【0105】

第三の側面において、本発明は、本明細書に記載されている、又は本明細書に記載の方法によって得られる、一つ以上の、好ましくは一つの薄膜を含む、電気素子（中間体、INT）に関する。更に、本発明は、一つ以上のそのような素子を含む装置に関する。以下、本発明の態様を更に詳細に説明する。

【0106】

用語「有機電子機器」、「OLED」、「OPV」は分野で知られており、基材と複数の層とを含んでおり、少なくとも1つの層が緩衝層、特に正孔輸送層（HTL）である、電子機器に関する。残りの層、その構造及び接続に応じて、これらの装置は、多くの目的、例えばOLED、OPV、有機光検出器、又はタンデム型太陽電池に貢献する。

【0107】

用語「緩衝層」は分野で知られており、電子機器における、典型的にはOPV又はOLEDデバイスにおける、界面層を意味する。緩衝層という用語は、電子選択的緩衝層（electron selective buffer layers）、及び孔選択的緩衝層（hole selective buffer layers）の両方を包含する。また、緩衝層とは「電荷選択層」又は「電荷輸送層」を意味し、異なる電子機能を有する層についての一般的な用語であり、特に正孔輸送層（HTL）、正孔注入層（HIL）、正孔抽出層（HEL）、電子輸送層（ETL）、電子注入層（EIL）、又は電子抽出層（EEL）を包含する。

【0108】

一実施形態において、本発明は、本明細書に記載の一つ以上の電気素子を含む装置であって、好ましくは有機電子機器、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、又はタンデム型太陽電池の群から選択される装置に関する。

【0109】

一実施形態において、本発明は、HTLが（i）本明細書に記載の方法によって得られる又は（ii）本明細書に記載の薄層からなる、OLEDに関する。この実施形態において、OLEDは、有機ポリマーの群から選択される基材を好ましくは含む。

【0110】

更なる実施形態において、本発明は、HTLが（i）本明細書に記載の方法によって得られる又は（ii）本明細書に記載の薄層からなる、有機太陽電池（OPV）に関する。この実施形態において、OPVは、有機ポリマー、金属、又は酸化物の群から選択される基材を好ましくは含む。

【0111】

更なる実施形態において、本発明は、正孔輸送層が陽極と有機活性層との間に適用されている（逆転構造）、OPV又はOLEDデバイスに関する。

【0112】

更なる実施形態において、本発明は、正孔輸送層が陰極と有機層の間に適用されている、OPV又はOLEDデバイスに関する。

【0113】

更なる実施形態において、本発明は、タンデム型構造を有するOPV装置に関する。

【0114】

第四の側面において、本発明は本明細書に記載されているような組成物の製造方法に関する。以下、この側面を更に詳細に説明する。

【0115】

一実施形態において、本発明は、本明細書に記載されているように（図1を参照）、（a）均一溶媒組成物（S.M.）を提供することと、（b）ナノ粒子（S.M）を提供することと、（c）上記ナノ粒子を上記均一溶媒組成物と組み合わせて懸濁液（COMP.）

)を得ることを含む、組成物の製造方法に関する。

【実施例】

【0116】

以下の例を提供して更に本発明を説明する。これらの例は、本発明の範囲を制限する意図なく提供する。

【0117】

出発物質：公称組成 WO_3 を有する酸化タングステンナノ粒子を、フレイム溶射合成によって合成した。前駆体を準備するために、42 gのメタタングステン酸ナトリウム(Fluka)を、750 gの蒸留水、及び75 gの酢酸中に溶解した。225 gのアニリンを加えた後、溶液を手動で3分間振盪し、ナトリウム及び酢酸を除去するために、水で3回洗浄した。得られた溶液をTHFで、質量で1:2に薄めた。前駆体を、スプレーノズルへと供給(5 mL min^{-1} 、HNP Mikrosysteme、マイクロ環状ギアポンプmzr 2900)して、酸素(7 L min^{-1} 、PanGas tech)によって分散させ、予め混合したメタン 酸素炎($CH_4:1.2\text{ L min}^{-1}$ 、 $O_2:2.2\text{ L min}^{-1}$)で点火した。排気ガスを、約 $20\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$ で、減圧ポンプ(Busch、Seco SV1040CV)によって、ガラス繊維フィルタ(Schleicher & Schuell)を通してろ過した。得られた酸化タングステンナノ粉末を、ガラス繊維フィルタから集めた。

【0118】

例1：酸化タングステン懸濁液を準備するため、2質量%の(上記のような)酸化タングステンナノ粉末を、2質量%の蒸留水、及び96質量%の乾燥エタノールの混合物中に、60分間のボールミリングによって分散させた。最終的に調製された懸濁液は透明で、3ヵ月間以上安定であった。3ヵ月後、流体力学的粒子径(D_{99})は、37 nm(遠心粒子寸法測定器(Lumisizer)で測定した)と測定された。

【0119】

酸化タングステンナノ粒子フィルムを、HDPE箔及びPVC箔上に窒素下でスピンコーティングして、均一で欠陥のない酸化タングステンフィルムにした。堆積した酸化タングステンフィルムの厚みは、走査電子顕微鏡検査(SEM)によって50 nm以下であることが測定された。表面粗さは、5~10 nm(SEM)であることが推定された。空气中、130 で30分間、得られたフィルムをアニーリングすると、残留有機炭素含有量(マイクロアナリシス)は0.5質量%であった。

【0120】

例2：2質量%の(上記のような)酸化タングステンを、95質量%の乾燥イソプロパノールと3質量%の蒸留水との混合物中に、有機界面活性剤又は分散剤を更に添加することなく分散させることによって、安定化した酸化タングステン懸濁液を得た。3ヵ月後、流体力学的粒子径(D_{99})は、32 nm(遠心粒子寸法測定器(Lumisizer)で測定した)と測定された。

【0121】

懸濁液を適用した後、被覆した材料を、室温及び周囲圧力で、窒素下で乾燥させた。乾燥の間、水/イソプロパノール共沸混合物(12.1質量%の水、87.9質量%のイソプロパノール)をまず蒸発させ、イソプロパノール及び酸化タングステンを残した。(イソプロパノールは、イソプロパノール及び酸化タングステンで構成されまだ湿ったフィルムのデウェットングを防止する。)

【0122】

次に、酸化タングステンの乾燥フィルムを残す前に、イソプロパノールを蒸発させた。酸化タングステン、及び水を含まないイソプロパノールは安定な懸濁系ではないが、この段階で乾燥させたフィルムはほぼ完全であり、酸化タングステンが緩い凝集物を形成する時間はなかった。その結果、残留有機材料を本質的に含まない、200 nm未満の厚さ及び100 nm未満の表面粗さを有する、欠陥のない薄膜が得られた。

【0123】

例 3：例 1 及び 2 に従い、それぞれの出発物質を使用して以下の例を準備し、イタリック体の例は比較目的のためである。

【 0 1 2 4 】

【 表 5 】

実験	有機溶媒	酸化タングステンナノ粒子 (wt%)	H ₂ O (wt%)	有機溶媒 (wt%)	水量＜総共沸含水量か？	フィルム形成 HDPE (##)	フィルム形成 PVC (##)	懸濁液安定性 (#)
1	メタノール	4	6	90	共沸混合物ではない	--	--	+
2	メタノール	5	45	50	共沸混合物ではない	--	--	++
3	エタノール	2	0	98	水なし	--	--	--
4	エタノール	2	3	95	yes	++	++	++
5	エタノール	3	2	95	yes	++	++	++
6	エタノール	4	6	90	no	--	--	+
7	エタノール	2	8	90	no	--	--	+
8	2-プロパノール	1	0	99	水なし	--	--	--
9	2-プロパノール	0.6	2.4	97	yes	++	++	++
10	2-プロパノール	2	8	90	yes	++	++	++
11	2-プロパノール	4	6	90	yes	++	++	++
12	2-プロパノール	4	16	80	no	--	--	-
13	2-プロパノール	2	23	75	no	--	--	-
14	1-プロパノール	4	6	90	yes	++	++	++
15	1-プロパノール	2	49	49	no	--	--	--
16	1-ブタノール	4	6	90	yes	++	++	+
17	2-ブタノール	2	3	95	yes	++	++	++
18	tert-ブタノール	2	3	95	yes	++	++	+
19	1-ペンタノール	2	5	93	yes	0	0	-
20	1-ヘキサノール	2	3	95	yes	0	0	--
21	シクロヘキサノール	1	10	89	yes	--	0	--
22	2-メトキシエタノール	4	6	90	yes	--	--	--
23	2-エトキシエタノール	2	3	95	yes	0	0	-
24	アセトニトリル	4	6	90	yes	--	++	+
25	プロピオニトリル	1	4	95	yes	++	++	+
26	(2,2,2)-トリフルオロエタノール	2	4	94	共沸混合物ではない	--	--	+
27	エタノール/MEK	2	6	15/77	yes	++	++	+
28	1-プロパノール/メタノール	5	7	35/53	yes	++	++	++

【 0 1 2 5 】

例 3 の実験において、懸濁安定性を周囲環境で測定し、懸濁安定性を、酸化タングステンの 10 % 超が 0 ~ 1 日で沈殿した場合は「 - - 」、10 % 超が 1 日 ~ 1 週間で沈殿した場合は「 - 」、10 % 超が 1 週間 ~ 2 ヶ月で沈殿した場合は「 + 」、2 ヶ月後に沈殿が 10 % 未満であった場合は「 + + 」で表した。

【 0 1 2 6 】

例 3 の実験において、HDPE 箔及び PVC 箔上のフィルム形成性を、室温及び周囲圧力で、窒素下で測定し、試験は懸濁液を準備した 1 ~ 24 時間後に行い：ここで、「 - 」

はデウェッティング；「0」は欠陥を有するフィルム形成；「++」は欠陥のないフィルム形成である。

【0127】

得られたデータから、開示した懸濁液は、特に実験4、5、9～11、14、16～18、25、27～28によれば、 30 mJ/m^2 未満の表面エネルギーを有する疎水性基材上で、良好なぬれ性及び優れた安定性を示すことが結論付けられた。

【0128】

例4：〔薄膜の適用及び更なる処理〕実験4、5、9～11、14、16～18、25、27～28（例3）によって得られたフィルムは、対応する懸濁液を窒素中でHDPE基材及びPVC基材上にドクターブレード法によって得た。湿ったフィルムの乾燥を、室温及び周囲圧力で、窒素下で5分間行った。このようにして得られたフィルムは、50～100 nmの厚さを有しており、欠陥を有さず、50 nm未満の表面粗さを示した（全て電子顕微鏡検査によって測定した）。

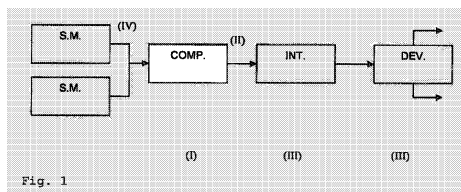
【0129】

更に、空气中、130 で30分間アニーリングした後に得られたフィルムは、フィルム内の残留有機炭素含有量が1質量%未満であった。

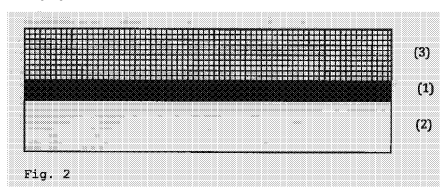
【0130】

これらの乾燥フィルムについて、更なる精製をすることなく、更なる処理（すなわち更なる層を適用して有機電子機器を得る）をすることが可能である。したがって、堆積したフィルムの、いかなる更なるプラズマ洗浄工程、例えばオゾン処理も必要ない。

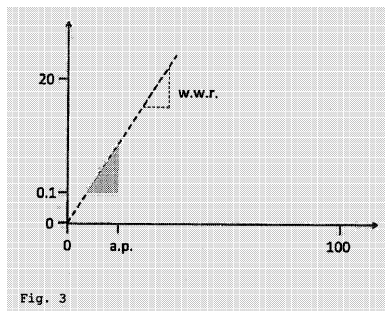
【図1】



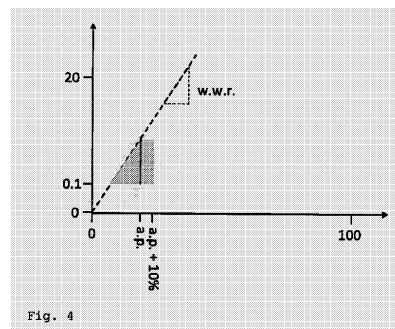
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(74)代理人 100173107

弁理士 胡田 尚則

(74)代理人 100191444

弁理士 明石 尚久

(72)発明者 ノルマン アルベルト リューヒンガー

スイス国, ツェーハー - 8 7 0 6 マイレン, ブルエヒシュトラーセ 2 1 6

(72)発明者 ザームエル クラウデ ハリム

スイス国, ツェーハー - 8 0 4 9 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 国際公開第2010/055570(WO, A1)

特開2010-270191(JP, A)

特開2008-041894(JP, A)

特開2009-277601(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

G02B 5/20 - 5/28

H01L 31/04 - 31/06