

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年9月15日(15.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/143201 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 5/14 (2006.01) H05B 33/28 (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01) H05K 1/09 (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01) H05K 3/10 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01) H05K 3/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/083461
- (22) 国際出願日: 2015年11月27日(27.11.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-044506 2015年3月6日(06.03.2015) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社 (KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小島 茂 (KOJIMA, Shigeru); 〒1007015 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 Tokyo (JP). 吉田 和央 (YOSHIDA, Kazuhiro); 〒1007015 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 Tokyo (JP). 古川 隼 (FURUKAWA, Shun); 〒1007015 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 Tokyo (JP). 波木井健 (HAKII, Takeshi); 〒1007015 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 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所 (KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番3号 東京宝塚ビル17階 Tokyo (JP).

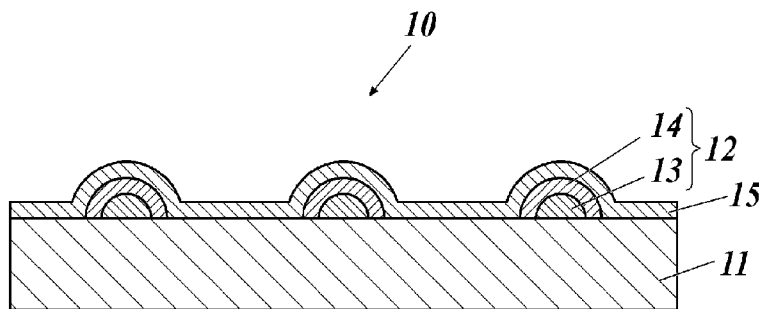
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[続葉有]

(54) Title: TRANSPARENT ELECTRODE, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称: 透明電極とその製造方法及び有機エレクトロルミネッセンス素子



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a transparent electrode having a low resistance and high storage stability, a method for manufacturing the transparent electrode, and an organic electroluminescent element. This transparent electrode wherein a metal conductive layer is provided on a substrate is characterized in that: the metal conductive layer has a metal fine line, and a plating layer covering the metal fine line; the transparent electrode has a transparent conductive layer on a substrate surface on the side on which the metal fine line is formed, said transparent conductive layer covering the substrate and the metal conductive layer; and the metal fine line is formed using a metal nano-particle ink or a metal complex ink.

(57) 要約: 本発明の課題は、低抵抗で保存性が高い透明電極とその製造方法及び有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することである。本発明の透明電極は、基板上に金属導電層を備える透明電極であって、前記金属導電層が、金属細線と、前記金属細線を被覆するメッキ層を有し、前記金属細線を形成した側の前記基板の面上に当該基板及び前記金属導電層を覆う透明導電層を有し、前記金属細線が、金属ナノ粒子インク又は金属錯体インクを用いて形成されたことを特徴とする。



WO 2016/143201 A1

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, — 國際調查報告 (條約第 21 條(3))
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：

透明電極とその製造方法及び有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

[0001] 本発明は、透明電極とその製造方法及び有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。より詳細には、金属細線にメッキをかけ、透明導電層を有する透明電極等に関する。

背景技術

[0002] 近年、薄型テレビジョン受像機の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（以下、有機ELともいう。）及び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いずれのディスプレイにおいても、透明電極は必須の構成要素となっている。また、テレビジョン受像機以外でも、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構成要素となっている。

[0003] 特に、照明用途として用いる有機EL素子や、高効率の太陽電池は、大面積化が求められるため、低抵抗の電極が必要とされている。また、高温環境下での長期間の安定使用やフレキシブル性の維持に対する要求が高まっている。

例えば、特許文献1には、銀ナノ粒子を含有するインクを用いて印刷した金属細線を赤外線照射により焼成する手法が開示されており有効であることがわかったが、低抵抗を示し、かつ保存性の点でさらなる向上が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-175560号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、前記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、低抵抗で保存性が高い透明電極とその製造方法を提供することである。また、当該透明電極を具備する有機EL素子を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、前記課題を解決すべく、前記問題の原因等について検討する過程において、基板上に配設した金属細線にメッキをかけ、さらに透明導電層を設けることで、低抵抗で保存性が高い透明電極を提供できることを見だし、本発明に至った。

本発明に係る前記課題は、以下の手段により解決される。

[0007] 1. 基板上に金属導電層を備える透明電極であって、前記金属導電層が、金属細線と、前記金属細線を被覆するメッキ層を有し、

前記金属細線を形成した側の前記基板の面上に当該基板及び前記金属導電層を覆う透明導電層を有し、

前記金属細線が、金属ナノ粒子インク又は金属錯体インクを用いて形成されたことを特徴とする透明電極。

[0008] 2. 前記金属細線が、印刷法により形成されたことを特徴とする第1項に記載の透明電極。

[0009] 3. 前記金属細線が、インクジェット平行線描画法により形成されたことを特徴とする第1項又は第2項に記載の透明電極。

[0010] 4. 前記透明導電層が、導電性ポリマーを含有することを特徴とする第1項から第3項までのいずれか一項に記載の透明電極。

[0011] 5. 前記透明導電層が、金属酸化物を含有することを特徴とする第1項から第3項までのいずれか一項に記載の透明電極。

[0012] 6. 基板上に金属ナノ粒子又は金属錯体インクを用いて金属細線を形成する工程と、

前記金属細線上にメッキをかける工程と、

前記メッキをかけた金属細線及び当該金属細線を形成した側の前記基板の面上に透明導電層を形成する工程と、

を有することを特徴とする透明電極の製造方法。

[0013] 7. 第1項から第5項までのいずれか一項に記載の透明電極を具備することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

発明の効果

[0014] 本発明の前記手段により、低抵抗で保存性が高い透明電極及びその製造方法を提供することができる。また、当該透明電極を具備する有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。

[0015] 本発明の効果の発現機構又は作用機構については、明確になっていないが、以下のように推察している。

本発明により、金属細線にメッキをかけることで金属細線内の微細空間を埋めることができ、かつ凹凸も減少させることができるため、透明導電層を形成した際に金属細線との接触面積が減少させることができ、金属細線内の酸化等の劣化を抑制することができるものと考えている。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の透明電極の構成を表す模式図

[図2A]金属ナノ粒子を含有するナノペーストにより作製した金属細線の模式図

[図2B]金属ナノ粒子を含有するナノペーストにより作製した金属細線の模式図

[図2C]金属ナノ粒子を含有するナノペーストにより作製した金属細線の模式図

[図2D]金属ナノ粒子を含有するナノペーストにより作製した金属細線の模式図

[図2E]金属ナノ粒子を含有するナノペーストにより作製した金属細線の模式図

[図2F]金属ナノ粒子を含有するナノペーストにより作製した金属細線の模式図

図

[図2G]金属ナノ粒子を含有するナノペーストにより作製した金属細線の模式

図

[図3A]平行線パターンを形成する方法の一例を概念的に説明する概略説明図

[図3B]平行線パターンを形成する方法の一例を概念的に説明する概略説明図

[図3C]平行線パターンを形成する方法の一例を概念的に説明する概略説明図

[図4A]メッシュ状の機能性パターンの形成方法の一例を説明する模式図

[図4B]メッシュ状の機能性パターンの形成方法の一例を説明する模式図

[図5A]メッシュ状の機能性パターンの形成方法の一例を説明する模式図

[図5B]メッシュ状の機能性パターンの形成方法の一例を説明する模式図

[図6A]メッシュ状の機能性パターンの形成方法の一例を説明する模式図

[図6B]メッシュ状の機能性パターンの形成方法の一例を説明する模式図

[図6C]メッシュ状の機能性パターンの形成方法の一例を説明する模式図

[図6D]メッシュ状の機能性パターンの形成方法の一例を説明する模式図

[図7]金属細線にメッキをかけた状態を示す模式図

[図8]本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の概略構成図

発明を実施するための形態

[0017] 本発明の透明電極は、基板上に金属導電層を備える透明電極であって、前記金属導電層が、金属細線と、前記金属細線を被覆するメッキ層を有し、前記金属細線を形成した側の前記基板の面上に当該基板及び前記金属導電層を覆う透明導電層を有し、前記金属細線が、金属ナノ粒子インク又は金属錯体インクを用いて形成されたことを特徴とする。この特徴は、各請求項に係る発明に共通する技術的特徴である。

[0018] 本発明の実施態様としては、本発明の効果発現の観点から、前記金属細線が、印刷法により形成されたことが好ましい。

[0019] 本発明の実施態様としては、金属導電層を薄くすることができる点から、前記金属細線が、インクジェット平行線描画法により形成されたことが好ましい。

[0020] 本発明の実施態様としては、本発明の効果発現の観点から、前記透明導電層が、導電性ポリマーを含有することが好ましい。

[0021] 本発明の実施態様としては、本発明の効果発現の観点から、前記透明導電層が、金属酸化物を含有することが好ましい。

[0022] 本発明の透明電極を製造する透明電極の製造方法としては、基板上に金属ナノ粒子又は金属錯体インクを用いて金属細線を形成する工程と、前記金属細線上にメッキをかける工程と、前記メッキをかけた金属細線及び当該金属細線を形成した側の前記基板の面上に透明導電層を形成する工程と、を有することを特徴とする。これにより、低抵抗で保存性の高い透明電極を製造することができる。

[0023] 本発明の透明電極は、有機エレクトロルミネッセンス素子に好適に具備され得る。これにより、低抵抗で保存性の高い有機EL素子を提供することができる。

[0024] 以下、本発明を詳細に説明する。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。また、本発明において、請求の範囲及びその均等の範囲を逸脱しない限りにおいて、好ましい様態は任意に変更して実施しうる。

[0025] 《透明電極の構成》

本発明の透明電極は、基板上に金属導電層を備える透明電極であって、前記金属導電層が、金属細線と、前記金属細線を被覆するメッキ層を有し、前記金属細線を形成した側の前記基板の面上に当該基板及び前記金属導電層を覆う透明導電層を有し、前記金属細線が、金属ナノ粒子インク又は金属錯体インクを用いて形成されたことを特徴とする。

本発明の透明電極の構成（断面図）を図1に示す。

図1に示すように、透明電極10は、基板11上に金属導電層12（金属細線13及びメッキ層14）並びに透明導電層15を備える。

金属導電層は、金属細線13と、当該金属細線上にメッキ層14を有する

。

また、金属細線を形成した側の基板の面上に当該基板及び前記メッキ層を覆う透明導電層15を有する。

また、金属細線は、図2Aに示すように金属ナノ粒子インクを用いて形成する。なお、図2Aでは、金属ナノ粒子インク13aを用いた場合の一つの金属細線を一例として示しているが、金属錯体インクを用いた場合も同様である。

[0026] [基板]

基板11は、JIS K 7361-1:1997（プラスチック-透明材料の全光線透過率の試験方法）に準拠した方法で測定した可視光波長領域における全光線透過率が80%以上の透明樹脂基板が好ましく用いられる。なお、透明とは、当該JIS規格に準拠した方法で測定した可視光波長領域における全光線透過率が50%以上のものをいう。

基板11としては、フレキシブル性に優れ、誘電損失係数が十分小さく、マイクロ波の吸収が導電層よりも小さい材質であることが好ましい。基板11としては、例えば、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。

[0027] 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、厚さ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又は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又は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、ポリ塩化ビニル又は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及び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。

[0028] 全光線透過率が80%以上である樹脂フィルムであれば、基板11として好ましく用いることができる。特に、透明性、赤外線吸収特性、取り扱いやすさ、強度及びコストの点から、ポリエステル系樹脂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及び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。

[0029] また、基板11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。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、活性プラズマ処理及び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。

また、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。基板11の表面又は裏面には、好ましくは、無機物若しくは有機物の被膜からなるガスバリアー層、又は、無機物及び有機物のハイブリッド被膜からなるガスバリアー層を形成することが好ましい。

[0030] [金属導電層]

金属導電層12は、金属細線13と、当該金属細線上にメッキ層14を有する層である。

基板と金属導電層との間にガスバリアー層を備えることも好ましい。ガスバリアー層については後述する。

[0031] [金属細線]

金属細線は、基板上に一定の細線パターン状に形成されている。金属細線としては、金属ナノ粒子インク又は金属錯体インクを含有する。

金属ナノ粒子インク又は金属錯体インクに含有される金属原子としては、導電性を有するものであれば、特に制限はなく、例えば、金、銀、銅、鉄、コバルト、ニッケル、クロム等の金属及びこれらの合金でもよい。導電性の

観点から銀、銅が好ましく、より好ましくは銀である。

金属ナノ粒子インクは、金属ナノ粒子を含有するインクであって、さらに、必要に応じて、バインダーや、金属ナノ粒子を分散させるための分散剤等を含んでもよい。

[0032] 金属細線は、透明電極を形成するために、基板上に開口部を有するパターンに形成される。開口部は、基板上で金属細線が形成されていない部分であり、透光性窓部となる。

金属細線の細線パターンの形状には特に制限はない。例えば、金属細線がストライプ状のパターンや、金属細線が格子状のパターン、金属細線が六角形のハニカム状のパターン又はランダムな網目状等とすることが好ましい。特に、金属細線に欠点が生じても影響が少ないという点から、格子状のパターン、ハニカム状のパターンやランダムな網目状が好ましく、格子状のパターンがもっとも好ましい。基板上的金属細線の細線パターンの模式図を図2B～図2Gに示す。

金属細線のパターンをストライプ状又は格子状に形成する方法としては、凸版、凹版、孔版印刷又はインクジェット方式等により所望の形状に印刷する方法がある。インクジェット方式の中でも、特にインクジェット平行線描画法により印刷することが好ましい。

インクジェット平行線描画法については、詳細を後述する。

[0033] 金属細線のパターンの開口率は、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、光不透過の金属細線を除いた透光性窓部が全体に占める割合である。例えば、金属細線がストライプ状又は格子状である場合、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。

[0034] 金属細線の線幅は10～200 μ mが好ましい。細線の幅が10 μ m以上で所望の導電性が得られ、また200 μ m以下では透明性が低下するのを抑制することができる。細線の高さは、0.1～10 μ mが好ましい。細線の高さが0.1 μ m以上で所望の導電性が得られ、また10 μ m以下では、有

機電子デバイスの形成において電流リークや機能層の層厚分布不良が発生するのを抑制することができる。

- [0035] また、金属ナノ粒子の平均粒径としては、1～100 nmの範囲内であることが好ましく、1～50 nmの範囲内であることがより好ましく、1～30 nmの範囲内であることが特に好ましい。

金属ナノ粒子の平均粒径は、金属ナノ粒子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をランダムに200個以上観察し、各金属ナノ粒子の粒径を求め、その数平均値を求めることにより得られる。粒径は、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の外縁を2本の平行線で挟んだ距離の内最小の距離を指す。なお、平均粒径を測定する際、明らかに金属ナノ粒子の側面等を表しているものは測定しない。

- [0036] 金属ナノ粒子を含有する分散物の製造方法は、多くの提案がされている。例えば、特開2010-265543号公報、特開2011-68936号公報、特開2012-162767号公報、特開2012-144796号公報、特開2012-144795号公報、特開2012-52225号公報、特開2008-214591号公報、特開2007-200775号公報、特開2006-193594号公報、特開2012-119132号公報、特開2011-153362号公報、特表2009-515023号公報等の公報に詳細に記載されている。

- [0037] 金属錯体インクとしては、金属が錯体形成していて溶媒に分散又は溶解されていればよい。

溶媒としては、ケトカルボン酸、ベヘン酸、ステアリン酸などが挙げられる。また、特表2008-530001号公報には、銀化合物とアンモニウムカーボネート系化合物とを反応させて誘導された銀錯体化合物も挙げられている。

同時に、還元剤として、アミン系化合物をさらに含有させてもよい。

金属錯体インクの製造方法としては、特開2011-148759号公報

や、特表2008-530001号公報、特開2014-193991号公報、特開2012-92299号公報等に記載されている。

[0038] 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。

[0039] また、金属細線を設けた基板の表面比抵抗は、 $10\ \Omega/\text{sq}$ 以下であることが好ましく、 $5\ \Omega/\text{sq}$ 以下が好ましく、大面積化するには $2\ \Omega/\text{sq}$ 以下であることがより好ましい。表面比抵抗は、例えば、JIS K 6911-2006又はASTM D257等に準拠して測定することができる。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。

[0040] また、金属細線には、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、金属ナノ粒子や金属錯体同士の融着が進み、金属細線が高導電化するため、特に好ましい。

加熱処理を施す方法としては、従来一般に行われるオーブンによる加熱やホットプレートによる加熱を用いることができる。また局所加熱処理を用いてもよく、フラッシュパルス光照射処理、マイクロ波処理、プラズマ処理、誘電加熱処理、エキシマ光照射処理、紫外線処理、赤外ヒーター処理、熱風ヒーター処理等を用いることができる。加熱処理は、オーブンによる加熱やホットプレートによる加熱と、局所加熱処理を併用して施してもよい。

[0041] 金属細線は、パターン描画性や基材との接着性を向上させるため、下地層を設けてもよい。下地層は光透過性を有していれば特に制限はなく、アクリル樹脂等の有機粒子又は金属酸化物等の無機粒子を含有した下地層などが用いられ、これらは有機又は無機樹脂のバインダーを併用してもよい。

金属酸化物としては、例えば、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、チタン、亜鉛、イットリウム、ジルコニウム、モリブデン、スズ、バリウム及びタンタル等から選ばれる金属元素を含む各種金属酸化物を挙げることができる。さらに、炭化物、窒化物、ホウ化物等も挙げることができるが、少なくとも1種の透明な金属酸化物を含み構成されることが好ましい。

下地層の組成としては、主に無機化合物からなることを除き特に限定されるものではなく、例えば、特開2007-169604号公報に記載の組成等も好ましく用いることができる。

[0042] (インクジェット平行線描画法)

以下に、図3～6を参照してインクジェット平行線描画法を説明する。

基本的な原理として、基板上に付与された機能性材料を含む液体を乾燥させる際に、液体に含まれる機能性材料を液体の縁部に選択的に堆積させる現象を利用することができる。この現象は、コーヒーリング現象又はコーヒーステイン現象とも称される場合がある。リング形状のパターンを形成するものに限定されないため、以下の説明では、この現象について、コーヒーステイン現象という場合がある。

[0043] 図3は、かかる基本原理を利用して平行線パターンを形成する方法の一例を概念的に説明する概略説明図である。

図3において、1は、基材であり、2は、機能性材料を含むライン状液体であり、3は、ライン状液体2の縁に機能性材料を選択的に堆積させることにより形成される塗膜（以下、平行線パターンという場合もある。）である。また、Hは基材1上に液体を付与するための付与手段であり、ここでは、液滴吐出装置により構成されている。液滴吐出装置Hは、例えば、インクジェット記録装置が備えるインクジェットヘッドにより構成することができる。

[0044] 図3Aに示すように、液滴吐出装置Hと基材1とを相対的に走査させながら、液滴吐出装置Hから機能性材料を含む液体を吐出し、順次吐出された複数の液滴が基材上で合一することで機能性材料を含むライン状液体2を形成する。

そして、図3Bに示すように、ライン状液体2を蒸発させ、乾燥させる際に、コーヒーステイン現象を利用して、ライン状液体2の縁に機能性材料を選択的に堆積させる。

コーヒーステイン現象は、ライン状液体2を乾燥させる際の条件設定によ

り生起させることができる。

[0045] すなわち、基材 1 上に配置されたライン状液体 2 の乾燥は中央部と比べ縁において速く、乾燥の進行とともに固形分濃度が飽和濃度に達し、ライン状液体 2 の縁に固形分の局所的な析出が起こる。

この析出した固形分によりライン状液体 2 の縁が固定化された状態となり、それ以降の乾燥に伴うライン状液体 2 の幅方向の収縮が抑制される。この効果により、ライン状液体 2 の液体は、縁で蒸発により失った分の液体を補う様に中央部から縁に向かう対流を形成する。

この対流は、乾燥に伴うライン状液体 2 の接触線の固定化とライン状液体 2 中央部と縁の蒸発量の差に起因するため、固形分濃度、ライン状液体 2 と基材 1 の接触角、ライン状液体 2 の量、基材 1 の加熱温度、ライン状液体 2 の配置密度、又は温度、湿度、気圧の環境因子に応じて変化し、これらを調整することにより制御することができる。

[0046] その結果、図 3 C に示すように、基材 1 上に、機能性材料を含む細線からなる平行線パターン 3 が形成される。1 本のライン状液体 2 から形成された平行線パターン 3 は、1 組 2 本の細線 3 1、3 2 により構成されている。

以上のような平行線パターンの形成方法を応用して、複数の平行線パターンを交差させてなるメッシュ状の機能性パターンを形成することができる。

このようなメッシュ状の機能性パターンとすることは、低視認性を保持した状態で、基材上に機能性材料を分布させることを実現する上で有利である。

[0047] 特に、上記のようにして形成される平行線パターンを構成する線分は、数 μm の線幅を実現できるため、その微細な線幅により、メッシュ状の機能性パターンは、機能性材料自体が透明でなくても、人間の目には認識されず、あたかも透明のように見える。

機能性材料の細線パターンの形状については、その機能性材料を使うデバイスによって設定することができる。デバイスの一例として、タッチパネルに使用されるタッチセンサーは、指などによる位置を検出するために、透明

な面電極が用いられる。

[0048] メッシュ状の機能性パターンにおいて、機能性材料として導電性材料を用いれば、タッチパネル等のための透明な面電極等に好ましく適用できる。面電極等を構成する観点では、互いに形成方向の異なる複数の平行線パターンによりメッシュ状にすることが、導電パスを増やす点で非常に有効になる。

このようなメッシュ状の機能性パターンの形成方法として、次に示す方法が挙げられる。

[0049] 図4は、メッシュ状の機能性パターンの形成方法の一例（参考例）を説明する説明図である。

まず、図4Aに示すように、基材1上に、ライン状液体2をメッシュ状に塗布する。すなわち、交差部Xにおいて交差するように、ライン状液体2を塗布する。

次いで、ライン状液体2を乾燥させることで、図4Bに示すように、平行線パターン3によるメッシュ状パターンを形成することができる。

このとき、ライン状液体2に含まれる機能性材料が縁に堆積する結果、方向の異なる平行線が交わる交差部Xにおいて、線分31、32が断絶されることになる。

交差部Xにおける線分31、32の断絶を防止する方法として、次に示す方法が挙げられる。

[0050] 図5は、メッシュ状の機能性パターンの形成方法の他の例（参考例）を説明する説明図である。

この例では、図4に示した方法において、図5Aに示すように、ライン状液体2により形成される交点の部分のインク量を、他の部分よりも大きく設定する。

この方法によれば、図5Bに示すように、平行線パターン3によるメッシュ状パターンにおいて、交差部Xにおける線分31、32の断絶を防止することができる。

[0051] このとき、交差部Xへのインク量を増やしているため、図5Bに示すよう

に、交差部Xが、線分31、32の間隔よりも大きい直径を有するリング状になる。

このようなリング状の部分の生成は、線分31、32の断絶を防止して、例えば導電性を確保しやすくする等の観点では有利であるが、かかるリング状の部分が周期的に視認されてしまうときがあり、低視認性を更に改善する観点では限界があることがわかった。

また、交差部Xにおいて、線分31、32の断絶を防止する方法としては、次に示す方法も挙げられる。

[0052] 図6は、メッシュ状の機能性パターンの形成方法の更なる他の例を説明する説明図である。

まず、図6Aに示すように、第1の方向（図中、左右方向）にライン状液体2を塗布する。

このライン状液体2を乾燥させる過程において、機能性材料を縁に選択的に堆積させて、図6Bに示すように、第1の平行線パターン3を形成する。

次いで、図6Cに示すように、第1の方向とは異なる第2の方向（この例では、第1の方向と直交する方向であり、図中、上下方向である。）に第2のライン状液体4を塗布する。すなわち、第1の平行線パターン3に対して交差するように、第2のライン状液体4を塗布する。

[0053] このライン状液体4を乾燥させる過程において、機能性材料を縁に選択的に堆積させて、図6Dに示すように、第2の平行線パターン5を形成する。

51、52は、第2の平行線パターン5を構成する線分である。

以上のようにして、互いに形成方向の異なる第1の平行線パターン3と第2の平行線パターン5とによるメッシュ状の機能性パターンが形成される。

この方法によれば、方向の異なる平行線が交わる交差部Xにおいて、線分31、32、及び線分51、52の断絶をそれぞれ防止できる。

[0054] [メッキ層]

メッキ層14は、金属細線上に形成され、具体的には、金属細線を被覆するように形成される（図7参照）。金属細線をメッキ層で被覆することで、

金属細線を構成する金属ナノ粒子又は金属錯体によるナノオーダーの凹凸を平滑化することができる。

ここで、平滑性とは、JIS B 0601-2013で規定される表面粗さで表現される値で、最大断面高さ $R_t(p)$ が、500nm以下であることが好ましく、200nm以下が好ましく、100nm以下が最も好ましい。平滑であるほど素子の歩留りや、連続駆動性が向上する。

表面粗さは、具体的にはAFM（原子間力顕微鏡）を用いて測定された、微細な凹凸の振幅に関する粗さである。この表面粗さは、AFMの極小の先端半径の触針を持つ検出器によって、数十 μm の区間内を多数回測定し、この連続測定した凹凸の断面曲線から算出することができる。

[0055] メッキをかける方法としては、金属細線を基板上に形成した後、凸版、凹版、孔版印刷又はインクジェット方式で所望の形状にメッキ剤を塗布し、メッキ処理する方法がある。

メッキ剤としては、例えば溶媒中にメッキ核、具体的には導電性物質が分散等したものを使用することができる。

メッキ核に使用する導電性物質としては、遷移金属又はその化合物を使用することができる。中でもイオン性の遷移金属を使用することが好ましく、例えば銅、銀、金、ニッケル、パラジウム、白金、コバルト等の遷移金属を使用することが好ましく、銀、金、銅等を使用することが、電気抵抗が低く、腐食に強い導電性パターンを形成できるのでより好ましい。

[0056] 前記導電性物質としては、おおむね1~50nm程度の平均粒径を有する粒子状のものを使用することが好ましい。なお、前記平均粒径は、中心粒径(D50)を意味するものであり、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置で測定した場合の値を示す。

前記金属等の導電性物質は、前記導電性インクの全量に対して10~60質量%の範囲で含まれることが好ましい。

[0057] メッキ剤としては、前記導電性物質に加え、前記金属の酸化物又は有機物によって表面被覆されたもの等を1種類以上使用することができる。

前記金属酸化物は、通常、不活性（絶縁）な状態であるが、例えばジメチルアミノボラン等の還元剤を用いて処理することによって金属を露出させ、活性（導電性）を付与することが可能となる。

[0058] また、前記有機物によって表面被覆された金属としては、乳化重合法等によって形成した樹脂粒子（有機物）中に金属を内在させたものが挙げられる。これらは、通常、不活性（絶縁）な状態であるが、例えばレーザー等を用いて前記有機物を除去することによって、金属を露出させ、活性（導電性）を付与することが可能となる。

[0059] また、前記メッキ剤に使用する溶媒としては、前記導電性インクに使用可能な水性媒体、例えば、前記溶媒に使用可能な水性媒体としては、水、水と混和する有機溶剤及びこれらの混合物が挙げられる。水と混和する有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；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等のポリアルキレングリコール；ポリアルキレングリコールのアルキルエーテル；*N*-メチル-2-ピロリドン等のラクタム等が挙げられる。本発明では、水のみを用いても良く、また水及び水と混和する有機溶剤との混合物を用いても良く、水と混和する有機溶剤のみを用いても良い。安全性や環境に対する負荷の点から、水のみ、又は水及び水と混和する有機溶剤との混合物が好ましく、水のみが特に好ましい。

[0060] また、有機溶剤等の溶媒としては、使用可能な有機溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン等のケトン；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル；アセトニトリル等のニトリル；ジメチルホルムアミド、*N*-メチルピロリドン等のアミドを、単独で使用又は2種以上を使用することができる。例示したものと同様のものも使用することができる。

[0061] 無電解メッキ処理工程は、例えばパラジウム、銀等のメッキ核が担持された金属細線の表面に、無電解メッキ液を接触することで、前記無電解メッキ

液中に含まれる銅等の金属を析出させ金属被膜からなる無電解メッキ被膜を形成する工程である。

[0062] 前記無電解メッキ液としては、例えば、銅、ニッケル、クロム、コバルト、スズ等の金属からなる導電性物質と、還元剤と、水性媒体、有機溶剤等の溶媒とを含むものを使用することができる。

前記還元剤としては、例えば、ジメチルアミノボラン、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、ジメチルアミンボラン、ヒドラジン、ホルムアルデヒド、水素化ホウ素ナトリウム、フェノール類等を使用することができる。

[0063] また、前記無電解メッキ液としては、必要に応じて、酢酸、ギ酸等のモノカルボン酸；マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸等のジカルボン酸；リンゴ酸、乳酸、グリコール酸、グルコン酸、クエン酸等のヒドロキシカルボン酸；グリシン、アラニン、イミノジ酢酸、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸等のアミノ酸；イミノジ酢酸、ニトリロトリ酢酸、エチレンジアミンジ酢酸、エチレンジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸等のアミノポリカルボン酸等の有機酸類、これらの有機酸類の可溶性塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等）、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどのアミン類等の錯化剤を含むものであってもよい。

[0064] 前記メッキ剤中のメッキ核が担持された金属細線の表面に、前記無電解メッキ液を接触する際の前記無電解メッキ液の温度は、おおむね20～98℃の範囲であることが好ましい。

また、電解メッキ処理工程は、例えば前記メッキ核が担持された金属細線の表面、又は前記無電解処理によって形成された無電解メッキ被膜の表面に、電解めっき液を接触した状態で通電することにより、前記電解メッキ液中に含まれる銅等の金属を、負極に設置した前記金属細線の表面又は前記無電解処理によって形成された無電解メッキ被膜の表面に析出させ、電解メッキ被膜（金属被膜）を形成する工程である。

[0065] 前記電解メッキ液としては、銅、ニッケル、クロム、コバルト、スズ等の

金属からなる導電性物質と、硫酸等と、水性媒体とを含むものを使用することができる。

前記メッキ核剤中のメッキ核が担持された金属細線の表面に、前記電解メッキ液を接触する際の前記電解メッキ液の温度は、おおむね20～98℃の範囲であることが好ましい。

[0066] [透明導電層]

透明導電層15は、金属細線及びメッキ層上を被覆し、基板上に形成されている。

透明導電層は、少なくとも導電性を有する材料（導電性材料）を含んで構成されている。導電性材料としては、例えば、導電性透明材料及び導電性ポリマーを挙げることができる。なお、透明導電層15及び導電性材料における「導電性」とは、電気が流れる状態を指し、JIS K 7194-1994の「導電電性プラスチックの4探針法による抵抗率試験方法」に準拠した方法で測定したシート抵抗が $10 \times 7 \Omega / sq$ より低いことをいう。

[0067] 透明導電層の電気抵抗値としては、金属細線間の電位を一定にするという点で、表面抵抗率として $10000 \Omega / sq$ 以下であることが好ましく、 $2000 \Omega / sq$ 以下であることがより好ましく、 $500 \Omega / sq$ 以下であることが最も好ましい。

透明導電層の乾燥層厚は、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以上であることがさらに好ましい。また、透明性の点から、1000nm以下であることがより好ましい。

導電性透明材料としては、金属酸化物、導電性ポリマーなどを用いることができる。透明性という点からは金属酸化物が好ましい。一方、凹凸の被覆性という点では導電性ポリマーが好ましい。

[0068] 導電性透明材料としては、金属酸化物であることも好ましく、例えば、酸化インジウムスズ（ITO）、酸化亜鉛（ZnO）、酸化スズ（SnO₂）、IGZO等の導電性酸化物、酸化インジウム亜鉛等の非晶質の透明導電膜が

挙げられる。

金属酸化物の中では非晶質の透明導電膜が好ましく、酸化インジウム亜鉛や、非晶質の酸化インジウムスズが好ましい。非晶質の酸化インジウムスズの製造方法は特開平10-280127号公報、特開2003-73860号公報に記載されている。

[0069] 透明導電層が導電性ポリマーにより形成される場合には、導電性ポリマーとともに、非導電性ポリマーとを含むことが好ましい。また、透明導電層が、導電性ポリマーと非導電性ポリマーを含有し、かつ非導電性ポリマーが、自己分散型ポリマー及び／又はヒドロキシ基含有ポリマーを含有することで、透明導電層の導電性を損なうことなく、導電性ポリマーの必要量を低減することができる。その結果、高い導電性と透明性を両立した透明電極を得ることができる。

[0070] (導電性ポリマー)

導電性ポリマーは、 π 共役系導電性高分子と、ポリアニオンとを含有する。導電性ポリマーは、後述する π 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アニオンとの存在下で、化学酸化重合することによって容易に製造できる。

[0071] (π 共役系導電性高分子)

π 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、ポリチアジール類等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く、ポリエチレンジオキシチオフェンが最も好ましい。

[0072] (π 共役系導電性高分子の前駆体モノマー)

π 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 π

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主鎖に π 共役系が形成される。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。

[0073] 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-カルボキシルピロール、3-メチル-4-カルボキシルピロール、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、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、チオフェン、3-メチルチオフェン、3-エチルチオフェン、3-プロピルチオフェン、3-ブチルチオフェン、3-ヘキシルチオフェン、3-ヘプチルチオフェン、3-オクチルチオフェン、3-デシルチオフェン、3-ドデシルチオフェン、3-オクタデシルチオフェン、3-ブロモチオフェン、3-クロロチオフェン、3-ヨードチオフェン、3-シアノチオフェン、3-フェニルチオフェン、3,4-ジメチルチオフェン、3,4-ジブチルチオフェン、3-ヒドロキシチオフェン、3-メトキシチオフェン、3-エトキシチオフェン、3-ブトキシチオフェン、3-ヘキシルオキシチオフェン、3-ヘプチルオキシチオフェン、3-オクチルオキシチオフェン、3-デシルオキシチオフェン、3-ドデシルオキシチオフェン、3-オクタデシルオキシチオフェン、3,4-ジヒドロキシチオフェン、3,4-ジメトキシチオフェン、3,4-ジエトキシチオフェン、3,4-ジプロポキシチオフェン、3,4-ジブトキシチオフェン、3,4-ジヘキシルオキシチオフェン、3,4-ジヘプチルオキシチオフェン、3,4-ジオクチルオキシチオフェン、3,4-ジデシルオキシチオフェン、3,4-ジドデシルオキシチオフェン、3,4-エチレンジオキシチオフェン、3,4-プロピレンジオキシチオフェン、3,4-ブテンジオキシチオフェン、3-メチル-

4-メトキシチオフェン、3-メチル-4-エトキシチオフェン、3-カルボキシチオフェン、3-メチル-4-カルボキシチオフェン、3-メチル-4-カルボキシエチルチオフェン、3-メチル-4-カルボキシブチルチオフェン、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。

[0074] (ポリアニオン)

導電性ポリマーに用いられるポリアニオンは、置換若しくは未置換のポリアルキレン、置換若しくは未置換のポリアルケニレン、置換若しくは未置換のポリイミド、置換若しくは未置換のポリアミド、置換若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。

このポリアニオンは、 π 共役系導電性高分子を溶媒に可溶化又は分散させる高分子である。また、ポリアニオンのアニオン基は、 π 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、 π 共役系導電性高分子の導電性と耐熱性を向上させる。

[0075] ポリアニオンのアニオン基としては、 π 共役系導電性高分子への化学酸化ドーピング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、カルボキシ基及びスルホ基等が好ましい。さらに、官能基の π 共役系導電性高分子へのドーピング効果の観点より、スルホ基、一置換硫酸エステル基及びカルボキシ基がより好ましい。

[0076] ポリアニ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、ポリイソプレンスルホン酸、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-メチルプロパンカルボン酸、ポリイソプレンスルホン酸、ポリアクリル酸等が挙げられる。

さらに、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。

また、化合物内にさらにフッ素原子を有するポリアニ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。さらに、これらフッ素化ポリアニオンは、非フッ素化ポリアニオンと併用することにより、正孔注入機能を付加した透明電極を一体形成することができ、素子効率及び生産性の観点から望ましい。

ポリアニオンの重合度は、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。

[0077] ポリアニ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し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。

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、それにあらかじ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。

[0078] 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、 π 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に使用するものと同様である。

得られたポリマーがポリアニオン塩である場合には、ポリアニオン酸に変質させることが好ましい。ポリ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。

[0079] 導電性ポリマーに含まれる π 共役系導電性高分子とポリアニオンの比率、「 π 共役系導電性高分子」：「ポリアニオン」は質量比で1：1～20の範囲が好ましい。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。

[0080] π 共役系導電性高分子を形成する前駆体モノマーを、ポリアニオンの存在下で化学酸化重合して、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. Chem. 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(III)塩、 FeCl_3 、 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 、有機酸及び有機残基を含む無機酸の鉄(II)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。

また、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(II)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。

[0081] 有機残基を含む無機酸の鉄(III)塩の例としては、例えば、ラウリル硫酸等の炭素数1～20のアルカノールの硫酸半エステルの鉄(III)塩、メタンスルホン酸又はドデカンスルホン酸等の炭素数1～20のアルキルスルホン酸、2-エチルヘキシルカルボン酸等の脂肪族炭素数1～20のカルボン酸、トリフルオロ酢酸及びパーフルオロオクタノン酸等の脂肪族パーフルオロカルボン酸、シュウ酸等の脂肪族ジカルボン酸、ベンゼセンスルホン酸等の

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、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。

[0082] 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、Heraeus社からClevios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。また、ポリアニリンが、日産化学工業社からORMECONシリーズとして市販されている。

[0083] (非導電性ポリマー)

非導電性ポリマーとしては、自己分散型非導電性ポリマー及びヒドロキシ基含有ポリマーを挙げることができる。

[0084] (自己分散型非導電性ポリマー)

自己分散型非導電性ポリマーは、水系溶媒に分散可能なポリマーであって、解離性基を含有し、ガラス転移温度が25℃以上150℃以下の自己分散型ポリマーである。水系溶媒に分散可能な解離性基を含有する自己分散型ポリマーとは、ミセル形成を補助する界面活性剤や乳化剤等を含まない。また、ポリマー単体で水系溶媒に分散可能である。「水系溶媒に分散可能」とは、バインダー樹脂からなるコロイド粒子が、水系溶媒中に凝集せずに、分散している状況であることをいう。

[0085] 解離性基を含有する自己分散型ポリマーの使用量は、導電性ポリマーに対して50～1000質量%が好ましく、より好ましくは100～900質量%で、さらに好ましくは200～800質量%である。

コロイド粒子の大きさは一般的に0.001～1μm(1～1000nm)程度である。粒子の大きさとしては3～500nmが好ましく、より好ましくは5～300nmで、さらに好ましくは10～200nmである。上記のコロイド粒子については、光散乱光度計により測定することができる。

[0086] また、上記水系溶媒としては、純水（蒸留水、脱イオン水を含む。）のみならず、酸、アルカリ、塩等を含む水溶液、含水の有機溶媒、さらには親水性の有機溶媒も含まれる。例えば、水系溶媒として、純水（蒸留水、脱イオン水を含む。）、メタノール、エタノール等のアルコール系溶媒、水とアルコールの混合溶媒等が挙げられる。

透明電極の製造に用いる解離性基を含有する自己分散型ポリマーの分散液のpHは、別途相溶させる導電性ポリマー溶液と分離しない範囲であることが望ましく、0.1～11.0が好ましく、より好ましくは3.0～9.0である。

[0087] 解離性基を含有する自己分散型ポリマーは透明であることが好ましい。解離性基を含有する自己分散型ポリマーとしては、フィルムを形成する媒体であれば、特に限定はない。また、透明電極表面へのブリードアウト、有機EL素子等の電子機器を作製する際における有機機能層等への影響がなければ特に限定はない。また、自己分散型ポリマーの分散液中に界面活性剤（乳化剤）や造膜温度をコントロールする可塑剤等は含まないことが好ましい。

[0088] 解離性基を含有する自己分散型ポリマーは、ガラス転移温度（T_g）が25℃以上で150℃以下であり、好ましくは30～110℃の範囲内である。

ガラス転移温度が25℃以上では、塗膜の造膜性が向上して透明電極の表面平滑性が向上する。このため、高温下で行われる透明電極、有機EL素子等の電子機器の環境試験において、塗膜の変形による素子性能の悪化を防ぐことができる。また、ガラス転移温度が150℃以下では、導電性ポリマーと自己分散型ポリマーからなる透明導電層の均質性、表面平滑性が向上し、素子性能が向上する。

ガラス転移温度は、示差走査熱量測定器（Perkin Elmer社製DSC-7型）を用いて、昇温速度10℃/分で測定し、JIS K 7121-1987に従い求めることができる。

[0089] 解離性基を含有する自己分散型ポリマーに使用される解離性基としては、

特に限定はなく、例えば、アニオン性基（スルホン酸、及びその塩、カルボン酸及びその塩、リン酸及びその塩等）、カチオン性基（アンモニウム塩等）等が挙げられる。導電性高分子溶液との相溶性の観点から、アニオン性基が好ましい。

解離性基の量は、自己分散型ポリマーが水系溶媒に分散可能であればよく、工程適性的に乾燥負荷が低減されるため、可能な限り解離性基の少ない方が好ましい。また、アニオン性基、カチオン性基に使用されるカウンター種に特に限定はないが、透明電極、有機EL素子を積層した場合の性能の観点から、疎水性で少量が好ましい。

[0090] 解離性基を含有する自己分散型ポリマーの主骨格としては、ポリエチレン、ポリエチレンーポリビニルアルコール（PVA）、ポリエチレンーポリ酢酸ビニル、ポリエチレンーポリウレタン、ポリブタジエン、ポリブタジエンーポリスチレン、ポリアミド(ナイロン)、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリアクリレートーポリエステル、ポリアクリレートーポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタンーポリカーボネート、ポリウレタンーポリエーテル、ポリウレタンーポリエステル、ポリウレタンーポリアクリレート、シリコーン、シリコーンーポリウレタン、シリコーンーポリアクリレート、ポリフッ化ビニリデンーポリアクリレート、ポリフルオロオレフィンーポリビニルエーテル等が挙げられる。また、これらの骨格をベースに、さらに他のモノマーを使用した共重合体でもよい。これらの中でエステル骨格を有するポリエステル樹脂エマルジョン、ポリエステルーアクリル樹脂エマルジョン、アクリル骨格を有するアクリル樹脂エマルジョン、エチレン骨格を有するポリエチレン樹脂エマルジョンが好ましい。

[0091] 市販品としては、ヨドゾールAD-176、AD-137（アクリル樹脂：ヘンケルジャパン社製）、バイロナールMD-1200、MD-1245、MD-1500（ポリエステル樹脂：東洋紡社製）、プラスコートRZ570、プラスコートZ561、プラスコートZ565、プラスコートZ687、プラスコートZ690（ポリエステル樹脂：互応化学社製）等を用いる

ことができる。上記水系溶媒に分散可能な、解離性基を含有する自己分散型ポリマー分散液は、1種でも複数種でも使用することができる。

[0092] (ヒドロキシ基含有ポリマー)

ヒドロキシ基含有ポリマーは、ヒドロキシ基を有するポリマーである。

透明導電層の導電性ポリマーとヒドロキシ基含有ポリマーとの比率は、導電性ポリマーを100質量部としたとき、ヒドロキシ基含有ポリマーが30質量部から900質量部であることが好ましく、電流リーク防止、透明性の観点から、ヒドロキシ基含有ポリマーが100質量部以上であることがより好ましい。

[0093] ヒドロキシ基含有ポリマーは、2.5～3.0 μmに、吸光度0.1以上の吸収を持つことが好ましい。なお、ここでいう吸光度は、基材上に、使用する膜厚で塗布した場合の試料の吸光度をいう。乾燥処理工程で使用する赤外線において主に使用する3.0 μm付近に吸収域を持つことにより、透明導電層15を形成するための塗布膜から溶媒を除去しやすくなる。

また、基板11を構成する樹脂フィルムと異なる波長域で吸収を持つことにより、基板11への損傷を与えにくい波長を、乾燥処理工程で選択的に使用することができる。

[0094] [ガスバリアー層]

透明電極においては、導電層に微量の水分や酸素が侵入すると、抵抗値の増加等の性能が低下する。また、この透明電極を後述する有機EL素子に適用する場合には、有機EL素子内部に微量の水分や酸素が侵入すると容易に性能が低下する。透明樹脂基板には、当該透明樹脂基板を通して素子内部に水分や酸素が拡散することを防止するため、水分や酸素に対して高い遮蔽能を有するガスバリアー層を形成することが有効である。

ガスバリアー層のガスバリアー性としては、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)%)が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下であることが好ましく、さらには、JIS K 7126-1987に準拠した方法で測定さ

れた酸素透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{ mL} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}$ 以下であることが好ましい。

[0095] ガスバリアー層の組成や構造及びその形成方法には特に制限はない。例えば、真空蒸着やCVD法により形成されたシリカ等の無機化合物を含む膜を用いることができる。

また、ポリシラザン化合物を含有する塗布液を塗布乾燥後、酸素及び水蒸気を含む窒素雰囲気下で紫外線照射により酸化処理して形成した膜等を用いることができる。ガスバリアー層を形成する前に、透明樹脂基板との接着性を向上するために、シランカップリング剤などを用いて透明樹脂基板の表面に前処理を施すこともできる。

ガスバリアー層は1層でもよいが、2層以上の積層構造を有していてもよい。積層構造を有する場合には、無機化合物の積層構造であってもよいし、無機化合物と有機化合物のハイブリッド被膜として形成してもよい。またガスバリアー層の間に応力緩和層を挟んでもよい。

[0096] 単層の場合でも積層した場合でも一つのガスバリアー層の層厚は、30～1000nmが好ましく、更に好ましくは30～500nm、特に好ましくは90～500nmである。30nm以上とすると層厚均一性が良好となり、優れたバリア性能が得られる。1000nm以下にすると、屈曲によるクラックが急激に入ることが極めて少なくなり、成膜時の内部応力の増大をとどめて、欠陥の生成を防止することができる。

[0097] ポリシラザン化合物の塗布方法としては、任意の適切な方法を選択することができる。例えば、塗布方法として、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、カーテンコート法、スプレーコート法、ドクターコート法等の各種印刷方法に加えて、グラビア印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷、スクリーン印刷法、インクジェット印刷等の各種塗布法を用いることができる。ガスバリアー層をパターン状に形成することが好ましい場合には、グラビア印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷、スクリーン

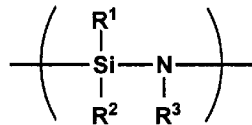
印刷法、インクジェット印刷法を用いることが好ましい。

[0098] ガスバリアー層に使用するポリシラザンとは、ケイ素-窒素結合を持つポリマーで、 Si-N 、 Si-H 、 N-H 等からなる SiO_2 、 Si_3N_4 及び両方の中間固溶体 SiO_xN_y 等のセラミック前駆体無機ポリマーである。

樹脂基板を用いる場合には、特開平8-112879号公報に記載されているように比較的低温でセラミック化してシリカに変性するものがよく、下記一般式(1)で表されるものを好ましく用いることができる。

[0099] [化1]

一般式(1)



[0100] 一般式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基を表す。

パーヒドロポリシラザンは、 R^1 、 R^2 、 R^3 の全てが水素原子であり、オルガノポリシラザンは、 R^1 、 R^2 、 R^3 のいずれかがアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基である。得られるガスバリアー層としての緻密性から、 R^1 、 R^2 、 R^3 の全てが水素原子であるパーヒドロポリシラザンが特に好ましい。

[0101] [透明電極の製造方法]

透明電極の製造方法は、基板上に金属ナノ粒子又は金属錯体インクを用いて金属細線を形成する工程と、金属細線上にメッキをかける工程と、メッキをかけた金属細線及び当該金属細線を形成した側の基板の面上に透明導電層を形成する工程と、を有する。

ガスバリアー層を設ける場合は、前記ガスバリアー層の形成工程を適用することができ、金属細線の形成工程は、前述の製法を適用することができる。

。

透明導電層 15 の形成工程は、透明導電層を形成するための塗布液の調製、調製した塗布液により塗布膜を形成する塗布工程及び形成した塗布膜の乾燥処理工程を有する。

[0102] [塗布液の調製]

まず、透明導電層の形成工程においては、導電性材料を含む塗布液を調製する。例えば、上述の導電性透明材料の微粒子を溶媒中に分散させた塗布液や、上述の導電性ポリマーと非導電性ポリマーとを溶媒に分散させた塗布液を調製する。溶媒としては、上述の水系溶媒、及び高沸点溶媒を含む。また、下記の極性溶媒を含むことが好ましい。

[0103] (水系溶媒)

水系溶媒としては、上述の自己分散型非導電性ポリマーを分散させる水系溶媒を用いることができる。例えば、水（蒸留水、脱イオン水を含む）、並びに、メタノールやエタノール等のアルコール系溶媒、水とアルコールの混合溶媒酸、及びアルカリ、塩等を含む水溶液、含水の有機溶媒、親水性の有機溶媒等が挙げられる。

[0104] (高沸点溶媒)

透明導電層を形成するための塗布液は、水系溶媒よりも沸点の高い、高沸点溶媒を含む。高沸点溶媒を含むことにより、塗布液中での導電性ポリマーの分散安定性を損なうことなく、表面張力を効果的に低下させることができ、基板上での必要十分な濡れ性を得ることができる。また、インクジェット方式により塗布を行う場合には、安定した吐出性が得られる。

[0105] 上記高沸点溶媒としては、グリコールエーテルを用いることが好ましい。

グリコールエーテルは、水可溶性であり、かつ表面張力が 40 mN/m 以下、好ましくは 35 mN/m 以下、さらに好ましくは 30 mN/m 以下であることが好ましい。

グリコールエーテルの添加量は、塗布液の表面張力から決めることができ、塗布液の総重量に対して 5% 以上 30% 以下が好ましい。 5% 以上で表面張力の低下効果が抑えられ、基板に対する塗布液の濡れ性が向上し、 30%

以下で塗布液の分散安定性及びインクジェット印刷の塗布均一性が向上する。

- [0106] グリコールエーテルとしては、エチレングリコールアルキルエーテル、ジエチレングリコールアルキルエーテル、トリエチレングリコールアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキルエーテル、ジプロピレングリコールアルキルエーテル、トリプロピレングリコールアルキルエーテルなどが挙げられ、塗布液の粘度、表面張力及び塗布液の分散安定性の観点から、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテルが好ましい。
- [0107] エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテルとしては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどが挙げられ、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテルが、特に好ましい。
- [0108] また、高沸点溶媒として、極性溶媒を含有することが好ましい。極性溶媒を含有することにより解離性基を含有する自己分散型ポリマーの塗布液中での分散安定性を損なわずに、塗布液を安定に保つことができる。このため、インクジェット方式により塗布を行う場合に、塗布液を安定して吐出できる。
- [0109] 極性溶媒としては、誘電率が25以上のものを、好ましくは30以上、より好ましくは40以上のものを用いることができ、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド等を挙げることができる。赤外線による乾燥除

去性、塗布液の安定性、インクジェット印刷における吐出性、さらには導電性等の観点から、プロピレングリコール、エチレングリコールが特に好ましい。

[0110] 極性溶媒の添加量は、塗布液の安定性の観点から決めることができ、塗布液の総重量に対し、5%以上40%以下が好ましい。5%以上で塗布液の安定化効果が向上し、40%以下では塗布液の表面張力が高すぎず、基板に対する濡れ性が向上する。

溶媒の誘電率は、例えば、液体用誘電率計Model-871（日本ルフ社製）を用いて測定することができる。

[0111] [塗布工程]

次に、調製した上述の塗布液を、基板の金属細線の形成面上に塗布し、導電性材料を含む塗布膜を形成する。

塗布膜の形成は、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、スピニング法、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。特に、金属細線上へ塗布液を積層する場合、インクジェット方式により塗布し、赤外線を照射して乾燥することにより、塗布液の安定した層厚分布、高い表面平滑性、及び高いパターンニング精度を得ることができる。

[0112] [乾燥処理工程]

形成した塗布膜に対して赤外線を照射し、塗布膜を乾燥する。乾燥処理により塗布膜に含まれる溶媒を除去し、基板11上に透明導電層15を形成する。赤外線の照射の方法については特に限定しないが、後述する赤外線（IR）乾燥ユニットを用いることが好ましい。また、乾燥処理は、水分濃度が100ppm以下の乾燥処理槽で行う。乾燥処理槽の水分濃度は、乾燥処理を行う槽内における乾燥終点における水分濃度で定義する。

[0113] 赤外線を塗布膜に照射する工程では、当該赤外線として、波長3.0μm

の分光放射輝度に対する波長 $5.8\ \mu\text{m}$ の分光放射輝度の割合が 5% 以下である赤外線を照射する。塗布膜の乾燥に用いる赤外線は、波長 $3.0\ \mu\text{m}$ の分光放射輝度に対する波長 $5.8\ \mu\text{m}$ の分光放射輝度の割合が 5% 以下であり、好ましくは 3% 以下であり、より好ましくは 1% 以下であり、最も好ましくは 0.5% 以下である。

[0114] 透明導電層15を形成するための塗布液に好ましく用いられる水系溶媒は、約 $3.0\ \mu\text{m}$ 付近にOH伸縮振動による強い吸収波長を有している。これに対し、基板に好ましく用いられるポリエステル等の樹脂フィルムは、 $3.0\ \mu\text{m}$ 付近の赤外線波長域にはほとんど吸収波長を有さず、 $5.8\ \mu\text{m}$ 以上の赤外線波長域に強い吸収波長を有している。このため、塗布膜に対し、波長 $3.0\ \mu\text{m}$ の分光放射輝度に対する波長 $5.8\ \mu\text{m}$ の分光放射輝度の割合が 5% 以下である赤外線を照射することにより、塗布膜を効率的に乾燥させるとともに、基板への損傷を抑制することができる。

[0115] さらに、乾燥処理は、水分濃度が $100\ \text{ppm}$ 以下の乾燥処理槽で行うことにより、透明導電層15に残存する水、及び高沸点溶媒の量を低減することができる。透明導電層に残存する溶媒を低減することにより、導電性ポリマー、及び非導電性ポリマーにより構成される透明導電層の微細構造、モルフォロジーが良好となり、透明電極10の低抵抗化、及び安定性の向上が可能となる。

さらに、上記乾燥処理によって、昇温脱離ガス分光法で 180°C まで加熱した際に測定される、水分子の量が $2\ \text{mg}/\text{m}^2$ 以下、高沸点溶媒の量が $0.05\ \text{mg}/\text{m}^2$ 以下となるように透明電極10を乾燥することにより、透明電極の低抵抗化及び安定性の向上が可能となる。

[0116] 従って、上記透明電極を電子機器に適用した場合に、透明電極の金属導電層のモルフォロジーの良化による効果、例えば、有機EL素子の透明電極に適用した場合には、駆動電圧の低減、発光ムラの低減、寿命の向上等の効果が得られる。また、タッチパネルの透明電極に適用した場合には、抵抗の低下、光透過特性の向上等の効果が得られる。

[0117] 《透明電極の製造装置》

次に、上述の透明電極の製造方法に適用可能な、透明電極の製造装置について説明する。透明電極の製造装置は、少なくとも、導電性材料と溶媒とを含む塗布膜の乾燥処理工程を行うための、塗布膜の乾燥処理槽を備える。

[0118] 乾燥処理槽は、塗布膜に赤外線を照射するためのIR乾燥ユニットを備える。また、乾燥処理槽は、塗布膜の乾燥終点における水分濃度を100ppm以下に維持できるように構成されている。

なお、透明電極の製造装置において、塗布膜の乾燥処理工程以外の透明電極を製造するため工程における装置については、従来公知の構成を適用することができる。また、塗布膜の乾燥処理工程は、特開2014-175560号公報に記載のIR乾燥ユニットを用いて行うことができる。

[0119] 《電子機器》

上述の透明電極は、各種電子機器に適用することができる。例えば、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、タッチパネル等の電子機器の透明電極に適用することができる。特に、有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）の透明電極として好適である。有機EL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。有機EL素子は、均一にムラなく発光させることができるため、照明用途の電子機器として用いることが好ましい。以下、上述の透明電極が適用された電子機器の一例として、透明電極を有する有機EL素子の構成について説明する。

[0120] （有機エレクトロルミネッセンス素子）

有機EL素子は、少なくとも第1の電極、有機機能層及び第2の電極をこの順に備える。例えば、有機EL素子では、透明電極を陽極として用いることが好ましい。有機機能層や、第2電極（陰極）等については有機EL素子に一般的に使われている従来公知の材料及び構成等を適用することができる。

有機EL素子の素子構成として、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、等の各種の構成を挙げることができる。

[0121] 透明電極を備える有機EL素子の構成の一例を図8に示す。図8に示すように、有機EL素子70は、基板11、金属導電層12（金属細線13及びメッキ層14）、透明導電層15を含む透明電極10を有している。そして、透明電極の基板の側縁部には取り出し電極73が形成されている。

[0122] 取り出し電極73は、金属導電層12及び透明導電層15と電気的に接続されている。透明電極10の透明導電層15上には有機機能層72が形成されている。

有機機能層72は、正孔輸送層、発光層、正孔ブロック層、電子輸送層等を有する。有機機能層上には、対向電極71が形成されており、対向電極は、透明電極に対向する電極であって透明電極とは反対の極性を有している。

有機EL素子では、取り出し電極の一部が露出した状態で封止部材74により封止され、封止部材74が透明電極や有機機能層を被覆、保護している。

[0123] 有機機能層72に使用され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、ナフタロペリレン、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、トリー（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、リン光発光材料等があるが、これらに限定されない。またこれらの化合物において、発光材料を90～99.5質量部、ドーピング材料を0.5～10質量部の範囲で含むことが好ましい。

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、転写等の方法が挙げられる。この有機発光層の厚さは0.5～500nmが好ましく、特に、0.5～200nmが好ましい。

実施例

[0124] 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。なお、実施例において「部」又は「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」又は「質量%」を表す。

[0125] [実施例1]

《透明電極101の作製》

<金属細線の形成>

透明なPET基板(150mm×150mm)を用意した(以下、透明基板とする。)。透明基板上に100mm×100mmの面積で、インクジェット装置を用いて、銀ナノ粒子を含有するインクジェット用ナノペースト(ハリマ化成製 NPS-JL;以下、Agナノ粒子インクともいう。)を、50μm線幅、1mmピッチの格子状パターンにて、金属細線パターンからなる金属細線を形成した。金属細線は基板に対して45°傾くようにした(図2E参照)。この際、十分な高さが得られるように3回重ね塗りを行った。

インクジェット装置は、コニカミノルタ(株)製インクジェットヘッドKM512SHX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(コニカミノルタ社製)にて制御した。

[0126] 次に、金属細線を形成した基板に対して、Novacentrix社製PulseForge1300を用いてキセノン光を照射し、焼成を行った。

また、キセノン光は、 $500\ \mu\text{s}$ 周期で、 $250\ \mu\text{s}$ のパルス発光とし、 $1500\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギーを与えられるように調整し照射を行った。

金属細線パターンを、高輝度非接触3次元表面形状粗さ計WYKO NT 9100（日本ビーコ社製）で測定したところ、パターンの幅は $70\ \mu\text{m}$ 、平均合計高さ $1\ \mu\text{m}$ であった。

[0127] <透明導電層の形成>

透明導電性ポリマーPEDOT/PSS（Clevious PH1000、Heraeus社製 1.2%液）と、ポリヒドロキシアクリレート（PHEA）（20%液）とを、それぞれ固形分比15:85で混合した。この混合物70質量部と、プロピレングリコール15質量部及びエチレングリコールモノブチルエーテル12質量部を混合し、最後に水を加えて100質量部として、透明導電層を形成するための塗布液を調製した。

[0128] PHEAは以下のように合成し、20質量%の水分散液に調製した。

300 mLナスフラスコに2-ヒドロキシエチルアクリレート（東京化成社製）5.0 g（43.1 mmol、Fw 116.12）及び2,2'-アゾビス（2-メチルイソプロピオニトリル）0.7 g（4.3 mmol、Fw 164.21）を加え、さらにテトラヒドロフラン（THF）100 mLを加え、8時間加熱還流した。

その後、溶液を室温まで冷却し、激しく攪拌されたメチルエチルケトン2.0 L中へ滴下した。反応溶液を1時間攪拌後、メチルエチルケトンでデカンテーションし、メチルエチルケトン100 mLで壁面に付着した重合体を3回洗浄した。

透明導電性ポリマーは、THF 100 mLに溶解し、200 mLフラスコへ移し、ロータリーエバポレーターによりTHFを減圧留去した。その後、 80°C で3時間減圧することで、残留しているTHFを留去し、数平均分子量57800、分子量分布1.24のPHEAを4.1 g（収率82%）得た。

[0129] 次に、透明導電層を形成するために調製した塗布液を、 $102\ \text{mm} \times 10$

2 mmの面積で、金属細線を形成した基板上にインクジェット印刷法により塗布した。なお、透明導電層の層厚は、150 nmとした。

次に透明導電層を塗布した基板を露点−80℃以下、酸素濃度1 ppm以下に調整された窒素充填のグローブボックスに移動し、フィラメント温度は、1500℃、処理時間は10分として赤外線ヒーターにて乾燥させ、透明電極101を得た。

なお、赤外線ヒーターはウシオ電機株式会社製のヒーター（1000W、色温度2500K）に、特許第4790092号公報を参考に石英ガラス二重管内に空冷機構を設け、ヒーターとサンプルの間は100 mmとした。

[0130] ≪透明電極102の作製≫

<金属細線の形成>

透明基板の上に100 mm×100 mmの面積で、スクリーン印刷装置を用いて、銀ナノ粒子インク（ハリマ化成製NPS）を、50 μm線幅、1 mmピッチの格子状パターンにて、金属細線パターンからなる金属細線を形成した。金属細線は基板に対して45°傾くようにした。

[0131] 次に、金属細線を形成した基板に対して、Novacentrix社製Pulse Forge 1300を用いてキセノン光を照射し、焼成を行った。なお、キセノン光の照射条件は、透明電極101の製作と同様の条件とした。

金属細線パターンを、高輝度非接触3次元表面形状粗さ計WYKO NT9100（日本ビーコ社製）で測定したところ、パターンの幅は70 μm、平均高さ1.0 μmであった。

[0132] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極101と同様に行い、透明電極102を得た。

[0133] ≪透明電極103の作製≫

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、透明電極101と同様に行った。

[0134] <透明導電層の形成>

金属細線まで作製した基板を市販のDCマグネトロンスパッタ装置に設置した。

真空室内を一旦 1×10^{-3} Pa以下まで真空引きした後、アルゴンガス及び水蒸気を導入し、3 Paの圧力とした。このとき、アルゴンガスと水蒸気の比率は100 : 1とした。出力300Wで成膜を行い、150 nmのITOを成膜し、透明電極103を得た。

[0135] <<透明電極104の作製>>

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、透明電極102と同様に行った。

[0136] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極103と同様に行った。

[0137] <<透明電極105の作製>>

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、透明電極101と同様に行ったが、金属細線を印刷する際の重ね塗り回数は1回とした。また、平均高さは $0.3 \mu\text{m}$ であった。

[0138] <メッキ層の形成>

次に、銀メッキを行い、金属細線上に $0.7 \mu\text{m}$ 銀メッキをかけ、金属細線との合計平均高さを $1 \mu\text{m}$ とした。銀メッキは、シアン化銀、シアン化カリウム及び炭酸カリウムのメッキ液を用いて、上記金属細線を給電用の電極として用いて電解法によりメッキを行った。

[0139] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極101と同様に行った。

[0140] <<透明電極106の作製>>

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、透明電極102と同様に行ったが、金属細線を印刷する際の重ね塗り回数は1回とした。また、平均高さは $0.3 \mu\text{m}$ であった。

[0141] <メッキ層の形成>

メッキ層の形成は、透明電極 105 と同様に行った。

[0142] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極 101 と同様に行った。

[0143] <<透明電極 107 の作製>>

<金属細線の形成>

金属細線は、凸版反転印刷装置を用いて、銀ナノ粒子インク（ハリマ化成製 NPS）を、50 μm 線幅、1 mm ピッチ格子状パターンにて、金属細線パターンからなる金属細線を形成した。金属細線は基板に対して 45° 傾くようにした。高さを測定したところ 0.3 μm であった。

[0144] 凸版反転印刷法は、ブランケット上に銀ナノ粒子インクを塗布して銀ナノ粒子インク塗布面を形成し、それを基板に転写する方法である。

前記ブランケットとしては、シリコンからなるシリコンブランケットを使用することが好ましい。

[0145] はじめに、前記ブランケット上に銀ナノ粒子インクを塗布する。次いで、必要に応じて所定のパターン形状に対応した版を備えた凸版を押圧することで、前記凸版に接触した銀ナノ粒子インクに含有される銀ナノ粒子がブランケット上から前記凸版表面に転写される。

次いで、前記ブランケットと、前記基板とを接触することによって、前記ブランケット上に残存した銀ナノ粒子が前記基板表面に転写される。このような方法によって、所定のパターンを備えた金属細線を形成することができる。

[0146] <メッキ層の形成>

メッキ層の形成は、透明電極 105 と同様に行った。

[0147] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極 101 と同様に行った。

[0148] <<透明電極 108 の作製>>

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、電極 105 と同様に行った。

[0149] <メッキ層の形成>

メッキ層の形成は、透明電極 105 と同様に行った。

[0150] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極 103 と同様に行った。

[0151] ≪透明電極 109 の作製≫

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、電極 106 と同様に行った。

[0152] <メッキ層の形成>

メッキ層の形成は、透明電極 105 と同様に行った。

[0153] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極 103 と同様に行った。

[0154] ≪透明電極 110 の作製≫

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、電極 107 と同様に行った。

[0155] <メッキ層の形成>

メッキ層の形成は、透明電極 105 と同様に行った。

[0156] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極 103 と同様に行った。

[0157] ≪透明電極 111 の作製≫

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、電極 105 と同様に行った。

[0158] <メッキ層の形成>

次に、銅メッキを行い、金属細線上に 0.7 μm 銅メッキをかけ、金属細線との合計平均高さを 1 μm とした。銅メッキは、硫酸銅及び硫酸のメッキ液を用いて、上記金属細線を給電用の電極として用いて電解法によりメッキを行った。

[0159] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極 101 と同様に行った。

[0160] ≪透明電極 1 1 2 の作製≫

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、電極 1 0 6 と同様に行った。

[0161] <メッキ層の形成>

メッキ層の形成は、透明電極 1 1 1 と同様に行った。

[0162] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極 1 0 1 と同様に行った。

[0163] ≪透明電極 1 1 3 の作製≫

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、電極 1 0 7 と同様に行った。

[0164] <メッキ層の形成>

メッキ層の形成は、透明電極 1 1 1 と同様に行った。

[0165] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極 1 0 1 と同様に行った。

[0166] ≪透明電極 1 1 4 の作製≫

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、電極 1 0 5 と同様に行った。

[0167] <メッキ層の形成>

メッキ層の形成は、透明電極 1 1 1 と同様に行った。

[0168] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極 1 0 3 と同様に行った。

[0169] ≪透明電極 1 1 5 の作製≫

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、電極 1 0 6 と同様に行った。

[0170] <メッキ層の形成>

メッキ層の形成は、透明電極 1 1 1 と同様に行った。

[0171] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極 1 0 3 と同様に行った。

[0172] ≪透明電極 1 1 6 の作製≫

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、電極 1 0 7 と同様に行った。

[0173] <メッキ層の形成>

メッキ層の形成は、透明電極 1 1 1 と同様に行った。

[0174] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極 1 0 3 と同様に行った。

[0175] ≪透明電極 1 1 7 の作製≫

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、電極 1 0 5 と同様に行った。

[0176] <メッキ層の形成>

活性化剤（奥野製薬工業株式会社製エースクリーン A 2 2 0）を金属細線上に塗布し、メッキ核の活性化処理を行った。

次いで、前記活性化処理の施された面に、無電解銅メッキ剤（奥野製薬工業株式会社製 O P C - 7 5 0 無電解銅 M）を塗布し、2 0 ° C ・ 2 0 分の条件で無電解銅メッキ処理を行った。

[0177] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極 1 0 1 と同様に行った。

[0178] ≪透明電極 1 1 8 の作製≫

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、電極 1 0 5 と同様に行った。

[0179] <メッキ層の形成>

メッキ層の形成は、透明電極 1 1 7 と同様に行った。

[0180] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極 1 0 3 と同様に行った。

[0181] ≪透明電極 1 1 9 の作製≫

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、電極 1 0 5 と同様に行った。

[0182] <メッキ層の形成>

次に、銅メッキを行い、金属細線上に0.6 μm 銅メッキをかけた。つづいて、ニッケルメッキを0.1 μm かけ、金属細線との合計平均高さを1 μm とした。銅メッキは、硫酸銅及び硫酸のメッキ液を用いて、ニッケルメッキは、塩化ニッケル及び塩酸のメッキ液を用いた。上記金属細線を給電用の電極として用いて電解法によりメッキを行った。

[0183] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極101と同様に行った。

[0184] <<透明電極120の作製>>

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、電極106と同様に行った。

[0185] <メッキ層の形成>

メッキ層の形成は、透明電極119と同様に行った。

[0186] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極101と同様に行った。

[0187] <<透明電極121の作製>>

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、電極107と同様に行った。

[0188] <メッキ層の形成>

メッキ層の形成は、透明電極119と同様に行った。

[0189] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極101と同様に行った。

[0190] <<透明電極122の作製>>

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、電極105と同様に行った。

[0191] <メッキ層の形成>

メッキ層の形成は、透明電極119と同様に行った。

[0192] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極 103 と同様に行った。

[0193] <<透明電極 123 の作製>>

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、電極 106 と同様に行った。

[0194] <メッキ層の形成>

メッキ層の形成は、透明電極 119 と同様に行った。

[0195] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極 103 と同様に行った。

[0196] <<透明電極 124 の作製>>

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、電極 107 と同様に行った。

[0197] <メッキ層の形成>

メッキ層の形成は、透明電極 119 と同様に行った。

[0198] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極 103 と同様に行った。

[0199] <<透明電極 125 の作製>>

<金属細線の形成>

特開 2012-178334 号公報を参考に、銅ナノ粒子を含有するナノペースト（以下、銅ナノ粒子インクともいう。）の調製を行った。

インクジェット用銅ナノ粒子インクは、10 mPa・sec、スクリーン印刷用銅ナノ粒子インク及び凸版反転印刷用銅ナノ粒子インクは、100 Pa・sec 程度の粘度になるように、樹脂及び銅ナノ粒子の濃度を調製した。

。

銅ナノ粒子を含有するナノペーストを使用した以外は、電極 105 と同様に行った。

[0200] <メッキ層の形成>

メッキ層の形成は、透明電極 111 と同様に行った。

[0201] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極 101 と同様に行った。

[0202] ≪透明電極 126 の作製≫

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、電極 125 と同様に銅ナノ粒子を含有するナノペーストを用いた点以外は、透明電極 106 と同様に行った。

[0203] <メッキ層の形成>

メッキ層の形成は、透明電極 111 と同様に行った。

[0204] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極 101 と同様に行った。

[0205] ≪透明電極 127 の作製≫

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、電極 125 と同様に銅ナノ粒子を含有するナノペーストを用いた点以外は、透明電極 107 と同様に行った。

[0206] <メッキ層の形成>

メッキ層の形成は、透明電極 111 と同様に行った。

[0207] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極 101 と同様に行った。

[0208] ≪透明電極 128 の作製≫

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、透明電極 125 と同様に行った。

[0209] <メッキ層の形成>

メッキ層の形成は、透明電極 111 と同様に行った。

[0210] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極 103 と同様に行った。

[0211] ≪透明電極 129 の作製≫

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、透明電極 126 と同様に行った。

[0212] <メッキ層の形成>

メッキ層の形成は、透明電極 1 1 1 と同様に行った。

[0213] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極 1 0 3 と同様に行った。

[0214] <<透明電極 1 3 0 の作製>>

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、透明電極 1 2 7 と同様に行った。

[0215] <メッキ層の形成>

メッキ層の形成は、透明電極 1 1 1 と同様に行った。

[0216] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極 1 0 3 と同様に行った。

[0217] <<透明電極 1 3 1 の作製>>

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、銀ナノ粒子インクに代えて、Ink Tec 社製、錯体銀インクジェット用インク (TEC-IJ-010) を用いた点以外は、透明電極 1 0 5 と同様に行った。

[0218] <メッキ層の形成>

メッキ層の形成は、透明電極 1 1 1 と同様に行った。

[0219] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極 1 0 1 と同様に行った。

[0220] <<透明電極 1 3 2 の作製>>

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、銀ナノ粒子インクに代えて、Ink Tec 社製、錯体銀ペーストインク (TEC-PA-010) を用いた点以外は、透明電極 1 0 6 と同様に行った。

[0221] <メッキ層の形成>

メッキ層の形成は、透明電極 1 1 1 と同様に行った。

[0222] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極 1 0 1 と同様に行った。

[0223] ≪透明電極 1 3 3 の作製≫

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、銀ナノ粒子インクに代えて、Ink Tec社製、錯体銀ペーストインク（TEC-PA-010）を用いた点以外は、透明電極 1 0 7 と同様に行った。

[0224] <メッキ層の形成>

メッキ層の形成は、透明電極 1 1 1 と同様に行った。

[0225] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極 1 0 1 と同様に行った。

[0226] ≪透明電極 1 3 4 の作製≫

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、透明電極 1 3 1 と同様に行った。

[0227] <メッキ層の形成>

メッキ層の形成は、透明電極 1 1 1 と同様に行った。

[0228] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極 1 0 3 と同様に行った。

[0229] ≪透明電極 1 3 5 の作製≫

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、透明電極 1 3 2 と同様に行った。

[0230] <メッキ層の形成>

メッキ層の形成は、透明電極 1 1 1 と同様に行った。

[0231] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極 1 0 3 と同様に行った。

[0232] ≪透明電極 1 3 6 の作製≫

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、透明電極 1 3 3 と同様に行った。

[0233] <メッキ層の形成>

メッキ層の形成は、透明電極 1 1 1 と同様に行った。

[0234] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極 103 と同様に行った。

[0235] <<透明電極 137 の作製>>

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、インクジェット平行線描画法（以下、平行線描画法ともいう。）を用いてインクジェットヘッド（コニカミノルタ社製「KM512L」；標準液滴量 42 p l）を用いて、基板温度を 50℃ に保ち、以下条件にて印字した。

印字条件：

ノズル列方向ピッチ 141 μm

走査方向ドット間ピッチ 60 μm

インク：

銀ナノ粒子濃度 1 質量%

シリコン系活性剤濃度 0.25 質量%

1,3-ブタンジオール 8 質量%

イオン交換水 90.75 質量%

測定したところ、高さ 0.06 μm、幅、5.8 μm、ピッチ 0.07 μm であった。

金属細線の形状は格子状とし、基板から 45° 傾けたパターンとした。

[0236] <メッキ層の形成>

次に、銀メッキを行い、金属細線上に 0.44 μm 銀メッキをかけ、金属細線との合計平均高さを 0.5 μm とした。

[0237] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極 101 と同様に行った。

[0238] <<透明電極 138 の作製>>

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、透明電極 137 と同様に行った。

[0239] <メッキ層の形成>

メッキ層の形成は、透明電極 137 と同様に行った。

[0240] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極 103 と同様に行った。

[0241] <<透明電極 139 の作製>>

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、透明電極 137 と同様に行った。

[0242] <メッキ層の形成>

次に、銅メッキを行い、金属細線上に 0.44 μm 銅メッキをかけ、金属細線との合計平均高さを 0.5 μm とした。

[0243] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極 101 と同様に行った。

[0244] <<透明電極 140 の作製>>

<金属細線の形成>

金属細線の形成は、透明電極 137 と同様に行った。

[0245] <メッキ層の形成>

メッキ層の形成は、透明電極 139 と同様に行った。

[0246] <透明導電層の形成>

透明導電層の形成は、透明電極 103 と同様に行った。

[0247] <<透明電極 141 ~ 146 の作製>>

基板として、PET 基板に代えて、コーニング社製無アルカリガラス EG-EX を用いた点を除いて、透明電極 105 と同様に透明電極 141 を作製した。

透明電極 142 は透明電極 106 同様、透明電極 143 は透明電極 107 同様、透明電極 144 は透明電極 108 同様、透明電極 145 は透明電極 109 同様、透明電極 146 は透明電極 110 同様に作製した。

[0248] 作製した透明電極の構成は、表 1-1 及び表 1-2 に示した。なお、表中、「IJ」はインクジェットを表す。なお、実施例で用いた化合物の構造式は以下のとおりである。

[0249] [表1-1]

| 透明電極 番号 | 透明支持体 | 金属導電層 | | | | | | | | | | 透明導電層 | | 備考 | |
|------------|-------|--------|-------|------------|------------|-------------|------|-------|------------|-----|-----|--------------------|-----------|------|------|
| | | 金属細線 | | | | | メッキ層 | | | | | 合計 平均高さ [μm] | 材料 | | 成膜方法 |
| | | 材料 | 印刷法 | 高さ [μm] | 線幅 [μm] | ピッチ [mm] | 方法 | 金属 | 高さ [μm] | | | | | | |
| 101 | PET | Agナノ粒子 | IJ | 1.00 | 50 | 1 | — | — | — | — | — | — | PEDOT/PSS | IJ | 比較例 |
| 102 | PET | Agナノ粒子 | スクリーン | 1.00 | 50 | 1 | — | — | — | — | — | — | PEDOT/PSS | IJ | 比較例 |
| 103 | PET | Agナノ粒子 | IJ | 1.00 | 50 | 1 | — | — | — | — | — | — | ITO | スパッタ | 比較例 |
| 104 | PET | Agナノ粒子 | スクリーン | 1.00 | 50 | 1 | — | — | — | — | — | — | ITO | スパッタ | 比較例 |
| 105 | PET | Agナノ粒子 | IJ | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Ag | 0.7 | 1.0 | 電解 | Ag | PEDOT/PSS | IJ | 本発明 |
| 106 | PET | Agナノ粒子 | スクリーン | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Ag | 0.7 | 1.0 | 電解 | Ag | PEDOT/PSS | IJ | 本発明 |
| 107 | PET | Agナノ粒子 | 凸版反転 | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Ag | 0.7 | 1.0 | 電解 | Ag | PEDOT/PSS | IJ | 本発明 |
| 108 | PET | Agナノ粒子 | IJ | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Ag | 0.7 | 1.0 | 電解 | Ag | ITO | スパッタ | 本発明 |
| 109 | PET | Agナノ粒子 | スクリーン | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Ag | 0.7 | 1.0 | 電解 | Ag | ITO | スパッタ | 本発明 |
| 110 | PET | Agナノ粒子 | 凸版反転 | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Ag | 0.7 | 1.0 | 電解 | Ag | ITO | スパッタ | 本発明 |
| 111 | PET | Agナノ粒子 | IJ | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Cu | 0.7 | 1.0 | 電解 | Cu | PEDOT/PSS | IJ | 本発明 |
| 112 | PET | Agナノ粒子 | スクリーン | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Cu | 0.7 | 1.0 | 電解 | Cu | PEDOT/PSS | IJ | 本発明 |
| 113 | PET | Agナノ粒子 | 凸版反転 | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Cu | 0.7 | 1.0 | 電解 | Cu | PEDOT/PSS | IJ | 本発明 |
| 114 | PET | Agナノ粒子 | IJ | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Cu | 0.7 | 1.0 | 電解 | Cu | ITO | スパッタ | 本発明 |
| 115 | PET | Agナノ粒子 | スクリーン | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Cu | 0.7 | 1.0 | 電解 | Cu | ITO | スパッタ | 本発明 |
| 116 | PET | Agナノ粒子 | 凸版反転 | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Cu | 0.7 | 1.0 | 電解 | Cu | ITO | スパッタ | 本発明 |
| 117 | PET | Agナノ粒子 | IJ | 0.30 | 50 | 1 | 無電解 | Cu | 0.7 | 1.0 | 無電解 | Cu | PEDOT/PSS | IJ | 本発明 |
| 118 | PET | Agナノ粒子 | IJ | 0.30 | 50 | 1 | 無電解 | Cu | 0.7 | 1.0 | 無電解 | Cu | ITO | スパッタ | 本発明 |
| 119 | PET | Agナノ粒子 | IJ | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Cu/Ni | 0.6/0.1 | 1.0 | 電解 | Cu/Ni | PEDOT/PSS | IJ | 本発明 |
| 120 | PET | Agナノ粒子 | スクリーン | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Cu/Ni | 0.6/0.1 | 1.0 | 電解 | Cu/Ni | PEDOT/PSS | IJ | 本発明 |
| 121 | PET | Agナノ粒子 | 凸版反転 | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Cu/Ni | 0.6/0.1 | 1.0 | 電解 | Cu/Ni | PEDOT/PSS | IJ | 本発明 |
| 122 | PET | Agナノ粒子 | IJ | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Cu/Ni | 0.6/0.1 | 1.0 | 電解 | Cu/Ni | ITO | スパッタ | 本発明 |
| 123 | PET | Agナノ粒子 | スクリーン | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Cu/Ni | 0.6/0.1 | 1.0 | 電解 | Cu/Ni | ITO | スパッタ | 本発明 |
| 124 | PET | Agナノ粒子 | 凸版反転 | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Cu/Ni | 0.6/0.1 | 1.0 | 電解 | Cu/Ni | ITO | スパッタ | 本発明 |

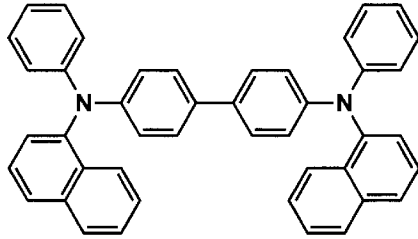
[0250]

[表1-2]

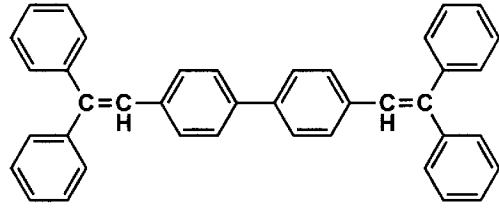
| 透明電極 番号 | 透明支持体 | 金属導電層 | | | | | | | | | | 透明導電層 | | 備考 |
|------------|----------|--------|-------|------------|------------|-------------|------|----|------------|--------------------|-----------|-------|------|----|
| | | 金属細線 | | | | | メッキ層 | | | | | 材料 | 成膜方法 | |
| | | 材料 | 印刷法 | 高さ [μm] | 線幅 [μm] | ピッチ [mm] | 方法 | 金属 | 高さ [μm] | 合計 平均高さ [μm] | | | | |
| 125 | PET | Cuナノ粒子 | IJ | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Cu | 0.7 | 1.0 | PEDOT/PSS | IJ | 本発明 | |
| 126 | PET | Cuナノ粒子 | スクリーン | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Cu | 0.7 | 1.0 | PEDOT/PSS | IJ | 本発明 | |
| 127 | PET | Cuナノ粒子 | 凸版反転 | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Cu | 0.7 | 1.0 | PEDOT/PSS | IJ | 本発明 | |
| 128 | PET | Cuナノ粒子 | IJ | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Cu | 0.7 | 1.0 | ITO | スパッタ | 本発明 | |
| 129 | PET | Cuナノ粒子 | スクリーン | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Cu | 0.7 | 1.0 | ITO | スパッタ | 本発明 | |
| 130 | PET | Cuナノ粒子 | 凸版反転 | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Cu | 0.7 | 1.0 | ITO | スパッタ | 本発明 | |
| 131 | PET | Ag錯体 | IJ | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Cu | 0.7 | 1.0 | PEDOT/PSS | IJ | 本発明 | |
| 132 | PET | Ag錯体 | スクリーン | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Cu | 0.7 | 1.0 | PEDOT/PSS | IJ | 本発明 | |
| 133 | PET | Ag錯体 | 凸版反転 | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Cu | 0.7 | 1.0 | PEDOT/PSS | IJ | 本発明 | |
| 134 | PET | Ag錯体 | IJ | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Cu | 0.7 | 1.0 | ITO | スパッタ | 本発明 | |
| 135 | PET | Ag錯体 | スクリーン | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Cu | 0.7 | 1.0 | ITO | スパッタ | 本発明 | |
| 136 | PET | Ag錯体 | 凸版反転 | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Cu | 0.7 | 1.0 | ITO | スパッタ | 本発明 | |
| 137 | PET | Agナノ粒子 | 平行線描画 | 0.06 | 5.8 | 0.07 | 電解 | Ag | 0.44 | 0.5 | PEDOT/PSS | IJ | 本発明 | |
| 138 | PET | Agナノ粒子 | 平行線描画 | 0.06 | 5.8 | 0.07 | 電解 | Ag | 0.44 | 0.5 | ITO | スパッタ | 本発明 | |
| 139 | PET | Agナノ粒子 | 平行線描画 | 0.06 | 5.8 | 0.07 | 電解 | Cu | 0.44 | 0.5 | PEDOT/PSS | IJ | 本発明 | |
| 140 | PET | Agナノ粒子 | 平行線描画 | 0.06 | 5.8 | 0.07 | 電解 | Cu | 0.44 | 0.5 | ITO | スパッタ | 本発明 | |
| 141 | 無アルカリガラス | Agナノ粒子 | IJ | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Ag | 0.7 | 1.0 | PEDOT/PSS | IJ | 本発明 | |
| 142 | 無アルカリガラス | Agナノ粒子 | スクリーン | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Ag | 0.7 | 1.0 | PEDOT/PSS | IJ | 本発明 | |
| 143 | 無アルカリガラス | Agナノ粒子 | 凸版反転 | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Ag | 0.7 | 1.0 | PEDOT/PSS | IJ | 本発明 | |
| 144 | 無アルカリガラス | Agナノ粒子 | IJ | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Ag | 0.7 | 1.0 | ITO | スパッタ | 本発明 | |
| 145 | 無アルカリガラス | Agナノ粒子 | スクリーン | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Ag | 0.7 | 1.0 | ITO | スパッタ | 本発明 | |
| 146 | 無アルカリガラス | Agナノ粒子 | 凸版反転 | 0.30 | 50 | 1 | 電解 | Ag | 0.7 | 1.0 | ITO | スパッタ | 本発明 | |

[化2]

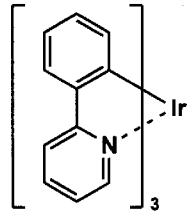
M-2



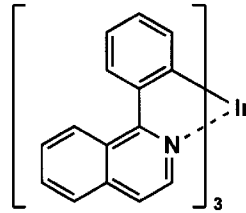
BD-1



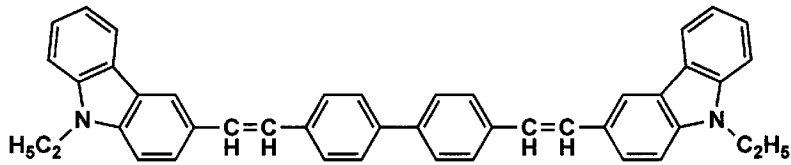
GD-1



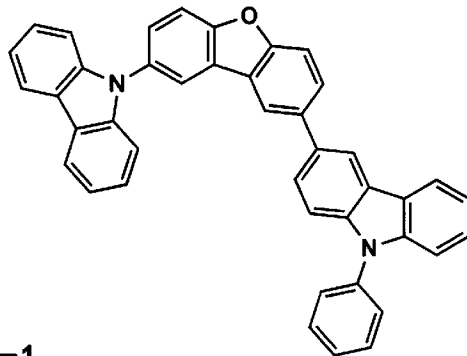
RD-1



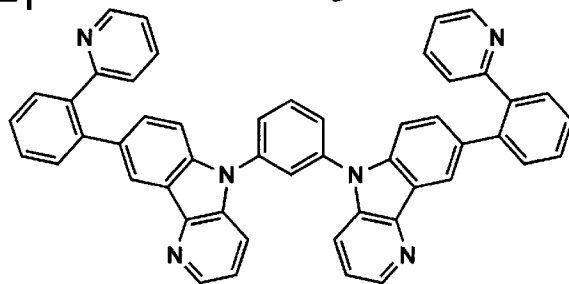
H-1



H-2



E-1



[0252] ‹‹評価方法››

(1) 面抵抗の測定

面抵抗の測定は、抵抗率計（三菱化学アナリティック社製MCP-T610）を用い、4端子4探針法定電流印加方式で行った。

[0253] (2) 透過率の測定

透過率の測定は、日本電色工業社製HDN7000を用いて、JIS K 7361-1:1997に基づき、測定した。

[0254] (3) 表面粗さの測定

SHI製のSPA400/NanoNaviiにて、タッピングモードで、 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ の範囲で観察を行い、 $5\mu\text{m}$ 長の最大断面高さ R_t を求めた。

[0255] (4) 保存性の測定（抵抗変化率・透過率変化率）

保存性の測定として、抵抗値の変化率と透過率の変化率を測定した。

具体的には、透明電極サンプルを 85°C ・相対湿度4%以下の恒温槽中で、250時間静置した前後で、抵抗値及び透過率の比較を行った。変化率は、（250時間静置後の値）／（250時間静置前の値）に100をかけた値で示した。

以上の評価結果を表2に示した。

[0256]

[表2]

| 透明電極 番号 | 評価結果 | | | | | 備考 |
|------------|------------------------------|------------|------------------|-----------|-----------|-----|
| | 面抵抗値 [Ω/\square] | 透過率 [%] | 表面粗さ R t [nm] | 保存性 | | |
| | | | | 抵抗値変化率[%] | 透過率変化率[%] | |
| 101 | 3.0 | 84 | 150 | 200 | 88 | 比較例 |
| 102 | 3.5 | 84 | 180 | 200 | 88 | 比較例 |
| 103 | 3.0 | 86 | 120 | 150 | 90 | 比較例 |
| 104 | 3.5 | 86 | 150 | 150 | 90 | 比較例 |
| 105 | 1.5 | 84 | 50 | 108 | 95 | 本発明 |
| 106 | 1.5 | 84 | 60 | 108 | 95 | 本発明 |
| 107 | 1.5 | 84 | 45 | 108 | 95 | 本発明 |
| 108 | 1.5 | 86 | 70 | 108 | 96 | 本発明 |
| 109 | 1.5 | 86 | 80 | 108 | 96 | 本発明 |
| 110 | 1.5 | 86 | 65 | 108 | 96 | 本発明 |
| 111 | 1.6 | 84 | 50 | 110 | 95 | 本発明 |
| 112 | 1.6 | 84 | 60 | 110 | 95 | 本発明 |
| 113 | 1.6 | 84 | 45 | 110 | 95 | 本発明 |
| 114 | 1.6 | 86 | 70 | 110 | 96 | 本発明 |
| 115 | 1.6 | 86 | 80 | 110 | 96 | 本発明 |
| 116 | 1.6 | 86 | 65 | 110 | 96 | 本発明 |
| 117 | 2.0 | 84 | 40 | 110 | 95 | 本発明 |
| 118 | 2.0 | 86 | 60 | 110 | 96 | 本発明 |
| 119 | 1.9 | 84 | 50 | 108 | 95 | 本発明 |
| 120 | 1.9 | 84 | 60 | 108 | 95 | 本発明 |
| 121 | 1.9 | 84 | 45 | 108 | 95 | 本発明 |
| 122 | 1.9 | 86 | 70 | 108 | 96 | 本発明 |
| 123 | 1.9 | 86 | 80 | 108 | 96 | 本発明 |
| 124 | 1.9 | 86 | 65 | 108 | 96 | 本発明 |
| 125 | 1.8 | 84 | 50 | 112 | 94 | 本発明 |
| 126 | 1.8 | 84 | 60 | 112 | 94 | 本発明 |
| 127 | 1.8 | 84 | 45 | 112 | 94 | 本発明 |
| 128 | 1.8 | 86 | 70 | 112 | 95 | 本発明 |
| 129 | 1.8 | 86 | 80 | 112 | 95 | 本発明 |
| 130 | 1.8 | 86 | 65 | 112 | 95 | 本発明 |
| 131 | 1.6 | 84 | 45 | 108 | 95 | 本発明 |
| 132 | 1.6 | 84 | 55 | 108 | 95 | 本発明 |
| 133 | 1.6 | 84 | 40 | 108 | 95 | 本発明 |
| 134 | 1.6 | 86 | 65 | 108 | 96 | 本発明 |
| 135 | 1.6 | 86 | 75 | 108 | 96 | 本発明 |
| 136 | 1.6 | 86 | 60 | 108 | 96 | 本発明 |
| 137 | 1.4 | 84 | 55 | 107 | 96 | 本発明 |
| 138 | 1.4 | 86 | 75 | 107 | 97 | 本発明 |
| 139 | 1.6 | 84 | 55 | 109 | 96 | 本発明 |
| 140 | 1.6 | 84 | 75 | 109 | 97 | 本発明 |
| 141 | 1.5 | 85 | 45 | 107 | 96 | 本発明 |
| 142 | 1.5 | 85 | 55 | 107 | 96 | 本発明 |
| 143 | 1.5 | 85 | 40 | 107 | 96 | 本発明 |
| 144 | 1.5 | 87 | 65 | 107 | 97 | 本発明 |
| 145 | 1.5 | 87 | 75 | 107 | 97 | 本発明 |
| 146 | 1.5 | 87 | 60 | 107 | 97 | 本発明 |

[0257] ‹‹評価結果››

透明電極101～104と、透明電極105、106、108及び109を比較すると、同じ細線高さであっても、メッキを用いたほうが低抵抗となっていることがわかった。

また、透明電極105～107と、透明電極108～110を比較すると、透明導電層としてITOを用いたほうが、透過率が高く、透過率の変化率も小さくなっていることがわかった。

さらに、透明電極111及び114と、透明電極117及び118を比較すると、電解メッキのほうが低抵抗を示すことがわかった。

また、透明電極105、108、111及び114と、透明電極137、138、139及び140を比較すると、インクジェット平行線描画法を用いたほうがより抵抗が下がっていることがわかった。

また、本発明の透明電極は、比較例の透明電極と比較して表面粗さの値が小さく、平滑であることがわかった。

[0258] [実施例2]

《有機ELデバイスの作製》

(層形成)

作製した各透明電極101～146を用いて、以下のように有機EL素子201～246を作製した。

なお、グローブボックスにて乾燥させたサンプルは、グローブボックスから、大気に触れさせることなく蒸着機に基板を設置した。

また、真空層にて乾燥したサンプルは真空中を搬送して、蒸着用の真空層に基板を設置した。

[0259] 真空蒸着装置内の蒸着用つぼの各々に、各層の構成材料を、各々素子作製に最適の量を充填した。蒸着用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。

真空度 1×10^{-4} Paまで減圧した後、化合物M-2の入った蒸着用つぼに通電して加熱し、蒸着速度0.1 nm/秒で透明支持基板に蒸着し、層厚40 nmの正孔注入輸送層を形成した。

次いで、化合物BD-1及び化合物H-1を、化合物BD-1が体積比で5%の濃度になるように蒸着速度0.1nm/秒で共蒸着し、層厚15nmの青色発光を呈する蛍光発光層を形成した。

[0260] 次いで、化合物GD-1、RD-1及び化合物H-2を、化合物GD-1が体積比で17%、RD-1が体積比で0.8%の濃度になるように蒸着速度0.1nm/秒で共蒸着し、層厚15nmの黄色を呈するリン光発光層を形成した。

その後、化合物E-1を蒸着速度0.1nm/秒で蒸着し、層厚30nmの電子輸送層を形成した。

さらに、LiFを膜厚1.5nmにて形成した後に、アルミニウム110nmを蒸着して陰極を形成した。

[0261] (封止)

<接着剤組成物の調製>

ポリイソブチレン系樹脂として「オパノールB50 (BASF製、Mw:34万)」100質量部、ポリブテン樹脂として「日石ポリブテン グレードHV-1900 (新日本石油社製、Mw:1900)」30質量部、ヒンダードアミン系光安定剤として「TINUVIN765 (BASF・ジャパン製、3級のヒンダードアミン基を有する)」0.5質量部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤として「IRGANOX1010 (BASF・ジャパン製、ヒンダードフェノール基のβ位が二つともtert-ブチル基を有する)」0.5質量部、及び環状オレフィン系重合体として「Eastotac H-100L Resin (イーストマンケミカル、Co. 製)」50質量部を、トルエンに溶解し、固形分濃度約25質量%の接着剤組成物を調製した。

[0262] <封止部材の作製>

まず、厚さ100μmのアルミニウム (Al) 箔が張り合わされた厚さ50μmのポリエチレンテレフタレートフィルムを用意し封止基材とした。

次に、調製した上記接着剤組成物の溶液を乾燥後に形成される接着層の厚

さが $20\mu\text{m}$ となるように封止基材のアルミニウム側（ガスバリアー層側）に塗布し、 120°C で2分間乾燥させて接着層を形成した。

次に、形成した接着層面に対して、剥離シートとして、厚さ $38\mu\text{m}$ の剥離処理をしたポリエチレンテレフタレートフィルムの剥離処理面を貼付して、封止部材を作製した。

上述の方法で作製した封止部材を、窒素雰囲気下24時間以上放置した。

放置後、剥離シートを除去し、 80°C に加熱した真空ラミネーターで有機EL素子の陰極を覆う形でラミネートした。さらに、 120°C で30分加熱し封止した。

[0263] <<評価方法>>

(1) 輝度・電圧・整流特性

各有機EL素子に $50\text{A}/\text{m}^2$ の電流を流し発光させた。電流源としては、株式会社エーディーシー製6243を用い、電圧の測定もADC製6243にて行った。

輝度は、中央を、分光放射輝度計CS-2000（コニカミノルタ社製）を用いて測定した。輝度測定は、輝度計の距離を調整し、測定範囲が $\phi 3\text{m}$ となるようにして行った。

輝度及び電圧は、有機EL素子201を基準とした相対値で示した。

整流特性（整流比）は、各有機EL素子に正逆の電圧を印加しその際の電流値の比として求めた。具体的には $+2.5\text{V}$ 、 -2.5V を印加し、それぞれの電流値を I_1 （アンペア）、 I_2 （アンペア）としたとき、（整流比） $= I_1 / I_2$ の絶対値とした。結果の評価は以下のように行った。評価のうち、A及びBは実用上問題がない。

A： 1×10^3 以上

B： 1×10^3 未満 1×10^2 以上

C： 1×10^2 未満

[0264] (2) 保存性（輝度変化率）の測定

有機EL素子を 85°C の恒温槽（湿度4%以下）に250時間保存する前

後で輝度の測定を行った。

輝度変化率は以下のように求めた。

$$\text{輝度変化率 (\%)} = (\text{85℃保存後の輝度}) / (\text{85℃保存前の輝度}) \times 100$$

以上の評価結果を表3に示した。

[0265]

[表3]

| 有機EL素子 番号 | 透明電極 番号 | 評価結果 | | | | 備考 |
|--------------|------------|-------------|-------------|------|----------|-----|
| | | 輝度 (相対値) | 電圧 (相対値) | 整流特性 | 保存性 | |
| | | | | | 輝度変化率[%] | |
| 201 | 101 | 100 | 100 | C | 60 | 比較例 |
| 202 | 102 | 100 | 100 | C | 60 | 比較例 |
| 203 | 103 | 103 | 98 | C | 62 | 比較例 |
| 204 | 104 | 103 | 98 | C | 62 | 比較例 |
| 205 | 105 | 120 | 80 | A | 93 | 本発明 |
| 206 | 106 | 120 | 80 | B | 93 | 本発明 |
| 207 | 107 | 120 | 80 | A | 93 | 本発明 |
| 208 | 108 | 124 | 78 | B | 95 | 本発明 |
| 209 | 109 | 124 | 78 | B | 95 | 本発明 |
| 210 | 110 | 124 | 78 | B | 95 | 本発明 |
| 211 | 111 | 110 | 83 | B | 91 | 本発明 |
| 212 | 112 | 110 | 83 | B | 91 | 本発明 |
| 213 | 113 | 110 | 83 | A | 91 | 本発明 |
| 214 | 114 | 113 | 81 | B | 93 | 本発明 |
| 215 | 115 | 113 | 81 | B | 93 | 本発明 |
| 216 | 116 | 113 | 81 | B | 93 | 本発明 |
| 217 | 117 | 109 | 89 | A | 90 | 本発明 |
| 218 | 118 | 112 | 87 | B | 92 | 本発明 |
| 219 | 119 | 116 | 90 | A | 92 | 本発明 |
| 220 | 120 | 116 | 90 | B | 92 | 本発明 |
| 221 | 121 | 116 | 90 | A | 92 | 本発明 |
| 222 | 122 | 119 | 88 | B | 94 | 本発明 |
| 223 | 123 | 119 | 88 | B | 94 | 本発明 |
| 224 | 124 | 119 | 88 | B | 94 | 本発明 |
| 225 | 125 | 108 | 85 | A | 90 | 本発明 |
| 226 | 126 | 108 | 85 | B | 90 | 本発明 |
| 227 | 127 | 108 | 85 | A | 90 | 本発明 |
| 228 | 128 | 111 | 83 | B | 92 | 本発明 |
| 229 | 129 | 111 | 83 | B | 92 | 本発明 |
| 230 | 130 | 111 | 83 | B | 92 | 本発明 |
| 231 | 131 | 119 | 81 | A | 91 | 本発明 |
| 232 | 132 | 119 | 81 | B | 91 | 本発明 |
| 233 | 133 | 119 | 81 | A | 91 | 本発明 |
| 234 | 134 | 123 | 79 | B | 93 | 本発明 |
| 235 | 135 | 123 | 79 | B | 93 | 本発明 |
| 236 | 136 | 123 | 79 | B | 93 | 本発明 |
| 237 | 137 | 121 | 79 | B | 94 | 本発明 |
| 238 | 138 | 121 | 79 | B | 96 | 本発明 |
| 239 | 139 | 124 | 77 | B | 94 | 本発明 |
| 240 | 140 | 124 | 77 | B | 96 | 本発明 |
| 241 | 141 | 121 | 79 | A | 94 | 本発明 |
| 242 | 142 | 121 | 79 | B | 94 | 本発明 |
| 243 | 143 | 121 | 79 | A | 94 | 本発明 |
| 244 | 144 | 125 | 77 | B | 96 | 本発明 |
| 245 | 145 | 125 | 77 | B | 96 | 本発明 |
| 246 | 146 | 125 | 77 | B | 96 | 本発明 |

[0266] ‹‹評価結果››

有機EL素子201～204と有機EL素子205、206、208及び209を比較すると、同じ細線高さであっても、メッキを用いたほうが高輝度かつ低電圧となっていることがわかった。これにより、保存しても特性が変化しにくくなっており好ましい。

また、有機EL素子205～207と、透明電極208～210を比較すると、透明導電層としてITOを用いたほうが、輝度が高く、輝度の変化率も小さくなっていることがわかった。

さらに、有機EL素子211及び214と、有機EL素子217及び218を比較すると、電解メッキのほうが、輝度が高く、電圧が好ましいことがわかった。

また、有機EL素子211～216と、有機EL素子219～224を比較すると、ニッケルメッキをかけたほうが、輝度が高くなっていることがわかった。これは、金属細線の反射率が高いため好ましくなっていると推定される。

また、有機EL素子205、208、211及び214と、有機EL素子237、238、239及び240を比較すると、インクジェット平行線描画法を用いたほうがより輝度が上がり、電圧が下がることがわかった。

また、本発明の有機EL素子は、比較例の有機EL素子と比較して整流特性が優れていることがわかった。

また、有機EL素子205と208、有機EL素子207と210をそれぞれ比較すると、透明導電層としてPEDOT/PSSを用いたほうが、整流特性は良くなっていることがわかった。

産業上の利用可能性

[0267] 本発明の透明電極は、有機EL素子等の各種電子デバイスに使用することができ、さらには、有機EL素子を備えた表示デバイス、ディスプレイや、家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、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、さらには表示装置を必要とする一般の家庭用電気器具等の広い発

光光源として好適に利用できる。

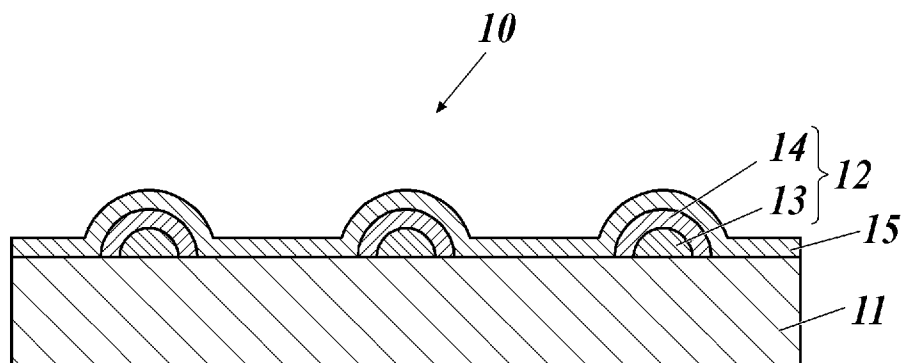
符号の説明

- [0268] 1 0 透明電極
- 1 1 基板
- 1 2 金属導電層
- 1 3 金属細線
- 1 3 a 金属ナノ粒子インク
- 1 4 メッキ層
- 1 5 透明導電層
- 7 0 有機EL素子
- 7 1 対向電極
- 7 2 有機機能層
- 7 3 取り出し電極
- 7 4 封止部材
- 1 基材
- 2、4 ライン状液体
- 3、5 平行線パターン
- 3 1、3 2、5 1、5 2 線分
- X 交差部

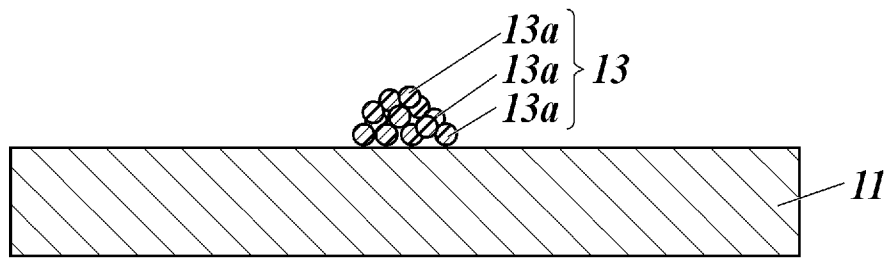
請求の範囲

- [請求項1] 基板上に金属導電層を備える透明電極であって、
前記金属導電層が、金属細線と、前記金属細線を被覆するメッキ層を有し、
前記金属細線を形成した側の前記基板の面上に当該基板及び前記金属導電層を覆う透明導電層を有し、
前記金属細線が、金属ナノ粒子インク又は金属錯体インクを用いて形成されたことを特徴とする透明電極。
- [請求項2] 前記金属細線が、印刷法により形成されたことを特徴とする請求項1に記載の透明電極。
- [請求項3] 前記金属細線が、インクジェット平行線描画法により形成されたことを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の透明電極。
- [請求項4] 前記透明導電層が、導電性ポリマーを含有することを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載の透明電極。
- [請求項5] 前記透明導電層が、金属酸化物を含有することを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載の透明電極。
- [請求項6] 基板上に金属ナノ粒子又は金属錯体インクを用いて金属細線を形成する工程と、
前記金属細線上にメッキをかける工程と、
前記メッキをかけた金属細線及び当該金属細線を形成した側の前記基板の面上に透明導電層を形成する工程と、
を有することを特徴とする透明電極の製造方法。
- [請求項7] 請求項1から請求項5までのいずれか一項に記載の透明電極を具備することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

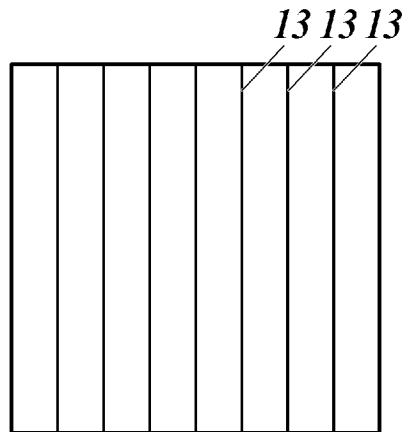
[図1]



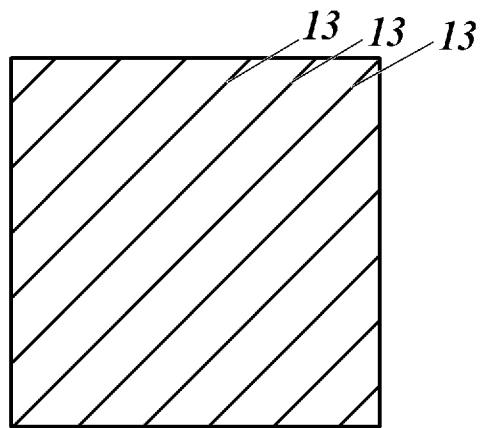
[図2A]



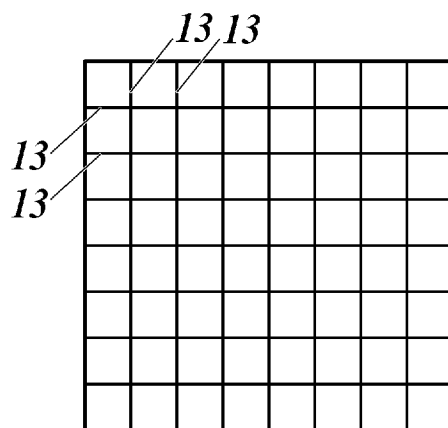
[図2B]



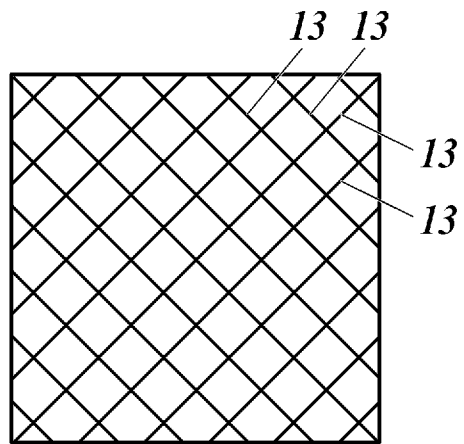
[図2C]



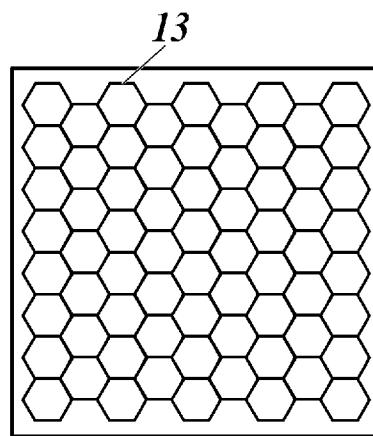
[図2D]



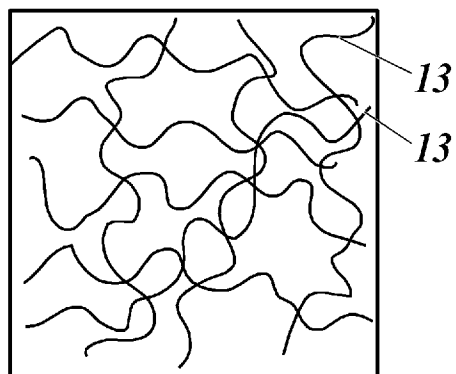
[図2E]



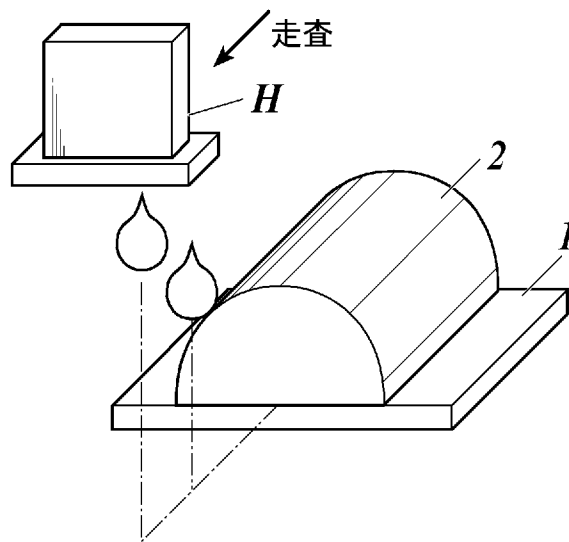
[図2F]



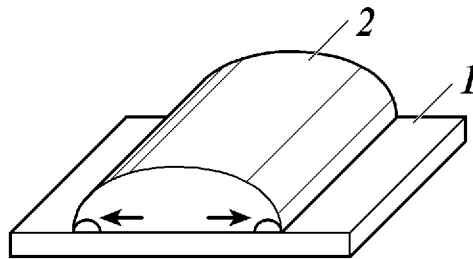
[図2G]



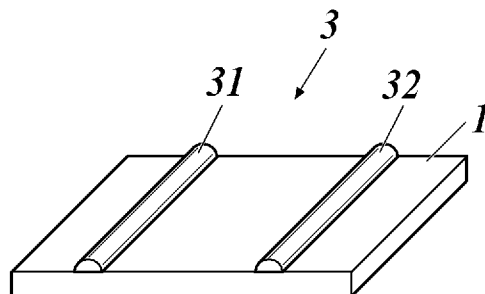
[図3A]



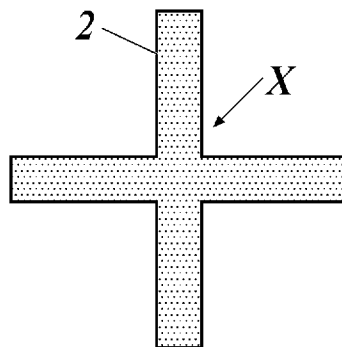
[図3B]



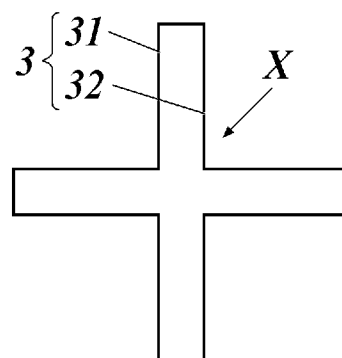
[図3C]



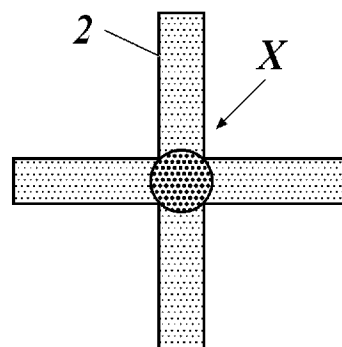
[図4A]



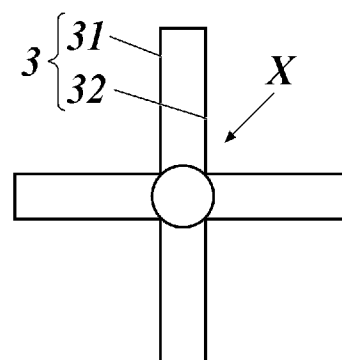
[図4B]



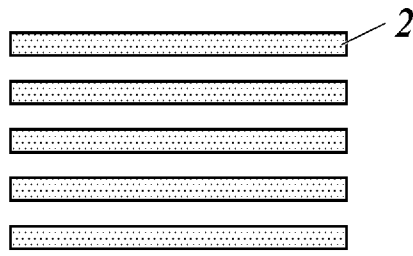
[図5A]



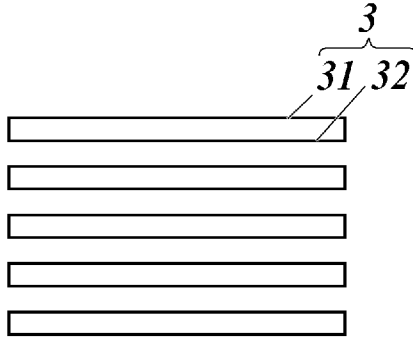
[図5B]



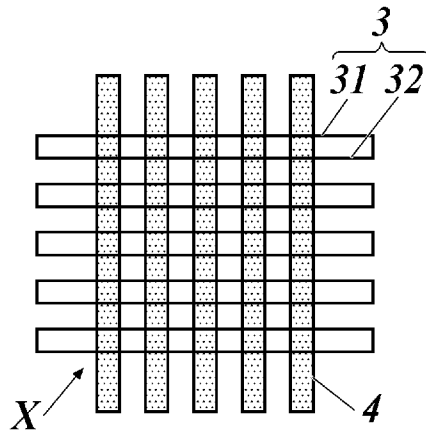
[図6A]



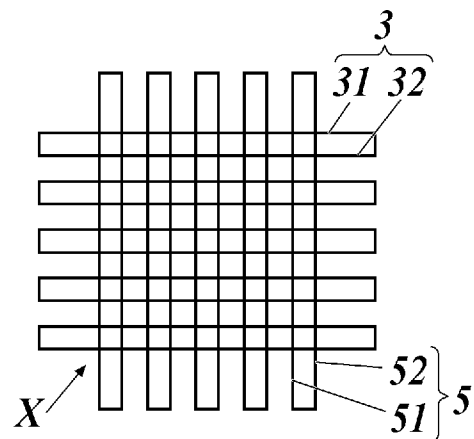
[図6B]



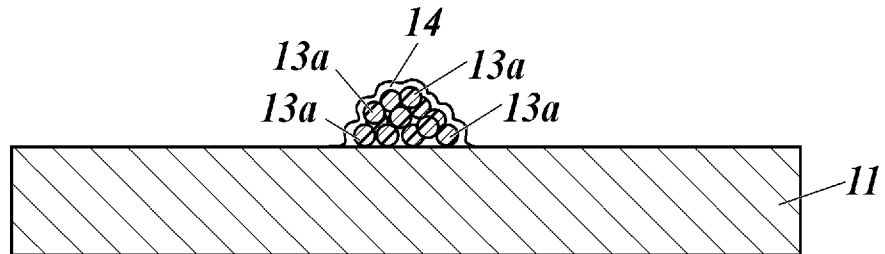
[図6C]



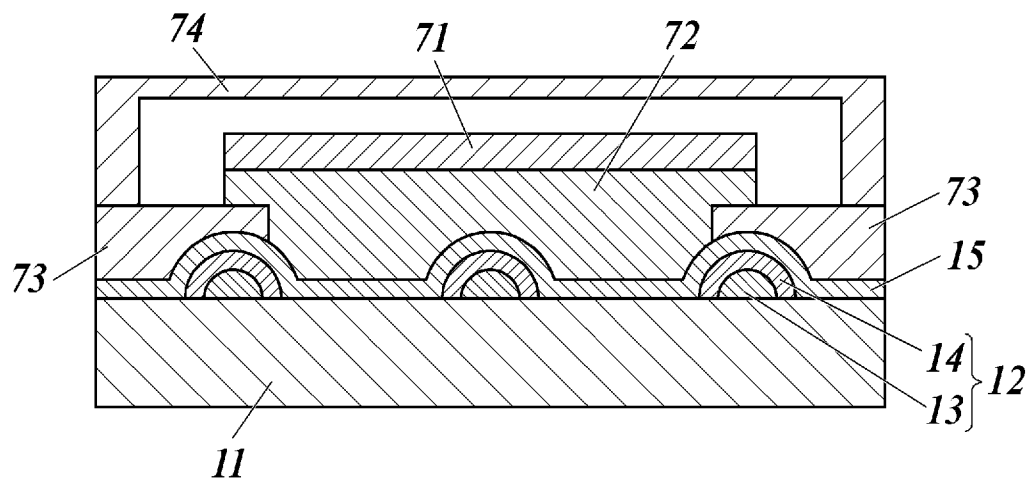
[図6D]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/083461

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01B5/14(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/28(2006.01)i, H05K1/09(2006.01)i, H05K3/10(2006.01)i, H05K3/24(2006.01)i
 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)
 H01B5/14, B32B7/02, H01B13/00, H01L51/50, H05B33/28, H05K1/09, H05K3/10, H05K3/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X Y | JP 2013-161589 A (Konica Minolta, Inc.), 19 August 2013 (19.08.2013), paragraphs [0131] to [0163]; fig. 1 (Family: none) | 1-2, 4, 6-7 3, 5 |
| X Y | JP 2013-152850 A (Konica Minolta, Inc.), 08 August 2013 (08.08.2013), paragraphs [0048], [0154], [0159]; table 2; fig. 1 (Family: none) | 1-2, 4, 6-7 3, 5 |
| Y | JP 2014-120353 A (Konica Minolta, Inc.), 30 June 2014 (30.06.2014), paragraphs [0012], [0017], [0031] to [0041] & WO 2014/030647 A1 & KR 10-2015-0043409 A & CN 104584142 A | 3 |

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "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 |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "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 |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | "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 |
| "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) | "&" document member of the same patent family |
| "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 | |

| | |
|--|---|
| Date of the actual completion of the international search 01 February 2016 (01.02.16) | Date of mailing of the international search report 09 February 2016 (09.02.16) |
|--|---|

| | |
|--|---|
| Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan | Authorized officer Telephone No. |
|--|---|

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/083461

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP 2011-171015 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 01 September 2011 (01.09.2011), paragraph [0071] (Family: none) | 5 |
| A | WO 2014/185256 A1 (Konica Minolta, Inc.), 20 November 2014 (20.11.2014), paragraph [0087] (Family: none) | 1-7 |
| A | JP 2008-546165 A (Cima Nanotech Israel Ltd.), 18 December 2008 (18.12.2008), claim 1; paragraphs [0004], [0028] & US 2010/0200407 A1 claim 1; paragraphs [0004], [0034] & WO 2006/135735 A2 & KR 10-2008-0031730 A & CN 101522947 A & IL 187998 D | 1-7 |
| A | JP 2008-288102 A (Fujifilm Corp.), 27 November 2008 (27.11.2008), paragraph [0047] (Family: none) | 1-7 |
| A | JP 2009-004617 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 08 January 2009 (08.01.2009), (Family: none) | 1-7 |
| A | JP 2008-297386 A (Fujifilm Corp.), 11 December 2008 (11.12.2008), (Family: none) | 1-7 |
| A | JP 2011-198686 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 06 October 2011 (06.10.2011), paragraphs [0033] to [0041] (Family: none) | 1-7 |
| A | JP 2001-262359 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 26 September 2001 (26.09.2001), claim 1 (Family: none) | 1-7 |
| A | JP 2003-109435 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 11 April 2003 (11.04.2003), (Family: none) | 1-7 |
| A | JP 2011-216379 A (Fujifilm Corp.), 27 October 2011 (27.10.2011), & US 2013/0028503 A1 & US 2015/0192853 A1 & WO 2011/125597 A1 & CN 102822829 A & KR 10-2013-0021363 A | 1-7 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/083461

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 2010-525527 A (Cambrios Technologies Corp.), 22 July 2010 (22.07.2010), & US 2008/0143906 A1 & WO 2009/017852 A2 & CN 101589473 A & KR 10-2009-0112626 A & TW 200907519 A | 1-7 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01B5/14(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/28(2006.01)i, H05K1/09(2006.01)i, H05K3/10(2006.01)i, H05K3/24(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01B5/14, B32B7/02, H01B13/00, H01L51/50, H05B33/28, H05K1/09, H05K3/10, H05K3/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2016年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2016年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2016年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
|-----------------|---|---------------------|
| X Y | JP 2013-161589 A (コニカミノルタ株式会社) 2013.08.19, 段落 [0131]-[0163]、[図1] (ファミリーなし) | 1-2, 4, 6-7 3, 5 |
| X Y | JP 2013-152850 A (コニカミノルタ株式会社) 2013.08.08, 段落 [0048]、[0154]、[0159]、[表2]、[図1] (ファミリーなし) | 1-2, 4, 6-7 3, 5 |
| Y | JP 2014-120353 A (コニカミノルタ株式会社) 2014.06.30, 段落 [0012]、[0017]、[0031]-[0041] & WO 2014/030647 A1 & KR 10-2015-0043409 A & CN 104584142 A | 3 |

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

| | |
|---|--|
| * 引用文献のカテゴリー | の日の後に公表された文献 |
| 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの | 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの |
| 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの | 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの |
| 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) | 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの |
| 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」同一パテントファミリー文献 |
| 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

| | |
|---|--|
| 国際調査を完了した日 01.02.2016 | 国際調査報告の発送日 09.02.2016 |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員) 山内 達人 電話番号 03-3581-1101 内線 3477 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|----------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| Y | JP 2011-171015 A (住友大阪セメント株式会社) 2011. 09. 01, 段落 [0071] (ファミリーなし) | 5 |
| A | WO 2014/185256 A1 (コニカミノルタ株式会社) 2014. 11. 20, 段落 [0087] (ファミリーなし) | 1-7 |
| A | JP 2008-546165 A (シーマ ナノ テック イスラエル リミティ ド) 2008. 12. 18, [請求項 1]、段落[0004]、[0028] & US 2010/0200407 A1, 請求項 1、段落[0004]、[0034] & WO 2006/135735 A2 & KR 10-2008-0031730 A & CN 101522947 A & IL 187998 D | 1-7 |
| A | JP 2008-288102 A (富士フイルム株式会社) 2008. 11. 27, 段落[0047] (ファミリーなし) | 1-7 |
| A | JP 2009-004617 A (住友大阪セメント株式会社) 2009. 01. 08, (ファ ミリーなし) | 1-7 |
| A | JP 2008-297386 A (富士フイルム株式会社) 2008. 12. 11, (ファミリ ーなし) | 1-7 |
| A | JP 2011-198686 A (三菱製紙株式会社) 2011. 10. 06, 段落 [0033]-[0041] (ファミリーなし) | 1-7 |
| A | JP 2001-262359 A (住友大阪セメント株式会社) 2001. 09. 26, [請求 項 1] (ファミリーなし) | 1-7 |
| A | JP 2003-109435 A (住友大阪セメント株式会社) 2003. 04. 11, (ファ ミリーなし) | 1-7 |
| A | JP 2011-216379 A (富士フイルム株式会社) 2011. 10. 27, & US 2013/0028503 A1 & US 2015/0192853 A1 & WO 2011/125597 A1 & CN 102822829 A & KR 10-2013-0021363 A | 1-7 |
| A | JP 2010-525527 A (カンブリオス テクノロジーズ コーポレイシ ョン) 2010. 07. 22, & US 2008/0143906 A1 & WO 2009/017852 A2 & CN 101589473 A & KR 10-2009-0112626 A & TW 200907519 A | 1-7 |