

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6820846号
(P6820846)

(45) 発行日 令和3年1月27日 (2021.1.27)

(24) 登録日 令和3年1月7日 (2021.1.7)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 321/10	(2006.01)	C O 7 D 321/10
C O 8 L 65/00	(2006.01)	C O 8 L 65/00
C O 8 K 5/42	(2006.01)	C O 8 K 5/42
C O 8 K 5/19	(2006.01)	C O 8 K 5/19
C O 8 K 5/34	(2006.01)	C O 8 K 5/34

請求項の数 6 (全 53 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-523941 (P2017-523941)
 (86) (22) 出願日 平成27年11月17日 (2015.11.17)
 (65) 公表番号 特表2017-537077 (P2017-537077A)
 (43) 公表日 平成29年12月14日 (2017.12.14)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2015/076868
 (87) 国際公開番号 W02016/079144
 (87) 国際公開日 平成28年5月26日 (2016.5.26)
 審査請求日 平成30年10月23日 (2018.10.23)
 (31) 優先権主張番号 14193716.9
 (32) 優先日 平成26年11月18日 (2014.11.18)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 欧州特許庁 (EP)

前置審査

(73) 特許権者 515131116
 ヘレウス ドイチェラント ゲーエムベー
 ハー ウント カンパニー カーゲー
 ドイツ連邦共和国 63450 ハナウ
 ヘレウスシュトラッセ 12-14
 (74) 代理人 100120891
 弁理士 林 一好
 (72) 発明者 レーフェニッヒ ヴィルフリート
 ドイツ国 51469 ベルギッシュ グ
 ラートバッハ ケーニヒスベルガー シュ
 トラッセ 61
 (72) 発明者 カウシューブジーズ ニーナ
 ドイツ国 51467 ベルギッシュ グ
 ラートバッハ イルレンフェルダー ヴェ
 グ 38エー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性ポリマーの分散のための官能添加剤としてのフッ化芳香族小分子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

I) 少なくとも1つの導電性ポリマーと、
 II) 少なくとも1つの溶剤と、
 III) 式 X a またはそれに対応する塩からなる群より選択される少なくとも1つの化合物

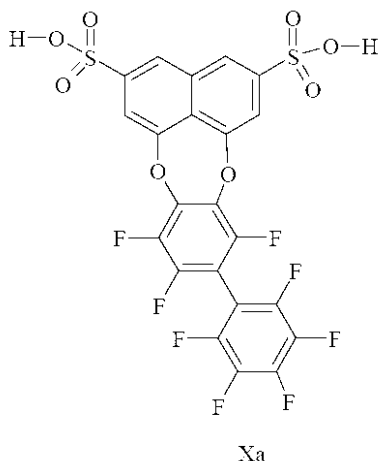
を含む、組成物であって、

前記導電性ポリマーは、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)) (PEDOT) とポリスチレンスルホン酸 (polystyrene sulfonic acid) (PSS) との

錯体を含み、

前記溶剤は水である、組成物。

【化 1】



10

【請求項 2】

導電層の調製のためのプロセスであって、次のプロセスステップ、

(P1) 基板と、請求項 1 に記載の組成物とを重ね合わせるステップ、

または

最初に基板と、II) 少なくとも 1 つの溶剤 (ここで、前記 II) 溶剤は水である。)
 および III) 式 Xa またはそれに対応する塩からなる群より選択される少なくとも 1 つ
の化合物を含む組成物とを重ね合わせ、前記 II) 溶剤を少なくとも部分的に除去し、次
 いで前記基板と、請求項 1 に記載の組成物、もしくは少なくとも 1 つの前記 II) 溶剤 (
ここで、前記 II) 溶剤は水である。) および 前記 I) 少なくとも 1 つの導電性ポリマー
(ここで、前記導電性ポリマーは、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)) (PEDOT) とポリ
スチレンスルホン酸 (polystyrene sulfonic acid) (PSS) との錯体を含む。)を含む組成物とを重ね合わせるステップ、

20

または

最初に基板と、少なくとも 1 つの前記 II) 溶剤 (ここで、前記 II) 溶剤は水である
。) および 少なくとも 1 つの前記 I) 導電性ポリマー (ここで、前記導電性ポリマーは、
ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)) (PEDOT) とポリスチレンスルホン酸 (poly
styrene sulfonic acid) (PSS) との錯体を含む。)を含む組成
 物とを重ね合わせ、前記 II) 溶剤を少なくとも部分的に除去し、次いで前記基板と、請
 求項 1 に記載の組成物、もしくは少なくとも 1 つの前記 II) 溶剤 (ここで、前記 II)
溶剤は水である。) および 少なくとも 1 つの前記 III) 化合物 (ここで、前記 III)
化合物は式 Xa またはそれに対応する塩からなる群より選択される少なくとも 1 つの化合
物である。)を含む組成物とを重ね合わせるステップ、

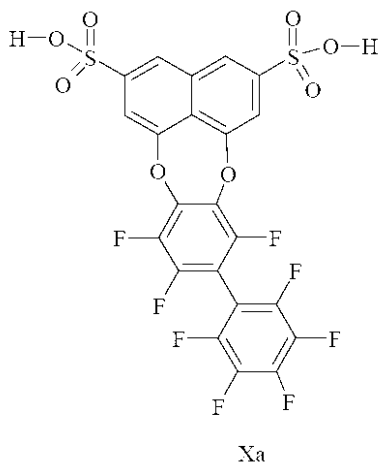
30

(P2) 前記 II) 溶剤を少なくとも部分的に除去するステップ

を含む、プロセス。

40

【化 2】

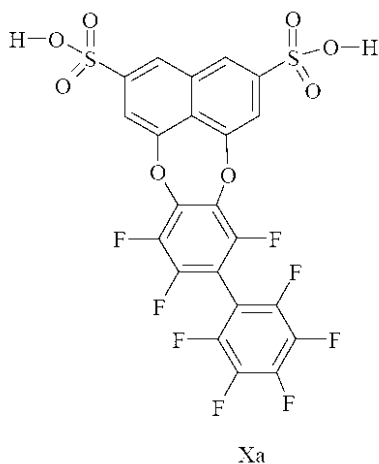


10

【請求項 3】

式 X a またはそれに対応する塩からなる群より選択される少なくとも 1 つの化合物を含む、導電層。

【化 3】



20

30

【請求項 4】

請求項 3 に記載の導電層を含む、電子コンポーネント。

【請求項 5】

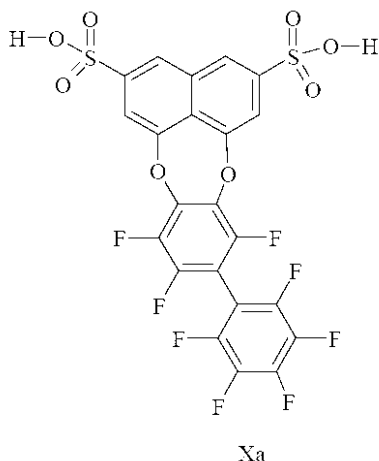
前記電子コンポーネントは O L E D、ディスプレイ、有機太陽電池、ハイブリッド太陽電池、電界効果トランジスタ、または熱電発生器である、請求項 4 に記載の電子コンポーネント。

【請求項 6】

O L E D の正孔注入層または有機太陽電池における添加剤としての、式 X a またはそれに対応する塩からなる群より選択される少なくとも 1 つの化合物の使用。

40

【化 4】



10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は化合物と、この化合物を含む組成物と、この組成物を用いた導電層の調製のためのプロセスと、本発明に従う化合物を含む導電層と、この導電層を含む電子コンポーネントと、OLEDの正孔注入層における添加剤としての本発明に従う化合物の使用とに関する。

20

【背景技術】

【0002】

電気伝導性ポリマーは、発光ディスプレイに用いるためのエレクトロルミネセント（EL: electroluminescent）デバイスの開発を含む、さまざまな有機電子デバイスに用いられている。たとえば導電性ポリマーを含有する有機発光ダイオード（OLED: organic light emitting diodes）などのELデバイスに関して、こうしたデバイスは一般的に次の構成を有する。

陽極 / 正孔注入層 / ELポリマー / 陰極

【0003】

30

陽極は典型的に、たとえば酸化インジウム / スズ（ITO: indium / tin oxide）などの半導体ELポリマーの別様には充填された π -バンドに正孔を注入する能力を有する任意の材料である。陽極は任意にはガラスまたはプラスチック基板に支持される。ELポリマーは典型的には共役半導体ポリマー、たとえばポリ（パラフェニレンビニレン）またはポリフルオレンなどである。陰極は典型的に、半導体ELポリマーの別様には空の π^* -バンドに電子を注入する能力を有する任意の材料（たとえばCaまたはBaなど）である。

【0004】

正孔注入層（「バッファ層」とも呼ばれる）は典型的に導電性ポリマーであり、陽極からELポリマー層への正孔の注入を容易にする。正孔注入層として使用される典型的な導電性ポリマーは、ポリアニリンおよびポリジオキシチオフェンを含む。有機電子デバイス内に導電層を調製するために用いられる周知の導電性ポリマーは、ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）（poly（3,4-ethylenedioxythiophene））とポリスチレンスルホン酸（polystyrene sulfonic acid）との錯体であり、これは「PEDOT/PSS」とも呼ばれる。しかし、PEDOT/PSSに基づく正孔注入層を有するOLEDは通常、特に比較的短い寿命ならびに低い効率およびルミネセンスによる不満足な性能を特徴とする。

40

【0005】

PEDOT/PSSに基づく正孔注入層を有するOLEDの性能を改善するために、先行技術では、正孔注入層を形成するために用いられるPEDOT/PSS分散物に特定の

50

添加剤を加えることを提案している。

【0006】

たとえば特許文献1は、ポリスチレンスルホン酸をたとえばN A F I O N（登録商標）などのコロイド形成ポリマー酸で置き換えることを提案しており、特許文献1の教示に従うと、この文献に開示される組成物は、N A F I O N（登録商標）の存在下でチオフェンモノマーを酸化的に重合することによって得られる。特許文献2は、分散物に複数のナノ粒子を加えることによって、P E D O T / P S Sに基づく正孔注入層を有するO L E Dの性能を改善することを提案している。特許文献2に開示された好適なナノ粒子は、たとえばN A F I O N（登録商標）などのペルフルオロエチレン（p e r f l u o r e t h y l e n e）スルホネートである。しかし、O L E Dの正孔注入層の添加剤としてN A F I O N（登録商標）を用いることは、これらのフッ化スルホン酸ポリマーが高価であり、水に不溶性であり（それらはコロイドを形成するだけである）、かつ有機溶剤に不溶性であるという不利益を有する。これらの不利益によって、特に高濃度におけるそれらの導電性ポリマー分散物との適合性が制限される。

10

【0007】

特許文献3は、特定の低分子量フッ化スルホン酸と、たとえばポリアニリンなどの導電性ポリマーとを含む「電荷輸送ワニス」を開示している。このワニスは、薄膜として適用されるときにO L E D性能（例、低電圧駆動およびルミネセンス効率）に有益な影響を有し得る。フッ化スルホン酸は、水およびたとえばD M Fなどの高極性有機溶剤に可溶性である。これらの物質の一般的な適用性、特に記載される低分子量フッ化スルホン酸をP E D O T / P S Sと組み合わせて用いたときの有益な効果は示されていない。さらに、特許文献3に開示されるフッ化スルホン酸の水以外の溶剤への溶解性は低い。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】米国特許出願公開第2005/0209388 A1号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第2004/124504 A1号明細書

【特許文献3】国際公開第2009/096352 A1号明細書

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

30

【0009】

したがって本発明の目的は、有機電子デバイス、特にたとえばP E D O T / P S Sなどの導電性ポリマーに基づく正孔注入層を有するO L E Dの分野における先行技術の不利益を克服することであった。

【0010】

特に本発明の目的は、有機電子デバイスの導電層の調製のため、特にO L E Dの正孔注入層の調製のためにたとえばP E D O T / P S Sなどの導電性ポリマーと組み合わせて用いられるときに、これらの電子デバイスの性能の改善を助ける、水または有機溶剤に対する適合された溶解性を有する低分子量添加剤を提供することであった。たとえばN A F I O N（登録商標）などの錯体ポリマーとは異なり、この低分子量添加剤は、商業的に入手可能な前駆物質から簡単な1～2ステップ合成によって得ることができるべきである。

40

【0011】

上記目的の少なくとも1つに対する解決策への寄与は、カテゴリ形成独立請求項の主題によって提供され、そこからの従属下位請求項は本発明の好ましい実施形態を表し、この従属下位請求項の主題も同様に少なくとも1つの目的を解決するために寄与する。

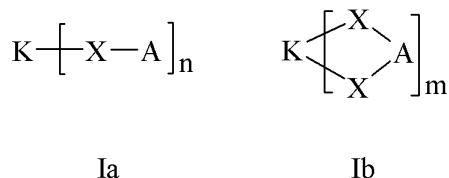
【発明を実施するための形態】

【0012】

実施形態

I．式I aおよびI bからなる群より選択される一般式を有する化合物であって、

【化 1】



式中、

Kは、少なくとも1つの水素原子がスルホン酸基、硫酸基、アンモニウム基、および脂肪族基からなる群より選択される官能基によって置換されていてもよい、芳香族または複素環式芳香族基を表し、

XはC-C結合、O、S、SO₂、およびNR'からなる群より選択され、ここでR'は水素または脂肪族もしくは芳香族基を表し、

Aはフッ化または全フッ素置換された芳香族基を表し、

nは2から6の範囲の整数を表し、

mは1から3の範囲の整数を表す。

【0013】

II. 実施形態Iに従う化合物であって、ここで官能基は以下のものからなる群より選択される。

i) -SO₃M、ここでMはH⁺、Na⁺、K⁺、Li⁺、NH₄⁺、Ca²⁺、およびMg²⁺からなる群より選択される、

ii) -OSO₃M、ここでMはH⁺、Na⁺、K⁺、Li⁺、NH₄⁺、Ca²⁺、およびMg²⁺からなる群より選択される、

iii) -CO₂M、ここでMはH⁺、Na⁺、K⁺、Li⁺、NH₄⁺、Ca²⁺、およびMg²⁺からなる群より選択される、

iv) -N(CH₃)₄⁺、-N(CH₂CH₃)₄⁺、-N(C₃H₇)₄⁺、-N(C₄H₉)₄⁺、および-N(C₅H₁₁)₄⁺からなる群より選択されるアンモニウム基、ならびに

v) -CH₃、-C₂H₅、-C₃H₇、-C₄H₉、-C₅H₁₁、-C₆H₁₃、-C₇H₁₅、-C₈H₁₇、-C₉H₁₉、-C₁₀H₂₁、-C₁₁H₂₃、および-C₁₂H₂₅からなる群より選択されるアルキル基。

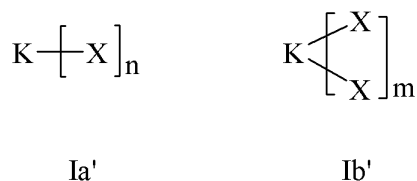
【0014】

III. 実施形態IまたはIIに従う化合物であって、ここでR'は-CH₃、-C₂H₅、-C₃H₇、および-C₄H₉からなる群より選択される。

【0015】

IV. 実施形態IからIIIのいずれか1つに従う化合物であって、ここでKは単環式芳香族または複素環式芳香族基を表し、かつ式Iaの構造サブユニットIa'または式Ibの構造サブユニットIb'。

【化 2】



は、(単環式芳香族基Kに対する)一般式IIaからIIkからなる群または(単環式複素環式芳香族基Kに対する)一般式IIlからIIxからなる群より選択される一般構造を有し、

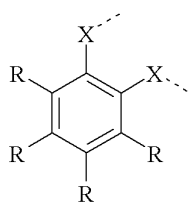
10

20

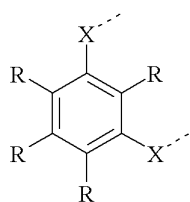
30

40

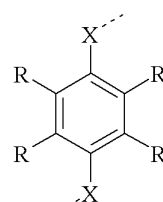
【化 3 - 1】



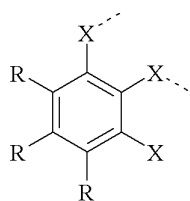
IIa



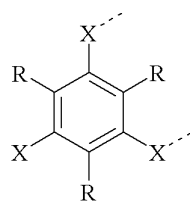
IIb



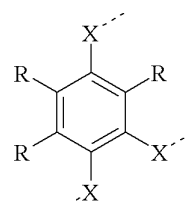
IIc



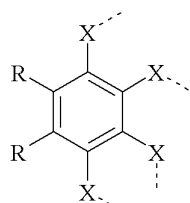
IIId



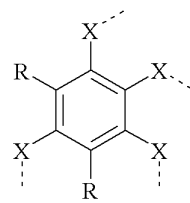
IIe



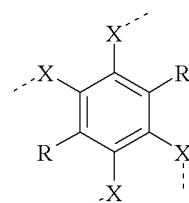
IIIf



IIg



IIh

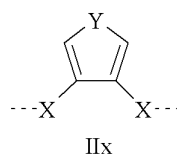
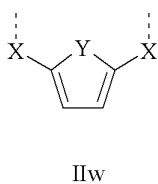
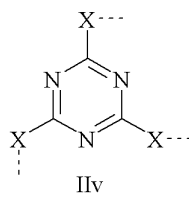
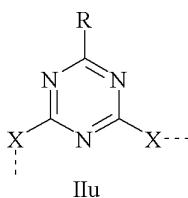
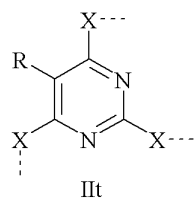
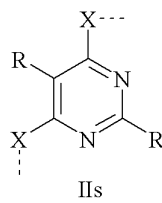
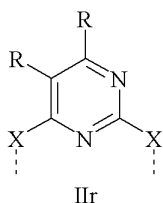
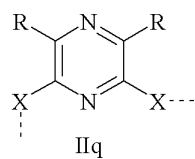
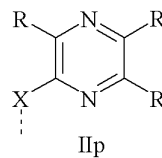
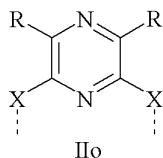
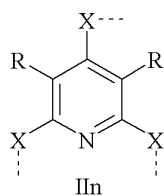
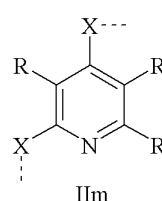
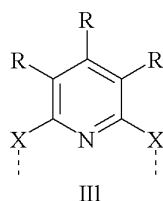
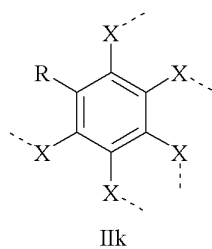


IIj

10

20

【化 3 - 2】



式中、

YはS、O、またはNR'を表し、ここでR'は水素原子または1から20個の炭素原子を有する脂肪族基を表し、

RはH、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ 、 $-\text{C}_7\text{H}_{15}$ 、 $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ 、 $-\text{C}_9\text{H}_{19}$ 、 $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 、 $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 、および $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ からなる群より選択され、ここでMは実施形態Iにおいて定義されたとおりであり、かつ

点線はAへの結合を示す。

【0016】

V. 実施形態IVに従う化合物であって、ここでXはOを表し、かつ実体Kごとの置換基Rに対する以下の組み合わせが満たされる。

$n = 2$ 、かつ

$R = 1 \times -\text{SO}_3\text{M}$ および $3 \times \text{H}$ 、もしくは $R = 2 \times -\text{SO}_3\text{M}$ および $2 \times \text{H}$ 、

10

20

30

40

50

または

$n = 3$ 、かつ

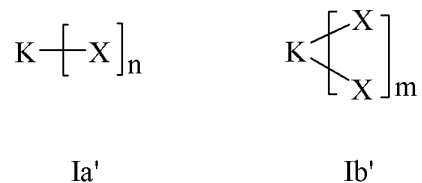
$R = 3 \times H$ 、もしくは $R = 3 \times -SO_3M$ であり、

ここで M は実施形態 II において定義されたとおりである。

【0017】

VI. 実施形態 I から III のいずれか 1 つに従う化合物であって、ここで K は二環式芳香族または複素環式芳香族基を表し、 n は 2 を表し、かつ式 Ia の構造サブユニット Ia' または式 Ib の構造サブユニット Ib'

【化 4】

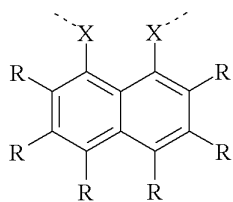


10

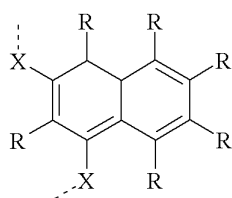
は、(二環式芳香族基 K に対する)一般式 $IIIa$ から $IIIj$ からなる群または(二環式複素環式芳香族基 K に対する)一般式 $IIIk$ から $IIIu$ からなる群より選択される一般構造を有し、

【0018】

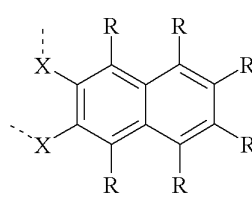
【化 5 - 1】



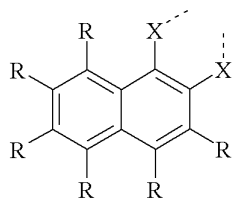
IIIa



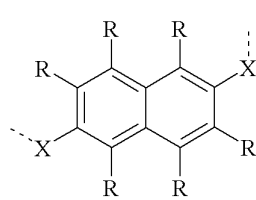
IIIb



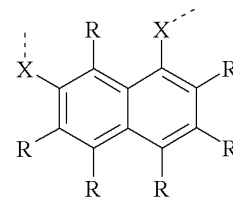
IIIc



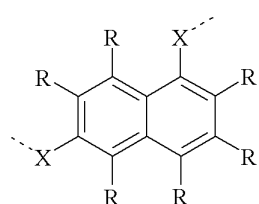
IIId



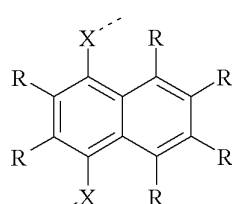
IIIe



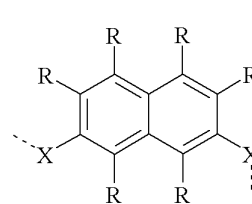
IIIf



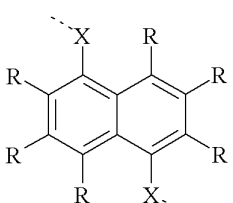
IIIg



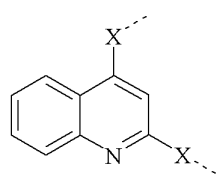
IIIh



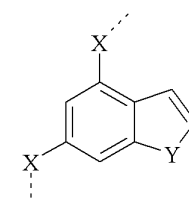
IIIi



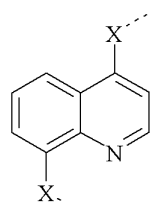
IIIj



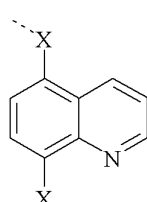
IIIk



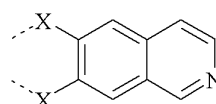
IIIl



IIIm



IIIn



IIIo

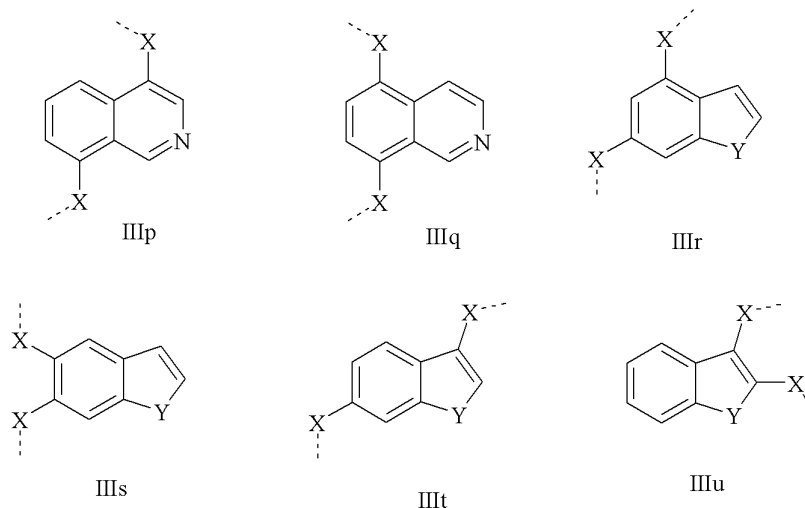
10

20

30

40

【化 5 - 2】



10

式中、

YはS、O、またはNR'を表し、ここでR'は水素原子または1から20個の炭素原子を有する脂肪族基を表し、

RはH、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ 、 $-\text{C}_7\text{H}_{15}$ 、 $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ 、 $-\text{C}_9\text{H}_{19}$ 、 $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 、 $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 、および $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ からなる群より選択され、ここでMは実施形態I Iにおいて定義されたとおりであり、かつ

20

点線はAへの結合を示す。

【0019】

V I I . 実施形態V Iに従う化合物であって、ここでXはOを表し、かつ実体Kごとの置換基Rに対する以下の組み合わせが満たされる。

$R = 2 \times -\text{SO}_3\text{M}$ および $4 \times \text{H}$ 、

30

または

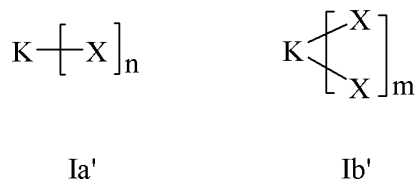
$R = 3 \times -\text{SO}_3\text{M}$ および $3 \times \text{H}$ であり、

ここでMは実施形態I Iにおいて定義されたとおりである。

【0020】

V I I I . 実施形態IからI I Iのいずれか1つに従う化合物であって、ここでKは二環式芳香族または複素環式芳香族基を表し、nは3を表し、かつ式I aの構造サブユニットI a'または式I bの構造サブユニットI b'。

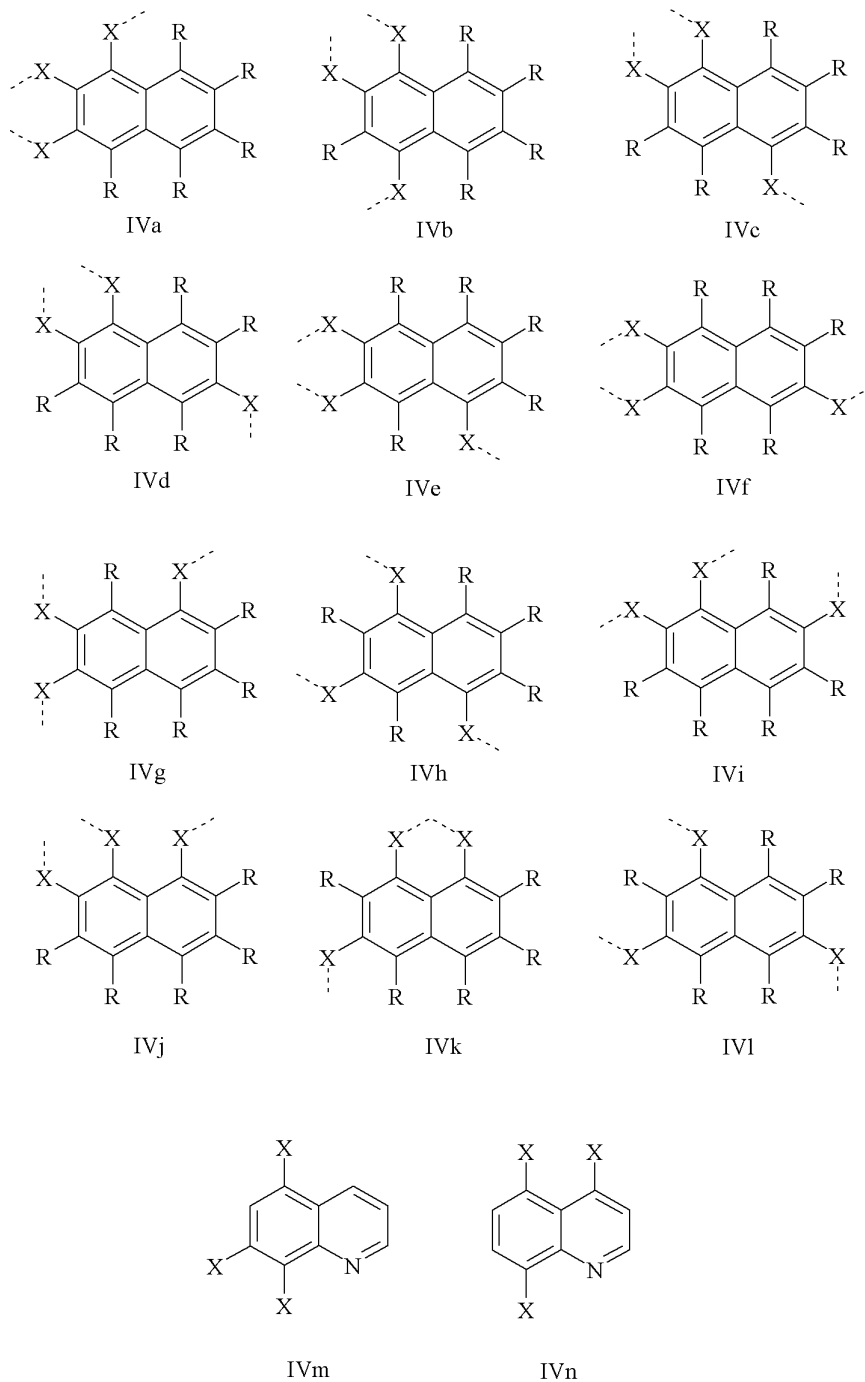
【化 6】



40

は、(二環式芳香族基Kに対する)一般式I V aからI V lからなる群または(二環式複素環式芳香族基Kに対する)一般式I V mおよびI V nからなる群より選択される一般構造を有し、

【化 7】



式中、RはH、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ 、 $-\text{C}_7\text{H}_{15}$ 、 $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ 、 $-\text{C}_9\text{H}_{19}$ 、 $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 、 $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 、および $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ からなる群より選択され、ここでMは実施形態I Iにおいて定義されたとおりであり、かつ点線はAへの結合を示す。

【0021】

I X、実施形態IからI I Iのいずれか1つに従う化合物であって、ここでKは二環式芳香族または複素環式芳香族基を表し、nは4を表し、かつ式I aの構造サブユニットI a'または式I bの構造サブユニットI b'

10

20

30

40

【化 8】

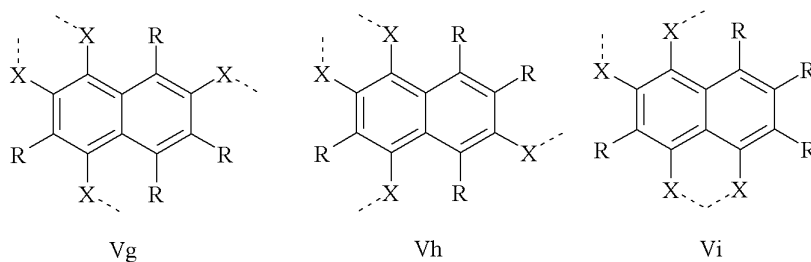
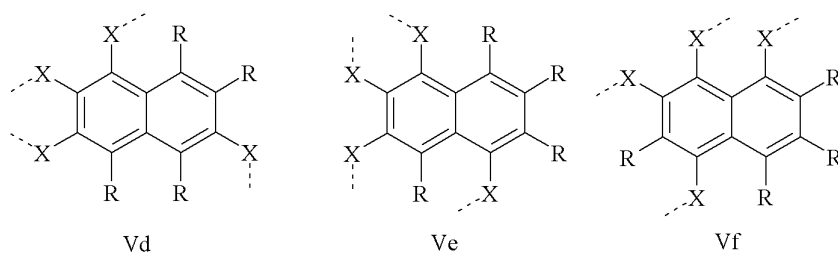
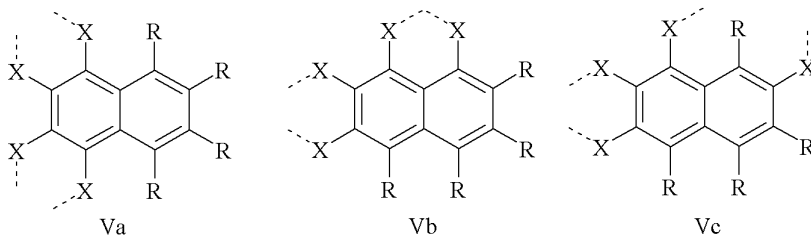


Ia'

Ib'

は、一般式 V a から V i からなる群より選択される一般構造を有し、

【化 9】



式中、RはH、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ 、 $-\text{C}_7\text{H}_{15}$ 、 $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ 、 $-\text{C}_9\text{H}_{19}$ 、 $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 、 $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 、および $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ からなる群より選択され、Mは実施形態 I I において定義されたとおりであり、かつ点線はAへの結合を示す。

【0022】

X：実施形態 I から I I I のいずれか 1 つに従う化合物であって、ここで K は二環式芳香族または複素環式芳香族基を表し、n は 5 を表し、かつ式 I a の構造サブユニット I a ' または式 I b の構造サブユニット I b '

【化 10】

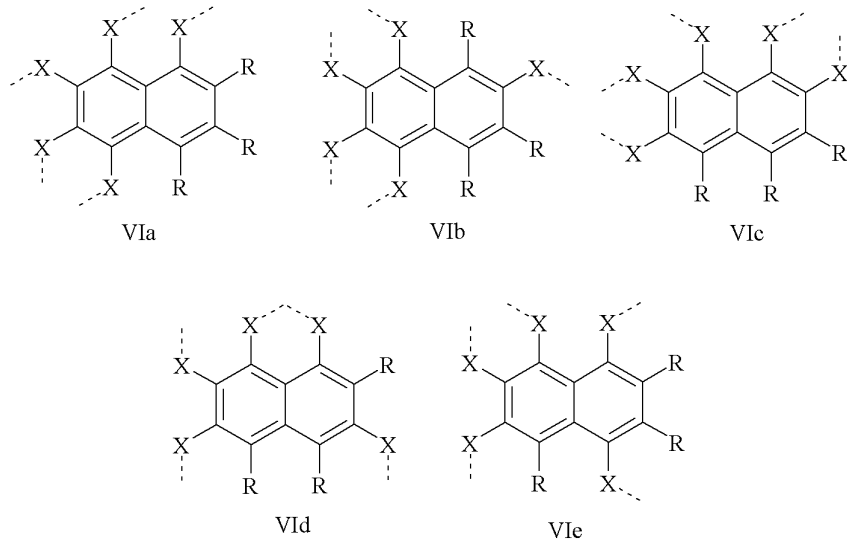


Ia'

Ib'

は、一般式 V I a から V I e からなる群より選択される一般構造を有し、

【化 1 1】



10

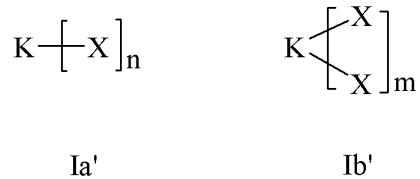
式中、RはH、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ 、 $-\text{C}_7\text{H}_{15}$ 、 $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ 、 $-\text{C}_9\text{H}_{19}$ 、 $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 、 $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 、および $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ からなる群より選択され、Mは実施形態I Iにおいて定義されたとおりであり、かつ点線はAへの結合を示す。

20

【0023】

X I . 実施形態I からI I I のいずれか1つに従う化合物であって、ここでKは二環式芳香族または複素環式芳香族基を表し、nは6を表し、かつ式I aの構造サブユニットI a'または式I bの構造サブユニットI b'、

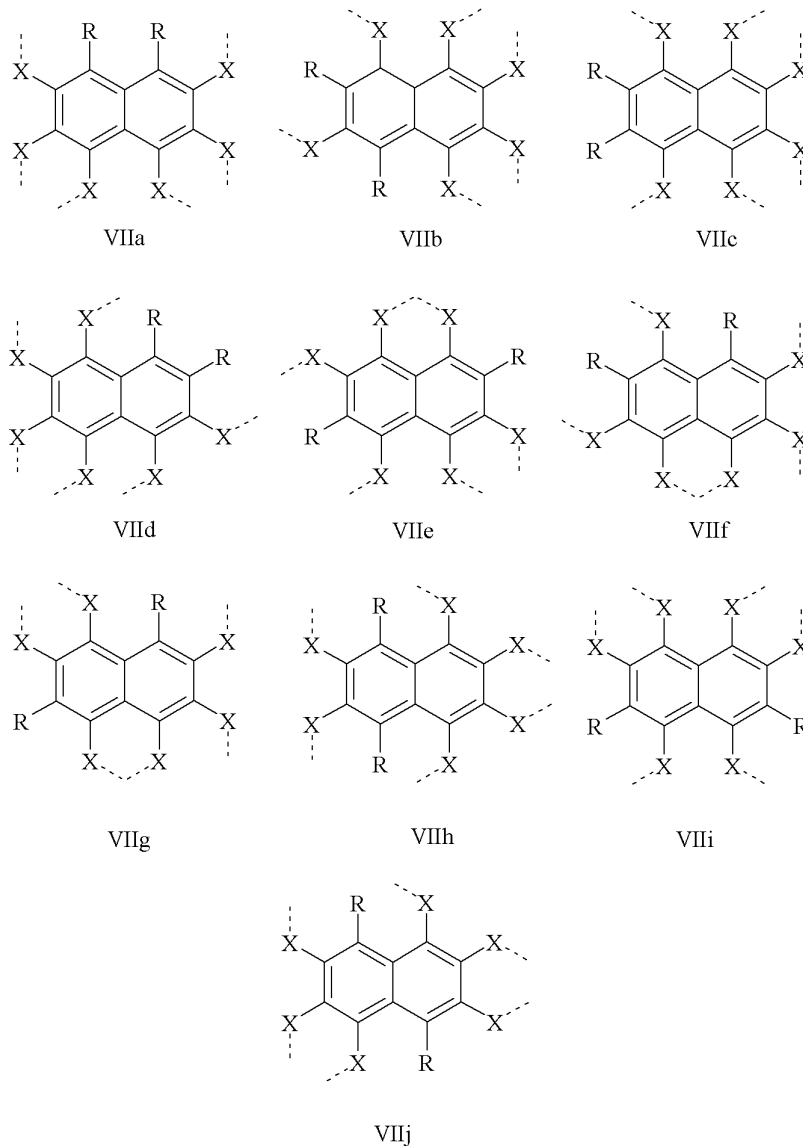
【化 1 2】



30

は、一般式V I I aからV I I jからなる群より選択される一般構造を有し、

【化 13】



式中、RはH、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ 、 $-\text{C}_7\text{H}_{15}$ 、 $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ 、 $-\text{C}_9\text{H}_{19}$ 、 $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 、 $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 、および $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ からなる群より選択され、Mは実施形態I Iにおいて定義されたとおりであり、かつ点線はAへの結合を示す。

【0024】

X I I . 実施形態I からI I I のいずれか1つに従う化合物であって、ここでKは三環式芳香族または複素環式芳香族基を表し、かつ式I a の構造サブユニットI a ' または式I b の構造サブユニットI b '

【化 1 4】



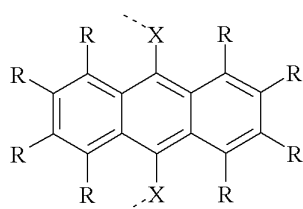
Ia'

Ib'

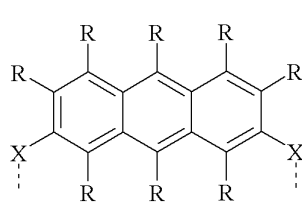
は、（三環式芳香族基 K に対する）一般式 V I I I a から V I I I r からなる群より選
 択される一般構造を有するか、または（三環式複素環式芳香族基 K に対する）一般式 V I
 I I s から V I I I u を有し、

10

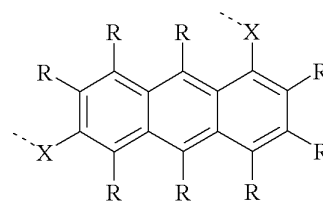
【化 1 5 - 1】



VIIIa

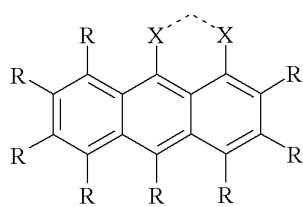


VIIIb

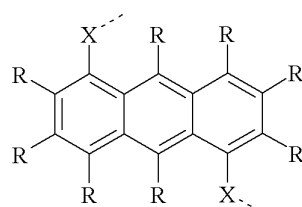


VIIIc

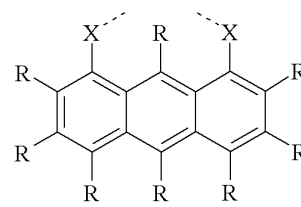
20



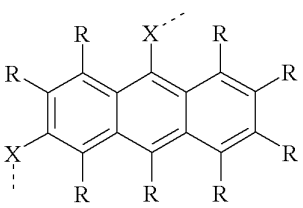
VIId



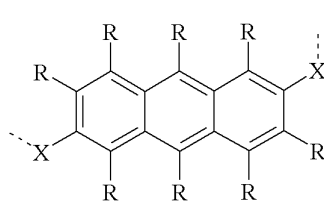
VIIId



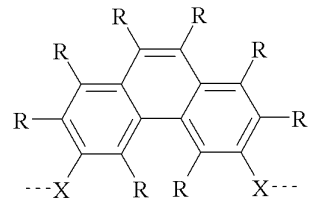
VIIIf



VIIIg

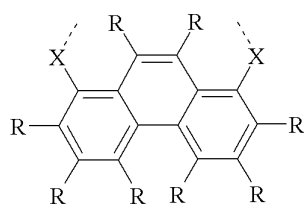


VIIIh

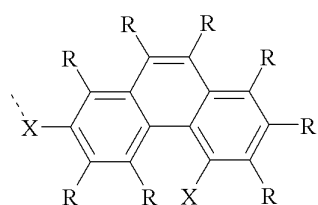


VIIIi

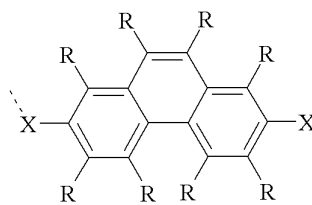
30



VIIIj



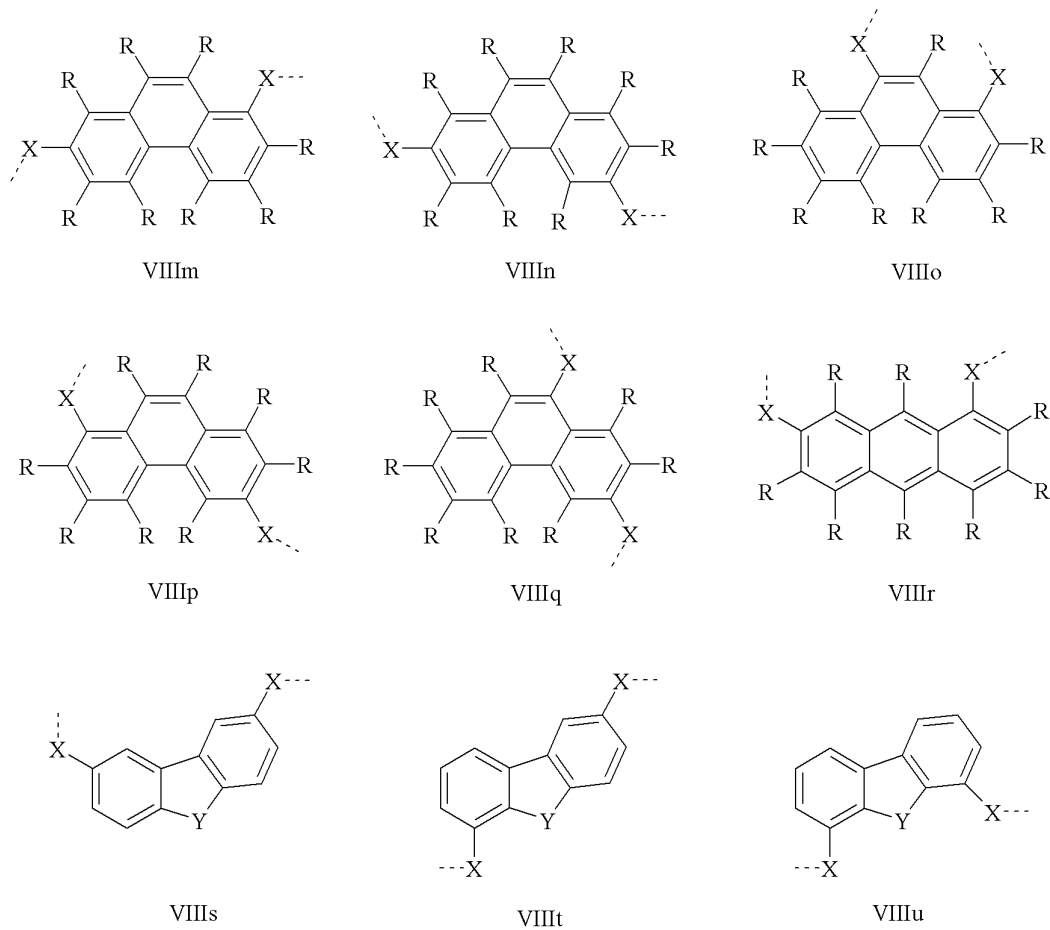
VIIIk



VIIIl

40

【化 15 - 2】



10

20

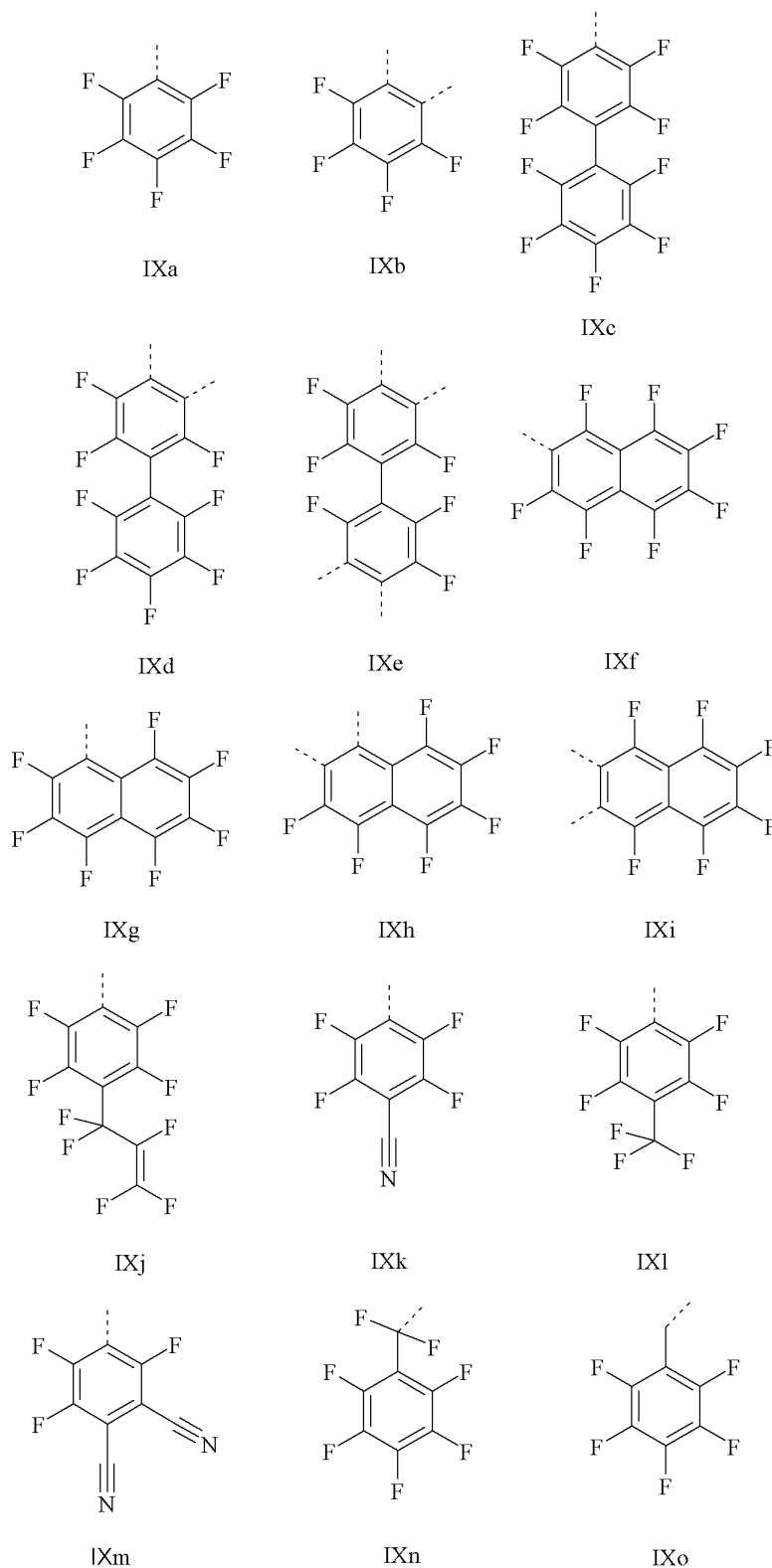
式中、RはH、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ 、 $-\text{C}_7\text{H}_{15}$ 、 $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ 、 $-\text{C}_9\text{H}_{19}$ 、 $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 、 $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 、および $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ からなる群より選択され、Mは実施形態I Iにおいて定義されたとおりであり、かつ点線はAへの結合を示す。

30

【0025】

X I I I . 実施形態I からX I I のいずれか1つに従う化合物であって、ここでAは一般式I X aからI X oからなる群より選択される一般構造を有し、

【化 1 6】



10

20

30

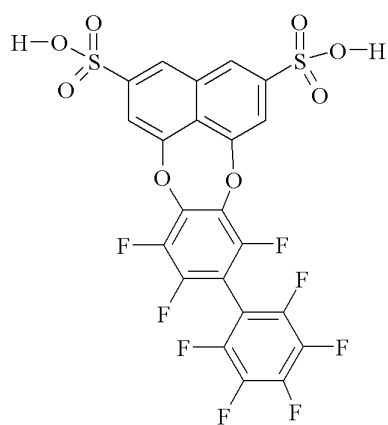
40

式中、点線はXへの結合を示す。

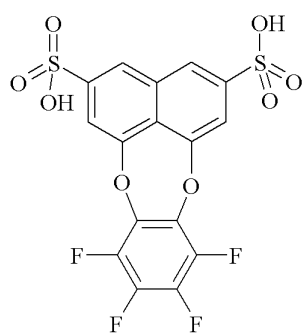
【0026】

XIV. 実施形態IからXIIIのいずれか1つに従う化合物であって、この化合物は一般式XaからXgまたはそれらの対応する塩からなる群より選択される一般構造を有する。

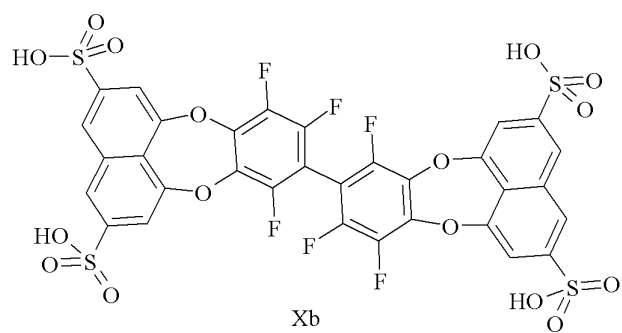
【化 17 - 1】



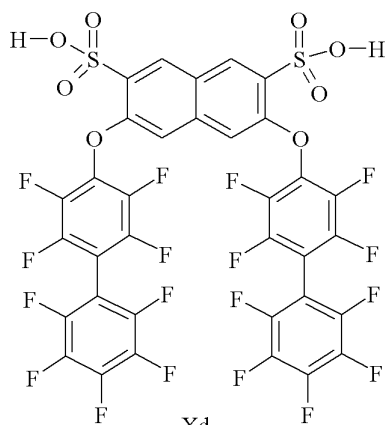
Xa



Xc



Xb

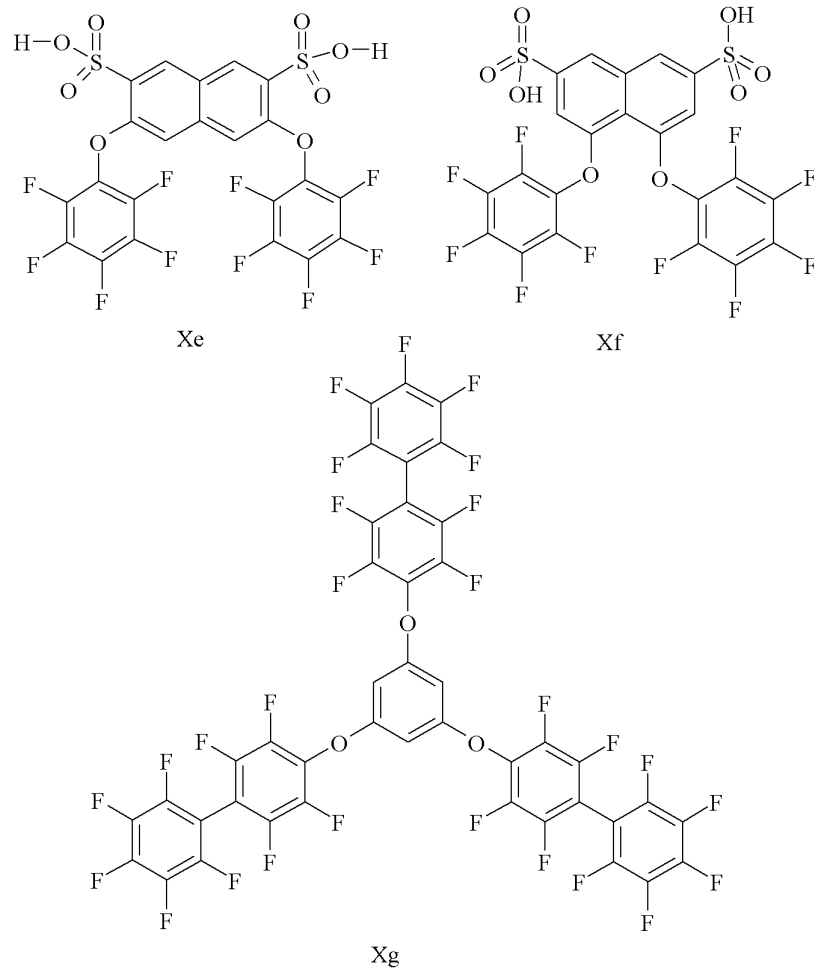


Xd

10

20

【化 17 - 2】



10

20

【0027】

XV. 次のものを含む組成物。

30

Ⅰ) 少なくとも1つの導電性ポリマー、

Ⅱ) 少なくとも1つの溶剤、および

Ⅲ) 実施形態ⅠからXIVのいずれか1つに従う少なくとも1つの化合物。

【0028】

XVI. 実施形態XVに従う組成物であって、ここで導電性ポリマーⅠ)はポリチオフェンを含む。

【0029】

XVII. 実施形態XVおよびXVIのいずれか1つに従う組成物であって、ここで溶剤Ⅱ)は水であるか、アルコール、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、エーテル、ハロゲン化炭化水素、脂肪族ニトリル、脂肪族カルボン酸類、脂肪族カルボン酸、およびケトンからなる群より選択される有機溶剤であるか、またはこれらの溶剤の少なくとも2つの混合物である。

40

【0030】

XVIII. 導電層の調製のためのプロセスであって、次のプロセスステップを含む。

(P1) 基板と、実施形態XVからXVIIのいずれか1つに従う組成物とを重ね合わせるステップ、

または

最初に基板と、溶剤および実施形態ⅠからXIVのいずれか1つに従う化合物を含む組成物とを重ね合わせ、溶剤を少なくとも部分的に除去し、次いで基板と、実施形態XVからXVIIのいずれか1つに従う組成物、もしくは溶剤および導電性ポリマーを含む組成

50

物とを重ね合わせるステップ、

または

最初に基板と、溶剤および導電性ポリマーを含む組成物とを重ね合わせ、溶剤を少なくとも部分的に除去し、次いで基板と、実施形態 X V から X V I I のいずれか 1 つに従う組成物、もしくは溶剤および実施形態 I から X I V のいずれか 1 つに従う化合物を含む組成物とを重ね合わせるステップ、

(P 2) 溶剤の少なくとも部分的な除去。

【 0 0 3 1 】

X I X . 実施形態 I から X I V のいずれか 1 つに従う少なくとも 1 つの化合物を含む導電層。

10

【 0 0 3 2 】

X X . 実施形態 X V I I I に従うプロセスによって得ることができる導電層を含むか、または実施形態 X I X に従う導電層を含む電子コンポーネント。

【 0 0 3 3 】

X X I . 実施形態 X X に従う電子コンポーネントであって、この電子コンポーネントは O L E D 、ディスプレイ、有機太陽電池、ハイブリッド太陽電池、電界効果トランジスタ、または熱電発生器である。

【 0 0 3 4 】

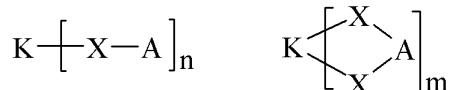
X X I I . O L E D の正孔注入層または有機太陽電池における添加剤としての、実施形態 I から X I V のいずれか 1 つに従う少なくとも 1 つの化合物の使用。

20

【 0 0 3 5 】

これらの目的の解決への寄与は、式 I a および I b からなる群より選択される一般式を有する化合物によってなされ、

【 化 1 8 】



Ia

Ib

30

式中、

K は芳香族または複素環式芳香族基、好ましくは単環式、二環式、または三環式の芳香族または複素環式芳香族基を表し、ここで少なくとも 1 つの水素原子がスルホン酸基、硫酸基、アンモニウム基、および脂肪族基からなる群より選択される官能基によって置換されてもよく、

X は C - C 結合、O、S、S O₂、および N R' からなる群より選択され、好ましくは O、S、S O₂、および N R' からなる群より選択され、ここで R' は水素または脂肪族もしくは芳香族基、好ましくはアルキル基、最も好ましくは - C H₃、- C₂ H₅、- C₃ H₇、および - C₄ H₉ からなる群より選択されるアルキル基を表し、X は O を表すことが最も好ましく、

40

A はフッ化または全フッ素置換された芳香族基を表し、

n は 2 から 6 の範囲の整数、好ましくは 2 または 3 を表し、

m は 1 から 3 の範囲の整数、好ましくは 1 を表す。

【 0 0 3 6 】

好ましくは、本発明に従う化合物において、官能基（すなわち、芳香族基 K の少なくとも 1 つの水素原子が置換されていてもよい官能基）は、次のものからなる群より選択される官能基である。

i) - S O₃ M、ここで M は H⁺、N a⁺、K⁺、L i⁺、N H₄⁺、C a²⁺、および M g²⁺ からなる群より選択される、

i i) - O S O₃ M、ここで M は H⁺、N a⁺、K⁺、L i⁺、N H₄⁺、C a²⁺、

50

および Mg^{2+} からなる群より選択される、

i i i) $-\text{CO}_2\text{M}$ 、ここで M は H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、
および Mg^{2+} からなる群より選択される、

i v) $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ 、
および $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$ からなる群より選択されるアンモニウム基、ならびに

v) $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ 、
 $-\text{C}_7\text{H}_{15}$ 、 $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ 、 $-\text{C}_9\text{H}_{19}$ 、 $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 、 $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 、および
 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ からなる群より選択されるアルキル基。

【0037】

10

本発明に従う化合物が水ベースの組成物において用いられるときは官能基 i)、i i)、
i i i) および i v) が好ましいのに対し、有機溶剤に基づく組成物に対しては官能基
v) (またはこれらの官能基 i) から v) のいずれによっても水素原子が置換されてい
ない化合物) が好ましい。

【0038】

本発明に従う化合物の好ましい実施形態に従うと、複素環式芳香族または複素環式芳香
族基 K の 1、2、3、または 4 の水素原子、好ましくは 1 または 2 の水素原子が、スルホ
ン酸基、硫酸基、アンモニウム基、および脂肪族基からなる群より選択される上述の官能
基の 1 つによって置換される。

【0039】

20

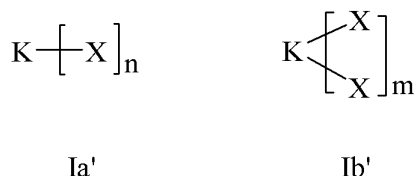
本発明に従う化合物において、芳香族基 K の 2 つまたはそれ以上の水素原子が上述の官
能基のいずれかによって置換されてもよく、これらの基は同じであっても異なっても
よい。しかし、本発明に従う化合物の特に好ましい実施形態に従うと、官能基は $-\text{SO}_3$
 M であり、ここで M は H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、および Mg^{2+}
からなる群より選択され、芳香族基 K の 2 つ以上の水素原子が官能基によって置換され
るとき、これらの基はすべて $-\text{SO}_3\text{M}$ 基であり、ここで M は H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、
 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、および Mg^{2+} からなる群より選択される。

【0040】

本発明に従う化合物の第 1 の実施形態に従うと、 K は単環式芳香族基または単環式複素
環式芳香族基を表し、かつ式 I a の構造サブユニット I a' または式 I b の構造サブユニ
ット I b'、

30

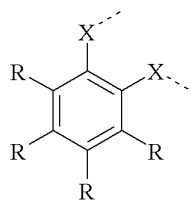
【化 19】



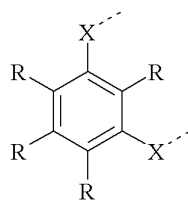
は、(単環式芳香族基 K に対する) 一般式 I I a から I I k からなる群または (単環式
複素環式芳香族基 K に対する) 一般式 I I l から I I x (式 I I w および I I x における
水素原子は示さない) からなる群より選択される一般構造を有し、

40

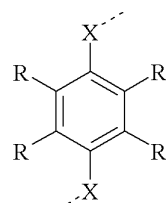
【化 2 0 - 1】



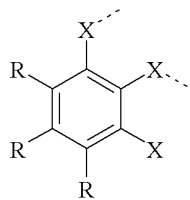
IIa



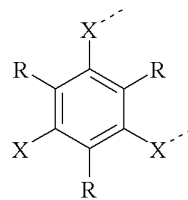
IIb



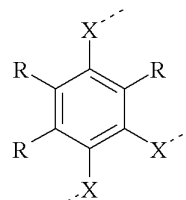
IIc



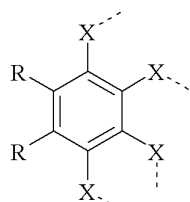
IIId



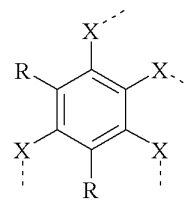
IIe



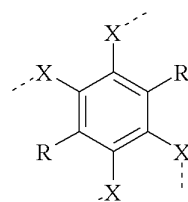
IIIf



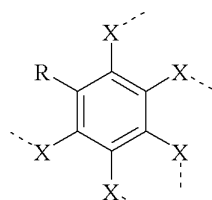
IIg



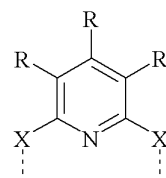
IIh



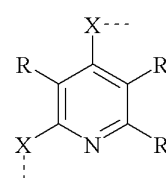
IIj



IIk



III



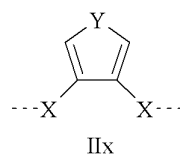
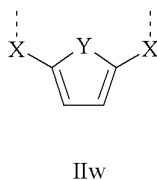
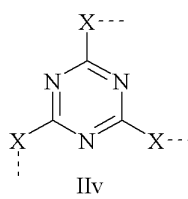
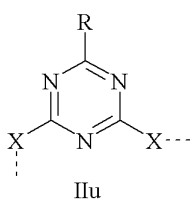
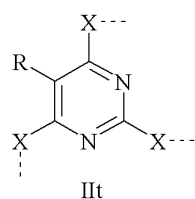
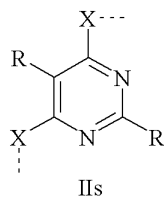
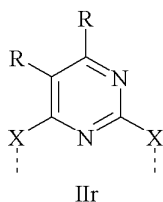
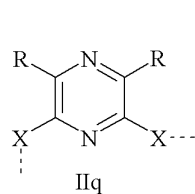
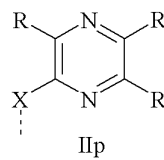
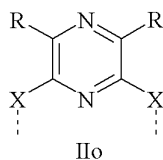
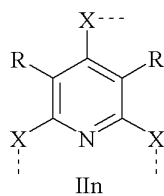
IIIm

10

20

30

【化 20 - 2】



式中、

YはS、O、またはNR'を表し、ここでR'は水素原子または1から20個の炭素原子を有する脂肪族基、好ましくはC₁~C₁₀アルキル基を表し、

RはH、-SO₃M、-OSO₃M、-CO₂M、-N(CH₃)₄⁺、-N(CH₂CH₃)₄⁺、-N(C₃H₇)₄⁺、-N(C₄H₉)₄⁺、-N(C₅H₁₁)₄⁺、-CH₃、-C₂H₅、-C₃H₇、-C₄H₉、-C₅H₁₁、-C₆H₁₃、-C₇H₁₅、-C₈H₁₇、-C₉H₁₉、-C₁₀H₂₁、-C₁₁H₂₃、および-C₁₂H₂₅からなる群より選択され、ここでMはH⁺、Na⁺、K⁺、Li⁺、NH₄⁺、Ca²⁺、およびMg²⁺からなる群より選択され、

かつ点線はAへの結合を示す。

【0041】

本発明に従う第1の実施形態の化合物のうち、特に好ましい化合物は、XがOを表し、かつ実体Kごとの置換基Rに対する以下の組み合わせが満たされるものである。

n = 2、かつ

R = 1 × -SO₃Mおよび3 × H、もしくはR = 2 × -SO₃Mおよび2 × H、

または

n = 3、かつ

R = 3 × Hおよび3 × -SO₃Mであり、

ここでMはH⁺、Na⁺、K⁺、Li⁺、NH₄⁺、Ca²⁺、およびMg²⁺からなる群より選択される。

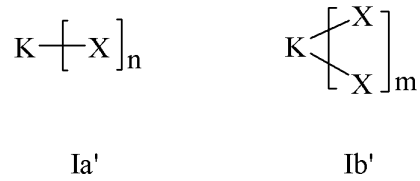
【0042】

本発明に従う化合物の第2の実施形態に従うと、Kは二環式芳香族基（すなわちKはナフタレン基に基づく）または二環式複素環式芳香族基を表す。

【 0 0 4 3 】

本発明に従う化合物の第 2 の実施形態の第 1 の変形に従うと、n は 2 を表し、かつ式 I a の構造サブユニット I a ' または式 I b の構造サブユニット I b '

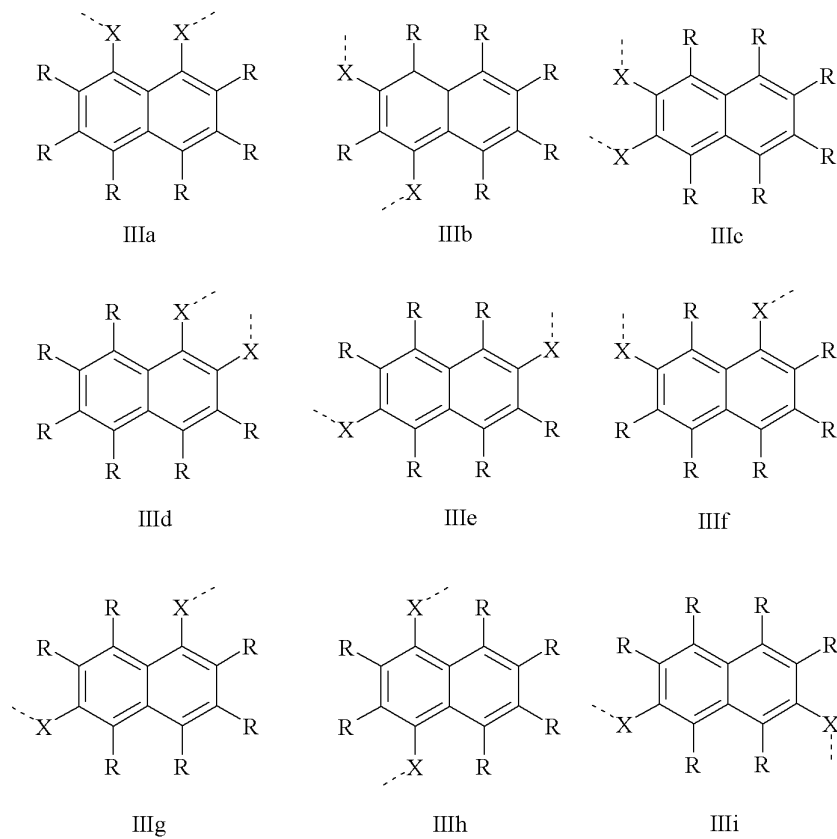
【 化 2 1 】



10

は、（二環式芳香族基 K に対する）一般式 I I I a から I I I j からなる群または（二環式複素環式芳香族基 K に対する）一般式 I I I k から I I I u（式 I I I K から I I I u における水素原子は示さない）からなる群より選択される一般構造を有し、

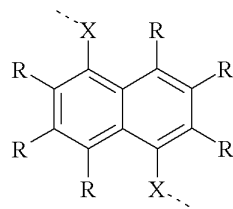
【 化 2 2 - 1 】



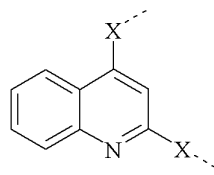
20

30

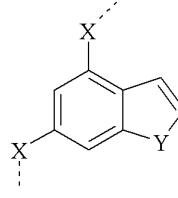
【化 2 2 - 2】



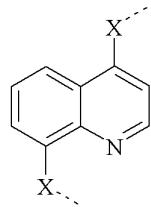
IIIj



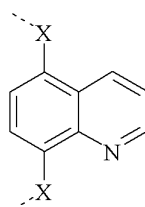
IIIk



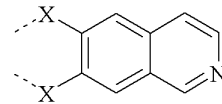
IIIl



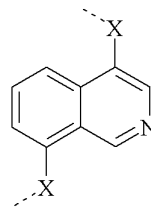
IIIm



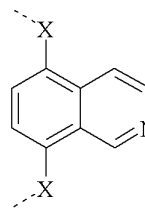
IIIn



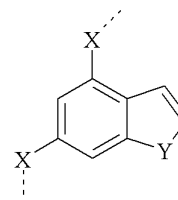
IIIo



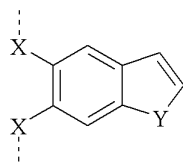
IIIp



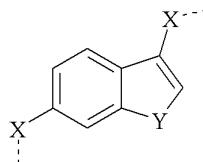
IIIq



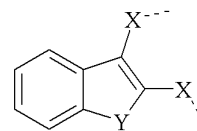
IIIr



IIIs



IIIt



IIIu

式中、

YはS、O、またはNR'を表し、ここでR'は水素原子または1から20個の炭素原子を有する脂肪族基、好ましくはC₁~C₁₀アルキル基を表し、

RはH、-SO₃M、-OSO₃M、-CO₂M、-N(CH₃)₄⁺、-N(CH₂CH₃)₄⁺、-N(C₃H₇)₄⁺、-N(C₄H₉)₄⁺、-N(C₅H₁₁)₄⁺、-CH₃、-C₂H₅、-C₃H₇、-C₄H₉、-C₅H₁₁、-C₆H₁₃、-C₇H₁₅、-C₈H₁₇、-C₉H₁₉、-C₁₀H₂₁、-C₁₁H₂₃、および-C₁₂H₂₅からなる群より選択され、ここでMはH⁺、Na⁺、K⁺、Li⁺、NH₄⁺、Ca²⁺、およびMg²⁺からなる群より選択され、

かつ点線はAへの結合を示す。

【0044】

第2の実施形態のこの第1の変形の状況において、XがOを表し、かつ実体Kごとの置換基Rに対する以下の組み合わせが満たされる化合物が特に好ましい。

R = 2 × -SO₃Mおよび4 × H、

または

R = 3 × -SO₃Mおよび3 × Hであり、

ここでMはH⁺、Na⁺、K⁺、Li⁺、NH₄⁺、Ca²⁺、およびMg²⁺からなる群より選択される。

【0045】

本発明に従う化合物の第2の実施形態の第2の変形に従うと、nは3を表し、かつ式I

10

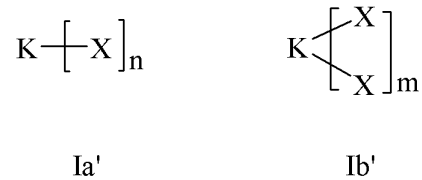
20

30

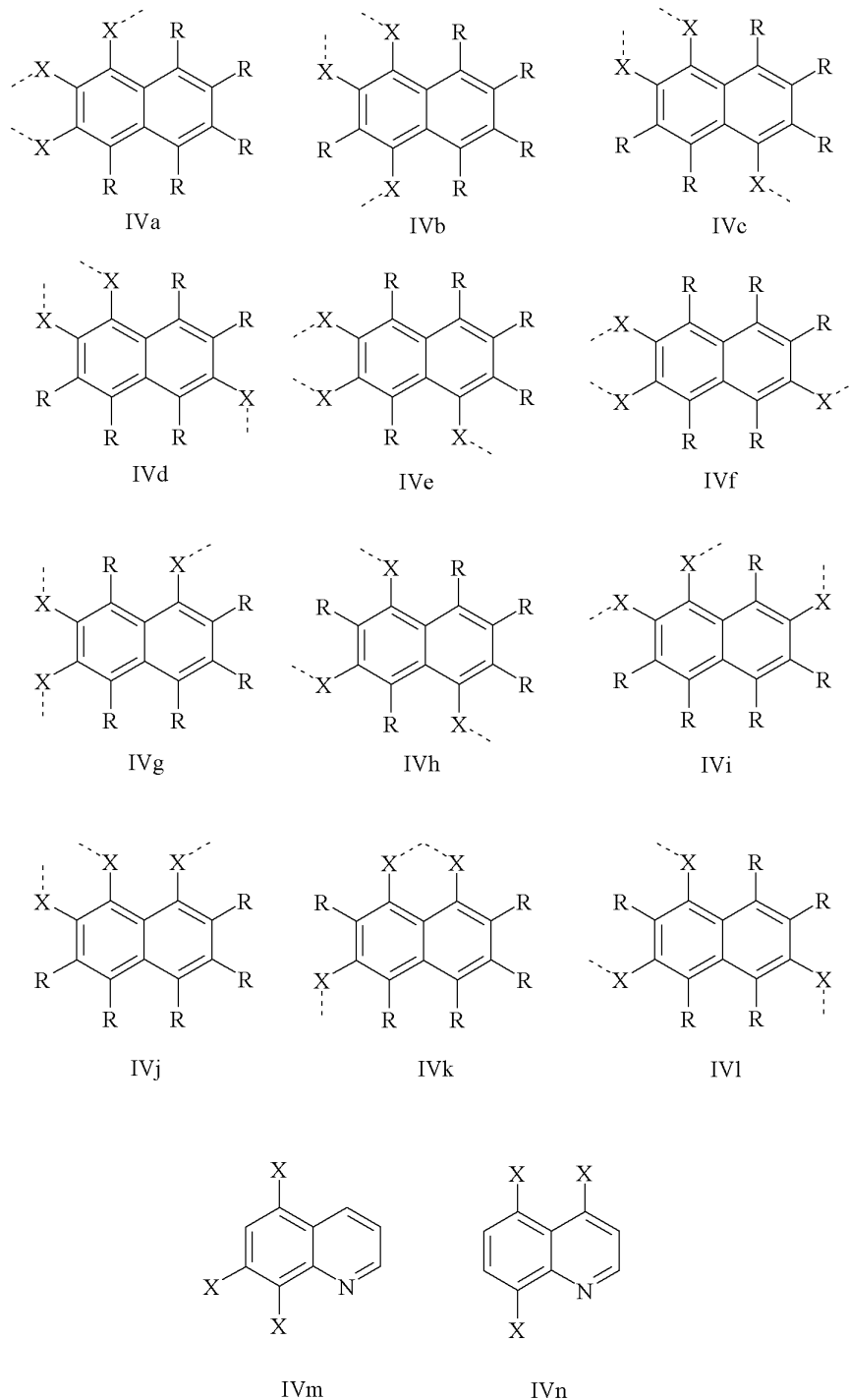
40

50

a の構造サブユニット I a ' または式 I b の構造サブユニット I b '
 【化 2 3】



は、（二環式芳香族基 K に対する）一般式 I V a から I V l からなる群または（二環式複素環式芳香族基 K に対する）一般式 I V m および I V n（式 I I I m および I I I n における水素原子は示さない）からなる群より選択される一般構造を有し、
 【化 2 4】



10

20

30

40

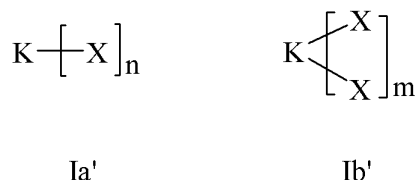
50

式中、RはH、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ 、 $-\text{C}_7\text{H}_{15}$ 、 $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ 、 $-\text{C}_9\text{H}_{19}$ 、 $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 、 $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 、および $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ からなる群より選択され、Mは H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、および Mg^{2+} からなる群より選択され、かつ点線はAへの結合を示す。

【0046】

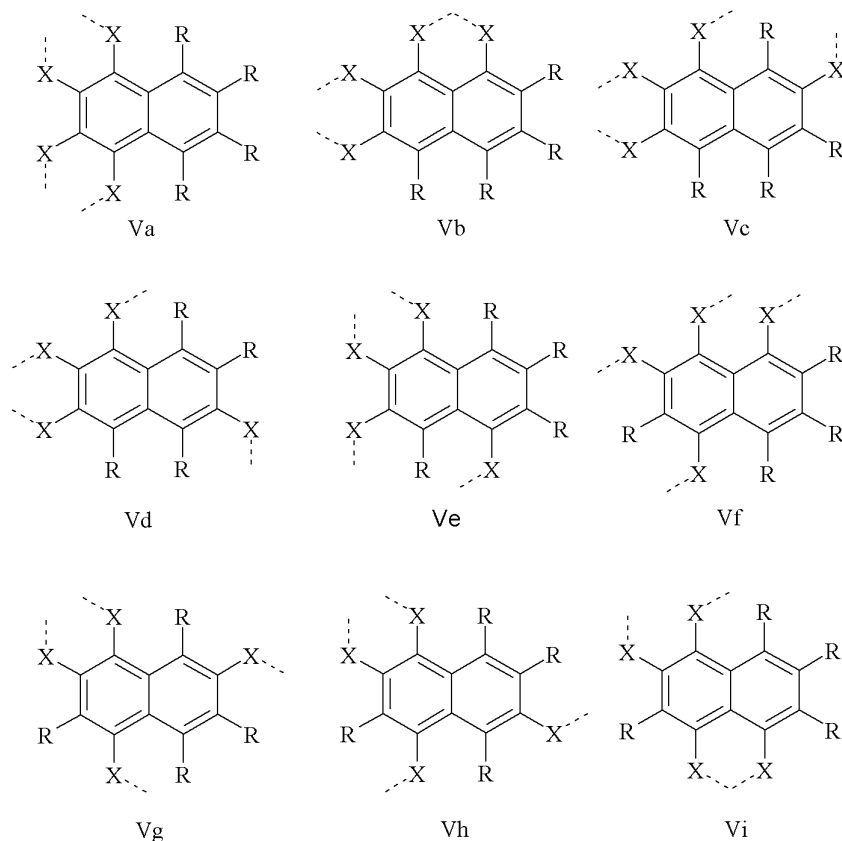
本発明に従う化合物の第2の実施形態の第3の変形に従うと、nは4を表し、かつ式Iaの構造サブユニットIa'または式Ibの構造サブユニットIb'、

【化25】



は、一般式VaからViからなる群より選択される一般構造を有し、

【化26】



式中、RはH、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ 、 $-\text{C}_7\text{H}_{15}$ 、 $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ 、 $-\text{C}_9\text{H}_{19}$ 、 $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 、 $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 、および $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ からなる群より選択され、Mは H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、および Mg^{2+} からなる群より選択され、かつ点線はAへの結合を示す。

【0047】

本発明に従う化合物の第2の実施形態の第4の変形に従うと、nは5を表し、かつ式Iaの構造サブユニットIa'または式Ibの構造サブユニットIb'、

10

20

30

40

50

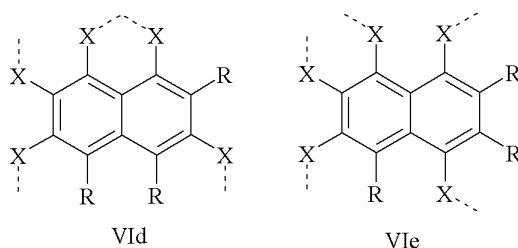
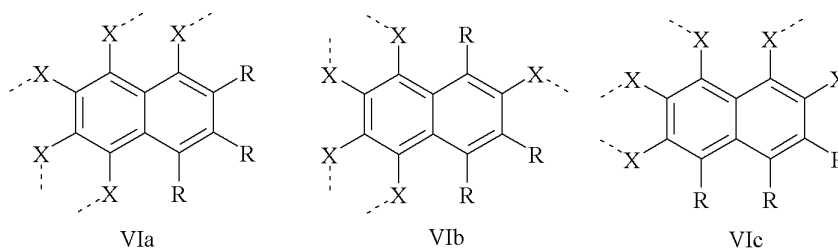
【化 2 7】



Ia'

Ib'

は、一般式 V I a から V I e からなる群より選択される一般構造を有し、
【化 2 8】



式中、RはH、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ 、 $-\text{C}_7\text{H}_{15}$ 、 $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ 、 $-\text{C}_9\text{H}_{19}$ 、 $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 、 $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 、および $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ からなる群より選択され、Mは H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、および Mg^{2+} からなる群より選択され、かつ点線はAへの結合を示す。

【0048】

本発明に従う化合物の第2の実施形態の第5の変形に従うと、nは6を表し、かつ式Iaの構造サブユニットIa'または式Ibの構造サブユニットIb'

【化 2 9】

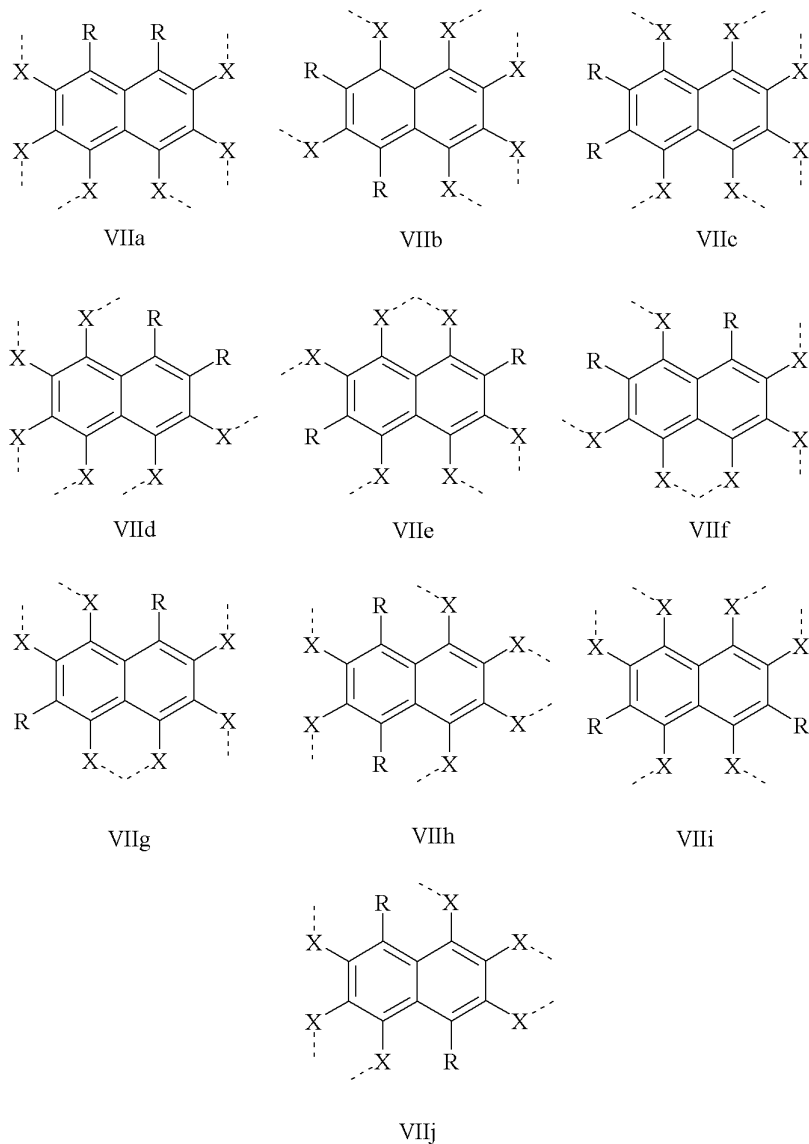


Ia'

Ib'

は、一般式 V I I a から V I I j からなる群より選択される一般構造を有し、

【化 3 0】

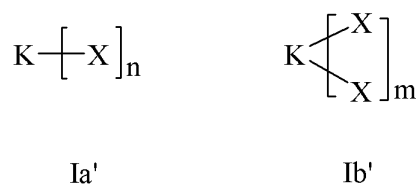


式中、RはH、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ 、 $-\text{C}_7\text{H}_{15}$ 、 $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ 、 $-\text{C}_9\text{H}_{19}$ 、 $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 、 $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 、および $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ からなる群より選択され、Mは H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、および Mg^{2+} からなる群より選択され、かつ点線はAへの結合を示す。

【0049】

本発明に従う化合物の第3の実施形態に従うと、Kは三環式芳香族基（すなわちKはアントラセン基またはフェナントレン基に基づく）または三環式複素環式芳香族基を表し、かつ式Iaの構造サブユニットIa'または式Ibの構造サブユニットIb'。

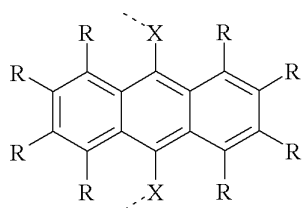
【化 3 1】



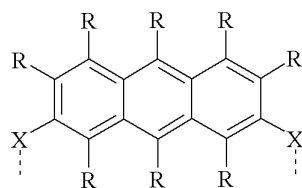
は、（三環式芳香族基Kに対する）一般式VIIaからVIIrからなる群より選

択される一般構造を有するか、または（三環式複素環式芳香族基 K に対する）一般式 V I I I s から V I I I u（式 V I I I s、V I I I t および V I I I u における水素原子は示さない）を有し、

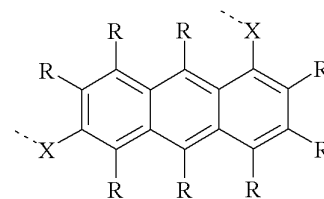
【化 3 2 - 1】



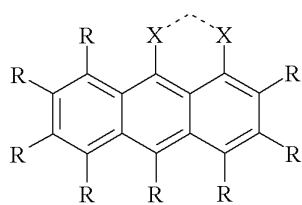
VIIIa



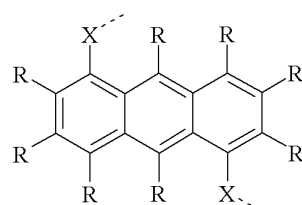
VIIIb



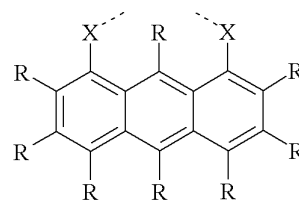
VIIIc



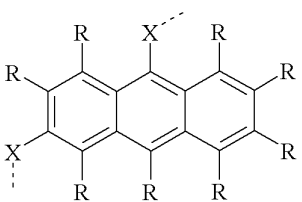
VIId



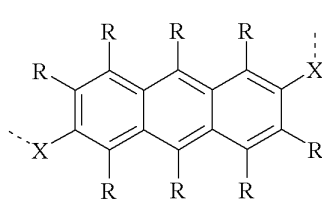
VIIIe



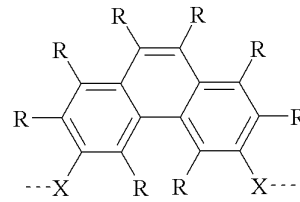
VIIf



VIIIg



VIIIh

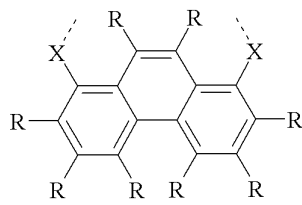


VIIIi

10

20

【化 3 2 - 2】

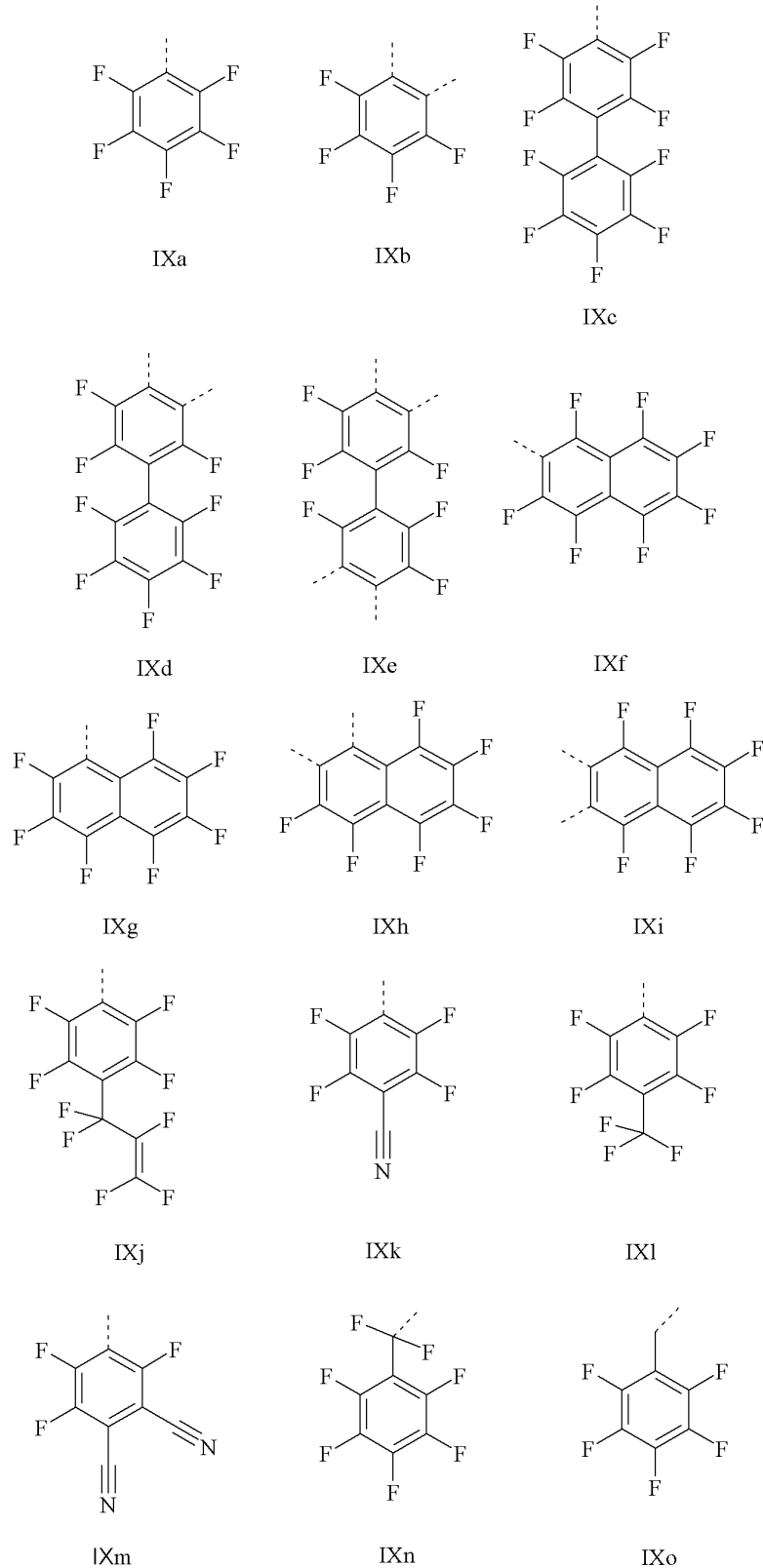


ここでMは H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、および Mg^{2+} からなる群より選択される。

【0051】

本発明に従う化合物において、Aはフッ化または全フッ素置換された芳香族基、より好ましくは全フッ素置換芳香族基を表す。この状況においては、Aが一般式IXaからIXoからなる群より選択される一般構造を有することが特に好ましく、

【化33】



10

20

30

40

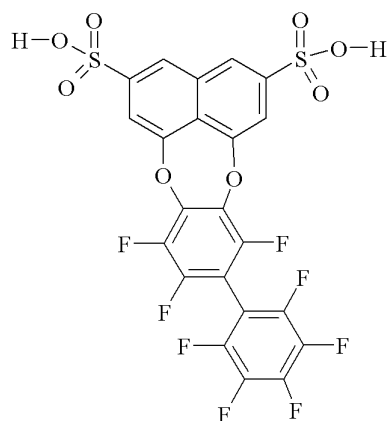
50

ここで点線はXへの結合を示す。

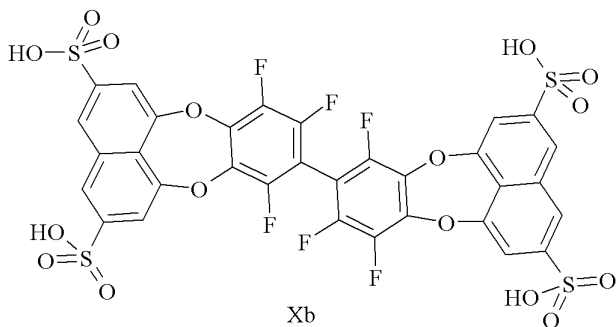
【0052】

本発明に従う化合物の特に好ましい実施形態は、一般式X a からX g またはそれらの対応する塩からなる群より選択される一般構造を有する。

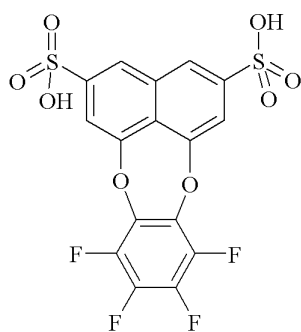
【化34-1】



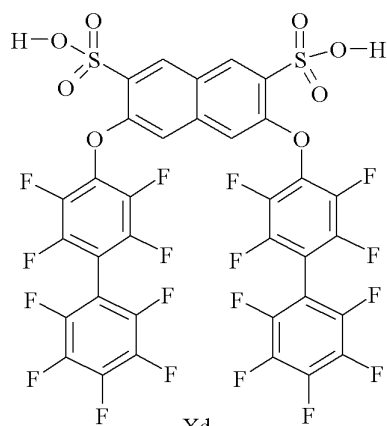
Xa



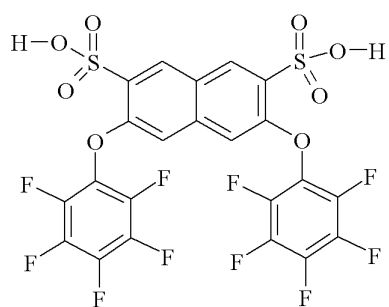
Xb



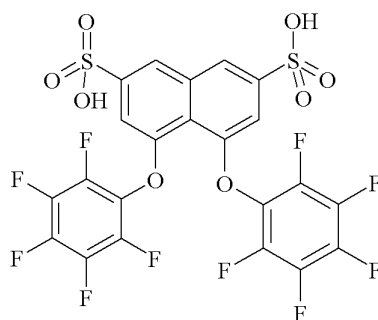
Xc



Xd



Xe



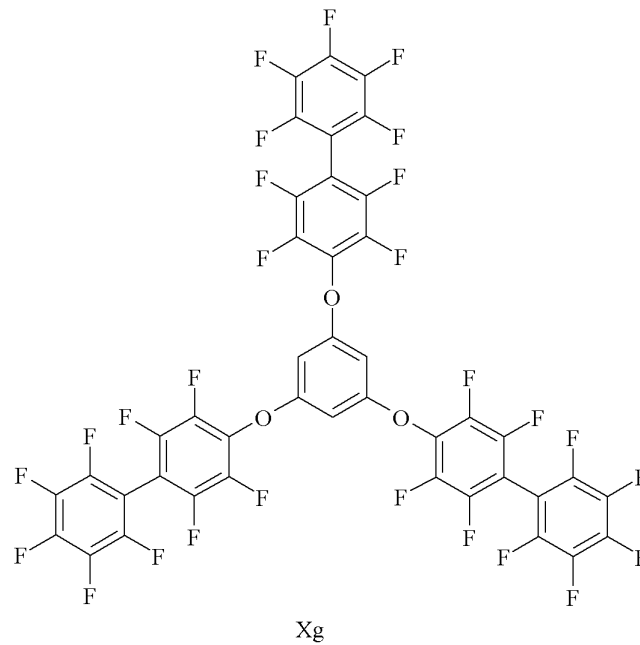
Xf

10

20

30

【化 3 4 - 2】



10

【0053】

20

なお、一般式 X a から X g において官能基は - S O ₃ H 基であることが示されているが、もちろんこれらの基は部分的または完全に中和されてもよく、したがって - S O ₃ M 基の形で存在してもよく、ここで M は H ⁺、N a ⁺、K ⁺、L i ⁺、N H ₄ ⁺、C a ²⁺、および M g ²⁺ からなる群より選択される。

【0054】

本発明に従う化合物は、簡単な 1 ステップ合成で調製されてもよく、この 1 ステップ合成は、単環式もしくは多環式芳香族または複素環式芳香族系 K であって、少なくとも 1 つの水素原子が上述の官能基で置換されてもよく、かつ X が付着する位置に対応する酸の形 - X H が存在し、すなわち

X = O の場合には - O H 基、

X = S の場合には - S H 基、

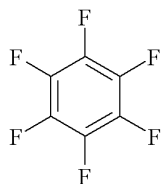
X = S O ₂ の場合には - S O ₂ H 基、または

X = N R ' の場合には - N R ' H 基が存在する、単環式もしくは多環式芳香族または複素環式芳香族系 K と、

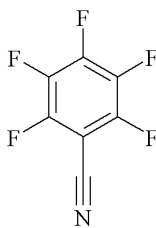
30

フッ化または全フッ素置換された芳香族化合物、好ましくは一般式 X I a から X I h からなる群より選択される一般構造を有する全フッ素置換芳香族化合物とを、

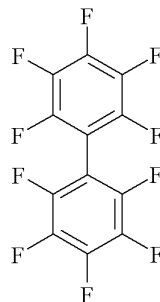
【化 3 5】



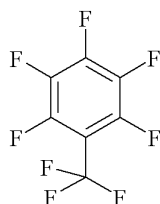
XIa



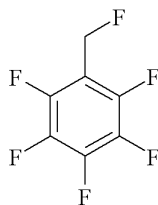
XIb



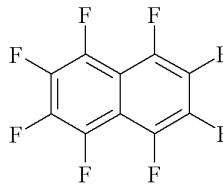
XIc



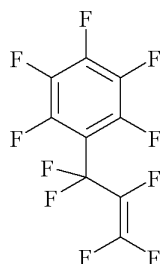
XIId



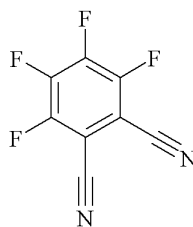
XIle



XIIf



XIIg



XIh

好ましくは好適な触媒の存在下で、求核芳香族置換反応において反応させることによるものである。この目的のために用いられ得る触媒は、リチウム、カリウム、水素化リチウム、水素化ナトリウム、リチウム *t*-ブトキシド、ナトリウム *t*-ブトキシド、カリウム *t*-ブトキシド、リチウム-ジイソプロピルアミド、*n*-ブチルリチウム、*s*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、リチウムヘキサメチルジシラジド、ナトリウムヘキサメチルジシラジド、カリウムヘキサメチルジシラジド、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、酸化バリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウム、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、トリエチレンジアミン、ピリジン、ジメチルアミノピリジン、イミダゾールなど、および脱水縮合剤、たとえば塩酸、硫酸、五酸化ニリン、塩化アルミニウム(III)、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル

【0055】

反応は、遊離体(すなわち、単環式もしくは多環式芳香族または複素環式芳香族系Kであって、Xが付着する位置に対応する酸の形-XHが用いられているもの、およびフッ化または全フッ素置換された芳香族化合物)を溶解または分散できるような任意の溶剤中で行われ得る。好ましくは非プロトン極性有機溶剤が用いられ、これは好ましくはN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド(N,N-dimethylacetamide)、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジ

メチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、およびジオキサンからなる群より選択される。

【 0 0 5 6 】

可能な反応温度は一般的に、 -50 から使用される溶剤の沸点までの範囲であり、好ましくは 0 から 140 の範囲内である。反応時間は、通常 0.1 時間から 100 時間である。反応の完了後、反応溶剤の蒸留、陽イオン交換樹脂によるスルホネートのプロトン化、たとえばメタノールなどの溶剤による抽出動作、または沈殿による精製が行われてもよい。

【 0 0 5 7 】

加えて、上述の目的の解決への寄与は、

I) 少なくとも 1 つの導電性ポリマーと、

II) 少なくとも 1 つの溶剤と、

III) 本発明に従う少なくとも 1 つの化合物と

を含む組成物によってなされ、この組成物は好ましくは分散物または溶液、特に好ましくは分散物である。

【 0 0 5 8 】

本明細書において、導電性ポリマー I) とは、特に酸化または還元後に電気伝導性を有する共役ポリマーの化合物クラスを意味するものと理解される。好ましくはこうした共役ポリマーは、酸化後に少なくとも $0.01 \mu S cm^{-1}$ の桁の電気伝導性を有する導電性ポリマーであると考えられる。

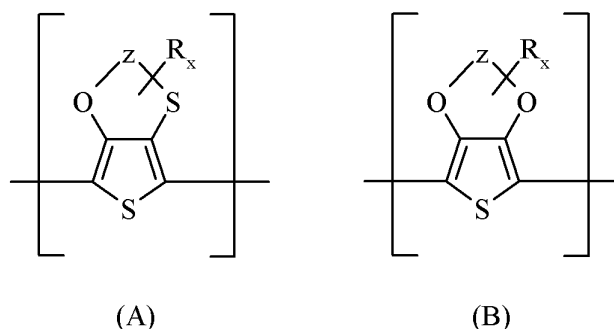
【 0 0 5 9 】

本発明に従う組成物中の導電性ポリマー I) は、好ましくは共役ポリマーとして少なくとも 1 つのポリチオフェン、ポリピロール、またはポリアニリンを含み、これらは任意には置換される。

【 0 0 6 0 】

より好ましくは、導電性ポリマー I) は、一般式 (A) もしくは一般式 (B) の繰り返し単位または一般式 (A) および (B) の単位の組み合わせを有する少なくとも 1 つのポリチオフェン、好ましくは一般式 (B) の繰り返し単位を有するポリチオフェンを含み、

【 化 3 6 】



式中、

Z は任意に置換された $C_1 \sim C_5$ - アルキレンラジカルを表し、

R は直鎖または分岐の任意に置換された $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルラジカル、任意に置換された $C_5 \sim C_{12}$ - シクロアルキルラジカル、任意に置換された $C_6 \sim C_{14}$ - アリールラジカル、任意に置換された $C_7 \sim C_{18}$ - アラルキルラジカル、任意に置換された $C_1 \sim C_4$ - ヒドロキシアルキルラジカル、またはヒドロキシシルラジカルを表し、

x は 0 から 8 の整数を表し、

複数のラジカル R が Y に接続される場合、これらのラジカル R は同じであっても異なってもよい。

【 0 0 6 1 】

一般式 (A) および (B) は、x の置換基 R がアルキレンラジカル Y に接続され得るも

のと理解される。

【 0 0 6 2 】

特に好ましいのは一般式 (B) の繰り返し単位を有するポリチオフエンであり、ここで z は任意に置換された $C_2 \sim C_3$ - アルキレンラジカルを表し、 x は 0 または 1 を表す。ポリチオフエンとして特に好ましいのはポリ (3 , 4 - エチレンジオキシチオフエン) であり、これは任意に置換される。

【 0 0 6 3 】

本発明の状況において、ポリ - という接頭辞は、ポリマーまたはポリチオフエン内に 2 つ以上の同一または異なる一般式 (A) および / または (B) の繰り返し単位が含まれていることを意味するものと理解される。一般式 (A) および / または (B) の繰り返し単位に加えて、ポリチオフエンはその他の繰り返し単位も含んでもよく、好ましくはポリチオフエンの全繰り返し単位の少なくとも 50 %、特に好ましくは少なくとも 75 %、最も好ましくは少なくとも 95 % が一般式 (単数または複数) (A) および / または (B)、好ましくは一般式 (B) を示す。ポリチオフエンは合計 n の一般式 (単数または複数) (A) および / または (B)、好ましくは一般式 (B) の繰り返し単位を含有し、 n は 2 から 2000、好ましくは 2 から 100 の整数である。ポリチオフエン内の一般式 (単数または複数) (A) および / または (B)、好ましくは一般式 (B) の繰り返し単位の各々は、同じであっても異なってもよい。一般式 (B) の同一の繰り返し単位を有するポリチオフエンが好ましい。

【 0 0 6 4 】

ポリチオフエンは、好ましくは末端基に H を有する。

【 0 0 6 5 】

本発明の状況において、 $C_1 \sim C_5$ - アルキレンラジカル z は、好ましくはメチレン、エチレン、 n - プロピレン、 n - ブチレン、または n - ペンチレンである。 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル R は、好ましくは直鎖または分岐 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルラジカル、たとえばメチル、エチル、 n - またはイソプロピル、 n - 、イソ - 、*sec* - 、または *tert* - ブチル、 n - ペンチル、1 - メチルブチル、2 - メチルブチル、3 - メチルブチル、1 - エチルプロピル、1, 1 - ジメチルプロピル、1, 2 - ジメチルプロピル、2, 2 - ジメチルプロピル、 n - ヘキシル、 n - ヘプチル、 n - オクチル、2 - エチルヘキシル、 n - ノニル、 n - デシル、 n - ウンデシル、 n - ドデシル、 n - トリデシル、 n - テトラデシル、 n - ヘキサデシル、または n - オクタデシルなどであり、 $C_5 \sim C_{12}$ - シクロアルキルラジカル R は、たとえばシクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、またはシクロデシルなどであり、 $C_6 \sim C_{14}$ - アリールラジカル R は、たとえばフェニルまたはナフチルなどであり、 $C_7 \sim C_{18}$ - アラルキルラジカル R は、たとえばベンジル、*o* - 、*m* - 、*p* - トリル、2, 3 - 、2, 4 - 、2, 5 - 、2, 6 - 、3, 4 - 、3, 5 - キシリルまたはメシチルなどである。上のリストは例によって本発明を例示する働きをするものであって、排他的なものと考えられるべきではない。

【 0 0 6 6 】

本発明の状況において、 z ラジカルおよび / または R ラジカルの任意のさらなる置換基は、多数の有機基、たとえばアルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、アルコキシ、ハロゲン、エーテル、チオエーテル、ジスルフィド、スルホキシド、スルホン、スルホネート、アミノ、アルデヒド、ケト、カルボン酸エステル、カルボン酸、炭酸、カルボキシレート、シアノ、アルキルシラン、およびアルコキシシラン基、ならびにカルボキサミド基などを含む。

【 0 0 6 7 】

ポリアニリンまたはポリピロールに対する可能な置換基は、たとえば上に挙げた z および R ラジカルならびに / または z および R ラジカルのさらなる置換基などを含む。未置換ポリアニリンが好ましい。

【 0 0 6 8 】

導電性ポリマー I) に含まれるポリチオフエンは、無電荷であってもカチオン性であってもよい。好ましい実施形態において、ポリチオフエンはカチオン性であり、「カチオン性」はポリチオフエン主鎖に存在する電荷のみに関する。R ラジカルは置換基によって、ポリチオフエンは構造単位に正および負の電荷を帯びることがあり、この場合に正電荷はポリチオフエン主鎖にあり、存在するときの負電荷はスルホネートまたはカルボキシレート基に置換された R ラジカルにある。ポリチオフエン主鎖の正電荷は、R ラジカルに存在し得るアニオン性の基によって部分的または完全に飽和されてもよい。これらの場合のポリチオフエンは、全体的にみるとカチオン性、無電荷、またはアニオン性ですらあり得る。しかし、本発明の状況においては、ポリチオフエン主鎖における正電荷が重要であるため、これらすべてがカチオン性ポリチオフエンとみなされる。正電荷の正確な数および位置を明確に述べることはできないため、正電荷は式に示されない。しかし、正電荷の数は少なくとも 1 かつ最大 n であり、ここで n はポリチオフエン内のすべての繰り返し単位 (同一または異なるもの) の総数である。

10

【 0 0 6 9 】

任意にスルホネートまたはカルボキシレート置換されて負電荷にされた R ラジカルによってすでに平衡化されていないとき、カチオン性ポリチオフエンは正電荷を平衡化するために、対イオンとしてアニオンを必要とする。対イオンはモノマーアニオンまたはポリマーアニオンであってもよく、後者は以後ポリアニオンとも呼ばれる。

【 0 0 7 0 】

ポリマーアニオンはフィルム形成に寄与し、かつそのサイズによってより熱安定性の高い電気伝導性フィルムをもたらすため、モノマーアニオンよりも好ましい。本明細書におけるポリマーアニオンは、たとえばポリマーカルボン酸、たとえばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、もしくはポリマレイン酸など、またはポリマースルホン酸、たとえばポリスチレンスルホン酸およびポリビニルスルホン酸などのアニオンなどであってもよい。加えてこれらのポリカルボン酸およびポリスルホン酸は、ビニルカルボン酸およびビニルスルホン酸と、たとえばアクリルエステルおよびスチレンなどのその他の重合可能なモノマーとのコポリマーであってもよい。その他の好ましいコポリマーは、ポリスチレンスルホン酸、ポリアルキルスチレン、および (水素化) イソプレン / ジエンのブロックコポリマーである。

20

【 0 0 7 1 】

好ましいポリアニオンは、ポリマーカルボン酸またはスルホン酸のアニオンである。特に好ましいポリアニオンは、ポリスチレンスルホン酸 (PSS : polystyrene sulfonic acid) のアニオンである。ポリアニオンを提供するポリ酸の分子量は、好ましくは 1 0 0 0 から 2 0 0 0 0 0 0 、より好ましくは 2 0 0 0 から 5 0 0 0 0 0 である。ポリ酸またはそのアルカリ金属塩は、商業的に入手可能なたとえばポリスチレンスルホン酸およびポリアクリル酸などであるか、または公知のプロセスによって調製可能である (たとえば Houben Weyl , Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry] , vol . E 20 Makromolekulare Stoffe [Macromolecular Substances] , part 2 , (1 9 8 7) , p . 1 1 4 1 f f . などを参照) 。

30

40

【 0 0 7 2 】

ポリアニオンおよび共役ポリマー (すなわち任意に置換されたポリチオフエン、ポリピロール、またはポリアニリン) は、本発明に従う組成物中に特に 0 . 5 : 1 から 5 0 : 1 、好ましくは 1 : 1 から 3 0 : 1 、より好ましくは 2 : 1 から 2 0 : 1 の重量比で存在してもよい。ここで共役ポリマーの重量は、使用されたモノマーの初期重量に対応し、重合において完全な転換があるものと想定する。

【 0 0 7 3 】

使用されるモノマーアニオンは、たとえば C₁ ~ C₂₀ - アルカンスルホン酸のもの、たとえばメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸

50

、またはより高級なスルホン酸、たとえばドデカンスルホン酸など、脂肪族ペルフルオロスルホン酸、たとえばトリフルオロメタンスルホン酸、ペルフルオロブタンスルホン酸、またはペルフルオロオクタンスルホン酸など、脂肪族 $C_1 \sim C_{20}$ - カルボン酸、たとえば 2 - エチルヘキシルカルボン酸など、脂肪族ペルフルオロカルボン酸、たとえばトリフルオロ酢酸またはペルフルオロオクタン酸など、および任意に $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル基で置換された芳香族スルホン酸、たとえばベンゼンスルホン酸、*o* - トルエンスルホン酸、*p* - トルエンスルホン酸、またはドデシルベンゼンスルホン酸など、およびシクロアルカンスルホン酸、たとえばカンファースルホン酸など、またはテトラフルオロホウ酸塩、ヘキサフルオロリン酸塩、過塩素酸塩、ヘキサフルオロアンチモン酸塩、ヘキサフルオロヒ酸塩、またはヘキサクロロアンチモン酸塩のものなどである。好ましいモノマーアニオンは、*p* - トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、またはカンファースルホン酸のアニオンである。

10

【0074】

電荷を平衡化するための対イオンとしてアニオンを含有するカチオン性ポリチオフェンは、本技術分野においてしばしばポリチオフェン / (ポリ) アニオン錯体とも呼ばれる。したがって、本発明に従う組成物において導電性ポリマー I) は、ポリチオフェンとモノアニオンもしくはポリアニオンまたは両方の組み合わせとの錯体、好ましくは「PEDOT / PSS」 - 錯体とも呼ばれるポリ (3, 4 - エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT) とポリスチレンスルホン酸 (PSS) との錯体を含むことが特に好ましい。たとえば欧州特許出願公開第 0 4 4 0 9 5 7 A 2 号などに開示されるとおり、こうした錯体は、(3, 4 - エチレンジオキシチオフェンなどの) ポリチオフェンを調製するために用いられるモノマーが、たとえば水などの好適な溶剤中でポリアニオンの存在下で酸化的に重合されるときに得ることができる。ポリチオフェンとポリアニオンとの錯体、特に PEDOT / PSS - 錯体は、好ましくは粒子の形で本発明に従う組成物中に存在する。

20

【0075】

さらなる構成要素として、本発明に従う組成物は、少なくとも 1 つの溶剤 II) を含む。

【0076】

好ましい溶剤は次のとおりである。

- 水、
- 脂肪族炭化水素からなる群より選択される有機溶剤、たとえばヘプタン、ヘキサン、ペンタン、オクタンなど、
- テルペンまたは石油エーテル、
- 芳香族炭化水素、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、ビフェニルなど、
- エーテル、たとえばジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチル *tert* ブチルエーテル、ジブチルエーテル、ジフェニルエーテル、アニソール、およびエチレングリコールエーテル、たとえばポリエチレングリコール (PEG: polyethylene glycol)、エチレングリコールモノメチルエーテル、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、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジ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ジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピ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モノメチルエーテル、またはエチレングリコールジブチルエーテルなど、
- エステル、たとえばメチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、またはブチルアセテート、メチルベンゾエート、エチルベンゾエート、プロピルベンゾエート、ブチルベンゾエート、 γ - ブチロラクトン、 δ - バレロラクトン、 γ - バレロラクトン、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリ

30

40

50

コールメチルエーテルアセテートなど、

- ハロゲン化炭化水素、たとえばジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、クロロホルム、テトラクロロメタン、トリクロロエタン、またはトリクロロエテンなど、

- 脂肪族ニトリル、たとえばアセトニトリルなど、

- 脂肪族スルホキシドおよびスルホン、たとえばジメチルスルホキシドまたはスルホランなど、

- 脂肪族カルボン酸、たとえば酢酸など、

- 脂肪族カルボン酸アミド、たとえばアセトアミド、ジメチルアセトアミド、またはジメチルホルムアミド、およびケトン、たとえばアセトンまたはメチル - t - ブチルケトンなど、

- アルコール、たとえばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、テルピネオール、1, 2 - プロパンジオール、エチレングリコール、またはドデカノールなど、

- アセタール、たとえばグライム (ジメトキシエタン)、ジグライム、テトラグライム、またはジオキソランなど、

- 炭酸塩、たとえば炭酸プロピレンまたは炭酸エチレンなど

- ならびにその他の溶剤クラス、たとえばオリゴ - またはポリシロキサンなど、

- ならびにこれらの溶剤の少なくとも2つの混合物。

【0077】

構成要素ⅠⅠⅠ)として、本発明に従う組成物は、本発明に従う少なくとも1つの化合物を含み、好ましくは本発明に従う組成物はこの少なくとも1つの化合物ⅠⅠⅠ)を、各々の場合に組成物の総重量に基づいて0.01wt%から10wt%、好ましくは0.1wt%から7.5wt%、最も好ましくは0.5wt%から5wt%の量だけ含む。少なくとも1つの化合物ⅠⅠⅠ)と導電性ポリマーⅠ)との重量比(ポリチオフェン/(ポリ)アニオン錯体の場合には、少なくとも1つの化合物ⅠⅠⅠ)とポリチオフェンおよびポリアニオンの総重量との重量比)は、好ましくは1:100から100:1の範囲、より好ましくは1:10から10:1の範囲、最も好ましくは1:5から5:1の範囲である。

【0078】

少なくとも1つの導電性ポリマーⅠ)、少なくとも1つの溶剤ⅠⅠ)、および本発明に従う少なくとも1つの化合物ⅠⅠⅠ)に加えて、本発明に従う組成物は構成要素Ⅰ)、ⅠⅠ)、およびⅠⅠⅠ)とは異なるさらなる添加剤ⅠⅤ)、たとえば以下のものなどを含んでもよい。

- 界面活性物質、たとえばアニオン性界面活性剤、たとえばアルキルベンゼンスルホン酸および塩、パラフィンスルホネート、アルコールスルホネート、エーテルスルホネート、スルホコハク酸塩、リン酸エステル、アルキルエーテルカルボン酸またはカルボキシレートなど、カチオン性界面活性剤、たとえば四級アルキルアンモニウム塩など、非イオン性界面活性剤、たとえば直鎖アルコールエトキシレート、オキシアルコールエトキシレート、アルキルフェノールエトキシレート、またはアルキルポリグルコシドなど、

- 接着促進剤、たとえば有機官能シランまたはその加水分解産物、たとえば3 - グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、またはオクチルトリエトキシシランなど、あるいは

- 架橋剤、たとえばメラミン化合物、マスキドイソシアネート、官能シラン - たとえばテトラエトキシシラン、アルコキシシラン加水分解産物など、たとえばテトラエトキシシランに基づくものなど、エポキシシラン、たとえば3 - グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、エポキシド、またはオキセタンなど、アミン、四級アミン、ポリアミン、または四級ポリアミンなど、

- 結合剤、たとえばポリアルキレングリコール、ポリアクリレート、ポリウレタン、

ポリエステル、ポリエーテル、ポリアミド、またはポリビニルアルコールなど、あるいは

- 導電性を増加させる添加剤、たとえばポリアルキレングリコール、特にポリエチレングリコールもしくはポリプロピレングリコール、ポリグリセロールまたはこれらの混合物など、ポリオール、たとえばプロピレングリコールおよびエチレングリコールなど、スルホキシド、たとえばジメチルスルホキシドなど、カルボン酸アミド、たとえばメチルアセトアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリドン、N - シクロヘキシルピロリドンなど、イオン性の液体、糖、たとえばソルビトールなど。

【 0 0 7 9 】

これらの添加剤の量はもちろんその添加剤の性質に依存するが、通常は組成物の総重量に基づいて 0 w t % から 2 0 w t % の範囲、より好ましくは 1 w t % から 1 5 w t % 、最も好ましくは 2 . 5 w t % から 1 0 w t % である。

10

【 0 0 8 0 】

好ましくは、本発明に従う組成物は、各場合に組成物の総重量に基づいて以下を含む。

I) 0 . 0 1 w t % から 1 0 w t % 、より好ましくは 0 . 1 w t % から 7 . 5 w t % 、最も好ましくは 0 . 5 w t % から 5 w t % の導電性ポリマー、

I I I) 0 . 0 1 w t % から 1 0 w t % 、より好ましくは 0 . 1 w t % から 7 . 5 w t % 、最も好ましくは 0 . 2 w t % から 5 w t % の本発明に従う少なくとも 1 つの化合物、

I V) 0 w t % から 2 0 w t % 、より好ましくは 1 w t % から 1 5 w t % 、最も好ましくは 2 . 5 w t % から 1 0 w t % の、構成要素 I) 、 I I) 、および I I I) とは異なるさらなる添加剤 I V) 、

20

ここで残部は溶剤 I I) である。

【 0 0 8 1 】

さらに好ましくは、本発明に従う組成物は 2 5 の温度において 1 から 1 2 の範囲、特に好ましくは 4 から 8 の範囲の p H を有する。本発明に従う組成物の 2 0 における粘度は、好ましくは 1 , 0 0 0 m P a s 未満、好ましくは 4 0 0 m P a s 未満である。

【 0 0 8 2 】

本発明に従う組成物の固体含有量は、好ましくは 0 . 1 w t % から 1 0 w t % の範囲、特に好ましくは 0 . 5 w t % から 7 . 5 w t % の範囲、最も好ましくは 1 w t % から 5 w t % の範囲である。

【 0 0 8 3 】

30

本発明に従う組成物は、さまざまなプロセスによって得ることができる。

- 第 1 の実施形態に従うと、本発明に従う組成物は、導電性ポリマー I) を調製するために用いられるモノマー、たとえば 3 , 4 - エチレンジオキシチオフェンなどを、適切な溶剤中で本発明に従う化合物 I I I) の存在下で酸化的に重合することによって得ることができる。この重合反応に用いられる溶剤は、本発明に従う組成物中に存在する溶剤 I I) であってもよいが、重合反応に用いられる溶剤を異なる溶剤で置換すること(こうしたプロセスはたとえば米国特許第 6 , 6 9 2 , 6 6 2 B 2 号などに開示される)、または重合反応に用いられる溶剤にさらなる溶剤を加えて溶剤混合物を得ることも可能である。

- 第 2 の(好ましい)実施形態に従うと、本発明に従う組成物は、本発明に従う化合物 I I I) を、すでに導電性ポリマー I) を含む組成物、好ましくは水性 P E D O T / P S S - 分散物に単に加えることによって得ることができる。この場合には、重合反応に用いられる溶剤が本発明に従う組成物中に存在する溶剤 I I) であり得ること、またはたとえば米国特許第 6 , 6 9 2 , 6 6 2 B 2 号などに開示されるとおりに、重合反応に用いられる溶剤が異なる溶剤に置換されること、または重合反応に用いられる溶剤にさらなる溶剤を加えて溶剤混合物を得ることも可能である。

40

【 0 0 8 4 】

必要であれば、上述のプロセスの 1 つによって得られる構成要素 I) 、 I I) 、および I I I) の混合物は、すべての構成要素が溶解するまで加熱され、ここでの最高温度はもちろん使用される溶剤の沸点に依存する。

50

【 0 0 8 5 】

加えて、上述の目的の解決への寄与は、導電層の調製のためのプロセスによってなされ、このプロセスは次のプロセスステップを含む。

(P 1) 基板と、本発明に従う組成物とを重ね合わせるステップ、
または

最初に基板と、溶剤および本発明に従う化合物を含む組成物（導電性ポリマーを必ずしも含まない）とを重ね合わせ、溶剤を少なくとも部分的に除去し、次いで基板と、本発明に従う組成物、または溶剤および導電性ポリマーを含む組成物（本発明に従う化合物を必ずしも含まない）とを重ね合わせるステップ、

または

最初に基板と、溶剤および導電性ポリマーを含む組成物（本発明に従う化合物を必ずしも含まない）とを重ね合わせ、溶剤を少なくとも部分的に除去し、次いで基板と、本発明に従う組成物、または溶剤および本発明に従う化合物を含む組成物（導電性ポリマーを必ずしも含まない）とを重ね合わせるステップ、

(P 2) 溶剤の少なくとも部分的な除去。

【 0 0 8 6 】

プロセスステップ (P 1) において、基板は、本発明に従う組成物（または溶剤と、導電性ポリマー I ）または本発明に従う化合物 I I I ）のいずれかとを含む組成物）と重ね合わされる。たとえば O L E D などの電子コンポーネントに使用され得るすべての層が、基板として好適である。よって特に、基板は好ましくは透明なベース電極を備えたものであってもよく、基板自体も好ましくは透明である。たとえばガラス、P E T、またはその他の透明プラスチックなどが透明基板として使用されてもよく、次いでその基板上に、たとえば酸化インジウム - スズ (I T O)、ドーパされた酸化亜鉛もしくは酸化スズ、または導電性ポリマーで作られた電極などの透明な電気伝導性電極が導入される。特に好適な透明プラスチック基板は、たとえばポリカーボネート、ポリエステル、たとえば P E T および P E N (ポリエチレンテレフタレート (p o l y e t h y l e n e t e r e p h t h a l a t e) およびポリエチレンナフタレンジカルボキシレート (p o l y e t h y l e n e n a p h t h a l i n e d i c a r b o x y l a t e)) など、コポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン (P E S : p o l y e t h e r s u l p h o n e s)、ポリイミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、環式ポリオレフィンまたは環式オレフィンコポリマー (C O C : c y c l i c o l e f i n c o p o l y m e r s)、水和スチレンポリマーまたは水和スチレンコポリマーなどである。好適なポリマーベースは、たとえばポリエステルフィルム、住友 (S u m i t o m o) 社の P E S フィルム、またはバイエル (B a y e r) A G 社のポリカーボネートフィルム (M a k r o f o l (登録商標)) などのフィルムなどであってもよい。本発明に従うと、I T O コートされたガラスが基板として特に好ましい。

【 0 0 8 7 】

次いで基板と、本発明に従う組成物か、または溶剤および導電性ポリマーもしくは本発明に従う化合物のいずれかを含む組成物とを重ね合わせるステップは、公知の方法によって達成されてもよく、その方法はたとえば、湿潤フィルム厚さ 0 . 1 μ m から 2 5 0 μ m、好ましくは湿潤フィルム厚さ 0 . 5 μ m から 5 0 μ m においてスピンコーティング、浸漬、鑄込み、滴下、注入、噴霧、ナイフ適用、散布、または印刷、たとえばインクジェット、スクリーン、凹刻、オフセット、もしくはパッド印刷などを行い、次いで 2 0 から 2 0 0 の温度で乾燥させることなどである。

【 0 0 8 8 】

次いでプロセスステップ (P 2) において、適用された組成物に含有される溶剤が少なくとも部分的に除去されて、導電性ポリマー I) と本発明に従う化合物 I I I) とを含む電気伝導層が得られ、前記除去は、好ましくは単純な蒸発によって行われる。

【 0 0 8 9 】

本発明に従うプロセスの特に好ましい実施形態に従うと、プロセスステップ (P 1) お

10

20

30

40

50

よび（P2）は、OLEDの製造におけるただ2つのステップである。上述のとおり、OLEDは通常次のものを含む。

陽極

正孔注入層

エミッタ層および

陰極

ここで正孔注入層は、好ましくは本発明に従うプロセスによって調製される。OLEDは、たとえばエレクトロルミネセンス層と陰極との間に位置する電子注入層などのさらなる層を含んでもよい。

【0090】

10

本発明に従う組成物を用いて調製された正孔注入層を有するOLEDは、たとえば以下の層構造（a）から（h）のいずれかを示し得る。

（a）陽極 /

正孔注入層 /

少なくとも1つのエミッタ層 /

陰極、

（b）陽極 /

正孔注入層 /

正孔輸送層 /

少なくとも1つのエミッタ層 /

陰極、

20

（c）陽極 /

正孔注入層 /

少なくとも1つのエミッタ層 /

電子注入層 /

陰極、

（d）陽極 /

正孔注入層 /

正孔輸送層 /

少なくとも1つのエミッタ層 /

電子注入層 /

陰極、

30

（e）陽極 /

正孔注入層 /

少なくとも1つのエミッタ層 /

電子輸送層 /

陰極、

（f）陽極 /

正孔注入層 /

正孔輸送層 /

少なくとも1つのエミッタ層 /

電子輸送層 /

陰極、

40

（g）陽極 /

正孔注入層 /

少なくとも1つのエミッタ層 /

電子輸送層 /

電子注入層 /

陰極、

（h）陽極 /

50

正孔注入層 /
正孔輸送層 /
少なくとも1つのエミッタ層 /
電子輸送層 /
電子注入層 /
陰極。

【0091】

層構造(a)から(h)は、基板の隣に陽極が位置し、基板がたとえばガラスまたは透明プラスチックフィルムなどであるものか、または基板の隣に陰極が位置するもののいずれによって具現化されてもよい。

10

【0092】

陽極層は、好ましくは酸化インジウムスズ、酸化インジウム亜鉛、フッ素ドーパ酸化スズ、三酸化タングステン、二酸化チタン、三酸化モリブデン、酸化アルミニウム亜鉛、酸化ガリウムインジウム亜鉛、アルミニウム、銀、パラジウム、銅、金、プラチナ、ならびにそれらの合金、たとえば銀 - パラジウム - 銅およびモリブデン - クロムなどに基づく。

【0093】

エミッタ層に対する好適な材料は共役ポリマー、たとえばポリフェニレンビニレンおよび/またはポリフルオレン、たとえば国際公開第90/13148号に記載されるポリパラフェニレンビニレン誘導体およびポリフルオレン誘導体など、あるいは当該技術分野において「小分子」とも名付けられる低分子エミッタのクラスからのエミッタ、たとえばアルミニウム錯体、たとえばトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム(Alq_3)など、蛍光染料、たとえばキナクリドンなど、またはリン光エミッタ、たとえばIr(ppp)₃などである。エミッタ層に対するさらなる好適な材料は、たとえば独国特許出願公開第196 27 071号などに記載されている。本発明に従うと、エミッタ層として特に好ましいのは、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム(Alq_3)である。

20

【0094】

注入層として好ましいのは、単一のCa層またはCa層と別の層とからなるスタック構造であり、この別の層は、Caを除く1.5 eVから3.0 eVの仕事関数を示す周期表の第IA族および第IIA族金属、ならびにそれらの酸化物、ハロゲン化物、および炭酸塩から選択される1つまたはそれ以上の材料からなる。1.5 eVから3.0 eVの仕事関数を示す周期表の第IA族金属ならびにそれらの酸化物、ハロゲン化物、および炭酸塩の例は、リチウム、フッ化リチウム、酸化ナトリウム、酸化リチウム、および炭酸リチウムである。Caを除く1.5 eVから3.0 eVの仕事関数を示す周期表の第IIA族金属ならびにそれらの酸化物、ハロゲン化物、および炭酸塩の例は、ストロンチウム、酸化マグネシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウム、酸化ストロンチウム、および炭酸マグネシウムである。

30

【0095】

電子輸送層は、たとえばオキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノロンもしくはその誘導体、ナフトキノロンもしくはその誘導体、アントラキノロンもしくはその誘導体、テトラシアノアントラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノロン誘導体、および8-ヒドロキシキノリンの金属錯体もしくはその誘導体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、またはポリフルオレンもしくはその誘導体などの材料からなってもよい。

40

【0096】

陰極層に対する特に好適な材料は、比較的低い仕事関数(好ましくは4.0 eV未満)を有する透明または半透明の材料である。このタイプの材料の例は、金属、たとえばリチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)、Be、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、

50

バリウム (Ba)、アルミニウム (Al)、スカンジウム (Sc)、バナジウム (V)、Zn、イットリウム (Y)、インジウム (In)、セリウム (Ce)、サマリウム (Sm)、Eu、Tb、およびイッテルビウム (Yb) など；これらの金属の2つまたはそれ以上からなる合金；これらの金属の1つまたはそれ以上と、Au、Ag、Pt、Cu、マンガン (Mn)、チタン (Ti)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、ウォルフラム (W)、およびスズ (Sn) から選択される1つまたはそれ以上の金属とからなる合金；グラファイトまたはグラファイト層間化合物；ならびに金属酸化物、たとえばITOおよび酸化スズなどである。陰極層としてアルミニウムを用いることが特に好ましい。

【0097】

エミッタ層、電子注入層、および陰極注入層の適用は、当業者に公知の態様で、好ましくはたとえば国際公開第2009/017024号などに記載される蒸気コーティングによって行われ得る。

10

【0098】

加えて、上述の目的の解決への寄与は、本発明に従う少なくとも1つの化合物を含む導電層によってなされる。本発明に従う導電層の好ましい実施形態に従うと、導電層はさらに少なくとも1つの導電性ポリマーを含み、ここでは本発明に従う組成物に関連する好ましい導電性ポリマーI)としてすでに言及された導電性ポリマーが好ましい。この状況において、好ましくは導電層における本発明に従う少なくとも1つの化合物と、少なくとも1つの導電性ポリマーとの重量比 (ポリチオフェン / (ポリ) アニオン錯体の場合には、本発明に従う少なくとも1つの化合物と、ポリチオフェンおよびポリアニオンの総重量との重量比) は、好ましくは1:100から100:1の範囲、より好ましくは1:10から10:1の範囲、最も好ましくは1:5から5:1の範囲である。

20

【0099】

加えて、上述の目的の解決への寄与は、本発明に従うプロセスによって得ることができる導電層を含むか、または本発明に従う導電層を含む電子コンポーネントによってなされる。本発明に従う電子コンポーネントの好ましい実施形態に従うと、この電子コンポーネントはOLED、ディスプレイ、有機太陽電池、ハイブリッド太陽電池、電界効果トランジスタ、または熱電発生器である。OLEDの場合は、OLEDの正孔注入層が本発明に従うプロセスによって得られるか、または本発明に従う導電層に対応することがさらに好ましい。

30

【0100】

加えて、上述の目的の解決への寄与は、OLEDの正孔注入層における添加剤としての、本発明に従う少なくとも1つの化合物の使用によってなされる。

【0101】

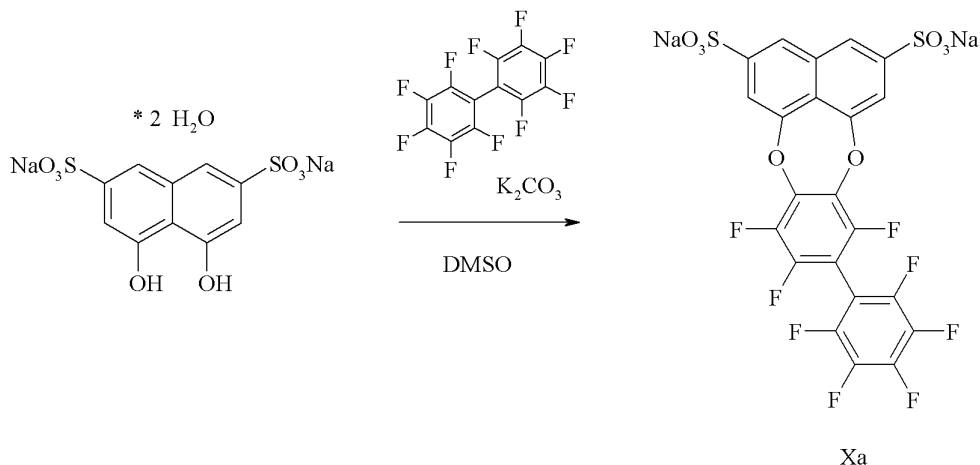
ここで、本発明を非限定的な実施例によってさらに例示する。

【実施例】

【0102】

実施例1A：化合物Xaの合成

【化 3 7】



10

クロモトロブ酸二ナトリウム塩 (2.00 g、0.005 mol)、炭酸カリウム (2.76 g、0.005 mol)、デカフルオロビフェニル (8.35 g、0.025 mol)、および 50 mL の DMSO を 120 ~ 130 にて加熱しながら 40 時間撹拌した。¹H-NMR 分光法によって反応を制御した。反応完了後室温に冷却し、残りの K₂CO₃ および副生成物 KF を含有する固体をろ過した。ろ液の DMSO を真空 (1 mbar) 下で蒸発させて、過剰量のデカフルオロビフェニルを昇華させた。残留物に 20 mL の水を加え、生成物を白色の固体として沈殿させ、ろ過して冷水で洗浄した。フィルタケーキを真空下で乾燥して、2.27 g の純化合物 Xa を与え、これは単離収率 69 % に相当する。

20

【0103】

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ = 8.12 (s, 2H), 7.65 (d, J = 15.9 Hz, 2H); ¹⁹F NMR (282 MHz, DMSO-d₆) δ = -55.6 (m), -59.5 (m), -60.2 (m), -70.0 (m), -78.7 (m), -82.7 (m)。

【0104】

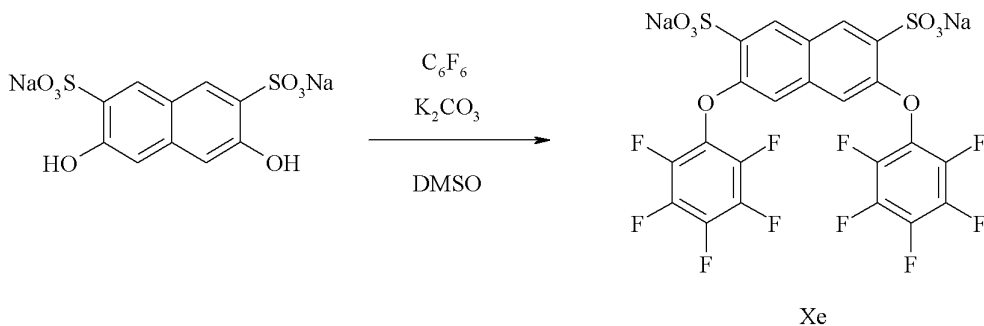
配合前に、化合物 Xa を再結晶化した。化合物 Xa を H₂O に溶解し (固体含有量 1 %)、90 に加熱した。高温の溶液をシリンジフィルタ (PVDF、0.8 μm) でろ過して、濃縮した。

30

【0105】

実施例 1 B : 化合物 Xe の合成

【化 3 8】



40

130 にて、3,6-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ニスルホン酸二ナトリウム塩をヘキサフルオロベンゼンおよび炭酸カリウム (1 : 4 : 10 のモル比) と DMF 中で (1 L の DMF 当り 40 g の 3,6-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ニスルホン酸二ナトリウム塩の濃度で) 反応させた。¹H-NMR 分光法によって反応を制御した。¹H-NMR 分光法に従うと、120 ~ 130 にて 20 h 加熱した後に反応が完了した。混

50

合物を室温に冷却し、残りの K_2CO_3 および副生成物 KF を含有する固体をろ過した。ろ液から $DMSO$ および過剰量のヘキサフルオロベンゼンを真空 (1 mbar) 下で蒸発させた。残留物に水 ($DMSO$ の初期量 25 mL 当り 10 mL) を加え、生成物を白色の固体として沈殿させ、ろ過し、水で洗浄し、真空 (1 mbar) 下で乾燥して、化合物 X e の第 1 の部分を与えた。形成したろ液を初期体積の約 50 % まで蒸発させ、冷蔵庫内で 4 にて一晚冷却した。生成物の新たな部分を白色の固体として沈殿させ、再びろ過し、水で洗浄し、真空 (1 mbar) 下で乾燥して、化合物 X e の第 2 の部分を白色の固体として与えた。化合物 X e の合計収率は 67 % であった。

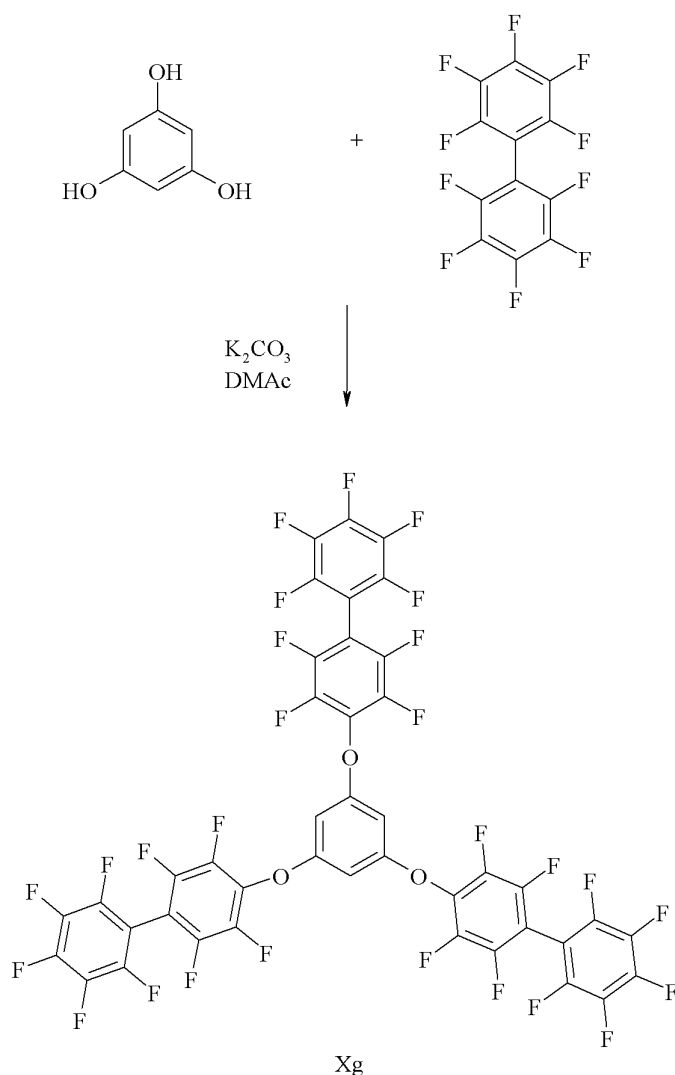
【0106】

1H NMR (300 MHz, $DMSO$) δ 8.31 (s, 2H), 7.07 (s, 2H); ^{19}F NMR (282 MHz, $DMSO$) δ = -76.0 (m), -83.0 (m), -84.3 (m)。

【0107】

実施例 1 C : 化合物 X g (有機溶剤に可溶性) の合成

【化 39】



K_2CO_3 (1.1 g, 0.008 mol) およびデカフルオロビフェニル (3 g, 0.009 mol) を、無水 N,N -ジメチルアセトアミド (10 mL) に懸濁し、100 に加熱した。1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン (0.25 g, 0.002 mol) を $DMAc$ (10 mL) に溶解したものを、92 ~ 97 にて 4 h の期間にわたってゆっくりと加えた。完全に加えた後、TLC によって出発材料の完全な消費を確認するまで、反応混合物を 120 に加熱した。混合物を濃縮し、残留物に希 NH_4Cl 溶液 (1 g

$\text{NH}_4\text{Cl} / 20 \text{ ml } \text{H}_2\text{O}$) をゆっくりと加えた。水相を MTBE で 3 回抽出した。組み合わせた有機層をかん水で洗浄し、 Na_2SO_4 上で乾燥した。溶剤の蒸発後、 SiO_2 におけるカラムクロマトグラフィ (溶出剤: トルエン) によって、透明な黄色の高粘度の油を精製した。生成物を淡黄色の高粘度の油として単離した (2.1 g、0.002 mol、quant.)。

【0108】

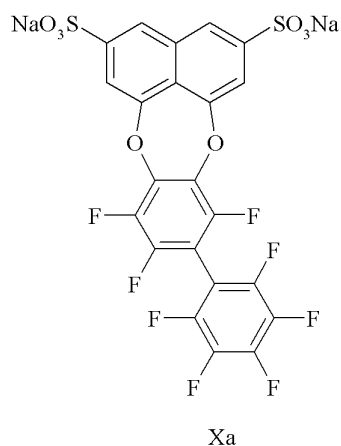
LC-MS (ESI; $\text{H}_2\text{O} / \text{MeCN}$ Grad. 0.8 g/L NH_4OAc) $m/z = 1068$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.49$ 。

【0109】

実施例 2: PEDOT: PSS の分散物および化合物 Xa の配合

10

【化 40】



20

【0110】

実施例 2A (化合物 Xa の固体含有量 = 0.7%)

0.42 g の化合物 Xa を、30 g の Clevios (商標) P VPAI 4083 (ヘレウス・プレシャス・メタルズ社 (Heraeus Precious Metals GmbH & Co. KG)、1.5% 固体含有量) に溶解した。24 g の水を加え、混合物を室温にて 30 分間攪拌してから、すべての固体が完全に溶解するまで加熱した (1 h、40)。混合物を室温に冷却し (1 h)、6 g のエタノールを加え、混合物をさらに 30 分間攪拌した。3 h のエージング後に、分散物を引き続き 0.8 μm および 0.45 μm のシリンジフィルタ (PVDF) でろ過した。

30

【0111】

実施例 2B (化合物 Xa の固体含有量 = 0.47%)

0.28 g の化合物 Xa を、40 g の Clevios (商標) P VPAI 4083 (ヘレウス・プレシャス・メタルズ社、1.5% 固体含有量) に溶解した。14 g の水を加え、混合物を室温にて 30 分間攪拌してから、すべての固体が完全に溶解するまで加熱した (1 h、40)。混合物を室温に冷却し (1 h)、6 g のエタノールを加え、混合物をさらに 30 分間攪拌した。3 h のエージング後に、分散物を引き続き 0.8 μm および 0.45 μm のシリンジフィルタ (PVDF) でろ過した。

40

【0112】

実施例 2C (化合物 Xa の固体含有量 = 0.3%)

0.18 g の化合物 Xa を、40 g の Clevios (商標) P VPAI 4083 (ヘレウス・プレシャス・メタルズ社、1.5% 固体含有量) に溶解した。14 g の水を加え、混合物を室温にて 30 分間攪拌してから、すべての固体が完全に溶解するまで加熱した (1 h、40)。混合物を室温に冷却し (1 h)、6 g のエタノールを加え、混合物をさらに 30 分間攪拌した。3 h のエージング後に、分散物を引き続き 0.8 μm および 0.45 μm のシリンジフィルタ (PVDF) でろ過した。

【0113】

50

実施例 2 D (化合物 X a の固体含有量 = 1 . 0 5 %)

0 . 6 3 g の化合物 X a を、3 0 g の C l e v i o s (商 標) P V P A I 4 0 8 3 (ヘレウス・プレシャス・メタルズ社、1 . 5 % 固体含有量) に溶解した。2 4 g の水を加え、混合物を室温にて 3 0 分間攪拌してから、すべての固体が完全に溶解するまで加熱した (1 h 、 5 5) 。混合物を室温に冷却し (1 h) 、6 g のエタノールを加え、混合物をさらに 3 0 分間攪拌した。3 h のエージング後に、分散物を 0 . 8 μ m のシリンジフィルタ (P V D F) でろ過した。0 . 4 5 μ m のシリンジフィルタでのろ過に対しては、ろ過の前に 3 h の超音波処理 (S o n o r e x (商 標) R 1 0 2 8 、バンデリン (B a n d e l i n)) が必要であった。

【 0 1 1 4 】

10

実施例 3 : 化合物 X a を含有する導電層による O L E D の製造

実施例 2 A ~ 2 D で得た分散物を用いて、有機発光ダイオード (O L E D) を構築した。O L E D を生成するための手順は、以下のとおりであった。

【 0 1 1 5 】

i) 基板の調製

I T O コートガラスを 5 0 m m $\times$ 5 0 m m のサイズの小片 (基板) に切断し、フォトレジストによって、各々の端部の幅が 2 m m である 8 つのコンタクトラインを構築する。その後、基板を超音波槽内で 0 . 3 % 強度の M u c a s o l (商 標) 溶液中で洗浄し、蒸留水でリンスし、遠心機で脱水する。コートの直前に、I T O コート側を U V / オゾンリアクタ (P R - 1 0 0 、U V P 社、ケンブリッジ (C a m b r i d g e) 、G B) 中で 1 0

20

分間活性化する。

【 0 1 1 6 】

i i) 正孔注入層の適用

実施例 2 A ~ 2 D に従う分散物約 5 m l をろ過する (ミリポア (M i l l i p o r e) H V 、0 . 4 5 μ m) 。洗浄した I T O コート基板をスピンコータ (カール・シュス (C a r l S u e s s) R C 8) 上に置き、ろ過した溶液を基板の I T O コート側に分散させる。次いで、プレートを 3 0 秒間回転させることによって、過剰な溶液を振り落とす。スタイラスプロフィルメータ (D e k t a k (登録商標) 1 5 0 、ブルカー (B r u k e r)) によって定められる層の厚さ 5 0 n m (乾燥フィルム) が常に得られるように、回転速度を調整した。その後、このやり方でコートした基板を、ホットプレート上で 2 0 0

30

にて 5 分間乾燥する。

【 0 1 1 7 】

i i i) 正孔輸送およびエミッタ層の適用

実施例 2 A ~ 2 D からの分散物でコートした I T O 基板を、蒸着ユニット (ユニベックス (U n i v e x) 3 5 0 、レイボルド (L e y b o l d)) に移す。1 0 $\cdot$ ³ P a 未満の圧力で、最初に 6 0 n m の正孔輸送層である N P B (N , N ' - ビス (ナフタレン - 1 - イル) - N , N ' - ビス (フェニル) - ベンジジン) を、次いで 5 0 n m のエミッタ層である A l Q 3 (トリス - (8 - ヒドロキシキノリン) - アルミニウム) を、1 / s e c の蒸着速度にて連続的に蒸着する。

【 0 1 1 8 】

40

i v) 金属陰極の適用

次いでこの層系を、N₂ 雰囲気および統合蒸着ユニット (A u t o 3 0 6 バキューム・コーター (V a c u u m C o a t e r) 、エドワーズ (E d w a r d s)) を有する球体ボックス内に移し、金属電極を蒸着する。このために、基板を層系を下向きにしてシャドーマスク上に置く。シャドーマスクは、I T O ストリップと交差してこれらに垂直に向けられた幅 2 m m の矩形スロットを含んだ。p 1 0 $\cdot$ ³ P a の圧力で、2 つの蒸着ポートから厚さ 0 . 5 n m の L i F 層、次いで厚さ 2 0 0 n m の A l 層を連続的に蒸着する。蒸着速度は L i F に対して 1 / s 、A l に対して 1 0 / s であった。個々の O L E D の面積は 4 . 0 m m ² である。

【 0 1 1 9 】

50

v) 層スタックの概要

実施例 3 A : I T O // 実施例 2 A からの配合物 (5 0 n m) // N P B // A L Q /
/ L i F // A l

実施例 3 B : I T O // 実施例 2 B からの配合物 (5 0 n m) // N P B // A L Q /
/ L i F // A l

実施例 3 C : I T O // 実施例 2 C からの配合物 (5 0 n m) // N P B // A L Q /
/ L i F // A l

実施例 3 D : I T O // 実施例 2 D からの配合物 (5 0 n m) // N P B // A L Q /
/ L i F // A l

【 0 1 2 0 】

10

v i) O L E D の特徴付け

電気リードを介して、有機 L E D の 2 つの電極をソース / 測定ユニット (ケースレー (K e i t h l e y) 2 4 0 0) に接続 (接触) する。正極を I T O 電極に接続し、負極を金属電極に接続する。その電圧に対する O L E D 電流およびエレクトロルミネセンス強度 (フォトダイオード (E G & G C 3 0 8 0 9 E) + 電位計 (ケースレー 6 4 1 5) による検出) の依存性をプロットする。次いで、この配置に一定の電流 $I = 3.84 \text{ mA}$ を流し、電圧と光強度とを時間の関数としてモニタすることによって、O L E D デバイスの寿命を定める。

【 0 1 2 1 】

O L E D に対する特徴データを表 1 にまとめている。

20

【 0 1 2 2 】

比較実施例 4 : 化合物 X a を含有しない O L E D の製造

手順は実施例 3 と同じであり、相違点として第 2 のプロセスステップにおいて、実施例 2 A ~ 2 D の本発明に従う分散物の代わりに、O L E D 構成において標準とみなされる C l e v i o s (商標) P V P A I 4 0 8 3 (ヘレウス・プレシャス・メタルズ社) を単独で中間層として用いた。実施例 3 に従って、C l e v i o s (商標) P V P A I 4 0 8 3 を蒸着した。フィルムの厚さは 5 0 n m であった。

【 0 1 2 3 】

O L E D に対する特徴データを表 1 にまとめている。

【 0 1 2 4 】

30

層スタック :

比較実施例 4 I T O // C l e v i o s (商標) P V P A I 4 0 8 3 (5 0 n m) // N P B // A L Q // L i F // A l

【 0 1 2 5 】

実施例 5 : 抵抗率の決定

C l e v i o s (商標) フィルムの抵抗率を、フィルムのシート抵抗および層厚を測定することによって定める。1 ~ 2 m l のポリマー分散物を 5 0 m m × 5 0 m m のガラス基板に堆積させることによって、フィルムを調製する。堆積の前に、厚さ 1 m m のガラス基板を超音波槽内で 0.3 % 強度の M u c a s o l (商標) 溶液中で徹底的に洗浄し、蒸留水でリンスし、遠心機で脱水する。最終ステップとして、コートすべき表面を U V / オゾン露出 (P R - 1 0 0 U V / オゾン U V P 、ケンブリッジ、G B) によって 1 5 分間活性化する。次に、ガラス基板をスピンコート (カール・シュス R C 8) のチャックに入れる。ガラスプレートを 1 0 0 0 r p m にて 3 0 秒間回転することによって、上にある分散物を除去する。薄い均一なフィルムを得る。1 3 0 °C に設定した加熱プレートにフィルムを運び、そこに 5 分間置いて乾燥させる。

40

【 0 1 2 6 】

次のステップにおいて、フィルムをシャドーマスクで覆う。このマスクは 5 0 m m × 5 0 m m のサイズの厚さ 1 0 0 μ m の鋼シートでできており、中央に機械加工した 6 つの平行なスリットを示す (長さ L : 2 5.0 m m 、幅 b : 3.0 m m 、スリット分離 : a = 5 0 0 μ m) 。コート基板の裏側から、磁石によってマスクを保持する。A g 蒸発のための

50

電熱的に加熱されたボートを有する真空蒸着装置（ユニベックス350、レイボルド）に基板を装着する。容器を 6×10^{-4} Paの圧力まで排気する。この圧力に達すると、2000 の最終電極厚さに達するまで20 / secの速度でAgを熱的に蒸発させる。

【0127】

サンプルを真空チャンバに装着し、Au-コンタクトピンをAg電極に押し付けた自家製セットアップにおいて、電位計（ケースレー616）によって、隣接Ag電極間の抵抗Rを測定する。

【0128】

剃刀の刃でフィルムを基板から掻き落とし、その掻き傷を横切る機械式プロフィルメータ（Dektak（登録商標）150、ブルカー）のスタイラスを走査することによって、フィルムの厚さdを定める。

【0129】

最後に、 $r_o = R \times L / b \times d$ に従ってシート抵抗と層の厚さとを掛けることによって、抵抗率「 r_o 」を算出する。

【0130】

実施例2A～2Dに従う分散物で作ったフィルムの抵抗率を表1に示す。

【0131】

実施例6：実施例3および4のOLEDの比較

実施例3および4のOLEDに対する電流およびエレクトロルミネセンスを電圧および寿命測定値に対してプロットしたグラフを比較した。

【0132】

【表1】

		U=5.0VにおけるIVL特徴			I=48mA/cm ² における寿命			
	比抵抗 ($\Omega \times \text{cm}$)	I (mA/cm ²)	L (cd/m ²)	効率 (cd/A)	U(t=0) (ボルト)	L(t=0) (cd/m ²)	t(80%) (h)	t(50%) (h)
実施例3A	0.13	1.48	1.58	1.05	0.90	1.01	2.2	2.6
実施例3B	0.11	1.33	1.24	0.93	0.95	0.93	2.79	2.94
実施例3C	0.1	1.3	1.34	1.03	0.90	0.92	2.2	2.18
実施例3D	0.1	1.5	1.72	1.14	0.89	1.01	1.8	2.57
比較実施例4 (AI4083)	1	1	1	1	1	1	1	1

表1: 実施例3および4からのOLED特徴であり、ここでの値は比較実施例4に対して正規化した。

【0133】

すべての実施例3A～3Dに対して、基準（比較実施例4）に比べて有意な寿命の増加を観察できる。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
H 0 5 K 3/00 (2006.01)		H 0 5 K 3/00		R
H 0 5 K 3/02 (2006.01)		H 0 5 K 3/02		A
H 0 1 L 51/46 (2006.01)		H 0 1 L 31/04	1 5 4 D	
C 0 7 C 309/43 (2006.01)		C 0 7 C 309/43		
H 0 1 L 51/50 (2006.01)		H 0 5 B 33/22		D
C 0 7 C 43/29 (2006.01)		C 0 7 C 43/29		C
C 0 8 L 101/12 (2006.01)		C 0 8 L 101/12		

- (72)発明者 ボノマレンコ セルゲイ アナトリーヴィッチ
ロシア国 1 0 7 5 8 9 モスクワ クラスノヤルスカヤ ストリート 1 7 - 1 9 9
- (72)発明者 エルシュナー アンドレアス
ドイツ国 4 5 4 6 8 ミュールハイム シュタイラー ヴェグ 1 4 ディー
- (72)発明者 コノネヴィッチ ユリー エヌ.
ロシア国 1 2 7 0 5 1 モスクワ リホフ ペル. 5 - 1 - 1 1 / 1 2
- (72)発明者 テレシュシェンコ アレクセイ エス.
ロシア国 1 4 1 3 0 4 モスクワ セルギエフ ポサド ヴォロベフスカヤ ストリート 3 エ
ー - 1 6

審査官 山本 吾一

- (56)参考文献 特開 2 0 0 7 - 1 7 6 9 2 1 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 2 2 2 0 1 0 (J P , A)
JARMAN, M. et al. , J. CHEM. RESEARCH (S) , 1 9 8 5 年 , pp.114-115
YANG, G. Y. et al. , Adv. Mater. , 2 0 0 5 年 , 17(7) , pp.875-879
LIU, C. et al. , Journal of Fluorine Chemistry , 2 0 1 3 年 , 156 , pp.51-60

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 7 C
C 0 7 D
C 0 8
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)