

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6642694号
(P6642694)

(45) 発行日 令和2年2月12日 (2020.2.12)

(24) 登録日 令和2年1月8日 (2020.1.8)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 D 11/102 (2014.01)

C O 9 D 11/102

C O 9 D 11/03 (2014.01)

C O 9 D 11/03

C O 9 D 11/033 (2014.01)

C O 9 D 11/033

H O 5 K 1/09 (2006.01)

H O 5 K 1/09 A

H O 1 L 51/05 (2006.01)

H O 1 L 29/28 1 O O A

請求項の数 22 (全 43 頁)

(21) 出願番号 特願2018-502125 (P2018-502125)
(86) (22) 出願日 平成28年7月6日 (2016.7.6)
(65) 公表番号 特表2018-528285 (P2018-528285A)
(43) 公表日 平成30年9月27日 (2018.9.27)
(86) 国際出願番号 PCT/US2016/041048
(87) 国際公開番号 W02017/014946
(87) 国際公開日 平成29年1月26日 (2017.1.26)
審査請求日 平成30年5月2日 (2018.5.2)
(31) 優先権主張番号 62/194,000
(32) 優先日 平成27年7月17日 (2015.7.17)
(33) 優先権主張国・地域又は機関
米国 (US)

(73) 特許権者 000003986
日産化学株式会社
東京都中央区日本橋二丁目5番1号
(74) 代理人 110001508
特許業務法人 津国
(72) 発明者 ワン, ジン
アメリカ合衆国、ペンシルベニア 150
44、ギブソニア、タイバーン・ウッズ・
ドライブ 208
(72) 発明者 シェイナ, エレナ
アメリカ合衆国、ペンシルベニア 152
22、ピッツバーグ、ウォーターフロント
・ドライブ 63

早期審査対象出願

前置審査

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロニクスにおける使用に適した半金属ナノ粒子を含有する非水系インク組成物

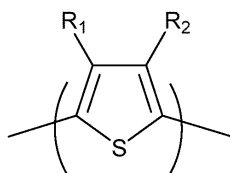
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

非水系インク組成物であって、

(a) 式(I)：

【化20】



(I)

10

[式中、

R₁ は、スルホン酸基 (- S O₃ H) 若しくは - S O₃ M 基 (式中、M は、アルカリ金属イオン、アンモニウム、モノアルキルアンモニウム、ジアルキルアンモニウム、又はトリアルキルアンモニウムである。) であり、

R₂ は、アルキル、フルオロアルキル、アルコキシ、アリアルオキシ、若しくは - O - [Z - O]_p - R_e (式中、Z は、ハロゲン化されていてもよいヒドロカルビレン基であり、p は、1 以上であり、R_e は、H、アルキル、フルオロアルキル、又はアリアルであ

20

る。)である。]

に従う繰り返し単位を含むポリチオフェン；

(b) SiO_2 を含む、1 種以上の半金属ナノ粒子；

(c) 1 種以上のアミン化合物；及び

(d) 1 種以上の有機溶媒を含む液体担体

を含み、

前記アミン化合物が、アルキルアミン及びエタノールアミンからなる群から選択され、

前記 1 種以上の半金属ナノ粒子の量が、前記半金属ナノ粒子と、ドーブされている前記ポリチオフェン及びドーブされていない前記ポリチオフェンとを合わせた重量に対して、
10 重量% ~ 98 重量% であり、

10

前記液体担体が、1 種または 2 種以上の有機溶媒のみからなる、組成物。

【請求項 2】

前記 R_1 が、スルホン酸基若しくは $-\text{SO}_3\text{M}$ 基であり、

前記 R_2 が、フルオロアルキル、若しくは $-\text{O}[\text{C}(\text{R}_a\text{R}_b) - \text{C}(\text{R}_c\text{R}_d) - \text{O}]_p - \text{R}_e$ (式中、各々の R_a 、 R_b 、 R_c 、及び R_d は、それぞれ独立に、H、ハロゲン、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールであり、 R_e は、H、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールであり、 p は、1、2、又は 3 である。)、又は $-\text{OR}_f$ (式中、 R_f は、アルキル、又はアリールである。) である、請求項 1 記載の非水系インク組成物。

20

【請求項 3】

前記 R_1 が、スルホン酸基若しくは $-\text{SO}_3\text{M}$ 基であり、前記 R_2 が、 $-\text{O}[\text{C}(\text{R}_a\text{R}_b) - \text{C}(\text{R}_c\text{R}_d) - \text{O}]_p - \text{R}_e$ 、若しくは $-\text{OR}_f$ である、請求項 2 記載の非水系インク組成物。

【請求項 4】

前記 R_1 が、スルホン酸基若しくは $-\text{SO}_3\text{M}$ 基であり、前記 R_2 が、 $-\text{O}[\text{C}(\text{R}_a\text{R}_b) - \text{C}(\text{R}_c\text{R}_d) - \text{O}]_p - \text{R}_e$ である、請求項 3 記載の非水系インク組成物。

【請求項 5】

前記 M が、アンモニウム、モノアルキルアンモニウム、ジアルキルアンモニウム、又はトリアルキルアンモニウムである、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の非水系インク組成物。

30

【請求項 6】

前記 M が、アンモニウム又はトリエチルアンモニウムである、請求項 5 記載の非水系インク組成物。

【請求項 7】

前記 R_1 が、スルホン酸基若しくは $-\text{SO}_3\text{M}$ 基であり、

前記 R_2 が、 $-\text{O}[\text{C}(\text{R}_a\text{R}_b) - \text{C}(\text{R}_c\text{R}_d) - \text{O}]_p - \text{R}_e$ であり、

前記 M が、アンモニウム、モノアルキルアンモニウム、ジアルキルアンモニウム、又はトリアルキルアンモニウムである、請求項 2 記載の非水系インク組成物。

【請求項 8】

前記 M が、アンモニウムまたはトリエチルアンモニウムである、請求項 7 記載の非水系インク組成物。

40

【請求項 9】

前記 R_a 、 R_b 、 R_c 、及び R_d が、それぞれ独立に、H、($\text{C}_1 - \text{C}_8$) アルキル、($\text{C}_1 - \text{C}_8$) フルオロアルキル、又はフェニルであり、前記 R_e が、($\text{C}_1 - \text{C}_8$) アルキル、($\text{C}_1 - \text{C}_8$) フルオロアルキル、又はフェニルである、請求項 2 記載の非水系インク組成物。

【請求項 10】

前記繰り返し単位が、下記式 (I - Ib) 及び式 (I - Ic) からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 1 記載の非水系インク組成物。

*c1cc(s1)C(=O)OCCOCCOC

(I-Ib)

c1cc(s1)C(S(=O)(=O)N(CC)CC)OCCOCCOC

(I-1c)

10

前記液体担体が、2 種以上の有機溶媒のみからなる、請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項記
載の非水系インク組成物。

前記ポリチオフェンが、前記式（Ⅰ）に従う繰り返し単位を、繰り返し単位の総重量に基づいて50重量%より多い量で含む、請求項1～11のいずれか1項記載の非水系インク組成物。

20

前記 1 種以上の半金属ナノ粒子が、1 種以上の有機キャッピング基を含む、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項記載の非水系インク組成物。

ポリ（スチレン）又はポリ（スチレン）誘導体を更に含む、請求項 1 ～ 13 のいずれか一項記載の非水系インク組成物。

前記アミン化合物が第3級アルキルアミンである、請求項 1 ~ 14 のいずれか1項記載の非水系インク組成物。

1) 基板を請求項 1 ~ 15 のいずれか一項記載の非水系インク組成物でコーティングする工程；及び

2) 基板上的コーティングをアニーリングすることにより、正孔運搬薄膜を形成する工程を含む、正孔運搬薄膜の形成方法。

25 ~ 350 でアニメーリングする、請求項16記載の方法。

請求項 16 又は 17 記載の方法により形成される、正孔運搬薄膜。

380～800nmの波長を有する光の透過率が少なくとも85%である、請求項18記載の正孔運搬薄膜。

40

5 nm ~ 5 0 0 nmの膜厚を有する、請求項 1 8 又は 1 9 記載の正孔運搬薄膜。

請求項 18 ~ 20 のいずれか 1 項記載の正孔運搬薄膜を含むデバイス。

OLED、OPV、トランジスタ、コンデンサ、センサー、変換器、薬物放出デバイス、エレクトロクロミック素子、又はバッテリー装置である、請求項21記載のデバイス。

【 0 0 0 1 】

関連出願の相互参照

この出願は、2015年7月17日に提出された米国仮出願第62/194,000号の優先権を主張する。この出願の内容全体は、この参照により本明細書に明示的に組み入れられる。

【0002】

発明の分野

本開示は、ポリチオフェンポリマー及び半金属ナノ粒子を含む非水系インク組成物、並びに例えば、有機電子デバイスにおけるこれらの使用に関する。

【背景技術】

【0003】

例えば、有機系の有機発光ダイオード(OLED)、ポリマー発光ダイオード(PLED)、燐光有機発光ダイオード(PHOLED)、及び有機光起電デバイス(OPV)のような、省エネデバイスにおける有用な進歩があるが、商業化のためのより良い材料加工及び/又はデバイス性能を提供するには更なる改良がなお必要とされる。例えば、有機エレクトロニクスにおいて使用される材料の1つの有望なタイプは、例えば、ポリチオフェン類を含む導電性ポリマーである。しかし、これらの中性及び/又は導電性状態における、ポリマーの純度、加工性、及び不安定性により問題が起こり得る。また、種々のデバイスのアーキテクチャの交互に重なった層に使用されるポリマーの溶解度を非常に良好に制御できること(例えば、特定のデバイスアーキテクチャにおける隣接層間の直交又は交互溶解度特性(orthogonal or alternating solubility properties))が重要である。例えば、正孔注入層(HIL)及び正孔輸送層(HTL)としても知られている、これらの層は、競合する要求、そして非常に薄い高品質の薄膜の必要性を考慮すると、困難な問題を提起することがある。

【0004】

典型的なOLEDデバイス積層において、PEDOT:PSSを含むHILのような、大抵のp型ドーブポリマーHILの屈折率は、1.5前後であるが、発光材料は一般に、大幅により大きな(1.7以上)屈折率を有する。結果として、EML/HIL(又はHTL/HIL)及びHIL/ITO界面では加算的内部全反射が起こるため、光抽出効率が低下する。

【0005】

溶解性、熱/化学安定性及び電子エネルギー準位(HOMO及びLUMOなど)などの正孔注入層及び正孔輸送層の特性を制御することによって、これらの化合物を異なる用途に適合させ、かつ発光層、光活性層及び電極などの異なる化合物と共に機能するように適合させることができるようにするための、良好なプラットフォームシステムに対する解決していないニーズが高まっている。良好な溶解度、溶媒抵抗性(intractability)、及び熱安定性の特性が重要である。また重要なのは、特性の中でも、高い透明度、低い吸収率、低い内部反射、OLEDシステム内における低い作動電圧、及びより長い寿命などを保持しながら、HILの抵抗及びHIL層の厚さを調整できることである。特定の応用のためのシステムを構築できること、及びこのような特性の必要バランスを提供できることも重要である。

【0006】

発明の要約

第1の態様において、本開示は、非水系インク組成物であって、

(a)式(I):

【0007】

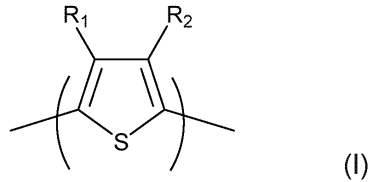
10

20

30

40

【化 1】



【式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、H、アルキル、フルオロアルキル、アルコキシ、アリールオキシ、又は $-O-[Z-O]_p-R_e$ (式中、

Z は、場合によりハロゲン化されているヒドロカルビレン基であり、

p は、1 以上であり、そして

R_e は、H、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールである) である] に従う繰り返し単位を含むポリチオフェン；

(b) 1 種以上の半金属ナノ粒子；及び

(c) 1 種以上の有機溶媒を含む液体担体を含む組成物に関する。

【0008】

第2の態様において、本開示は、正孔運搬薄膜の形成方法であって、

1) 基板を本明細書に記載の非水系インク組成物でコーティングすること；及び

2) 基板上的のコーティングをアニーリングすることにより、正孔運搬薄膜を形成することを含む方法に関する。

【0009】

第3の態様において、本開示は、本明細書に記載の方法により形成される正孔運搬薄膜に関する。

【0010】

第4の態様において、本開示は、本明細書に記載の正孔運搬薄膜を含むデバイスであって、OLED、OPV、トランジスタ、コンデンサ、センサー、変換器、薬物放出デバイス、エレクトロクロミック素子、又はバッテリー装置であるデバイスに関する。

【0011】

本発明の目的は、本明細書に記載の組成物を含むデバイスにおけるHILの電気的特性、熱安定性及び寿命を延ばせなくしていた(to unable increased lifetime)動作安定性を提供することである。

【0012】

本発明の別の目的は、本明細書に記載の組成物を含むデバイスにおいて、薄膜厚さを調整できるようにすること、及び高い透明度又は可視スペクトルでの低い吸光度(透過率>90%T)を保持できるようにすることである。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】アニーリング温度の関数としての、 SiO_2 ナノ粒子がないベースインクから製造された薄膜の抵抗率を示す。

【図2】アニーリング温度の関数としての、発明NQインク6~8から製造された薄膜の抵抗率を示す。

【図3】アニーリング温度の関数としての、発明NQインク6~8から製造された薄膜の厚さを示す。

【図4】ベースインク(DMSOベースの SiO_2 を含まないインク)に対する、NQインク1(DMSOベース、 SiO_2 を含む)から製造されたHILにおける熱安定性の向上を示す。

【図5】NQインク12から製造されたHILに対する、NQインク11から製造された

10

20

30

40

50

H I Lにおける電圧（正孔注入）の向上を示す。

【図6】N Qインク9から製造されたH I Lに対する、N Qインク10から製造されたH I Lにおけるプレート毎の結果の変動性の向上を示す。

【0014】

詳細な説明

本明細書に使用されるとき、「a」、「an」、又は「the」という用語は、特に断りない限り「1つ（1個）以上」又は「少なくとも1つ（1個）」を意味する。

【0015】

本明細書に使用されるとき、「～を含む（comprises）」という用語は、「本質的に～からなる」及び「～からなる」を包含する。「～を含む（comprising）」という用語は、「本質的に～からなる」及び「～からなる」を包含する。

10

【0016】

「～がない（free of）」という句は、この句により修飾される材料の外部添加がないこと、及び当業者には公知の分析手法（例えば、ガス又は液体クロマトグラフィー、分光光度法、光学顕微鏡法など）により観測できる検出可能な量のこの材料が存在しないことを意味する。

【0017】

本開示を通して、種々の刊行物が参照により取り込まれる。参照により本明細書に取り込まれる該刊行物における任意の言語の意味が、本開示の言語の意味と矛盾するならば、特に断りない限り、本開示の言語の意味が優先するものである。

20

【0018】

本明細書に使用されるとき、有機基に関して「（C_x-C_y）」（ここで、x及びyは、それぞれ整数である）という用語は、この基が、1個の基に炭素原子x個から炭素原子y個までを含んでよいことを意味する。

【0019】

本明細書に使用されるとき、「アルキル」という用語は、一価の直鎖又は分岐の飽和炭化水素基、更に典型的には、一価の直鎖又は分岐の飽和（C₁-C₄₀）炭化水素基、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、オクチル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシル、ベヘニル、トリアコンチル、及びテトラコンチルなどを意味する。

30

【0020】

本明細書に使用されるとき、「フルオロアルキル」という用語は、1個以上のフッ素原子で置換されている、本明細書中と同義のアルキル基、更に典型的には（C₁-C₄₀）アルキル基を意味する。フルオロアルキル基の例は、例えば、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、ペルフルオロアルキル、1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロオクチル、ペルフルオロエチル、及び-C₂H₂CF₃を含む。

【0021】

本明細書に使用されるとき、「ヒドロカルビレン」という用語は、炭化水素、典型的には（C₁-C₄₀）炭化水素から2個の水素原子を除去することにより形成される二価基を意味する。ヒドロカルビレン基は、直鎖、分岐又は環状であってよく、そして飽和又は不飽和であってよい。ヒドロカルビレン基の例は、メチレン、エチレン、1-メチルエチレン、1-フェニルエチレン、プロピレン、ブチレン、1,2-ベンゼン、1,3-ベンゼン、1,4-ベンゼン、及び2,6-ナフタレンを含むが、これらに限定されない。

40

【0022】

本明細書に使用されるとき、「アルコキシ」という用語は、-O-アルキル（ここで、アルキル基は、本明細書中と同義である）として示される一価基を意味する。アルコキシ基の例は、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、及びtert-ブトキシを含むが、これらに限定されない。

【0023】

本明細書に使用されるとき、「アリール」という用語は、1個以上の6員炭素環を含有

50

する一価の不飽和炭化水素基であって、この不飽和が、3個の共役二重結合により表されうる基を意味する。アリール基は、単環式アリール及び多環式アリールを含む。多環式アリールとは、2個以上の6員炭素環を含有する一価の不飽和炭化水素基であって、この不飽和が、3個の共役二重結合により表されうる基であって、隣接する環が、1個以上の結合若しくは二価の架橋基により相互に結合しているか、又は一緒になって縮合している基のことをいう。アリール基の例は、フェニル、アントラセニル、ナフチル、フェナントレニル、フルオレニル、及びピレニルを含むが、これらに限定されない。

【0024】

本明細書に使用されるとき、「アリールオキシ」という用語は、-O-アリール（ここで、アリール基は、本明細書中と同義である）として示される一価基を意味する。アリールオキシ基の例は、フェノキシ、アントラセノキシ、ナフトキシ、フェナントレノキシ、及びフルオレノキシを含むが、これらに限定されない。

10

【0025】

本明細書に記載の任意の置換基又は基は、1個以上の炭素原子で、1個以上の同じか又は異なる本明細書に記載の置換基によって、場合により置換されていてもよい。例えば、ヒドロカルビレン基は、アリール基又はアルキル基で更に置換されていてもよい。本明細書に記載の任意の置換基又は基はまた、1個以上の炭素原子で、例えば、F、Cl、Br、及びIのようなハロゲン；ニトロ(NO_2)、シアノ(CN)、並びにヒドロキシ(OH)からなる群より選択される1個以上の置換基によって、場合により置換されていてもよい。

20

【0026】

本明細書に使用されるとき、「正孔キャリア化合物」とは、正孔の移動を容易にすることができる（即ち、正電荷キャリア）か、かつ/又は例えば、電子デバイスにおいて電子の移動をブロックできる任意の化合物のことをいう。正孔キャリア化合物は、電子デバイスの、典型的には有機電子デバイス（例えば、有機発光デバイスなど）の層（HTL）、正孔注入層（HIL）及び電子ブロック層（EBL）中で有用な化合物を含む。

【0027】

本明細書に使用されるとき、正孔キャリア化合物、例えば、ポリチオフェンポリマーに関する「ドーパされた」という用語は、この正孔キャリア化合物が、ドーパントにより促進される、化学変換、典型的には酸化又は還元反応、更に典型的には酸化反応を受けたことを意味する。本明細書に使用されるとき、「ドーパント」という用語は、正孔キャリア化合物、例えば、ポリチオフェンポリマーを酸化又は還元する、典型的には酸化する物質のことをいう。本明細書で、正孔キャリア化合物が、ドーパントにより促進される、化学変換、典型的には酸化又は還元反応、更に典型的には酸化反応を受けるプロセスは、「ドーピング反応」又は単純に「ドーピング」と呼ばれる。ドーピングは、ポリチオフェンポリマーの特性を変えるが、この特性は、電気的特性（抵抗率及び仕事関数など）、機械的特性、及び光学的特性を含んでよいが、これらに限定されない。ドーピング反応の過程で、正孔キャリア化合物は、帯電し、そしてドーパントは、ドーピング反応の結果として、ドーパされた正孔キャリア化合物に対して逆荷電した対イオンになる。本明細書に使用されるとき、物質は、ドーパントと称されるためには、正孔キャリア化合物を化学反応させるか、酸化するか、又は還元し、典型的には酸化しなければならない。正孔キャリア化合物と反応しないが、対イオンとして作用しうる物質は、本開示ではドーパントとはみなされない。したがって、正孔キャリア化合物、例えば、ポリチオフェンポリマーに関する「ドーパされていない」という用語は、この正孔キャリア化合物が、本明細書に記載のドーピング反応を受けていないことを意味する。

30

40

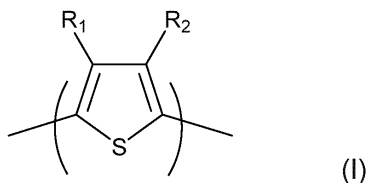
【0028】

本開示は、非水系インク組成物であって、

(a)式(I)：

【0029】

【化 2】



〔式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、H、アルキル、フルオロアルキル、アルコキシ、アリーロキシ、又は $-O-[Z-O]_p-R_e$ であり、ここで、

Z は、場合によりハロゲン化されているヒドロカルビレン基であり、

p は、1 以上であり、そして

R_e は、H、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールである〕に従う繰り返し単位を含むポリチオフェン；

(b) 1 種以上の半金属ナノ粒子；及び

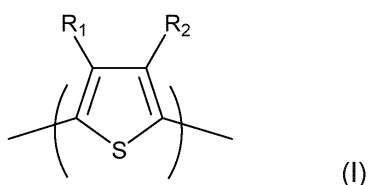
(c) 1 種以上の有機溶媒を含む液体担体を含む組成物に関する。

【0030】

本開示の使用に適したポリチオフェンは、式 (I)：

【0031】

【化 3】



〔式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、H、アルキル、フルオロアルキル、アルコキシ、アリーロキシ、又は $-O-[Z-O]_p-R_e$ であり、ここで、 Z は、場合によりハロゲン化されているヒドロカルビレン基であり、 p は、1 以上であり、そして R_e は、H、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールである〕に従う繰り返し単位を含む。

【0032】

ある実施態様において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、H、フルオロアルキル、 $-O[C(R_a R_b)-C(R_c R_d)-O]_p-R_e$ 、 $-OR_f$ であり；ここで、各々の R_a 、 R_b 、 R_c 、及び R_d は、それぞれ独立に、H、ハロゲン、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールであり； R_e は、H、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールであり； p は、1、2、又は 3 であり；そして R_f は、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールである。

【0033】

ある実施態様において、 R_1 は、H であり、そして R_2 は、H 以外である。このような実施態様において、繰り返し単位は、3-置換チオフェンから誘導される。

【0034】

ポリチオフェンは、レジオランダム型又はレジオレギュラー型化合物であってよい。その非対称構造のため、3-置換チオフェンの重合から、繰り返し単位間の 3 種の可能性ある位置化学結合を含有するポリチオフェン構造の混合物が生成する。2 個のチオフェン環が結合するとき利用可能なこの 3 種の配向は、2, 2'、2, 5'、及び 5, 5' カップリングである。2, 2' (即ち、頭-頭) カップリング及び 5, 5' (即ち、尾-尾) カップリングは、レジオランダム型カップリングと呼ばれる。対照的に、2, 5' (即ち、頭-尾) カップリングは、レジオレギュラー型カップリングと呼ばれる。位置規則性 (re

10

20

30

40

50

gioregularity)の程度は、例えば、約0～100%、又は約25～99.9%、又は約50～98%でありうる。位置規則性は、例えば、NMR分光法を用いるなどの、当業者には公知の標準法により決定することができる。

【0035】

ある実施態様において、ポリチオフエンは、レジオレギュラー型である。幾つかの実施態様において、ポリチオフエンの位置規則性は、少なくとも約85%、典型的には少なくとも約95%、更に典型的には少なくとも約98%であってよい。幾つかの実施態様において、位置規則性の程度は、少なくとも約70%、典型的には少なくとも約80%であってよい。更に他の実施態様において、レジオレギュラー型ポリチオフエンは、少なくとも約90%の位置規則性の程度を、典型的には少なくとも約98%の位置規則性の程度を有する。

10

【0036】

3-置換チオフエンモノマー(該モノマーから誘導されるポリマーを含む)は、市販されているか、又は当業者には公知の方法により製造することができる。側基を持つレジオレギュラー型ポリチオフエンを含む、合成方法、ドーピング法、及びポリマー特性評価は、例えば、McCulloughらの米国特許第6,602,974号及びMcCulloughらの米国特許第6,166,172号に提供される。

【0037】

別の実施態様において、 R_1 及び R_2 は、両方ともH以外である。このような実施態様において、繰返し単位は、3,4-二置換チオフエンから誘導される。

20

【0038】

ある実施態様において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、 $-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e$ 、又は $-OR_f$ である。ある実施態様において、 R_1 及び R_2 は、両方とも $-O[C(R_aR_b)-C(R_cR_d)-O]_p-R_e$ である。 R_1 及び R_2 は、同一であっても異なってもよい。

【0039】

ある実施態様において、各々の R_a 、 R_b 、 R_c 、及び R_d は、それぞれ独立に、H、 (C_1-C_8) アルキル、 (C_1-C_8) フルオロアルキル、又はフェニルであり；そして R_e は、 (C_1-C_8) アルキル、 (C_1-C_8) フルオロアルキル、又はフェニルである。

30

【0040】

ある実施態様において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ $-O[CH_2-CH_2-O]_p-R_e$ である。ある実施態様において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ $-O[CH(CH_3)-CH_2-O]_p-R_e$ である。

【0041】

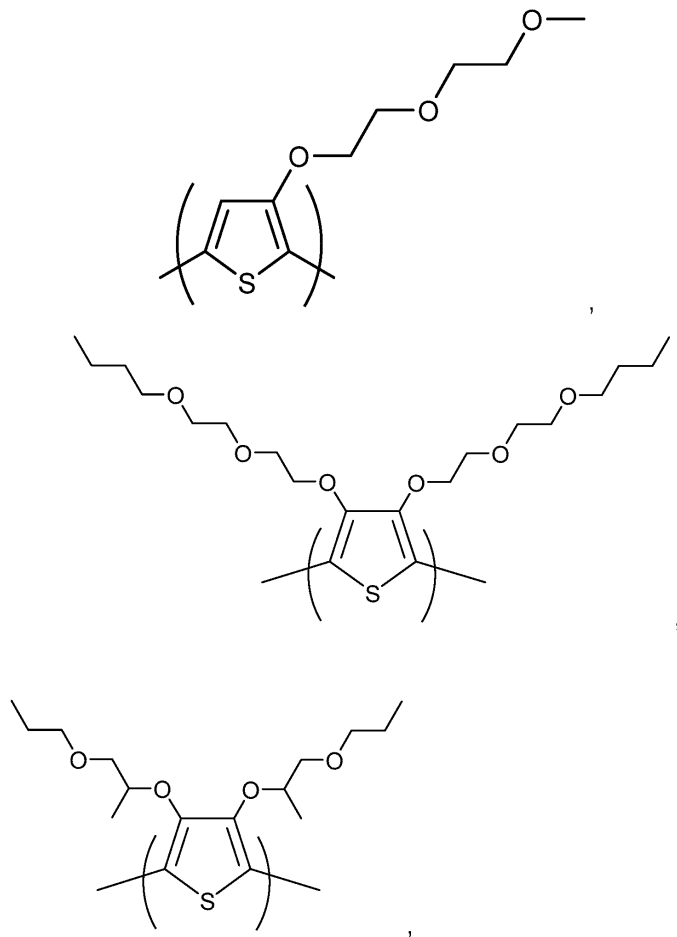
ある実施態様において、 R_e は、メチル、プロピル、又はブチルである。

【0042】

ある実施態様において、ポリチオフエンは、下記式：

【0043】

【化4】



10

20

で示される基、及びこれらの組合せからなる群より選択される繰り返し単位を含む。

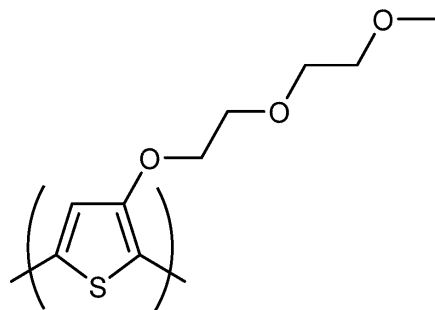
【0044】

当業者には明らかであろうが、下記式：

30

【0045】

【化5】

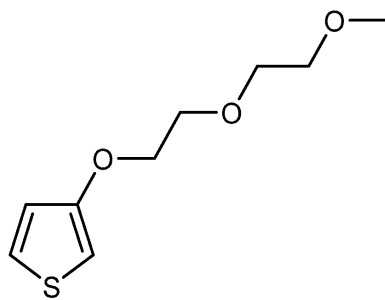


40

で示される繰り返し単位は、下記式：

【0046】

【化 6】



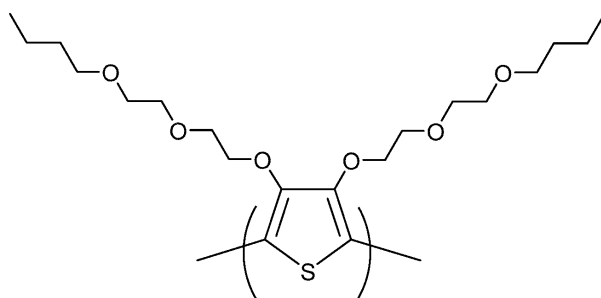
10

3 - (2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ) チオフェン [本明細書では 3 - M E E T と呼ばれる]

で示される構造により表されるモノマーから誘導され；下記式：

【 0 0 4 7 】

【化 7】

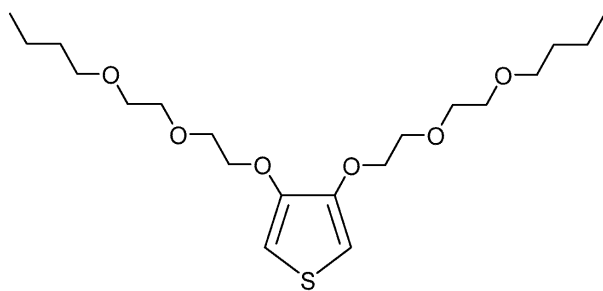


20

で示される繰り返し単位は、下記式：

【 0 0 4 8 】

【化 8】



30

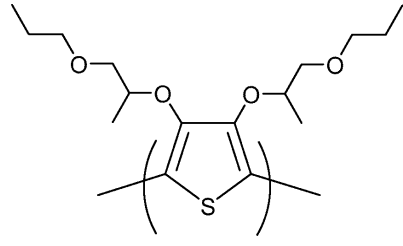
3 , 4 - ビス (2 - (2 - ブトキシエトキシ) エトキシ) チオフェン [本明細書では 3 , 4 - ジ B E E T と呼ばれる]

40

で示される構造により表されるモノマーから誘導され；そして下記式：

【 0 0 4 9 】

【化 9】

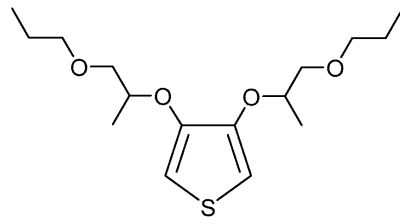


10

で示される繰り返し単位は、下記式：

【 0 0 5 0 】

【化 1 0】



20

3, 4 - ビス ((1 - プロポキシプロパン - 2 - イル) オキシ) チオフェン [本明細書では 3, 4 - ジ P P T と呼ばれる]

で示される構造により表されるモノマーから誘導される。

【 0 0 5 1 】

3, 4 - 二置換チオフェンモノマー (該モノマーから誘導されるポリマーを含む) は、市販されているか、又は当業者には公知の方法により製造することができる。例えば、3, 4 - 二置換チオフェンモノマーは、3, 4 - ジブromochioフェンを、式： $\text{HO} - [\text{Z} - \text{O}]_p - \text{R}_e$ 又は HOR_f [式中、Z、 R_e 、 R_f 及び p は、本明細書中と同義である] で与えられる化合物の金属塩、典型的にはナトリウム塩と反応させることにより生成させることができる。

30

【 0 0 5 2 】

3, 4 - 二置換チオフェンモノマーの重合は、最初に 3, 4 - 二置換チオフェンモノマーの 2 及び 5 位を臭素化して、対応する 3, 4 - 二置換チオフェンモノマーの 2, 5 - ジブrom誘導体を形成することにより実施される。次にニッケル触媒の存在下での 3, 4 - 二置換チオフェンの 2, 5 - ジブrom誘導体の G R I M (グリニャールメタセシス) 重合により、ポリマーを得ることができる。このような方法は、例えば、米国特許第 8,865,025 号に記載されており、これは、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。チオフェンモノマーを重合する別の既知の方法は、酸化剤として、2, 3 - ジクロロ - 5, 6 - ジシアノ - 1, 4 - ベンゾキノン (D D Q) のような金属非含有有機酸化剤を用いるか、又は、例えば塩化鉄 (III)、塩化モリブデン (V)、及び塩化ルテニウム (III) のような遷移金属ハロゲン化合物を用いる、酸化重合によるものである。

40

【 0 0 5 3 】

金属塩、典型的にはナトリウム塩に変換され、そして 3, 4 - 二置換チオフェンモノマーを生成させるのに使用されうる、式： $\text{HO} - [\text{Z} - \text{O}]_p - \text{R}_e$ 又は HOR_f を有する化合物の例は、トリフルオロエタノール、エチレングリコールモノヘキシルエーテル (ヘキシルセロソルブ)、プロピレングリコールモノブチルエーテル (Dowanol PnB)、ジエチレングリコールモノエチルエーテル (エチルカルピトール)、ジブromプロピレングリコール n - ブチルエーテル (Dowanol DPnB)、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル (フェニルカルピトール)、エチレングリコールモノブチルエーテル (ブチルセロソルブ)、

50

ジエチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルカルビトール）、ジブロピレングリコールモノメチルエーテル（Dowanol DPM）、ジイソブチルカルピノール、2 - エチルヘキシルアルコール、メチルイソブチルカルピノール、エチレングリコールモノフェニルエーテル（Dowanol Eph）、プロピレングリコールモノプロピルエーテル（Dowanol PnP）、プロピレングリコールモノフェニルエーテル（Dowanol PPh）、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル（プロピルカルビトール）、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル（ヘキシルカルビトール）、2 - エチルヘキシルカルビトール、ジブロピレングリコールモノプロピルエーテル（Dowanol DPnP）、トリブロピレングリコールモノメチルエーテル（Dowanol TPM）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（メチルカルビトール）、及びトリブロピレングリコールモノブチルエーテル（Dowanol TPnB）を含むが、これらに限定されない。

10

【0054】

本開示の式（I）に従う繰り返し単位を有するポリチオフェンは、重合によるその形成に続いて、更に修飾することができる。例えば、3 - 置換チオフェンモノマーから誘導される1種以上の繰り返し単位を有するポリチオフェンは、水素が、スルホン化によるスルホン酸基（ $-SO_3H$ ）のような置換基によって置換されうる、1個以上の部位を有していてもよい。

【0055】

本明細書に使用されるとき、ポリチオフェンポリマーに関連する「スルホン化」という用語は、そのポリチオフェンが、1個以上のスルホン酸基（ $-SO_3H$ ）を含むことを意味する。典型的には、 $-SO_3H$ 基の硫黄原子は、ポリチオフェンポリマーの基本骨格に直接結合しており、側基には結合していない。本開示の目的には、側基は、理論的には又は実際にポリマーから脱離されても、ポリマー鎖の長さを縮めない一価基である。スルホン化ポリチオフェンポリマー及び/又はコポリマーは、当業者には公知の任意の方法を用いて製造することができる。例えば、ポリチオフェンは、ポリチオフェンを、例えば、発煙硫酸、硫酸アセチル、ピリジン SO_3 などのような、スルホン化試薬と反応させることによりスルホン化することができる。別の例では、モノマーをスルホン化試薬を用いてスルホン化し、次に既知の方法及び/又は本明細書に記載の方法により重合することができる。当業者には明らかであろうが、スルホン酸基は、塩基性化合物、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニウム及びアルキルアミン（例えば、モノ - 、ジ - 及びトリアルキルアミン、例えば、トリエチルアミンなど）の存在下で、対応する塩又は付加体の形成をもたらす。よって、ポリチオフェンポリマーに関連する「スルホン化」という用語は、このポリチオフェンが、1個以上の $-SO_3M$ 基（ここで、Mは、アルカリ金属イオン（例えば、 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ など）、アンモニウム（ NH_4^+ ）、モノ - 、ジ - 、及びトリアルキルアンモニウム（トリエチルアンモニウムなど）であってよい）を含んでもよいという意味を含む。

20

30

【0056】

共役ポリマーのスルホン化及びスルホン化共役ポリマー（スルホン化ポリチオフェンを含む）は、Seshadriらの米国特許第8,017,241号に記載されており、これは、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

40

【0057】

ある実施態様において、ポリチオフェンは、スルホン化されている。

【0058】

ある実施態様において、ポリチオフェンは、スルホン化ポリ（3 - MEET）である。

【0059】

本開示に使用されるポリチオフェンポリマーは、ホモポリマー又はコポリマー（統計的、ランダム、勾配、及びブロックコポリマーを含む）であってよい。モノマーA及びモノマーBを含むポリマーとしては、ブロックコポリマーは、例えば、A - Bジブロックコポリマー、A - B - Aトリブロックコポリマー、及び $-(AB)_n$ - マルチブロックコポリマーを含む。ポリチオフェンは、他のタイプのモノマー（例えば、チエノチオフェン、セ

50

レノフェン、ピロール、フラン、テルロフェン、アニリン、アリールアミン、及びアリーレン（例えば、フェニレン、フェニレンビニレン、及びフルオレンなど）など）から誘導される繰り返し単位を含んでもよい。

【0060】

ある実施態様において、ポリチオフェンは、式（I）に従う繰り返し単位を、繰り返し単位の総重量に基づいて50重量%より多い、典型的には80重量%より多い、更に典型的には90重量%より多い、更になお典型的には95重量%より多い量で含む。

【0061】

当業者には明らかであろうが、重合に使用される出発モノマー化合物の純度に応じて、形成されるポリマーは、不純物から誘導される繰り返し単位を含有してもよい。本明細書に使用されるとき、「ホモポリマー」という用語は、1つのタイプのモノマーから誘導される繰り返し単位を含むポリマーを意味するものであるが、不純物から誘導される繰り返し単位を含有してもよい。ある実施態様において、ポリチオフェンは、基本的に全ての繰り返し単位が、式（I）に従う繰り返し単位である、ホモポリマーである。

【0062】

ポリチオフェンポリマーは、典型的には約1,000~1,000,000g/molの間の数平均分子量を有する。更に典型的には、この共役ポリマーは、約5,000~100,000g/molの、更になお典型的には約10,000~約50,000g/molの間の数平均分子量を有する。数平均分子量は、例えば、ゲル透過クロマトグラフィーのような、当業者には公知の方法により決定することができる。

【0063】

本開示の非水系インク組成物は、場合により他の正孔キャリア化合物を更に含んでもよい。

【0064】

オプションの正孔キャリア化合物は、例えば、低分子量化合物又は高分子量化合物を含む。オプションの正孔キャリア化合物は、非ポリマーであってもポリマーであってもよい。非ポリマー正孔キャリア化合物は、架橋性低分子及び架橋していない低分子を含むが、これらに限定されない。非ポリマー正孔キャリア化合物の例は、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ビス(フェニル)ベンジジン(CAS # 65181-78-4); N,N'-ビス(4-メチルフェニル)-N,N'-ビス(フェニル)ベンジジン; N,N'-ビス(2-ナフタレニル)-N,N'-ビス(フェニルベンジジン)(CAS # 139255-17-1); 1,3,5-トリス(3-メチルジフェニルアミノ)ベンゼン(m-MTDABとも呼ばれる); N,N'-ビス(1-ナフタレニル)-N,N'-ビス(フェニル)ベンジジン(CAS # 123847-85-8、NPB); 4,4',4''-トリス(N,N-フェニル-3-メチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATAとも呼ばれる、CAS # 124729-98-2); 4,4'-N,N'-ジフェニルカルバゾール(CBPとも呼ばれる、CAS # 58328-31-7); 1,3,5-トリス(ジフェニルアミノ)ベンゼン; 1,3,5-トリス(2-(9-エチルカルバジル-3)エチレン)ベンゼン; 1,3,5-トリス[(3-メチルフェニル)フェニルアミノ]ベンゼン; 1,3-ビス(N-カルバゾリル)ベンゼン; 1,4-ビス(ジフェニルアミノ)ベンゼン; 4,4'-ビス(N-カルバゾリル)-1,1'-ビフェニル; 4,4'-ビス(N-カルバゾリル)-1,1'-ビフェニル; 4-(ジベンジルアミノ)ベンズアルデヒド-N,N-ジフェニルヒドラゾン; 4-(ジエチルアミノ)ベンズアルデヒド-ジフェニルヒドラゾン; 4-(ジメチルアミノ)ベンズアルデヒド-ジフェニルヒドラゾン; 9-エチル-3-カルバゾールカルボキシアルデヒド-ジフェニルヒドラゾン; 銅(II)フタロシアニン; N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニルベンジジン; N,N'-ジ[(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニル]-1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン; N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ-p-トリルベンゼン-1,4-ジアミン; テトラ-N-フェニルベンジジン; チタニル-フタロシアニン; トリ-p-トリルアミン; トリス(4-カルバゾール-9-イ

10

20

30

40

50

ルフェニル)アミン;及びトリス[4-(ジエチルアミノ)フェニル]アミンを含むが、これらに限定されない。

【0065】

オプシンのポリマー正孔キャリア化合物は、ポリ[(9,9-ジヘキシルフルオレニル-2,7-ジイル)-alt-co-(N,N'-ビス{p-ブチルフェニル}-1,4-ジアミノフェニレン)];ポリ[(9,9-ジオクチルフルオレニル-2,7-ジイル)-alt-co-(N,N'-ビス{p-ブチルフェニル}-1,1'-ビフェニレン-4,4'-ジアミン)];ポリ(9,9-ジオクチルフルオレン-co-N-(4-ブチルフェニル)ジフェニルアミン)(TFBとも呼ばれる)及びポリ[N,N'-ビス(4-ブチルフェニル)-N,N'-ビス(フェニル)-ベンジジン](一般にポリ-TPDと呼ばれる)を含むが、これらに限定されない。

10

【0066】

他のオプシンの正孔キャリア化合物は、例えば、2010年11月18日に公開の米国特許公開2010/0292399号;2010年5月6日に公開の2010/010900号;及び2010年5月6日に公開の2010/0108954号に記載されている。本明細書に記載のオプシンの正孔キャリア化合物は、当該分野において公知であり、そして市販されている。

【0067】

式(I)に従う繰り返し単位を含むポリチオフエンは、ドーピングされていてもドーピングされていなくともよい。

【0068】

20

ある実施態様において、式(I)に従う繰り返し単位を含むポリチオフエンは、ドーパントでドーピングされている。ドーパントは当該分野において公知である。例えば、米国特許第7,070,867号;米国公開2005/0123793号;及び米国公開2004/0113127号を参照のこと。ドーパントは、イオン性化合物であってよい。ドーパントは、カチオン及びアニオンを含むことができる。式(I)に従う繰り返し単位を含むポリチオフエンをドーピングするために、1種以上のドーパントを使用してもよい。

【0069】

イオン性化合物のカチオンは、例えば、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、又はAuであってよい。

30

【0070】

イオン性化合物のカチオンは、例えば、金、モリブデン、レニウム、鉄、及び銀カチオンであってよい。

【0071】

幾つかの実施態様において、ドーパントは、アルキル、アリール、及びヘテロアリールスルホナート又はカルボキシラートを含む、スルホナート又はカルボキシラートを含んでもよい。本明細書に使用されるとき、「スルホナート」とは、 $-SO_3M$ 基(ここで、Mは、 H^+ 又はアルカリ金属イオン(例えば、 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ など);又はアンモニウム(NH_4^+)であってよい)のことをいう。本明細書に使用されるとき、「カルボキシラート」とは、 $-CO_2M$ 基(ここで、Mは、 H^+ 又はアルカリ金属イオン(例えば、 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ など);又はアンモニウム(NH_4^+)であってよい)のことをいう。スルホナート及びカルボキシラートドーパントの例は、ベンゾアート化合物、ヘプタフルオロブチレート、メタンスルホナート、トリフルオロメタンスルホナート、p-トルエンスルホナート、ペンタフルオロプロピオナート、及びポリマースルホナート類、ペルフルオロスルホナート含有アイオノマー類などを含むが、これらに限定されない。

40

【0072】

幾つかの実施態様において、ドーパントは、スルホナートもカルボキシラートも含まない。

【0073】

50

幾つかの実施態様において、ドーパントは、スルホニルイミド（例えば、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドなど）；アンチモナート（例えば、ヘキサフルオロアンチモナートなど）；アルセナート（例えば、ヘキサフルオロアルセナートなど）；リン化合物（例えば、ヘキサフルオロホスファートなど）；及びボラート（例えば、テトラフルオロボラート、テトラアリアルボラート、及びトリフルオロボラートなど）を含んでよい。テトラアリアルボラート類の例は、テトラキスペンタフルオロフェニルボラート（T P F B）のようなハロゲン化テトラアリアルボラート類を含むが、これらに限定されない。トリフルオロボラート類の例は、（2 - ニトロフェニル）トリフルオロボラート、ベンゾフラザン - 5 - トリフルオロボラート、ピリミジン - 5 - トリフルオロボラート、ピリジン - 3 - トリフルオロボラート、及び2, 5 - ジメチルチオフェン - 3 - トリフルオロボラートを含むが、これらに限定されない。

10

【0074】

本明細書に開示されるとおり、ポリチオフェンは、ドーパントでドーブされていてもよい。ドーパントは、例えば、共役ポリマーとの、例えば、1つ以上の電子移動反応を受けることによって、ドーブされたポリチオフェンが生成する材料であってよい。ドーパントは、適切な電荷均衡する対アニオンを提供するように選択することができる。反応は、当該分野において公知のとおり、ポリチオフェンとドーパントの混合により起こり得る。例えば、ドーパントは、ポリマーからカチオン - アニオンドーパント（金属塩など）への自発電子移動を受けて、共役ポリマーを、アニオンが会合しているその酸化型の形態で、遊離金属と共に残すことができる。例えば、LebedevらのChem. Mater., 1998, 10, 156-163を参照のこと。本明細書に開示されるとおり、ポリチオフェン及びドーパントとは、反応することによりドーブされたポリマーを形成する成分のことをいう場合がある。ドーピング反応は、電荷キャリアが生成される電荷移動反応であってよく、この反応は、可逆的であっても不可逆的であってもよい。幾つかの実施態様において、銀イオンは、銀金属及びドーブされたポリマーへの又はこれらからの電子移動を受けることができる。

20

【0075】

最終配合物において、組成物は、元の成分の組合せとは明確に異なるものであってよい（即ち、ポリチオフェン及び/又はドーパントは、混合前と同じ形態で最終組成物中に存在してもしなくともよい）。

【0076】

幾つかの実施態様では、ドーピングプロセスから反応副産物を除去してもよい。例えば、銀のような金属は、濾過によって除去することができる。

30

【0077】

例えば、ハロゲン及び金属を除去するために、材料を精製することができる。ハロゲンは、例えば、塩化物、臭化物及びヨウ化物を含む。金属は、例えば、ドーパントのカチオン（ドーパントのカチオンの還元型を含む）、又は触媒若しくは開始剤残留物から残された金属を含む。金属は、例えば、銀、ニッケル、及びマグネシウムを含む。量は、例えば、100 ppm未満、又は10 ppm未満、又は1 ppm未満であってよい。

【0078】

銀含量を含む金属含量は、特に50 ppmを超える濃度では、ICP - MSにより測定することができる。

40

【0079】

ある実施態様において、ポリチオフェンがドーパントでドーブされるとき、ポリチオフェンとドーパントを混合することにより、ドーブされたポリマー組成物が形成される。混合は、当業者には公知の任意の方法を用いて達成されうる。例えば、ポリチオフェンを含む溶液を、ドーパントを含む別の溶液と混合することができる。ポリチオフェン及びドーパントを溶解するのに使用される溶媒は、1種以上の本明細書に記載の溶媒であってよい。反応は、当該分野において公知のとおり、ポリチオフェンとドーパントの混合により起こり得る。生じるドーブされたポリチオフェン組成物は、組成物に基づいて、約40重量% ~ 75重量%のポリマー及び約25重量% ~ 55重量%のドーパントを含む。別の実施

50

態様において、ドーブされたポリチオフェン組成物は、組成物に基づいて、約 50 重量% ~ 65 重量% のポリチオフェン及び約 35 重量% ~ 50 重量% のドーパントを含む。典型的には、ポリチオフェンの重量は、ドーパントの重量よりも大きい。典型的には、ドーパントは、約 0.25 ~ 0.5 m/ru の量のテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸銀のような銀塩であってよい（ここで、m は、銀塩のモル量であり、そして ru は、ポリマー繰り返し単位のモル量である）。

【0080】

ドーブされたポリチオフェンは、当業者には公知の方法により（例えば、溶媒の回転蒸発などにより）単離されて、乾燥又は実質乾燥材料（粉末など）が得られる。残留溶媒の量は、乾燥又は実質乾燥材料に基づいて、例えば、10 重量% 以下、又は 5 重量% 以下、又は 1 重量% 以下であってよい。乾燥又は実質乾燥粉末は、1 種以上の新しい溶媒に再分散又は再溶解することができる。

10

【0081】

本開示の非水系インク組成物は、1 種以上の半金属ナノ粒子を含む。

【0082】

本明細書に使用されるとき、「半金属」という用語は、金属と非金属との化学的及び/又は物理的性質の中間の又は混合物の性質を有する元素のことをいう。本明細書において、「半金属」という用語は、ホウ素（B）、ケイ素（Si）、ゲルマニウム（Ge）、ヒ素（As）、アンチモン（Sb）、及びテルル（Te）のことをいう。

【0083】

本明細書に使用されるとき、「ナノ粒子」という用語は、ナノスケール粒子であって、その数平均径が、典型的には 500 nm 以下である粒子のことをいう。数平均径は、当業者には公知の手法及び機器を用いて測定することができる。例えば、透過電子顕微鏡法（TEM）を利用することができる。

20

【0084】

TEM は、数ある性質の中でも、半金属ナノ粒子のサイズ及びサイズ分布を特性評価するために利用される。一般に、TEM は、薄い試料に電子線を通して、結晶の格子構造を観測するのに十分な高さの倍率で、電子線に覆われる部分の画像を形成することにより機能する。測定試料は、特別に作られたメッシュグリッド上で、適切な濃度のナノ粒子を有する分散液を蒸着させることにより調製される。ナノ粒子の結晶品質は、電子線回折パターンにより測定することができ、そしてナノ粒子のサイズ及び形状は、得られる顕微鏡写真画像で観測することができる。

30

【0085】

典型的には、ナノ粒子の数、及び画像の視野における、又は同じ試料の異なる位置の複数の画像の視野における全ナノ粒子の投影二次元面積は、ImageJ（US National Institutes of Health から入手可能）のような画像処理ソフトウェアを用いて測定される。測定される各ナノ粒子の投影二次元面積 A は、その円相当径、即ち、面積相当径 x_A （これは、ナノ粒子と同じ面積を持つ円の直径として定義される）を算出するために使用される。円相当径は、単純に下記等式：

【0086】

【数 1】

$$x_A = \sqrt{\frac{4A}{\pi}}$$

により与えられる。

【0087】

観測画像における全てのナノ粒子の円相当径の算術平均を次に算出することにより、本明細書で使用される数平均粒径に到達する。種々の TEM 顕微鏡（例えば、Jeol JEM-210

40

50

OF Field Emission TEM及びJeol JEM 2100 LaB6 TEM (JEOL USAから入手できる)) が利用できる。当然のことながら、全てのTEM顕微鏡は類似の原理で機能しており、標準手順により操作されると、結果は互換性がある。

【0088】

本明細書に記載の半金属ナノ粒子の数平均粒径は、500nm以下；250nm以下；100nm以下；又は50nm以下；又は25nm以下である。典型的には、半金属ナノ粒子は、約1nm～約100nm、更に典型的には約2nm～約30nmの数平均粒径を有する。

【0089】

本開示の半金属ナノ粒子の形状又は幾何形状は、数平均アスペクト比により特性決定できる。本明細書に使用されるとき、「アスペクト比」という用語は、最大フェレ径に対する最小フェレ径の比、即ち、下記式：

【0090】

【数2】

$$\frac{x_{Fmin}}{x_{Fmax}}$$

を意味する。本明細書に使用されるとき、最大フェレ径 x_{Fmax} は、TEM顕微鏡写真の粒子の二次元投影上の任意の2本の平行な接線間の最遠距離として定義される。同様に、最小フェレ径 x_{Fmin} は、TEM顕微鏡写真の粒子の二次元投影上の任意の2本の平行な接線間の最短距離として定義される。顕微鏡写真の視野における各粒子のアスペクト比を算出して、画像中の全ての粒子のアスペクト比の算術平均を算出することにより、数平均アスペクト比に到達する。一般に、本明細書に記載の半金属ナノ粒子の数平均アスペクト比は、約0.9～約1.1、典型的には約1である。

【0091】

本開示の使用に適した半金属ナノ粒子は、ホウ素(B)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、ヒ素(As)、アンチモン(Sb)、テルル(Te)、スズ(Sn)及び/又はこれらの酸化物を含んでよい。適切な半金属ナノ粒子の非限定的な特定の例は、 B_2O_3 、 B_2O 、 SiO_2 、 SiO 、 GeO_2 、 GeO 、 As_2O_4 、 As_2O_3 、 As_2O_5 、 Sb_2O_3 、 TeO_2 、及びこれらの混合物を含むナノ粒子を含むが、これらに限定されない。

【0092】

ある実施態様において、本開示の非水系インク組成物は、 B_2O_3 、 B_2O 、 SiO_2 、 SiO 、 GeO_2 、 GeO 、 As_2O_4 、 As_2O_3 、 As_2O_5 、 SnO_2 、 SnO 、 Sb_2O_3 、 TeO_2 、又はこれらの混合物を含む1種以上の半金属ナノ粒子を含む。

【0093】

ある実施態様において、本開示の非水系インク組成物は、 SiO_2 を含む1種以上の半金属ナノ粒子を含む。

【0094】

半金属ナノ粒子は、1種以上の有機キャッピング基を含んでもよい。このような有機キャッピング基は、反応性であっても非反応性であってもよい。反応性有機キャッピング基は、例えば、UV線又はラジカル開始剤の存在下で、架橋できる有機キャッピング基である。

【0095】

ある実施態様において、半金属ナノ粒子は、1種以上の有機キャッピング基を含む。

【0096】

適切な半金属ナノ粒子の例は、Nissan ChemicalによりORGANOSILICASOL(商標)として販売されている、種々の溶媒(例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、N,N-ジメチルアセトアミド、エチレングリコール、イソプロパノール、メタノール、エチレングリコールモノプロピルエーテル、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセタートなど)中の分散液として利用できる SiO_2 ナノ粒子を含む。

【 0 0 9 7 】

本明細書に記載の非水系インク組成物中に使用される半金属ナノ粒子の量は、半金属ナノ粒子とドーブされているかドーブされていないポリチオフェンとを合わせた重量に対する重量百分率として、調節及び測定することができる。ある実施態様において、半金属ナノ粒子の量は、半金属ナノ粒子とドーブされているかドーブされていないポリチオフェンとを合わせた重量に対して、1重量%～98重量%、典型的には約2重量%～約95重量%、更に典型的には約5重量%～約90重量%、更になお典型的には約10重量%～約90重量%である。ある実施態様において、半金属ナノ粒子の量は、半金属ナノ粒子とドーブされているかドーブされていないポリチオフェンとを合わせた重量に対して、約20重量%～約98%、典型的には約25重量%～約95重量%である。

10

【 0 0 9 8 】

本開示の非水系インク組成物は、正孔注入層（HIL）又は正孔輸送層（HTL）中で有用であることが知られている1種以上のマトリックス化合物の場合により更に含んでもよい。

【 0 0 9 9 】

オプションのマトリックス化合物は、低分子量又は高分子量化合物であってよく、そして本明細書に記載のポリチオフェンとは異なる。マトリックス化合物は、例えば、ポリチオフェンとは異なる、合成ポリマーであってよい。例えば、2006年8月10日に公開の米国特許公開2006/0175582号を参照のこと。合成ポリマーは、例えば、炭素基本骨格を含むことができる。幾つかの実施態様において、合成ポリマーは、酸素原子又は窒素原子を含む少なくとも1個のポリマー側基を有する。合成ポリマーは、ルイス塩基であってもよい。典型的には、合成ポリマーは、炭素基本骨格を含み、そして25を超えるガラス転移点を有する。合成ポリマーはまた、25以下のガラス転移点及び/又は25を超える融点を有する、半結晶性又は結晶性ポリマーであってもよい。合成ポリマーは、1種以上の酸性基、例えば、スルホン酸基を含んでもよい。

20

【 0 1 0 0 】

ある実施態様において、合成ポリマーは、少なくとも1個のフッ素原子及び少なくとも1個のスルホン酸（ $-SO_3H$ ）残基により置換されている、少なくとも1個のアルキル又はアルコキシ基であって、場合により少なくとも1個のエーテル結合（ $-O-$ ）基により中断されているアルキル又はアルコキシ基を含む、1個以上の繰り返し単位を含むポリマー酸である。

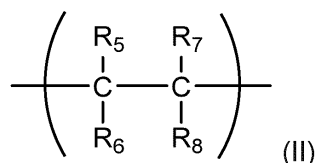
30

【 0 1 0 1 】

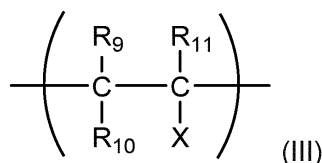
ある実施態様において、ポリマー酸は、式（II）に従う繰り返し単位及び式（III）に従う繰り返し単位：

【 0 1 0 2 】

【 化 1 1 】



40



[式中、各々の R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、及び R_{11} は、独立に、H、ハ

50

ロゲン、フルオロアルキル、又はペルフルオロアルキルであり；そしてXは、 $-[OC(R_h R_i) - C(R_j R_k)]_q - O - [CR_1 R_m]_z - SO_3H$ であって、各々の R_h 、 R_i 、 R_j 、 R_k 、 R_1 及び R_m は、独立に、H、ハロゲン、フルオロアルキル、又はペルフルオロアルキルであり；qは、0～10であり；そしてzは、1～5である]を含む。

【0103】

ある実施態様において、各々の R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 は、独立に、Cl又はFである。ある実施態様において、各々の R_5 、 R_7 、及び R_8 は、Fであり、そして R_6 は、Clである。ある実施態様において、各々の R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 は、Fである。

10

【0104】

ある実施態様において、各々の R_9 、 R_{10} 、及び R_{11} は、Fである。

【0105】

ある実施態様において、各々の R_h 、 R_i 、 R_j 、 R_k 、 R_1 及び R_m は、独立に、F、 $(C_1 - C_8)$ フルオロアルキル、又は $(C_1 - C_8)$ ペルフルオロアルキルである。

【0106】

ある実施態様において、各々の R_1 及び R_m は、Fであり；qは、0であり；そしてzは、2である。

【0107】

ある実施態様において、各々の R_5 、 R_7 、及び R_8 は、Fであり、そして R_6 は、Clであり；そして各々の R_1 及び R_m は、Fであり；qは、0であり；そしてzは、2である。

20

【0108】

ある実施態様において、各々の R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 は、Fであり；そして各々の R_1 及び R_m は、Fであり；qは、0であり；そしてzは、2である。

【0109】

式(II)に従う繰り返し単位の数(「n」)対式(III)に従う繰り返し単位の数(「m」)の比は、特に限定されない。n:m比は、典型的には9:1～1:9、更に典型的には8:2～2:8である。ある実施態様において、n:m比は、9:1である。ある実施態様において、n:m比は、8:2である。

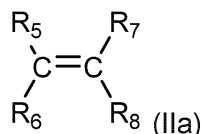
30

【0110】

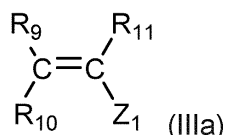
本開示の使用に適したポリマー酸は、当業者には公知の方法を用いて合成されるか、又は商業的供給元から得られる。例えば、式(II)に従う繰り返し単位及び式(III)に従う繰り返し単位を含むポリマーは、式(IIa)により表されるモノマーを式(IIIa)により表されるモノマー：

【0111】

【化12】



40



[式中、 Z_1 は、 $-[OC(R_h R_i) - C(R_j R_k)]_q - O - [CR_1 R_m]_z - SO_2F$ であって、 R_h 、 R_i 、 R_j 、 R_k 、 R_1 及び R_m 、q、及びzは、本明細書中と同義である]と、公知の重合方法により共重合し、続いてスルホニルフルオリド基の加

50

水分解によりスルホン酸基に変換することによって製造されうる。

【0112】

例えば、テトラフルオロエチレン (TFE) 又はクロロトリフルオロエチレン (CTFE) は、スルホン酸の前駆体基を含む 1 種以上のフッ素化モノマー (例えば、 $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-SO_2F$; $F_2C=CF-[O-CF_2-CR_{12}F-O]_q-CF_2-CF_2-SO_2F$ (ここで、 R_{12} は、F 又は CF_3 であり、そして q は、1 ~ 10 である) ; $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-CF_2-SO_2F$; 及び $F_2C=CF-OCF_2-CF_2-CF_2-CF_2-SO_2F$ など) と共重合されうる。

【0113】

ポリマー酸の当量は、ポリマー酸に存在する酸基 1 モル当たりのポリマー酸の質量 (グラム) として定義される。ポリマー酸の当量は、約 400 ~ 約 15,000 g ポリマー/mol 酸、典型的には約 500 ~ 約 10,000 g ポリマー/mol 酸、更に典型的には約 500 ~ 8,000 g ポリマー/mol 酸、更になお典型的には約 500 ~ 2,000 g ポリマー/mol 酸、更にいっそう典型的には約 600 ~ 約 1,700 g ポリマー/mol 酸である。

【0114】

このようなポリマー酸は、例えば、E.I. DuPontにより商品名 NAFION (登録商標) の下で販売されているもの、Solvay Specialty Polymersにより商品名 AQUIVION (登録商標) の下で販売されているもの、又はAsahi Glass Co.により商品名 FLEMION (登録商標) の下で販売されているものである。

【0115】

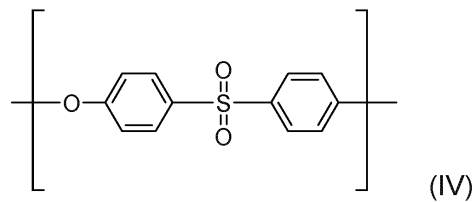
ある実施態様において、合成ポリマーは、少なくとも 1 個のスルホン酸 ($-SO_3H$) 残基を含む 1 個以上の繰り返し単位を含むポリエーテルスルホンである。

【0116】

ある実施態様において、ポリエーテルスルホンは、式 (IV) :

【0117】

【化13】



に従う繰り返し単位、並びに式 (V) に従う繰り返し単位及び式 (VI) に従う繰り返し単位 :

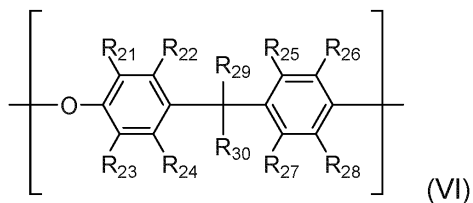
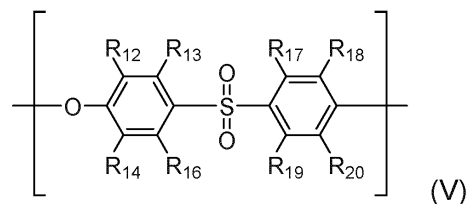
【0118】

10

20

30

【化 1 4】



10

〔式中、 $\text{R}_{12} \sim \text{R}_{20}$ は、それぞれ独立に、 H 、ハロゲン、アルキル、又は SO_3H であるが、ただし、 $\text{R}_{12} \sim \text{R}_{20}$ の少なくとも 1 個は、 SO_3H であり；そして $\text{R}_{21} \sim \text{R}_{28}$ は、それぞれ独立に、 H 、ハロゲン、アルキル、又は SO_3H であるが、ただし、 $\text{R}_{21} \sim \text{R}_{28}$ の少なくとも 1 個は、 SO_3H であり、そして R_{29} 及び R_{30} は、それぞれ H 又はアルキルである〕からなる群より選択される繰り返し単位を含む。

20

【0119】

ある実施態様において、 R_{29} 及び R_{30} は、それぞれアルキルである。ある実施態様において、 R_{29} 及び R_{30} は、それぞれメチルである。

【0120】

ある実施態様において、 $\text{R}_{12} \sim \text{R}_{17}$ 、 R_{19} 、及び R_{20} は、それぞれ H であり、そして R_{18} は、 SO_3H である。

【0121】

ある実施態様において、 $\text{R}_{21} \sim \text{R}_{25}$ 、 R_{27} 、及び R_{28} は、それぞれ H であり、そして R_{26} は、 SO_3H である。

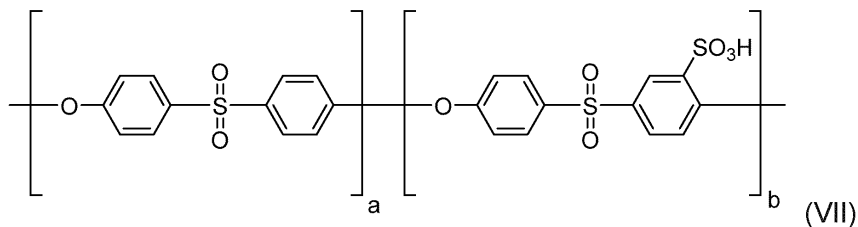
【0122】

ある実施態様において、ポリエーテルスルホンは、式 (VII)：

30

【0123】

【化 1 5】



40

〔式中、 a は、 $0.7 \sim 0.9$ であり、そして b は、 $0.1 \sim 0.3$ である〕により表される。

【0124】

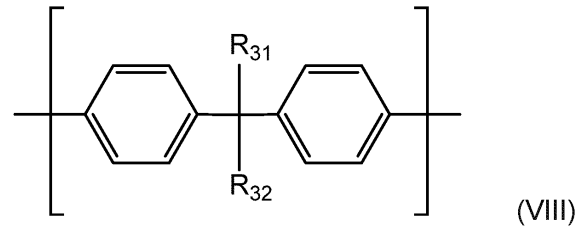
ポリエーテルスルホンは、スルホン化されていてもいなくともよい、他の繰り返し単位を更に含んでもよい。

【0125】

例えば、ポリエーテルスルホンは、式 (VIII)：

【0126】

【化 1 6】



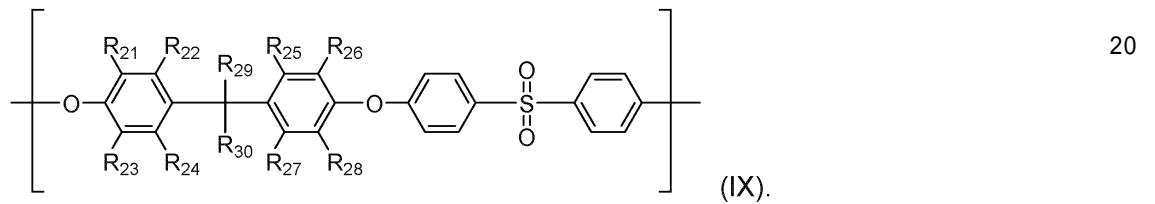
〔式中、 R_{31} 及び R_{32} は、それぞれ独立に、H 又はアルキルである〕で示される繰り返し単位を含んでもよい。

【0 1 2 7】

本明細書に記載の任意の 2 個以上の繰り返し単位は、一緒になって繰り返し単位を形成することができ、そしてポリエーテルスルホンは、このような繰り返し単位を含んでもよい。例えば、式 (IV) に従う繰り返し単位は、式 (VI) に従う繰り返し単位と合わせられて、式 (IX)：

【0 1 2 8】

【化 1 7】



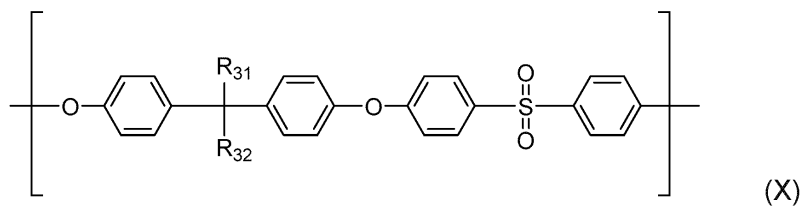
に従う繰り返し単位を与えうる。

【0 1 2 9】

同様に、例えば、式 (IV) に従う繰り返し単位は、式 (VIII) に従う繰り返し単位と合わせられて、式 (X)：

【0 1 3 0】

【化 1 8】



に従う繰り返し単位を与えうる。

【0 1 3 1】

ある実施態様において、ポリエーテルスルホンは、式 (XI)：

【0 1 3 2】

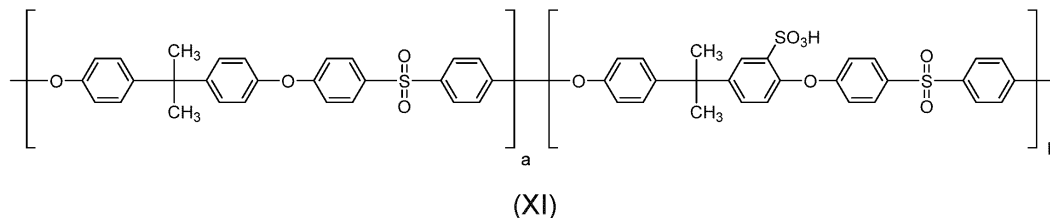
10

20

30

40

【化 19】



[式中、a は、0.7 ~ 0.9 であり、そして b は、0.1 ~ 0.3 である] により表される。

10

【0133】

少なくとも 1 個のスルホン酸 (- SO₃H) 残基を含む 1 個以上の繰り返し単位を含むポリエーテルスルホン、市販されており、例えば、スルホン化ポリエーテルスルホンは、Konishi Chemical Ind. Co., Ltd. により S - P E S として販売されている。

【0134】

オプションのマトリックス化合物は、平坦化剤であってもよい。マトリックス化合物又は平坦化剤は、例えば、有機ポリマー (例えば、ポリ (スチレン) 又はポリ (スチレン) 誘導体 ; ポリ (酢酸ビニル) 又はその誘導体 ; ポリ (エチレングリコール) 又はその誘導体 ; ポリ (エチレン - co - 酢酸ビニル) ; ポリ (ピロリドン) 又はその誘導体 (例えば、ポリ (1 - ビニルピロリドン - co - 酢酸ビニル)) ; ポリ (ビニルピリジン) 又はその誘導体 ; ポリ (メタクリル酸メチル) 又はその誘導体 ; ポリ (アクリル酸ブチル) ; ポリ (アリールエーテルケトン) ; ポリ (アリールスルホン) ; ポリ (エステル) 又はその誘導体 ; あるいはこれらの組合せなど) のような、ポリマー又はオリゴマーからなっていてよい。

20

【0135】

ある実施態様において、マトリックス化合物は、ポリ (スチレン) 又はポリ (スチレン) 誘導体である。

【0136】

ある実施態様において、マトリックス化合物は、ポリ (4 - ヒドロキシスチレン) である。

30

【0137】

オプションのマトリックス化合物又は平坦化剤は、例えば、少なくとも 1 種の半導体マトリックス成分からなっていてよい。この半導体マトリックス成分は、本明細書に記載のポリチオフェンとは異なる。半導体マトリックス成分は、典型的には主鎖及び / 又は側鎖に正孔運搬単位を含む繰り返し単位からなる、半導体低分子又は半導体ポリマーであってよい。半導体マトリックス成分は、中性型であっても、又はドーピングされていてもよく、典型的には有機溶媒 (例えば、トルエン、クロロホルム、アセトニトリル、シクロヘキサノン、アニソール、クロロベンゼン、o - ジクロロベンゼン、安息香酸エチル及びこれらの混合物など) に可溶性及び / 又は分散性である。

40

【0138】

オプションのマトリックス化合物の量は、ドーピングされているかドーピングされていないポリチオフェンの量に対する重量百分率として調節及び測定することができる。ある実施態様において、オプションのマトリックス化合物の量は、ドーピングされているかドーピングされていないポリチオフェンの量に対して、0 ~ 約 99.5 重量 %、典型的には約 10 重量 % ~ 約 98 重量 %、更に典型的には約 20 重量 % ~ 約 95 重量 %、更になお典型的には約 25 重量 % ~ 約 45 重量 % である。0 重量 % である実施態様において、このインク組成物には、マトリックス化合物がない。

【0139】

本開示のインク組成物は、非水系である。本明細書に使用されるとき、「非水系」は、

50

本開示のインク組成物中に存在する水の総量が、液体担体の総量に対して0～5重量%であることを意味する。典型的には、インク組成物中の水の総量は、液体担体の総量に対して0～2重量%、更に典型的には0～1重量%、更になお典型的には0～0.5重量%である。ある実施態様において、本開示の非水系インク組成物には水が全くない。

【0140】

本開示の非水系インク組成物は、場合により1種以上のアミン化合物を含んでもよい。本開示の非水系インク組成物における使用に適したアミン化合物は、エタノールアミン類及びアルキルアミン類を含むが、これらに限定されない。

【0141】

適切なエタノールアミン類の例は、ジメチルエタノールアミン $[(CH_3)_2NCH_2CH_2OH]$ 、トリエタノールアミン $[N(CH_2CH_2OH)_3]$ 、及びN-tert-ブチルジエタノールアミン $[t-C_4H_9N(CH_2CH_2OH)_2]$ を含む。

【0142】

アルキルアミン類は、第1級、第2級、及び第3級アルキルアミン類を含む。第1級アルキルアミン類の例は、例えば、エチルアミン $[C_2H_5NH_2]$ 、n-ブチルアミン $[C_4H_9NH_2]$ 、t-ブチルアミン $[C_4H_9NH_2]$ 、n-ヘキシルアミン $[C_6H_{13}NH_2]$ 、n-デシルアミン $[C_{10}H_{21}NH_2]$ 、及びエチレンジアミン $[H_2NCH_2CH_2NH_2]$ を含む。第2級アルキルアミン類は、例えば、ジエチルアミン $[(C_2H_5)_2NH]$ 、ジ(n-プロピルアミン) $[(n-C_3H_9)_2NH]$ 、ジ(イソプロピルアミン) $[(i-C_3H_9)_2NH]$ 、及びジメチルエチレンジアミン $[CH_3NHCH_2CH_2NHCH_3]$ を含む。第3級アルキルアミン類は、例えば、トリメチルアミン $[(CH_3)_3N]$ 、トリエチルアミン $[(C_2H_5)_3N]$ 、トリ(n-ブチル)アミン $[(C_4H_9)_3N]$ 、及びテトラメチルエチレンジアミン $[(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2]$ を含む。

【0143】

ある実施態様において、アミン化合物は、第3級アルキルアミンである。ある実施態様において、アミン化合物は、トリエチルアミンである。

【0144】

アミン化合物の量は、インク組成物の総量に対する重量百分率として調節及び測定することができる。ある実施態様において、アミン化合物の量は、インク組成物の総量に対して、少なくとも0.01重量%、少なくとも0.10重量%、少なくとも1.00重量%、少なくとも1.50重量%、又は少なくとも2.00重量%である。ある実施態様において、アミン化合物の量は、インク組成物の総量に対して、約0.01～約2.00重量%、典型的には約0.05重量%～約1.50重量%、更に典型的には約0.1重量%～約1.0重量%である。

【0145】

本開示のインク組成物において使用される液体担体は、1種以上の有機溶媒を含む。ある実施態様において、インク組成物は、1種以上の有機溶媒から本質的になるか、又はそれからなる。液体担体は、有機溶媒であっても、あるいはアノード又は発光層のようなデバイス中の他の層との使用及び加工に適応させた2種以上の有機溶媒を含む溶媒混合物であってもよい。

【0146】

液体担体における使用に適した有機溶媒は、脂肪族及び芳香族ケトン類、ジメチルスルホキシド(DMSO)及び2,3,4,5-テトラヒドロチオフェン-1,1-ジオキシド(テトラメチレンスルホン;スルホラン)のような有機硫黄溶媒;テトラヒドロフラン(THF)、テトラヒドロピラン(THP)、テトラメチル尿素(TMU)、N,N'-ジメチルプロピレン尿素、アルキル化ベンゼン類(キシレン及びその異性体など)、ハロゲン化ベンゼン類、N-メチルピロリジノン(NMP)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、ジクロロメタン、アセトニトリル、ジオキサン類、酢酸エチル、安息香酸エチル、安息香酸メチル、炭酸ジメチル、炭酸エチレン、炭酸

プロピレン、3 - メトキシプロピオニトリル、3 - エトキシプロピオニトリル、又はこれらの組合せを含むが、これらに限定されない。

【0147】

脂肪族及び芳香族ケトン類は、アセトン、アセトニルアセトン、メチルエチルケトン (MEK)、メチルイソブチルケトン、メチルイソブテニルケトン、2 - ヘキサノン、2 - ペンタノン、アセトフェノン、エチルフェニルケトン、シクロヘキサノン、及びシクロペンタノンを含むが、これらに限定されない。幾つかの実施態様において、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、及びアセトンのような、ケトンに対して 位に位置する炭素上にプロトンをもつケトン類は回避される。

【0148】

ポリチオフェンを完全に若しくは部分的に可溶化するか、又はポリチオフェンポリマーを膨潤させる、他の有機溶媒もまた考慮されよう。このような他の溶媒は、湿潤性、粘度、形態制御のようなインク特性を調節するために、種々の量で液体担体に含まれていてもよい。液体担体は、ポリチオフェンポリマーの非溶媒として作用する 1 種以上の有機溶媒を更に含んでもよい。

【0149】

本開示の使用に適した他の有機溶媒は、エーテル類 (アニソール、エトキシベンゼン、ジメトキシベンゼンなど)、及びグリコールエーテル類 (エチレングリコールなど)、ジエーテル類 (1, 2 - ジメトキシエタン、1, 2 - ジエトキシエタン、及び 1, 2 - ジブトキシエタンなど); ジエチレングリコールジエーテル類 (ジエチレングリコールジメチルエーテル、及びジエチレングリコールジエチルエーテルなど); プロピレングリコールジエーテル類 (プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、及びプロピレングリコールジブチルエーテルなど); ジプロピレングリコールジエーテル類 (ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、及びジプロピレングリコールジブチルエーテルなど); さらに本明細書に前記のエチレングリコール及びプロピレングリコールエーテル類の高級類似体 (即ち、トリ - 及びテトラ - 類似体) を含む。

【0150】

エチレングリコールモノエーテルアセタート類及びプロピレングリコールモノエーテルアセタート類 (ここで、エーテルは、例えば、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、sec - ブチル、tert - ブチル、及びシクロヘキシルから選択することができる) のような、更に他の溶媒も考慮に入れることができる。また、ジ - 、トリ - 及びテトラ - のような、上記リストの高級グリコールエーテル類似体。例は、プロピレングリコールメチルエーテルアセタート、酢酸 2 - エトキシエチル、酢酸 2 - ブトキシエチルを含むが、これらに限定されない。

【0151】

例えば、メタノール、エタノール、トリフルオロエタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、n - ブタノール、t - ブタノール、及びアルキレングリコールモノエーテル類のような、アルコール類も液体担体における使用について考慮に入れることができる。適切なアルキレングリコールモノエーテル類の例は、エチレングリコールモノヘキシルエーテル (ヘキシルセロソルブ)、プロピレングリコールモノブチルエーテル (Dowanol PnB)、ジエチレングリコールモノエチルエーテル (エチルカルビトール)、ジプロピレングリコール n - ブチルエーテル (Dowanol DPnB)、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル (フェニルカルビトール)、エチレングリコールモノブチルエーテル (ブチルセロソルブ)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル (ブチルカルビトール)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル (Dowanol DPM)、ジイソブチルカルピノール、2 - エチルヘキシルアルコール、メチルイソブチルカルピノール、エチレングリコールモノフェニルエーテル (Dowanol Eph)、プロピレングリコールモノプロピルエーテル (Dowanol PnP)、プロピレングリコールモノフェニルエーテル (Dowanol PPh)、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル (プロピルカルビトール)、ジエチレングリコールモノヘ

10

20

30

40

50

キシルエーテル（ヘキシルカルビトール）、2 - エチルヘキシルカルビトール、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル（Dowanol DPnP）、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（Dowanol TPM）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（メチルカルビトール）、及びトリプロピレングリコールモノブチルエーテル（Dowanol TPnB）を含むが、これらに限定されない。

【0152】

本明細書に開示されるとおり、本明細書に開示される有機溶媒は、例えば、基板の湿潤性、溶媒除去の容易さ、粘度、表面張力、及びジェットビリティーのような、インク特性を向上させるために、液体担体中で種々の割合で使用することができる。

【0153】

幾つかの実施態様において、非プロトン性非極性溶媒の使用は、例えば、PHOLEDのような、プロトンに感受性である発光体技術でデバイスの寿命を延長させるという追加の恩恵を提供できる。

【0154】

ある実施態様において、液体担体は、ジメチルスルホキシド、エチレングリコール、テトラメチル尿素、又はこれらの混合物を含む。

【0155】

本開示のインク組成物中の液体担体の量は、インク組成物の総量に対して、約50重量%～約99重量%、典型的には約75重量%～約98重量%、更に典型的には約90重量%～約95重量%である。

【0156】

本開示のインク組成物中の全固形分（%TS）は、インク組成物の総量に対して、約0.1重量%～約50重量%、典型的には約0.3重量%～約40重量%、更に典型的には約0.5重量%～約15重量%、更になお典型的には約1重量%～約5重量%である。

【0157】

本明細書に記載の非水系インク組成物は、当業者には公知の任意の適切な方法により調製することができる。例えば、1つの方法において、最初の水性混合物は、本明細書に記載のポリチオフェンの水性分散液を、ポリマー酸の水性分散液、必要に応じて別のマトリックス化合物、及び必要に応じて追加の溶媒と混合することにより調製される。混合物中の水を含む溶媒を、典型的には蒸発により次に除去する。生じる乾燥生成物を、ジメチルスルホキシドのような1種以上の有機溶媒に溶解又は分散させ、加圧下で濾過することにより、非水性混合物が生成する。このような非水性混合物に、場合によりアミン化合物を加えてもよい。この非水性混合物を次に半金属ナノ粒子の非水性分散液と混合することにより、最終の非水系インク組成物が生成する。

【0158】

別の方法において、本明細書に記載の非水系インク組成物は、ストック溶液から調製することができる。例えば、本明細書に記載のポリチオフェンのストック溶液は、水性分散液からポリチオフェンを乾燥状態で、典型的には蒸発により単離することによって調製することができる。乾燥されたポリチオフェンは、次に1種以上の有機溶媒、及び場合によりアミン化合物と合わせられる。必要に応じて、本明細書に記載のポリマー酸のストック溶液は、水性分散液からポリマー酸を乾燥状態で、典型的には蒸発により単離することによって調製することができる。乾燥されたポリマー酸は、次に1種以上の有機溶媒と合わせられる。他のオプションのマトリックス材料のストック溶液は、同様に製造することができる。半金属ナノ粒子のストック溶液は、例えば、市販の分散液を1種以上の有機溶媒であって、市販の分散液に含まれる溶媒（単数又は複数）と同一であっても異なってもよい有機溶媒で希釈することにより、製造することができる。各ストック溶液の所望の量を次に合わせるにより、本開示の非水系インク組成物を形成する。

【0159】

更に別の方法において、本明細書に記載の非水系インク組成物は、本明細書に記載のとおり乾燥状態で個々の成分を単離するが、ストック溶液を調製する代わりに、乾燥状態の

10

20

30

40

50

成分を合わせて、次に１種以上の有機溶媒に溶解することによりＮＱインク組成物を提供することによって、調製することができる。

【０１６０】

本開示のインク組成物は、基板上の薄膜として注型及びアニーリングすることができる。

【０１６１】

よって、本開示はまた、正孔運搬薄膜の形成方法であって、

- １）基板を本明細書に開示の非水系インク組成物でコーティングすること；及び
- ２）基板上のコーティングをアニーリングすることにより、正孔運搬薄膜を形成すること

を含む方法に関する。

【０１６２】

基板上のインク組成物のコーティングは、例えば、回転注型、スピンコーティング、ディップ注型、ディップコーティング、スロットダイコーティング、インクジェット印刷、グラビアコーティング、ドクターブレード法、及び例えば、有機電子デバイスの作製のための当該分野において公知の任意の他の方法を含む、当該分野において公知の方法によって実行することができる。

【０１６３】

基板は、可撓性であっても剛性であっても、有機であっても無機であってもよい。適切な基板化合物は、例えば、ガラス（例えば、ディスプレイガラスを含む）、セラミック、金属、及びプラスチック薄膜を含む。

【０１６４】

本明細書に使用されるとき、「アニーリング」という用語は、本開示の非水系インク組成物でコーティングされた基板上に硬化層、典型的には薄膜を形成するための任意の一般のプロセスのことをいう。一般的アニーリングプロセスは、当業者には公知である。典型的には、非水系インク組成物でコーティングされた基板から溶媒を除去する。溶媒の除去は、例えば、大気圧未満の圧力にコーティングされた基板を付すことにより、かつ／又は基板に積層されたコーティングをある温度（アニーリング温度）まで加熱し、この温度をある期間（アニーリング時間）維持し、そして次に生じた層、典型的には薄膜をゆっくり室温まで冷却させることにより達成できる。

【０１６５】

アニーリングの工程は、インク組成物でコーティングされた基板を、当業者には公知の任意の方法を用いて加熱することにより、例えば、オープン中又はホットプレート上で加熱することにより実行することができる。アニーリングは、不活性環境、例えば、窒素雰囲気又は希ガス（例えば、アルゴンガスなど）雰囲気下で実行することができる。アニーリングは、空気雰囲気で行ってもよい。

【０１６６】

ある実施態様において、アニーリング温度は、約２５ ～ 約３５０ 、典型的には１５０ ～ 約３２５ 、更に典型的には約２００ ～ 約３００ 、更になお典型的には約２３０ ～ 約３００ である。

【０１６７】

アニーリング時間は、アニーリング温度が維持される時間である。アニーリング時間は、約３ ～ 約４０分間、典型的には約１５ ～ 約３０分間である。

【０１６８】

ある実施態様において、アニーリング温度は、約２５ ～ 約３５０ 、典型的には１５０ ～ 約３２５ 、更に典型的には約２００ ～ 約３００ 、更になお典型的には約２５０ ～ 約３００ であり、そしてアニーリング時間は、約３ ～ 約４０分間、典型的には約１５ ～ 約３０分間である。

【０１６９】

本開示は、本明細書に記載の方法により形成される正孔運搬薄膜に関する。

【0170】

可視光の透過は重要であり、そして薄膜の厚さが大きいところでの良好な透過（低い吸収）は特に重要である。例えば、本開示の方法により製造された薄膜は、約380～800 nmの波長を有する光の、少なくとも約85%、典型的には少なくとも90%の透過率（典型的には、基板を伴う）を示すことができる。ある実施態様において、透過率は少なくとも約90%である。

【0171】

1つの実施態様において、本開示の方法により製造された薄膜は、約5 nm～約500 nm、典型的には約5 nm～約150 nm、更に典型的には約50 nm～120 nmの厚さを有する。

【0172】

ある実施態様において、本開示の方法により製造された薄膜は、少なくとも約90%の透過率を示し、そして約5 nm～約500 nm、典型的には約5 nm～約150 nm、更に典型的には約50 nm～120 nmの厚さを有する。ある実施態様において、本開示の方法により製造された薄膜は、少なくとも約90%の透過率（%T）を示し、そして約50 nm～120 nmの厚さを有する。

【0173】

本開示の方法により製造された薄膜は、最終デバイスの電子的特性を向上させるのに使用される電極又は追加の層を場合により含有する基板上に製造することができる。得られる薄膜は、1種以上の有機溶媒に対して抵抗性である場合があり、これらの溶媒は、その後デバイスの作製中にコーティング又は堆積される層のための、インク中の液体担体として使用される溶媒になり得る。薄膜は、例えば、トルエンに対して抵抗性であり、トルエンは、その後デバイスの作製中にコーティング又は堆積される層のためのインク中の溶媒になり得る。

【0174】

本開示はまた、本明細書に記載の方法により調製される薄膜を含むデバイスに関する。本明細書に記載のデバイスは、例えば、溶解法を含む当該分野において公知の方法により製造することができる。標準法によりインクを適用し、そして溶媒を除去することができる。本明細書に記載の方法により調製される薄膜は、デバイス中のHIL及び/又はHTL層であってよい。

【0175】

方法は、当該分野において公知であり、そして例えば、OLED及びOPVデバイスを含む、有機電子デバイスを作製するために利用することができる。当該分野において公知の方法は、輝度、効率、及び寿命を測定するために利用することができる。有機発光ダイオード（OLED）は、例えば、米国特許第4,356,429号及び4,539,507号（Kodak）に記載されている。発光する導電性ポリマーは、例えば、米国特許第5,247,190号及び5,401,827号（Cambridge Display Technologies）に記載されている。デバイスアーキテクチャ、物理的原理、溶解法、多層化、混合、並びに化合物の合成及び配合は、Kraftら、“Electroluminescent Conjugated Polymers-Seeing Polymers in a New Light,” Angew. Chem. Int. Ed., 1998, 37, 402-428に記載されており、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

【0176】

Sumationから入手できる化合物、Merck Yellow、Merck Blue、American Dye Sources（ADS）から、Kodak（例えば、A1Q3など）から、及び実Aldrichから入手できる化合物（BEHP-PPVなど）のような、種々の導電性ポリマー、さらには有機分子を含む、当該分野において公知であり、かつ市販されている発光体を使用することができる。このような有機エレクトロルミネセント化合物の例は、以下を含む：

（i）ポリ（p-フェニレンビニレン）及びフェニレン残基上の種々の位置で置換されているその誘導体；

（ii）ポリ（p-フェニレンビニレン）及びビニレン残基上の種々の位置で置換されているその誘導体；

- (iii) ポリ(p-フェニレンビニレン)及びフェニレン残基上の種々の位置で置換されており、そしてまたビニレン残基上の種々の位置で置換されているその誘導体；
- (iv) ポリ(アリーレンビニレン)であって、アリーレンが、ナフタレン、アントラセン、フリレン、チエニレン、オキサジアゾールなどのような残基であってよい、ポリ(アリーレンビニレン)；
- (v) ポリ(アリーレンビニレン)の誘導体であって、アリーレンが、上記(iv)中と同様であってよく、そして更にアリーレン上の種々の位置に置換基を有する、誘導体；
- (vi) ポリ(アリーレンビニレン)の誘導体であって、アリーレンが、上記(iv)中と同様であってよく、そして更にビニレン上の種々の位置に置換基を有する、誘導体；
- (vii) ポリ(アリーレンビニレン)の誘導体であって、アリーレンが、上記(iv)中と同様であってよく、そして更にアリーレン上の種々の位置に置換基を、及びビニレン上の種々の位置に置換基を有する、誘導体；
- (viii) (iv)、(v)、(vi)、及び(vii)中の化合物のような、アリーレンビニレンオリゴマーと非共役オリゴマーとのコポリマー；並びに
- (ix) ポリ(p-フェニレン)及びフェニレン残基上の種々の位置で置換されているその誘導体(ポリ(9,9-ジアルキルフルオレン)などのようなラダーポリマー誘導体を含む)；
- (x) ポリ(アリーレン)であって、アリーレンが、ナフタレン、アントラセン、フリレン、チエニレン、オキサジアゾールなどのような残基であってよい、ポリ(アリーレン)；及びアリーレン残基上の種々の位置で置換されているその誘導体；
- (xi) (x)中の化合物のようなオリゴアリーレンと非共役オリゴマーとのコポリマー；
- (xii) ポリキノリン及びその誘導体；
- (xiii) ポリキノリンと、可溶性を提供するために、フェニレン上で例えば、アルキル又はアルコキシ基により置換されているp-フェニレンとのコポリマー；
- (xiv) ポリ(p-フェニレン-2,6-ベンゾビスチアゾール)、ポリ(p-フェニレン-2,6-ベンゾビスオキサゾール)、ポリ(p-フェニレン-2,6-ベンゾイミダゾール)、及びその誘導体のような、リジッドロッドポリマー、並びにその誘導体；
- (xv) ポリフルオレン単位を持つポリフルオレンポリマー及びコポリマー。

【0177】

好ましい有機発光ポリマーは、緑色、赤色、青色、若しくは白色光を放射するSUMATIONの発光ポリマー(Light Emitting Polymers) (「LEP」)又はそのファミリー、コポリマー、誘導体、又はこれらの混合物を含み；SUMATIONのLEPは、Sumation KKから入手できる。他のポリマーは、Covion Organic Semiconductors GmbH, Frankfurt, Germany (今やMerck(登録商標)に所有されている)から入手できるポリスピロフルオレン様ポリマーを含む。

【0178】

あるいは、ポリマーよりむしろ、蛍光又は燐光を放射する有機低分子が有機エレクトロルミネセント層として使える。低分子有機エレクトロルミネセント化合物の例は、(i) トリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム(Alq)；(ii) 1,3-ビス(N,N-ジメチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(OXD-8)；(iii) オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリナト)アルミニウム；(iv) ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム；(v) ビス(ヒドロキシベンゾキノリナト)ベリリウム(BeQ₂)；(vi) ビス(ジフェニルビニル)ピフェニレン(DPVB I)；及びアリーールアミン置換ジスチリルアリーレン(DSAアミン)を含む。

【0179】

このようなポリマー及び低分子化合物は、当該分野において周知であり、そして例えば、米国特許第5,047,687号に記載されている。

【0180】

デバイスは、多くの場合、例えば、溶解法又は真空法、更には印刷法及びパターン形成法により調製できる多層構造を用いて作製することができる。詳しくは、正孔注入層(H

10

20

30

40

50

I L) のための本明細書に記載の実施態様であって、正孔注入層としての使用のために本組成物が配合される実施態様の利用を、効果的に実行することができる。

【0181】

デバイス中のH I Lの例は以下を含む：

- 1) P L E D及びS M O L E Dを含むO L E D中の正孔注入；例えば、P L E D中のH I Lには、共役が炭素又はケイ素原子を巻き込む、全ての分類の共役ポリマー発光体を使用することができる。S M O L E D中のH I Lでは、以下が例である：蛍光発光体を含有するS M O L E D；燐光発光体を含有するS M O L E D；H I L層に加えて1種以上の有機層を含むS M O L E D；及び低分子層が、溶液若しくはエアゾール噴霧から、又は任意の他の処理方法により処理されているS M O L E D。さらに、他の例は、以下を含む：デンドリマー又はオリゴマー有機半導体系のO L E D中のH I L；両極性発光F E Tであって、H I Lが、電荷注入を調節するため又は電極として使用されるF E T中のH I L；
- 2) O P V中の正孔抽出層；
- 3) トランジスタ中のチャネル材料；
- 4) 論理ゲートのような、トランジスタの組合せを含む回路中のチャネル材料；
- 5) トランジスタ中の電極材料；
- 6) コンデンサ中のゲート層；
- 7) 化学センサーであって、ドーピングレベルの調節が、感知すべき種と導電性ポリマーとの関係により達成されるセンサー；
- 8) バッテリー中の電極又は電解質材料。

【0182】

種々の光活性層をO P Vデバイスに使用することができる。光起電デバイスは、例えば、米国特許第5,454,880号；6,812,399号；及び6,933,436号に記載されるような、例えば、導電性ポリマーと混合されたフラーレン誘導体を含む光活性層により調製することができる。光活性層は、導電性ポリマーの混合物、導電性ポリマーと半導体ナノ粒子との混合物、及びフタロシアニン、フラーレン、及びポルフィリンのような低分子の二重層を含むことができる。

【0183】

一般的電極化合物及び基板、さらには封入化合物を使用することができる。

【0184】

1つの実施態様において、カソードは、A u、C a、A l、A g、又はこれらの組合せを含む。1つの実施態様において、アノードは、酸化インジウムスズを含む。1つの実施態様において、発光層は、少なくとも1種の有機化合物を含む。

【0185】

例えば、中間層のような界面修飾層、及び光学スペーサー層を使用することができる。

【0186】

電子輸送層を使用することができる。

【0187】

本開示はまた、本明細書に記載のデバイスの製造方法に関する。

【0188】

ある実施態様において、デバイスの製造方法は、以下を含む：基板を提供すること；例えば、酸化インジウムスズのような透明導電体を基板上に積層すること；本明細書に記載のインク組成物を提供すること；透明導電体上にインク組成物を積層することにより、正孔注入層又は正孔輸送層を形成すること；正孔注入層又は正孔輸送層(H T L)上に活性層を積層すること；及び活性層上にカソードを積層すること。

【0189】

本明細書に記載されるとおり、基板は、可撓性であっても剛性であっても、有機であっても無機であってもよい。適切な基板化合物は、例えば、ガラス、セラミック、金属、及びプラスチック薄膜を含む。

【0190】

別の実施態様において、デバイスの製造方法は、本明細書に記載のインク組成物を、OLED、光起電デバイス、ESD、SMOLED、PLED、センサー、超コンデンサ、カチオン変換器、薬物放出デバイス、エレクトロクロミック素子、トランジスタ、電界効果トランジスタ、電極モディファイア、有機電界トランジスタ用の電極モディファイア、アクチュエータ、又は透明電極中の、HIL又はHTL層の一部として適用することを含む。

【0191】

HIL又はHTL層を形成するためのインク組成物の積層は、当該分野において公知の方法（例えば、回転注型、スピンコーティング、ディップ注型、ディップコーティング、スロットダイコーティング、インクジェット印刷、グラビアコーティング、ドクタープレート法、及び例えば、有機電子デバイスの作製のための当該分野において公知の任意の他の方法を含む）により実行することができる。

10

【0192】

1つの実施態様において、HIL層は、熱的にアニーリングされる。1つの実施態様において、HIL層は、約25 ~ 約350、典型的には150 ~ 約325の温度で熱的にアニーリングされる。1つの実施態様において、HIL層は、約25 ~ 約350、典型的には150 ~ 約325の温度で、約3 ~ 約40分間、典型的には約15 ~ 約30分間熱的にアニーリングされる。

【0193】

本開示により、約380 ~ 800 nmの波長を有する光の、少なくとも約85%、典型的には少なくとも約90%の透過率（典型的には、基板を伴う）を示すことができる、HIL又はHTLを調製することができる。ある実施態様において、透過率は少なくとも約90%である。

20

【0194】

1つの実施態様において、HIL層は、約5 nm ~ 約500 nm、典型的には約5 nm ~ 約150 nm、更に典型的には約50 nm ~ 120 nmの厚さを有する。

【0195】

ある実施態様において、HIL層は、少なくとも約90%の透過率を示し、そして約5 nm ~ 約500 nm、典型的には約5 nm ~ 約150 nm、更に典型的には約50 nm ~ 120 nmの厚さを有する。ある実施態様において、HIL層は、少なくとも約90%の透過率（%T）を示し、そして約50 nm ~ 120 nmの厚さを有する。

30

【0196】

本開示のインク、方法及びプロセス、薄膜、並びにデバイスは、以下の非限定例により更に説明される。

【実施例】

【0197】

以下の実施例において使用される成分は、下記表1に要約される。

【0198】

【表 1】

表 1 成分の要約

| | | |
|--------------|---|----|
| S-ポリ(3-MEET) | スルホン化ポリ(3-MEET) | |
| TFE-VEFS 1 | 676 g ポリマー/mol 酸の当量を有する TFE / ペルフルオロ-2-(ビニルオキシ)エタン-1-スルホン酸 コポリマー (Solvay から AQUIVION (登録商標) D66-20BS として入手できる); n:m = 8:2 | 10 |
| CTFE-VEFS | 950 g ポリマー/mol 酸の当量を有する CTFE / ペルフルオロ-2-(ビニルオキシ)エタン-1-スルホン酸 コポリマー (Solvay から AQUIVION (登録商標) として入手できる) | |
| S-PES | 30% & 35% 酸負荷したスルホン化ポリエーテルスルホン (Konishi Chemical Ind. Co., Ltd.から入手できる); a:b=0.9-0.7:0.1-0.3 | |
| PHOST | ポリ(4-ヒドロキシスチレン) | 20 |
| TEA | トリエチルアミン | |
| PGME | プロピレングリコールメチルエーテル (Dow Chemical Co. から DOWANOL (商標) PM として入手できる) | |
| EG-ST | エチレングリコール中 20-21 wt% シリカ分散液 (ORGANOSILICASOL (商標) EG-ST, Nissan Chemical から入手できる) | 30 |
| TMU | テトラメチル尿素 | |
| EG | エチレングリコール | |

【実施例 1】

【0199】

最初の水性混合物からの NQ インクの調製。

本発明の発明非水系 (NQ) インク組成物は、最初の水性混合物から調製した。最初の水性混合物は、S-ポリ(3-MEET)の水性分散液(水中0.361%固形物)、TFE-VEFS 1の水性分散液(水中20%固形物)、PHOST、及びPGMEを混合することにより調製した。生じた混合物は、表2に要約される。

【0200】

10

20

30

40

【表 2】

表2. 最初の水性混合物、3. 7%総固形物

| 成分 | 重量(g) | 組成(%) |
|-------------------------------|-------|------------|
| S-ポリ(3-MEET) (水中 0.361 % 固形物) | 166.0 | 0.22 (固形物) |
| TFE-VEFS 1 (水中 20 % 固形物) | 2.0 | 0.15 (固形物) |
| PHOST | 9.0 | 3.33 (固形物) |
| PGME | 91.0 | 33.71 |
| 水 | 0.0 | 62.59 |

10

次に溶媒を、回転蒸発により除去することによって、生成物 12.5 g が生成した。

【0201】

生成物をジメチルスルホキシド(DMSO)充分量に分散させて、加圧下で濾過することにより、3.0%固形物で分散液が生成した。次にTEAをこの分散液に加えることにより、ベースインクを形成したが、これは表3に要約される。

20

【0202】

【表 3】

表3. ベースインク、3.0%総固形物

| 成分 | 組成(%) |
|--------------|------------|
| S-ポリ(3-MEET) | 0.18 (固形物) |
| TFE-VEFS 1 | 0.12 (固形物) |
| PHOST | 2.70 (固形物) |
| DMSO | 96.20 |
| TEA | 0.60 |

30

シリカナノ粒子の3重量%分散液は、市販のエチレングリコール中の20~21重量%シリカ分散液(Nissan ChemicalによりORGANOSILICASOL(商標)EG-STとして販売されている)1.5gをDMSO 8.5gと混合することにより調製した。生じたシリカ分散液を機械攪拌しながらベースインクに加えて、1時間攪拌することにより、透明青色のインクが生成した。このインクを0.22 μm ポリプロピレンフィルターにより濾過した。この手順により調製した発明NQインクは、下記表4に要約される。

【0203】

40

【表 4】

表4. 発明NQインク1~3

| | NQインク1 | NQインク2 | NQインク3 |
|-----------|--------|--------|--------|
| ベースインク(g) | 3.75 | 2.50 | 3.15 |
| シリカ分散液(g) | 1.25 | 2.50 | 1.85 |

【実施例 2】

【0204】

ストック溶液からのNQインクの調製

50

本開示の発明NQインク組成物をストック溶液から調製した。

【0205】

ストック溶液調製：

回転蒸発を利用することにより、S - ポリ (3 - M E E T) の水性分散液の固形成分を単離した。乾燥した固形物を使用することにより、T E Aを含むD M S O中のS - ポリ (3 - M E E T) のストック溶液を0 . 5 %固形物で調製した。この溶液は、乾燥S - ポリ (3 - M E E T) 0 . 0 5 gをD M S O 9 . 9 3 g及びT E A 0 . 0 2 gと合わせることによって製造した。この混合物を70 で2時間攪拌し、室温に冷却し、次に0 . 2 2 μm ポリプロピレンフィルターにより濾過した。

【0206】

回転蒸発を利用することにより、T F E - V E F S 1コポリマーの水性分散液の固形成分を単離した。乾燥した固形物を使用することにより、D M S O中のT F E - V E F S 1コポリマーのストック溶液を3 . 0 %固形物で調製した。この溶液は、乾燥T F E - V E F S 1コポリマー 0 . 3 gをD M S O 9 . 7 0 gと合わせるによって製造した。この混合物を室温で1時間攪拌し、次に0 . 2 2 μm ポリプロピレンフィルターにより濾過した。

【0207】

5 . 0 %固形物でのP H O S Tのストック溶液は、P H O S T 0 . 5 gをD M S O 9 . 5 0 gと合わせるによって調製した。この溶液を室温で1時間攪拌し、次に0 . 2 2 μm ポリプロピレンフィルターにより濾過した。

【0208】

市販のエチレングリコール中の20 ~ 21重量%シリカ分散液 (Nissan ChemicalによりORGANOSILICASOL (商標) EG-STとして販売されている) 2 . 0 0 gをD M S O 11 . 3 3 gと合わせるにより、シリカナノ粒子のストック溶液を3 . 0 %固形物で調製した。この溶液を室温で1時間攪拌し、次に0 . 2 2 μm ポリプロピレンフィルターにより濾過した。

【0209】

ストック溶液からのインク調製：

NQインク4と名付けられたNQインクは、T F E - V E F S 1ストック溶液 0 . 3 3 gをS - ポリ (3 - M E E T) ストック溶液 3 . 0 0 gに加えることにより調製し、そしてこの混合物を15秒間ボルテックス下に置いた。この溶液が均質になったら、P H O S Tストック溶液 3 . 2 5 g、D M S O 1 . 4 0 g、及びT E A 0 . 0 6 gを加えて、15秒間ボルテックス混合下に置いた。次にシリカナノ粒子ストック溶液 2 . 0 8 gを加えた。生じたNQインクを室温で1時間攪拌し、次に0 . 2 2 μm ポリプロピレンフィルターにより濾過した。

【0210】

同様に、NQインク5と名付けられた別のNQインクは、T F E - V E F S 1ストック溶液 0 . 3 3 gをS - ポリ (3 - M E E T) ストック溶液 3 . 0 0 gに加えることにより調製し、そしてこの混合物を15秒間ボルテックス下に置いた。この溶液が均質になったら、P H O S Tストック溶液 2 . 0 0 g、D M S O 0 . 6 3 g、及びT E A 0 . 0 6 gを加えて、15秒間ボルテックス混合下に置いた。次にシリカナノ粒子ストック溶液 4 . 1 7 gを加えた。生じたNQインクを室温で1時間攪拌し、次に0 . 2 2 μm ポリプロピレンフィルターにより濾過した。

【0211】

NQインク6 ~ 8は、P H O S T及びS i O₂ナノ粒子の量を変化させたことを除いて、この手順により調製した。

【0212】

NQインク4 ~ 8の組成は、下記表5に要約される。

【0213】

10

20

30

40

【表 5】

表5. 発明NQインク4～8

| | NQインク4 | NQインク5 | NQインク6 | NQインク7 | NQインク8 |
|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 成分 | wt % | wt % | wt % | wt % | wt % |
| S-ポリ(3-MEET) | 0.15 (固形物) | 0.15 (固形物) | 0.15 (固形物) | 0.15 (固形物) | 0.15 (固形物) |
| TFE-VEFS 1 | 0.10 (固形物) | 0.10 (固形物) | 0.10 (固形物) | 0.10 (固形物) | 0.10 (固形物) |
| PHOST | 1.62 (固形物) | 1.00 (固形物) | 2.02 (固形物) | 1.82 (固形物) | 1.57 (固形物) |
| シリカ ナノ粒子 | 0.63 | 1.25 | 0.23 | 0.43 | 0.68 |
| DMSO | 96.90 | 96.90 | 96.90 | 96.90 | 96.90 |
| TEA | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 |

10

【実施例 3】

【0214】

固体 S - ポリ (3 - M E E T) アミン付加物からの N Q インクの調製

S - ポリ (3 - M E E T) アミン付加物は、S - ポリ (3 - M E E T) の水性分散液 (水中 0 . 5 9 8 % 固形物) 5 0 0 g をトリエチルアミン 0 . 8 5 8 g と混合することにより調製した。生じた混合物を回転蒸発により乾固し、そして次に更に真空オーブンで 5 0 で一晩乾燥した。黒色の粉末 3 . 8 g として生成物を単離した。

20

【0215】

NQインクは、固体 S - ポリ (3 - M E E T) アミン付加物 0 . 0 8 7 g 及び P H O S T 0 . 6 4 g をエチレングリコール 6 . 1 3 g 及びトリエチルアミン 0 . 1 2 g と合わせることで調製した。この合わせたものを振盪機上のバイアル中で 7 0 で 1 時間混合した。生じた分散液に、C T F E - V E F S (エチレングリコール中 1 % 固形物) 4 . 5 0 g を加え、振盪機上で 7 0 で 1 時間混合した。次に、テトラメチル尿素 (3 . 5 3 g) を加えて、7 0 で 1 時間振盪することにより、透明暗青色のインクが 5 % 固形物で生成した。このインクを 0 . 2 2 μ m ポリプロピレンフィルターにより濾過した。

30

【0216】

生じたインク組成物 N Q インク 9 は、表 6 に要約される。

【0217】

【表 6】

表6. NQインク9(5%総固形物)

| 成分 | 重量(g) | 組成(%) |
|----------------------|-------|------------|
| S-ポリ(3-MEET) アミン付加物 | 0.087 | 0.45 (固形物) |
| CTFE-VEFS (EG中1%固形物) | 4.50 | 0.30 (固形物) |
| PHOST | 0.64 | 4.25 (固形物) |
| TEA | 0.12 | 0.95 |
| EG | 6.13 | 70.54 |
| TMU | 3.53 | 23.51 |

40

【実施例 4】

【0218】

シリカナノ粒子を含有する固体 S - ポリ (3 - M E E T) アミン付加物からの N Q インクの調製

非水系 (N Q) インク組成物は、実施例 3 の固体 S - ポリ (3 - M E E T) アミン付加

50

物から調製した。NQインクは、固体S-ポリ(3-MEET)アミン付加物 0.015 gをエチレングリコール 5.79 g及びトリエチルアミン 0.10 gと合わせることで調製した。この合わせたものを振盪機上のバイアル中で70℃で1時間混合した。生じた分散液に、CTFE-VEFS(エチレングリコール中1%固形物) 0.80 gを加え、振盪機上で70℃で1時間混合した。次に、ORGANOSILICASOL(商標)EG-ST 0.88 gを加えて、振盪機上で70℃で10分間混合した。テトラメチル尿素 2.43 gを加えて、70℃で1時間振盪することにより、透明暗青色のインクが2%固形物で生成した。このインクを0.22 µm ポリプロピレンフィルターにより濾過した。

【0219】

生じたインク組成物NQインク10は、表7に要約される。

10

【0220】

【表7】

表7. NQインク10(2%総固形物)

| 成分 | 重量(g) | 組成(%) |
|----------------------|-------|------------|
| S-ポリ(3-MEET)アミン付加物 | 0.015 | 0.12 (固形物) |
| CTFE-VEFS (EG中1%固形物) | 0.800 | 0.08 (固形物) |
| EG-ST | 0.88 | 1.80 (固形物) |
| TEA | 0.10 | 0.98 |
| EG | 5.79 | 72.76 |
| TMU | 2.43 | 24.26 |

20

【実施例5】

【0221】

シリカナノ粒子を含有する固体S-ポリ(3-MEET)アミン付加物及びS-PESからのNQインクの調製

NQインクは、固体S-ポリ(3-MEET)アミン付加物 0.116 gをS-PES 0.060 g、エチレングリコール 8.25 g及びトリエチルアミン 0.12 gと合わせることで調製した。この合わせたものを振盪機上のバイアル中で70℃で1時間混合した。生じた分散液に、EG-ST 2.93 gを加え、振盪機上で70℃で1時間混合した。次に、テトラメチル尿素(3.53 g)を加えて、70℃で1時間振盪することにより、透明暗青色のインクが5%固形物で生成した。このインクを0.22 µm ポリプロピレンフィルターにより濾過した。

30

【0222】

生じたインク組成物NQインク11は、表8に要約される。

【0223】

【表 8】

表8. NQインク11(5%総固形物)

| 成分 | 重量(g) | 組成(%) |
|---------------------|-------|------------|
| S-ポリ(3-MEET) アミン付加物 | 0.116 | 0.60 (固形物) |
| S-PES | 0.060 | 0.40 (固形物) |
| EG-ST | 2.93 | 4.00 (固形物) |
| TEA | 0.12 | 0.95 |
| EG | 8.25 | 70.54 |
| TMU | 3.53 | 23.51 |

10

【実施例 6】

【0224】

固体 S - ポリ (3 - M E E T) アミン付加物及び S - P E S からの N Q インクの調製

非水系 (N Q) インク組成物は、実施例 3 の固体 S - ポリ (3 - M E E T) アミン付加物から調製した。 N Q インクは、固体 S - ポリ (3 - M E E T) アミン付加物 0 . 0 4 6 g を P H O S T 0 . 4 7 4 g 、 S - P E S 0 . 0 9 0 g 、エチレングリコール 8 . 4 7 g 及びトリエチルアミン 0 . 1 0 g と合わせるにより調製した。この合わせたものを振盪機上のバイアル中で 7 0 で 1 時間混合した。生じた分散液に、テトラメチル尿素 2 . 4 3 g を加えて、 7 0 で 1 時間振盪することにより、透明暗青色のインクが 2 % 固形物で生成した。このインクを 0 . 2 2 μ m ポリプロピレンフィルターにより濾過した。

20

【0225】

生じたインク組成物 N Q インク 1 2 は、表 9 に要約される。

【0226】

【表 9】

表9. NQインク12(5%総固形物)

| 成分 | 重量(g) | 組成(%) |
|---------------------|-------|------------|
| S-ポリ(3-MEET) アミン付加物 | 0.046 | 0.30 (固形物) |
| S-PES | 0.090 | 0.75 (固形物) |
| PHOST | 0.474 | 3.95 (固形物) |
| TEA | 0.10 | 0.95 |
| EG | 8.47 | 70.54 |
| TMU | 2.83 | 23.51 |

30

【実施例 7】

【0227】

薄膜形成及び特性

薄膜は、Laurel スピンコーターを用いて 3 0 0 0 rpm で 9 0 秒間スピンコーティングし、ホットプレート上で種々の温度で 3 0 分間アニーリングすることにより形成した。コーティングの厚さは、表面形状測定装置 (Veeco Instruments, Model Dektak 8000) により測定して、 3 回の読み取りの平均値として報告した。

【0228】

薄膜は、実施例 2 の N Q インク 4 ~ 8 から種々のアニーリング温度 (2 5 0 、 2 7 5 、及び 3 0 0) で形成した。比較例として、 S i O ₂ ナノ粒子がない薄膜を、表 3 に

40

50

記載のベースインクから種々のアニーリング温度（250、275、及び300を含む）で製造した。それぞれの薄膜中の SiO_2 ナノ粒子の重量％は、表6に要約される。

【0229】

【表10】

表10.

| NQインク | 薄膜中の SiO_2 ナノ粒子 (重量%) |
|--------|-----------------------------------|
| ベースインク | 0 |
| 4 | 25 |
| 5 | 50 |
| 6 | 9 |
| 7 | 17 |
| 8 | 27 |

10

【0230】

図1は、アニーリング温度の関数としての、 SiO_2 ナノ粒子がないベースインクから製造された薄膜の抵抗率を示す。

20

【0231】

図2は、アニーリング温度の関数としての、発明NQインク6～8から製造された薄膜の抵抗率を示す。発明NQインクから製造された薄膜の抵抗率は、 SiO_2 ナノ粒子を含有しないベースインクから製造された薄膜の抵抗率よりも、特に少なくとも250のアニーリング温度で高いことが分かる。よって、本明細書に記載の発明NQインクにより、有機電子応用において、例えば、HILの形成において使用するのに適した薄膜の抵抗率が調整できるようになる。

【0232】

図3は、アニーリング温度の関数としての、発明NQインク6～8から製造された薄膜の厚さを示す。

30

【実施例8】

【0233】

単極デバイス作製及び試験

本明細書に記載の単極単一電荷キャリアデバイスは、ガラス基板に堆積した酸化インジウムスズ（ITO）表面上に作製した。ITO表面を、 0.05 cm^2 の画素面積を画定するように予めパターン加工した。基板上にHILインク組成物を堆積する前に、基板の前処理を実行した。種々の溶液又は溶媒中での超音波処理により、初めにデバイス基板をきれいにした。デバイス基板を、希石けん水中、続いて蒸留水中、次にアセトン中、そして次にイソプロパノール中でそれぞれ約20分間超音波処理した。窒素流下で基板を乾燥した。続いて、デバイス基板を、120に設定した真空オープンに移して、不完全真空（窒素パージを伴う）下で準備完了するまで保持した。デバイス基板を、300Wで作動するUV-オゾンチャンパー中で使用直前に20分間処理した。

40

【0234】

HILインク組成物をITO表面上に堆積する前に、PP0.22 μm フィルターによりインク組成物の濾過を実行した。

【0235】

HILは、スピンコーティングによりデバイス基板上に形成した。一般に、ITOパターン加工された基板上へのスピンコーティング後のHILの厚さは、スピン速度、スピン時間、基板サイズ、基板表面の品質、及びスピンコーターの設計のような幾つかのパラメ

50

ーターにより決定される。ある層厚さを得るための一般則が当業者には公知である。スピ
ンコーティング後、H I L層をホットプレート上で乾燥した。

【 0 2 3 6 】

発明H I L層を含む基板を、次に真空チャンバーに移して、そこで物理気相成長法によ
りデバイス積層の残りの層を堆積させた。

【 0 2 3 7 】

コーティング及び乾燥プロセスの全ての工程は、特に断りない限り不活性雰囲気下で行
われる。

【 0 2 3 8 】

N , N ' - ビス (1 - ナフタレニル) - N , N ' - ビス (フェニル) ベンジジン (N P
B) を正孔輸送層としてH I Lの上に堆積させ、続いて金 (A u) 又はアルミニウム (A
l) カソードを堆積させた。単極デバイスの典型的なデバイス積層 (対象の薄膜厚さを含
む) は、I T O (2 2 0 nm) / H I L (1 0 0 nm) / N P B (1 5 0 nm) / A l (1 0 0
nm) である。これは、H T LへのH I Lの正孔のみの注入効率が検討される単極デバイス
である。

10

【 0 2 3 9 】

この単極デバイスは、ガラス基板上に画素を含むが、その電極は、デバイスの、画素の
発光部分を含有する封入領域の外側に延長していた。各画素の典型的な面積は、0 . 0 5
cm² である。電極は、Keithley 2400ソースメータのような電流ソースメータ (current s
ource meter) と接触させ、I T O電極にバイアスを印加し、一方金又はアルミニウム電
極は接地した。これによって、正電荷キャリア (正孔) のみがデバイスに注入される (正
孔のみのデバイス (hole-only device) 、即ち、H O D) 。

20

【 0 2 4 0 】

図 4 は、ベースインク (D M S OベースのS i O₂ を含まないインク) に対する、N Q
インク 1 (D M S Oベース、S i O₂ を含む) から製造されたH I Lにおける熱安定性の
向上を示す。

【 0 2 4 1 】

図 5 は、N Qインク 1 2 から製造されたH I Lに対する、N Qインク 1 1 から製造され
たH I Lにおける電圧 (正孔注入) の向上を示す。

【 0 2 4 2 】

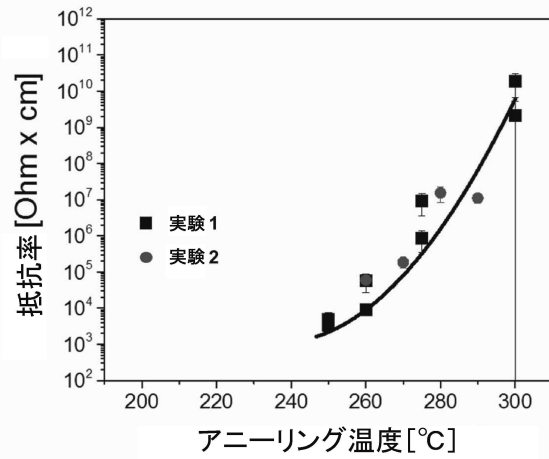
30

図 6 は、N Qインク 9 から製造されたH I Lに対する、N Qインク 1 0 から製造された
H I Lにおけるプレート毎の結果の変動性の向上を示す。

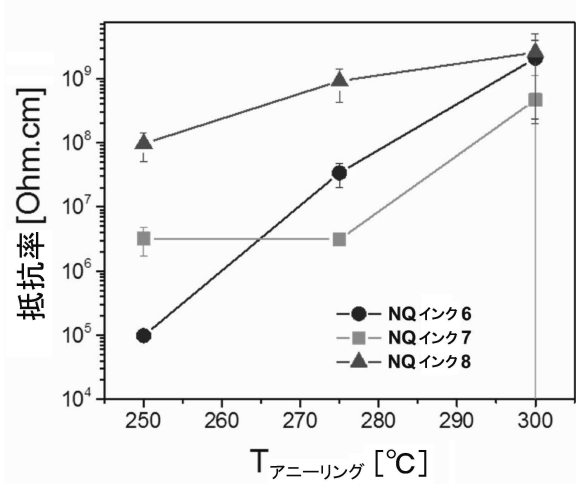
【 0 2 4 3 】

H I Lは、熱安定性、正孔注入、及びプレート毎の結果の変動性における向上を示した
。

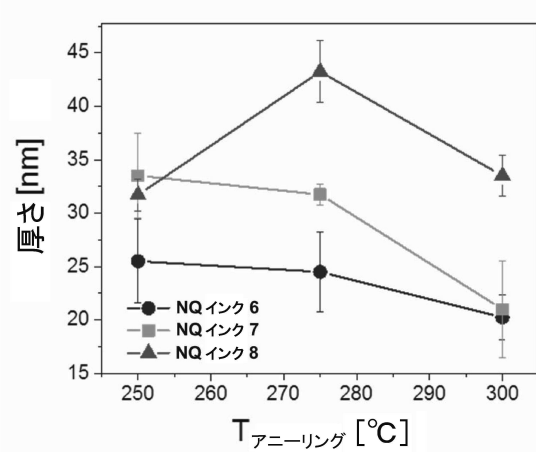
【図 1】



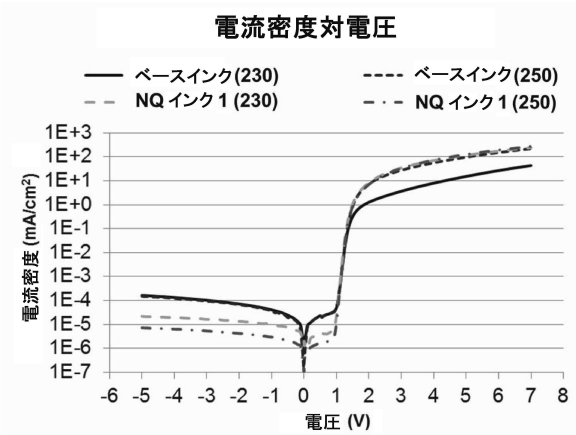
【図 2】



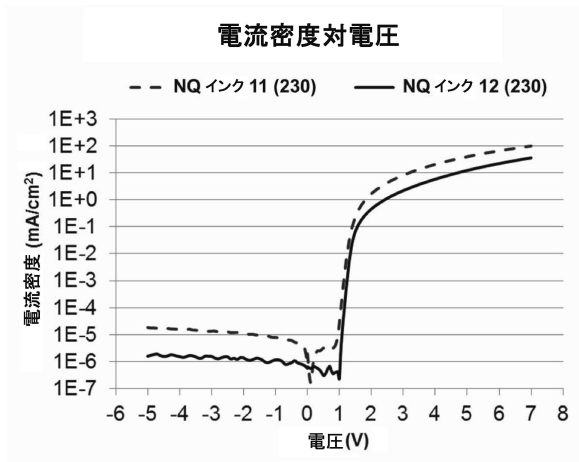
【図 3】



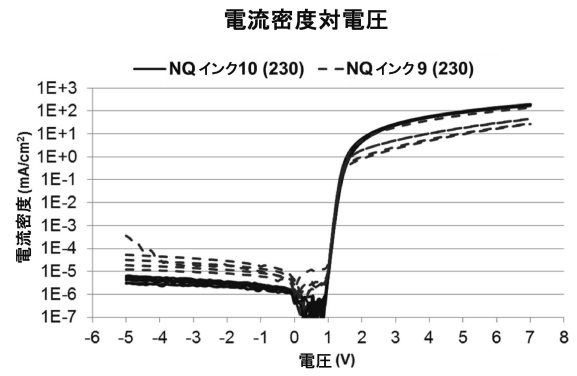
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

- (72)発明者 スウィッシャー, ロバート
アメリカ合衆国、ペンシルベニア 1 5 2 1 5、ピッツバーグ、ハント・ロード 2 2 0
- (72)発明者 デカンボ, フロリアン
アメリカ合衆国、ペンシルベニア 1 5 2 3 8、ピッツバーグ、ウィリアム・ピット・ウェイ 2
1 8 0
- (72)発明者 スキルマン, クロライン
アメリカ合衆国、ペンシルベニア 1 6 0 6 3、ズイリノボ、ヘイゼル・ストリート 1 0 0
- (72)発明者 リ, セルゲイ・ビー
アメリカ合衆国、ペンシルベニア 1 5 1 1 6、グレンショウ、ミドル・ロード 2 3 1 8

審査官 上條 のぶよ

- (56)参考文献 国際公開第2009/141903(WO, A1)
特開2010-049210(JP, A)
特表2010-505005(JP, A)
特表2012-525487(JP, A)
特表2012-520381(JP, A)
特表2015-504446(JP, A)
国際公開第2014/073683(WO, A1)
実表2009-510745(JP, U)
実開2011-31501(JP, U)
実開2016-181355(JP, U)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D1/00~201/10
H01L27/32
H05B33/00~33/28
CAplus/REGISTRY(STN)