

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6597619号
(P6597619)

(45) 発行日 令和1年10月30日(2019.10.30)

(24) 登録日 令和1年10月11日(2019.10.11)

(51) Int.Cl.	F I				
HO 1 B 5/14	(2006.01)	HO 1 B 5/14	A		
HO 1 B 13/00	(2006.01)	HO 1 B 5/14	B		
B 3 2 B 9/00	(2006.01)	HO 1 B 13/00	5 0 3 B		
B 3 2 B 15/04	(2006.01)	HO 1 B 13/00	5 0 3 D		
HO 1 L 51/50	(2006.01)	B 3 2 B 9/00	A		
請求項の数 10 (全 33 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号 特願2016-543881 (P2016-543881)
 (86) (22) 出願日 平成27年7月24日 (2015.7.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2015/071152
 (87) 国際公開番号 W02016/027620
 (87) 国際公開日 平成28年2月25日 (2016.2.25)
 審査請求日 平成30年6月14日 (2018.6.14)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-168436 (P2014-168436)
 (32) 優先日 平成26年8月21日 (2014.8.21)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000001270
 コニカミノルタ株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
 (74) 代理人 110000925
 特許業務法人信友国際特許事務所
 (72) 発明者 吉田 和央
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ
 ニカミノルタ株式会社内
 (72) 発明者 小島 茂
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ
 ニカミノルタ株式会社内
 (72) 発明者 古川 隼
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ
 ニカミノルタ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明電極、透明電極の製造方法、及び、電子デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属ナノ粒子を用いて構成され、透明基板の一主面上に設けられた金属細線パターンと

、
 前記金属細線パターンの表面を覆うように前記透明基板の一主面上に設けられ、かつ、
 表面粗さが5nm以下である金属酸化物層とを有する

透明電極。

【請求項2】

前記金属酸化物層は、金属酸化物ナノ粒子を用いて構成された

請求項1に記載の透明電極。

【請求項3】

前記金属酸化物ナノ粒子の平均粒径は、50nm以下である

請求項2に記載の透明電極。

【請求項4】

前記金属酸化物層は、酸化インジウム・スズを用いて構成された

請求項1～3のいずれか一項に記載の透明電極。

【請求項5】

透明基板上に、金属ナノ粒子を用いて構成された金属細線パターンを形成する第1工程と、

前記金属細線パターンを覆うように、かつ、表面粗さが5nm以下となるように透明基

板上に金属酸化物層を成膜する第2工程とを有する

透明電極の製造方法。

【請求項6】

前記第2工程は、前記金属細線パターンが形成された透明基板上に金属酸化物ナノ粒子が分散された分散液を塗布した後、乾燥処理することで前記金属酸化物層を成膜する

請求項5記載の透明電極の製造方法。

【請求項7】

前記乾燥処理は、赤外線乾燥、またはフラッシュ光乾燥によって乾燥を行う

請求項6記載の透明電極の製造方法。

【請求項8】

前記第1工程後、1分以内に前記第2工程を行う

請求項5～7のいずれか一項に記載の透明電極の製造方法。

【請求項9】

請求項1～4に記載の透明電極を用いた電子デバイス。

【請求項10】

前記電子デバイスが有機電界発光素子である

請求項9に記載の電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、透明電極、透明電極の製造方法、及び、この透明電極を用いた電子デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

現在、薄型の発光材料として有機電界発光素子が注目されている。

有機材料のエレクトロルミネッセンス(Electro Luminescence: EL)を利用した有機電界発光素子(いわゆる有機EL素子)は、数V～数十V程度の低電圧で発光が可能な薄膜型の完全固体素子であり、高輝度、高発光効率、薄型、軽量といった多くの優れた特徴を有している。このため、各種ディスプレイのバックライト、看板や非常灯等の表示板、照明光源等の面発光体として近年注目されている。

【0003】

このような有機EL素子は、2枚の電極間に有機材料を用いて構成された発光層が配置された構成であり、発光層で生じた発光光は電極を透過して外部に取り出される。このため、2枚の電極のうちの少なくとも一方は透明電極として構成され、透明電極側から発光光は取り出される。

【0004】

なお、透明電極は、有機EL素子だけでなく、太陽光電池、タッチパネル、液晶表示素子、各種受光素子の電極等にも利用されている。また透明電極は、通常、膜厚の薄い導電膜であるので、その薄さを利用して、フレキシブルな電子デバイスにも用いられる。

【0005】

以上のような電子デバイスにおいては、近年、透明電極の面積化のための低抵抗化が求められている。そこで、導電性金属材料からなる細線構造部と透光性の導電膜とを有する透明電極(例えば下記特許文献1参照)や、金属ナノ粒子より形成された導電性の金属細線パターンと、該金属細線パターン上に導電性ポリマー含有層とを有する構成(例えば下記特許文献2参照)により、低抵抗化を狙った提案がなされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2009-4348号公報

【特許文献2】特開2013-89397号公報

10

20

30

40

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、このような透明電極は、電極の表面平滑性が不十分であるため、電子デバイスに用いた場合には、例えば電極表面の部分的な突起等を起点として電極の短絡やショート等の不具合が生じるという課題を有していた。さらに、上記特許文献2に示された構成の透明電極は、導電性ポリマーを用いて構成されているため、高温・高湿環境下において性能が劣化するという課題を有している。

【0008】

そこで本発明は、表面平滑性を有しながらも高温・高湿耐性に優れた透明電極、及びこの透明電極の製造方法、及び、この透明電極を用いることによって信頼性の向上が図られた電子デバイスを提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

このような目的を達成するための本発明の透明電極は、金属ナノ粒子を用いて構成され、透明基板の一主面上に設けられた金属細線パターンと、金属細線パターンの表面を覆うように透明基板の一主面上に設けられ、かつ、表面粗さが5 nm以下である金属酸化層とを有する。

【0010】

また本発明の透明電極の製造方法は、透明基板上に、金属ナノ粒子を用いて構成された金属細線パターンを形成する第1工程と、金属細線パターンを覆うように、かつ、表面粗さが5 nm以下となるように透明基板上に金属酸化層を成膜する第2工程とを有する。

20

【0011】

また本発明の電子デバイスは、上記構成の透明電極を有することを特徴としている。電子デバイスは、例えば有機電界発光素子であることとする。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、表面平滑性を有しながらも高温・高湿耐性に優れた透明電極、及び、この透明電極を用いたことにより信頼性の向上が図られた電子デバイスを提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の第1実施形態に係る透明電極の構成を示す断面模式図である。

【図2】本発明の第1実施形態に係る透明電極の変形例の構成を示す断面模式図である。

【図3】本発明の第2実施形態に係る透明電極の製造に用いる製造装置の構成図である。

【図4】図3の製造装置における波長制御赤外線ヒーターの構成を示す断面模式図である。

【図5】図4の波長制御赤外線ヒーターの変形例を示す断面模式図である。

【図6】本発明の透明電極を用いた電子デバイス（有機EL素子）の一例を示す断面模式図である。

40

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の実施の形態を、図面に基づいて次に示す順に説明する。

1. 第1実施形態：透明電極
 - 1-1. 変形例：光取り出し層を設けた透明電極
2. 第2実施形態：透明電極の製造装置及び製造方法
3. 第3実施形態：透明電極の用途
4. 第4実施形態：電子デバイス（有機EL素子）
5. 第5実施形態：電子デバイス（有機EL素子）の用途

【0015】

50

1. 第1実施形態：透明電極

図1は、本発明の第1実施形態に係る透明電極の構成を示す断面模式図である。この図に示すように、透明電極10は、透明基板11の一主面上に金属細線パターン1と、金属酸化物層2とを積層した3層構造である。すなわち、例えば透明基板11上に、金属細線パターン1と金属酸化物層2とがこの順に設けられている。このうち、透明電極10における金属細線パターン1は、金属ナノ粒子1aを用いて構成され、金属酸化物層2は、金属細線パターン1の表面を覆うように透明基板11上に設けられ、表面粗さが5nm以下であるところが特徴的である。

【0016】

以下に、このような積層構造の透明電極10を構成する各構成要素の詳細を、透明基板11、金属細線パターン1、及び金属酸化物層2の順に説明する。尚、本発明の透明電極10の透明とは、波長550nmでの光透過率が50%以上であることをいう。

また、大面積の電子デバイスに用いるための透明電極のシート抵抗(Ω/sq.)は、1(Ω/sq.)以下であることが好ましく、0.5(Ω/sq.)以下であることがさらに好ましい。シート抵抗(Ω/sq.)は、例えば、JIS K6911、ASTM D257等に準拠して測定することができ、また市販の表面抵抗率計を用いて測定することができる。

【0017】

<透明基板>

本発明の透明電極に用いられる透明基板11としては、高い光透明性を有していれば、特に制限はない。例えば樹脂基板、樹脂フィルム、ガラス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。

【0018】

透明樹脂フィルムは、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(PE T)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、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。そして特に、可視域の波長(380~780nm)における透過率が80%以上の透明樹脂フィルムであれば、好ましく適用することができる。

【0019】

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、透明樹脂フィルムは、二軸延伸ポリエチレンテレフタレート樹脂フィルム、二軸延伸ポリエチレンナフタレート樹脂フィルム、ポリエーテルサルホン樹脂フィルム、ポリカーボネート樹脂フィルム等の二軸延伸ポリエステル樹脂フィルムであることが好ましく、二軸延伸ポリエチレンテレフタレート樹脂フィルム、二軸延伸ポリエチレンナフタレート樹脂フィルムであることがより好ましい。

【0020】

また透明基板11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。透明基板11の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。透明基板11の表面処理としては、例えばコロナ放電処理、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。

【0021】

また、易接着層を構成する材料としては、例えばポリエステル、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、ピ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2層以上で構成してもよい。

【0022】

また、透明基板11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い。このような被膜及びハイブリット被膜は、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された水蒸気透過度(25±0.5、相対湿度(90±2)%RH)が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g / (m}^2 \cdot 24 \text{ h)}$ 以下のバリア性フィルムであることが好ましい。またさらに、JIS K 7126-1987に準拠した方法

10

【0023】

上記バリア性フィルムの形成材料としては、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。さらに、上記バリア性フィルムの脆弱性を改良するために、無機材料膜と有機材料膜とを積層した構造を持たせることがより好ましい。なお、この場合、無機材料膜と有機材料膜との積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

20

【0024】

<金属細線パターン>

本発明の金属細線パターン1は、金属ナノ粒子1aを用いて構成され、透明基板11の一主面上に設けられている。

【0025】

金属ナノ粒子1aを構成する金属材料としては、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が、導電性及び安定性の観点から銀であることが好ましい。

【0026】

また金属ナノ粒子1aの平均粒径は、1nm以上100nm以下であることが好ましく、1nm以上50nm以下であることがより好ましく、1nm以上30nm以下であることがより好ましい。金属ナノ粒子1aの平均粒径が1nm以上であることにより、溶媒への分散性が良好となり、透明基板との密着性も良好になる。また、平均粒径が100nm以下であることにより、透明電極の透明性に影響することなく導電性を確保することができる。

30

【0027】

ここで、金属ナノ粒子1aの平均粒径は、金属ナノ粒子1aの電子顕微鏡観察から、円形、楕円形又は実質的に円形若しくは楕円形として観察できる金属ナノ粒子1aをランダムに200個以上観察し、各金属ナノ粒子1aの粒径を求め、その数平均値を求めること

40

【0028】

金属細線パターン1のパターン形状は、特に制限はなく、例えばストライプ状、あるいはメッシュ状であってもよいが、透明性の観点から透明電極10の開口率が、80%以上となるように金属細線パターン1が設けられることが好ましい。

【0029】

透明電極10の開口率とは、光透過性を有する領域が全体に占める割合である。例えば

50

金属細線パターン 1 が光不透過性の金属材料で構成され、線幅 100 μm 、線間隔 1 mm のストライプ状パターンである場合には、透明電極 10 の開口率は、およそ 90 % である。

【0030】

金属細線パターン 1 のパターン形状の線幅は、10 ~ 200 μm であることが好ましい。パターン形状の線幅が 10 μm 以上であることにより、所望の導電性を確保することができる。また、パターン形状の線幅が 200 μm 以下であることにより、透明電極として十分な透明性を確保することができる。

【0031】

金属細線パターン 1 の高さは、0.1 ~ 5 μm であることが好ましい。金属細線パターン 1 の高さが 0.1 μm 以上であることにより、所望の導電性を確保することができる。また、金属細線パターン 1 の高さが 5 μm 以下であることにより、例えば透明電極 10 を有機 EL 素子等の電子デバイスに用いた場合に、金属細線パターンの高さによる凹凸差がその上部に形成される発光機能層の膜厚分布に影響を与えない。

【0032】

< 金属細線パターンの形成方法 >

金属細線パターン 1 の形成方法としては、金属ナノ粒子 1 a を含有するインクを所望のパターン形状に印刷する方法が好ましい。このような印刷方法としては、特に制限はなく、グラビア印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷、インクジェット印刷等の公知の印刷法により所望のパターン形状に形成できる。

【0033】

< 金属酸化物層 >

金属酸化物層 2 は、金属細線パターン 1 の表面を覆うように透明基板 11 の一主面上に設けられ、表面粗さが 5 nm 以下（好ましくは 3 nm 以下）であるところが特徴的である。また、金属酸化物層 2 は、層媒体と、この層媒体中に分散される金属酸化物ナノ粒子とを用いて構成されていることが好ましい。

なお、表面粗さは、算術平均粗さ R_a (nm) であり、例えば原子間力顕微鏡 (Digital Instruments 社製) を用いて測定することとする。

【0034】

金属細線パターン 1 は、金属ナノ粒子 1 a を用いて構成されているため、パターン形成工程や乾燥工程中に粒子同士が凝集する等して、表面に部分的な突起を有している。金属酸化物層 2 は、このような金属細線パターン 1 の突起を埋め込むことにより、その表面粗さが 5 nm 以下となっている。

【0035】

金属酸化物層 2 の膜厚は、0.05 ~ 5 μm であることが好ましく、0.1 ~ 2 μm であることがさらに好ましい。金属酸化物層 2 の膜厚が 0.1 μm 以上であることにより、透明電極 10 の十分な表面平滑性を確保することができる。また、金属酸化物層 2 の膜厚が 2 μm 以下であることにより、透明電極 10 の透明性に影響を与えない。

ここで、金属酸化物層 2 の膜厚は、金属細線パターン 1 の表面を覆うように形成されていれば、図 1 に示すように金属細線パターン 1 の高さ（厚み）より小さくてもよい。

【0036】

[1 . 金属酸化物ナノ粒子]

金属酸化物ナノ粒子を構成する金属酸化物材料としては、特に制限はなく、酸化インジウム・スズ (ITO)、酸化スズ (SnO)、酸化亜鉛 (ZnO) 等が挙げられ、導電性の観点から ITO であることが好ましい。

【0037】

また金属酸化物ナノ粒子の平均粒径は、100 nm 以下であることが好ましく、50 nm 以下であることがより好ましく、30 nm 以下であることがより好ましい。平均粒径が 100 nm 以下であることにより、透明電極 10 の透明性に影響することなく、導電性及び電極の表面平滑性を確保することができる。また平均粒径が 50 nm 以下であることに

10

20

30

40

50

より、更に良好な導電性及び電極の表面平滑性を得ることができる。

なお、金属酸化層2は、上記の金属酸化ナノ粒子の平均粒径が同じ粒子を用いて構成されていてもよいし、平均粒子が異なる粒子同士を組み合わせ構成してもよい。

【0038】

ここで、金属酸化ナノ粒子の平均粒径は、上記金属細線パターンの金属ナノ粒子1aの測定方法と同様に測定できる。

【0039】

[2. 金属酸化ナノ粒子の作製方法]

金属酸化ナノ粒子の製造方法の一例として、ITO粒子の製造方法を説明する。

【0040】

(2.1 インジウムとスズとを含有した溶液の作製)

まず、インジウムとスズとを含有した溶液を作製する。この溶液は、溶媒にインジウム塩とスズ塩とを溶解し、インジウム濃度が0.1~4.0mol/L、好ましくは0.2~2.0mol/Lとなるように調整する。またスズ塩の添加量は、インジウムに対して5~20mol%とする。

【0041】

溶媒としては、インジウム塩及びスズ塩を均一に溶解させ、またはITOの導電性を向上させる観点から、1分子当たり、少なくともOH基を1個以上持つ有機溶媒が好ましく、OH基を2個以上もつポリオールがさらに好ましい。具体的には、アルコール類、中でも多価アルコール類が好ましく、さらに好ましくは、エチレングリコール、ジエチレングリコールが挙げられるが、金属酸化層2の成膜時の加熱温度で容易に蒸発できる溶媒であればこれに限られず、例えば有機溶媒の沸点が100 から300 以下、さらに好ましくは250 以下の多価アルコール、または、その誘導体であればよく、またイオン性液体でもよい。

【0042】

なお、溶媒は1種のみを用いてもよいし、2種以上を混合して用いても良い。さらに好ましくは、50体積%以上の水を溶解できる程度の親水性の強い水溶性の有機溶媒を用いる。

【0043】

インジウム塩としては、例えば $\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 InCl_3 、 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ および $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ の群から選ばれる少なくとも1種のインジウムの無水物結晶塩、または、 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ などの水和物の結晶塩等が挙げられる。またインジウム塩は、インジウムメタルを $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 HNO_3 、 HCl 、 H_2SO_4 等に溶解することにより得られる溶液を、有機溶媒中に溶解することによって溶媒中に溶解させた状態として得ることができる。

なお、有機溶媒中の含有水分を少なくするという観点から、無水物結晶塩を用いることが好ましい。

【0044】

スズ塩としては、例えば $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 SnCl_2 、 SnCl_4 、 $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ および SnSO_4 の群から選ばれる少なくとも1種のスズの無水物結晶塩、または、 $\text{Sn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ などの水和物の結晶塩等が挙げられる。またスズ塩は、スズメタルを $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 HNO_3 、 HCl 、 H_2SO_4 等に溶解することにより得られる溶液を、有機溶媒中に溶解することによって溶媒中に溶解させた状態として得ることができる。また、テトラメチルスズ、テトラブチルスズなどの有機スズを有機溶媒中に溶解して用いても良い。

なお、有機溶媒中の含有水分を少なくするという観点から、無水物結晶塩または有機スズを用いることが好ましいが、取扱い安全性の観点からは、無水物結晶塩を用いることが好ましい。

【0045】

10

20

30

40

50

インジウムとスズとを含有した溶液中のインジウム濃度は、中和反応前において、 $0.1 \sim 4.0 \text{ mol/L}$ 、好ましくは $0.2 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ になるように調整する。インジウム濃度が 0.1 mol/L 以上であることにより、ITO粒子の生産性を確保できる。また、インジウム濃度が 4.0 mol/L 以下であることにより、インジウム塩が有機溶媒中に析出することなく溶解し、後述する加熱処理時の溶液中において、インジウム塩が均一に有機溶媒中に存在するため、均一な粒径の粒子を作製することができる。

【0046】

(2.2 スズ含有インジウム水酸化物沈殿溶液の作製)

次に、インジウムとスズとを含有した溶液の液温を $5 \sim 95$ 、好ましくは $10 \sim 50$ の範囲に維持する。そして、保温された溶液に、塩基性塩を含有した溶液を、24時間以内に、好ましくは1分間～120分間の添加時間で添加し、スズを含有するインジウム水酸化物を含む沈殿溶液（以下、「スズ含有インジウム水酸化物沈殿溶液」と記す）を作製する。

10

【0047】

塩基性塩を含有した溶液は、上記有機溶媒に沈殿剤として塩基性塩を溶解することで作製する。

【0048】

塩基性塩としては、例えば NaOH 、 KOH 、 NH_4OH 、 NH_3 、 NH_4HCO_3 および $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 等が挙げられ、 NaOH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ を用いることが好ましい。なお、塩基性塩は、この群から選ばれる少なくとも1種の塩基性塩を有していればよく、2種以上を混合してもよい。

20

【0049】

塩基性塩の添加量は、インジウム塩の $0.5 \sim 100$ 当量、好ましくは $1.0 \sim 10$ 当量となるように添加する。塩基性塩の投入量が多いほど、沈殿時のpH変動が急激に起こり微細な粒子を生成できる。

【0050】

(2.3 加熱処理)

次いで、生成したスズ含有インジウム水酸化物粒子からITO粒子を得る為に、得られたスズ含有インジウム水酸化物沈殿溶液を密閉容器中にて加熱処理（オートクレーブ処理）を行う。この際、凝集体増加を回避する観点から、スズ含有インジウム水酸化物粒子を沈殿溶液から固液分離し、乾燥させることなく加熱処理（オートクレーブ処理）工程に移行することが好ましい。

30

なお、密閉容器中にて加熱処理するスズ含有インジウム水酸化物沈殿溶液に含まれる水分量は、高純度のスズ含有酸化インジウムを生成する観点から、15質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがさらに好ましい。

【0051】

加熱処理温度及び処理時間は、使用する材料に合わせて適宜設定することとする。加熱装置としては、例えばマントルヒーター、リボンヒーター、オイルバス等が挙げられる。また、反応器は、使用する溶媒の 300 の蒸気圧の圧力下でも密閉状態を保持する機能を有するものを用いることが好ましい。

40

【0052】

(2.4 固液分離・洗浄)

次いで、固液分離・洗浄を行い、ITO粒子のスラリーを得る。ここで、ITO粒子のスラリーは、後述する金属酸化物層2の製造工程へ送っても良いし、一旦、乾燥させてITO粒子とした後、金属酸化物層2の製造工程へ送っても良い。

なお、ITO粒子の粒径は、上述した作製工程中において、塩基性塩の投入量や加熱温度、時間を制御することによって調整される。

【0053】

[3. 層媒体]

金属酸化物ナノ粒子を分散させる層媒体としては、樹脂材料（バインダー）を用いて構

50

成する。

樹脂材料（バインダー）としては、特に制限はなく、従来公知の材料を用いることができ、例えば例えば、ポリアクリロニトリルなどのアクリル系ポリマーやPEDOT（poly(3,4-ethylenedioxythiophene)）などのポリチオフェン、またはポリアニリンが挙げられる。

【0054】

< 金属酸化物層の形成方法 >

金属酸化物層2の形成方法としては、例えば、溶媒に上述した層媒体であるバインダーと金属酸化物ナノ粒子とを分散させた分散液を、金属細線パターン1が形成された透明基板11上に塗布し、乾燥処理することで形成する。

10

【0055】

溶媒としては、上記金属酸化物ナノ粒子の形成に用いた有機溶媒の他に、アルコール、ケトン、エーテル、エステル、トルエン、シクロヘキサン等が挙げられ、純水であっても良い。またさらに、有機溶媒と界面活性剤またはカップリング剤などの分散剤とを併用してもよい。

【0056】

塗布する方法としては、特に限定はなく、公知の印刷方法を広く用いることができる。例えば、グラビアコート法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法、マイクロコンタクトプリント法、インクジェット法、さらに極微量の液滴を吐出するスーパーインクジェット法等各種方式が挙げられるが、版を用いないインクジェット法、又はスーパーインクジェット法が好ましい方法である。

20

【0057】

乾燥処理としては、例えばホットプレートによる乾燥処理、赤外線照射、またはフラッシュ光照射による乾燥処理が挙げられる。中でも、基板にダメージを与えず、効率的に溶媒を除去でき、層厚分布の均一性が得られる観点から、赤外線照射、またはフラッシュ光照射による乾燥処理が好ましい。これにより、表面粗さ5nm以下の金属酸化物層2が成膜される。

【0058】

ここで赤外線照射による乾燥処理の場合、例えば波長制御赤外線ヒーター等により特定の波長領域を選択的に照射することで乾燥させることが好ましい。これにより、例えば透明基板11の特定の吸収領域をカットすることや、金属酸化物層2を構成する溶媒の蒸発に有効な波長を選択的に照射することができ、薄膜の透明基板11であっても変形することなく乾燥できる。

30

【0059】

なお、本発明の金属酸化物層2は、表面粗さが5nm以下を満たす構成であればどのような態様であってもよい。例えば、本実施形態の金属酸化物層2は、層媒体（バインダー）と層媒体中に分散される金属酸化物ナノ粒子とを用いて構成したが、層媒体を用いない構成としてもよい。この場合、上述した金属酸化物層2の形成方法においては、溶媒中に金属酸化物ナノ粒子を分散させた分散液を金属細線パターン1が形成された透明基板11上に塗布し、乾燥処理することで形成することとする。

40

また、例えば上述の金属酸化物材料で構成されたベタ膜として成膜されていてもよい。

【0060】

また以上のような透明電極10は、透明基板11との間に金属細線パターン1と金属酸化物層2とが挟持される状態で、保護膜で覆われていたり、別の導電性層が積層されていても良い。この場合、透明電極10の光透過性を損なうことのないように、保護膜及び導電性層が光透過性を有することが好ましい。また、金属細線パターン1と透明基板11の間にも、必要に応じた層を設けた構成としても良い。

【0061】

< 効果 >

以上のような構成の透明電極10は、金属細線パターン1の表面を覆うように透明基板

50

11の一主面上に設けられ、かつ、表面粗さが5nm以下である金属酸化層2を有する。これにより、例えば金属細線パターン1の表面を覆う材料として導電性ポリマーを用いた場合と比べて、高温・高湿環境下において性能の劣化が生じることなく、表面平滑性を有しながらも高温・高湿耐性に優れた透明電極10が得られる。そしてこのような透明電極10を用いた電子デバイスは、信頼性の向上が図られたものとなる。

【0062】

また、透明電極10を構成する金属酸化層2は、金属酸化ナノ粒子を用いて構成されている。これにより、金属細線パターン1の電極表面に部分的な突起が存在した場合に、突起間の空間部を金属酸化ナノ粒子が分散することにより均一に埋めることができるため、さらに表面平滑性が優れた透明電極10が得られる。

10

【0063】

1-1. 変形例：光散乱層を設けた透明電極

図2は、本発明の第1実施形態に係る透明電極の変形例の構成を示す断面模式図である。この図に示す透明電極20が、先の図1を用いて説明した透明電極10と異なるところは、透明基板11と金属細線パターン1及び金属酸化層2との間に、光取り出し層21を設けて4層構造としたところにあり、他の構成は同一である。すなわち、例えば透明基板11上に、光取り出し層21と、金属細線パターン1と、金属酸化層2とがこの順に設けられている。このため、同一の構成要素には同一の符号を付し、重複する説明は省略する。

【0064】

<光取り出し層>

光取り出し層21は、透明基板11側からの光取り出し効率を向上させる層であり、透明基板11と金属細線パターン1及び金属酸化層2との間に設けられている。また、光取り出し層21は、層媒体(バインダー)と光散乱粒子とを用いて構成され、層媒体と光散乱粒子との混合物による屈折率差を利用した混合光散乱層である。

20

【0065】

以上のような光取り出し層21は、金属酸化層2よりも高い屈折率を有し、波長550nmにおける屈折率が1.7以上3.0未満の範囲内である高屈折率層であることが好ましい。この場合、金属酸化層2の屈折率より0.1以上高いと好ましく、0.3以上高いとさらに好ましい。また、光取り出し層21は、層媒体と光散乱粒子とを混合した場合に、屈折率1.7以上3.0未満を満たせばよく、各々の素材の屈折率は1.7未満若しくは3.0以上であってもよい。このような混合系の場合、光取り出し層21の屈折率は、各々の素材固有の屈折率に混合比率を乗じた合算値により算出される屈折率で代用可能である。

30

なお、屈折率の測定は、25の雰囲気下で発光ユニットからの発光光の発光極大波長のうち最も短い発光極大波長の光線を照射し、アッペ屈折率計(ATAGA社製、DR-M2)を用いて行う。

【0066】

また、光取り出し層21は、透過率が50%以上であることが好ましく、55%以上であることがより好ましく、60%以上であることが特に好ましい。

40

【0067】

また、光取り出し層21の一主面上には、表面を平滑にするための平滑層が形成されていてもよい。

【0068】

光散乱粒子としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、有機微粒子であっても、無機微粒子であってもよいが、中でも高屈折率を有する微粒子(高屈折率粒子)であることが好ましい。ここで、光散乱粒子は、分散性や安定性向上の観点から、表面処理を施したものをを用いてもよい。

【0069】

また、バインダーとしては、公知の樹脂(バインダー)が特に制限なく使用可能であり

50

、目的に応じて適宜選択することができる。

【0070】

<光取り出し層の形成方法>

光取り出し層21の形成方法としては、例えば、溶媒にバインダーと光散乱粒子を分散させた塗布液を、透明基板11上に塗布し、乾燥処理することで形成する。なお、バインダーとして硬化性材料を用いる場合には、硬化処理を行う。

【0071】

塗布する方法、及び、乾燥処理は、上記金属酸化物層2で説明したと同様の方法を用いることができる。

【0072】

硬化処理は、バインダーとして紫外線硬化性樹脂を用いる場合には、乾燥処理後の塗布液に紫外線を照射することができれば、いずれの紫外線照射方法であっても良い。例えば、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光線から発する紫外線等が利用でき、好ましくはエキシマUVランプによる紫外線が使用される。

【0073】

また、バインダーとして、電離放射線硬化型樹脂組成物を用いる場合には、電離放射線硬化型樹脂組成物の通常の硬化方法、すなわち、電子線又は紫外線を照射することによって硬化させることができる。例えば、コックロフワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される10～1000keVの範囲内、好ましくは30～300keVの範囲内のエネルギーを有する電子線等が使用される。これらの中でも特に電子線強度の弱い物が好ましく、浜松ホトニクス社製の電子線光源『EBエンジン』等が特に好ましく適用できる。

【0074】

また以上のような透明電極20は、透明基板11との間に光取り出し層21と金属細線パターン1と金属酸化物層2とが挟持される状態で、保護膜で覆われていたり、別の導電性層が積層されていても良い。この場合、透明電極20の光透過性を損なうことのないように、保護膜及び導電性層が光透過性を有することが好ましい。また、金属細線パターン1と透明基板11の間にも、必要に応じた層を設けた構成としても良い。

【0075】

<効果>

以上のような構成の透明電極20は、透明基板11と金属細線パターン1及び金属酸化物層2との間に、光取り出し層21が設けられる構成である。これにより、第1実施形態の効果に加えて、透明基板11側からの光透過性が向上する。そしてこのような透明電極20を用いた電子デバイスは、有機EL素子として用いた場合に、発光効率の向上が図られたものとなる。

【0076】

2. 第2実施形態：透明電極の製造装置及び製造方法

図3は、本発明の第2実施形態に係る透明電極の製造に用いる製造装置の構成図である。この図に示すように、製造装置100は、いわゆるロール・トゥ・ロール方式により、ロール状に巻かれた透明基板11を、元巻きロール102から巻取りロール104で巻き取り、その巻き取り搬送の途中で、透明基板11上に金属細線パターン1と金属酸化物層2とを形成する装置である。また、本実施形態においては、金属細線パターン1の形成後、5分以内（好ましくは1分以内）に金属酸化物層2の形成が行われるところが特徴的である。

なお、ここでは、図1に示す透明電極10を製造する装置及び方法について説明する。

【0077】

<製造装置>

図3に示すように、製造装置100は、主に搬送部110、第1塗布部120、第1乾燥部130、第2塗布部140、第2乾燥部150、搬送部160から構成されている。

【 0 0 7 8 】

[1 . 搬送部 1 1 0]

搬送部 1 1 0 には、複数の搬送ローラー 1 1 2 が設置されている。搬送部 1 1 0 では、搬送ローラー 1 1 2 により元巻きロール 1 0 2 から透明基板 1 1 が引き出されながら、透明基板 1 1 の張力調整などが行われる。

搬送部 1 1 0 にはアキュムレーターを設置することが可能である。搬送部 1 1 0 にアキュムレーターを設置した場合には、連続搬送、間欠搬送の選択が可能となり、搬送部 1 1 0 にアキュムレーターを設置することは好ましい態様である。

【 0 0 7 9 】

[2 . 第 1 塗布部 1 2 0]

第 1 塗布部 1 2 0 には、搬送ローラー 1 2 2、プラテン 1 2 4、印刷ヘッド 1 2 6 が設置されている。第 1 塗布部 1 2 0 では、搬送ローラー 1 2 2 により透明基板 1 1 が搬送され、その途中で透明基板 1 1 がプラテン 1 2 4 により支持されながら透明基板 1 1 に対し印刷ヘッド 1 2 6 から塗布液が塗布・パターンニングされる。なお、印刷ヘッド 1 2 6 は、インクジェット印刷のためのヘッドである。

【 0 0 8 0 】

[3 . 第 1 乾燥部 1 3 0]

第 1 乾燥部 1 3 0 には、搬送ローラー 1 3 2、波長制御赤外線ヒーター 3 0 が設置されている。第 1 乾燥部 1 3 0 では、搬送ローラー 1 3 2 により透明基板 1 1 が搬送され、その途中で塗布・パターンニング後の塗布液に対し波長制御赤外線ヒーター 3 0 により赤外線が照射され、塗布液が乾燥させられる。

【 0 0 8 1 】

図 4 は、製造装置における波長制御赤外線ヒーターの構成を示す断面模式図である。この図に示すように、波長制御赤外線ヒーター 3 0 は、外観が円柱状を有しており、主にフィラメント 3 2、保護管 3 4 及びフィルター 3 6、3 8 がこの順に同心円状に配置された構成を有している。

【 0 0 8 2 】

また、波長制御赤外線ヒーター 3 0 は、波長 3 . 5 μm 以上の赤外線を吸収する機能を有している。「波長 3 . 5 μm 以上の赤外線を吸収する」とは、波長 3 . 5 μm 以上の遠赤外線領域において、赤外線透過率が 5 0 % 以下であることをいい、好ましくは 4 0 % 以下、さらに好ましくは 3 0 % 以下であることをいう。

【 0 0 8 3 】

フィルター 3 6、3 8 自体は、フィラメント 3 2 により加熱され高温となるため、自身が赤外線の放射体となり、フィラメント 3 2 が発する赤外線より、長波長の赤外線を放射する。しかし、波長制御赤外線ヒーター 3 0 では、フィルター 3 6、3 8 の間の中空部 4 0 で冷媒（例えば冷却空気）が流通するようになっており、その冷却機能によりフィルター 3 6、3 8 の表面温度を低下させ、フィルター 3 6、3 8 が発する 2 次放射を抑制することができるようになっている。その結果、主に透明基板 1 1 に吸収領域のある波長 3 . 5 μm 以上の遠赤外線をカットできる。そして、被乾燥物には、溶媒の吸収領域である波長 3 . 5 μm 以下の近赤外線を選択的に照射することで、透明基板 1 1 を変形させることなく塗布液を乾燥させることができる。

【 0 0 8 4 】

フィルター 3 6、3 8 の材質としては、石英ガラス、ホウケイ酸ガラスなどがあり、耐熱性、耐熱衝撃性の点から石英ガラスが好ましい。

【 0 0 8 5 】

また、フィルター 3 6、3 8 の厚さ及び枚数は、必要な赤外線スペクトルにより、適宜選択・変更することができる。

【 0 0 8 6 】

冷却機能としては、上記のとおり、波長制御用のフィルターを中空で二重又は多重積層し、フィルター間の中空部分に空気を流すことで冷却できる。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 7 】

フィルター 3 6、3 8 の形状は、上記のとおり、円柱状のフィラメント 3 2 全体を同心円状に覆ってもよいし、図 5 に示すとおり、フィラメント 3 2 (及び保護管 3 4) の 3 方向を反射板 4 2 で被覆し、赤外線の放射面側にフィルター 3 6、3 8 を平行板状に配置してもよい。

【 0 0 8 8 】

また、フィルター 3 6、3 8 に加えさらに別のフィルターを配置して多重構造としてもよい。この場合の冷却機能は、冷却用の空気を、フィルター間の中空部同士で互いに逆方向に流すことが冷却効率の点から好ましい。また、排出側の冷却用空気は、系外に排出してもよいし、乾燥処理工程で使用する熱風の一部として利用してもよい。

10

【 0 0 8 9 】

フィラメント 3 2 の温度は、放射される赤外線スペクトルの主波長が溶媒の吸収に相当する $3.5 \mu\text{m}$ 以下となるため、600 以上が好ましく、フィラメント 3 2 の耐熱性の点から 3000 以下とすることが好ましい。

ここで、ウィーンの変位則によれば、フィラメント温度を昇温させると、放射される赤外線スペクトルの主波長が溶媒の吸収波長に相当する $3.5 \mu\text{m}$ 以下とすることができる。すなわち、透明基板 1 1 に吸収領域のある波長 $3.5 \mu\text{m}$ 以上の遠赤外線をカットできる。

したがって、フィラメント 3 2 の温度を適宜選択・変更することで、溶媒の吸収波長に相当する波長域の輻射エネルギーを増加させることができる。

20

【 0 0 9 0 】

また、被乾燥物側に配置される最外側のフィルター 3 8 の表面温度は、フィルター 3 8 自身の赤外線吸収による 2 次放射を抑制する観点から、200 以下とすることが好ましく、150 以下とすることがさらに好ましい。この場合、フィルター 3 8 の表面温度は、二重又は多重に積層されたフィルター間に空気を流すことで調整できる。

【 0 0 9 1 】

また、第 1 乾燥部 1 3 0 は、被乾燥物に吸収されなかった赤外線を高効率で利用するために、乾燥処理ゾーンが赤外線反射性の高い材料により構成(被覆)されていてもよい。

【 0 0 9 2 】

なお、図 4 及び図 5 に示すとおり、波長制御赤外線ヒーター 3 0 には中空部 4 0 で冷媒を流通(循環)させるための冷却機構 5 0 が接続され、さらに冷却機構 5 0 とフィラメント 3 2 とには制御装置 6 0 が接続されている。かかる制御回路において、制御装置 6 0 により、冷却機構 5 0 による中空部 4 0 への冷媒の流通量やフィラメント 3 2 の発熱温度などが制御される。

30

【 0 0 9 3 】

[4 . 第 2 塗布部 1 4 0]

図 3 に示す第 2 塗布部 1 4 0 は、第 1 塗布部 1 2 0 と同様の構成・作用を有しており、搬送ローラー 1 4 2 により透明基板 1 1 が搬送され、その途中で透明基板 1 1 がプラテン 1 4 4 により支持されながら透明基板 1 1 に対し印刷ヘッド 1 4 6 から塗布液が塗布・パターンニングされる。

40

【 0 0 9 4 】

なお、このような第 2 塗布部 1 4 0 は、第 1 乾燥部 1 3 0 よりも透明基板 1 1 の移動方向の下流側に連続的に配置されている。したがって、本実施形態の製造装置においては、乾燥処理終了後、すなわち第 1 乾燥部 1 3 0 における赤外線照射終了後、5 分以内(好ましくは 1 分以内)に第 2 塗布部 1 4 0 において金属酸化物層の塗布を開始することができる。

【 0 0 9 5 】

[5 . 第 2 乾燥部 1 5 0]

第 2 乾燥部 1 5 0 は、第 1 乾燥部 1 3 0 と同様の構成・作用を有しており、搬送ローラー 1 5 2 により透明基板 1 1 が搬送され、その途中で塗布・パターンニング後の塗布液に対

50

し波長制御赤外線ヒーター 154 により赤外線が照射され、塗布液が乾燥させられる。なお、波長制御赤外線ヒーター 154 は、波長制御赤外線ヒーター 30 と同様のものである。

【0096】

[6. 搬送部 160]

搬送部 160 は、搬送部 110 と同様の構成・作用を有しており、搬送ローラー 162 により透明基板 11 が搬送されながら透明基板 11 の張力調整などが行われ、透明基板 11 が巻取りロール 104 に巻き取られる。

【0097】

本発明の透明電極の作製に用いる製造装置は、上述した製造装置 100 の構成以外にも、下記に説明するような構成であってもよい。

【0098】

例えば、本実施形態の製造装置 100 においては、インクジェット法によって塗布・パターンニングを行う第 1 塗布部 120 及び第 2 塗布部 140 を説明したが、これに限られず、公知の印刷方法による塗布部としてもよい。

【0099】

また、赤外線照射によって乾燥処理を行う第 1 乾燥部 130 及び第 2 乾燥部 150 を説明したが、これに限られず、例えばホットプレートによる乾燥処理、またはフラッシュ光照射による乾燥部としてもよい。

【0100】

フラッシュ光照射による乾燥部とした場合に、フラッシュ光を放出するフラッシュランプの放電管としては、キセノン、ヘリウム、ネオン、アルゴンを用いることができるが、キセノンを用いることが好ましい。

【0101】

フラッシュランプの波長領域は、透明基板 11 にダメージを与えずに乾燥処理を行う観点から、240 nm ~ 2000 nm の範囲であることが好ましい。

【0102】

また、フラッシュランプは、金属細線パターン 1 が形成されている透明基板 11 の一主面側からの照射だけではなく、裏面側から照射できるように配置されていてもよく、両側から照射できるように配置されていてもよい。

【0103】

また、フラッシュ光照射は大気中で行ってもよいが、必要に応じ、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス雰囲気中で行うこともできる。

【0104】

また、本実施形態の製造装置 100 においては、ロール・トゥ・ロール方式の装置を説明したが、これに限られず、例えばバッチ方式、枚葉方式等の装置であってもよい。この場合には、各層の形成工程において真空下での処理も可能となる。

【0105】

<製造方法>

次に、図 3 を用いて、図 1 に示す透明電極 10 の製造方法を説明する。

【0106】

[1. 第 1 工程]

まず、透明基板 11 上に、金属ナノ粒子 1a を用いて構成された金属細線パターン 1 を形成する。ここでは、主に下記 (i) ~ (ii) の工程を経て、金属細線パターン 1 を形成する。

(i) 第 1 塗布部 120 において、金属ナノ粒子 1a 含有の塗布液を透明基板 11 上に塗布・パターンニングする。

(ii) 第 1 乾燥部 130 において、塗布・パターンニング後の金属ナノ粒子 1a 含有の塗布液を乾燥処理する。

【0107】

10

20

30

40

50

(i) の塗布・パターンニング工程では、一定のパターン形状を形成しながら金属ナノ粒子 1 a 含有の塗布液をインクジェット法により塗布し、パターンニングする。

【 0 1 0 8 】

(ii) の乾燥処理工程では、波長 3 . 5 μm 以上の赤外線を吸収する波長制御赤外線ヒーター 3 0 を用いて、塗布・パターンニング後の塗布液に対し、赤外線を照射して塗布液を乾燥させる。

【 0 1 0 9 】

赤外線としては、中心波長が 1 μm 以上 3 . 5 μm 未満の領域に存在し、かつ、その波長領域に全出力の積算値の 7 0 % 以上が存在するものを照射する。

【 0 1 1 0 】

赤外線の「中心波長が 1 μm 以上 3 . 5 μm 未満の領域に存在する」とは、フィラメント温度が 4 5 0 以上 2 6 0 0 以内の範囲にあることをいい、かかる温度範囲は上述したウィーンの変位則によって導き出される。

【 0 1 1 1 】

乾燥処理の条件として特に制限はないが、赤外線フィラメント及び波長制御フィルターの表面温度により、照射時間を調節することができる。例えば、フィラメント温度が 4 5 0 ~ 2 6 0 0 (好ましくは 6 0 0 ~ 1 2 0 0) で、波長制御フィルター表面温度が 2 0 0 未満 (好ましくは 1 5 0 未満) と設定することにより、照射時間を 1 0 秒 ~ 3 0 分とすることができる。これにより、透明基板 1 1 を変形させることなく、溶媒の蒸発に有効な波長を選択的に照射することで効果的に乾燥処理を行うことができるため、層厚分布の高い均一性を有する層を形成でき、金属細線パターン 1 の導電性を向上させることができる。

【 0 1 1 2 】

なお、(i) の塗布・パターンニング工程では、パターンニング方法として、インクジェット法に代えて、公知の印刷方法を広く用いることができる。このような印刷方法としては、例えば、グラビアコータ法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法、マイクロコンタクトプリント法、さらに極微量の液滴を吐出するスーパーインクジェット法等各種方式が挙げられる。

【 0 1 1 3 】

また、(ii) の乾燥処理工程では、赤外線照射による乾燥処理に代えて、例えばホットプレートによる乾燥処理、またはフラッシュ光照射による乾燥処理を用いることができるが、層厚分布の均一性が得られる観点から、フラッシュ光照射による乾燥処理であることが好ましい。

【 0 1 1 4 】

ここでフラッシュ光照射による乾燥処理において、フラッシュランプの光照射条件は、光照射エネルギーの総計が 0 . 1 ~ 5 0 J / cm^2 が好ましく、0 . 5 ~ 1 0 J / cm^2 であることがより好ましい。光照射時間は、1 0 μs ~ 1 0 0 ms が好ましく、1 0 0 μs ~ 1 0 ms で行うことがより好ましい。

また光照射回数は、1 回でも複数回でも良く、1 ~ 5 0 回の範囲で行うのが好ましい。このような光照射条件下で光照射を行うことにより、透明基板 1 1 にダメージを与えることなく、乾燥処理を行うことができる。

【 0 1 1 5 】

なお、フラッシュ光照射時の透明基板 1 1 の温度は、溶媒の沸点 (蒸気圧) 、被乾燥物の膜厚、透明基板 1 1 の耐熱温度などを考慮して決定すればよく、室温以上 1 5 0 以下で行うことが好ましい。また、フラッシュ光照射を行う前に、被乾燥物を形成した透明基板 1 1 をあらかじめ加熱処理しておいても良い。

【 0 1 1 6 】

[2 . 第 2 工程]

次に、金属細線パターン 1 が形成された透明基板 1 1 上に、金属細線パターン 1 を覆うように、かつ、表面粗さが 5 nm 以下となるように金属酸化物層 2 を形成する。ここで、

10

20

30

40

50

第2工程は、上述した第1工程の金属細線パターン1の形成後、5分以内（好ましくは1分以内）に金属酸化物層2の形成が行われるところが特徴的である。

第2工程においても、(iii)～(iv)の工程を経て、金属酸化物層2を形成する。

(iii) 第2塗布部140において、金属酸化物ナノ粒子含有の塗布液を金属細線パターン1が形成された透明基板11上に塗布・パターニングする。

(iv) 第2乾燥部150において、塗布・パターニング後の金属酸化物ナノ粒子含有の塗布液を乾燥処理する。

【0117】

(iii)の塗布・パターニング工程では、平均粒径が50nm以下の金属酸化物ナノ粒子を、アクリル樹脂（バインダー）含有のアルコール溶媒に分散させた分散液を調製し、これを塗布液として金属細線パターン1が形成された透明基板11上にインクジェット法により塗布し、パターニングする。

【0118】

また、(iii)の塗布・パターニング工程では、(ii)の乾燥処理後5分以内（好ましくは1分以内）に行うことを特徴としている。すなわち、第1乾燥部130における赤外線照射終了後、5分以内（好ましくは1分以内）に第2塗布部140において塗布を開始する。

この成膜間隔が5分以内（好ましくは1分以内）であることにより、後述する実施例に示されるように表面粗さが5nm以下の金属酸化物層2を形成することができる。

【0119】

(iv)の乾燥処理工程では、(ii)の乾燥処理工程で説明した方法と同様の処理方法を使用することができる。これにより、層厚分布の高い均一性を有する層を形成でき、表面粗さが5nm以下の金属酸化物層2が成膜される。

【0120】

なお、本実施形態の製造方法においては、ロール・トゥ・ロール方式で形成する例を説明したが、これに限られず、例えばバッチ方式、枚葉方式であってもよい。この場合には、上述した各層の形成において真空条件下での処理も可能となる。

【0121】

また、本実施形態の製造装置100及び製造方法においては、図1に示す透明電極10を製造する例を説明したが、例えば図2に示す透明電極20を製造する場合には、第1工程の金属ナノ粒子1a含有の塗布液を透明基板11上に塗布する前に、光取り出し層21を形成する装置及び方法が加わる。

【0122】

光取り出し層21の形成方法としては、例えば、溶媒にバインダーと光散乱粒子を分散させた塗布液を、透明基板11上に塗布・パターニングする。次に、塗布・パターニングされた塗布液を乾燥処理する。次いで、バインダーとして硬化性材料を用いる場合には、硬化処理を行う。なお、光取り出し層21の塗布・パターニング工程、及び乾燥処理工程は、上述した(i)、(ii)と同様の工程を適用することができる。また、この工程で用いられる装置は、上述した第1塗布部120、及び第1乾燥部130と同様のものを適用することができる。

【0123】

また、硬化処理は、乾燥後の塗布液に対し、紫外線照射により硬化させる。紫外線光源としては、単一波長を高効率で放射できる観点から、具体的には100～230nmの範囲内の紫外線を発する希ガスエキシマランプが好ましいが、これに限られず、例えば超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等を用いてもよい。

【0124】

<効果>

以上のような構成の第2実施形態の製造装置、及び製造方法は、金属酸化物層2が金属細線パターン1の表面を覆うように、かつ、表面粗さが5nm以下となるように透明基板

10

20

30

40

50

11上に金属酸化物層2を形成する工程を有する。これにより、例えば金属細線パターン1の表面を覆う材料として導電性ポリマーを用いた場合と比べて、高温・高湿環境下において性能の劣化が生じることなく、表面平滑性を有しながらも高温・高湿耐性に優れた透明電極10が得られる。そしてこのような透明電極10を用いて信頼性の向上が図られた電子デバイスが得られる。

【0125】

また、金属酸化物層2は、金属酸化物ナノ粒子が分散された分散液を、金属細線パターン1が形成された透明基板11上に塗布することによって形成される。これにより、金属細線パターン1の電極表面に部分的な突起が存在した場合に、突起間の空間部を金属酸化物ナノ粒子が均一に分散して埋め込まれるため、さらに表面平滑性が優れた透明電極10

10

【0126】

また、第1工程の金属細線パターン1の乾燥処理後5分以内（好ましくは1分以内）に第2工程の金属酸化物層2の成膜が行われる。これにより、後述する実施例に示されるように表面粗さが5nm以下の金属酸化物層2を形成することができる。これは、金属細線パターン1の乾燥処理後から金属酸化物層2の形成までの工程において、細線表面への不純物付着や、細線の酸化・硫化等の汚染が抑制されることにより、細線上に平滑な金属酸化物層を成膜できるためと推察される。

【0127】

3. 第3実施形態：透明電極の用途

20

上述した図1及び図2に示す透明電極は、各種電子デバイスに用いることができる。電子デバイスの例としては、有機EL素子、LED(light Emitting Diode)、液晶素子、太陽電池、タッチパネル等が挙げられる。そして、これらの電子デバイスの電極部材として表面平滑性や高温・高湿耐性が必要とされる場合には、図1及び図2に示す透明電極を好ましく用いることができる。

【0128】

以下では、用途の一例として、本発明の透明電極を陽極、又は陰極として用いた電子デバイス(有機EL素子)の実施の形態を説明する。尚、ここでは本発明の透明電極として、図1に示す透明電極10を一例として用いて説明する。

【0129】

4. 第4実施形態：電子デバイス(有機EL素子)

30

<有機EL素子の構成>

図6は、本発明の電子デバイスの一例として、図1に示す透明電極10を用いた有機EL素子の一構成例を示す断面構成図である。以下にこの図に基づいて有機EL素子70の構成を説明する。

【0130】

図6に示す有機EL素子70は、透明電極10の金属酸化物層2側から順に、発光機能層3、および対向電極5が積層されている。また、発光機能層3は、少なくとも有機材料で構成された発光層3aを有する。このため有機EL素子70は、少なくとも透明基板11側から発光光hを取り出すボトムエミッション型として構成されている。なお、電極の端部には、外部電源(図示略)と電氣的に接続するための取り出し電極(図示略)が設けられていてもよい。

40

【0131】

また、有機EL素子70は、有機材料等を用いて構成された発光機能層3の劣化を防止することを目的として、透明基板11上において後述する封止材で封止されている。この封止材は、接着剤を介して透明基板11側に固定されている。ただし、透明電極10、及び対向電極5の端子部分は、透明基板11上において発光機能層3によって互いに絶縁性を保った状態で封止材から露出させた状態で設けられていることとする。

【0132】

以下、上述した有機EL素子70を構成するための主要各層の詳細を、透明電極10、

50

発光機能層 3、対向電極 5、封止材、及び保護部材の順に説明する。その後、有機 EL 素子 70 の作製方法を説明する。

【 0 1 3 3 】

[1 . 透明電極]

透明電極は、先に説明した本発明の透明電極 10 であり、有機 EL 素子 70 の陽極又は陰極を構成する電極であって、発光機能層 3 で生じた発光光 h の取り出す側に設けられた電極である。この透明電極 10 は、透明基板 11 の一主面上に金属細線パターン 1 と、金属酸化物層 2 とが設けられた構成である。ここでは特に、金属細線パターン 1 及び金属酸化物層 2 が実質的な電極となる。

【 0 1 3 4 】

なお、本実施形態の有機 EL 素子 70 における透明電極は、図 1 に示す透明電極 10 を用いて説明するが、例えば図 2 に示す透明電極 20 を用いて構成されていてもよい。この場合、透明基板 11 と、金属細線パターン 1 及び金属酸化物層 2 との間に、光取り出し層 21 が配置された構成となる。

【 0 1 3 5 】

[2 . 発光機能層]

発光機能層 3 は、少なくとも有機材料で構成された発光層 3 a を含む層である。このような発光機能層 3 の全体的な層構造は限定されることはなく、一般的な層構造であって良い。また、発光機能層 3 は、一例として、透明電極 10 および対向電極 5 のうち陽極として用いられる電極側から順に [正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 3 a / 電子輸送層 / 電子注入層] を積層した構成が例示されるが、発光層 3 a 以外の層は必要に応じて設けられることとする。

【 0 1 3 6 】

このうち、発光層 3 a は、陰極側から注入された電子と、陽極側から注入された正孔とが再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層 3 a の層内であっても発光層 3 a における隣接する層との界面であってもよい。このような発光層 3 a は、発光材料として燐光発光材料が含有されていても良く、蛍光発光材料が含有されていても良く、燐光発光材料および蛍光発光材料の両方が含有されていても良い。また発光層 3 a は、これらの発光材料をゲスト材料とし、さらにホスト材料を含有する構成であることが好ましい。

【 0 1 3 7 】

正孔注入層および正孔輸送層は、正孔輸送性と正孔注入性とを有する正孔輸送注入層として設けられても良い。

【 0 1 3 8 】

また電子輸送層および電子注入層は、電子輸送性と電子注入性とを有する電子輸送注入層として設けられても良い。

【 0 1 3 9 】

また発光機能層 3 は、これらの層の他にも正孔阻止層や電子阻止層等が必要に応じて必要箇所に積層されていて良い。

【 0 1 4 0 】

さらに発光機能層 3 は、各波長領域の発光光を発生させる各色発光層 3 a を含む複数の発光機能層を積層した構成であっても良い。各発光機能層は、異なる層構造であって良く、直接積層されていても中間層を介して積層されていてもよい。中間層は、一般的に中間電極、中間導電層、電荷発生層、電子引抜層、接続層、中間絶縁層の何れかであり、陽極側の隣接層に電子を、陰極側の隣接層に正孔を供給する機能を持った層であれば、公知の材料構成を用いることができる。

【 0 1 4 1 】

(発光機能層の成膜方法)

以上のような発光機能層 3 は、各層を構成する材料を、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB 法、インクジェット法、印刷法等の公知の薄膜形成方法により順次成膜することによって得ることができる。均質な膜が得られやすく、且つピンホール

10

20

30

40

50

が生成しにくい等の点から、真空蒸着法またはスピンコート法が特に好ましい。さらに層ごとに異なる成膜法を適用してもよい。これらの各層の成膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類等により異なるが、一般に化合物を収蔵したポート加熱温度 $50 \sim 450$ 、真空度 $10^{-6} \text{ Pa} \sim 10^{-2} \text{ Pa}$ 、蒸着速度 $0.01 \text{ nm/秒} \sim 50 \text{ nm/秒}$ 、基板温度 $-50 \sim 300$ 、膜厚 $0.1 \text{ nm} \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲で、各条件を適宜選択することが望ましい。

【0142】

[3. 対向電極]

対向電極 5 は、透明電極 10 との間に発光機能層 3 を挟持する状態で設けられ、透明電極 10 が陽極である場合には陰極として用いられ、透明電極 10 が陰極である場合には陽極として用いられる。この対向電極 5 は、金属、合金、有機または無機の導電性化合物、およびこれらの混合物のなかから、仕事関数を考慮して適宜に選択された導電性材料を用いて構成される。具体的には、金、アルミニウム、銀、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属、ITO、ZnO、TiO₂、SnO₂ 等の酸化物半導体などが挙げられる。

10

【0143】

尚、この有機 EL 素子 70 が、透明基板 11 側からのみ発光光 h を取り出す構成であれば、上述した導電性材料の中から発光光 h の反射特性が良好な材料を選択して対向電極 5 を構成することが好ましい。一方、この有機 EL 素子 70 が、対向電極 5 側からも発光光 h を取り出す、両面発光型であれば、上述した導電性材料のうち光透過性の良好な導電性材料を選択して対向電極 5 を構成すれば良い。

20

【0144】

対向電極 5 の厚さは、材料にもよるが、通常 $10 \text{ nm} \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $50 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$ の範囲で透過性または反射性を考慮して選ばれる。

【0145】

(対向電極の成膜方法)

以上のような対向電極 5 は、選択された導電性材料を蒸着やスパッタリング等の方法により成膜される。

【0146】

30

[4. 取り出し電極]

取り出し電極 (図示略) は、電極と外部電源とを電気的に接続するものであって、その材料としては特に限定されるものではなく公知の素材を好適に使用できるが、例えば、3層構造からなる MAM 電極 (Mo/Al・Nd 合金/Mo) 等の金属膜を用いることができる。

【0147】

[5. 封止材]

ここでの図示は省略したが、封止材は、有機 EL 素子 70 を覆うものであって、光透過性を有していてもいなくても良い。ただし、この有機 EL 素子 70 が、対向電極 5 側からも発光光 h を取り出すものである場合、封止材としては、光透過性を有する透明封止材が用いられる。このような封止材は、板状 (フィルム状) の封止部材であって接着剤によって透明基板 11 側に固定されるものであっても良く、封止膜であっても良い。

40

【0148】

板状 (フィルム状) の封止材としては、具体的には、光透過性を有するものであれば、ガラス基板、ポリマー基板が挙げられ、これらの基板材料をさらに薄型のフィルム状にして用いても良い。なかでも、素子を薄膜化できるということから、封止材としてポリマー基板を薄型のフィルム状にしたものを好ましく使用することができる。

【0149】

さらには、フィルム状としたポリマー基板は、JIS K 7126 - 1987 に準拠した方法で測定された酸素透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、J

50

IS K 7129 - 1992 に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度 (25 ± 0.5 、相対湿度 $90 \pm 2\% RH$) が、 $1 \times 10^{-3} g / (m^2 \cdot 24 h)$ 以下のものであることが好ましい。

【0150】

また以上のような基板材料は、凹板状に加工して封止材として用いても良い。また板状の封止材の他の例として、金属材料で構成されたものを用いることができる。

【0151】

また以上のような板状の封止材を透明基板 11 側に固定するための接着剤は、封止材と透明基板 11 との間に挟持された有機 EL 素子 70 を封止するためのシール剤として用いられる。なお、有機 EL 素子 70 を構成する有機材料は、熱処理により劣化する場合がある。このため、接着剤は、室温から 80 までに接着硬化できるものが好ましい。また、接着剤中に乾燥剤を分散させておいてもよい。

10

【0152】

また板状の封止材と透明基板 11 と接着剤との間に隙間が形成される場合、この隙間には、気相及び液相では、窒素、アルゴン等の不活性気体やフッ化炭化水素、シリコンオイルのような不活性液体を注入することが好ましい。また真空とすることも可能である。また、内部に吸湿性化合物を封入することもできる。

【0153】

一方、封止材として封止膜を用いる場合、有機 EL 素子 70 における発光機能層 3 を完全に覆い、かつ有機 EL 素子 70 における透明電極 10 および対向電極 5 の端子部分を露出させる状態で、透明基板 11 上に封止膜が設けられる。

20

【0154】

このような封止膜は、無機材料や有機材料を用いて構成され、特に、水分や酸素等の浸入を抑制する機能を有する材料、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等の無機材料が用いられる。さらに封止膜の脆弱性を改良するために、これら無機材料からなる膜と共に、有機材料からなる膜を用いて積層構造としても良い。

【0155】

これらの膜の形成方法については、特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマ CVD 法、レーザー CVD 法、熱 CVD 法、コーティング法等を用いることができる。

30

【0156】

以上のような封止材は、有機 EL 素子 70 における透明電極 10 および対向電極 5 の端子部分を露出させると共に、少なくとも発光機能層 3 を覆う状態で設けられている。また封止材に電極を設け、有機 EL 素子 70 の透明電極 10 および対向電極 5 の端子部分と、この電極とを導通させるように構成されていても良い。

【0157】

[6. 保護部材]

ここでの図示は省略したが、透明基板 11 との間に有機 EL 素子 70 および封止材を挟んで保護部材を設けても良い。この保護部材は、有機 EL 素子 70 を機械的に保護するためのものであり、特に封止材が封止膜である場合には、有機 EL 素子 70 に対する機械的な保護が十分ではないため、このような保護部材を設けることが好ましい。

40

【0158】

以上のような保護部材は、ガラス板、ポリマー板、これよりも薄型のポリマーフィルム、金属板、これよりも薄型の金属フィルム、またはポリマー材料膜や金属材料膜が適用される。このうち特に、軽量かつ薄膜化ということからポリマーフィルムを用いることが好ましい。

【0159】

<有機 EL 素子の作製方法>

以上のような有機 EL 素子 70 の作製は、次のように行う。

50

【 0 1 6 0 】

先ず透明基板 1 1 上に、金属ナノ粒子 1 a を用いて構成された金属細線パターン 1 を形成する。次いで、金属細線パターン 1 が形成された透明基板 1 1 上に、金属細線パターン 1 を覆うように、かつ、表面粗さが 5 nm 以下となるように金属酸化物層 2 を形成する。以上の形成においては、上述した図 3 に示す透明電極 1 0 の製造方法を適用する。また金属細線パターン 1 及び金属酸化物層 2 の形成においては、透明基板 1 1 の周縁に端子部分を引き出した形状に形成する。

【 0 1 6 1 】

次に金属酸化物層 2 上に、発光層 3 a を含む発光機能層 3 を成膜する。発光機能層 3 を構成する各層の成膜は、適宜選択された成膜法を適用して行われる。また発光機能層 3 を構成する各層の成膜においては、必要に応じて例えばマスクを用いた成膜を行うことにより、金属細線パターン 1 及び金属酸化物層 2 の端子部分を露出させる形状に発光機能層 3 を構成する各層を形成する。

10

【 0 1 6 2 】

次いで発光機能層 3 上に、対向電極 5 を成膜する。対向電極 5 の成膜は、蒸着法やスパッタ法などの適宜の成膜法を適用して成膜する。また対向電極 5 の成膜においては、必要に応じて例えばマスクを用いた成膜を行うことにより、発光機能層 3 によって金属酸化物層 2 との間の絶縁状態を保ちつつ、透明基板 1 1 の周縁に対向電極 5 の端子部分を引き出した形状に形成する。

【 0 1 6 3 】

以上により、透明基板 1 1 側から発光光 h を取り出すボトムエミッション型の有機 E L 素子 7 0 が得られる。またその後には、有機 E L 素子 7 0 における金属細線パターン 1 及び金属酸化物層 2 および対向電極 5 の端子部分を露出させた状態で、少なくとも発光機能層 3 を覆う封止材を設ける。この際、接着剤を用いて、封止材を透明基板 1 1 側に接着し、これらの封止材 - 透明基板 1 1 間に有機 E L 素子 7 0 の発光機能層 3 を封止する。

20

【 0 1 6 4 】

以上のような有機 E L 素子 7 0 の作製においては、一回の真空引きで一貫して発光機能層 3 から対向電極 5 まで作製するのが好ましいが、途中で真空雰囲気から透明基板 1 1 を取り出して異なる成膜法を施しても構わない。その際、作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行う等の配慮が必要となる。

30

【 0 1 6 5 】

なお、上述した発光機能層 3 ~ 対向電極 5 の形成は、各層を成膜した後に、成膜された各層を所定形状にパターンニングするようにしても良い。

【 0 1 6 6 】

このようにして得られた有機 E L 素子 7 0 に直流電圧を印加する場合には、透明電極 1 0 と対向電極 5 との間に電圧 2 V 以上 4 0 V 以下程度を印加すると発光が観測できる。また交流電圧を印加してもよい。尚、印加する交流の波形は任意でよい。

【 0 1 6 7 】

< 効果 >

以上のような構成の有機 E L 素子 7 0 は、表面平滑性を有しながらも高温・高湿耐性に優れた透明電極 1 0 を発光光 h の取り出す側の電極として用い、この透明電極 1 0 の金属酸化物層 2 側に、発光機能層 3 を挟持する状態で対向電極 5 が設けられた構成である。これにより、有機 E L 素子 7 0 は、電極の短絡やショート等が抑制され、高温・高湿環境下においても性能の劣化が生じることなく、信頼性の向上が図られたものとなる。

40

【 0 1 6 8 】

5 . 第 5 実施形態：電子デバイス（有機 E L 素子）の用途

図 6 に示す有機 E L 素子 7 0 は、表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源などの電子デバイスとして適用することができる。発光光源としては、例えば、家庭用照明や車内照明などの照明装置、時計や液晶用のバックライト、看板広告用照明、信号機の光源、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙

50

げられるが、これに限定するものではない。

【0169】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例】

【0170】

透明電極の作製

以降の表1に構成を示すように、試料101～114の各透明電極を作製した。

【0171】

<試料101の透明電極の作製手順>

以下のようにして、大きさ5cm×5cm、厚さ125μmのPET基板上に、酸化インジウム・スズ(ITO)で構成された透明電極を膜厚200nmで形成した。

【0172】

まず、PET基板を市販のスパッタ成膜装置の基板ホルダーに固定し、酸化インジウム・スズ(ITO)で構成されたスパッタターゲットをスパッタ成膜装置の真空槽に20mm×50mmの開口を有するマスクを重ねて取り付けた。

【0173】

次に、スパッタ成膜装置の真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、アルゴンガスを導入し、真空槽内を0.4Paに調整し、RF(高周波)バイアス300W、成膜速度0.2nm/秒で、酸化インジウム・スズ(ITO)で構成された透明電極を膜厚200nmで形成した。得られた透明電極の表面粗さRaは、5nm以上であった。

【0174】

なお、表面粗さRa(nm)は、原子間力顕微鏡(Digital Instruments社製)を用い、極小の先端半径の触針を持つ検出器で連続測定した凹凸の断面曲線から算出され、極小の先端半径の触針により測定方向が5μmの区間内を3回測定し、微細な凹凸の振幅に関する平均の粗さから求めた。

【0175】

<試料102の透明電極の作製手順>

以下のようにして、PET基板上的20mm×50mmの範囲に、銀(Ag)で構成された金属細線パターンと、酸化インジウム・スズ(ITO)で構成された金属酸化物層を膜厚500nmで形成した。

【0176】

まず、PET基板上に、銀ナノ粒子インキ(TEC-PA-010; InkTec社製)を、インクジェットヘッド(コニカミノルタIJ社製)を取り付けた卓上型ロボットShotmaster-300(武蔵エンジニアリング社製)を用い、インクジェット評価装置EB150(コニカミノルタIJ社製)にて制御して、インクジェット法により、50μm幅、1mmピッチの正方形格子状のパターンで、乾燥後の細線の高さが1μmとなるように印刷した。

【0177】

[赤外線(IR)照射による乾燥処理]

次に、赤外線照射装置(アルティメットヒーター/カーボン, 明々工業株式会社製)に、波長3.5μm以上の赤外線を吸収する石英ガラス板2枚を取り付け、ガラス板間に冷却空気を流した波長制御赤外線ヒーター(図4参照)を用いて、印刷された金属細線パターンの乾燥処理を行った。

【0178】

次いで、金属細線パターンを形成したPET基板上に、試料101の作製手順で説明したのと同様の手順で、ITOで構成された金属酸化物層を、膜厚500nmで形成した。得られた金属酸化物層の表面粗さは、5nm以上であった。

この際、先の金属配線パターンの乾燥処理終了後から金属酸化物層の成膜開始までの成膜間隔が5分となるように、金属酸化物層の成膜を行った。つまり、この成膜間隔の時間

10

20

30

40

50

内に、金属配線パターンを形成した透明基板をスパッタ装置に移動させ金属酸化物層の成膜を行った。

【0179】

< 試料103の透明電極の作製手順 >

以下のようにして、金属酸化物層の作製において酸化インジウム・スズ（ITO）粒子が分散された分散液を塗布・パターンニングし、ホットプレート（HP）による乾燥処理を行ったこと以外は、上記試料102と同様の手順で試料103を作製した。

【0180】

まず、PET基板上の20mm×50mmの範囲に、試料102の作製手順で説明したのと同様の手順で、銀（Ag）で構成された金属細線パターンを形成した。

10

【0181】

次に、金属細線パターンを形成したPET基板上の20mm×50mmの範囲に、インクジェット法により、平均粒径100nmの酸化インジウム・スズ（ITO）粒子が分散された分散液を印刷した。

【0182】

なお、酸化インジウム・スズ（ITO）粒子の粒径（nm）は、透過型電子顕微鏡（TEM）により画像解析した処理画像において、任意の金属酸化物ナノ粒子200個の粒子径を測定し、その平均値とした。

【0183】

[ホットプレート（HP）による乾燥処理]

20

次いで、ホットプレート（HP）で120、30分間熱処理することにより、印刷された分散液の乾燥処理を行い、金属酸化物層を膜厚500nmで形成した。得られた金属酸化物層の表面粗さは、5nm以上であった。

【0184】

< 試料104の透明電極の作製手順 >

以下のようにして、金属酸化物層の作製において導電性ポリマー（PEDOT/PSS）含有液を塗布・パターンニングし、室温で自然乾燥処理を行ったこと以外は、上記試料102と同様の手順で試料104を作製した。

【0185】

まず、PET基板上の20mm×50mmの範囲に、試料102の作製手順で説明したのと同様の手順で、銀（Ag）で構成された金属細線パターンを形成した。

30

【0186】

次いで、金属細線パターンが形成されたPET基板上の20mm×50mmの範囲に、インクジェット法により、後述する導電性ポリマー含有液を印刷した後、室温で自然乾燥し、導電性ポリマー（PEDOT/PSS）含有層を膜厚500nmで形成した。得られた金属酸化物層の表面粗さは、5nm以下であった。

【0187】

導電性ポリマー含有液は、下記のように調製した。

【0188】

水溶性バインダー樹脂水溶液（固形分20%水溶液）	0.40g	40
PEDOT-PSS CLEVIOS PH750（固形分1.03%） （Heraeus社製）	1.90g	
ジメチルスルホキシド	0.10g	

【0189】

なお、水溶性バインダー樹脂水溶液は、水溶性バインダー樹脂を純水に溶解し、固形分20%に調製したものである。

【0190】

また、水溶性バインダー樹脂は、300ml三ツ口フラスコにテトラヒドロフラン（THF）200mlを加え10分間加熱還流させた後、窒素下で室温に冷却した。次に、2-ヒドロキシエチルアクリレート（10.0g、86.2mmol、分子量116.12

50

)、アゾビスブチロニトリル(AIBN)(2.8g、17.2mmol、分子量164.11)を加え、5時間加熱還流した。次いで、室温に冷却した後、2000mlのメチルエチルケトン(MEK)中に反応溶液を滴下し、1時間攪拌した。次いで、このMEK溶液をデカンテーション後、100mlのMEKで3回洗浄し、THFでポリマーを溶解し、100mlフラスコへ移した。次いで、THF溶液をロータリーエバポレーターにより減圧留去後、50℃で3時間減圧乾燥した。その結果、数平均分子量22100、分子量分布1.42の水溶性バインダー樹脂を9.0g(収率90%)得た。

【0191】

ここで、水溶性バインダー樹脂の構造、分子量は各々¹H-NMR(400MHz、日本電子社製)、GPC(Waters2695、Waters社製)で測定した。

10

【0192】

GPC測定条件

装置：Waters2695(Separations Module)

検出器：Waters 2414 (Refractive Index Detector)

カラム：Shodex Asahipak GF-7M HQ

溶離液：ジメチルホルムアミド(20mM LiBr)

流速：1.0ml/min

温度：40

【0193】

20

<試料105の透明電極の作製手順>

上記試料102の手順における金属細線パターンを形成後、金属酸化物層の作製においてホットプレート(HP)による乾燥処理を行ったこと以外は、上記試料104と同様の手順で試料105を作製した。なお、ホットプレート(HP)による乾燥処理は、試料103の金属酸化物層の乾燥処理で説明したのと同様の方法を用いた。また、得られた金属酸化物層の表面粗さは、5nm以下であった。

【0194】

<試料106~111の透明電極の作製手順>

上記試料102の手順における金属細線パターンを形成後、金属酸化物層の作製において、下記表1に示すそれぞれの材料を塗布・パターンニングし、赤外線照射による乾燥処理を行ったこと以外は、上記試料103と同様の手順で試料106~111を作製した。

30

【0195】

なお、試料106~109の金属酸化物層の材料は、酸化インジウム・スズ(ITO)粒子が分散された分散液であって、ITO粒子の平均粒径がそれぞれ100nm、80nm、50nm、30nmのものを用いた。

【0196】

また、試料110、111の金属酸化物層の材料は、平均粒径30nmの金属酸化ナノ粒子が分散された分散液であって、金属酸化ナノ粒子がそれぞれ酸化スズ(SnO)粒子、酸化亜鉛(ZnO)粒子を用いた。

【0197】

40

また、赤外線照射による乾燥処理は、試料102の金属細線パターンの乾燥処理で説明したのと同様の方法を用いた。

【0198】

また、得られた試料106、107の金属酸化物層の表面粗さは5nm以下で、試料108~111の金属酸化物層の表面粗さは3nm以下であった。

【0199】

<試料112の透明電極の作製手順>

上記試料102の手順における金属細線パターンを形成後、金属酸化物層の作製においてホットプレートによる乾燥処理を行ったこと以外は、上記試料109と同様の手順で試料112を作製した。なお、ホットプレート(HP)による乾燥処理は、試料103の金

50

属酸化物層の乾燥処理で説明したのと同様の方法を用いた。また、得られた金属酸化物層の表面粗さは、3 nm以下であった。

【0200】

< 試料113の透明電極の作製手順 >

以下のようにして、金属酸化物層の作製においてフラッシュ光(FL)による乾燥処理を行ったこと以外は、上記試料109と同様の手順で試料113を作製した。また、得られた金属酸化物層の表面粗さは、3 nm以下であった。

【0201】

[フラッシュ光(FL)による乾燥処理]

波長250 nm以下の短波長カットフィルターを装着したキセノンランプ2400 W S (COMET社製)を用いて、金属酸化物層の形成面側から照射エネルギー1.5 J/cm²、照射時間2000 μ秒で1回照射した。

10

【0202】

< 試料114の透明電極の作製手順 >

金属配線パターンの乾燥処理終了後から金属酸化物層の成膜開始までの成膜間隔が1分以内となるように金属酸化物層を形成したこと以外は、上記試料109と同様の手順で試料114を作製した。また、得られた金属酸化物層の表面粗さは、3 nm以下であった。

【0203】

有機EL素子の作製

以上説明した試料101~114の透明電極をアノードとして発光機能層の下部に設けたボトムエミッション型の各有機EL素子を作製した。

20

【0204】

[透明電極の作製]

まず、上記説明した試料101~114の各透明電極を形成した。

【0205】

[発光機能層の作製]

次に、金属酸化物層まで形成したPET基板の中央部に幅30 mm×30 mmの開口部があるマスクと重ねて、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。また、真空蒸着装置内の加熱ボートの各々に、発光機能層を構成する各材料を、それぞれの層の形成に最適な量で充填した。なお、加熱ボートはタングステン製抵抗加熱用材料で作製されたものを用いた。

30

【0206】

次いで、真空蒸着装置の蒸着室内を真空度 4×10^{-4} Paまで減圧し、各材料が入った加熱ボートを順次通電して加熱することにより、以下のように各層を形成した。

【0207】

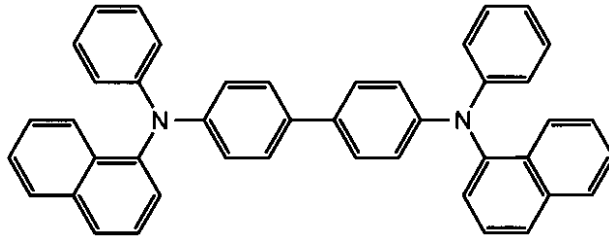
(正孔輸送・注入層)

まず、正孔輸送注入材料として下記構造式に示す -NPDが入った加熱ボートに通電して加熱し、 -NPDよりなる正孔注入層と正孔輸送層とを兼ねた正孔輸送注入層を、透明電極を構成する金属酸化物層上に形成した。この際、蒸着速度0.1~0.2 nm/秒、膜厚140 nmとした。

40

【0208】

【化1】

 α -NPD

10

【0209】

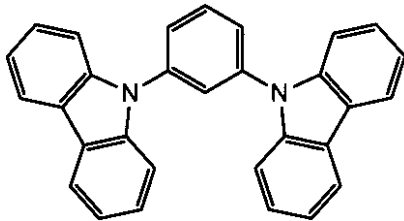
(発光層)

次に、下記構造式に示すホスト材料H4の入った加熱ポートと、下記構造式に示すリン光発光性化合物Ir-4の入った加熱ポートとを、それぞれ独立に通電し、ホスト材料H4とリン光発光性化合物Ir-4とよりなる発光層を、正孔輸送注入層上に形成した。この際、蒸着速度がホスト材料H4：リン光発光性化合物Ir-4 = 100：6となるように、加熱ポートの通電を調節した。また膜厚30nmとした。

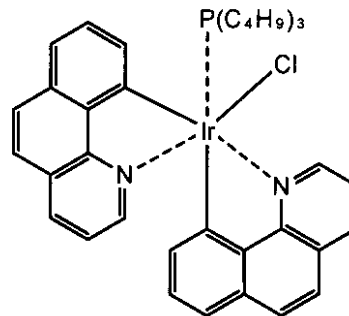
【0210】

【化2】

H4



Ir-4



20

【0211】

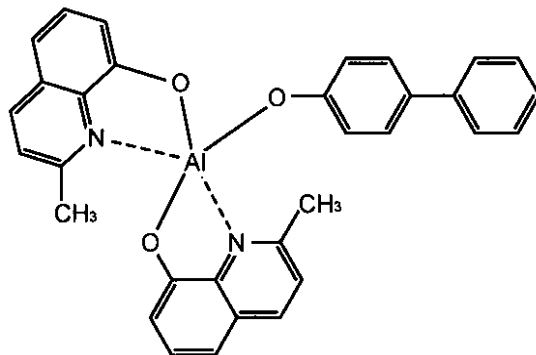
(正孔阻止層)

次いで、正孔阻止材料として下記構造式に示すBAIqが入った加熱ポートに通電して加熱し、BAIqよりなる正孔阻止層を、発光層上に形成した。この際、蒸着速度0.1~0.2nm/秒、膜厚10nmとした。

【0212】

【化3】

BAIq



40

【0213】

(電子輸送層)

次いで、電子輸送材料として下記構造式に示す化合物10の入った加熱ポートと、フッ

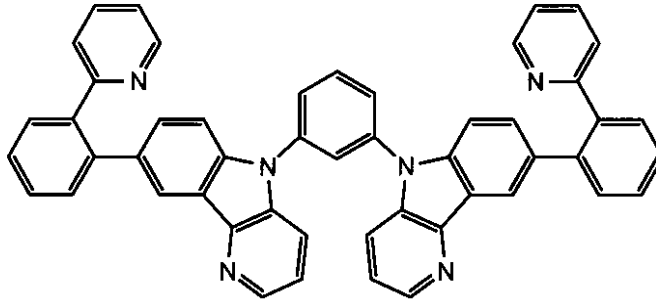
50

化カリウムの入った加熱ポートとを、それぞれ独立に通電し、化合物10とフッ化カリウムとよりなる電子輸送層を、正孔阻止層上に形成した。この際、蒸着速度が化合物10：フッ化カリウム = 75：25になるように、加熱ポートの通電を調節した。また膜厚30nmとした。

【0214】

【化4】

化合物10



10

【0215】

(電子注入層)

次いで、電子注入材料としてフッ化カリウムの入った加熱ポートに通電して加熱し、フッ化カリウムよりなる電子注入層を、電子輸送層上に形成した。この際、蒸着速度0.01~0.02nm/秒、膜厚1nmとした。

20

【0216】

[対向電極の作製]

その後、電子注入層まで形成したPET基板を、アルミニウム(A1)を入れたタングステン製の抵抗加熱ポートが取り付けられた真空槽へ、真空状態を保持したまま移送した。アノードと直交するように配置された幅20mm×50mmの開口部があるマスクと重ねて固定した。次いで、処理室内において、成膜速度0.3~0.5nm/秒で、A1からなる反射性の対向電極を膜厚100nmで成膜した。

【0217】

[封止]

その後、有機発光体を、大きさ40mm×40mm、厚さ700μmのガラス基板であって、中央部34mm×34mmを深さ350μmのガラス基板からなる封止材で覆い、有機発光体を囲む状態で、封止材と透明基板との間に接着剤(シール材)を充填した。接着剤としては、エポキシ系光硬化型接着剤(東亜合成社製ラックストラックLC0629B)を用いた。次いで、封止材と透明基板との間に充填した接着剤に対して、ガラス基板(封止材)側からUV光を照射し、接着剤を硬化させて有機発光体を封止した。

30

【0218】

なお、有機発光体の形成においては、各層の形成に蒸着マスクを使用し、5cm×5cmの透明基板における中央の20mm×20mmの領域を発光領域とし、発光領域の全周に幅15mmの非発光領域を設けた。また、アノードである透明電極とカソードである対向電極に関し、正孔輸送注入層~電子注入層までの発光機能層によって絶縁された状態で、PET基板の周縁に端子部分を引き出した。

40

【0219】

以上のようにして、下記表1に示す試料101~114の透明電極を用いて有機EL素子を作製した。

【0220】

<実施例1の各透明電極の評価>

上記で作製した試料101~114の各透明電極について、(1)面抵抗(Ω/sq.)、及び(2)透過率(%)を測定した。

50

【0221】

(1) 面抵抗の測定は、抵抗率計(三菱化学社製MCP-T610)を用い、4端子4探針法定電流印加方式で行った。

(2) 透過率の測定は、分光光度計(日立製作所製U-3300)を用い、試料と同じ透明基板をベースラインとして行った。

【0222】

<実施例1の各有機EL素子の評価>

上記で作製した試料101~114の各透明電極を用いて構成した有機EL素子について、(3)発光効率、(4)輝度均一性(%)、(5)整流比(Log比)、(6)歩留まり(%)、及び(7)高温・高湿保存性を測定した。

10

【0223】

(3) 発光効率は、各有機EL素子に対し、室温(約23~25の範囲内)で、2.5 mA/cm²の定電流密度条件下による点灯を行い、分光放射輝度計CS-2000(コニカミノルタオプティクス社製)を用いて、各有機EL素子の発光輝度を測定し、当該電流値における発光効率(外部取り出し効率)を求めた。

なお、発光効率は、試料101の透明電極を用いて構成した有機EL素子(基準)の発光効率を100とする相対値として表す。

(4) 輝度均一性は、各有機EL素子を50 A/m²の電流を流し発光させた際の輝度、及び発光スペクトルを、分光放射輝度計CS-2000(コニカミノルタ社製)を用いて測定し、各有機EL素子の発光エリア(20 mm x 20 mm)内の輝度測定値のうち、最低値を最高値で割って、発光エリア内の均一性の比率として算出した。尚、輝度均一性は、数値が高いほど、輝度ムラが少なく好ましい結果であることを表す。

20

(5) 整流比(Log比)は、各有機EL素子を室温下、500 μA/cm²で流れる順電圧とその逆電圧による電流値を3回測定し、その平均値より整流比を算出し、その値を対数(Log)でとった値を示す。整流比が高いほどリーク特性に優れていることを表す。

(6) 歩留まり(%)は、素子を10個作製したうち、整流比が2以上の素子の個数の割合を表す。

(7) 高温・高湿保存性は、各有機EL素子を高温高湿環境(温度60、湿度90%)下、300時間保存した後のシート抵抗を測定した。そして、保存前のシート抵抗に対する保存後のシート抵抗の上昇率を、電圧上昇として算出した。得られた値が小さいほど、好ましい結果であることを表す。

30

また、試料101~114の有機EL素子のそれぞれを、各10個用意し、これらを高温高湿環境(温度60、湿度90%)下で300時間保存した後の発光個数(n/10個)として評価した。保存中においては、各発光素子を、輝度が1000 cdになる駆動電圧で駆動させた。発光個数(n/10個)は、各10個の試料101~114の有機EL素子のうち、300時間の保存後にも発光が確認された個数であり、10に近いほど好ましい。

【0224】

試料101~114の構成、各透明電極の面抵抗(Ω/sq.)、及び透過率(%)の測定結果、並びに、各有機EL素子の発光効率、輝度均一性(%)、整流比(Log比)、歩留まり(%)、及び高温・高湿保存性の測定結果を下記表1に示す。

40

【0225】

【表 1】

試料	透明電極										評価結果					備考		
	透明基板材料	金属細線パターン	金属酸化物層							面抵抗 [Ω/sq.]	透過率 [%]	発光効率	輝度均一性 [%]	整流比 (Log比)	歩留り [%]		高温・高温保存性	
			金属ナノ粒子	成膜方法	金属ナノ粒子	成膜方法	乾燥処理方法	表面粗さ [nm]	成膜間隔 [min]								電圧上昇	生存素子数 [10個]
101		-	-	ITO	スパッタ	200	-	-	-	40	>85	100	50%	2	50%	<1	10	比較
102	PET	-	ITO	-	500	-	-	-	>5	<1	>85	130	>85%	2	50%	<1	10	
103		Ag	ITO粒子	IJ	IJ	500	100	HP	HP	<1	>85	130	>85%	3	70%	1.5	10	比較
104		Ag	PEDOT/PSS	IJ	IJ	500	-	室温	<5	<1	>85	130	>85%	5	100%	-	0	
105	PET	-	-	-	-	-	-	HP	-	<1	>85	130	>85%	5	100%	3	6	比較
106		-	ITO粒子	-	100	100	-	-	<5	<1	>85	130	>85%	5	100%	1.5	10	
107		-	ITO粒子	-	80	-	-	-	<5	<1	>85	130	>85%	5	100%	1.5	10	本発明
108	PET	Ag	ITO粒子	IJ	500	50	-	IR	<3	<1	>85	130	>85%	5	100%	<1	10	
109		-	ITO粒子	-	30	30	-	-	<3	<1	>85	130	>85%	5	100%	<1	10	本発明
110		-	ITO粒子	-	30	30	-	-	<3	<1	>85	120	>85%	5	100%	<1	10	
111		-	ITO粒子	-	30	30	-	-	<3	<1	>85	120	>85%	5	100%	<1	10	本発明
112	PET	Ag	ITO粒子	IJ	500	30	-	HP	<3	<1	>85	130	>85%	4	90%	<1	10	
113		-	ITO粒子	-	30	30	-	FL	<3	<1	>85	130	>85%	5	100%	<1	10	本発明
114	PET	Ag	ITO粒子	IJ	500	30	-	IR	<3	<1	>85	140	>90%	5	100%	<1	10	

10

20

30

40

【0226】

<実施例1の評価結果>

表1から明らかのように、試料104~114の各透明電極、すなわち表面粗さが5nm以下の金属酸化物層を有する透明電極は、表面粗さが5nm以上の金属酸化物層を有す

50

る試料101～103の各透明電極に比べて、面抵抗値も1 / sq . 未満であり、透過率85%以上と高く、この透明電極を有機EL素子に用いた場合には、整流比、歩留まりにおいて良好な結果が得られた。

【0227】

しかしながら、試料104、105の各透明電極、すなわち導電性ポリマー（PEDOT/ PSS）で構成された金属酸化物層を有する透明電極は、この透明電極を有機EL素子に用いた場合には、高温・高湿保存性において十分な結果が得られなかった。

したがって、導電性ポリマーで構成された金属酸化物層は、電極として十分な表面平滑性を有しているものの、高温・高湿環境下で用いた場合に性能が劣化することが確認された。

10

【0228】

また、試料106～114の各透明電極、すなわち、金属酸化物層を構成するITO粒子の粒子径が異なる各透明電極を比較すると、粒子径50nm以下のITO粒子（又は、SnO粒子、ZnO粒子）で構成された金属酸化物層を有する試料108～114の各透明電極は、表面粗さが3nm以下と良好で、この透明電極を有機EL素子に用いた場合には、高温・高湿保存性において良好な結果が得られた。

【0229】

この結果から、粒子径50nm以下の粒子を用いて金属酸化物層を構成することで、透明電極の表面平滑性が良好となり、この電極を素子に用いた場合には、電界集中が起これらずにキャリアを注入できるため、高温・高湿環境下で電圧上昇が起これらにくくなると考えられる。

20

【0230】

また、試料109～111の各透明電極、すなわち、金属酸化物層を構成する粒子の種類のみが異なる各透明電極を比較すると、ITO粒子で構成された金属酸化物層を有する試料109の透明電極は、この透明電極を有機EL素子に用いた場合に、発光効率において良好な結果が得られた。

【0231】

また、試料109、112、113の各透明電極、すなわち、金属酸化物層の作製における乾燥処理のみが異なる各透明電極を比較すると、赤外線（IR）照射又はフラッシュ光（FL）照射による乾燥処理を行った金属酸化物層を有する試料109、113の各透明電極は、この透明電極を有機EL素子に用いた場合に、整流比、歩留まりにおいて良好な結果が得られた。

30

【0232】

また、試料103、試料106の各透明電極、すなわち、金属酸化物層の作製における乾燥処理方法を変更することで表面粗さが異なることとなった各透明電極を比較した場合においても同様の結果が得られた。

この結果から、金属酸化物層の作製における乾燥処理を、赤外線（IR）照射又はフラッシュ光（FL）照射による乾燥処理とすることで、金属酸化物層の表面平滑性が良好になると考えられる。

【0233】

40

また、試料109、試料114の各透明電極、すなわち、金属酸化物層の作製における成膜間隔のみが異なる各透明電極を比較すると、成膜間隔が1分以内で形成された金属酸化物層を有する試料114の透明電極は、この透明電極を有機EL素子に用いた場合に、発光効率、及び輝度均一性において良好な結果が得られた。

この結果から、金属細線パターンの乾燥処理後から金属酸化物層の形成までの間に、細線表面への不純物付着や、細線の酸化・硫化等の汚染が抑制され、より平滑な金属酸化物層を成膜できるものと考えられる。また、電極汚染が防止されることで、膜質が向上し、膜の面内均一性も良好になったものと考えられる。

【0234】

以上より、本発明の構成の透明電極は、表面平滑性を有しながらも高温・高湿耐性に優

50

れ、この透明電極を用いた有機EL素子は、信頼性の向上が図られたものであることが確認された。

【0235】

なお、本発明は上述の実施形態例において説明した構成に限定されるものではなく、その他本発明構成を逸脱しない範囲において種々の変形、変更が可能である。

【符号の説明】

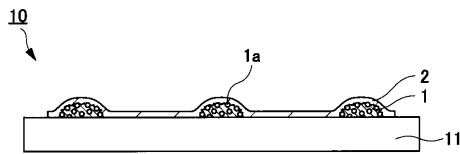
【0236】

10, 20 ... 透明電極、1 ... 金属細線パターン、1a ... 金属ナノ粒子、2 ... 金属酸化物層、11 ... 透明基板、21 ... 光取り出し層、30, 154 ... 波長制御赤外線ヒーター、32 ... フィラメント、36, 38 ... フィルター、34 ... 保護管、40 ... 中空部、42 ... 反射板、50 ... 冷却機構、60 ... 制御装置、100 ... 製造装置、102 ... 元巻きロール、104 ... 巻取りロール、110, 160 ... 搬送部、120 ... 第1塗布部、130 ... 第1乾燥部、140 ... 第2塗布部、150 ... 第2乾燥部、112, 122, 132, 142, 152, 162 ... 搬送ローラー、124, 144 ... プラテン、126, 146 ... 印刷ヘッド、70 ... 有機EL素子、3 ... 発光機能層、3a ... 発光層、5 ... 対向電極、h ... 発光光

10

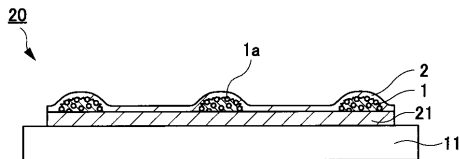
【図1】

FIG. 1



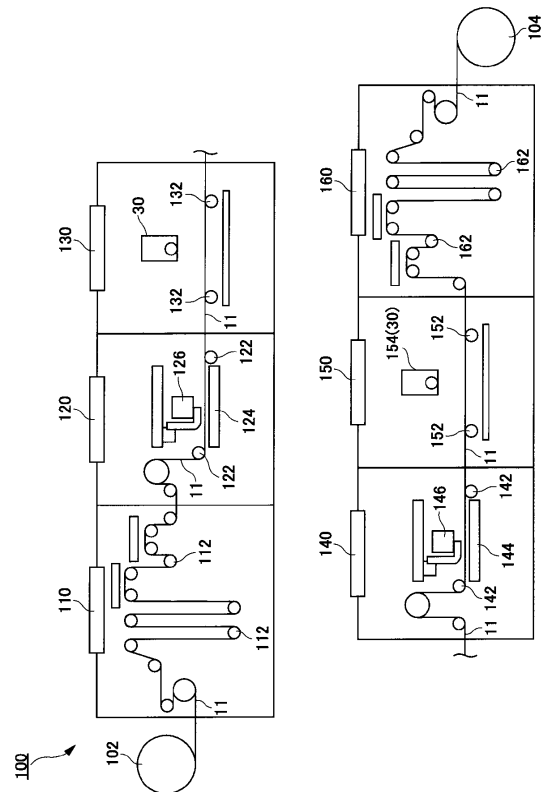
【図2】

FIG. 2



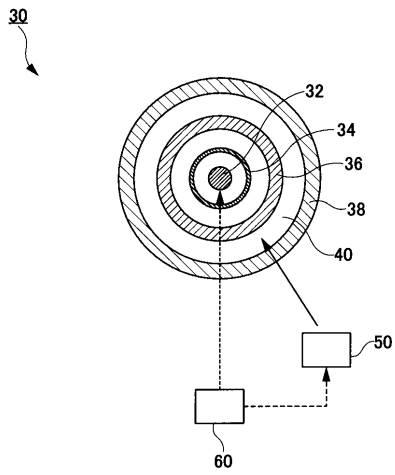
【図3】

FIG. 3



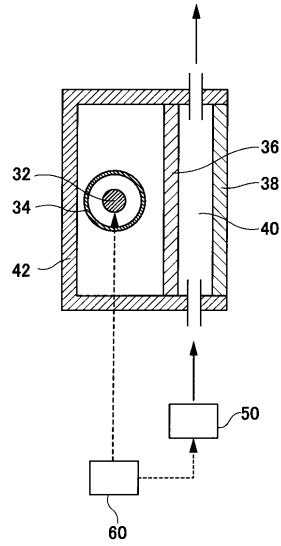
【 図 4 】

FIG. 4



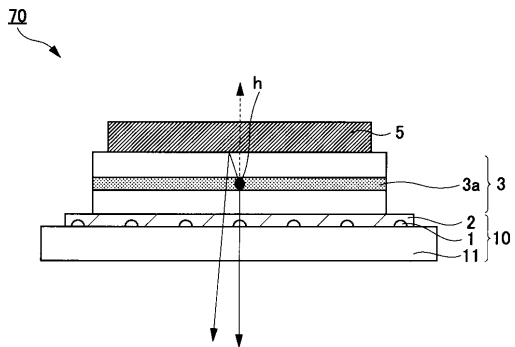
【 図 5 】

FIG. 5



【 図 6 】

FIG. 6



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
H 0 5 B 33/28	(2006.01)	B 3 2 B	15/04	Z
H 0 5 B 33/26	(2006.01)	H 0 5 B	33/14	A
H 0 5 B 33/10	(2006.01)	H 0 5 B	33/28	
		H 0 5 B	33/26	Z
		H 0 5 B	33/10	

(72)発明者 波木井 健
東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内

(72)発明者 木下 敏幸
東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内

審査官 久保 正典

(56)参考文献 特開2012-248383(JP,A)
特開2012-252856(JP,A)
特開2013-58389(JP,A)
特開2013-218857(JP,A)
国際公開第2012/020657(WO,A1)
特開2008-288102(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 B 5 / 1 4
B 3 2 B 9 / 0 0
B 3 2 B 1 5 / 0 4
H 0 1 B 1 3 / 0 0
H 0 1 L 5 1 / 5 0
H 0 5 B 3 3 / 1 0
H 0 5 B 3 3 / 2 6
H 0 5 B 3 3 / 2 8