

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-513357

(P2016-513357A)

(43) 公表日 平成28年5月12日 (2016.5.12)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)	
HO 1 L	51/40	(2006.01)	HO 1 L	29/28	3 1 0 J	4 J 0 3 9	
HO 1 L	51/05	(2006.01)	HO 1 L	29/28	1 0 0 A	5 F 0 5 3	
HO 1 L	29/786	(2006.01)	HO 1 L	29/78	6 1 8 B	5 F 1 1 0	
HO 1 L	21/368	(2006.01)	HO 1 L	21/368	L		
CO 9 D	11/30	(2014.01)	CO 9 D	11/30			
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 32 頁)							
(21) 出願番号	特願2015-550003 (P2015-550003)		(71) 出願人	597035528			
(86) (22) 出願日	平成25年12月6日 (2013.12.6)			メルク パテント ゲーエムペーハー			
(85) 翻訳文提出日	平成27年8月25日 (2015.8.25)			ドイツ国, D-6 4 2 9 3 ダルムスタット			
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/003694			ド フランクフルター ストラッセ 2 5			
(87) 国際公開番号	W02014/101981			O			
(87) 国際公開日	平成26年7月3日 (2014.7.3)		(74) 代理人	100108855			
(31) 優先権主張番号	12008649.1			弁理士 蔵田 昌俊			
(32) 優先日	平成24年12月28日 (2012.12.28)		(74) 代理人	100103034			
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)			弁理士 野河 信久			
			(74) 代理人	100075672			
				弁理士 峰 隆司			
			(74) 代理人	100153051			
				弁理士 河野 直樹			
			(74) 代理人	100140176			
				弁理士 砂川 克			
							最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー有機半導体化合物を含む組成物

(57) 【要約】

本発明は、1 種以上のポリマー有機半導体 (OSC) 化合物と、1 種以上の有機溶媒とを含む新規組成物に関する。組成物は、好ましくは、3, 4-ジメチルアニソールを溶媒として含む。さらに、本発明は、有機電子 (OE) デバイス、特に、有機光起電力 (OPV) セルおよび有機発光ダイオード (OLED) デバイスを作製するための、インクとしてのこれらの組成物の使用、新規配合物を使用して OE デバイスを作製する方法、ならびにそのような方法および配合物から作製される、OE デバイス、OLED デバイスおよび OPV セルを説明する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 10,000 g/mol の分子量を有する 1 種以上の有機半導体化合物（OSC）と、1 種以上の有機溶媒とを含む組成物であって、前記有機溶媒が、モノーまたはジ（C₁～C₅-アルキル）アニソールを含むことを特徴とする組成物。

【請求項 2】

前記有機溶媒が、ジ（C₁～C₃-アルキル）アニソールを含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記有機溶媒が、ジメチルアニソールを含むことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

10

【請求項 4】

前記有機溶媒が、3,4-ジメチルアニソールを含むことを特徴とする、請求項 1 から 3 の何れか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

前記有機溶媒が、少なくとも 60 重量%の 3,4-ジメチルアニソールを含むことを特徴とする、請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記有機溶媒が、少なくとも 1 種のさらなる化合物を含むことを特徴とする、請求項 1 から 5 の何れか一項に記載の組成物。

20

【請求項 7】

前記溶媒の前記さらなる化合物が、最大で 40 重量%の前記さらなる化合物を含むことを特徴とする、請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記組成物が、25℃で、1.0～100 mPa・s の範囲の粘度を有することを特徴とする、請求項 1 から 7 の何れか一項に記載の組成物。

【請求項 9】

前記組成物が、0.1～10 重量%の範囲の有機半導体化合物を含むことを特徴とする、請求項 1 から 8 の何れか一項に記載の組成物。

【請求項 10】

前記組成物が、少なくとも 1 種の湿潤剤を含むことを特徴とする、請求項 1 から 9 の何れか一項に記載の組成物。

30

【請求項 11】

前記組成物が、少なくとも 1 種の不活性バインダーを含むことを特徴とする、請求項 1 から 10 の何れか一項に記載の組成物。

【請求項 12】

少なくとも 10,000 g/mol の分子量を有する前記半導体化合物（OSC）が、三重項発光体単位である少なくとも 1 種の構造単位を含むことを特徴とする、請求項 1 から 11 の何れか一項に記載の組成物。

【請求項 13】

少なくとも 10,000 g/mol の分子量を有する前記半導体化合物（OSC）が、トリアリールアミン、ベンジジン、テトラアリールパラフェニレンジアミン、トリアリールホスフィン、フェノチアジン、フェノキサジン、ジヒドロフェナジン、チアントレン、ジベンゾパラジオキシン、フェノキサチイン、カルバゾール、アズレン、チオフェン、ピロールおよびフラン誘導体、さらには、ポリマーにおいて 5.8 eV 超の HOMO を有する O、S または N 含有ヘテロ環からなる群から選択される少なくとも 1 種の構造単位を含むことを特徴とする、請求項 1 から 12 の何れか一項に記載の組成物。

40

【請求項 14】

少なくとも 10,000 g/mol の分子量を有する前記半導体化合物（OSC）が、ピリジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、オキサジアゾール、キノリン、キノキサ

50

リン、アントラセン、ベンゾアントラセン、ピレン、ペリレン、ベンゾイミダゾール、トリアジン、ケトン、ホスフィンオキシドおよびフェナジン誘導体、またトリアリールボラン、さらには、 -1.9 eV 未満のLUMOを有するO、SまたはN含有ヘテロ環からなる群から選択される少なくとも1種の構造単位を含むことを特徴とする、請求項1から13の何れか一項に記載の組成物。

【請求項15】

少なくとも10,000 g/molの分子量を有する前記半導体化合物(OSC)が、4,5-ジヒドロピレン、4,5,9,10-テトラヒドロピレン、フルオレン、9,9'-ス피ロビフルオレン、フェナントレン、9,10-ジヒドロフェナントレン、5,7-ジヒドロジベンゾオキセピン、cis-およびtrans-インデノフルオレン、なら

10

【請求項16】

OEデバイスの作製をするための、請求項1から15の何れか一項に記載の組成物の、コーティングまたは印刷インクとしての使用。

【請求項17】

有機電子(OE)デバイスを作製する方法であって、

- a) 請求項1から15の何れか一項に記載の組成物を基板上に堆積させて、膜または層を形成する工程と、
 - b) 溶媒(複数可)を除去する工程と
- を含む方法。

20

【請求項18】

請求項1から15の一項に記載の前記組成物を、ディップコーティング、スピンコーティング、インクジェット印刷、ノズル印刷、レタープレス印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷、ドクターブレードコーティング、ローラー印刷、逆ローラー印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、ウェブ印刷、スプレーコーティング、ディップコーティング、カーテンコーティング、刷毛塗りコーティング、スロットダイコーティング、またはパッド印刷によって塗布することの特徴とする、請求項17に記載の方法。

【請求項19】

請求項1から15の何れか一項に記載の組成物から、または請求項17もしくは18に記載の方法によって作製されるOEデバイス。

30

【発明の詳細な説明】

【発明の分野】

【0001】

本発明は、1種以上のポリマー有機半導体化合物(OSC)と、1種以上の有機溶媒とを含む新規組成物と、有機電子(OE)デバイス、特に、有機光起電力(OPV)セルおよび有機発光ダイオード(OLED)デバイスを作製するための導電性インクとしてのそれらの使用と、新規組成物を使用してOEデバイスを作製するための方法と、そのような方法および組成物から作製される、OEデバイスならびにOPVセルおよびOLEDデバイスとに関する。

40

【背景と先行技術】

【0002】

OEデバイス、特に、OLEDデバイスを作製する場合、膜厚における3%の変動が肉眼で見えるので、均一な成膜を得ることが不可欠である。これは、通常、実現するのが非常に困難である。乏しい均一性が頻繁に見られ、これは、インクがよりエッジ部で濃く、中央部でより薄いコーヒー染みの形態；インクがまとまって大きな液滴になるレチキュレーションの形態；膜の表面に小さな穴が出現する点欠陥の形態をとり得る。二元溶媒系においては、マランゴニ効果も見ることができる。

【0003】

US2007/0221885は、三溶媒系に関するものであり、特に、活性材料を可

50

溶化するために使用される1つの溶媒、基板と同様の表面エネルギーを有する第2の溶媒、および他の2つの溶媒を混和させるために使用される第3の溶媒に関するものである。使用される潜在的な材料としての溶媒のリストの中に、3,4-ジメチルアニソールが挙げられ、それは、溶媒の1つとして例が示されていない。この発明の主な目的は、低い表面エネルギーの基板上への印刷適性を得ることである。

【0004】

WO2006/122732は、有機溶媒または溶媒混合物中で三重項状態から発光する少なくとも1つの有機半導体の組成物、特に、溶液に関する。溶媒は、3,4-ジメチルアニソールを含んでいてもよい。しかし、例が全く示されていない。

【0005】

さらに、WO2011/076325A1は、溶媒としてのジメチルアニソールの使用を記載している。しかし、その溶媒は、最大で5,000 g/molの分子量を有する小分子に使用される。OSC材料としてポリマーを含むOEデバイスに関して、全く示唆されていない。

【0006】

先行技術は、有機発光および電荷輸送材料を加工するのに有用な組成物を提供している。しかし、OE層、好ましくは、OLED層の性能、例えば、効率、寿命、および酸化または水に対する感度の向上が、永続する願望である。

【0007】

それらに加えて、配合物は、低コストで容易な印刷プロセスを可能にすべきである。印刷プロセスは、高速の高品質の印刷を可能にすべきである。

【0008】

したがって、OEデバイス、特に、薄膜トランジスタ、ダイオード、OLEDディスプレイ、およびOPVセルの作製に適した、OSCを含む改良された配合物を有することが好ましく、配合物は、性能の高い、長寿命で、水および/または酸化に対して感度の低い、高効率のOEデバイスの製造を可能にする。本発明の一目的は、そのような改良された配合物を提供することである。別の目的は、そのような配合物からOEデバイスを作製する改良された方法を提供することである。別の目的は、そのような配合物および方法から得られる改良されたOEデバイスを提供することである。さらなる目的は、以下の説明から、当業者にすぐに明らかとなる。

【0009】

驚いたことに、本発明で請求した方法と、材料と、デバイスとを提供すること、特に、本発明の配合物を使用して、OEデバイスを作製するための方法を提供することによって、これらの目的を達成でき、上述の問題を解決できることが判明した。

【0010】

本発明は、少なくとも10,000 g/molの分子量を有する1種以上の有機半導体化合物(OSC)と、前記有機溶媒が、モノーまたはジ- ($C_1 \sim C_5$ -アルキル)アニソール、好ましくは、ジ- ($C_1 \sim C_3$ -アルキル)アニソール、より好ましくは、ジメチルアニソール、最も好ましくは、3,4-ジメチルアニソールを含むことを特徴とする、1種以上の有機溶媒とを含む組成物に関する。

【0011】

さらに、本発明は、OEデバイス、好ましくはOLEDデバイスを作製するための、とりわけ、剛性およびフレキシブルなOLEDデバイスのための、上記および下記の組成物の、コーティングまたは印刷インクとしての使用に関する。

【0012】

さらに、本発明は、有機電子(OE)デバイスを作製する方法であって、
a) 好ましくはコーティングまたは印刷、より好ましくはインクジェット印刷、フレキシまたはグラビア印刷、最も好ましくはインクジェット印刷によって、上記および下記の組成物を基板上に堆積させて、膜または層を形成する工程と、
b) 溶媒を除去する工程と

10

20

30

40

50

を含む方法に関する。

【0013】

さらに、本発明は、上記および下記の配合物から、および／または上記および下記の方法により作製されるOEデバイス、好ましくはOLEDデバイスに関する。

【0014】

OEデバイスとしては、限定されないが、有機電界効果トランジスタ（OFET）、集積回路（IC）、薄膜トランジスタ（TFT）、無線ID（RFID）タグ、有機発光ダイオード（OLED）、有機発光トランジスタ（OLET）、エレクトロルミネセントディスプレイ、有機光起電力（OPV）セル、有機太陽電池（OSC）、フレキシブルOPVおよびOSC、有機レーザーダイオード（O-レーザー）、有機集積回路（O-IC）、照明デバイス、センサーデバイス、電極材料、光導電体、光検出器、電子写真記録デバイス、コンデンサー、電荷注入層、ショットキーダイオード、平坦化層、静電防止膜、導電性基板、導電性パターン、光導電体、電子写真デバイス、有機記憶デバイス、バイオセンサー、およびバイオチップがある。

【0015】

好ましい態様によれば、本発明は、有機発光ダイオード（OLED）を提供する。OLEDデバイスは、例えば、照明のために、医用照明の目的のために、信号装置として、標識（signage）装置として、およびディスプレイにおいて使用することができる。パッシブマトリックス駆動と、トータルマトリックスアドレッシング（total matrix addressing）と、またはアクティブマトリックス駆動とを使用して、ディスプレイをアドレスすることができる。透明OLEDは、光学上透明な電極を使用して製造することができる。フレキシブルOLEDは、フレキシブル基板の使用を通して評価可能である。

【0016】

本発明の配合物、方法、およびデバイスは、OEデバイスの効率、およびデバイスの生産を目覚ましく改良する。意外なことには、本発明の組成物を使用することにより、OEデバイスが得られた場合に、これらのデバイスの性能、寿命、および効率を改良することができる。さらに、驚いたことに、これらの配合物は、印刷技術、特に、インクジェット印刷、フレキソ印刷、およびグラビア印刷に適していることが判明した。さらに、本発明の組成物は、驚くほど高いレベルの膜形成性をもたらす。特に、膜の均一性および質を改良することができる。

【0017】

それに加えて、それらの配合物は、低コストで容易な印刷プロセスを可能にする。その印刷プロセスは、高速の高品質の印刷を可能にする。

【発明の詳細な説明】

【0018】

本発明の配合物は、少なくとも1種のポリマー有機半導体化合物（OSC）を含む。OSC化合物は、当業者に既知であり、文献に記載されている、標準の材料から選択することができる。

【0019】

ポリマーを有機材料として含むOLEDは、PLED（PLED＝ポリマー発光ダイオード）としてもしばしば知られている。それらの簡便な製造は、対応するエレクトロルミネセントデバイスの安価な製造の可能性を秘めている。

【0020】

PLEDは、OLEDの全機能（電荷注入、電荷輸送、再結合）を可能な限りそれ自体が兼ね備えることができる1つの層のみからなるか、各機能を個々にまたは一部組み合わせて含む、複数の層からなる。対応する特性を有するポリマーを作製するために、重合は、対応する機能を担う異なるモノマーを使用して行われる。

【0021】

有機半導体化合物は、少なくとも10,000 g/mol、好ましくは、少なくとも20,000 g/mol、より好ましくは、少なくとも50,000 g/mol、最も好ま

10

20

30

40

50

しくは、少なくとも100,000 g/molの分子量を有する。驚くほどの効果は、10,000~20,000,000 g/molの範囲、好ましくは20,000~10,000,000 g/molの範囲、より好ましくは50,000~5,000,000 g/mol、最も好ましくは100,000~2,000,000 g/molの範囲の分子量を有する、有機半導体化合物によって実現することができる。有機半導体化合物の分子量は、重量平均に関する。重量平均分子量 M_w は、標準的な方法、例えば、ポリスチレン標準に対するゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって測定することができる。

【0022】

本出願においては、「ポリマー」という用語は、ポリマー化合物と dendrimer の両方を意味するものとする。本発明によるポリマー化合物は、好ましくは、10~10,000の構造単位、より好ましくは20~5,000の構造単位、最も好ましくは50~2,000の構造単位を有する。ここで、ポリマーの分枝因子は、0（直鎖状ポリマー、分枝点なし）~1（完全に分枝した dendrimer）である。

【0023】

本発明の好ましい態様においては、本発明に有用なポリマーは、WO 02/077060 A1、WO 2005/014689 A2、および WO 2010/136110 A2 で広範に開示および列挙されている構造単位を含んでいてもよい。これらは、参照により本出願に組み込まれている。さらなる構造単位は、例えば、以下のクラスに由来し得る：

グループ1：ポリマーの正孔注入および／または正孔輸送特性に影響を与える、好ましくはそれらを高める単位、

グループ2：ポリマーの電子注入および／または電子輸送特性に影響を与える、好ましくはそれらを高める単位、

グループ3：グループ1およびグループ2からの個々の単位の組み合わせを有する単位、

グループ4：エレクトロフルオレッセンスではなく、エレクトロホスホレッセンスを得ることができる程度まで、発光特性を変更する単位、

グループ5：一重項状態から三重項状態への遷移を改良する単位、

グループ6：得られるポリマーの発光色に影響を与える単位、

グループ7：典型的には骨格として使用される単位、

グループ8：得られるポリマーの膜モルホロジー特性および／またはレオロジー特性に影響を与える単位。

【0024】

本発明による好ましいポリマーは、少なくとも1つの構造単位が、電荷輸送特性を有する、すなわち、グループ1および／または2の単位を含む、ポリマーである。

【0025】

正孔注入および／または正孔輸送特性を有する、グループ1の構造単位は、例えば、トリアリールアミン、ベンジジン、テトラアリールパラフェニレンジアミン、トリアリールホスフィン、フェノチアジン、フェノキサジン、ジヒドロフェナジン、チアントレン、ジベンゾパラジオキシン、フェノキサチン、カルバゾール、アズレン、チオフェン、ピロールおよびフラン誘導体であり、さらには、高いHOMO（HOMO＝最高被占分子軌道）を有するO、SまたはN含有ヘテロ環である。これらのアリールアミンおよびヘテロ環により、好ましくは、ポリマーにおいて、（真空準位に対して）-5.8 eV超、特に好ましくは-5.5 eV超のHOMOが生じる。

【0026】

電子注入および／または電子輸送特性を有する、グループ2の構造単位は、例えば、ピリジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、オキサジアゾール、キノリン、キノキサリン、アントラセン、ベンゾアントラセン、ピレン、ペリレン、ベンゾイミダゾール、トリアジン、ケトン、ホスフィンオキシドおよびフェナジン誘導体、またトリアリールボラン、さらには、低いLUMO（LUMO＝最低空分子軌道）を有するO、SまたはN含有ヘテロ環である。ポリマーにおけるこれらの単位により、好ましくは、（真空準位に対して）-1.9 eV未満、特に好ましくは-2.5 eV未満のLUMOが生じる。

【0027】

本発明によるポリマーは、正孔移動度を増大させる構造、および電子移動度を増大させる構造（すなわち、グループ1および2の単位）が互いに直接結合している、または正孔移動度と電子移動度の両方を増大する構造を有する、グループ3の単位を含むことが好ましいことがある。これらの単位の中には、発光体として働き、発光色を緑色、黄色または赤色に変えることができるものもある。したがって、それらの使用は、例えば、元々は青色発光するポリマーから、他の発光色を生じさせることに適している。

【0028】

グループ4の構造単位は、いわゆる三重項発光体単位であって、室温であっても高い効率で三重項状態から光を放出することができる、すなわち、エレクトロフルオレッセンスではなく、しばしばエネルギー効率の上昇をもたらすエレクトロホスホレッセンスを示すことができる構造単位である。本出願の目的のために、三重項発光体単位は、三重項発光体を含む化合物を意味するものとする。本出願の目的のために、三重項発光体は、三重項状態からエネルギー的に低い状態への遷移によって可視またはNIR領域で発光することができる、すべての化合物を意味するものとする。これは燐光とも呼ばれる。この目的に適しているのは、第1に、36より大きい原子番号を有する重原子を含有する化合物である。上述の条件を満たしているdまたはf遷移金属を含有する化合物が好ましい。第8族から第10族の元素（Ru、Os、Rh、Ir、Pd、Pt）を含有した、対応する構造単位がここでは特に好ましい。ここで、本発明によるポリマーに適した構造単位の例は、例えば、WO02/068435A1、WO02/081488A1、およびEP1239526A2に記載されている、様々な錯体である。対応するモノマーは、WO02/068435A1およびWO2005/042548A1に記載されている。

【0029】

本発明によれば、可視スペクトル領域（赤色、緑色または青色）で発光する三重項発光体を用いることが好ましい。

【0030】

三重項発光体は、ポリマーの骨格（すなわち、ポリマーの主鎖中）の一部であってもよいし、ポリマーの側鎖に位置してもよい。

【0031】

グループ5の構造単位は、一重項状態から三重項状態への遷移を改良する構造単位であり、上述の三重項発光体単位の支持に用いられて、これらの構造要素の燐光特性を改良する。特にこの目的に適しているのは、例えば、WO2004/070772A2およびWO2004/113468A1に記載されている、カルバゾールおよび架橋されたカルバゾールダイマー単位である。例えば、WO2005/040302A1に記載されている、ケトン、ホスフィンオキシド、スルホキシド、スルホン、シラン誘導体および類似の化合物も、この目的に適している。

【0032】

グループ6の構造単位は、上述のグループに入らない、すなわち、電荷キャリア移動度にわずかな影響しか与えない、または有機金属錯体ではない、または一重項-三重項遷移に影響を与えない、少なくとも1つのさらなる芳香族性構造または他の共役構造を有する構造単位である。このタイプの構造要素は、得られるポリマーの発光色に影響を与え得る。したがって、構造単位に応じて、それらは、発光体として用いることもできる。6から40個のC原子を有する芳香族性構造、およびトラン、スチルベンまたはビススチルアリーレン誘導体がここでは好ましく、これらの各々は、1つ以上のラジカルにより置換されていてもよい。ここで特に好ましいのは、好ましくは置換されている、1,4-フェニレン、1,4-ナフチレン、1,4-もしくは9,10-アントリレン、1,6-, 2,7-もしくは4,9-ピレニレン、3,9-もしくは3,10-ペリレニレン、4,4'-ビフェニリレン、4,4'-テルフェニリレン、4,4'-ビー1,1'-ナフチリレン、4,4'-トラニレン、4,4'-スチルベニレン、4,4'-ビススチルアリーレン、ベンゾチアジアゾールおよび対応する酸素誘導体、キノキサリン、フェノチア

ジン、フェノキサジン、ジヒドロフェナジン、ビス（チオフェニル）アリーレン、オリゴ（チオフェニレン）、フェナジン、ルブレン、ペンタセンまたはペリレン誘導体の組み込み、あるいは、好ましくは共役したプッシュプル系（ドナー置換基およびアクセプター置換基により置換されている系）の組み込み、あるいは、好ましくは置換されているスクアリンまたはキナクリドンなどの系の組み込みである。

【0033】

グループ7の構造単位は、典型的にはポリマーの骨格として使用される、6から40個のC原子を有する芳香族性構造を含む単位である。これらは、例えば、4,5-ジヒドロピレン誘導体、4,5,9,10-テトラヒドロピレン誘導体、フルオレン誘導体、9,9'-スピロビフルオレン誘導体、フェナントレン誘導体、9,10-ジヒドロフェナントレン誘導体、5,7-ジヒドロジベンゾオキセピン誘導体ならびに*cis*-および*trans*-インデノフルオレン誘導体であるが、重合後、共役、架橋、または非架橋ポリフェニレンまたはポリフェニレン-ビニレンホモポリマーをもたらす、原則としてすべての類似構造である。ここでも、前記芳香族性構造は、骨格または側鎖にヘテロ原子、例えば、O、SまたはNを含んでいてもよい。

10

【0034】

グループ8の構造単位は、例えば、シロキサン、長鎖アルキルまたはフッ素化基などのポリマーの、膜モルホロジー特性および／またはレオロジー特性に影響を与える構造単位であるが、例えば、液晶形成単位や架橋可能基などの、特に強固または柔軟な単位でもある。

20

【0035】

グループ1～8の上述の単位およびさらなる発光単位の合成は、当業者に既知であり、文献、例えば、WO2005/014689A2、WO2005/030827A1、WO2005/030828A1、およびWO2010/136110A2に記載されている。これらの文書およびそこで引用された文献は、参照により本出願に組み込まれている。

【0036】

本発明に有用なポリマーは、グループ1～8から選択される1種以上の単位を含んでいてもよい。1つのグループからの2種以上の構造単位が同時に存在することがさらに好ましいことがある。

30

【0037】

白色発光コポリマーを合成できる方法は、例えば、WO2005/030827A1、WO2005/030828A1、およびWO2010/136110A2に詳細に記載されている。

【0038】

驚くほどの改良は、高い溶解度を有する1種以上のポリマー有機半導体化合物によって実現することができる。好ましいポリマー有機半導体化合物は、 $17.0 \sim 20.0 \text{ MPa}^{0.5}$ の範囲の H_d 、 $2 \sim 10.0 \text{ MPa}^{0.5}$ の範囲の H_p 、および $0.0 \sim 15.0 \text{ MPa}^{0.5}$ の範囲の H_h というハンセン溶解度パラメータを含むことができる。より好ましいポリマー有機半導体化合物は、 $17.5 \sim 19.0 \text{ MPa}^{0.5}$ の範囲の H_d 、 $3.5 \sim 8.0 \text{ MPa}^{0.5}$ の範囲の H_p 、および $3.0 \sim 10.0 \text{ MPa}^{0.5}$ の範囲の H_h というハンセン溶解度パラメータを含む。

40

【0039】

目覚ましい効果は、ハンセン溶解度パラメータによって決定される、少なくとも $3.0 \text{ MPa}^{0.5}$ 、好ましくは、少なくとも $4.5 \text{ MPa}^{0.5}$ 、より好ましくは、少なくとも $5.0 \text{ MPa}^{0.5}$ の半径を有する有機半導体化合物によって実現される。

【0040】

ハンセン溶解度パラメータは、HansonおよびAbbottらにより提供されている、Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook、第2版、C. M. Hansen (2007)、Taylor and

50

Francis Group, LLCに関連するHansen Solubility Parameters in Practice HSPiP第3版(ソフトウェア、バージョン3.0.38)に従って決定することができる。

【0041】

位置 H_d 、 H_p および H_h は、有機半導体化合物の中心部についての三次元空間における座標であり、その半径は、溶解度が及ぶ距離を与える、すなわち、半径が長ければ、それは、材料を溶解する溶媒をより多く包含し、逆に、半径が短ければ、有機半導体化合物を可溶化する溶媒の数が限られる。

【0042】

本発明の特別な側面によれば、有機半導体化合物は、高いガラス転移温度を有していてもよい。好ましくは、有機半導体化合物は、DIN51005に従って決定される、好ましくは、少なくとも70℃、より好ましくは、少なくとも100℃、最も好ましくは、少なくとも125℃のガラス転移温度を有していてもよい。

10

【0043】

本発明の特別な態様によれば、OSCは、例えば、OFETの半導体チャネルにおける活性チャネル材料として、または有機整流ダイオードの層要素として使用することができる。

【0044】

OFETデバイスの場合において、OFET層が、活性チャネル材料としてのOSCを含有する場合、それは、n型またはp型OSCであってもよい。半導体チャネルも、同型、すなわち、n型またはp型のいずれかの2種以上のOSC化合物の複合物であってもよい。さらに、p型チャネルOSC化合物は、OSC層をドーピングする効果のために、n型OSCと例えば混合することができる。多層半導体も使用することができる。例えば、OSCは、絶縁体界面の近くで真性であってもよく、高ドーピング領域は、真性層に隣接して、追加的にコーティングされ得る。

20

【0045】

好ましいOSC化合物は、 $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ より高い、より好ましくは $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ より高い、FET移動度を有する。

【0046】

本発明の好ましい態様によれば、OSC材料は、有機発光材料および／または電荷輸送材料である。有機発光材料および電荷輸送材料は、当業者に既知であり、文献に記載されている、標準の材料から選択することができる。本出願による有機発光材料は、400～700nmの範囲に λ_{max} を有する、発光する材料を意味する。

30

【0047】

本発明の特別な態様によれば、組成物は、好ましくは、0.1～10重量%、より好ましくは0.25～5重量%、最も好ましくは0.5～4重量%の、少なくとも10,000g/molの分子量を有する有機半導体化合物、好ましくは発光材料および／または電荷輸送材料を含む。

【0048】

少なくとも10,000g/molの分子量を有する有機半導体化合物(OSC)を、純粋な物質としてではなく、さらなる任意の所望のタイプのポリマー性、オリゴマー性、樹状性、または低分子量物質との混合物として使用することがさらに好ましいことがある。これらは、例えば、電子特性を高めてもよいし、それら自体、発光してもよい。上記および下記において、混合物とは、少なくとも1種のポリマー成分を含む組成物を意味するものとする。

40

【0049】

本発明のさらなる態様においては、混合物が、少なくとも10,000g/molの分子量を有する有機半導体化合物(OSC)と、低分子量物質とを含むことが好ましい。低分子量物質は、好ましくは、三重項発光体である。

【0050】

50

さらなる態様においては、少なくとも10,000 g/molの分子量を有する有機半導体化合物(OSC)が、低分子量を有する発光化合物と共に発光層に用いられることが好ましい。この場合において、ポリマーは、好ましくは、1種以上の燐光材料(三重項発光体)と組み合わせて用いられる。本出願の目的のために、燐光とは、比較的高いスピン多重度、すなわち、スピン状態 >1 の励起状態、特に、励起三重項状態またはMLCT混合状態からの発光を意味するものとする。少なくとも10,000 g/molの分子量を有する有機半導体化合物(OSC)と、発光化合物とを含む混合物は、発光体とマトリックス材料とを含む混合物全体に対して、99~1重量%、好ましくは98~60重量%、より好ましくは97~70重量%、最も好ましくは95~75重量%の、少なくとも10,000 g/molの分子量を有する有機半導体化合物(OSC)を含む。それに対応して、混合物は、発光体とマトリックス材料とを含む混合物全体に対して、99重量%までの、好ましくは40重量%までの、より好ましくは30重量%までの、最も好ましくは25重量%までの発光体を含む。加えて、混合物は、発光体とマトリックス材料とを含む混合物全体に対して、少なくとも1重量%、好ましくは、少なくとも2重量%、より好ましくは、少なくとも3重量%、最も好ましくは、少なくとも5重量%の発光体を含む。

10

【0051】

しかし、少なくとも10,000 g/molの分子量を有する有機半導体化合物(OSC)が、発光化合物と共に発光層で用いられる上述の態様においては、発光化合物の割合は、かなり低くてもよい。この場合において、混合物は、好ましくは、混合物全体に対して少なくとも0.01重量%の発光体、混合物全体に対して、好ましくは5重量%未満、より好ましくは3重量%未満、最も好ましくは1.5重量%未満の発光体を含む。

20

【0052】

特に、適切な燐光性化合物は、適切な励起時に、好ましくは可視領域において、光を放射する、加えて、36より大きく、84より小さい、好ましくは56より大きく、80より小さい原子番号を有する少なくとも1種の原子を含有する化合物である。

【0053】

上記した発光体の例は、各出願WO00/70655、WO01/41512、WO02/02714、WO02/15645、EP1191613、EP1191612、EP1191614、WO05/033244、およびDE102008015526によって明らかにされている。一般に、燐光性OLEDについての先行技術に従って使用される通りの、および有機エレクトロルミネセンスの分野の当業者に知られている通りの、すべての燐光性錯体が適切であり、当業者は、進歩性なしに、さらなる燐光性化合物を使用することができるであろう。

30

【0054】

本発明のさらなる態様においては、三重項発光体は、好ましくは、有機金属連結単位を含む。有機金属連結単位は、好ましくは、有機金属配位化合物である。本出願において、有機金属配位化合物とは、配位子としての有機化合物に取り囲まれた、化合物の中心における金属原子またはイオンを有する化合物を意味するものとする。加えて、有機金属配位化合物は、配位子の少なくとも1個の炭素原子が、配位結合によって中心金属に結合することを特徴とする。電気的に中性の三重項発光体がさらに好ましい。

40

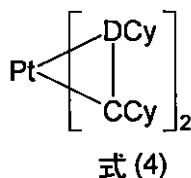
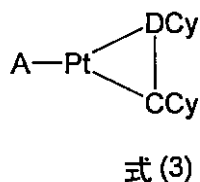
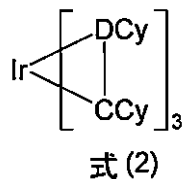
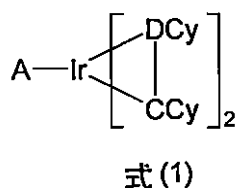
【0055】

三重項発光体は、好ましくは、キレート配位子、すなわち、少なくとも2つの結合部位を介して金属に配位する配位子のみを含み、同一であってもよいし異なってもよい2つまたは3つの二座配位子の使用が特に好ましい。キレート配位子が好ましいのは、キレート錯体のより高い安定性が理由である。

【0056】

特に好ましい有機燐光性化合物は、式(1)から(4)の化合物である：

【化 1】



10

【0057】

(式中、

DCyは、各存在時、同一または異なって、環状基を金属に結合させる少なくとも1つのドナー原子、好ましくは、窒素、カルベンの形態の炭素、またはリンを含有し、また、1つ以上の置換基 R^1 を有していてもよい環状基であり、基DCyおよびCCyは、共有結合を介して相互に結ばれ、

20

CCyは、各存在時、同一または異なって、環状基を金属に結合させる炭素原子を含有し、また、1つ以上の置換基 R^1 を有していてもよい環状基であり、

Aは、各存在時、同一または異なって、モノアニオン性二座キレート配位子、好ましくはジケトネート配位子であり、

R^1 は、各場合で、同一または異なっており、F、Cl、Br、I、 NO_2 、CN、1から20個の炭素原子を有する直鎖状、分岐状、または環状のアルキルまたはアルコキシ基（ここで、1つ以上の非隣接 CH_2 基は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^2-$ 、 $-\text{CONR}^2-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{C}=\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ または $-\text{C}\equiv\text{C}-$ で置き換えられていてもよく、また、ここで、1個以上の水素原子は、Fで置き換えられていてもよい。）または、4から14個の炭素原子を有し、1つ以上の非芳香族 R^1 ラジカルで置換されていてもよいアリールまたはヘテロアリール基であって、同じ環上または2つの異なる環上のいずれかの複数の置換基 R^1 はまた、一緒になって、単環式または多環式の脂肪族または芳香族環系を形成してもよく、

30

R^2 は、各場合で同一または異なっており、1から20個の炭素原子を有する直鎖状、分岐状、または環状のアルキルまたはアルコキシ基（ここで、1つ以上の非隣接 CH_2 基は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{C}=\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ または $-\text{C}\equiv\text{C}-$ で置き換えられていてもよく、また、ここで、1個以上の水素原子は、Fで置き換えられていてもよい。）または、4から14個の炭素原子を有し、1つ以上の非芳香族 R^1 ラジカルで置換されていてもよいアリールまたはヘテロアリール基である）。

【0058】

40

複数のラジカル R^1 間の環系の形成は、DCyとCCyとの間に、架橋が存在することもあることを意味する。さらに、複数のラジカル R^1 間の環系の形成は、2つまたは3つの配位子CCy-DCy間、または1つまたは2つの配位子CCy-DCyとリガンドAとの間に、架橋が存在し、多座または多脚（polypodal）配位子系をもたらすこともあることを意味する。

【0059】

上記した発光体の例は、各出願WO00/70655、WO01/41512、WO02/02714、WO02/15645、EP1191613、EP1191612、EP1191614、WO04/081017、WO05/033244、WO05/042550、WO05/113563、WO06/008069、WO06/061182

50

、WO 06/081973、DE 102008027005、およびWO 2011/076325A1によって明らかにされている。一般に、燐光性OLEDについての先行技術に従って使用される通りの、および有機エレクトロルミネセンスの分野の当業者に知られている通りの、すべての燐光性錯体が適切であり、当業者は、進歩性なしに、さらなる燐光性化合物を使用することができるであろう。特に、どの燐光性錯体がどの発光色で発光するかは、当業者に既知である。

【0060】

本発明の組成物は、モノーまたはジー（ $C_1 \sim C_5$ -アルキル）アニソール、好ましくは、ジー（ $C_1 \sim C_3$ -アルキル）アニソール、より好ましくは、ジメチルアニソール、最も好ましくは、3, 4-ジメチルアニソールを含む。

10

【0061】

それに加えて、組成物は、さらなる溶媒を含んでいてもよい。追加の溶媒を使用することによって、溶解度の驚くほどの改良を得ることができる。蒸発速度と沸点との正しいバランスを得ることは、乾燥の間に溶解度を維持するために不可欠である。好ましくは、テトラメチルベンゼン、より好ましくは1, 2, 4, 5テトラメチルベンゼンを、追加の溶媒として使用することができる。

【0062】

好ましいさらなる有機溶媒は、 $16.0 \sim 23.2 \text{ MPa}^{0.5}$ の範囲の H_d 、 $0.0 \sim 12.5 \text{ MPa}^{0.5}$ の範囲の H_p 、および $0.0 \sim 14.2 \text{ MPa}^{0.5}$ の範囲の H_h というハンセン溶解度パラメータを含む。より好ましい有機溶媒は、 $17.0 \sim 20.0 \text{ MPa}^{0.5}$ の範囲の H_d 、 $0.0 \sim 8.0 \text{ MPa}^{0.5}$ の範囲の H_p 、および $0.0 \sim 9.0 \text{ MPa}^{0.5}$ の範囲の H_h というハンセン溶解度パラメータを含む。

20

【0063】

好ましくは、さらなる溶媒は、用いられる圧力、非常に好ましくは大気圧（ 1013 hPa ）で、 $\leq 400^\circ\text{C}$ 、好ましくは $\leq 300^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $\leq 250^\circ\text{C}$ 、最も好ましくは $\leq 200^\circ\text{C}$ の沸点または昇華温度を有する。蒸発は、例えば、熱および／または減圧を加えることによって早めることもできる。予期せぬ改良は、少なくとも 100°C 、好ましくは、少なくとも 130°C の沸点を有する溶媒を使用することによって実現することができる。

【0064】

通常、さらなる有機溶媒は、好ましくは $15 \sim 80 \text{ mN/m}$ の範囲、より好ましくは $20 \sim 60 \text{ mN/m}$ の範囲、最も好ましくは $25 \sim 40 \text{ mN/m}$ の範囲の表面張力を含む。表面張力は、 25°C で、FTA（First Ten Angstrom）1000接触角ゴニオメーターを使用して測定することができる。その方法の詳細は、Roger P. Woodward, Ph. D. により発表された「Surface Tension Measurements Using the Drop Shape Method」、First Ten Angstromから入手可能である。好ましくは、ペンダントドロップ法を使用して、表面張力を決定することができる。

30

【0065】

概算するために、表面張力は、Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook、第2版、C. M. Hansen（2007）、Taylor and Francis Group, LLC（HSPiPマニュアル）に詳述されている式によるハンセン溶解度パラメータを使用して計算することができる。

40

【0066】

表面張力 $= 0.0146 \times (2.28 \times \delta H_d^2 + \delta H_p^2 + \delta H_h^2) \times MVol^{0.2}$ 、ここで、

H_d は、分散の寄与を意味し、

H_p は、極性の寄与を意味し、

H_h は、水素結合の寄与を意味し、

50

MV o l は、モル体積を意味する。

【0067】

ハンセン溶解度パラメータは、Hanson および Abbott らにより提供されている、Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook、第2版、C. M. Hansen (2007)、Taylor and Francis Group, LLC に関連する Hansen Solubility Parameters in Practice HSPiP 第3版 (ソフトウェア、バージョン 3.0.38) に従って決定することができる。

【0068】

好ましくは、溶媒および溶媒ブレンドは、1.0~100 mPas の範囲、好ましくは 1.2~10 mPas の範囲、より好ましくは 1.3~10 mPas の範囲、最も好ましくは 1.4~8 mPas の範囲の粘度を有する。粘度は、25℃の温度で、TA Instruments 製の AR-G2 レオメーターで測定することによって決定される。この測定は、40 mm の平行プレートジオメトリーを使用して、10~1000 s⁻¹ のせん断範囲で行うことができる。

【0069】

好ましくは、さらなる溶媒は、少なくとも 0.01、好ましくは、少なくとも 0.1、より好ましくは、少なくとも 1、最も好ましくは、少なくとも 2 という相対蒸発速度 (酢酸ブチル=100) を含む。相対蒸発速度は、DIN 53170:2009-08 に従って決定することができる。概算するために、相対蒸発速度は、前述および後述の HSPiP プログラムによるハンセン溶解度パラメータを使用して計算することができる。

【0070】

好ましくは、本発明に有用な溶媒は、少なくとも 40 重量%、好ましくは、少なくとも 60 重量%、より好ましくは、少なくとも 75 重量%、最も好ましくは 100 重量% のジメチルアニソール、好ましくは 3, 4 ジメチルアニソールを含む。

【0071】

好ましくは、溶媒は、最大で 60 重量%、好ましくは、最大で 40 重量%、より好ましくは、最大で 25 重量% のさらなる有機溶媒化合物を含む。

【0072】

本発明の組成物は、特に、少なくとも 70 重量%、好ましくは、少なくとも 80 重量%、より好ましくは、少なくとも 90 重量% の有機溶媒を含む。

【0073】

好ましくは、本発明の組成物は、少なくとも 40 重量%、好ましくは、少なくとも 60 重量%、より好ましくは、少なくとも 75 重量%、最も好ましくは 100 重量% のジメチルアニソール、好ましくは 3, 4 ジメチルアニソールを含む。

【0074】

好ましくは、該組成物は、25℃の温度で、TA Instruments 製の AR-G2 レオメーターで測定することによって決定される、1.0~100 mPas の範囲、好ましくは 1.2~40 mPas の範囲、より好ましくは 1.4~20 mPas の範囲、最も好ましくは 1.5~15 mPas の範囲の粘度を有する。これは、上述の平行プレートジオメトリーを使用して測定される。

【0075】

さらに、非導電性の電子的に不活性なポリマー (マトリックスポリマー; 不活性ポリマーバインダー) の溶液も好ましく、その溶液は、混合された、低分子量の、オリゴマーの、樹状、直鎖または分岐状の、および/またはポリマー有機、および/または有機金属の半導体を含む。好ましくは、配合物は、0.1 から 10 重量%、より好ましくは、0.25 から 5 重量%、最も好ましくは、0.3 から 3 重量% の不活性ポリマーバインダーを含むことができる。

【0076】

場合によっては、OSC 配合物は、1 種以上の有機バインダー、好ましくは、例えば、

10

20

30

40

50

WO 2005/055248 A1に記載されている通りの、レオロジー特性を調整するためのポリマーバインダー、特に、1,000 Hzで、低い誘電率(ϵ) 3.3以下を有する有機バインダーを、バインダーとOSC化合物との割合が、重量で、20:1から1:20、好ましくは10:1から1:10、より好ましくは5:1から1:5、最も好ましくは1:1から1:5で含む。

【0077】

目覚ましい効果は、少なくとも10,000 g/mol、好ましくは、少なくとも100,000 g/mol、より好ましくは、少なくとも300,000 g/mol、最も好ましくは、少なくとも500,000 g/molの重量平均分子量を有するポリマーによって実現することができる。本発明の非常に好ましい側面によれば、ポリマーは、好ましくは、少なくとも1,000,000 g/mol、より好ましくは、少なくとも2,000,000 g/molの重量平均分子量を有し得る。

【0078】

不活性バインダーとして有用なポリマーは、好ましくは、最大で30,000,000 g/mol、より好ましくは、最大で25,000,000 g/mol、最も好ましくは、最大で20,000,000 g/molの重量平均分子量を有し得る。

【0079】

好ましくは、ポリマーバインダーは、100,000~30,000,000 g/molの範囲、より好ましくは300,000~25,000,000 g/molの範囲、最も好ましくは500,000~20,000,000 g/molの範囲の重量平均分子量を含む。

【0080】

特に、ポリマーは、1.0~10.0の範囲、より好ましくは1.0~5.0の範囲、最も好ましくは1.0~3.0の範囲の多分散指数 M_w/M_n を有し得る。驚くほどの改良は、1.0~2.0の範囲、より好ましくは1.0~1.5の範囲、最も好ましくは1.0~1.2の範囲の多分散指数 M_w/M_n を有するポリマーによって実現することができる。

【0081】

本発明の特別な側面によれば、ポリマーバインダーは、多峰性分子量分布を有する。好ましくは、ポリマーは、GPCを使用して決定できる分子量分布において、2、3、4つまたはそれ以上の極大値を有する。

【0082】

好ましくは、前述および後述の有機溶媒に1% w/wの不活性バインダーを溶解した場合に、不活性バインダーは、溶媒の粘度を少なくとも0.4 cP増加させる。

【0083】

バインダーは、好ましくは、ポリスチレン、ポリ(α -メチルスチレン)、ポリケイ酸ビニル、ポリ(4-ビニルビフェニル)、またはポリ(4-メチルスチレン)から選択される。ポリマーバインダーは、好ましくは、スチレンおよび/またはオレフィン由来の繰り返し単位を含む。好ましくは、ポリマーバインダーは、少なくとも80重量%、より好ましくは90重量%、最も好ましくは99重量%の、スチレンモノマーおよび/またはオレフィン由来の繰り返し単位を含むことができる。

【0084】

本発明の好ましい態様によれば、不活性バインダーは、-70から160℃、好ましくは0から150℃、より好ましくは50から140℃、最も好ましくは70から130℃の範囲のガラス転移温度を有するポリマーである。ガラス転移温度は、ポリマーのDSCを測定する(DIN EN ISO 11357、加熱速度10℃/分)ことによって決定することができる。

【0085】

通常、ポリマーバインダーは、上記および下記の本配合物の溶媒に分散または溶解することができる。好ましくは、ポリマーバインダーは、有機溶媒に溶解することができ、溶媒におけるポリマーバインダーの溶解度は、少なくとも1 g/l、より好ましくは、少な

10

20

30

40

50

くとも 5 g / l、最も好ましくは、少なくとも 10 g / l である。

【0086】

本発明の特別な態様によれば、本発明の組成物は、好ましくは 0.05 ~ 10 重量%、より好ましくは 0.1 ~ 5 重量%、最も好ましくは 0.15 ~ 3 重量%のポリマーバインダーを含む。驚くほどの改良は、好ましくは 0.2 ~ 1 重量%、より好ましくは 0.25 ~ 0.6 重量%、最も好ましくは 0.3 ~ 0.5 重量%のポリマーバインダーを含む配合物を使用することによって実現することができる。

【0087】

驚くほどの改良は、配合物において、低い含有量で高分子量バインダーを使用することによって実現することができる。そのような手法を使用して、優れた印刷品質を有する驚くほど効率的なデバイスを得ることができる。

10

【0088】

バインダーが使用された場合、半導体化合物対不活性バインダーの重量比は、好ましくは、30 : 1 ~ 1 : 30 の範囲、より好ましくは 20 : 1 ~ 1 : 5 の範囲、最も好ましくは 5 : 1 ~ 1 : 1 の範囲である。

【0089】

特別な態様によれば、ポリマーバインダーは、好ましくは、スチレンおよび／またはオレフィン由来の繰り返し単位を含む。好ましいポリマーバインダーは、少なくとも 80 重量%、より好ましくは 90 重量%、最も好ましくは 99 重量%の、スチレンモノマーおよび／またはオレフィン由来の繰り返し単位を含む。

20

【0090】

スチレンモノマーは、当分野において周知である。これらのモノマーとしては、スチレン、側鎖でアルキル置換基により置換されているスチレン、例えば、 α -メチルスチレンおよび α -エチルスチレン、環でアルキル置換基により置換されているスチレン、例えば、ビニルトルエンおよび p-メチルスチレン、ハロゲン化スチレン、例えば、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、トリブロモスチレン、およびテトラブロモスチレンがある。

【0091】

オレフィンとは、水素および炭素原子からなるモノマーである。これらのモノマーとしては、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソプレン、および 1,3-ブタジエンがある。

30

【0092】

本発明の特別な側面によれば、ポリマーバインダーは、少なくとも 100,000 g / mol、好ましくは、少なくとも 200,000 g / mol、より好ましくは、少なくとも 300,000 g / mol、最も好ましくは、少なくとも 500,000 g / mol の重量平均分子量を有するポリスチレンである。本発明の非常に好ましい側面によれば、ポリスチレンは、好ましくは、少なくとも 1,000,000 g / mol、より好ましくは、少なくとも 2,000,000 g / mol の重量平均分子量を有する。

【0093】

不活性バインダーとして有用なポリスチレンは、好ましくは、最大で 20,000,000 g / mol、より好ましくは、最大で 12,000,000 g / mol、最も好ましくは、最大で 7,000,000 g / mol の重量平均分子量を有し得る。

40

【0094】

本発明による組成物は、追加的に、例えば、界面活性化合物、潤滑剤、導電性添加剤、分散剤、疎水剤、接着剤、流動性向上剤、消泡剤、脱気剤、希釈剤（反応性であっても非反応性であってもよい）、補助剤、着色剤、染料または顔料、増感剤、安定剤、ナノ粒子、または阻害剤のような、1種以上のさらなる構成成分を含むことができる。しかし、これらのさらなる構成成分は、OSCを酸化するべきではなく、そうでなくとも、それと化学的に反応可能であるべきではなく、またはOSCに電気的ドーピング効果を与えるべきではない。

【0095】

50

目覚ましい改良は、揮発性湿潤剤で実現することができる。上および以下で使用する「揮発性」という用語は、有機半導体材料がOEデバイスの基板上に堆積された後に、これらの材料またはOEデバイスに著しく損傷を与えない（温度および／または減圧のような）条件下で、薬剤を、蒸発により有機半導体材料から除去できることを意味する。好ましくは、これは、湿潤剤が、用いられる圧力、非常に好ましくは大気圧（1013 hPa）で、 $\leq 350^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $\leq 300^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $\leq 250^{\circ}\text{C}$ の沸点または昇華温度を有することを意味する。蒸発は、例えば、熱および／または減圧を加えることによって、早めることもできる。好ましくは、湿潤剤は、OSC化合物と化学的に反応可能ではない。特に、それらは、（例えば、OSC材料を酸化する、そうでなくとも、それと化学的に反応することにより）OSC材料に永続的なドーピング効果を与えない化合物から選択される。したがって、好ましくは、配合物は、イオン性生成物を形成することによりOSC材料と反応する、例えば、酸化剤、またはプロトン酸もしくはルイス酸のような、添加剤を含有するべきではない。

10

【0096】

目覚ましい効果は、類似の沸点を有する揮発性化合物を含む配合物によって実現することができる。好ましくは、湿潤剤と有機溶媒の沸点の差は、 -50°C から 50°C の範囲、より好ましくは -30°C から 30°C の範囲、最も好ましくは -20°C から 20°C の範囲にある。

【0097】

好ましい湿潤剤は、非芳香族化合物である。さらに好ましくは、湿潤剤は、非イオン性化合物である。特に有用な湿潤剤は、大きくても 35 mN/m 、より好ましくは、大きくても 30 mN/m 、最も好ましくは、大きくても 25 mN/m の表面張力を含む。表面張力は、 25°C で、FTA（First Ten Angstrom）1000接触角ゴニオメーターを使用して測定することができる。その方法の詳細は、Roger P. Woodward, Ph. D. による「Surface Tension Measurements Using the Drop Shape Method」を公開している、First Ten Angstromから入手可能である。好ましくは、ペンダントドロップ法を使用して、表面張力を決定することができる。

20

【0098】

本発明の特別な側面によれば、好ましくは、有機溶媒と湿潤剤の表面張力の差は、少なくとも 1 mN/m 、より好ましくは、少なくとも 5 mN/m 、最も好ましくは、少なくとも 10 mN/m である。

30

【0099】

予期せぬ改良は、少なくとも 100 g/mol 、好ましくは、少なくとも 150 g/mol 、より好ましくは、少なくとも 180 g/mol 、最も好ましくは、少なくとも 200 g/mol の分子量を含む湿潤剤によって実現することができる。

【0100】

OSCを酸化しない、そうでなくとも、OSCと化学的に反応しない、適切かつ好ましい湿潤剤は、シロキサン、アルカン、アミン、アルケン、アルキン、アルコール、および／またはこれらの化合物のハロゲン化誘導体からなる群から選択される。さらに、フルオロエーテル、フルオロエステル、および／またはフルオロケトンを使用することができる。より好ましくは、これらの化合物は、6から20個の炭素原子、特に、8から16個の炭素原子を有するメチルシロキサン、 $\text{C}_7\sim\text{C}_{14}$ アルカン、 $\text{C}_7\sim\text{C}_{14}$ アルケン、 $\text{C}_7\sim\text{C}_{14}$ アルキン、7から14個の炭素原子を有するアルコール、7から14個の炭素原子を有するフルオロエーテル、7から14個の炭素原子を有するフルオロエステル、および7から14個の炭素原子を有するフルオロケトンから選択される。最も好ましい湿潤剤は、8から14個の炭素原子を有するメチルシロキサンである。

40

【0101】

7から14個の炭素原子を有する、有用かつ好ましいアルカンとしては、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、3-メチ

50

ルヘプタン、4-エチルヘプタン、5-プロピルデカン、トリメチルシクロヘキサン、およびデカリンがある。

【0102】

7から14個の炭素原子を有するハロゲン化アルカンとしては、1-クロロヘプタン、1, 2-ジクロロオクタン、テトラフルオロオクタン、デカフルオロドデカン、ペルフルオロノナン、1, 1, 1-トリフルオロメチルデカン、およびペルフルオロメチルデカリンがある。

【0103】

7から14個の炭素原子を有する、有用かつ好ましいアルケンとしては、ヘプテン、オクテン、ノネン、1-デセン、4-デセン、ウンデセン、ドデセン、トリデセン、テトラデセン、3-メチルヘプテン、4-エチルヘプテン、5-プロピルデセン、およびトリメチルシクロヘキセンがある。

10

【0104】

7から14個の炭素原子を有するハロゲン化アルケンとしては、1, 2-ジクロロオクテン、テトラフルオロオクテン、デカフルオロドデセン、ペルフルオロノネン、および1, 1, 1-トリフルオロメチルデセンがある。

【0105】

7から14個の炭素原子を有する、有用かつ好ましいアルキンとしては、オクチン、ノニン、1-デシン、4-デシン、ドデシン、テトラデシン、3-メチルヘプチン、4-エチルヘプチン、5-プロピルデシン、およびトリメチルシクロヘキシンのある。

20

【0106】

7から14個の炭素原子を有するハロゲン化アルキンとしては、1, 2-ジクロロオクチン、テトラフルオロオクチン、デカフルオロドデシン、ペルフルオロノニン、および1, 1, 1-トリフルオロメチルデシンがある。

【0107】

7から14個の炭素原子を有する、有用かつ好ましいアルコールとしては、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、3-メチルヘプタノール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシニ-3-オール、4-エチルヘプタノール、5-プロピルデカノール、トリメチルシクロヘキサノール、およびヒドロキシルデカリンがある。

30

【0108】

7から14個の炭素原子を有するハロゲン化アルコールとしては、1-クロロヘプタノール、1, 2-ジクロロオクタノール、テトラフルオロオクタノール、デカフルオロドデカノール、ペルフルオロノナノール、1, 1, 1-トリフルオロメチルデカノール、および2-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシデカリンがある。

【0109】

7から14個の炭素原子を有する、有用かつ好ましいフルオロエーテルとしては、3-エトキシ-1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6ドデカフルオロ-2-トリフルオロメチルヘキサン、3-プロポキシ-1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6ドデカフルオロ-2-トリフルオロメチルヘキサン、および3-プロポキシ-1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5デカフルオロ-2-トリフルオロメチルペンタンがある。

40

【0110】

7から14個の炭素原子を有する、有用かつ好ましいフルオロエステルとしては、3-(1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6ドデカフルオロ-2-トリフルオロメチルヘキシル)エタノエート、および3-(1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5デカフルオロ-2-トリフルオロメチルペンチル)プロパノエートがある。

【0111】

7から14個の炭素原子を有する、有用かつ好ましいフルオロケトンとしては、3-(1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6ドデカフルオロ-2-トリフルオロメ

50

チルヘキシル) エチルケトン、および 3-(1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロ-2-トリフルオロメチルペンチル) プロピルケトンがある。

【0112】

有用かつ好ましいシロキサンとしては、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、ドデカメチルペンタシロキサン、およびテトラデカメチルヘキサシロキサンがある。

【0113】

好ましくは、組成物は、最高 5 重量%、好ましくは、最高 4 重量%の湿潤添加剤を含む。より好ましくは、配合物は、0.01 から 4 重量%、最も好ましくは 0.1 から 1 重量%の湿潤剤を含む。

10

【0114】

本発明による組成物を、エマルション、分散物または溶液として設計することができる。好ましくは、本組成物は、大した量ではない第 2 相を含む、溶液(均一混合物)である。

【0115】

本発明による組成物は、有機電子(OE)デバイス、例えば、OFETのようなトランジスタ、またはダイオードもしくは太陽電池のような有機光起電力(OPV)デバイス、または有機発光ダイオード(OLED)を作製するために使用することができる。

【0116】

好ましいOEデバイスは、OFETである。本発明による好ましいOFETは、以下の構成要素、すなわち、

20

- 任意選択で、基板(1)と、
- ゲート電極(2)と、
- 誘電材料を含む絶縁層(3)と、
- OSC層(4)と
- ソースおよびドレイン電極(5)と、
- 任意選択で、1つ以上の保護またはパッシベーション層(6)とを含む。

【0117】

図1Aは、基板(1)と、ゲート電極(2)と、誘電材料層(3)(ゲート絶縁層としても知られる)と、OSC層(4)と、ソースおよびドレイン(S/D)電極(5)と、任意選択のパッシベーションまたは保護層(6)とを含む、本発明による典型的なボトムゲート(BG)トップコンタクト(TC)型OFETデバイスを、例示的かつ概略的に示している。

30

【0118】

図1Aのデバイスは、基板(1)上にゲート電極(2)を堆積する工程と、ゲート電極(2)および基板(1)の上に誘電層(3)を堆積する工程と、誘電層(3)の上にOSC層(4)を堆積する工程と、OSC層(4)の上にS/D電極(5)を堆積する工程と、S/D電極(5)およびOSC層(4)の上にパッシベーションまたは保護層(6)を任意選択で堆積する工程とを含む方法によって作製することができる。

40

【0119】

図1Bは、基板(1)と、ゲート電極(2)と、誘電層(3)と、S/D電極(5)と、OSC層(4)と、任意選択のパッシベーションまたは保護層(6)とを含む、本発明によるボトムゲート(BG)ボトムコンタクト(BC)型OFETデバイスを、例示的かつ概略的に示している。

【0120】

図1Bのデバイスは、基板(1)上にゲート電極(2)を堆積する工程と、ゲート電極(2)および基板(1)の上に誘電層(3)を堆積する工程と、誘電層(3)の上にS/D電極(5)を堆積する工程と、S/D電極(4)および誘電層(3)の上にOSC層(4)を堆積する工程と、OSC層(4)の上にパッシベーションまたは保護層(6)を任

50

意選択で堆積する工程とを含む方法によって作製することができる。

【0121】

図2は、基板(1)と、ソースおよびドレイン電極(5)と、OSC層(4)と、誘電層(3)と、ゲート電極(2)と、任意選択のパッシベーションまたは保護層(6)とを含む、本発明によるトップゲート(TG)型OFETデバイスを、例示的かつ概略的に示している。

【0122】

図2のデバイスは、基板(1)上にS/D電極(5)を堆積する工程と、S/D電極(4)および基板(1)の上にOSC層(4)を堆積する工程と、OSC層(4)の上に誘電層(3)を堆積する工程と、誘電層(3)の上にゲート電極(2)を堆積する工程と、ゲート電極(2)および誘電層(3)の上にパッシベーションまたは保護層(6)を任意選択で堆積する工程とを含む方法によって作製することができる。

【0123】

図1A、1Bおよび2に示したデバイスにおけるパッシベーションまたは保護層(6)は、OSC層およびS/Dまたはゲート電極を、それらの上に後で与えられるさらなる層またはデバイスから、および/または周囲条件の影響から保護する目的を有する。

【0124】

図1A、1Bおよび2に両矢印により示した、ソースおよびドレイン電極(5)間の間隔は、チャンネル領域である。

【0125】

OPVセルにおいて使用する配合物の場合には、配合物は、好ましくは、p型半導体およびn型半導体、またはアクセプターおよびドナー材料を含むまたは含有する、より好ましくは、本質的にそれらからなる、最も好ましくは、それらのみからなる。このタイプの好ましい材料は、例えば、WO94/05045A1に開示されている通り、ポリ(3-置換チオフェン)またはP3ATと、C₆₀もしくはC₇₀フラーレン、またはPCBM[(6,6)-フェニルC₆₁-酪酸メチルエステル]のような修飾されたC₆₀分子とのブレンドまたは混合物であり、ここで、好ましくは、P3ATとフラーレンとの比率が、重量で、2:1から1:2、より好ましくは1.2:1から1:1.2である。

【0126】

図3および図4は、本発明による典型的かつ好ましいOPVデバイスを例示的かつ概略的に示している[Waldauら、Appl. Phys. Lett. 89、233517(2006)も参照されたい]。

【0127】

図3に示したOPVデバイスは、
— それらのうちの1つが透明である、低仕事関数電極(31)(例えば、アルミニウムなどの金属)および高仕事関数電極(32)(例えば、ITO)と、
— 電極(31、32)の間に配置される、好ましくはOSC材料から選択される正孔輸送材料および電子輸送材料を含む層(33)(「アクティブ層」とも言う)であって、例えば、p型およびn型半導体の二重層もしくは2つの別個の層、またはブレンドもしくは混合物として存在し得る、層(33)と、
— 高仕事関数電極の仕事関数を変更して、正孔のためのオーミック接触を与えるために、アクティブ層(33)と高仕事関数電極(32)の間に配置される、例えば、PEDOT: PSS(ポリ(3,4-エチルレンジオキシチオフェン):ポリ(スチレンスルホネート))のブレンドを含む、任意選択の導電性ポリマー層(34)と、
— 電子のためのオーミック接触を与えるための、低仕事関数電極(31)のアクティブ層(33)に面している面での、(例えば、LiFの)任意選択のコーティング(35)と
を好ましくは含む。

【0128】

図4に示した、逆にしたOPVデバイスは、

- ー それらのうちの1つが透明である、低仕事関数電極（41）（例えば、金などの金属）および高仕事関数電極（42）（例えば、ITO）と、
 - ー 電極（41、42）の間に配置される、好ましくはOSC材料から選択される正孔輸送材料および電子輸送材料を含む層（43）（「アクティブ層」とも言う）であって、例えば、p型およびn型半導体の二重層もしくは2つの別個の層、またはブレンドまたは混合物として存在し得る、層（43）と、
 - ー 電子のためのオーミック接触を与えるために、アクティブ層（43）と低仕事関数電極（41）の間に配置される、例えば、PEDOT:PSSのブレンドを含む、任意選択の導電性ポリマー層（44）と、
 - ー 正孔のためのオーミック接触を与えるための、高仕事関数電極（42）のアクティブ層（43）に面している面での、（例えば、 TiO_x ）任意選択のコーティング（45）と
- を好ましくは含む。

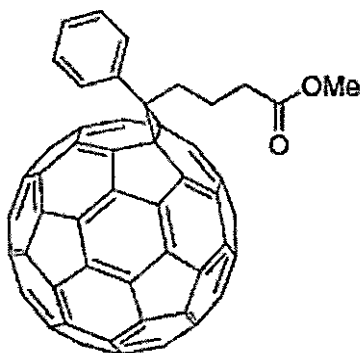
10

【0129】

本発明のOPVデバイスは、典型的には、p型（電子ドナー）半導体およびn型（電子アクセプター）半導体を含んでもよい。好ましくは、p型半導体は、例えば、ポリマー、例えば、ポリ（3-アルキルチオフェン）（P3AT）、好ましくはポリ（3-ヘキシルチオフェン）（P3HT）、または、先に挙げた好ましいポリマーおよびモノマーOSC材料の群から選択される他のものである。n型半導体は、無機材料、例えば、酸化亜鉛もしくはセレン化カドミウム、あるいは有機材料、例えば、フラーレン誘導体、例えば、G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, Science 1995, Vol. 270, p.1789 ffで開示され、下に示す構造を有する（6,6）-フェニル C_{61} -酪酸メチルエステル（「PCBM」または「 PC_{61}BM 」としても知られる）、もしくは例えば、 C_{71} フラーレン基を有する構造的に類似した化合物（ PC_{71}BM ）、またはポリマー（例えば、Coakley, K. M. およびMcGehee, M. D. Chem. Mater. 2004, 16, 4533を参照されたい）であり得る。

20

【化2】



30

【0130】

このタイプの好ましい材料は、ポリマー、例えば、P3HT、または先に挙げた群から選択される他のポリマーと、 C_{60} もしくは C_{70} フラーレン、または修飾された C_{60} フラーレン、例えば、 PC_{61}BM または PC_{71}BM とのブレンドまたは混合物である。好ましくは、ポリマー：フラーレン比は、重量で2：1～1：2、より好ましくは、重量で1.2：1～1：1.2、最も好ましくは、重量で1：1である。ブレンドされた混合物の場合、ブレンドのモルロジーおよび、その結果、OPVデバイスの性能を最適化するために、任意のアニーリング工程が必要となることがある。OEデバイスを作製するプロセスの間に、OSC層は、基板上に堆積され、その後、任意の揮発性添加剤（複数可）と共に溶媒が除去され、膜または層が形成される。

40

50

【0131】

OEデバイスを製作するために、様々な基板、例えば、ガラス、ITO被覆ガラス、PEDOT、PANIなどを含むプレコート層を有するITOガラス、またはプラスチックを使用することができ、プラスチック材料が好ましく、例としては、アルキド樹脂、アリエステル、ベンゾシクロブテン、ブタジエンスチレン、セルロース、酢酸セルロース、エポキシド、エポキシポリマー、エチレンクロロトリフルオロエチレン、エチレンテトラフルオロエチレン、ガラス繊維強化プラスチック、フルオロカーボンポリマー、ヘキサフルオロプロピレンビニリデンフルオリドコポリマー、高密度ポリエチレン、パリレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアラミド、ポリジメチルシロキサン、ポリエーテルスルホン、ポリエチレン、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリケトン、ポリメチルメタクリレート、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、シリコーンゴム、シリコーン、ならびに、ITOまたは他の導電層および障壁層を有するフレキシブルフィルム、例えば、Vitecフィルムがある。

10

【0132】

好ましい基板材料は、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、およびポリエチレンナフタレートである。基板は、上述の材料でコーティングされた任意のプラスチック材料、金属またはガラスであってもよい。基板は、好ましくは、良好なパターン鮮明度を確実にするために、均質であるべきである。基板はまた、キャリアの移動度を高めるように有機半導体の配向を誘導するために、押出、延伸、ラビング、または光化学的技術によって、均一に事前調整されてもよい。

20

【0133】

電極は、スプレー、ディップ、ウェブまたはスピンコーティングなどの液体コーティング、または真空蒸着または蒸着法で堆積することができる。適切な電極材料および堆積方法は、当業者に既知である。適切な電極材料としては、限定されないが、無機または有機材料、またはその2種の材料の複合物がある。適切な導体材料または電極材料の例としては、ポリアニリン、ポリピロール、PEDOTまたはドーブされた共役ポリマー、さらにグラファイトまたはAu、Ag、Cu、Al、Niもしくはそれらの混合物などの金属の粒子の分散物またはペースト、ならびに、Cu、Cr、Pt/Pdなどのスパッタコーティングまたは蒸着された金属、または酸化インジウムスズ（ITO）などの金属酸化物がある。有機金属前駆体も、液相から堆積させて使用することができる。

30

【0134】

好ましくは、本発明による配合物が塗布される表面上の基板は、少なくとも2種の溶媒、例えば、他の溶媒も使用できるが水およびヨウ化メチレンの接触角を測定することによって決定される、 $130 \sim 25 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ の範囲、より好ましくは $115 \sim 30 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ の範囲の表面エネルギーを含む。これらは、典型的には、 $20 \sim 25^\circ \text{C}$ の温度（室温、および正常な大気圧）で、接触角ゴニオメーター、例えば、FTA1000を使用して測定され、次いで、2種の溶媒の接触角は、様々な数学モデル、典型的には、Owens-Wendt幾何平均またはWu調和平均を使用して組み合わされる。好ましくは、Wu調和平均法を使用する。

40

【0135】

Owens-Wendt式：

$$(1 + \cos \theta) \gamma_{LV} = 2 \sqrt{(\gamma^D_S \gamma^D_{LV})} + 2 \sqrt{(\gamma^P_S \gamma^P_{LV})}$$

Wu調和平均式：

$$(1 + \cos \theta) \gamma_{LV} = 4 \left\{ \gamma^D_S \gamma^D_{LV} / (\gamma^D_S + \gamma^D_{LV}) + \gamma^P_S \gamma^P_{LV} / (\gamma^P_S + \gamma^P_{LV}) \right\}$$

OSC層の堆積は、当業者に既知であり、文献に記載されている、標準の方法によって実現することができる。適切かつ好ましい堆積方法としては、液体コーティングおよび印刷技術がある。非常に好ましい堆積方法としては、それらに限定されないが、ディップコーティング、スピンコーティング、スプレーコーティング、エアロゾル噴射、インクジェ

50

ット印刷、ノズル印刷、グラビア印刷、ドクターブレードコーティング、ローラー印刷、逆ローラー印刷、フレキソ印刷、ウェブ印刷、スプレーコーティング、ディップコーティング、カーテンコーティング、キスコーティング、メイヤーバーコーティング、2ロールニップ供給式コーティング(2 roll nip fed coating)、アニロックスコーター、ナイフコーティング、またはスロットダイコーティングがある。好ましくは、OSC層は、グラビア印刷、ドクターブレードコーティング、ローラー印刷、逆ローラー印刷、フレキソ印刷、ウェブ印刷、アニロックスコーターで塗布される。グラビア、フレキソおよびインクジェット印刷、ならびにこれらの印刷方法の変形が好ましい。これらとしては、それらに限定されないが、マイクログラビア、リバーズグラビア、オフセットグラビア、リバーズロールなどがある。平台とより従来の「輪転」の両方における、巻取式(ロールツーロール)と枚葉式の両方を使用することができる。

10

【0136】

フレキソ印刷の場合、アニロックスは、クロム鋼またはセラミックのいずれか、好ましくは、セラミックであり得る。セルのエッチングは、 $2\text{ cm}^3/\text{m}^2 \sim 120\text{ cm}^3/\text{m}^2$ 、より好ましくは $3\text{ cm}^3/\text{m}^2 \sim 20\text{ cm}^3/\text{m}^2$ 、最も好ましくは $4\text{ cm}^3/\text{m}^2 \sim 18\text{ cm}^3/\text{m}^2$ で変動し得るが、乾燥膜の厚さは、活性材料の濃度、および前記配合物の移送特性で変動するであろう。

【0137】

当業者によって、セルの構成、すなわち、形状、深さ、セルの壁の連結は、最適な印刷結果を実現するように適合され得る。

20

【0138】

グラビア印刷の場合、好ましくは、クロム鋼が使用されるが、これは、他の材料を除外するものではない。エンレーピングの要件は、必要な移送プロセスが1つ少ないので、フレキソ印刷の要件のおよそ50%である。

【0139】

速度は、プレスのタイプおよび構成に応じて、大きく変わる可能性があり、平台印刷の場合、印刷速度は、通常、非常に遅く、典型的には、 $100\text{ mm}/\text{分}$ 未満である。ロールツーロールプレスに関しては、スピードは、 $500\text{ m}/\text{分}$ を超え得る。

【0140】

特別な側面によれば、本発明による特別なタイプのOEを実現するために、絶縁層を基板上に堆積することができる。好ましくは、絶縁層は、液体処理によって、より好ましくは、1種以上の有機溶媒中の、場合により架橋性である誘電材料の溶液を使用して堆積される。好ましくは、誘電材料を堆積させるために使用する溶媒は、OSC材料を堆積させるために使用する溶媒に対して直交し、逆の場合も同じである。

30

【0141】

堆積方法として、スピンコーティングが使用される場合、OSCまたは誘電材料は、例えば、 1000 rpm と 2000 rpm の間で、例えば、30秒間回転させて、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ と $1.5\text{ }\mu\text{m}$ の間の典型的な層厚を有する層を与える。スピンコーティングの後に、その膜を高温下で加熱して、すべての残留揮発性溶媒を除去することができる。

【0142】

架橋性の誘電体を使用される場合、それは、例えば、X線、UVまたは可視光線のような、電子ビームまたは電磁(化学)線への暴露による堆積後に、好ましくは架橋される。例えば、 50 nm から 700 nm 、好ましくは 200 nm から 450 nm 、より好ましくは 300 nm から 400 nm の波長を有する化学線を使用することができる。適切な線量は、一般に、 25 から $3,000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の範囲にある。適切な線源としては、水銀、水銀/キセノン、水銀/ハロゲンおよびキセノンのランプ、アラゴンまたはキセノンレーザー源、x線、またはe-ビームがある。化学線への暴露は、暴露領域において、誘電材料の架橋性基の架橋反応を誘発することとなる。例えば、架橋性基の吸収バンド外の波長を有する光源を使用すること、および光線に感応しやすい光増感剤を架橋性材料に加えることも可能である。

40

50

【0143】

場合によっては、誘電材料層は、光線への暴露後に、例えば、70℃から130℃の温度で、例えば、1から30分間、好ましくは1から10分間アニーリングされる。高温下でのアニーリング工程は、誘電材料の架橋基を光線に暴露することにより誘発された、架橋反応を完了させるために使用することができる。

【0144】

溶媒および任意の揮発性添加剤（複数可）の除去は、好ましくは−50℃から300℃で、より好ましくは20℃から250℃で、蒸発によって、例えば、堆積層を高温および／または減圧にさらすことによって好ましくは行われる。本発明の特別な側面によれば、溶媒（複数可）および任意の揮発性添加剤は、減圧下で蒸発させることができる。好ましくは、大気圧または減圧のいずれかで、溶媒蒸発のための圧力は、好ましくは 10^{-3} mbarから1 bar、より好ましくは 10^{-2} mbarから100 mbar、最も好ましくは0.1 mbarから10 mbarの範囲である。さらに、溶媒の蒸発は、溶媒の沸点未満で好ましくは実現することができる。

10

【0145】

乾燥OSC層の厚さは、好ましくは1 nmから50 μm、より好ましくは2から100 nm、最も好ましくは3から500 nmである。有機発光材料および／または電荷輸送材料を含む好ましい層は、2から150 nmの範囲の厚さを有する。

【0146】

上記および下記の材料および方法に付け加えて、OEデバイスおよびその構成要素は、当業者に既知であり、文献に記載されている、標準の材料および標準の方法から作製することができる。

20

【0147】

本発明の範囲内にありながら、前述の本発明の態様に対して変形がなされ得ることが分かるであろう。本明細書に開示する各特徴は、特に明記しない限り、同一、同等、または類似の目的に役立つ代替の特徴に置き換えられ得る。したがって、特に明記しない限り、開示する各特徴は、一般的な一連の同等または類似の特徴の一例にすぎない。

【0148】

本明細書に開示する特徴のすべては、そうした特徴および／または工程の少なくともいくつか、互いに排他的であるような組み合わせを除いて、任意の組み合わせで組み合わせることができる。特に、本発明の好ましい特徴は、本発明のすべての側面に適用可能であり、任意の組み合わせにおいて使用することができる。同様に、本質的でない組み合わせで記述した特徴は、（組み合わせでではなく）別々に使用することができる。

30

【0149】

上記した特徴、特に好ましい態様の多くは、それ自体で発明性があり、本発明の態様の一部としてだけではないことが分かるであろう。特許請求しているいかなる発明に加えて、またはその代わりに、これらの特徴について、独立の保護を求めることができる。

【0150】

文脈が明示しない限り、本明細書で使用する、本明細書中の用語の複数形は、単数形を含むと解釈されるべきであり、逆もまた同様である。

40

【0151】

本明細書の説明および特許請求の範囲の全体を通して、「含む」および「含有する」という単語ならびにその語の変化形、例えば、「含む」、「含んでいる」は、「これらに限定しないが、含まれる」を意味し、他の構成要素を除外する意図はない（および、除外しない）。

【0152】

「ポリマー」という用語は、ホモポリマーおよびコポリマー、例えば、統計的、交互またはブロックコポリマーを含む。加えて、以下に使用する「ポリマー」という用語は、オリゴマーおよびデンドリマーも含む。

【0153】

50

デンドリマーは、例えば、M. FischerおよびF. Vogtle、Angew. Chem., Int. Ed. 1999、38、885。に記載されている通り、一般に、多官能性のコア基からなる、分岐状の高分子化合物であり、コア基にさらに分岐状モノマーが規則的に付加され、樹状構造が与えられる。

【0154】

「共役ポリマー」という用語は、その骨格（または主鎖）中に、 sp^2 混成、または場合により sp 混成をもつC原子を主に含有するポリマーであって、C原子はまたヘテロ原子で置き換えられていてもよく、介在する σ 結合を越えて、一方の π 軌道ともう一方の π 軌道との相互作用が可能となるポリマーを意味する。最も単純な場合、これは、例えば、炭素-炭素（または炭素-ヘテロ原子）単結合と多重（例えば、二重または三重）結合とが交互にある骨格であるが、1,3-フェニレンのような単位を有するポリマーも含む。これに関連して、「主に」は、共役の中断につながり得る、自然に（自発的に）発生した欠陥を有するポリマーでも、そのまま共役ポリマーとしてみなすことを意味する。また、この意味において、骨格が例えば、アリールアミン、アリールホスフィン、および／またはある種の複素環（すなわち、N、O、P、またはS原子を介する共役）、および／または金属有機錯体（すなわち、金属原子を介する共役）のような単位を含むポリマーも含まれる。「共役連結基」という用語は、 sp^2 混成または sp 混成をもつC原子またはヘテロ原子からなる2つの環（通常、芳香環）をつなぐ基を意味する。「IUPAC Compendium of Chemical terminology, Electronic version」も参照されたい。

10

20

【0155】

特に明記しない限り、分子量は、数平均分子量 M_n または重量平均分子量 M_w として示し、それらは、特に明記しない限り、ポリスチレン標準に対するゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって決定する。

【0156】

重合度（ n ）は、特に明記しない限り、 M_U が、単一の繰り返し単位の分子量である $n = M_n / M_U$ として示される、数平均重合度を意味する。

【0157】

「小分子」という用語は、モノマー、すなわち、非ポリマーの化合物を意味する。

【0158】

特に明記しない限り、固体のパーセンテージは、重量パーセント（「wt. %」）であり、液体のパーセンテージまたは比率（例えば、溶媒混合物中のような）は、体積パーセント（「vol. %」）であり、すべての温度は、摂氏度（ $^{\circ}\text{C}$ ）で示す。

30

【0159】

特に明記しない限り、パーセンテージまたはppmで示す混合物構成成分の濃度または割合は、溶媒を含む配合物全体に関するものである。

【0160】

上記および下記のすべての方法工程は、先行技術に記載され、当業者に周知の、既知の技術および標準の設備を使用して実施することができる。

【0161】

これから、以下の実施例を参照して、本発明を詳細に説明するが、それは、例示に過ぎず、本発明の範囲を限定しない。

40

【0162】

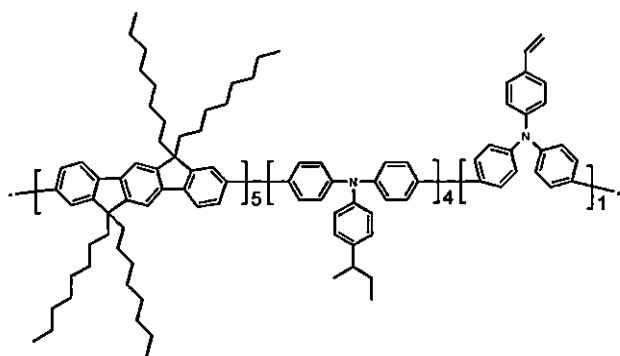
例1

印刷インクを、以下の手順によって作製した。

【0163】

以下の式の0.03gのポリマーを秤量し、ガラスバイアルに入れた。

【化 3】



10

【0164】

これに、3 ml の 3, 4-ジメチルアニソールを添加した。小さい磁気式攪拌子を加え、ガラスバイアルを密閉した。これを約 35 ~ 40 °C まで温め、2 時間攪拌し、固体材料の完全な溶解を確実にした。溶解後、蓋をはずし、ヘリウムで 20 分間泡立たせて脱気し、この後、容器を真空デシケーターに入れ、一晩放置して、ヘリウムを除去した。

【0165】

2 ml のインクを、0.45 μ のフィルター（直径 25 mm の ex Millipore）を使用して濾過し、Dimatix DMP 2831 プリンターと使用する LCP カートリッジに入れた。カートリッジのヘッドを据え付け、次いで、インクジェットプリンターに挿入した。

20

【0166】

完全なインクジェット試験を行い、インクの印刷性能を評価し、インクジェットの挙動を観察し、コメントを付した。インクジェット波形を最適化し、電圧／周波数およびパルス幅の変化の、液滴速度への影響も評価した。

【0167】

作製したインクを、25 mm × 25 mm のスライドガラスに印刷し、70 °C で、超音波浴中のメタノールに 10 分間入れることによって洗浄した。この後、メタノールを乾燥させ、基板を、150 °C に設定したホットプレートに 15 分間置いた。スライドガラスを取り出し、PEDOT 作製物を、1000 rpm の速度でスライドガラスにスピニングし、最終的に、100 nm の厚さの PEDOT コーティングを得た。

30

【0168】

2 mm × 2 mm の正方形パターンを使用して、インクを印刷し、これは、20 μ、40 μ、60 μ、80 μ および 100 μ の液滴間隔（ds）で印刷した。異なる液滴間隔は、印刷ヘッドに角をつけることによって実現した。印刷を、異なる温度、すなわち、25 °C、30 °C、40 °C、50 °C および 60 °C で行った。

【0169】

吐出安定性は良好であった。ノズルプレートの濡れは良好であった（なし）。作製したインクは、20 μ ~ 80 μ の ds で、PEDOT 上に、許容される濡れを与えた。印刷品質は、印刷温度に応じて、20 μ から 60 μ の ds について、良好または少なくとも許容された。吐出安定性は良好であった。合体距離は、400 μ m であった。

40

【0170】

比較例 1

本質的に、例 1 を反復した。しかし、アニソールを溶媒として使用した。2 mm × 2 mm の正方形パターンを使用して、インクを印刷し、これは、20 μ、40 μ、60 μ、80 μ および 100 μ の液滴間隔（ds）で印刷した。異なる液滴間隔は、印刷ヘッドに角をつけることによって実現した。印刷を 25 °C で行った。

【0171】

吐出安定性は乏しかった。ノズルプレートの濡れは中等度であった。合体距離は、37

50

0 μm であった。60 μ 、80 μ および100 μ のdsを使用したとき、アニソールベースのインクは、PEDOTコーティング基板を十分に濡らさず、スワスは1つにならなかった。20 μ 、40 μ のdsを使用して、良好な濡れにより、印刷は良好になされたが、膜に乾燥面が見られ、著しいコーヒースタインが明白である。

【0172】

例2

本質的に、例1を反復した。しかし、4-メチルアニソールを溶媒として使用した。2 mm $\times$ 2 mmの正方形パターンを使用して、インクを印刷し、これは、20 μ 、40 μ 、60 μ 、80 μ および100 μ の液滴間隔(ds)で印刷した。異なる液滴間隔は、印刷ヘッドに角をつけることによって実現した。印刷を25 $^{\circ}\text{C}$ で行った。

10

【0173】

吐出安定性は良好であった。ノズルプレートの濡れはわずかであった。合体距離は、350 μm であった。PEDOT層は、20 μ ~60 μ のdsについて、許容される濡れを示した。印刷品質は、60 μ のdsについては、良好な、または少なくとも許容されるものであった。しかし、40 μ および80 μ のdsに関しては、例1の結果の方が良好である。

【0174】

例3

本質的に、例1を反復した。しかし、2, 4-ジメチルアニソールを溶媒として使用した。2 mm $\times$ 2 mmの正方形パターンを使用して、インクを印刷し、これは、20 μ 、40 μ 、60 μ 、80 μ および100 μ の液滴間隔(ds)で印刷した。異なる液滴間隔は、印刷ヘッドに角をつけることによって実現した。印刷を25 $^{\circ}\text{C}$ で行った。

20

【0175】

吐出安定性は良好であった。ノズルプレートの濡れはわずかであった。合体距離は、420 μm であった。PEDOT層は、20 μ ~80 μ のdsについて、許容される濡れを示した。印刷品質は、40 μ および60 μ のdsについては、良好な、または少なくとも許容されるものであった。しかし、80 μ のdsに関しては、例1の結果の方が良好である。

【0176】

例4

本質的に、例1を反復した。しかし、2, 5-ジメチルアニソールを溶媒として使用した。2 mm $\times$ 2 mmの正方形パターンを使用して、インクを印刷し、これは、20 μ 、40 μ 、60 μ 、80 μ および100 μ の液滴間隔(ds)で印刷した。異なる液滴間隔は、印刷ヘッドに角をつけることによって実現した。印刷を25 $^{\circ}\text{C}$ で行った。

30

【0177】

吐出安定性は良好であった。ノズルプレートの濡れはわずかであった。合体距離は、410 μm であった。20 μ ~60 μ のdsについて、PEDOT層上に許容される膜は形成されなかった。80 μ および100 μ のdsで、より良好な膜が見られた。しかし、スワスは1つにならなかった。

【0178】

例5

本質的に、例1を反復した。しかし、2, 6-ジメチルアニソールを溶媒として使用した。2 mm $\times$ 2 mmの正方形パターンを使用して、インクを印刷し、これは、20 μ 、40 μ 、60 μ 、80 μ および100 μ の液滴間隔(ds)で印刷した。異なる液滴間隔は、印刷ヘッドに角をつけることによって実現した。印刷を25 $^{\circ}\text{C}$ で行った。

40

【0179】

吐出安定性は良好であった。ノズルプレートの濡れはわずかであった。合体距離は、380 μm であった。40 μ 、60 μ 、80 μ および100 μ のdsを使用したとき、2, 6-ジメチルアニソールベースのインクは、PEDOTコーティング基板を十分に濡らさず、スワスは1つにならなかった。20 μ のdsを使用して、良好な濡れにより、印刷は

50

良好になされたが、膜に乾燥面が見られ、著しいコーヒー染みが明白である。

【図面の簡単な説明】

【0180】

【図1a】本発明による典型的なボトムゲート（BG）トップコンタクト（TC）型OFETデバイスを、例示的かつ概略的に示す。

【図1b】本発明によるボトムゲート（BG）ボトムコンタクト（BC）型OFETデバイスを、例示的かつ概略的に示す。

【図2】本発明によるトップゲート（TG）型OFETデバイスを、例示的かつ概略的に示す。

【図3】本発明による典型的かつ好ましいOPVデバイスを例示的かつ概略的に示す。

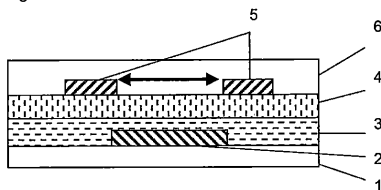
【図4】本発明による典型的かつ好ましいOPVデバイスを例示的かつ概略的に示す。

10

【図1a】

図1a

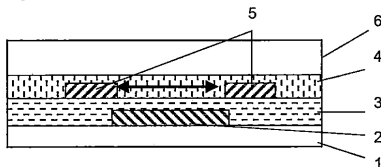
Figure 1a



【図1b】

図1b

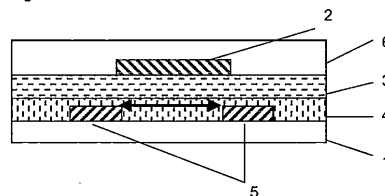
Figure 1b



【図2】

図2

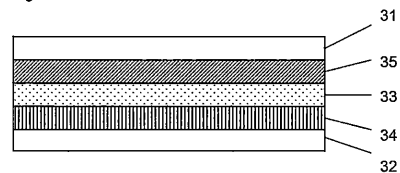
Figure 2



【図3】

図3

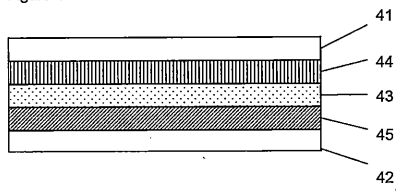
Figure 3



【 図 4 】

図4

Figure 4



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/003694

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01L51/00 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EP0-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/072714 A1 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; SPREITZER HUBERT [DE]; BECKER HEIN) 19 September 2002 (2002-09-19) page 21, line 20 - page 24, line 33; claims 1,4,7,8,10-15,18,19; figures 3,4 page 9, line 19 - page 10, line 29 -----	1-19
X	GB 2 482 974 A (CAMBRIDGE DISPLAY TECH [GB]) 22 February 2012 (2012-02-22) page 31 - page 37; claims 1,4-10,25,31-33; figure 3; tables 1,3 -----	1-19
X	US 2011/204345 A1 (KAKIMOTO HIDENOBU [JP]) 25 August 2011 (2011-08-25) paragraphs [0195] - [0261] paragraphs [0066] - [0093] -----	1-19
-/--		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
27 February 2014		06/03/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Konráðsson, Ásgeir

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/003694

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/010337 A1 (CAMBRIDGE DISPLAY TECH [GB]; GODDARD SIMON; WALLACE PAUL) 28 January 2010 (2010-01-28) page 27, line 18 - page 28, line 27 page 10, line 26 - page 11, line 27 page 16, line 13 - page 21, line 13 -----	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/003694

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02072714 A1	19-09-2002	CN 1531579 A EP 1370619 A1 JP 4307839 B2 JP 2004535653 A KR 20030092017 A KR 20080110928 A US 2004225056 A1 US 2006127592 A1 WO 02072714 A1	22-09-2004 17-12-2003 05-08-2009 25-11-2004 03-12-2003 19-12-2008 11-11-2004 15-06-2006 19-09-2002
GB 2482974 A	22-02-2012	CN 103155196 A EP 2606518 A1 GB 2482974 A GB 2496334 A JP 2013541180 A KR 20130097761 A TW 201214697 A US 2013149812 A1 WO 2012022935 A1	12-06-2013 26-06-2013 22-02-2012 08-05-2013 07-11-2013 03-09-2013 01-04-2012 13-06-2013 23-02-2012
US 2011204345 A1	25-08-2011	DE 102011008463 A1 JP 2011165661 A US 2011204345 A1	01-09-2011 25-08-2011 25-08-2011
WO 2010010337 A1	28-01-2010	CN 102124588 A DE 112009001788 T5 GB 2462410 A JP 2011528861 A KR 20110031984 A US 2011269255 A1 WO 2010010337 A1	13-07-2011 09-06-2011 10-02-2010 24-11-2011 29-03-2011 03-11-2011 28-01-2010

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74)代理人 100124394

弁理士 佐藤 立志

(74)代理人 100112807

弁理士 岡田 貴志

(74)代理人 100111073

弁理士 堀内 美保子

(72)発明者 メイ、フィリップ・エドワード

イギリス国、ディーエー 1 5 9 エーエス・シドカップ、カンターバリー・アベニュー 5 8

(72)発明者 ジェームズ、マーク

イギリス国、エスオー 5 1 7 エルユー・ロムセイ、ナークス・クローズ 2

(72)発明者 ホイン、スザンネ

ドイツ連邦共和国、6 5 8 1 2 バート・ゾーデン、アン・デア・ビルヘルムショーヘ 5

(72)発明者 コート、ケイティ

イギリス国、エスオー 5 0 6 イーキュー・イーストリー、ヘンリー・ロード 1

F ターム(参考) 4J039 AE09 BC03 BC12 BC33 BC50 BC55 BC56 BE12 CA04 EA24

EA41 EA44 GA24

5F053 AA50 BB60 DD20 FF01 LL05 LL10 RR04

5F110 CC03 CC05 CC07 DD01 DD02 EE01 EE02 EE03 EE04 EE07

EE42 EE43 EE44 GG05 GG06 GG19 HK01 HK02 HK03 HK04

HK07 HK32 HK33 NN02 QQ06

专利名称(译)	含有聚合物有机半导体化合物的组合		
公开(公告)号	JP2016513357A	公开(公告)日	2016-05-12
申请号	JP2015550003	申请日	2013-12-06
申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
[标]发明人	メイフィリップエドワード ジェームズマーク ホインズザンネ コートケイティ		
发明人	メイ、フィリップ・エドワード ジェームズ、マーク ホイン、スザンネ コート、ケイティ		
IPC分类号	H01L51/40 H01L51/05 H01L29/786 H01L21/368 C09D11/30		
CPC分类号	H01L51/0007 H01L51/0035 H01L51/0039 H01L51/0043 Y02E10/549 Y02P70/521 C09D11/52 H01L51/0541 H01L51/0545 H01L51/0558 H01L51/42 H01L51/5012		
FI分类号	H01L29/28.310.J H01L29/28.100.A H01L29/78.618.B H01L21/368.L C09D11/30		
F-TERM分类号	4J039/AE09 4J039/BC03 4J039/BC12 4J039/BC33 4J039/BC50 4J039/BC55 4J039/BC56 4J039/BE12 4J039/CA04 4J039/EA24 4J039/EA41 4J039/EA44 4J039/GA24 5F053/AA50 5F053/BB60 5F053/DD20 5F053/FF01 5F053/LL05 5F053/LL10 5F053/RR04 5F110/CC03 5F110/CC05 5F110/CC07 5F110/DD01 5F110/DD02 5F110/EE01 5F110/EE02 5F110/EE03 5F110/EE04 5F110/EE07 5F110/EE42 5F110/EE43 5F110/EE44 5F110/GG05 5F110/GG06 5F110/GG19 5F110/HK01 5F110/HK02 5F110/HK03 5F110/HK04 5F110/HK07 5F110/HK32 5F110/HK33 5F110/NN02 5F110/QQ06		
代理人(译)	河野直树 冈田隆		
优先权	2012008649 2012-12-28 EP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)	(21) 出願番号 特願2015-550003 (P2015-550003) (86) (22) 出願日 平成25年12月6日 (2013.12.6) (85) 翻訳文提出日 平成27年8月25日 (2015.8.25) (86) 国際出願番号 PCT/JP2013/003694 (87) 国際公開番号 WO2014/101981 (87) 国際公開日 平成26年7月3日 (2014.7.3) (31) 優先権主張番号 12008649.1 (32) 優先日 平成24年12月28日 (2012.12.28) (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)	(71) 出願人 597035528 メルク パテント ゲーエムベーハー ドイツ国, D-64293 ダルムシュタット フランクフルター ストラッセ 250 (74) 代理人 100108855 弁理士 蔵田 昌俊 (74) 代理人 100103034 弁理士 野河 信久 (74) 代理人 100075672 弁理士 峰 隆司 (74) 代理人 100153051 弁理士 河野 直樹 (74) 代理人 100140176 弁理士 砂川 克
-------	---	--