

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-243401

(P2012-243401A)

(43) 公開日 平成24年12月10日 (2012. 12. 10)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/28 (2006.01)	H05B 33/28	3K107
H01B 5/14 (2006.01)	H01B 5/14 A	4E351
B32B 7/02 (2006.01)	B32B 7/02 104	4F100
B32B 27/30 (2006.01)	B32B 27/30 A	4J002
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 A	5G307
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 27 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2011-109131 (P2011-109131)
 (22) 出願日 平成23年5月16日 (2011. 5. 16)

(71) 出願人 000001270
 コニカミノルタホールディングス株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
 (72) 発明者 鈴木 隆行
 東京都日野市さくら町1番地コニカミノル
 タテクノロジーセンター株式会社内
 Fターム(参考) 3K107 AA01 AA05 BB01 CC05 CC21
 CC23 CC24 CC33 DD02 DD22
 DD24 DD37 DD43X FF14
 4E351 AA01 AA13 AA15 BB01 BB31
 CC11 DD02 EE02 EE11 GG16
 GG20

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明導電膜及び有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、透明性、導電性、膜強度に優れると共に、高温、高湿度環境下においても透明性、導電性、膜強度の劣化が少なく、安定性、発光均一性に優れ、かつ発光均一性の劣化が少なく発光寿命に優れる有機EL素子を与える透明電極を提供することにある。更に、当該電極を用いた、発光均一性が高く、発光均一性の劣化が少なく寿命に優れる有機EL素子を提供することにある。

【解決手段】基材上にパターン状に形成された金属材料からなる第1導電層と、導電性ポリマー及び部分エステル化ポリカルボン酸樹脂を含有する第2導電層を有する透明導電膜において、前記部分エステル化ポリカルボン酸樹脂はポリカルボン酸にアセタール化合物を反応させた樹脂であることを特徴とする透明導電膜。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

基材上にパターン状に形成された金属材料からなる第 1 導電層と、導電性ポリマー及び部分エステル化ポリカルボン酸樹脂を含有する第 2 導電層を有する透明導電膜において、前記部分エステル化ポリカルボン酸樹脂はポリカルボン酸にアセタール化合物を反応させた樹脂であることを特徴とする透明導電膜。

【請求項 2】

前記部分エステル化ポリカルボン酸樹脂のカルボキシ基濃度が 0.5 mmol/g から 5.0 mmol/g であることを特徴とする請求項 1 に記載の透明導電膜。

【請求項 3】

前記部分エステル化ポリカルボン酸樹脂のポリカルボン酸が、ポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸、ポリカルボキシスチレン及びこれらの共重合体の中から選ばれたものであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の透明導電膜。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の透明導電膜を用いたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は液晶表示素子、有機発光素子、無機電界発光素子、太陽電池、電磁波シールド、電子ペーパー、タッチパネル等の各種分野において好適に用いることができる透明電極、更に該透明電極を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子（以後、有機 EL 素子ともいう）に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、薄型 TV 需要の高まりに伴い、液晶・プラズマ・有機エレクトロルミネッセンス・フィールドエミッション等、各種方式のディスプレイ技術が開発されている。これら表示方式の異なる何れのディスプレイにおいても、透明電極は必須の構成技術となっている。又、テレビ以外でも、タッチパネルや携帯電話、電子ペーパー、各種太陽電池、各種エレクトロルミネッセンス調光素子においても、透明電極は欠くことのできない技術要素となっている。

【0003】

従来透明電極は、ガラスや透明なプラスチックフィルム等の透明基材上に、インジウム - スズの複合酸化物（ITO）膜を真空蒸着法やスパッタリング法で製膜した ITO 透明電極が主に使用されてきた。しかし、ITO に用いられているインジウムはレアメタルであり、かつ価格の高騰により、脱インジウムが望まれている。又、ディスプレイの大画面化、生産性向上に伴い、フレキシブル基板を用いたロールツウロールの生産技術が所望されている。

【0004】

近年、このような大面積かつ低抵抗値が要求される製品にも対応できるよう、パターン状に形成された金属細線に導電性ポリマー等の透明導電膜を積層し、電流の面均一性と高い導電性を併せ持つ透明導電フィルムが開発されている（例えば、特許文献 1 参照）。しかしながら、このような構成では、有機電子デバイスのリークの原因となる金属細線の凹凸を、導電性ポリマー等の透明導電膜でなだらかにする必要があり、導電性ポリマーの厚膜化が必須となる。しかし、導電性ポリマーは可視光領域に吸収を有するため、厚膜化すると、透明電極の透明性が著しく低下してしまうという課題を有していた。

【0005】

又、導電性と透明性を両立するとして、細線構造部上へ導電性ポリマーと絶縁性ポリマーの混合物を積層する技術が開示されている（例えば、特許文献 2）。しかし、絶縁性ポリマーの添加は導電率の低下や導電性ポリマーへの相溶性の観点からヘイズ等の光学性能

10

20

30

40

50

の劣化を引き起こすという課題を有していた。

【0006】

更に、導電性ポリマーと相溶する高分子として、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリ（ビニルピリジン）とポリ（酢酸ビニル）とのコポリマー（PVPy-VAc）、ポリメタクリル酸（PMAA）、ポリ（ヒドロキシエチルアクリレート）とポリ（メタクリル酸）とのコポリマー（PHEA-MAA）、ポリ（2-ヒドロキシエチルメタクリレート）、ポリビニルブチラール（PVB）とからなる群から選択されたポリマー又はコポリマーが開示されている（例えば、特許文献3、4）。しかし、これらのポリマーを用いた場合、膜強度不足のため、蒸着やスピンコートによる積層を行った場合膜表面が乱れ、有機電子デバイスを作製するとリークが発生するという課題を有していた。

10

【0007】

更に、導電性ポリマー等の透明導電膜を用いる場合、その透明導電膜中に水分が残留していると、有機電子デバイスの性能を劣化させることが知られており、透明導電膜中の水分除去が必須となる。しかし、近年、透明基板についてフレキシブル性やコスト面から透明フィルムが用いられることが多くなってきており、導電性ポリマー等の透明導電膜を、フィルムが変形しないガラス転移温度Tg以下の低温で加熱する場合、透明導電膜中に水分が残留してしまい、透明導電膜の乾燥が課題であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

20

【特許文献1】特開2009-87843号公報

【特許文献2】特開2009-4348号公報

【特許文献3】特許3716167号公報

【特許文献4】特開2011-54297号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は上記課題に鑑みなされたものであり、本発明の目的は、透明性、導電性、膜強度に優れると共に、高温、高湿度環境下においても透明性、導電性、膜強度の劣化が少なく、安定性、発光均一性に優れ、かつ発光均一性の劣化が少なく発光寿命に優れる有機EL素子を与える透明電極を提供することにある。

30

【0010】

更に、当該電極を用いた、発光均一性が高く、発光均一性の劣化が少なく寿命に優れる有機EL素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

これまで透明導電膜用塗布液としては、導電性と透過率を両立させるために3,4-ポリエチレンジオキシチオフェンポリスルホネート（PEDOT/PSS）等の水分散性導電性ポリマーと水溶性バインダーを含有する組成物が開発されてきた。ここにおいて、水溶性ポリマーとしては水分散性導電性ポリマーとの相溶性の観点から、親水性のバインダーが検討されてきた。しかし、透明基板としてフレキシブル性への要求が高まり、ポリエチレンテレフタレート等の樹脂フィルムを使用すると、樹脂フィルムにおいて変形を避けるとの観点から、乾燥温度はガラス基板よりも低温となる。その結果、親水性バインダーの影響で膜中からの水分除去が困難になり、これら透明導電膜を用いた素子の性能を著しく劣化させていた。これらの現象を改良すべく鋭意検討した結果、透明導電膜中に、水分散性導電性ポリマーと共に、バインダー樹脂として、バインダーの繰り返し単位中にカルボキシ基を有する構造単位とカルボキシ基を含有しない構造単位を含む樹脂を用いる本発明の構成に至った。

40

【0012】

即ち、本発明は、本発明構成の如く、第2導電層に、部分エステル化ポリカルボン酸樹

50

脂を用いており、これは、繰り返し単位中にカルボキシ基を有する構造単位とカルボキシ基を含有しない構造単位を適切にコントロールしたバインダー樹脂であって、本発明の課題は、バインダー樹脂として、これらの部分エステル化ポリカルボン酸樹脂を含有させることにより達成できることが判明し本発明に至った。

【0013】

部分的にエステル化されたポリカルボン酸を得る手法としては、メタクリル酸メチルなどの完全にエステル化したモノマー原料をもとにポリメタクリル酸メチルのような完全にエステル化されたポリマーを得た後、アルカリにより部分的にケン化する方法、アクリル酸などのカルボキシ基を有したモノマー類とアクリル酸メチルなどのエステル化されたモノマーを共重合する方法、グリシジル化合物をポリカルボン酸に作用させて部分的にエステル化する方法などが知られている。ここで、完全にエステル化されたポリマーをケン化によって部分的にエステル化する方法では、重合反応でポリマーを得た後に再度アルカリなどによりケン化処理をするために、ポリマーから不純物を除くのが困難になること、共重合する場合、モノマーの反応性により完全にランダムな分布の部分エステル化ポリマーを得るのが困難であること、グリシジル化合物を使用すると、定量的に導入するのが困難であるという問題があった。

10

【0014】

本発明は第2導電層に導電性ポリマーとカルボキシ基の数とカルボキシ基のランダムな分布とをコントロールしたバインダー樹脂を用いることで透明導電膜の透明性と導電性を両立し、かつ膜強度に優れ、更に高温、高湿度環境下における環境試験後でも高い導電性と透明性及び良好な膜強度を併せ持つ、安定性の優れた透明電極、及び該透明電極を用いた高寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子が、得られることを見出したものである。

20

【0015】

本発明の目的は、下記の構成を採ることにより達成される。

【0016】

1. 基材上にパターン状に形成された金属材料からなる第1導電層と、導電性ポリマー及び部分エステル化ポリカルボン酸樹脂を含有する第2導電層を有する透明導電膜において、前記、部分エステル化ポリカルボン酸樹脂はポリカルボン酸にアセタール化合物を反応させた樹脂であることを特徴とする透明導電膜。

30

【0017】

2. 前記部分エステル化ポリカルボン酸樹脂のカルボキシ基濃度が0.5 mmol/gから5.0 mmol/gであることを特徴とする前記1に記載の透明導電膜。

【0018】

3. 前記部分エステル化ポリカルボン酸樹脂のポリカルボン酸が、ポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸、ポリカルボキシスチレン及びこれらの共重合体の中から選ばれたものであることを特徴とする前記1または2に記載の透明導電膜。

【0019】

4. 前記1～3のいずれか1項に記載の透明導電膜を用いたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

【発明の効果】

【0020】

本発明の上記手段により、透明性、導電性、膜強度に優れると共に、高温、高湿度環境下においても透明性、導電性、膜強度の劣化が少なく、安定性、発光均一性に優れ、かつ発光均一性の劣化が少なく発光寿命に優れる有機EL素子を与える透明電極を提供できる。

【0021】

更に、当該電極を用いた発光均一性が高く、発光均一性の劣化が少なく寿命に優れる有機EL素子を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0022】

50

【図1】本発明の構成の透明導電膜の一例を図解した概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0024】

本発明の構成の透明導電膜の一例を図解した概略図を示すと図1の如くである。

【0025】

図1において、1はパターン状に形成された金属材料からなる第1導電層、2は導電性ポリマーを含有する第2導電層、3は基材を示す。本発明の構成における特徴は、第2導電層2に部分的にエステル化されたポリカルボン酸樹脂を含有する。

10

【0026】

《第2導電層》

部分的にエステル化されたポリカルボン酸樹脂

本発明において、第2導電層に水分散性導電性ポリマーと共にバインダー樹脂として用いる部分的にエステル化されたポリカルボン酸について説明する。

【0027】

本発明におけるポリカルボン酸とは、ポリマー主鎖又は側鎖にカルボキシ基を有するものである。このようなものとしては、テトラカルボン酸又はその酸二無水物とジアミンを反応させて得ることができるポリアミド酸、あるいはアクリル酸やメタアクリル酸、マレイン酸、カルボキシスチレンを重合させて得られるポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸、ポリマレイン酸、ポリカルボキシスチレンやこれらと他のモノマー類であるアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、スチレン、エチレン、プロピレン、その他のビニル化合物などを共重合させたものを挙げることができる。

20

【0028】

又、これ以外のカルボキシ基を有するポリマーも同様に使用することができる。

【0029】

部分エステル化ポリカルボン酸樹脂はこれらのポリカルボン酸にアセタール化合物を反応させエステル化することで得られる。

【0030】

本発明における部分エステル化ポリカルボン酸のエステル化度は、残存しているカルボキシ基の量を定量することで求めることができる。この残存しているカルボキシ基は滴定法により求めることが最も簡便かつ正確である。このカルボキシ基濃度としては、 0.5 mmol/g から 5.0 mmol/g であることが好ましい。これより、エステル化が進行して、 0.5 mmol/g よりカルボキシ基濃度が低くなると、あらかじめエステル化したモノマーから得た完全エステル化ポリマーと溶解性が違いが無くなる。又、残存しているカルボキシ基が 5.0 mmol/g より多くなると、水に溶解しすぎるなどの問題が現れるため好ましくない。

30

【0031】

本発明において、エステル化度の調整は、エステル化剤であるアセタール化合物の添加量により制御することが好ましい。アセタール化合物の添加量に応じてエステル化率を自由に制御することができる。又、その他のエステル化試薬を使用することもできる。本発明においてアセタール化合物とは、カルボニル基にアルコールを2当量反応させた化合物のことで、いわゆるアセタール類、ケタール類等を総称して言う。具体的には、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-ピロリドン、ガンマブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどのカルボニル基を有する双極性非プロトン溶媒のアセタール化合物が好ましい。このようなアセタール化合物を、反応させようとするポリカルボン酸溶液に混合し、0 から 100 で 10 分から 8 時間反応させることで部分エステル化ポリカルボン酸を得ることが出来る。これらのアセタール化合物は、H. Meerwein, Angewante Chemie 71 巻、530 頁 (1959 年) に合成法が記載されている。

40

50

【0032】

本発明における、アセタール化合物としては、上記双極性非プロトン溶媒のジメチルアセタール、ジエチルアセタール、ジプロピルアセタール、ジブチルアセタール、ジヘキシルアセタール、ジオクチルアセタール、ジデシルアセタールなどの炭素数1から10までのジアルキルアセタール、ジビニルアセタール、ジアリルアセタール、ジ(エチルメタクリレート)アセタール、ジ(エチルアクリレート)アセタールなどの不飽和結合を有したアセタール化合物などを好ましく使用することもできる。特に不飽和結合を有したアセタール化合物を使用すると、紫外線などの化学線で架橋反応を起こすために、化学線硬化型の部分エステルポリカルボン酸を得ることができる。

【0033】

本発明の部分的にエステル化されたポリカルボン酸樹脂の分子量は3,000~2,000,000の範囲が好ましく、より好ましくは4,000~500,000、更に好ましくは5000~1000000の範囲内である。

【0034】

本発明の部分的にエステル化されたポリカルボン酸樹脂の数平均分子量、分子量分布の測定は、一般的に知られているゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により行うことができる。使用する溶媒は、バインダー樹脂が溶解すれば特に限りはなく、THF(テトラヒドロフラン)、DMF(ジメチルホルムアミド)、 CH_2Cl_2 が好ましく、より好ましくはTHF、DMFであり、更に好ましくはDMFである。又、測定温度も特に制限はないが40℃が好ましい。

【0035】

導電性ポリマー

本発明では、第2導電層は導電性ポリマーを含有する。

【0036】

本発明に係る導電性ポリマーは、共役系導電性高分子とポリ陰イオンとを有してなる導電性ポリマーである。こうした導電性ポリマーは、後述する共役系導電性高分子を形成する前駆体モノマーを、適切な酸化剤と酸化触媒と後述のポリ陰イオンの存在下で化学酸化重合することによって容易に製造できる。

【0037】

(共役系導電性高分子)

本発明に用いる共役系導電性高分子としては、特に限定されず、ポリチオフェン(基本のポリチオフェンを含む、以下同様)類、ポリピロール類、ポリインドール類、ポリカルバゾール類、ポリアニリン類、ポリアセチレン類、ポリフラン類、ポリパラフェニレンビニレン類、ポリアズレン類、ポリパラフェニレン類、ポリパラフェニレンサルファイド類、ポリイソチアナフテン類、ポリチアジール類、の鎖状導電性ポリマーを利用することができる。中でも、導電性、透明性、安定性等の観点からポリチオフェン類やポリアニリン類が好ましい。ポリエチレンジオキシチオフェンが最も好ましい。

【0038】

(共役系導電性高分子前駆体モノマー)

共役系導電性高分子の形成に用いられる前駆体モノマーは、分子内に共役系を有し、適切な酸化剤の作用によって高分子化した際にもその主鎖に共役系が形成されるものである。例えば、ピロール類及びその誘導体、チオフェン類及びその誘導体、アニリン類及びその誘導体等が挙げられる。

【0039】

前駆体モノマーの具体例としては、ピロール、3-メチルピロール、3-エチルピロール、3-n-プロピルピロール、3-ブチルピロール、3-オクチルピロール、3-デシルピロール、3-ドデシルピロール、3,4-ジメチルピロール、3,4-ジブチルピロール、3-カルボキシピロール、3-メチル-4-カルボキシピロール、3-メチル-4-カルボキシエチルピロール、3-メチル-4-カルボキシブチルピロール、3-ヒドロキシピロール、3-メトキシピロール、3-エトキシピロール、3-ブトキシピロール、

10

20

30

40

50

3 - ヘキシルオキシピロール、3 - メチル - 4 - ヘキシルオキシピロール、チオフエン、3 - メチルチオフエン、3 - エチルチオフエン、3 - プロピルチオフエン、3 - ブチルチオフエン、3 - ヘキシルチオフエン、3 - ヘプチルチオフエン、3 - オクチルチオフエン、3 - デシルチオフエン、3 - ドデシルチオフエン、3 - オクタデシルチオフエン、3 - プロモチオフエン、3 - クロロチオフエン、3 - ヨードチオフエン、3 - シアノチオフエン、3 - フェニルチオフエン、3, 4 - ジメチルチオフエン、3, 4 - ジブチルチオフエン、3 - ヒドロキシチオフエン、3 - メトキシチオフエン、3 - エトキシチオフエン、3 - ブトキシチオフエン、3 - ヘキシルオキシチオフエン、3 - ヘプチルオキシチオフエン、3 - オクチルオキシチオフエン、3 - デシルオキシチオフエン、3 - ドデシルオキシチオフエン、3 - オクタデシルオキシチオフエン、3, 4 - ジヒドロキシチオフエン、3, 4 - ジメトキシチオフエン、3, 4 - ジエトキシチオフエン、3, 4 - ジプロポキシチオフエン、3, 4 - ジブトキシチオフエン、3, 4 - ジヘキシルオキシチオフエン、3, 4 - ジヘプチルオキシチオフエン、3, 4 - ジオクチルオキシチオフエン、3, 4 - ジデシルオキシチオフエン、3, 4 - ジドデシルオキシチオフエン、3, 4 - エチレンジオキシチオフエン、3, 4 - プロピレンジオキシチオフエン、3, 4 - ブテンジオキシチオフエン、3 - メチル - 4 - メトキシチオフエン、3 - メチル - 4 - エトキシチオフエン、3 - カルボキシチオフエン、3 - メチル - 4 - カルボキシチオフエン、3 - メチル - 4 - カルボキシエチルチオフエン、3 - メチル - 4 - カルボキシブチルチオフエン、アニリン、2 - メチルアニリン、3 - イソブチルアニリン、2 - アニリンスルホン酸、3 - アニリンスルホン酸等が挙げられる。

10

20

【0040】

(ポリ陰イオン)

本発明に用いられるポリ陰イオンは、置換もしくは未置換のポリアルキレン、置換もしくは未置換のポリアルケニレン、置換もしくは未置換のポリイミド、置換もしくは未置換のポリアミド、置換もしくは未置換のポリエステル及びこれらの共重合体であって、アニオン基を有する構成単位とアニオン基を有さない構成単位とからなるものである。

【0041】

このポリ陰イオンは、共役系導電性高分子を溶媒に可溶化させる可溶化高分子である。又、ポリ陰イオンのアニオン基は、共役系導電性高分子に対するドーパントとして機能して、共役系導電性高分子の導電性と耐熱性を向上させる。

30

【0042】

ポリ陰イオンのアニオン基としては、共役系導電性高分子への化学酸化ドーブが起こりうる官能基であればよいが、中でも、製造の容易さ及び安定性の観点からは、一置換硫酸エステル基、一置換リン酸エステル基、リン酸基、カルボキシ基、スルホ基等が好ましい。更に、官能基の共役系導電性高分子へのドーブ効果の観点より、スルホ基、一置換硫酸エステル基、カルボキシ基がより好ましい。

【0043】

ポリ陰イオンの具体例としては、ポリビニルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリアリルスルホン酸、ポリアクリル酸エチルスルホン酸、ポリアクリル酸ブチルスルホン酸、ポリ - 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、ポリイソブレンスルホン酸、ポリビニルカルボン酸、ポリスチレンカルボン酸、ポリアリルカルボン酸、ポリアクリルカルボン酸、ポリメタクリルカルボン酸、ポリ - 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパノカルボン酸、ポリイソブレンカルボン酸、ポリアクリル酸等が挙げられる。これらの単独重合体であってもよいし、2種以上の共重合体であってもよい。

40

【0044】

又、化合物内に更にF(フッ素原子)を有するポリ陰イオンであってもよい。具体的には、パーフルオロスルホン酸基を含有するナフィオン(Dupont社製)、カルボン酸基を含有するパーフルオロ型ビニルエーテルからなるフレミオン(旭硝子社製)等を挙げることができる。

【0045】

50

これらのうち、スルホン酸を有する化合物であると、導電性ポリマー含有層を塗布、乾燥することによって形成した後に、100～120で5分以上の加熱乾燥処理を施してもよい。これにより架橋反応が促進するため、塗布膜の洗浄耐性や溶媒耐性が著しく向上することから、好ましい。

【0046】

更に、これらの中でも、ポリスチレンスルホン酸、ポリイソブレンスルホン酸、ポリアクリル酸エチルスルホン酸、ポリアクリル酸ブチルスルホン酸が好ましい。これらのポリ陰イオンは、カルボキシ基含有樹脂とも相溶性が高く、又、得られる導電性ポリマーの導電性をより高くできる。

【0047】

ポリ陰イオンの重合度は、モノマー単位が10～100000個の範囲であることが好ましく、溶媒溶解性及び導電性の点からは、50～10000個の範囲がより好ましい。

【0048】

ポリ陰イオンの製造方法としては、例えば、酸を用いてアニオン基を有さないポリマーにアニオン基を直接導入する方法、アニオン基を有しないポリマーをスルホ化剤によりスルホン酸化する方法、アニオン基含有重合性モノマーの重合により製造する方法が挙げられる。

【0049】

アニオン基含有重合性モノマーの重合により製造する方法は、溶媒中、アニオン基含有重合性モノマーを、酸化剤及び/又は重合触媒の存在下で、酸化重合又はラジカル重合によって製造する方法が挙げられる。具体的には、所定量のアニオン基含有重合性モノマーを溶媒に溶解させ、これを一定温度に保ち、それに予め溶媒に所定量の酸化剤及び/又は重合触媒を溶解した溶液を添加し、所定時間で反応させる。その反応により得られたポリマーは溶媒によって一定の濃度に調整される。この製造方法において、アニオン基含有重合性モノマーにアニオン基を有さない重合性モノマーを共重合させてもよい。

【0050】

アニオン基含有重合性モノマーの重合に際して使用する酸化剤及び酸化触媒、溶媒は、共役系導電性高分子を形成する前駆体モノマーを重合する際と同様である。

【0051】

得られたポリマーがポリ陰イオン塩である場合には、ポリ陰イオン酸に変質させることが好ましい。アニオン酸に変質させる方法としては、イオン交換樹脂を用いたイオン交換法、透析法、限外ろ過法等が挙げられ、これらの中でも、作業が容易な点から限外ろ過法が好ましい。

【0052】

導電性ポリマーに含まれる共役系導電性高分子とポリ陰イオンの比率、「共役系導電性高分子」：「ポリ陰イオン」は質量比で1：1～20が好ましい。導電性、分散性の観点からより好ましくは1：2～10の範囲である。

【0053】

共役系導電性高分子を形成する前駆体モノマーをポリ陰イオンの存在下で化学酸化重合して、本発明に係る導電性ポリマーを得る際に使用される酸化剤は、例えばJ. Am. Soc., 85, 454 (1963)に記載されるピロールの酸化重合に適する、いずれかの酸化剤である。実際的な理由のために、安価でかつ取扱い易い酸化剤、例えば鉄(II)塩、例えば $FeCl_3$ 、 $Fe(ClO_4)_3$ 、有機酸及び有機残基を含む無機酸の鉄(III)塩、又は過酸化水素、重クロム酸カリウム、過硫酸アルカリ(例えば過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム)又はアンモニウム、過ホウ酸アルカリ、過マンガン酸カリウム及び銅塩例えば四フッ化ホウ酸銅を用いることが好ましい。加えて、酸化剤として随時触媒量の金属イオン例えば鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン及びバナジウムイオンの存在下における空気及び酸素も使用することができる。過硫酸塩並びに有機酸及び有機残基を含む無機酸の鉄(III)塩の使用が腐食性でないために大きな応用上の利点を有する。

10

20

30

40

50

【0054】

有機残基を含む無機酸の鉄(III)塩の例としては炭素数1~20のアルカノールの硫酸半エステルの鉄(III)塩、例えばラウリル硫酸；炭素数1~20のアルキルスルホン酸、例えばメタン又はドデカンスルホン酸；脂肪族炭素数1~20のカルボン酸、例えば2-エチルヘキシルカルボン酸；脂肪族パーフルオロカルボン酸、例えばトリフルオロ酢酸及びパーフルオロオクタノン酸；脂肪族ジカルボン酸、例えばシュウ酸並びに殊に芳香族の、随時炭素数1~20のアルキル置換されたスルホン酸、例えばベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸及びドデシルベンゼンスルホン酸のFe(III)塩が挙げられる。

【0055】

こうした導電性ポリマーは、市販の材料も好ましく利用できる。例えば、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)とポリスチレンスルホン酸からなる導電性ポリマー(PEDOT-PSSと略す)が、H.C.Starck社からCleviousシリーズとして、Aldrich社からPEDOT-PSSの483095、560596として、Nagase Chemtex社からDenatronシリーズとして市販されている。又、ポリアニリンが、日産化学社からORMECONシリーズとして市販されている。本発明において、こうした材料も好ましく用いることができる。

【0056】

第2ドーパントとして有機化合物を含有してもよい。本発明で用いることができる有機化合物には特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、酸素含有化合物が好適に挙げられる。前記酸素含有化合物としては、酸素を含有する限り特に制限はなく、例えば、ヒドロキシ基含有化合物、カルボニル基含有化合物、エーテル基含有化合物、スルホキシド基含有化合物等が挙げられる。前記ヒドロキシ基含有化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン等が挙げられ、これらの中でも、エチレングリコール、ジエチレングリコールが好ましい。前記カルボニル基含有化合物としては、例えば、イソホロン、プロピレンカーボネート、シクロヘキサノン、 γ -ブチロラクトン等が挙げられる。前記エーテル基含有化合物としては、例えば、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、等が挙げられる。前記スルホキシド基含有化合物としては、例えば、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよいが、ジメチルスルホキシド、エチレングリコール、ジエチレングリコールから選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0057】

《第1導電層》

本発明に係る第1導電層は、フィルム基板上に金属材料をパターン状に形成することを特徴とする。これにより金属材料からなる光不透過の導電部と透光性窓部を併せ持つフィルム基板となり、透明性、導電性に優れた電極基板が作製できる。金属材料は、導電性に優れていれば特に制限はなく、例えば、金、銀、銅、鉄、ニッケル、クロム等の金属の他に合金でもよい。特に、後述のようにパターンの形成のしやすさの観点から金属材料の形状は、金属微粒子又は金属ナノワイヤであることが好ましく、金属材料は導電性の観点から銀であることが好ましい。

【0058】

パターン形状には特に制限はないが、例えば、導電部がストライプ状、メッシュ状あるいはランダムな網目状であってもよいが、開口率は透明性の観点から80%以上であることが好ましい。開口率とは、光不透過の導電部が全体に占める割合である。例えば、導電部がストライプ状あるいはメッシュ状であるとき、線幅100 μ m、線間隔1mmのストライプ状パターンの開口率は、およそ90%である。パターンの線幅は10~200 μ mが好ましい。細線の線幅が10 μ m未満では、所望の導電性が得られず、又200 μ mを超えると透明性が低下する。細線の高さ(厚み)は、0.1~10 μ mが好ましい。細線の高さが0.1 μ m未満では、所望の導電性が得られず、又10 μ mを超えると有機電子

10

20

30

40

50

デバイスの形成において、電流リークや機能層の膜厚し分布不良の要因となる。

【0059】

導電部がストライプ状又はメッシュ状の電極を形成する方法としては、特に、制限はなく、従来公知な方法が利用できる。例えば、基材全面に金属層を形成し、公知のフォトリソ法によって形成できる。具体的には、基材上に全面に、印刷、蒸着、スパッタ、めっき等の1あるいは2以上の物理的又は化学的成形手法を用いて導電体層を形成する、あるいは、金属箔を接着剤で基材に積層した後、公知のフォトリソ法を用いて、エッチングすることにより、所望のストライプ状あるいはメッシュ状に加工できる。

【0060】

別な方法としては、金属微粒子を含有するインクをスクリーン印刷により所望の形状に印刷する方法や、メッキ可能な触媒インクをグラビア印刷、あるいは、インクジェット方式で所望の形状に塗布した後、メッキ処理する方法、更に別な方法としては、銀塩写真技術を応用した方法も利用できる。銀塩写真技術を応用した方法については、例えば、特開2009-140750号公報の[0076]-[0112]、及び実施例を参考にして実施できる。触媒インクをグラビア印刷してメッキ処理する方法については、例えば、特開2007-281290号公報を参考にして実施できる。

10

【0061】

ランダムな網目構造としては、例えば、特表2005-530005号公報に記載のような、金属微粒子を含有する液を塗布乾燥することにより、自発的に導電性微粒子の無秩序な網目構造を形成する方法を利用できる。

20

【0062】

別な方法としては、例えば、特表2009-505358号公報に記載のような、金属ナノワイヤを含有する塗布液を塗布乾燥することで、金属ナノワイヤのランダムな網目構造を形成させる方法を利用できる。

【0063】

金属ナノワイヤとは、金属元素を主要な構成要素とする繊維状構造体のことをいう。特に、本発明における金属ナノワイヤとは、原子スケールからnmサイズの短径を有する多数の繊維状構造体を意味する。

【0064】

金属ナノワイヤとしては、1つの金属ナノワイヤで長い導電パスを形成するために、平均長さが3 μ m以上であることが好ましく、更には3~500 μ mが好ましく、特に3~300 μ mであることが好ましい。併せて、長さの相対標準偏差は40%以下であることが好ましい。又、平均短径には特に制限はないが、透明性の観点からは小さいことが好ましく、一方で、導電性の観点からは大きい方が好ましい。金属ナノワイヤの平均短径として10~300nmが好ましく、30~200nmであることがより好ましい。併せて、短径の相対標準偏差は20%以下であることが好ましい。金属ナノワイヤの目付け量は0.005~0.5g/m²が好ましく、0.01~0.2g/m²がより好ましい。

30

【0065】

金属ナノワイヤに用いられる金属としては、銅、鉄、コバルト、金、銀等を用いることができるが、導電性の観点から銀が好ましい。又、金属は単一で用いてもよいが、導電性と安定性(金属ナノワイヤの硫化や酸化耐性、及びマイグレーション耐性)を両立するために、主成分となる金属と1種類以上の他の金属を任意の割合で含んでもよい。

40

【0066】

金属ナノワイヤの製造方法には特に制限はなく、例えば、液相法や気相法等の公知の手段を用いることができる。又、具体的な製造方法にも特に制限はなく、公知の製造方法を用いることができる。例えば、銀ナノワイヤの製造方法としては、Adv. Mater., 2002, 14, 833~837、Chem. Mater., 2002, 14, 4736~4745、金ナノワイヤの製造方法としては特開2006-233252号公報等、銅ナノワイヤの製造方法としては特開2002-266007号公報等、コバルトナノワイヤの製造方法としては特開2004-149871号公報等を参考にすることができる。

50

。特に、上述した銀ナノワイヤの製造方法は、水溶液中で簡便に銀ナノワイヤを製造することができ、又銀の導電率は金属中で最大であることから、好ましく適用することができる。

【0067】

又、第1導電層の細線部の表面比抵抗は、100 / 以下であることが好ましく、大面積化するには20 / 以下であることがより好ましい。表面比抵抗は、例えば、JIS K6911、ASTM D257等に準拠して測定することができ、又市販の表面抵抗率計を用いて簡便に測定することができる。

【0068】

又、第1導電層はフィルム基板にダメージを与えない範囲で加熱処理を施すことが好ましい。これにより、金属微粒子や金属ナノワイヤ同士の融着が進み、第1導電層が高導電化するため、特に好ましい。

【0069】

第2導電層は、パターン形成された第1導電層を完全に被覆してもよいし、一部を被覆又は接触してもよい。第2導電層は導電性ポリマーと部分エステル化ポリカルボン酸樹脂からなる分散液を塗布、乾燥して膜形成する。第2導電層の塗布は、前述のグラビア印刷法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法等の印刷方法に加えて、ロールコート法、バーコート法、ディップコーティング法、スピンコーティング法、キャスト法、ダイコート法、ブレードコート法、バーコート法、グラビアコート法、カーテンコート法、スプレーコート法、ドクターコート法、インクジェット法等の塗布法を用いることができる。

【0070】

又、第1導電層の一部を第2導電層が被覆又は接触している透明電極を作製する手段としては、転写フィルムに第1導電層を上述の方法で形成し、更に第2導電層を上述の方法で積層したものを、上述のフィルム基板に転写する方法が挙げられる。又、第1導電層の非導電部にインクジェット法等で公知の方法で、第2導電層を形成する方法等が挙げられる。

【0071】

第2導電層は、部分エステル化ポリカルボン酸樹脂を含むことが特徴である。これにより、ランダムに分布したカルボキシ基とエステル構造の作用により、導電性ポリマーのネットワークが効率良く形成され、高い導電性を保つと同時に、導電性ポリマー単独では達成できない高い透明性、強い膜強度を得ることができる。

【0072】

このような構造を有する本発明の導電層を形成することで、金属又は金属酸化物細線、あるいは導電性ポリマー層単独では得ることのできない高い導電性を、電極面内において均一に得ることができる。

【0073】

第2導電層の導電性ポリマーと部分エステル化ポリカルボン酸樹脂との比率は、導電性ポリマーを100質量部とした時、部分エステル化ポリカルボン酸樹脂が30～900質量部であることが好ましく、電流リーク防止、部分エステル化ポリカルボン酸樹脂の導電性増強効果、透明性の観点から、部分エステル化ポリカルボン酸樹脂が100質量部以上であることがより好ましい。

【0074】

第2導電層の乾燥膜厚は30～2000nmであることが好ましい。導電性の点から、100nm以上であることがより好ましく、電極の表面平滑性の点から、200nm以上であることが更に好ましい。又、透明性の点から、1000nm以下であることがより好ましい。

【0075】

第2導電層を塗布した後、適宜乾燥処理を施すことができる。乾燥処理の条件として特に制限はないが、基材や導電層が損傷しない範囲の温度で乾燥処理することが好ましい。例えば、80～120 で10秒から10分の乾燥処理をすることができる。これにより

10

20

30

40

50

電極の洗浄耐性、溶媒耐性が著しく向上し、更に素子性能が向上する。特に、有機EL素子においては、駆動電圧の低減、寿命の向上といった効果が得られる。

【0076】

添加剤としては、可塑剤、酸化防止剤や硫化防止剤等の安定剤、界面活性剤、溶解促進剤、重合禁止剤、染料や顔料等の着色剤等が挙げられる。更に、塗布性等の作業性を高める観点から、溶媒（例えば、水や、アルコール類、グリコール類、セロソルブ類、ケトン類、エステル類、エーテル類、アミド類、炭化水素類等の有機溶媒）を含んでいてもよい。

【0077】

《基材》

本発明の透明電極に用いられる基材はフィルム基板とも呼ばれ、高い光透明性を有し、フレキシブル性であれば特に制限はない。例えば、樹脂基板、樹脂フィルム等が好適に挙げられるが、生産性の観点や軽量性と柔軟性といった性能の観点から透明樹脂フィルムを用いることが好ましい。

【0078】

透明樹脂フィルムであれば、外力による変形や衝撃に強く、割れにくい。好ましく用いることができる透明樹脂フィルムには特に制限はなく、その材料、形状、構造、厚み等については公知のものの中から適宜選択することができる。例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート、変性ポリエステル等のポリエステル系樹脂フィルム、ポリエチレン（PE）樹脂フィルム、ポリプロピレン（PP）樹脂フィルム、ポリスチレン樹脂フィルム、環状オレフィン系樹脂等のポリオレフィン類樹脂フィルム、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のビニル系樹脂フィルム、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）樹脂フィルム、ポリサルホン（PSF）樹脂フィルム、ポリエーテルサルホン（PES）樹脂フィルム、ポリカーボネート（PC）樹脂フィルム、ポリアミド樹脂フィルム、ポリイミド樹脂フィルム、アクリル樹脂フィルム、トリアセチルセルロース（TAC）樹脂フィルム等を挙げることができる。可視域の波長（380～780nm）における透過率が80%以上である樹脂フィルムであれば、本発明に用いられるフィルム基板として好ましく用いられる。中でも透明性、耐熱性、取り扱いやすさ、強度及びコストの点から、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリエーテルサルホンフィルム、ポリカーボネートフィルムが好ましく、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルムがより好ましい。

【0079】

本発明に用いられるフィルム基板には、塗布液の濡れ性や接着性を確保するために、表面処理を施すことや易接着層を設けることができる。表面処理や易接着層については、従来公知の技術を使用できる。

【0080】

例えば、表面処理としては、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理等の表面活性化処理を挙げることができる。

【0081】

又、易接着層としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ビニル系共重合体、ブタジエン系共重合体、アクリル系共重合体、ビニリデン系共重合体、エポキシ系共重合体等を挙げることができる。易接着層は単層でもよいが、接着性を向上させるためには2層以上の構成にしてもよい。

【0082】

又、フィルム基板の表面又は裏面には、無機物、有機物の被膜又はその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよく、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定した水蒸気透過度（ 25 ± 0.5 、相対湿度（ 90 ± 2 ）%RH）が、 1×10^{-3} g / (m² · 24h) 以下のバリア性フィルムであることが好ましく、更には、JIS

10

20

30

40

50

K 7126 - 1987 に準拠した方法で測定した酸素透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度 (25 ± 0.5 、相対湿度 (90 ± 2) % RH) が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

【0083】

高バリア性フィルムとするためにフィルム基板の表面又は裏面に形成されるバリア膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等を用いることができる。更に該膜の脆弱性を改良するためにこれら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機層の積層順については特に制限はないが、

10

【0084】

《有機エレクトロルミネッセンス素子》

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、有機発光層を含む有機層及び本発明の透明電極を有することを特徴とする。

【0085】

本発明における有機エレクトロルミネッセンス素子は、本発明の透明電極を陽極として用いることが好ましく、有機発光層、陰極については有機エレクトロルミネッセンス素子に一般的に使われている材料、構成等の任意のものを用いることができる。

【0086】

有機エレクトロルミネッセンス素子の素子構成としては、
陽極 / 有機発光層 / 陰極、陽極 / ホール輸送層 / 有機発光層 / 電子輸送層 / 陰極、
陽極 / ホール注入層 / ホール輸送層 / 有機発光層 / 電子輸送層 / 陰極、
陽極 / ホール注入層 / 有機発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極、
陽極 / ホール注入層 / 有機発光層 / 電子注入層 / 陰極、
等の各種の構成のものを挙げることができる。

20

【0087】

又、本発明において有機発光層に使用できる発光材料又はドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、ピレン、テトラセン、コロネン、ペリレン、フタロペリレン、ナフトロペリレン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体、トリス(4-メチル-8-キノリナート)アルミニウム錯体、トリス(5-フェニル-8-キノリナート)アルミニウム錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、トリ-(p-ターフェニル-4-イル)アミン、1-アリール-2,5-ジ(2-チエニル)ピロール誘導体、ピラン、キナクリドン、ルブレン、ジスチルベンゼン誘導体、ジスチルアリーレン誘導体、及び各種蛍光色素及び希土類金属錯体、燐光発光材料等があるが、これらに限定されるものではない。又これらの化合物のうちから選択される発光材料を90~99.5質量部、ドーピング材料を0.5~10質量部含むようにすることも好ましい。

30

【0088】

有機発光層は上記の材料等を用いて公知の方法によって作製されるものであり、蒸着、塗布、転写などの方法が挙げられる。この有機発光層の厚みは0.5~500nmが好ましく、特に、0.5~200nmが好ましい。

40

【0089】

その他、電子輸送(注入)層、ホール注入層、ホール輸送層等においても公知の材料がそれぞれ用いられる。

【0090】

電極についても、本発明の透明電極以外に陰極或いは陽極としてそれぞれ公知の材料を用いることができる。

【0091】

50

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、自発光型ディスプレイ、液晶用バックライト、照明等に用いることができる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、均一にムラなく発光させることができるため、照明用途で用いることが好ましい。

【0092】

本発明の透明電極は高い導電性と透明性を併せ持ち、液晶表示素子、有機発光素子、無機電界発光素子、電子ペーパー、有機太陽電池、無機太陽電池等の各種オプトエレクトロニクスデバイスや、電磁波シールド、タッチパネル等の分野において好適に用いることができる。その中でも、透明電極表面の平滑性が厳しく求められる有機エレクトロルミネッセンス素子や有機薄膜太陽電池素子の透明電極として特に好ましく用いることができる。

【実施例】

【0093】

以下、本発明を実施例により、更に具体的に説明するが、本発明の構成はこれら実施態様に制限されるものではない。

【0094】

《バインダー樹脂の合成（部分的にエステル化されたポリカルボン酸樹脂の合成）》

残存カルボキシ基濃度の測定

ポリマー溶液を純水に滴下して沈殿させ、80℃で20時間減圧乾燥した。乾燥ポリマー1gを50mlのN-メチルピロリドン（NMP）に溶解し、柴田科学器械工業製E702型自動的滴定装置を用いて、1/10規定のテトラブチルアンモニウムヒドロキシドのメタノール溶液でポリマー中の遊離カルボキシ基を滴定して含有量を求めた。

【0095】

合成例1（P-1の合成）

乾燥窒素気流下、500mlの4つ口丸底フラスコにアクリル酸14g（200mmol）をメタノール200gに加え、60℃に加熱した。ここにアゾイソブチロニトリル0.5gを加え、75℃に温度を上昇させ、攪拌を2時間続けた。その後、更にアゾイソブチロニトリル0.5gを加え、攪拌を2時間行った。次いで、溶液の温度を50℃にして、N-メチル-2-ピロリドンジメチルアセタール8.7g（60mmol）をN-メチル-2-ピロリドン10gとともに10分間かけて滴下した。滴下終了後、50℃で2時間攪拌を続けた。この溶液を水3l中に投入して、水をデカンテーション後、得られた沈殿を水で洗浄し、60℃の真空乾燥機で20時間乾燥し樹脂を得た。このポリマーの残存カルボキシ基濃度は6.9mmol/gであった。

【0096】

合成例2（P-2の合成）

乾燥窒素気流下、500mlの4つ口丸底フラスコにアクリル酸14g（200mmol）をメタノール200gに加え、60℃に加熱した。ここにアゾイソブチロニトリル0.5gを加え、75℃に温度を上昇させ、攪拌を2時間続けた。その後、更にアゾイソブチロニトリル0.5gを加え、攪拌を2時間行った。次いで、溶液の温度を50℃にして、N-メチル-2-ピロリドンジメチルアセタール11.6g（80mmol）をN-メチル-2-ピロリドン10gとともに10分間かけて滴下した。滴下終了後、50℃で2時間攪拌を続けた。この溶液を水3l中に投入して、水をデカンテーション後、得られた沈殿を水で洗浄し、60℃の真空乾燥機で20時間乾燥し樹脂を得た。このポリマーの残存カルボキシ基濃度は5.1mmol/gであった。

【0097】

合成例3（P-3の合成）

乾燥窒素気流下、500mlの4つ口丸底フラスコにアクリル酸14g（200mmol）をメタノール200gに加え、60℃に加熱した。ここにアゾイソブチロニトリル0.5gを加え、75℃に温度を上昇させ、攪拌を2時間続けた。その後、更にアゾイソブチロニトリル0.5gを加え、攪拌を2時間行った。次いで、溶液の温度を50℃にして、N-メチル-2-ピロリドンジメチルアセタール14.5g（100mmol）をN-メチル-2-ピロリドン10gとともに10分間かけて滴下した。滴下終了後、50℃で

2時間攪拌を続けた。この溶液を水3 l中に投入して、水をデカンテーション後、得られた沈殿を水で洗浄し、60の真空乾燥機で20時間乾燥し樹脂を得た。このポリマーの残存カルボキシ基濃度は4.9 mmol/gであった。

【0098】

合成例4 (P-4の合成)

乾燥室素気流下、500 mlの4つ口丸底フラスコにアクリル酸14 g (200 mmol)をメタノール200 gに加え、60に加熱した。ここにアゾイソプロチロニトリル0.5 gを加え、75に温度を上昇させ、攪拌を2時間続けた。その後、更にアゾイソプロチロニトリル0.5 gを加え、攪拌を2時間行った。次いで、溶液の温度を50にして、N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール17.9 g (150 mmol)をN,N-ジメチルホルムアミド15 gとともに10分間かけて滴下した。滴下終了後、50で2時間攪拌を続けた。この溶液を水3 l中に投入して、水をデカンテーション後、得られた沈殿を水で洗浄し、60の真空乾燥機で20時間乾燥し樹脂を得た。このポリマーの残存カルボキシ基濃度は2.8 mmol/gであった。

10

【0099】

合成例5 (P-5の合成)

乾燥室素気流下、500 mlの4つ口丸底フラスコにアクリル酸14 g (200 mmol)をメタノール200 gに加え、60に加熱した。ここにアゾイソプロチロニトリル0.5 gを加え、75に温度を上昇させ、攪拌を2時間続けた。その後、更にアゾイソプロチロニトリル0.5 gを加え、攪拌を2時間行った。次いで、溶液の温度を50にして、N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール23.8 g (200 mmol)をN,N-ジメチルホルムアミド15 gとともに10分間かけて滴下した。滴下終了後、50で2時間攪拌を続けた。この溶液を水3 l中に投入して、水をデカンテーション後、得られた沈殿を水で洗浄し、60の真空乾燥機で20時間乾燥し樹脂を得た。このポリマーの残存カルボキシ基濃度は0.6 mmol/gであった。

20

【0100】

合成例6 (P-6の合成)

乾燥室素気流下、500 mlの4つ口丸底フラスコにアクリル酸14 g (200 mmol)をメタノール200 gに加え、60に加熱した。ここにアゾイソプロチロニトリル0.5 gを加え、75に温度を上昇させ、攪拌を2時間続けた。その後、更にアゾイソプロチロニトリル0.5 gを加え、攪拌を2時間行った。次いで、溶液の温度を50にして、N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール26.2 g (220 mmol)をN,N-ジメチルホルムアミド15 gとともに10分間かけて滴下した。滴下終了後、50で2時間攪拌を続けた。この溶液を水3 l中に投入して、水をデカンテーション後、得られた沈殿を水で洗浄し、60の真空乾燥機で20時間乾燥し樹脂を得た。このポリマーの残存カルボキシ基濃度は0.4 mmol/gであった。

30

【0101】

合成例7 (P-7の合成)

乾燥室素気流下、500 mlの4つ口丸底フラスコにメタクリル酸17 g (200 mmol)をメタノール200 gに加え、60に加熱した。ここにアゾイソプロチロニトリル0.5 gを加え、75に温度を上昇させ、攪拌を2時間続けた。その後、更にアゾイソプロチロニトリル0.5 gを加え、攪拌を2時間行った。次いで、溶液の温度を50にして、N-メチル-2-ピロリドンジメチルアセタール14.5 g (100 mmol)をN-メチル-2-ピロリドン10 gとともに10分間かけて滴下した。滴下終了後、50で2時間攪拌を続けた。この溶液を水3 l中に投入して、水をデカンテーション後、得られた沈殿を水で洗浄し、60の真空乾燥機で20時間乾燥し、樹脂を得た。このポリマーの残存カルボキシ基濃度は3.5 mmol/gであった。

40

【0102】

合成例8 (P-8の合成)

乾燥室素気流下、500 mlの4つ口丸底フラスコにアクリル酸14 g (200 mmol)

50

1)、及びアクリル酸メチル 3.4 g (40 mmol) をメタノール 200 g に加え、60 に加熱した。ここにアゾイソブチロニトリル 0.5 g を加え、75 に温度を上昇させ、攪拌を2時間続けた。その後、更にアゾイソブチロニトリル 0.5 g を加え、攪拌を2時間行った。次いで、溶液の温度を50 にして、N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール 11.9 g (100 mmol) をN,N-ジメチルホルムアミド 15 g とともに10分間かけて滴下した。滴下終了後、50 で2時間攪拌を続けた。この溶液を水 3 l 中に投入して、水をデカンテーション後、得られた沈殿を水で洗浄し、60 の真空乾燥機で20時間乾燥し、樹脂を得た。このポリマーの残存カルボキシ基濃度は 3.4 mmol/g であった。

【0103】

合成例 9 (P-9の合成)

乾燥室素気流下、500 ml の4つ口丸底フラスコにアクリル酸 1.4 g (20 mmol)、及びアクリル酸エチル 4.0 g (40 mmol) をメタノール 200 g に加え、60 に加熱した。ここにアゾイソブチロニトリル 0.5 g を加え、75 に温度を上昇させ、攪拌を2時間続けた。その後、更にアゾイソブチロニトリル 0.5 g を加え、攪拌を2時間行った。次いで、溶液の温度を50 にして、N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール 11.9 g (100 mmol) をN,N-ジメチルホルムアミド 15 g とともに10分間かけて滴下した。滴下終了後、50 で2時間攪拌を続けた。この溶液を水 3 l 中に投入して、水をデカンテーション後、得られた沈殿を水で洗浄し、60 の真空乾燥機で20時間乾燥し、樹脂を得た。このポリマーの残存カルボキシ基濃度は 3.1 mmol/g であった。

【0104】

合成例 10 (P-10の合成)

乾燥室素気流下、4-カルボキシスチレン 2.96 g (20 mmol) と4-ヒドロキシスチレン 2.40 g (20 mmol) をN,N-ジメチルホルムアミド 30 g に溶解させる。ここに、アゾイソブチロニトリル 0.1 g を加え、溶液を60 に加熱し、4時間攪拌した。攪拌終了後、溶液の温度を50 に冷却してN,N-ジメチルアセトアミドジメチルアセタール 1.33 g (10 mmol) をメタノール 5 g で希釈した溶液を滴下した。滴下後、50 で2時間攪拌を続けた。この溶液を水 3 l 中に投入して、水をデカンテーション後、得られた沈殿を水で洗浄し、60 の真空乾燥機で20時間乾燥し、樹脂を得た。残存カルボキシ基濃度は 1.2 mol/g であった。

【0105】

比較合成例 1 (HP-1の合成)

乾燥室素気流下、500 ml の4つ口丸底フラスコにアクリル酸 1.4 g (20 mmol) をメタノール 200 g に加え、60 に加熱した。ここにアゾイソブチロニトリル 0.5 g を加え、75 に温度を上昇させ、攪拌を2時間続けた。その後、更にアゾイソブチロニトリル 0.5 g を加え、攪拌を2時間行った。この溶液を濃縮し、メチルエチルケトンで洗浄し、60 の真空乾燥機で20時間乾燥し樹脂を得た。このポリマーの残存カルボキシ基濃度は 13.9 mmol/g であった。

【0106】

比較合成例 2 (HP-2の合成)

乾燥室素気流下、500 ml の4つ口丸底フラスコにメタクリル酸 1.7 g (20 mmol) をメタノール 200 g に加え、60 に加熱した。ここにアゾイソブチロニトリル 0.5 g を加え、75 に温度を上昇させ、攪拌を2時間続けた。その後、更にアゾイソブチロニトリル 0.5 g を加え、攪拌を2時間行った。この溶液を濃縮し、メチルエチルケトンで洗浄し、60 の真空乾燥機で20時間乾燥し、樹脂を得た。このポリマーの残存カルボキシ基濃度は 11.2 mmol/g であった。

【0107】

比較合成例 3 (HP-3の合成)

乾燥室素気流下、500 ml の4つ口丸底フラスコにアクリル酸 1.4 g (20 mmol)

10

20

30

40

50

1)、及びアクリル酸メチル 3.4 g (40 mmol) をメタノール 200 g に加え、60 に加熱した。ここにアゾイソブチロニトリル 0.5 g を加え、75 に温度を上昇させ、攪拌を 2 時間続けた。その後、更にアゾイソブチロニトリル 0.5 g を加え、攪拌を 2 時間行った。この溶液を濃縮し、メチルエチルケトンで洗浄し、60 の真空乾燥機で 20 時間乾燥し、樹脂を得た。このポリマーの残存カルボキシ基濃度は 10.9 mmol / g であった。

【0108】

比較合成例 4 (HP - 4 の合成)

乾燥窒素気流下、500 ml の 4 つ口丸底フラスコにアクリル酸 7 g (100 mmol)、及びアクリル酸メチル 8.6 g (100 mmol) をメタノール 200 g に加え、60 に加熱した。ここにアゾイソブチロニトリル 0.5 g を加え、75 に温度を上昇させ、攪拌を 2 時間続けた。その後、更にアゾイソブチロニトリル 0.5 g を加え、攪拌を 2 時間行った。この溶液を水 3 l 中に投入して、水をデカンテーション後、得られた沈殿を水で洗浄し、60 の真空乾燥機で 20 時間乾燥し、樹脂を得た。このポリマーの残存カルボキシ基濃度は 4.8 mmol / g であった。

10

【0109】

比較合成例 5 (HP - 5 の合成)

乾燥窒素気流下、500 ml の 4 つ口丸底フラスコに 2 - ヒドロキシエチルアクリレート 23.3 g (200 mmol) をメタノール 200 g に加え、60 に加熱した。ここにアゾイソブチロニトリル 0.5 g を加え、75 に温度を上昇させ、攪拌を 2 時間続けた。その後、更にアゾイソブチロニトリル 0.5 g を加え、攪拌を 2 時間行った。この溶液を濃縮し、メチルエチルケトンで洗浄し、60 の真空乾燥機で 20 時間乾燥し樹脂を得た。このポリマーの残存カルボキシ基濃度は検出されなかった。

20

【0110】

フィルム基板の作製

厚み 100 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム (コスモシャイン A 4100、東洋紡績株式会社製) の下引き加工していない面に、JSR 株式会社製 UV 硬化型有機 / 無機ハイブリッドハードコート材: OPSTAR Z7501 を塗布、乾燥後の平均膜厚が 4 μm になるようにワイヤーバーで塗布した後、80、3 分で乾燥後、空気雰囲気下、高圧水銀ランプ使用して硬化条件 1.0 J / cm^2 で硬化を行い、平滑層を形成した。

30

【0111】

次に、上記平滑層を設けた試料を、この上にガスバリア層を以下に示す条件で、形成した。

【0112】

ガスバリア層塗布液

パーヒドロポリシラザン (PHPS、AZ エレクトロニックマテリアルズ (株) 製 アクアミカ NN320) の 20 質量 % ジブチルエーテル溶液をワイヤレスバーにて、乾燥後の (平均) 膜厚が、0.30 μm となるように塗布し、塗布試料を得た。

【0113】

(第 1 工程 ; 乾燥処理)

得られた塗布試料を温度 85、湿度 55 % RH の雰囲気下で 1 分処理し、乾燥試料を得た。

40

【0114】

(第 2 工程 ; 除湿処理)

乾燥試料を更に温度 25、湿度 10 % RH (露点温度 - 8) の雰囲気下に 10 分間保持し、除湿処理を行った。

【0115】

(改質処理 A)

除湿処理を行った試料を下記の条件で改質処理を行い、ガスバリア層を形成した。改質処理時の露点温度は - 8 で実施した。

50

【0116】

(改質処理装置)

株式会社エム・ディ・コム製エキシマ照射装置MODEL:MECL-M-1-200、波長172nm、ランプ封入ガスXe稼働ステージ上に固定した試料を以下の条件で改質処理を行った。

【0117】

(改質処理条件)

エキシマ光強度 60mW/cm² (172nm)
 試料と光源の距離 1mm
 ステージ加熱温度 70
 照射装置内の酸素濃度 1%
 エキシマ照射時間 3秒

上記のようにしてガスバリア性を有する透明電極用のフィルム基板を作製した。

10

【0118】

第1導電層の形成

上記で得られたガスバリア性を有する透明電極用フィルム基板上のガスバリア層のない面に、以下の方法で第1導電層を形成した。

【0119】

(細線格子)

細線格子(金属材料)については以下に示す、グラビア印刷又は銀ナノワイヤにより作製した。

20

【0120】

(グラビア印刷)

銀ナノ粒子ペースト1(M-Dot SLP:三ツ星ベルト製)をRK Print Coat Instruments Ltd製グラビア印刷試験機K303MULTICOATERを用いて線幅50μm、高さ1.5μm、間隔1.0mmの細線格子を印刷した後、110、5分の乾燥処理を行った。

【0121】

(銀ナノワイヤによるランダムな網目構造)

ランダムな網目構造については以下に示すように銀ナノワイヤを用いて作製した。

30

【0122】

銀ナノワイヤ分散液を、銀ナノワイヤの目付け量が0.06g/m²となるように、銀ナノワイヤ分散液を、パーコート法を用いて塗布し110、5分乾燥加熱し、銀ナノワイヤ基板を作製した。

【0123】

銀ナノワイヤ分散液は、Adv.Mater., 2002, 14, 833~837に記載の方法を参考に、PVP K30(分子量5万;ISP社製)を利用して、平均短径75nm、平均長さ35μmの銀ナノワイヤを作製し、限外濾過膜を用いて銀ナノワイヤを濾別、洗浄処理した後、ヒドロキシプロピルメチルセルロース60SH-50(信越化学工業社製)を銀に対し25質量%加えた水溶液に再分散し、銀ナノワイヤ分散液を調製した。

40

【0124】

実施例1

[透明電極の作製]

《透明電極TC-101の作製》

上記のように、ガスバリア性を有する透明電極用のフィルム基板上にグラビア印刷にて第1導電層を形成した透明電極上に、次いで、下記塗布液Aを、押し出し法を用いて、乾燥膜厚300nmになるように押し出しヘッドのスリット間隙を調整して塗布し、110、5分で加熱乾燥し、導電性ポリマーと部分エステル化ポリカルボン酸樹脂からなる第2導電層を形成し、得られた電極を8×8cmに切り出した。得られた電極を、オープン

50

を用いて110、30分加熱することで透明電極TC-101を作製した。

【0125】

第2導電層の形成

(塗布液A)

ポリチオフェン：PEDOT-PSS CLEVIOS PH510 1.59g

(固形分濃度1.89%、H.C.Starck社製)

P-1の固形分20%水分散液 0.35g

ジメチルスルホキシド(DMSO) 0.08g

透明電極TC-102~TC-110の作製

透明電極TC-101の作製において、塗布液AのP-1を、P-2~P-10に変更した
こと以外は透明電極TC-101の作製と同様にして、透明電極TC-102~TC-110
を作製した。 10

【0126】

透明電極TC-111の作製

透明電極TC-104の作製において、塗布液AのPEDOT-PSS CLEVIOS PH510
(固形分1.89%、H.C.Starck社製)を、ポリアニリンM(固形分濃度6.0%、
ティーエーケミカル)0.5gに変更したこと以外は透明電極TC-101の作製
と同様にして、透明電極TC-111を作製した。

【0127】

透明電極TC-112の作製

(ランダムな網目構造) 20

銀ナノワイヤによりランダムな網目構造を形成した上記銀ナノワイヤ基板上に、
塗布液AのP-1をP-4に代えた塗布液を用いて第2導電層を形成し、8×8cmに
切り出した。得られた電極を、オープンを用いて110、30分加熱することで
透明電極TC-112を作製した。

【0128】

比較透明電極TC-113~117の作製

透明電極TC-101の作製において、塗布液A中のP-1をHP-1~HP-5に
変更したこと以外は、透明電極TC-101の作製と同様にして、比較透明電極
TC-113~TC-117を作製した。 30

【0129】

《透明電極の評価》

得られた透明電極のフィルム形状、透明性、表面抵抗(導電性)及び膜強度を
下記のよう
に評価した。又、透明電極の安定性を評価するため、80~90%RHの環境下
で3日間置く強制劣化試験後の透明電極試料のフィルム形状、透明性、
表面抵抗及び膜強度評価を行った。

【0130】

(透明性)

JIS K 7361-1:1997に準拠して、東京電色社製 HAZE METER NDH5000
を用いて、全光線透過率を測定し、下記基準で評価した。有機電子デ
バイスに用いるため、75%以上であることが好ましい。 40

【0131】

: 80%以上

: 75%~80%未満

: 70%~75%未満

x: 70%未満

(表面抵抗)

JIS K 7194:1994に準拠して、抵抗率計(ロレスタGP(MCP-T610型)):
(株)ダイインスツルメンツ社製)を用いて表面抵抗を測定した。表面抵抗
は100Ω以下であることが好ましく、有機電子デバイスを大面積にするには、30
50

/ 以下であることが好ましい。

【0132】

(膜強度)

導電層の膜の強度を、テープ剥離法により評価した。

【0133】

導電層の上に住友スリーエム社製スコッチテープを用いて圧着/剥離を10回繰り返
し、導電層の脱落を目視観察し、下記基準で評価した。

【0134】

: 5回の圧着/剥離で変化無し

: 3回の圧着剥離で変化無し

: 1回の圧着剥離で剥離が見られるが8割以上のパターンが残っている

×: 1回の圧着剥離で剥離が見られ、残っているパターンが8割未満

評価の結果を表1に示す。

【0135】

【表 1】

透明電極 No.	バインダー 樹脂種類	導電性高分子 種類	グリッド 種類	強制劣化試験前			強制劣化試験後 [80°C90%RH(3日)]			備考
				透明性	表面抵抗 (Ω/□)	膜強度	透明性	表面抵抗 (Ω/□)	膜強度	
TC-101	P-1	ポリチオフェン	細線	○	2	○	○	3	○	本発明
TC-102	P-2	ポリチオフェン	細線	○	2	○	○	2	○	本発明
TC-103	P-3	ポリチオフェン	細線	○	2	◎	◎	2	◎	本発明
TC-104	P-4	ポリチオフェン	細線	○	2	◎	◎	2	◎	本発明
TC-105	P-5	ポリチオフェン	細線	○	2	◎	◎	2	◎	本発明
TC-106	P-6	ポリチオフェン	細線	○	2	○	○	2	○	本発明
TC-107	P-7	ポリチオフェン	細線	○	2	◎	◎	2	◎	本発明
TC-108	P-8	ポリチオフェン	細線	○	2	◎	◎	2	◎	本発明
TC-109	P-9	ポリチオフェン	細線	○	2	◎	◎	2	◎	本発明
TC-110	P-10	ポリチオフェン	細線	○	2	◎	◎	4	○	本発明
TC-111	P-4	ポリアニリン	細線	○	5	○	○	7	○	本発明
TC-112	P-4	ポリチオフェン	AgNW	◎	12	◎	◎	12	○	本発明
TC-113	HP-1	ポリチオフェン	細線	○	15	×	△	25	×	比較
TC-114	HP-2	ポリチオフェン	細線	○	15	×	△	25	×	比較
TC-115	HP-3	ポリチオフェン	細線	○	12	△	△	20	×	比較
TC-116	HP-4	ポリチオフェン	細線	○	14	△	△	20	△	比較
TC-117	HP-5	ポリチオフェン	細線	○	2	△	○	15	△	比較

グリッド種類；細線(グラビア印刷)、AgNW(銀ナノワイヤ)

【0136】

表1に示した結果から、透明電極TC-113~TC-117に対して、透明電極TC-101~112は、光透過性、導電性、膜強度に優れると共に、高温、高湿度環境下においても光透過性、導電性、膜強度の劣化が少なく、安定性に優れることがわかる。

【0137】

10

20

30

40

50

実施例 2

《有機 E L デバイスの作製》

作製した透明電極基板を超純水で洗浄後、パターン辺長 20 mm の正方形タイル状透明パターン一個が中央に配置されるように 30 mm 角に切り出し、アノード電極に用いて、以下の手順でそれぞれ有機 E L デバイスを作製した。正孔輸送層以降は蒸着により形成した。透明電極 TC - 101 ~ TC - 117 を用い、それぞれ有機 E L 素子 OEL - 201 ~ OEL - 217 を作製した。

【0138】

市販の真空蒸着装置内の蒸着用るつぼの各々に、各層の構成材料を各々素子作製に必要量を充填した。蒸着用るつぼはモリブデン製又はタングステン製の抵抗加熱用材料で作製されたものを用いた。

10

【0139】

まず、正孔輸送層、有機発光層、正孔阻止層、電子輸送層からなる有機 E L 層を順次形成した。

【0140】

正孔輸送層の形成

真空度 1×10^{-4} Pa まで減圧した後、化合物 1 の入った前記蒸着用るつぼに通電して加熱し、蒸着速度 0.1 nm / 秒で蒸着し、厚さ 30 nm の正孔輸送層を設けた。

【0141】

有機発光層の形成

20

次に、以下の手順で各発光層を設けた。

【0142】

形成した正孔輸送層上に、化合物 2 が 13.0 質量%、化合物 3 が 3.7 質量%、化合物 5 が 83.3 質量% になるように、化合物 2、化合物 3 及び化合物 5 を蒸着速度 0.1 nm / 秒で正孔輸送層と同じ領域に共蒸着し、発光極大波長が 622 nm、厚さ 10 nm の緑赤色燐光発光の有機発光層を形成した。

【0143】

次いで、化合物 4 が 10.0 質量%、化合物 5 が 90.0 質量% になるように、化合物 4 及び化合物 5 を蒸着速度 0.1 nm / 秒で緑赤色燐光発光の有機発光層と同じ領域に共蒸着し、発光極大波長が 471 nm、厚さ 15 nm の青色燐光発光の有機発光層を形成した。

30

【0144】

正孔阻止層の形成

更に、形成した有機発光層と同じ領域に、化合物 6 を膜厚 5 nm に蒸着して正孔阻止層を形成した。

【0145】

電子輸送層の形成

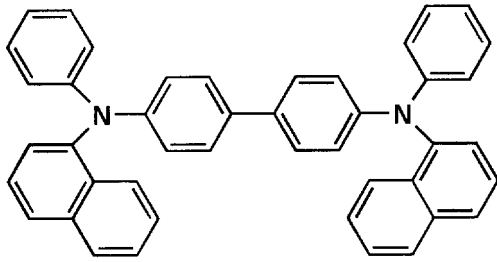
引き続き、形成した正孔阻止層と同じ領域に、CsF を膜厚比で 10% になるように化合物 6 と共蒸着し、厚さ 45 nm の電子輸送層を形成した。

【0146】

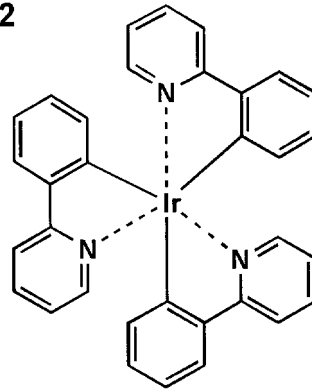
40

【化1】

化合物1

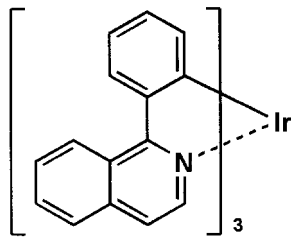


化合物2

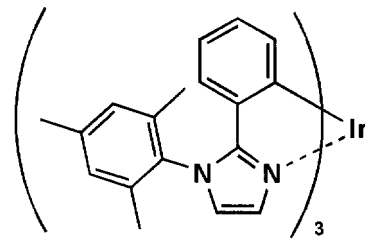


10

化合物3

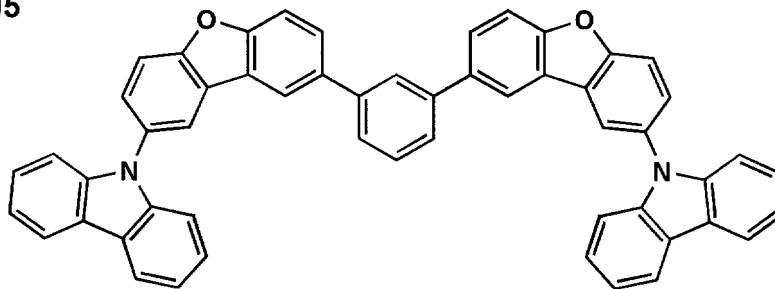


化合物4



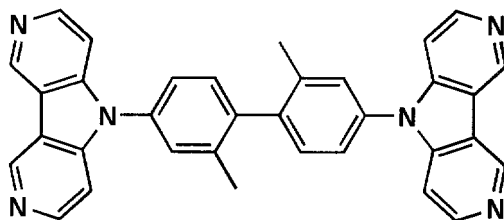
20

化合物5



30

化合物6



40

【0147】

カソード電極の形成

形成した電子輸送層の上に、透明電極を陽極として陽極外部取り出し端子及び15mm×15mmの陰極形成用材料としてAlを 5×10^{-4} Paの真空下にてマスク蒸着し、厚さ100nmの陽極を形成した。

【0148】

更に、陰極及び陽極の外部取り出し端子が形成できるように、端部を除き陽極の周囲に接着剤を塗り、ポリエチレンテレフタレート基材としAl₂O₃を厚さ300nmで蒸着した可撓性封止部材を貼合した後、熱処理で接着剤を硬化させ封止膜を形成し、発光工

50

リア 15 mm × 15 mm の有機 EL 素子を作製した。

【0149】

《有機 EL 素子の評価》

得られた有機 EL 素子について発光ムラ及び寿命を下記のように評価した。

【0150】

(発光均一性)

発光均一性は、KEITHLEY 製ソースメジャーユニット 2400 型を用いて、直流電圧を有機 EL 素子に印加し発光させた。1000 cd/m² で発光させた有機 EL 素子 OEL-201 ~ OEL-217 について、50 倍の顕微鏡で各々の発光輝度ムラを観察した。又、有機 EL 素子 OEL-201 ~ OEL-217 をオープンにて 60% RH、80 ± 2 時間加熱したのち、再び前記 23 ± 3%、55 ± 3% RH の環境下で 1 時間以上調湿した後、同様に発光均一性を観察した。

10

【0151】

：完全に均一発光しており、申し分ない

：ほとんど均一発光しており、問題ない

：部分的に若干発光ムラが見られるが、許容できる

×：全面にわたって発光ムラが見られ、許容できない

(寿命)

得られた有機 EL 素子の、初期の輝度を 5000 cd/m² で連続発光させて、電圧を固定して、輝度が半減するまでの時間を求めた。アノード電極を ITO とした有機 EL 素子を上記と同様の方法で作製し、これに対する比率を求め、以下の基準で評価した。100% 以上が好ましく、150% 以上であることがより好ましい。

20

【0152】

：150% 以上

：100 ~ 150% 未満

：80 ~ 100% 未満

×：80% 未満

評価の結果を表 2 に示す。

【0153】

【表 2】

有機EL素子	第一電極 (アノード電極)	発光均一性		寿命	備考
		強制劣化前	強制劣化後		
0EL-201	TC-101	◎	○	○	本発明
0EL-202	TC-102	◎	○	○	本発明
0EL-203	TC-103	◎	◎	◎	本発明
0EL-204	TC-104	◎	◎	◎	本発明
0EL-205	TC-105	◎	◎	◎	本発明
0EL-206	TC-106	◎	○	○	本発明
0EL-207	TC-107	◎	○	◎	本発明
0EL-208	TC-108	◎	◎	◎	本発明
0EL-209	TC-109	◎	◎	◎	本発明
0EL-210	TC-110	◎	○	○	本発明
0EL-211	TC-111	◎	○	○	本発明
0EL-212	TC-112	◎	○	◎	本発明
0EL-213	TC-113	△	×	×	比較
0EL-214	TC-114	△	×	×	比較
0EL-215	TC-115	△	×	×	比較
0EL-216	TC-116	△	△	△	比較
0EL-217	TC-117	○	△	△	比較

10

20

【0154】

表2から、比較の有機EL素子0EL-213~0EL-217は80 2時間の加熱後、発光均一性が著しく劣化するのに対し、本発明の有機EL素子0EL-201~0EL-212の発光均一性は加熱後も安定しており耐久性に優れることがわかる。

【符号の説明】

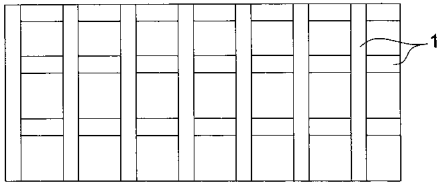
30

【0155】

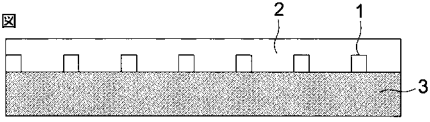
- 1 パターン状に形成された金属材料からなる第1導電層
- 2 本発明のバインダー樹脂と導電性ポリマーを含有する第2導電層
- 3 基材

【 図 1 】

上面図



断面図



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
<i>H 0 5 B</i>	<i>33/26</i>	<i>(2006.01)</i>	H 0 5 B 33/26	Z
<i>C 0 8 L</i>	<i>33/02</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 8 L 33/02	
<i>C 0 8 L</i>	<i>79/00</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 8 L 79/00	A
<i>C 0 8 L</i>	<i>65/00</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 8 L 65/00	
<i>H 0 5 K</i>	<i>1/09</i>	<i>(2006.01)</i>	H 0 5 K 1/09	D

Fターム(参考) 4F100 AB01B AK01A AK01C AK03A AK24C AK41A AL01C AT00A BA03 BA10A
 BA10C BA32B DC11B GB41 HB31B JG01B JG01C JN01 JN01A
 4J002 BG01W CE00X CM01X FD11X GQ02 HA03
 5G307 FB02 FB03 FC02 FC04 FC06 FC09