

(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  
2018年10月18日(18.10.2018)



(10) 国際公開番号  
**WO 2018/190010 A1**

(51) 国際特許分類:  
*H05B 33/04* (2006.01)    *H05B 33/22* (2006.01)  
*H01L 51/50* (2006.01)    *H05B 33/28* (2006.01)  
*H05B 33/02* (2006.01)

式会社内 Tokyo (JP). 田地 和喜(TADI Kazuki);  
〒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).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/007047

(22) 国際出願日: 2018年2月26日(26.02.2018)

(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 2017-078104 2017年4月11日(11.04.2017) JP

(74) 代理人: 特許業務法人磯野国際特許商  
標事務所 (ISONO INTERNATIONAL PATENT  
OFFICE, P.C.); 〒1050001 東京都港区虎ノ  
門一丁目1番18号 ヒューリック  
虎ノ門ビル Tokyo (JP).

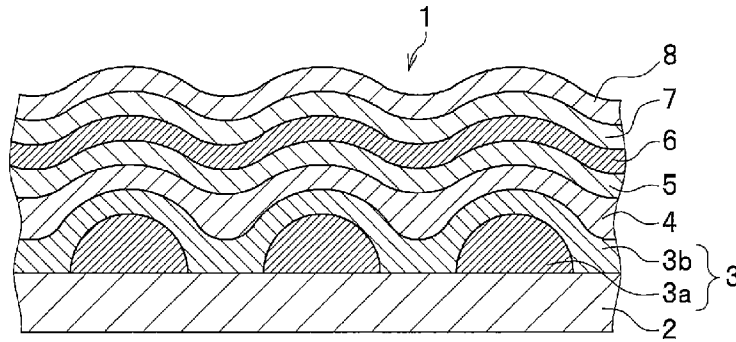
(71) 出願人: コニカミノルタ株式会社 (KONICA  
MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千  
代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).

(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, DJ, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,  
KN, KP, KR, KW, 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,

(72) 発明者: 末松 孝敏 (SUEMATSU Takatoshi);  
〒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

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称: 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 an organic electroluminescent element which is suppressed in the formation of a dark spot, while having excellent rectifying characteristics. This organic electroluminescent element (1) is obtained by sequentially laminating, on a transparent flexible substrate (2), a first electrode (3) that comprises at least a metal thin wire (3a) and a transparent conductive layer (3b), an organic function layer (4), a second electrode (5), an inorganic protection layer (6), an adhesive layer (7) and a sealing member (8).

(57) 要約: 本発明の課題は、整流特性に優れると共に、ダークスポットの発生が抑制された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。有機エレクトロルミネッセンス素子(1)は、透明フレキシブル基材(2)上に、少なくとも金属細線(3a)と透明導電層(3b)とを含む第1電極(3)、有機機能層(4)、第2電極(5)、無機保護層(6)、接着剤層(7)、封止部材(8)が順次積層されている。



WO 2018/190010 A1

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, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称：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、有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機EL素子」ともいう。）や有機太陽電池といった有機ELデバイスでは、高効率化、大面積化、フレキシブル化が求められている。有機ELデバイスにおいて、大面積化には金属細線を用いた透明電極を用いる方法が知られている。

例えば、金属ナノワイヤ等の導電性繊維を透明電極に含有させる技術が開示されている（例えば、特許文献1参照）。

[0003] 一方、有機ELデバイスは酸素や水といった不純物により劣化することが知られており、それらを遮断するため封止が必要となる。フレキシブルな基板に対応した封止方法としては、有機EL素子面上に空間を設けず、第2電極上に接着剤を介して封止部材を貼り合わせる密着型の封止方法が知られている（例えば、特許文献2参照）。

しかし、これらの封止構成を、金属細線を用いた透明電極に用いると、整流比の悪化や発光部にダークスポットが生じるといった問題があった。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：米国特許出願公開第2010/0255323号明細書

特許文献2：特開2008-77855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、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、整流特性に優れると共に、ダークスポットの発生が抑制された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。

## 課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者は、鋭意検討した結果、接着剤を用いた封止を有機ELデバイスに用いる場合、第2電極上に無機保護層を積層することで、有機ELデバイスのダークスポットの発生が抑制され、また、整流特性が改善されることを見出し、本発明に至った。これは、有機機能層へのダメージを軽減できたためと推測している。なお、ダークスポットの発生が抑制される理由としては、無機保護層により、接着剤に起因する水分等の拡散影響を抑制できたためと考えられる。また、金属細線の算術平均粗さ $R_a$ を好ましい範囲とすることで、ダークスポットの発生がより抑制されることを見出した。これは、金属細線の微小な凹凸に起因した無機保護層の劣化を抑制できたためと推測している。なお、整流特性とは、具体的は、整流比を意味する。
- [0007] すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。
- [0008] 1. 透明フレキシブル基材上に、少なくとも金属細線と透明導電層とを含む第1電極、有機機能層、第2電極、無機保護層、接着剤層、封止部材が順次積層された有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [0009] 2. 前記金属細線の算術平均粗さ $R_a$ が1~20nmである前記1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [0010] 3. 前記金属細線の算術平均粗さ $R_a$ が1~10nmである前記1又は前記2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [0011] 4. 前記無機保護層の膜厚が500~1500nmである前記1から前記3のいずれか1つに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [0012] 5. 前記無機保護層が、膜密度の異なる3層から形成されている前記1から前記4のいずれか1つに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [0013] 6. 前記3層からなる無機保護層のうち、中間層が最も膜密度が低い前記5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [0014] 7. 前記中間層の膜厚が前記無機保護層全体の膜厚に対して20~50%である前記6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [0015] 8. 前記無機保護層が窒化シリコンである前記1から前記7のいずれか1つ

に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0016] 9. 前記透明導電層がアモルファスな金属酸化物である前記1から前記8のいずれか1つに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0017] 10. 前記透明導電層の膜厚が50～300nmである前記1から前記9のいずれか1つに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0018] 11. 前記透明フレキシブル基材と前記第1電極との間に、下地層が設けられている前記1から前記10のいずれか1つに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0019] 12. 前記下地層に、チオール基を有する化合物、アミノエチル基を有するポリ(メタ)アクリレート及びアミノエチル基を有するポリ(メタ)アクリルアミドから選択される少なくとも1種が含有されている前記11に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

### 発明の効果

[0020] 本発明の上記手段により、整流特性に優れると共に、ダークスポットの発生が抑制された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。

### 図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明の有機EL素子の一例としての概略構成を示す断面模式図  
[図2]本発明の有機EL素子の他の一例としての概略構成を示す断面模式図  
[図3]本発明の有機EL素子の他の一例としての概略構成を示す断面模式図  
[図4]本発明の有機EL素子の他の一例としての概略構成を示す断面模式図  
[図5]本発明の有機EL素子の他の一例としての概略構成を示す断面模式図  
[図6]本発明の有機EL素子における無機保護層の一例としての概略構成を示す断面模式図

### 発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、数値範囲を表す「～」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してい

る。

[0023] 《有機EL素子》

本発明の有機EL素子は、透明フレキシブル基材（以下、基材ともいう。）上に、少なくとも金属細線と透明導電層とを含む第1電極、有機機能層、第2電極、無機保護層、接着剤層、封止部材（封止層）が順次積層されて構成されている。

[0024] 図1に本発明の有機EL素子の概略構成を示す。図1に示すとおり、有機EL素子1は、透明フレキシブル基材2上に、透明電極としての第1電極3、有機機能層4、対向電極としての第2電極5、無機保護層6、接着剤層7、封止部材8が順次積層されて構成されている。なお、ここでいう透明（透光性）とは、波長550nmでの光透過率が50%以上であることをいう。

[0025] 図1に示す有機EL素子1では、第1電極3は、透明フレキシブル基材2側からパターン状に形成された金属細線3a、透明導電層3bがこの順に積層されて構成されているが、図2に示すように、透明フレキシブル基材2側から透明導電層3b、パターン状に形成された金属細線3aがこの順に積層されて構成されていてもよく、更には、当該金属細線3aを被覆するようにして絶縁層（図示略）が設けられていてもよい。しかしながら、生産性の観点から、第1電極3は、少なくとも透明フレキシブル基材2側からパターン状に形成された金属細線3a、透明導電層3bが順に積層されて構成されていることが好ましい。

[0026] 有機機能層4は、少なくとも発光層を含んで構成され、その他、各種有機層、例えば、正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層、電子注入層等を有していてもよい。正孔注入層及び正孔輸送層は、正孔輸送注入層として設けられてもよい。電子輸送層及び電子注入層は、電子輸送注入層として設けられてもよい。また、これらの有機層のうち、例えば、電子注入層は無機材料で構成されていてもよい。

有機機能層4は、これらの層の他にも正孔阻止層や電子阻止層等を必要に応じて有していてもよい。

- [0027] 第2電極5は、必要に応じて、積層構造であってもよい。
- [0028] また、無機保護層6は、必要に応じて、積層構造であってもよい。例えば、図6に示すように、無機保護層6は、第1無機保護層6aと、第2無機保護層6bと、第3無機保護層6cと、から構成されていてもよい。なお、無機保護層6は、2層からなるものであってもよく、4層以上からなるものであってもよい。
- [0029] 有機EL素子1においては、第1電極3と第2電極5とで有機機能層4が挟持されている部分のみが有機EL素子1における発光領域となる。そして、有機EL素子1は、発生させた光（以下、発光光ともいう。）を、少なくとも透明フレキシブル基材2側から取り出す構成である。
- [0030] また、有機EL素子1において、第1電極3及び第2電極5の端部には、図示しない取出し電極が設けられている。第1電極3及び第2電極5は、当該と取出し電極を介して、外部電源（図示略）と電氣的に接続される。
- [0031] 本発明の有機EL素子1は、必要に応じて、その他の各種機能層を有していてもよい。
- 例えば、図3に示すように、透明フレキシブル基材2にガスバリアー層9が設けられていてもよい。
- また、図4に示すように、透明フレキシブル基材2と第1電極3との間に下地層10が設けられていてもよい。
- また、図5に示すように、透明フレキシブル基材2と第1電極3との間に、ガスバリアー層9、下地層10がこの順に設けられていてもよい。
- 更には、透明フレキシブル基材2の第1電極3とは反対側の面上に、粒子含有層が設けられていてもよい。粒子含有層は、最も外側の層に配置されることが好ましい。
- これらの機能層は、単独で、又は2種以上を併用して設けることができる。
- [0032] 〈第1電極（3）〉
- 以下、本発明に係る第1電極を構成する各部材について説明する。

[0033] (金属細線 (3 a))

本発明に用いる金属細線は、金属を主成分とし、導電性を得ることができる程度の金属の含有比率で形成されている。金属細線中の金属の比率は、好ましくは50質量%以上である。

[0034] 金属細線は、金属材料を含有し、開口部を有するようにパターン状に形成されている。開口部とは、金属細線を有さない部分であり、第1電極の透光性部分である。

[0035] 金属細線のパターン形状には特に制限はない。金属細線のパターン形状としては、例えば、ストライプ状（平行線状）、格子状、ハニカム状、ランダムな網目状等が挙げられるが、透明性の観点から、特にストライプ状であることが好ましい。

[0036] また、開口部が占める割合（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。

[0037] 金属細線の線幅は、好ましくは5～100 $\mu\text{m}$ の範囲内である。金属細線の線幅が5 $\mu\text{m}$ 以上で所望の導電性が得られ、また、100 $\mu\text{m}$ 以下とすることで有機EL素子の発光効率をより向上させることができる。また、ストライプ状、格子状のパターンにおいては、金属細線の間隔は、0.01～1mmの範囲内であることが好ましい。

[0038] 金属細線の高さ（厚さ）は、0.05～3.0 $\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、0.1～0.6 $\mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましい。金属細線の高さが0.05 $\mu\text{m}$ 以上で所望の導電性が得られ、また、3.0 $\mu\text{m}$ 以下とすることで有機EL素子に用いる場合に、その金属細線の高さが機能層の層厚分布に与える影響を軽減できる。

[0039] 金属細線の算術平均粗さ $R_a$ は、1～20nmであることが好ましい。算術平均粗さ $R_a$ は、JIS B 0601：2001に準拠したものである。

フレキシブル基板上に金属細線を形成する場合、金属細線を形成する材料や形成方法の影響により、算術平均粗さは1nm以上になる。金属細線の算

術平均粗さ  $R_a$  は、ダークスポットの発生や整流特性の観点から、より好ましくは  $10\text{ nm}$  以下である。

[0040] 算術平均粗さ  $R_a$  は、例えば原子間力顕微鏡 (Digital Instruments 社製) を用いて測定することができ、金属細線の中央部  $5\ \mu\text{m}$  四方を測定した値である。なお、金属細線の中央部とは、金属細線の線方向に対して垂直に切った断面の中心を含む所定範囲の部位、すなわち、金属細線の線幅 (横方向) の中点と金属細線の高さ方向 (縦方向) の中点とが交差する点を含む所定範囲の部位をいう。金属細線の中央部  $5\ \mu\text{m}$  四方とは、前記交差する点を中心とした縦  $5\ \mu\text{m}$  × 横  $5\ \mu\text{m}$  の四角形の部位である。

また、算術平均粗さ  $R_a$  は、金属細線の形成材料、形成条件、形成方法を適宜選択することにより制御することができる。

[0041] (1) 金属ナノ粒子含有組成物

金属細線は、後述するように、金属又は金属の形成材料が配合された金属ナノ粒子含有組成物を調製し、塗布した後、乾燥処理や焼成処理等の後処理を適宜行い、形成する。

金属ナノ粒子に使用される金属としては、例えば、金、銀、銅及び白金等の金属、あるいはこれらを主成分とした合金等が挙げられる。これらの中でも、光の反射率が優れ、得られる有機 EL 素子の発光効率をより一層向上できる観点から、金及び銀が好ましい。これらの金属又は合金は、いずれか 1 種を単独で、又は 2 種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

[0042] 金属ナノ粒子含有組成物としては、金属ナノ粒子の表面を表面保護剤で被覆し、溶媒に安定して独立分散させた構成の金属コロイドや金属ナノ粒子分散液であることが好ましい。

[0043] 金属ナノ粒子含有組成物における金属ナノ粒子の平均粒子径としては、原子スケールから  $1000\text{ nm}$  以下のものが好ましく適用できる。特に、金属ナノ粒子は、平均粒子径が  $3\sim 300\text{ nm}$  の範囲内であるものが好ましく、 $5\sim 100\text{ nm}$  の範囲内であるものがより好ましく用いられる。特に、平均粒子径  $5\sim 100\text{ nm}$  の範囲内の銀ナノ粒子が好ましい。

[0044] ここで、金属ナノ粒子及び金属コロイドの平均粒子径は、透過電子顕微鏡（TEM）を用いて、上記分散体中の金属ナノ粒子の粒子径を測定して求めることができる。例えば、TEMの画像で観察される粒子のうち、重なっていない独立した300個の金属ナノ粒子の粒子径を計測して、平均粒子径を算出することができる。

[0045] 金属コロイドにおいて、金属ナノ粒子の表面を被覆する保護剤としては、有機 $\pi$ 接合配位子が好ましい。金属ナノ粒子に有機 $\pi$ 共役系配位子が $\pi$ 接合することにより、金属コロイドに導電性が付与される。

[0046] 上記有機 $\pi$ 接合配位子としては、フタロシアニン誘導体、ナフトロシアニン誘導体及びポルフィリン誘導体からなる群から選ばれる1種又は2種以上の化合物が好ましい。

また、上記有機 $\pi$ 接合配位子としては、金属ナノ粒子への配位や、分散媒中での分散性を向上させるために、置換基としてアミノ基、アルキルアミノ基、メルカプト基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ホスフィン基、ホスフオン酸基、スルホン酸基、ハロゲン基、セレノール基、スルフィド基、セレノエーテル基、アミド基、イミド基、シアノ基、ニトロ基、及び、これらの塩から選ばれる少なくとも1種の置換基を有することが好ましい。

[0047] また、有機 $\pi$ 接合配位子として、国際公開第2011/114713号に記載の有機 $\pi$ 共役系配位子を用いることができる。

[0048] 上記有機 $\pi$ 接合配位子の具体的な化合物としては、下記のOTAN、OTAP、及び、OCANから選ばれる1種又は2種以上が好ましい。

OTAN：2，3，11，12，20，21，29，30-オクタキス〔（2-N，N-ジメチルアミノエチル）チオ〕ナフトロシアニン

OTAP：2，3，9，10，16，17，23，24-オクタキス〔（2-N，N-ジメチルアミノエチル）チオ〕フタロシアニン

OCAN：2，3，11，12，20，21，29，30-ナフトロシアニンオクタカルボン酸

[0049] 有機 $\pi$ 接合配位子を含有する金属ナノ粒子分散液の調製方法としては、液

相還元法が挙げられる。また、本実施形態の有機 $\pi$ 接合配位子の製造及び有機 $\pi$ 接合配位子を含有する金属ナノ粒子分散液の調製は、国際公開第2011/114713号の段落0039～0060に記載の方法に準じて行うことができる。

[0050] 金属コロイドの平均粒子径は、通常は3～500nmの範囲内であり、好ましくは5～50nmの範囲内である。金属コロイドの平均粒子径が上記範囲内であると、粒子間の融着が起こりやすくなり、得られる金属細線の導電性を向上させることができる。

[0051] 金属ナノ粒子分散液において、金属ナノ粒子の表面を被覆する保護剤としては、200℃以下の低い温度にて配位子がはずれる保護剤を用いることが好ましい。これにより、低温又は低エネルギーにより、保護剤がはずれ、金属ナノ粒子の融着が起き、導電性を付与できる。

具体的には、特開2013-142173号公報、特開2012-162767号公報、特開2014-139343号公報、特許第5606439号公報等に記載の金属ナノ粒子分散液が例として挙げられる。

[0052] 金属の形成材料としては、例えば、金属塩、金属錯体、有機金属化合物（金属-炭素結合を有する化合物）等を挙げることができる。金属塩及び金属錯体は、有機基を有する金属化合物及び有機基を有しない金属化合物のいずれでもよい。金属ナノ粒子含有組成物に金属の形成材料を用いることで、材料から金属が生じ、この金属を含む金属細線が形成される。

[0053] 金属銀の形成材料としては、「 $Ag_nX$ 」で表される銀化合物と、アンモニウムカルバメート系化合物とを反応させて作製された有機銀錯体を用いることが好ましい。「 $Ag_nX$ 」において、 $n$ は1～4の整数であり、 $X$ は酸素、硫黄、ハロゲン、シアノ、シアネート、カーボネート、ニトレート、ニトライト、サルフェート、ホスフェート、チオシアネート、クロレート、パークロレート、テトラフルオロボレート、アセチルアセトネート、及び、カルボキシレートで構成された群から選択される置換基である。

[0054] 上記銀化合物としては、例えば、酸化銀、チオシアネート化銀、シアン化

銀、シアネート化銀、炭酸銀、硝酸銀、亜硝酸銀、硫酸銀、燐酸銀、過塩素酸銀、四フッ素ボレート化銀、アセチルアセトネート化銀、酢酸銀、乳酸銀、シュウ酸銀等を挙げることができる。銀化合物としては、酸化銀や炭酸銀を使用することが反応性や後処理面で好ましい。

[0055] アンモニウムカルバメート系化合物としては、例えば、アンモニウムカルバメート、エチルアンモニウムエチルカルバメート、イソプロピルアンモニウムイソプロピルカルバメート、*n*-ブチルアンモニウム*n*-ブチルカルバメート、イソブチルアンモニウムイソブチルカルバメート、*t*-ブチルアンモニウム*t*-ブチルカルバメート、2-エチルヘキシルアンモニウム2-エチルヘキシルカルバメート、オクタデシルアンモニウムオクタデシルカルバメート、2-メトキシエチルアンモニウム2-メトキシエチルカルバメート、2-シアノエチルアンモニウム2-シアノエチルカルバメート、ジブチルアンモニウムジブチルカルバメート、ジオクタデシルアンモニウムジオクタデシルカルバメート、メチルデシルアンモニウムメチルデシルカルバメート、ヘキサメチレンイミニウムヘキサメチレンイミンカルバメート、モルホリウムモルホリンカルバメート、ピリジニウムエチルヘキシルカルバメート、トリエチレンジアミニウムイソプロピルバイカルバメート、ベンジルアンモニウムベンジルカルバメート、トリエトキシシリルプロピルアンモニウムトリエトキシシリルプロピルカルバメート等を挙げることができる。上記アンモニウムカルバメート系化合物のうち、1次アミン置換されたアルキルアンモニウムアルキルカルバメートは、反応性及び安定性面で2次又は3次アミンより優れるため好ましい。

[0056] 上記有機銀錯体は、特開2011-148795号公報に記載の方法により作製することができる。例えば、上記銀化合物の1種以上と、上記アンモニウムカルバメート系化合物の1種以上とを、窒素雰囲気の中、常圧又は加圧状態で、溶媒を使用せずに直接反応させることで合成できる。また、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールのようなアルコール類、エチレングリコール、グリセリンのようなグリコール類、エチルアセテート、

ブチルアセテート、カルビトールアセテートのようなアセテート類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル類、メチルエチルケトン、アセトンのようなケトン類、ヘキサン、ヘプタンのような炭化水素系、ベンゼン、トルエンのような芳香族、そしてクロロホルムやメチレンクロライド、カーボンテトラクロライドのようなハロゲン置換溶媒等の溶媒を使用して反応させることができる。

[0057] 有機銀錯体の構造は「 $A_g [A]_m$ 」で表すことができる。なお、「 $A_g [A]_m$ 」において、 $A$ は上記アンモニウムカルバメート系化合物であり、 $m$ は0.7～2.5である。

[0058] 上記有機銀錯体は、メタノールのようなアルコール類、エチルアセテートのようなエステル類、テトラヒドロフランのようなエーテル類溶媒等、有機銀錯体を製造する溶媒を含む多様な溶媒によく溶ける。このため、有機銀錯体は、金属ナノ粒子含有組成物として、塗布やプリンティング工程に容易に適用可能である。

[0059] また、金属銀の形成材料としては、式「 $-COOA_g$ 」で表される基を有するカルボン酸銀が例示できる。カルボン酸銀は、式「 $-COOA_g$ 」で表される基を有していれば特に限定されない。例えば、式「 $-COOA_g$ 」で表される基の数は1個のみでもよいし、2個以上でもよい。また、カルボン酸銀中の式「 $-COOA_g$ 」で表される基の位置も特に限定されない。

[0060] カルボン酸銀としては、特開2015-66695号公報に記載の $\beta$ -ケトカルボン酸銀、及び、カルボン酸銀(4)からなる群から選択される1種以上であることが好ましい。なお、金属銀の形成材料としては、 $\beta$ -ケトカルボン酸銀及びカルボン酸銀(4)だけではなく、これらを含む、式「 $-COOA_g$ 」で表される基を有するカルボン酸銀を用いることができる。

[0061] また、金属ナノ粒子含有組成物に金属の形成材料として上記カルボン酸銀を含む場合、カルボン酸銀と共に、炭素数25以下のアミン化合物及び第4級アンモニウム塩、アンモニア、並びにアミン化合物又はアンモニアが酸と反応してなるアンモニウム塩からなる群から選択される1種以上の含窒素化

合物が配合されていることが好ましい。

[0062] アミン化合物としては、炭素数が1～25であり、第1級アミン、第2級アミン及び第3級アミンのいずれでもよい。また、第4級アンモニウム塩は、炭素数が4～25である。アミン化合物及び第4級アンモニウム塩は、鎖状及び環状のいずれでもよい。また、アミン部位又はアンモニウム塩部位を構成する窒素原子（例えば、第1級アミンのアミノ基「 $-NH_2$ 」を構成する窒素原子）の数は1個でもよいし、2個以上でもよい。

[0063] (2) 金属細線パターンの形成方法

次に、金属細線パターンの形成方法について説明する。金属細線パターンは、金属ナノ粒子含有組成物を用いて形成する。金属細線パターンの形成方法としては、特に制限はなく、従来公知の方法が利用できる。この従来公知の金属細線パターンの形成方法としては、例えば、フォトリソ法、塗布法、印刷法を応用した方法等を利用できる。

[0064] 金属ナノ粒子含有組成物は、上述の金属ナノ粒子と、溶媒とを含有し、分散剤、粘度調整剤、バインダー等の添加剤が含有されてもよい。金属ナノ粒子含有組成物に含有される溶媒としては特に制限はないが、中赤外線照射により効率的に溶媒を揮発できる点で、ヒドロキシ基を有する化合物が好ましく、水、アルコール、グリコールエーテルが好ましい。

[0065] 金属ナノ粒子含有組成物に用いる溶媒としては、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、テトラデカノール、ヘキサデカノール、ヘキサンジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ファルネソール、デデカジエノール、リナロール、ゲラニオール、ネロール、ヘプタジエノール、テトラデセノール、ヘキサデセネオール、フィトール、オレイルアルコール、デデセノール、デセノール、ウンデシレニルアルコール、ノネノール、シトロネロール、オクテノール、ヘプテノール、メチルシクロヘキサノール、メントール、ジメチルシクロヘキサノール、メチルシクロヘキ

セノール、テルピネオール、ジヒドロカルベオール、イソプレゴール、クレゾール、トリメチルシクロヘキサノール、グリセリン、エチレングリコール、ポリ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、テトラエチレングリコール、ヘキシレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘプタンジオール、プロパンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、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ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。

[0066] 印刷法により金属ナノ粒子含有組成物のパターンを形成する場合には、一般的に電極パターン形成に使われる方法が適用可能である。具体的な例として、グラビア印刷法については特開2009-295980号公報、特開2009-259826号公報、特開2009-96189号公報、特開2009-90662号公報等に記載の方法が、フレキシ印刷法については特開2004-268319号公報、特開2003-168560号公報等に記載の方法が、スクリーン印刷法については特開2010-34161号公報、特開2010-10245号公報、特開2009-302345号公報等に記載の方法が、インクジェット印刷法については特開2011-180562号公報、特開2000-127410号公報、特開平8-238774号公報等、スーパーインクジェット印刷法については特開2014-146665号公報等に記載の方法が例として挙げられる。

[0067] フォトリソ法により金属ナノ粒子含有組成物のパターンを形成する場合には、具体的には、例えば、透明フレキシブル基材上の全面に、印刷又は塗布

にて金属ナノ粒子含有組成物の膜を形成し、後述する乾燥処理及び焼成処理を行った後、公知のフォトリソ法を用いて、エッチングすることにより、所望のパターンに加工する。

[0068] 次に、塗布された金属ナノ粒子含有組成物の乾燥処理を行う。乾燥処理は、公知の乾燥法を用いて行うことができる。乾燥法としては、例えば、空冷乾燥、温風等を用いた対流伝熱乾燥、赤外線等を用いた輻射電熱乾燥、ホットプレート等を用いた伝導伝熱乾燥、真空乾燥、マイクロ波を用いた内部発熱乾燥、IPA蒸気乾燥、マランゴニ乾燥、ロタゴニ乾燥、凍結乾燥等を用いることができる。

[0069] 加熱乾燥では、50～200℃の温度範囲で、透明フレキシブル基材の変形がない温度で行うことが好ましい。透明フレキシブル基材の表面温度が、50～150℃となる条件で加熱することがより好ましい。透明フレキシブル基材にPET基板を用いる場合は、100℃以下の温度範囲で加熱することが特に好ましい。焼成時間は温度や使用する金属ナノ粒子の大きさにもよるが、10秒～30分の範囲内であることが好ましく、生産性の観点から、10秒～15分の範囲内であることがより好ましく、10秒～5分の範囲内であることが特に好ましい。

[0070] 乾燥処理においては、赤外線照射による乾燥処理を行うことが好ましい。特に、波長制御赤外線ヒータ等により特定の波長領域を選択的に照射することが好ましい。特定の波長領域を選択的に用いることにより、透明フレキシブル基材の吸収領域のカットや、金属ナノ粒子含有組成物の溶媒に有効な特定の波長を選択的に照射することができる。特に光源のフィラメント温度が1600～3000℃の範囲内にある赤外線ヒータを用いることが好ましい。

[0071] 次に、乾燥させた金属ナノ粒子含有組成物のパターンの焼成処理を行う。なお、金属ナノ粒子含有組成物に含まれる金属組成物の種類（例えば、上述の有機 $\pi$ 接合配位子を有する銀コロイド等）によっては、乾燥処理で十分導電性が発現するため、焼成工程を行わなくてもよい。

- [0072] 金属ナノ粒子含有組成物のパターンの焼成は、フラッシュランプを用いた光照射（フラッシュ焼成）により行うことが、第1電極の導電性の向上のため好ましい。フラッシュ焼成で用いられ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、アルゴン等の放電管を用いることができるが、キセノンランプを用いることが好ましい。
- [0073] フラッシュランプの好ましいスペクトル帯域としては、240～2000 nmの範囲内であることが好ましい。この範囲内であれば、フラッシュ焼成による透明フレキシブル基材の熱変形等のダメージが少ない。
- [0074] フラッシュランプの光照射条件は任意であるが、光照射エネルギーの総計が0.1～50 J/cm<sup>2</sup>の範囲内であることが好ましく、0.5～10 J/cm<sup>2</sup>の範囲内であることがより好ましい。光照射時間は、10 μ秒～100 m秒の範囲内が好ましく、100 μ秒～10 m秒の範囲内がより好ましい。また、光照射回数は1回でも複数回でもよく、1～50回の範囲内で行うのが好ましい。これらの好ましい条件範囲でフラッシュ光照射を行うことにより、透明フレキシブル基材にダメージを与えることなく金属細線パターンを形成できる。
- [0075] 透明フレキシブル基材に対するフラッシュランプ照射は、透明フレキシブル基材の金属ナノ粒子含有組成物のパターンが形成されている側から行うことが好ましい。透明フレキシブル基材が透明な場合には、透明フレキシブル基材側から照射してもよく、透明フレキシブル基材の両面から照射してもよい。
- [0076] また、フラッシュ焼成の際の透明フレキシブル基材の表面温度は、透明フレキシブル基材の耐熱温度や、金属ナノ粒子含有組成物に含まれる溶媒の分散媒の沸点（蒸気圧）、雰囲気ガスの種類や圧力、金属ナノ粒子含有組成物の分散性や酸化性等の熱的挙動等を考慮して決定すればよく、室温（25℃）以上200℃以下で行うことが好ましい。
- [0077] フラッシュランプの光照射装置は上記の照射エネルギー、照射時間を満足するものであればよい。また、フラッシュ焼成は大気中で行ってもよいが、

必要に応じ、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気中で行うこともできる。

[0078] 更に、金属細線は、従来の金属層を成膜する場合と同様にして、公知の真空成膜を用いて形成してもよい。従来の金属層を成膜する方法としては、各種の蒸着法、スパッタリング法やイオンプレーティング法等によって成膜することができる。また、金属細線パターンの形成方法は、公知のフォトリソ法を用いて、エッチングすることにより、所望のパターンに加工してもよいし、成膜時にマスクパターンを用いてもよい。

[0079] (透明導電層 (3b))

本発明に用いる第1電極は、少なくとも金属細線と透明導電層とを含んで構成されている。透明導電層は、金属細線上に、当該金属細線表面全体を覆うようにして設けられていることが好ましい態様である。

透明導電層としては、金属酸化物層又は有機導電層を用いることが好ましい構成である。透明導電層は、より発光効率を向上させる観点から、金属酸化物(金属酸化物層)であることが好ましい。なお、「金属酸化物である」とは、例えば、金属酸化物を主成分として含有し、その他の不純物等を含有する場合を含むものである。

[0080] 透明導電層の膜厚は、50~300nmであることが好ましい。本発明に用いる第1電極は、透明導電層の厚さが上記範囲内であっても、十分に導電性を発揮することができる。また、透明導電層の膜厚が50nm以上であれば、整流特性がより良好となる。また、透明導電層の膜厚が300nm以下であれば、ダークスポットの発生がより抑制されると共に、整流特性がより良好となる。

[0081] 金属酸化物層及び有機導電層は、体積抵抗率が $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内である導電性の高い金属酸化物を用いて形成されることが好ましい。体積抵抗率は、JIS K 7194-1994の導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て測定されたシート抵抗と、膜厚を測定して求めることができる。膜厚は、接触式表面形状測定器(例え

ばDECTAK)や光干渉表面形状測定器(例えばWYKO)を用いて測定できる。

また、金属酸化物層及び有機導電層は、導電性を担保する役割を有する観点から、シート抵抗が $10000\Omega/\text{sq}$ 以下であることが好ましく、 $2000\Omega/\text{sq}$ 以下であることがより好ましい。

[0082] (1) 金属酸化物層

金属酸化物層に使用できる金属酸化物としては、透明性及び導電性に優れた材料であれば、特に限定されない。金属酸化物層に使用できる金属酸化物としては、例えば、ITO(スズドープ酸化インジウム)、IZO(酸化インジウム・酸化亜鉛)、IGO(ガリウムドープ酸化インジウム)、IWZO(酸化インジウム・酸化スズ)、ZnO(酸化亜鉛)、GZO(ガリウムドープ酸化亜鉛)、IGZO(インジウム・ガリウム・亜鉛酸化物)等が挙げられる。

[0083] 特に、金属酸化物層に使用できる金属酸化物としては、IZO、IGO、IWZOが好ましい。中でも、IZOとしては、質量比 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{ZnO}=80\sim95:20\sim5$ で表される組成が好ましい。IGOとしては、質量比 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3=70\sim95:30\sim5$ で表される組成が好ましい。IWZOとしては、質量比 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{WO}_3:\text{ZnO}=95\sim99.8:2.5\sim0.1:2.5\sim0.1$ で表される組成が好ましい。

[0084] 透明導電層は、特に、アモルファスな金属酸化物であることが好ましい。すなわち、透明導電層は、アモルファスな金属酸化物層であることが好ましい。透明導電層の材料としてアモルファスな金属酸化物を用いることで、ダークスポットの発生をより抑制することができる。アモルファスな金属酸化物としては、例えば、アモルファスIZO、アモルファスITO、アモルファスIGZO等が挙げられる。

[0085] なお、第1電極において、金属酸化物層は複数設けられていてもよい。

[0086] (1.1) 金属酸化物層の形成方法

金属酸化物層は、従来の金属酸化物層を成膜する場合と同様にして、各種

のスパッタリング法やイオンプレーティング法等によって成膜することができる。

[0087] スパッタリング法としては、例えば、DCスパッタリング、RFスパッタリング、DCマグネトロンスパッタリング、RFマグネトロンスパッタリング、ECRプラズマスパッタリング、イオンビームスパッタリング等が挙げられる。

また、スパッタリング法では、下記に示すような様々な条件を検討することで、IZOのように組成は同じでも、導電性とガスバリアー性を調節することが可能である。

[0088] 例えば、金属酸化物層は、スパッタリングの際のターゲット基板間距離を50～100mmの範囲内とし、スパッタリングガス圧を0.5～1.5Paの範囲内として、直流マグネトロンスパッタリング法により成膜することができる。

[0089] ターゲット基板間距離については、ターゲット基板間距離が50mmよりも短くなると、堆積するスパッタ粒子の運動エネルギーが大きくなるため、透明フレキシブル基材の受けるダメージが大きくなってしまう。また、膜厚も不均一となり膜厚分布が悪くなる。ターゲット基板間距離が100mmより長いと、膜厚分布はよくなるが、堆積するスパッタ粒子の運動エネルギーが低くなりすぎ、拡散による緻密化が起きにくく、金属酸化物層の密度が低くなるため好ましくない。

[0090] スパッタリングガス圧については、スパッタリングガス圧が0.5Paより低いと堆積するスパッタ粒子の運動エネルギーが大きくなるため、透明フレキシブル基材の受けるダメージが大きくなってしまう。スパッタリングガス圧が1.5Paより高いと、成膜速度が遅くなるだけでなく、堆積するスパッタ粒子の運動エネルギーが低くなりすぎて、拡散による緻密化が起きず、金属酸化物層の密度が低くなるため好ましくない。

[0091] (2) 有機導電層

有機導電層は、主に、導電性高分子とバインダーとから構成される。導電

性高分子及びバインダーとしては、特許第5750908号公報及び特許第5782855号公報に記載の化合物を使用することができる。その他、有機導電層を形成する有機導電組成物の調製（方法）、有機導電層の形成（方法）等は、特許第5750908号公報及び特許第5782855号公報に記載の方法に準じて実施することができる。

[0092] 〈透明フレキシブル基材（2）〉

本発明に用いる透明フレキシブル基材は、高い光透過性を有していれば特に制限はなく、生産性の観点や、軽量性、柔軟性といった性能の観点から、透明樹脂基材であることが好ましい。

[0093] 透明樹脂基材として使用できる樹脂としては特に制限はなく、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（PEN）、変性ポリエステル等のポリエステル系樹脂、ポリエチレン（PE）樹脂、ポリプロピレン（PP）樹脂、ポリスチレン樹脂、環状オレフィン系樹脂等のポリオレフィン類樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のビニル系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）樹脂、ポリサルホン（PSF）樹脂、ポリエーテルサルホン（PES）樹脂、ポリカーボネート（PC）樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、トリアセチルセルロース（TAC）樹脂等が挙げられる。これらの樹脂を単独で使用してもよいし、複数を併用してもよい。

また、透明樹脂基材は、未延伸フィルムでもよいし、延伸フィルムでもよい。

[0094] 透明フレキシブル基材は、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50%以上であることが好ましく、80%以上であるとより好ましい。

[0095] 透明フレキシブル基材は、後述する下地層やガスバリアー層等との密着性を高めるため、表面活性化処理が施されていてもよい。また、耐衝撃性を高めるため、クリアハードコート層が設けられていてもよい。表面活性化処理

としては、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理等が挙げられる。

クリアハードコート層の材料としては、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が挙げられ、中でも紫外線硬化型樹脂を好ましく使用できる。

[0096] 〈有機機能層（４）〉

本発明に用いる有機機能層は、陽極と陰極の間に位置する層であり、有機層、金属層等から構成されるが、これらに限定されるものではない。

有機機能層は、少なくとも発光層を含んで構成され、その他、各種有機層、例えば、正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層、電子注入層等を有していてもよい。正孔注入層及び正孔輸送層は、正孔輸送注入層として設けられてもよい。電子輸送層及び電子注入層は、電子輸送注入層として設けられてもよい。また、これらの有機層のうち、例えば、電子注入層は無機材料で構成されていてもよい。

有機機能層は、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有していてもよい。

- [0097] (i) (陽極) / 発光層 / (陰極)  
(ii) (陽極) / 発光層 / 電子輸送層 / (陰極)  
(iii) (陽極) / 正孔輸送層 / 発光層 / (陰極)  
(iv) (陽極) / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / (陰極)  
(v) (陽極) / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / (陰極)  
(vi) (陽極) / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / (陰極)  
(vii) (陽極) / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / (電子阻止層 /) 発光層 / (正孔阻止層 /) 電子輸送層 / 電子注入層 / (陰極)

[0098] 上記の中でも、(vii)の構成が好ましいが特に制限されない。

[0099] 有機機能層の厚さは、100～500nmの範囲内であることが好ましい。有機機能層の厚さが500nm以下であれば、駆動電圧の上昇を抑えるこ

とができ、100nm以上であれば、整流特性を維持することができる。

[0100] 本発明において、正孔注入層、正孔輸送層、電子阻止層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層としては特に制限はなく、例えば、特開2014-120334号公報、特開2013-89608号公報等に記載の化合物を使用することができる。

[0101] 〈第2電極(5)〉

本発明に係る有機EL素子は、透明電極としての第1電極とその対向電極である第2電極とからなる一対の電極に挟持された有機機能層を有する。第1電極と第2電極とは、いずれか一方が有機EL素子の陽極となり、他方が陰極となる。

図1に示す有機EL素子1では、第1電極3の透明導電層3bが透明導電材料により構成され、第2電極5が高反射材料により構成されている。なお、有機EL素子1が両面発光型の場合には、第2電極5も透明導電材料により構成される。

[0102] 有機EL素子において、第2電極を陽極として用いる場合には、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。陽極を構成可能な電極物質の具体例としては、Au、Ag等の金属、CuI、ITO、SnO<sub>2</sub>、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。また、IDIXO(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO)等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。

[0103] また、有機EL素子において、第2電極を陰極として用いる場合には、仕事関数の小さい(4eV以下)金属(電子注入性金属と称する。)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物が電極物質として用いられる。

陰極は、発光層に電子を供給する陰極(カソード)として機能する電極膜である。陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。

[0104] 電極物質の具体例としては、アルミニウム、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、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、アルミニウム／酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) 混合物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。

[0105] これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、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、アルミニウム／酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) 混合物、リチウム／アルミニウム混合物やアルミニウム等が好適である。

[0106] 陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/sq$ 、以下が好ましく、厚さは通常10nm～5 $\mu m$ の範囲内、好ましくは50～200nmの範囲内で選ばれる。また、陰極として上記金属を1～20nmの厚さで作製した後に、導電性透明材料をその上に作製することで、透明又は半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

[0107] 〈取出し電極〉

取出し電極は、透明電極の導電層と外部電源とを電氣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 ( $Mo/Al \cdot Nd$ 合金/ $Mo$ ) 等の金属膜を用いることができる。

[0108] 〈無機保護層 (6)〉

本発明に用いる無機保護層は、第2電極の上面に設けられている。無機保護層は、第2電極上の一部に設けられていてもよいが、全面に設けられていることが好ましい。

無機保護層として使用できる材料は特に限定されず、例えば、酸化シリコン、窒化シリコン、酸化窒化シリコン、炭化シリコン、窒化炭化シリコン等のシリコン化合物が挙げられる。特に、無機保護層は、バリア性の観点から、シリコンの窒化物を主成分とすることが好ましく、具体的には、窒化シリ

コンであることが好ましい。すなわち、無機保護層は、窒化シリコン層であることが好ましい。また、無機保護層を窒化シリコンとすることで、ダークスポットの発生がより抑制される。

なお、例えば「窒化シリコンである」とは、例えば、窒化シリコンを主成分として含有し、その他の不純物等を含有する場合を含むものである。

また、無機保護層は、同じ組成又は異なる組成のシリコン化合物を主成分とする膜を組み合わせた、複合膜や積層膜として形成してもよい。このように無機保護層を複合膜や積層膜として形成させる場合は、全体で無機保護層としての機能が発現すればよい。

[0109] 無機保護層は、水蒸気透過度（ $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度  $90 \pm 2\% \text{RH}$ ）が  $0.1 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$  未満であることが好ましく、 $0.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$  以下であることがより好ましく、 $0.001 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$  以下であることが更に好ましい。

なお、この無機保護層の水蒸気透過度とは、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された値である。

[0110] 無機保護層の膜厚は、 $500 \sim 1500 \text{ nm}$ であることが好ましい。無機保護層の膜厚が $500 \text{ nm}$ 以上であれば、無機保護層の膜厚に起因するダークスポットの発生がより抑制される。また、無機保護層の膜厚が $1500 \text{ nm}$ 以下であれば、無機保護層の割れに起因するダークスポットの発生がより抑制される。

なお、無機保護層の膜厚は、接触式表面形状測定器（例えばDECTAK）を用いて測定することができる。

また、無機保護層の膜密度は、 $4.0 \sim 10.0 \times 10^{22} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ であることが好ましい。

[0111] 無機保護層は膜密度の異なる2層以上から形成されていることが好ましい。特に、図6に示すように、無機保護層6は、膜密度の異なる3層から形成されていることが好ましい。ここでは、無機保護層6は、第2電極5側の第1無機保護層6aと、中間層である第2無機保護層6bと、接着剤層7側の

第3無機保護層6cと、から構成されている。なお、膜密度の異なる3層とは、少なくとも1層が他の2層と膜密度が異なればよく、他の2層は同じ膜密度であってもよいことを意味する。また、3層のそれぞれが、互いに膜密度が異なるものであってもよい。

無機保護層が膜密度の異なる3層から形成されていることで、ダークスポットの発生がより抑制される。

[0112] 第1無機保護層、第2無機保護層、及び、第3無機保護層の膜密度は、それぞれ、 $4.0 \sim 10.0 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^3$ であることが好ましい。

[0113] ここで、無機保護層は、前記3層からなる無機保護層のうち、中間層である第2無機保護層が最も膜密度が低いことが好ましい。

このような構成によれば、整流特性がより良好となる。

なお、無機保護層が3層以上の場合は、中間層（最下層、最上層以外）が、膜密度が低いことが好ましい。

[0114] 第2無機保護層が最も膜密度が低い場合、第2無機保護層と第1無機保護層との膜密度の差、及び、第2無機保護層と第3無機保護層との膜密度の差は、 $0.3 \sim 3.0 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^3$ であることが好ましい。

[0115] 膜密度の測定は、成膜した単膜をラザフォード後方散乱分析法を用いて測定し、成膜した断面のTEMにより膜厚を測定することにより求めることができる。

膜密度は、成膜する際の成膜条件により制御することができる。

[0116] また、無機保護層は、中間層である第2無機保護層が最も膜密度が低い場合において、中間層である第2無機保護層の膜厚が無機保護層全体の膜厚に対して20～50%であることが好ましい。第2無機保護層の膜厚が無機保護層全体の膜厚に対して20～50%であれば、接着剤に起因する水分等の拡散影響が抑制され、ダークスポットの発生がより抑制されると共に、整流特性がより良好となる。なお、4層以上の場合は、最も膜密度が低い中間層（最下層、最上層以外）が無機保護層全体の膜厚に対して20～50%であ

ることが好ましい。

[0117] (無機保護層の形成方法)

次に、無機保護層の形成方法の一例について説明する。

無機保護層は、ドライプロセスによって形成することができる。ドライプロセスとしては、例えば、真空蒸着法（抵抗加熱、EB法等）、マグネトロンスパッタ法、イオンプレーティング法、CVD法等の成膜法が挙げられる。

なお、透明フレキシブル基材上にバリア層を形成する場合も、この無機保護層を形成する工程と同様の方法により行うことができる。

[0118] 無機保護層を形成する工程の一例として、有機シリコン化合物を用いたプラズマCVD法について説明する。プラズマCVD法による無機保護層の形成では、有機シリコン化合物の反応生成物によりシリコン化合物を形成する。

プラズマCVD法に用いる有機シリコン化合物としては、例えば、ヘキサメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ビニルトリメチルシラン、メチルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン等が挙げられる。中でも、成膜での取扱い及び得られる無機保護層のバリア性等の特性の観点から、ヘキサメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンが好ましい。また、これらの有機シリコン化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0119] 例えば、プラズマCVD法を用いて、ヘキサメチルジシロキサンの反応生成物からなる無機保護層を成膜する場合、原料ガスとして、ヘキサメチルジシロキサンのモル量（流量）に対する反応ガスとしての酸素のモル量（流量）を、化学量論比である1.2倍量以下（より好ましくは、1.0倍以下）とす

ることが好ましい。このような比で、ヘキサメチルジシロキサンと酸素とを供給することにより、完全に酸化されないヘキサメチルジシロキサン中の炭素原子や水素原子が無機保護層中に取り込まれる。このため、得られる無機保護層に優れたバリア性や、耐屈曲性を持たせることができる。成膜ガス中の酸素のモル量の下限は、ヘキサメチルジシロキサンのモル量の0.1倍以上とすることが好ましく、0.5倍以上とすることがより好ましい。

[0120] また、ドライプロセスを用いた成膜においては、導入ガス以外の微量のガスが存在するため、量論どおりの成分になることは稀である。具体的には、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ が量論代表値であるが、実際の膜にはある程度の比率の幅が存在しており、これらを含めて $\text{SiN}$ として取り扱う。上記の原子数比は、従来公知の方法で求めることが可能であるが、例えば、X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)を用いた分析装置等で測定することができる。

[0121] 無機保護層の膜密度は、CVD法によって成膜する際の成膜条件によって制御することができる。つまり、CVD法による成膜は、成膜表面における表面反応と、成膜雰囲気における気相反応とによって成膜が進行する。このとき、例えば原料ガスの流量を増加させて気相反応を多くすることで、成膜速度が速くなるとともに膜密度が低くなる。一方、原料ガスの流量を減少させて表面反応を多くすることで、成膜速度が遅くなるとともに膜密度が高くなる。

[0122] ここで、無機保護層の成膜には、アンモニア( $\text{NH}_3$ )ガスが用いられており、この他の原料ガスとしては更にシラン( $\text{SiH}_4$ )ガスが用いられることになる。したがって、無機保護層である窒化シリコン膜は、アンモニアガスとシランガスとの合計の流量を調整することにより、膜密度が制御された膜として構成される。

[0123] つまり、高密度の無機保護層は、表面反応を主とした成膜速度が比較的低速度なCVD法によって成膜された膜となる。一方、低密度の無機保護層は、高密度の無機保護層と比較して気相反応を主とした成膜速度が高速度なC

V D法によって成膜された膜となる。

[0124] なお、C V D成膜における気相反応と表面反応とは、上述した原料ガスの流量の他に、例えば基材温度や成膜雰囲気内のガス圧力によっても制御される。この際、例えば、基材温度を下げることで、又は成膜雰囲気のガス圧量を高くすることにより、気相反応が多くなり、成膜速度が速まって膜密度が低くなるのである。

[0125] なお、無機保護層を膜密度の異なる3層とする場合においても、第1無機保護層、第2無機保護層、及び、第3無機保護層の膜密度は、前記した方法により制御すればよい。また、無機保護層を膜密度の異なる2層、あるいは4層以上とする場合においても、膜密度は、前記した方法により制御すればよい。

[0126] 〈接着剤層（7）〉

本発明に用いる接着剤層は、無機保護層の上面に設けられている。接着剤層は、無機保護層上の一部に設けられていてもよいが、全面に設けられていることが好ましい。

接着剤層は、有機E L素子に封止部材を密着するための剤として用いられる。また、接着剤層は、封止部材を基材側に固定する役割を有する。

接着剤層としては、具体的には、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化及び熱硬化型接着剤、2-シアノアクリル酸エステル等の湿気硬化型等の接着剤を挙げることができる。

[0127] また、接着剤層としては、エポキシ系等の熱及び化学硬化型（二液混合）を挙げることができる。また、ホットメルト型のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンを挙げることができる。また、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を挙げることができる。

[0128] 〈封止部材（8）〉

有機E L素子は、有機材料等を用いて構成された有機機能層の劣化を防止することを目的として、封止部材で封止されている。封止部材は、有機E L素子の上面を覆う板状（フィルム状）の部材であって、接着剤層によって基

材側に固定される。また、封止部材は、封止膜であってもよい。このような封止部材は、有機EL素子の電極端子部分を露出させ、少なくとも有機機能層を覆う状態で設けられている。また、封止部材に電極を設け、有機EL素子の電極端子部分と、封止部材の電極とを導通させる構成でもよい。

[0129] 板状（フィルム状）の封止部材としては、具体的には、ガラス基板、ポリマー基板、金属基板等が挙げられ、これらの基板を更に薄型のフィルム状にして用いてもよい。ガラス基板としては、特に、ソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を挙げることができる。また、ポリマー基板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。金属基板としては、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、亜鉛、クロム、チタン、モリブデン、シリコン、ゲルマニウム及びタンタルからなる群から選ばれる1種以上の金属又は合金からなるものが挙げられる。

特に、素子を薄膜化できるということから、封止部材としてポリマー基板や金属基板を薄型のフィルム状にして使用することが好ましい。

また、基板材料は、凹板状に加工して封止部材として用いてもよい。この場合、上述した基板部材に対して、サンドブラスト加工、化学エッチング加工等の加工が施され、凹状が形成される。

[0130] 更に、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、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度（ $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、 $(90 \pm 2)\% \text{RH}$ ）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い。

[0131] 接着剤層の塗布は、市販のディスペンサーを使ってもよいし、スクリーン印刷のように印刷してもよい。

なお、有機EL素子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、接着剤層は、室温（25℃）から80℃までに接着硬化できるものが好ましい。また、接着剤層中に乾燥剤を分散させておいてもよい。

[0132] 〈下地層（10）〉

本発明に用いる下地層は、金属細線パターンや透明導電層を形成するための下地となる層であり、基材と第1電極との密着性を向上させるものである。

下地層には、チオール基を有する化合物、アミノエチル基を有するポリ（メタ）アクリレート及びアミノエチル基を有するポリ（メタ）アクリルアミドから選択される少なくとも1種が含有されていることが好ましく、2種以上を併用して用いてもよい。

[0133] また、下地層には、上記化合物に加えて、無機粒子を含んでもよく、特に酸化物粒子を含んで形成されることが好ましい。下地層が酸化物粒子を含むことにより、金属細線パターンや金属酸化物層との密着性が向上する。

[0134] また、下地層には、金属細線パターンや金属酸化物層との密着性向上以外の機能を付与することもできる。密着性以外の機能としては、光取出し機能を有することが好ましい。下地層に光取出し機能を付与するためには、下地層を構成する樹脂と共に、樹脂よりも屈折率の高い酸化物粒子を含むことが好ましい。この樹脂よりも屈折率の高い酸化物粒子が下地層内で光散乱粒子として機能することにより、下地層での光散乱が発生し、下地層に光取出し機能が付与される。

また、下地層には、金属細線の細線化のため、フッ素を含有させてもよい。

[0135] 下地層の厚さは、10～1000nmの範囲内であることが好ましく、より好ましくは10～100nmの範囲内である。下地層の厚さが10nm以上であると、下地層自体が連続膜となり表面が平滑になり、有機EL素子への影響が小さい。一方、下地層の厚さが1000nm以下であると、下地層に起因する透明電極の透明性の低下や下地層に由来する吸着ガスを減らすこ

とができ、金属細線パターンの抵抗悪化を抑制することができる。また、下地層の厚さが1000nm以下であれば、透明電極を屈曲した際の下地層の破損を抑制することができる。

なお、下地層の膜厚は、接触式表面形状測定器（例えばDECTAK）を用いて測定することができる。

[0136] 下地層の透明性は、用途によって任意に選択することができるが、透明性が高いほど透明電極への適用が良好となり、用途拡大の観点で好ましい。下地層の全光線透過率としては、少なくとも40%以上、好ましくは50%以上である。全光線透過率は、分光光度計等を用いた公知の方法に従って測定することができる。

[0137] (チオール基を有する化合物)

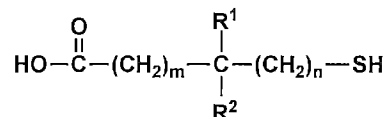
チオール基（メルカプト基ともいう。）を有する化合物（以下、チオール基含有化合物ともいう。）としては、本発明の効果を阻害しない範囲において、特に限定されない。

本発明に用いるチオール基含有化合物は、チオール基を2個以上有する多官能チオール基含有化合物であることが好ましい。これにより、より金属材料を含む金属細線との密着性を図ることができる。

[0138] また、チオール基含有化合物としては、下記一般式（I）で表される構造を有する化合物と、1価若しくは多価のアルコール、又はアミンとの縮合物であることが好ましい。

[0139] [化1]

一般式(I)



[0140] 一般式（I）中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を表すが、その少なくとも一方は炭素数1～10のアルキル基である。mは0～2の整数であり、nは0又は1である。

[0141] R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>における炭素数1～10のアルキル基としては、直鎖状であっ

ても分岐状であってもよく、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*s*o*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*s*o*-ブチル基、*t*e*r*t*e*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基等が挙げられ、好ましくはメチル基又はエチル基である。

R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、本発明の効果を阻害しない範囲において、公知の置換基を有していてもよい。

[0142] *m*は0～2の整数であるが、好ましくは0又は1である。

*n*は0又は1であるが、好ましくは0である。

[0143] 上記一般式(1)で表される構造を有する化合物としては、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプト酪酸、2-メルカプトイソ酪酸、3-メルカプトイソ酪酸等が挙げられる。

[0144] 1価のアルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、2-ブタノール、*t*-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-3-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、4-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、2-メチル-2-ヘプタノール、2-メチル-3-ヘプタノール等が挙げられる。

[0145] 多価のアルコールとしては、グリコール類（ただし、アルキルレン基の炭素数は2～10が好ましく、その炭素鎖は枝分かれしていてもよい。）、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロ

ールブタン、ジペンタエリスリトール等が挙げられる。

中でも、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン及びジペンタエリスリトールが好ましい。

[0146] 上記一般式(1)で表される構造を有する化合物と縮合するアルコールとしては、多官能チオール基含有化合物が得られることから、多価のアルコールが好ましい。

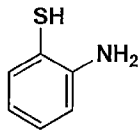
[0147] アミンとしては、特に制限されるものではなく、また、第1~3級アミンのいずれでもよいが、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、ヘキサメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、トリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、フェニレンジアミン、イソホロンジアミン等が挙げられる。

[0148] 以下に、本発明に係る下地層に適用可能なチオール基含有化合物の具体例として、例示化合物SH-1~SH-155、SE-1~SE-84及びSA-1~SA-34を示す。

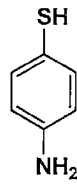
[0149]

[化2]

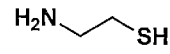
SH-1



SH-2



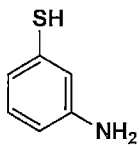
SH-3



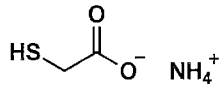
SH-4



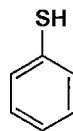
SH-5



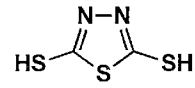
SH-6



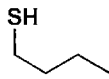
SH-7



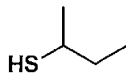
SH-8



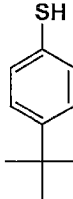
SH-9



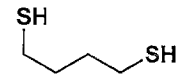
SH-10



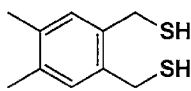
SH-11



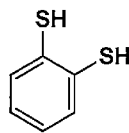
SH-12



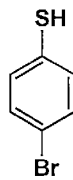
SH-13



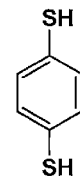
SH-14



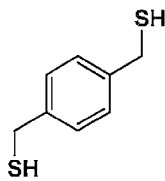
SH-15



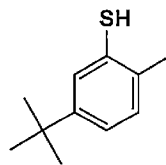
SH-16



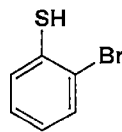
SH-17



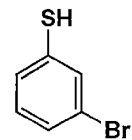
SH-18



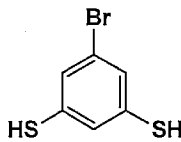
SH-19



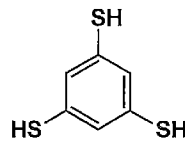
SH-20



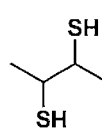
SH-21



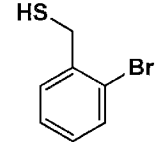
SH-22



SH-23



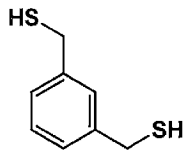
SH-24



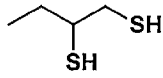
[0150]

[化3]

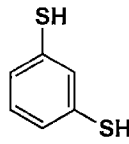
SH-25



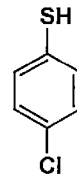
SH-26



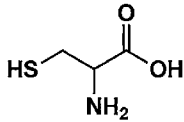
SH-27



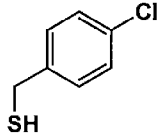
SH-28



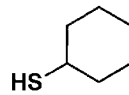
SH-29



SH-30



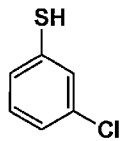
SH-31



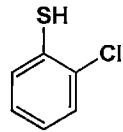
SH-32



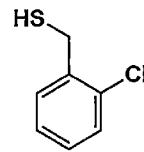
SH-33



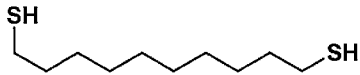
SH-34



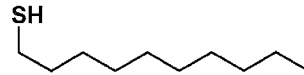
SH-35



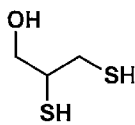
SH-36



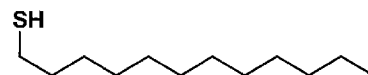
SH-37



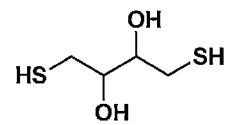
SH-38



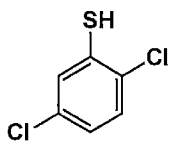
SH-39



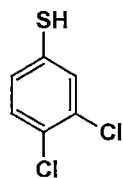
SH-40



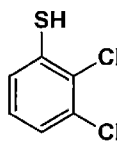
SH-41



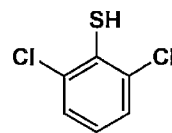
SH-42



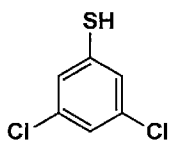
SH-43



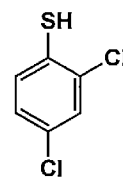
SH-44



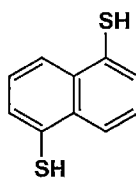
SH-45



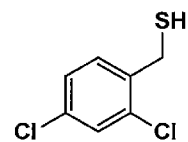
SH-46



SH-47



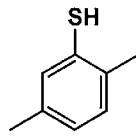
SH-48



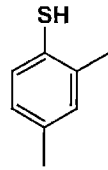
[0151]

[化4]

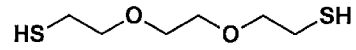
SH-49



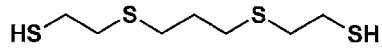
SH-50



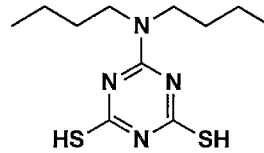
SH-51



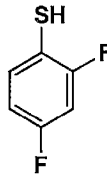
SH-52



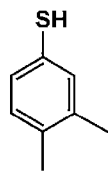
SH-53



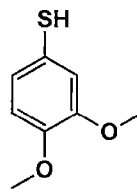
SH-54



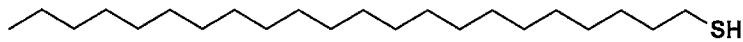
SH-55



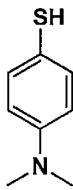
SH-56



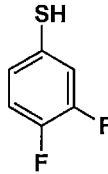
SH-57



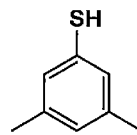
SH-58



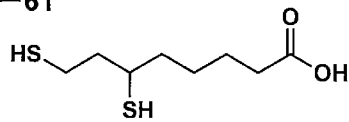
SH-59



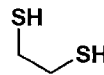
SH-60



SH-61



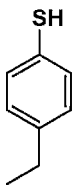
SH-62



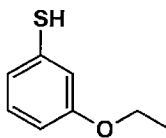
SH-63



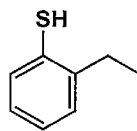
SH-64



SH-65



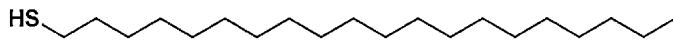
SH-66



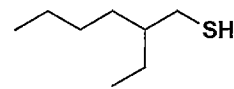
[0152]

[化5]

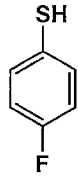
SH-67



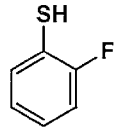
SH-68



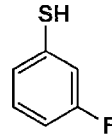
SH-69



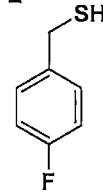
SH-70



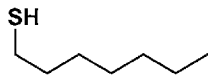
SH-71



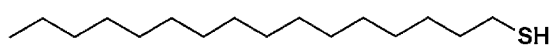
SH-72



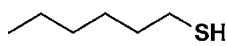
SH-73



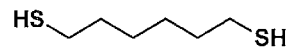
SH-74



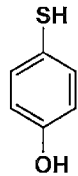
SH-75



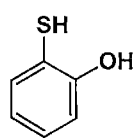
SH-76



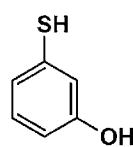
SH-77



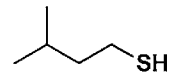
SH-78



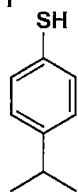
SH-79



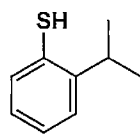
SH-80



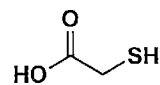
SH-81



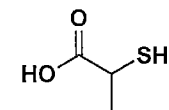
SH-82



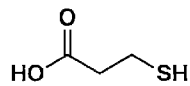
SH-83



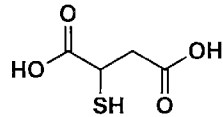
SH-84



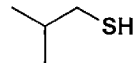
SH-85



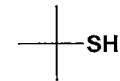
SH-86



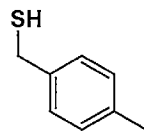
SH-87



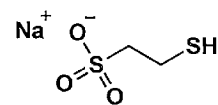
SH-88



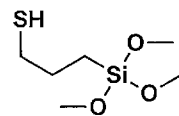
SH-89



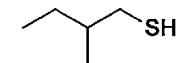
SH-90



SH-91



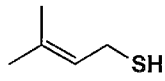
SH-92



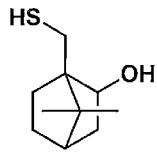
[0153]

[化6]

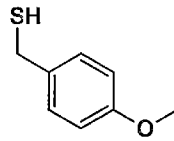
SH-93



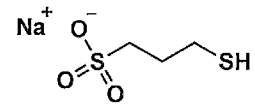
SH-94



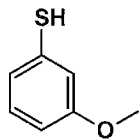
SH-95



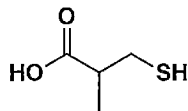
SH-96



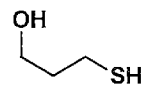
SH-97



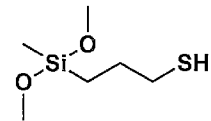
SH-98



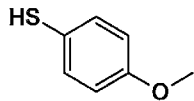
SH-99



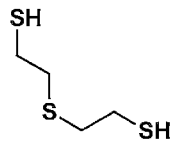
SH-100



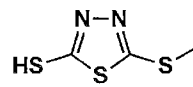
SH-101



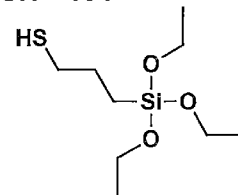
SH-102



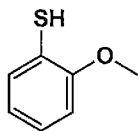
SH-103



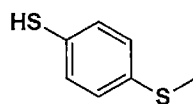
SH-104



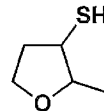
SH-105



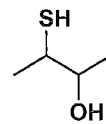
SH-106



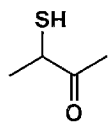
SH-107



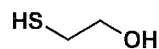
SH-108



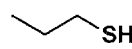
SH-109



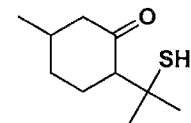
SH-110



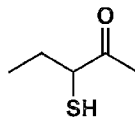
SH-111



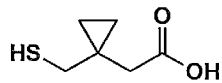
SH-112



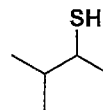
SH-113



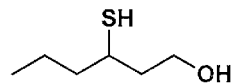
SH-114



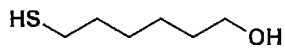
SH-115



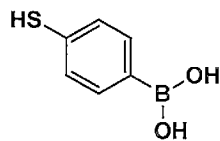
SH-116



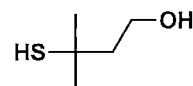
SH-117



SH-118



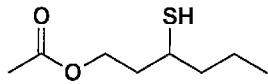
SH-119



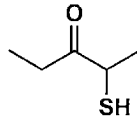
[0154]

[化7]

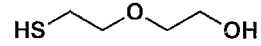
SH-120



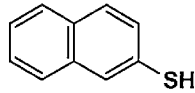
SH-121



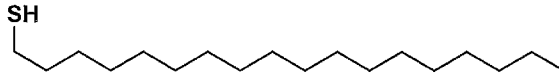
SH-122



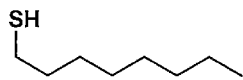
SH-123



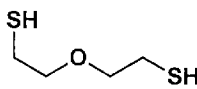
SH-124



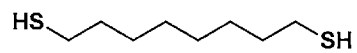
SH-125



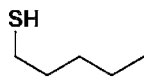
SH-126



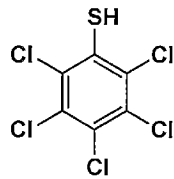
SH-127



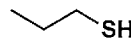
SH-128



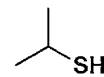
SH-129



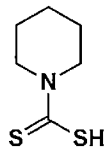
SH-130



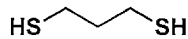
SH-131



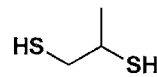
SH-132



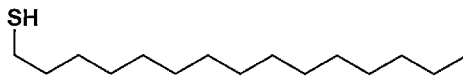
SH-133



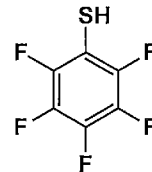
SH-134



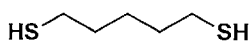
SH-135



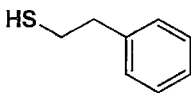
SH-136



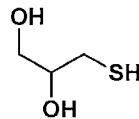
SH-137



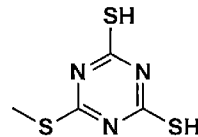
SH-138



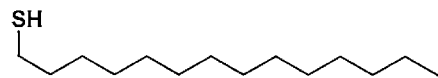
SH-139



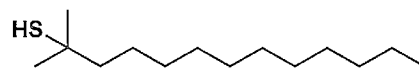
SH-140



SH-141



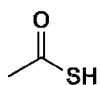
SH-142



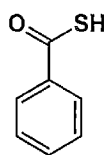
[0155]

[化8]

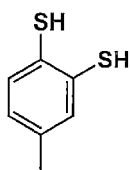
SH-143



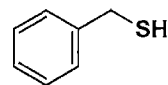
SH-144



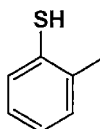
SH-145



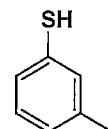
SH-146



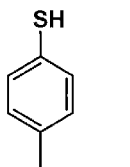
SH-147



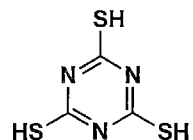
SH-148



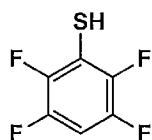
SH-149



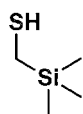
SH-150



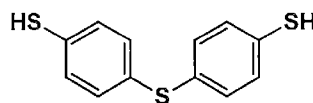
SH-151



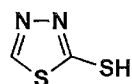
SH-152



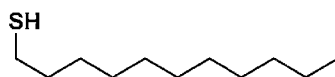
SH-153



SH-154



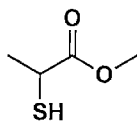
SH-155



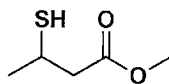
[0156]

[化9]

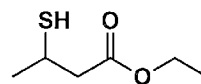
SE-1



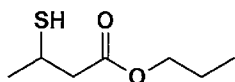
SE-2



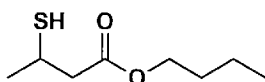
SE-3



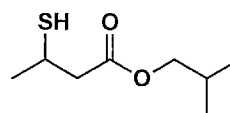
SE-4



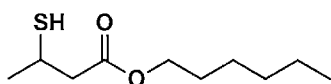
SE-5



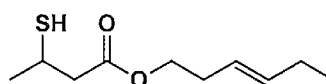
SE-6



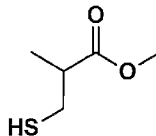
SE-7



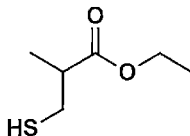
SE-8



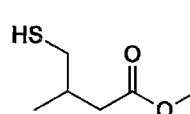
SE-9



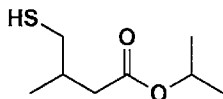
SE-10



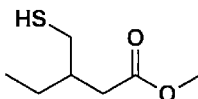
SE-11



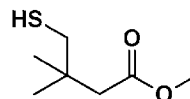
SE-12



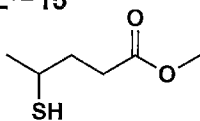
SE-13



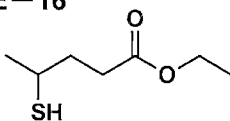
SE-14



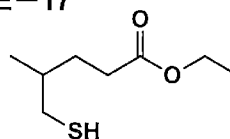
SE-15



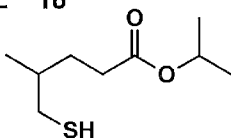
SE-16



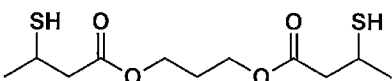
SE-17



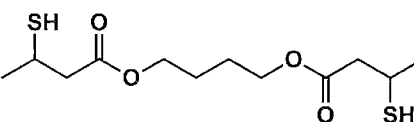
SE-18



SE-19



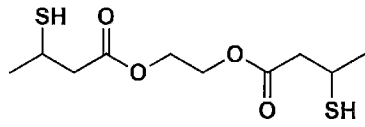
SE-20



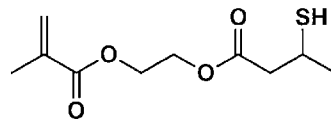
[0157]

[化10]

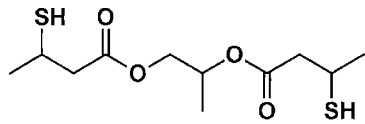
SE-21



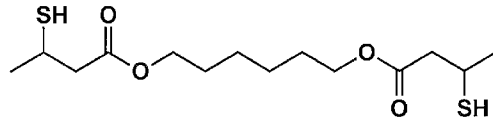
SE-22



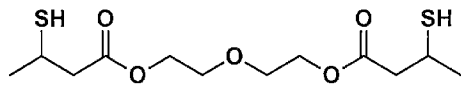
SE-23



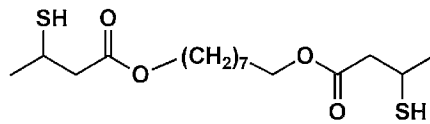
SE-24



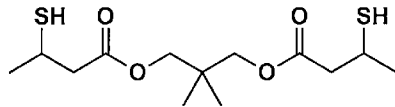
SE-25



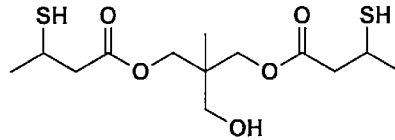
SE-26



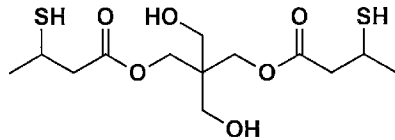
SE-27



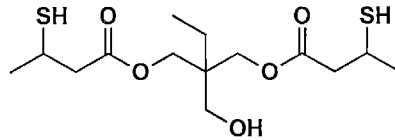
SE-28



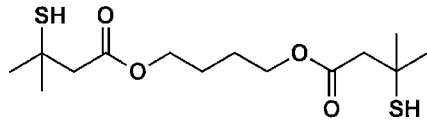
SE-29



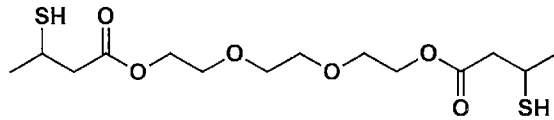
SE-30



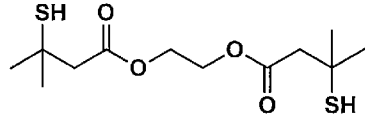
SE-31



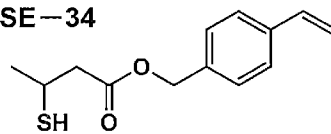
SE-32



SE-33



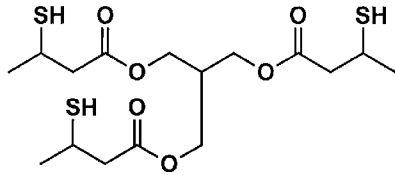
SE-34



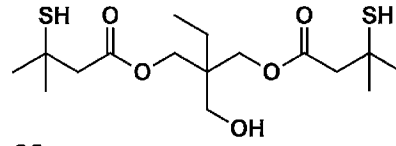
[0158]

[化11]

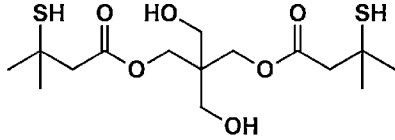
SE-35



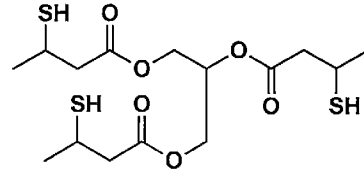
SE-36



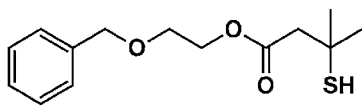
SE-37



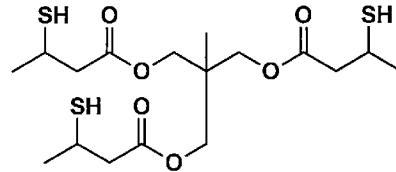
SE-38



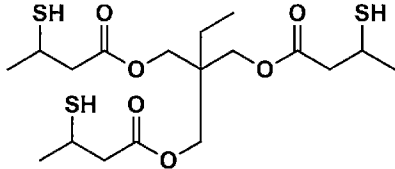
SE-39



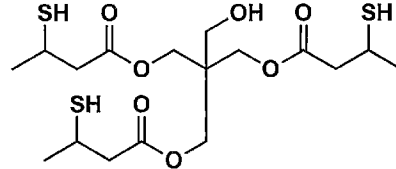
SE-40



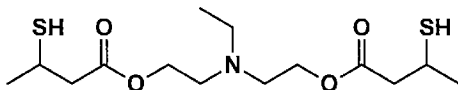
SE-41



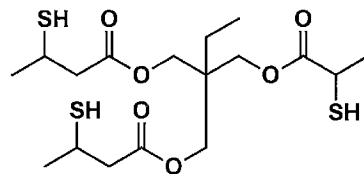
SE-42



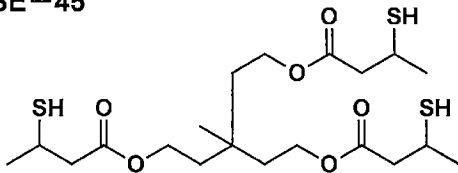
SE-43



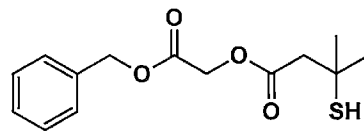
SE-44



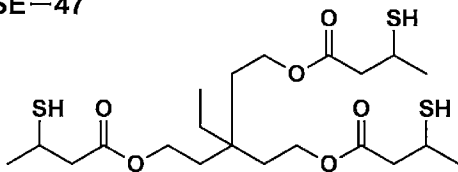
SE-45



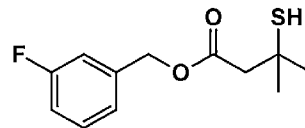
SE-46



SE-47



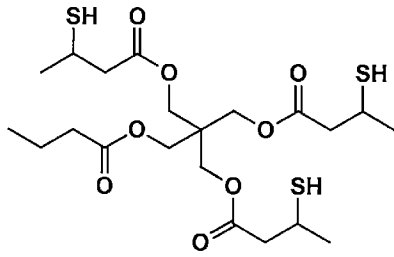
SE-48



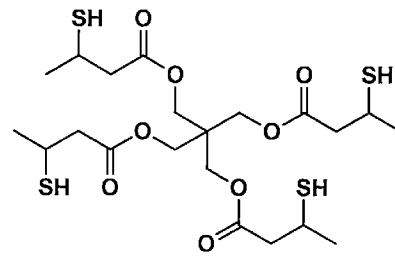
[0159]

[化12]

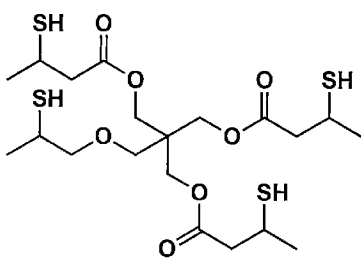
SE-49



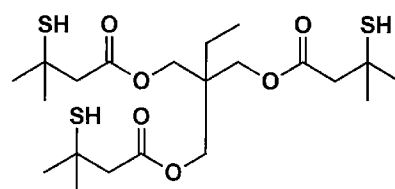
SE-50



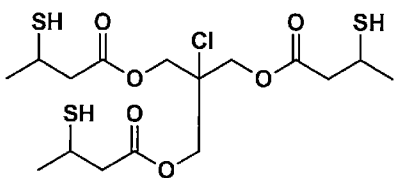
SE-51



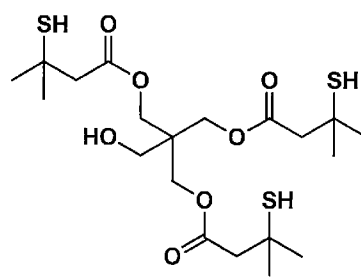
SE-52



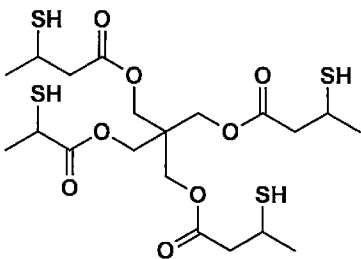
SE-53



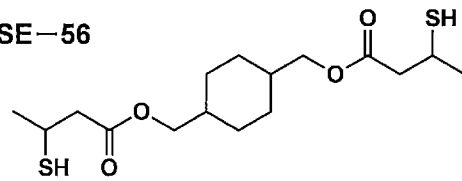
SE-54



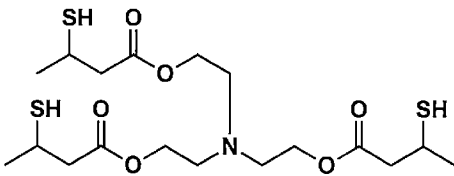
SE-55



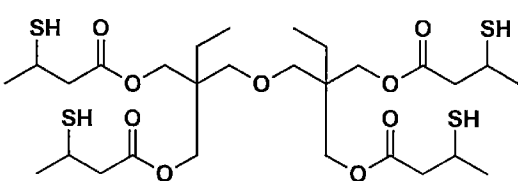
SE-56



SE-57



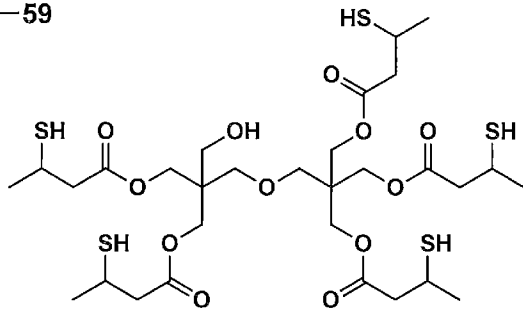
SE-58



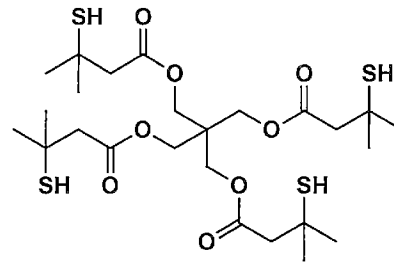
[0160]

[化13]

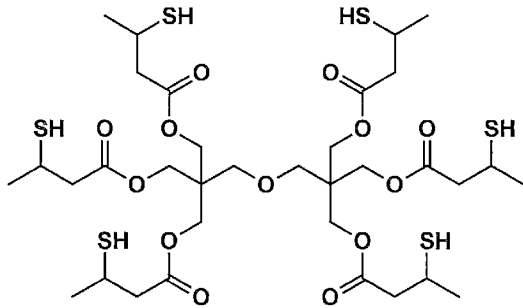
SE-59



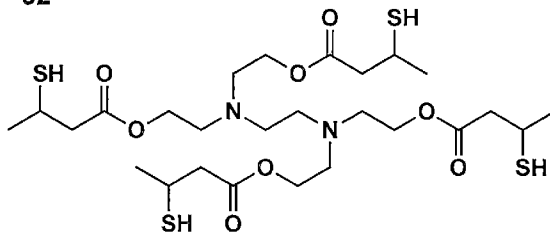
SE-60



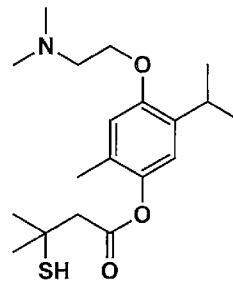
SE-61



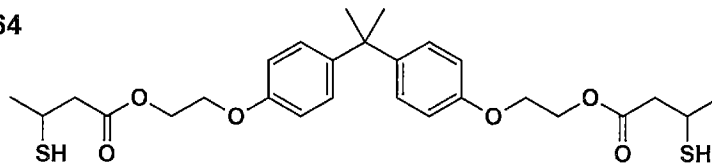
SE-62



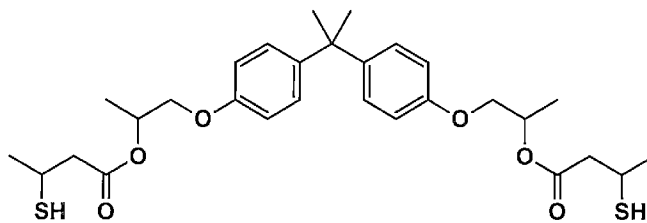
SE-63



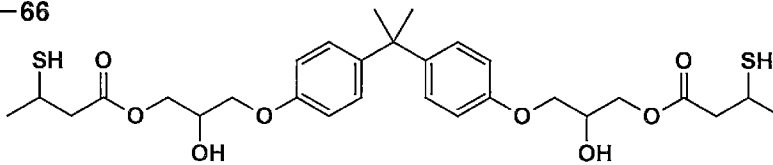
SE-64



SE-65



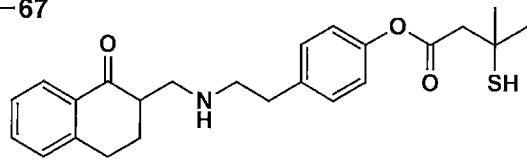
SE-66



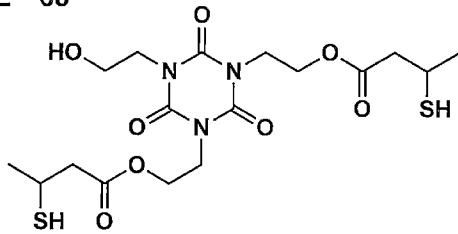
[0161]

[化14]

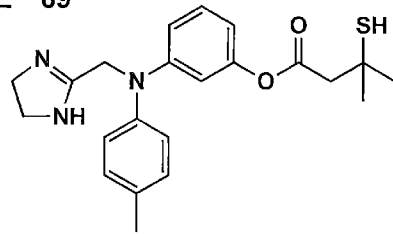
SE-67



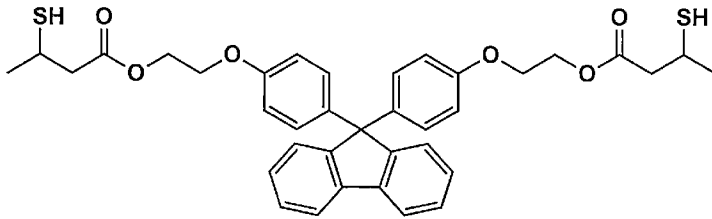
SE-68



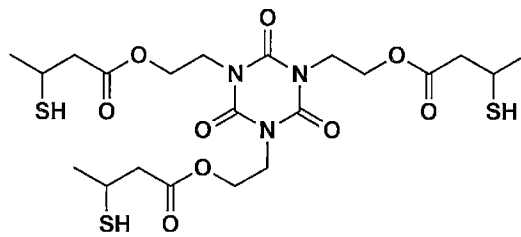
SE-69



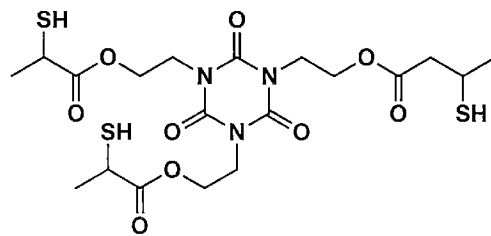
SE-70



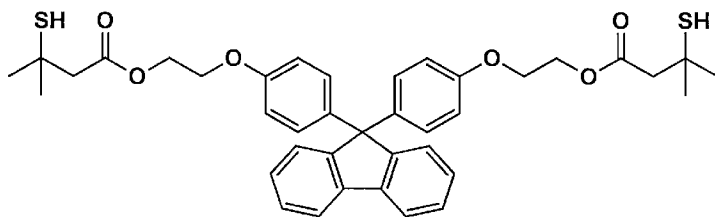
SE-71



SE-72



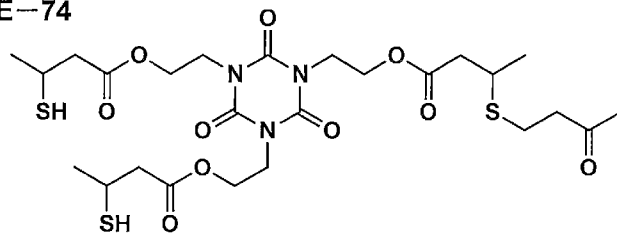
SE-73



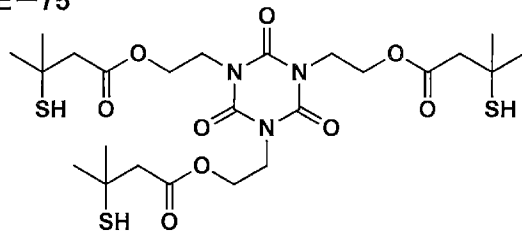
[0162]

[化15]

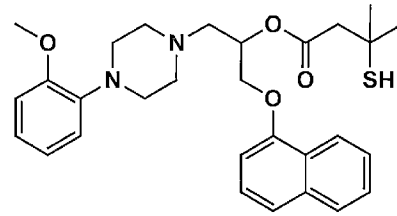
SE-74



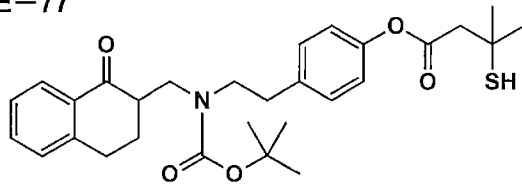
SE-75



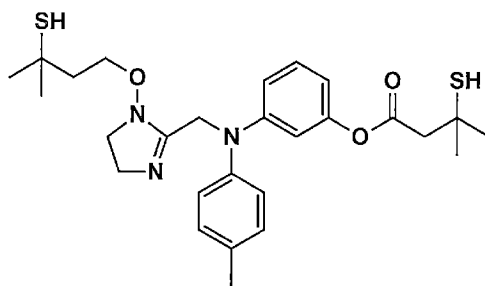
SE-76



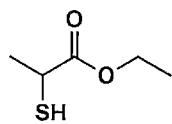
SE-77



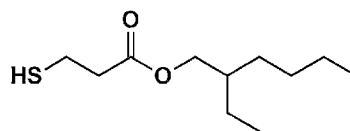
SE-78



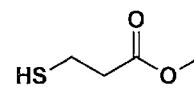
SE-79



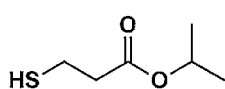
SE-80



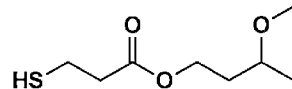
SE-81



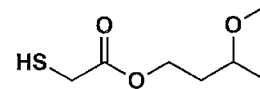
SE-82



SE-83



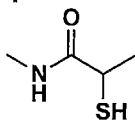
SE-84



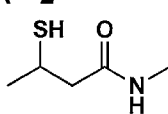
[0163]

[化16]

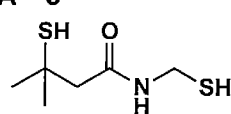
SA-1



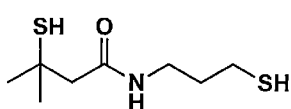
SA-2



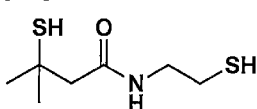
SA-3



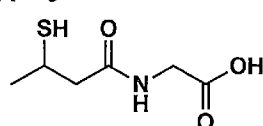
SA-4



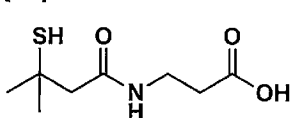
SA-5



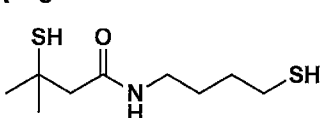
SA-6



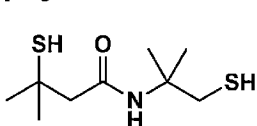
SA-7



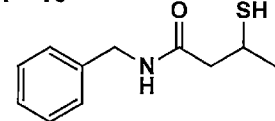
SA-8



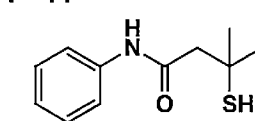
SA-9



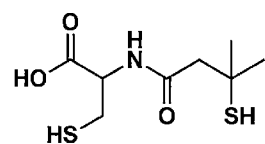
SA-10



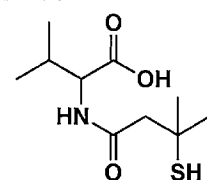
SA-11



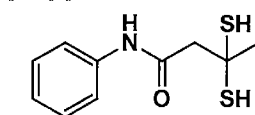
SA-12



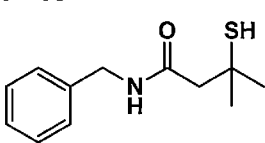
SA-13



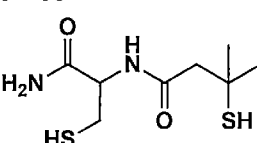
SA-14



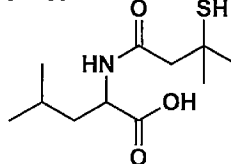
SA-15



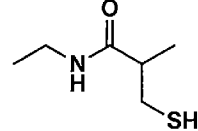
SA-16



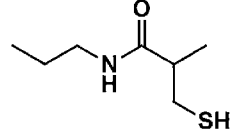
SA-17



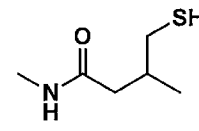
SA-18



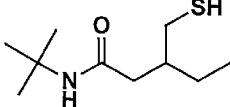
SA-19



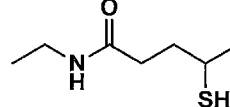
SA-20



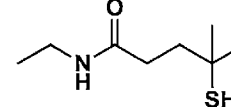
SA-21



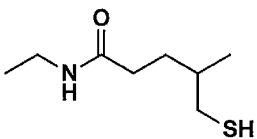
SA-22



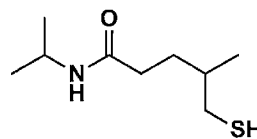
SA-23



SA-24



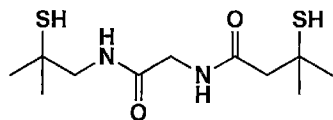
SA-25



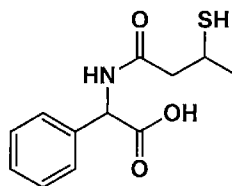
[0164]

[化17]

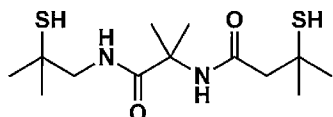
SA-26



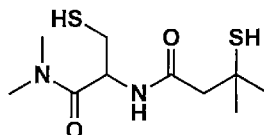
SA-27



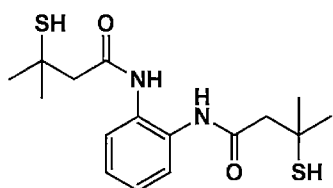
SA-28



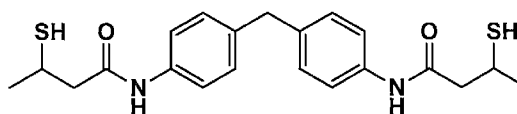
SA-29



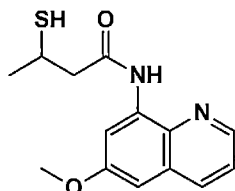
SA-30



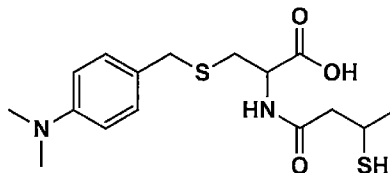
SA-31



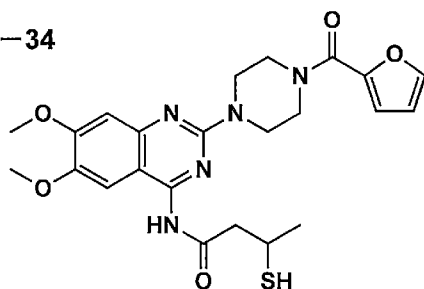
SA-32



SA-33



SA-34



[0165] その他、チオール基含有化合物として、特許第4911666号公報及び特許第4917294号公報に記載されている化合物も好適に用いることができる。

[0166] 上記例示化合物SH-1～SH-155、SE-1～SE-84及びSA-1～SA-34は、公知の方法により合成することができる。

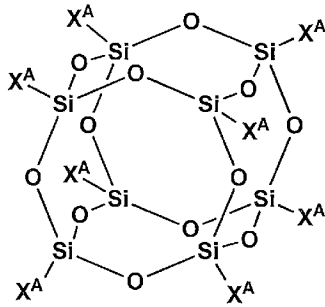
[0167] また、チオール基含有化合物としては、チオール基を有するシルセスキオキサン誘導体（以下、単にシルセスキオキサン誘導体ともいう。）を用いる

ことも可能である。

シルセスキオキサン誘導体としては、特に制限されないが、下記一般式 (A) で表されるかご型シロキサン構造を有する化合物であることが好ましい。

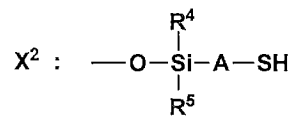
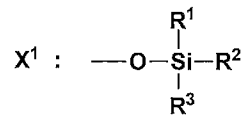
[0168] [化18]

一般式(A)



[0169] 一般式 (A) 中、 $X^A$ は、下記 $X^1$ 又は $X^2$ を表すが、 $X^A$ の少なくとも一つは $X^2$ である。

[0170] [化19]



[0171]  $X^1$ 及び $X^2$ 中、 $R^1 \sim R^5$ は、それぞれ独立に、炭素数1～8のアルキル基又は芳香族炭化水素環基を表す。Aは、炭素数1～8の2価の炭化水素基を表す。

[0172]  $X^1$ 及び $X^2$ における $R^1 \sim R^5$ の炭素数1～8のアルキル基としては、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基等が挙げられる。

[0173]  $X^1$ 及び $X^2$ における $R^1 \sim R^5$ の芳香族炭化水素環基としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等が挙げられる。

[0174]  $X^1$ 及び $X^2$ は、本発明の効果を阻害しない範囲において、公知の置換基を有していてもよい。

[0175]  $X^2$ におけるAの炭素数1～8の2価の炭化水素基としては、炭素数1～8の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基が挙げられる。これらの中でも、シルセスキオキサン誘導体の合成が容易な点で、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 等の炭素数2又は3の直鎖状のアルキレン基が好ましい。

Aは、本発明の効果を阻害しない範囲において、公知の置換基を有していてもよい。

[0176] また、市販のシルセスキオキサン誘導体としては、荒川化学社製のコンポセラン（登録商標）SQ100シリーズ等も使用することができる。

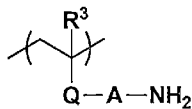
[0177] その他、本発明に適用可能なチオール基を有するシルセスキオキサン誘導体やその合成方法として、特開2015-59108号公報、特開2012-180464号公報等を参照することができる。

[0178] (アミノエチル基を有するポリ(メタ)アクリレート及びアミノエチル基を有するポリ(メタ)アクリルアミド)

アミノエチル基を有するポリ(メタ)アクリレート及びアミノエチル基を有するポリ(メタ)アクリルアミドとしては、本発明の効果を阻害しない範囲において特に限定されないが、下記一般式(II)で表される部分構造を有することが好ましい。

[0179] [化20]

一般式(II)



[0180] 一般式(II)中、 $R^3$ は、水素原子又はメチル基を表す。Qは、 $-C(=O)O-$ 又は $-C(=O)NR^a-$ を表す。 $R^a$ は、水素原子又はアルキル基を表す。Aは置換若しくは無置換のアルキレン基、又は $-(CH_2CHR^bNH)_x-CH_2CHR^b-$ を表し、 $R^b$ は水素原子又はアルキル基を示し、 $x$ は平均繰り返しユニット数を表し、かつ、正の整数である。

[0181] R aにおけるアルキル基としては、例えば、炭素数1～5の直鎖あるいは分岐アルキル基が好ましく、より好ましくはメチル基である。

[0182] また、これらのアルキル基は、置換基で置換されていてもよい。これら置換基の例としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロシクロアルキル基、ヘテロアリール基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルキルカルボンアミド基、アリールカルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、ウレイド基、アラルキル基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、アルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基、アシルオキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルオキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基等で置換されてもよい。これらのうち好ましくは、ヒドロキシ基、アルキルオキシ基である。

[0183] 上記置換基としてのアルキル基は、分岐していてもよく、炭素数は1～20であることが好ましく、1～12であることがより好ましく、1～8であることが更に好ましい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等が挙げられる。

上記シクロアルキル基の炭素数は、3～20であることが好ましく、3～12であることがより好ましく、3～8であることが更に好ましい。シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

上記アリール基の炭素数は、6～20であることが好ましく、6～12であることが更に好ましい。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

上記ヘテロシクロアルキル基の炭素数は、2～10であることが好ましく、3～5であることが更に好ましい。ヘテロシクロアルキル基としては、ペリジノ基、ジオキサニル基、2-モルホリニル基等が挙げられる。

上記ヘテロアリール基の炭素数は、3～20であることが好ましく、3～10であることが更に好ましい。ヘテロアリール基としては、チエニル基、ピリジル基が挙げられる。

上記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。

上記アルコキシ基は、分岐していてもよく、炭素数は1～20であることが好ましく、1～12であることがより好ましく、1～6であることが更に好ましく、1～4であることが最も好ましい。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-メトキシ-2-エトキシエトキシ基、ブチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基等が挙げられ、好ましくはエトキシ基である。

上記アルキルチオ基は、分岐していてもよく、炭素数は1～20であることが好ましく、1～12であることがより好ましく、1～6であることが更に好ましく、1～4であることが最も好ましい。アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基等が挙げられる。

上記アリールチオ基の炭素数は、6～20であることが好ましく、6～12であることが更に好ましい。アリールチオ基としては、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等が挙げられる。

上記シクロアルコキシ基の炭素数は、3～12であることが好ましく、より好ましくは3～8である。シクロアルコキシ基としては、シクロプロポキシ基、シクロブチロキシ基、シクロペンチロキシ基、シクロヘキシロキシ基等が挙げられる。

上記アリールオキシ基の炭素数は、6～20であることが好ましく、6～12であることが更に好ましい。アリールオキシ基としては、フェノキシ基、ナフトキシ基等が挙げられる。

上記アシル基の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～12であることが更に好ましい。アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

上記アルキルカルボンアミド基の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～12であることが更に好ましい。アルキルカルボンアミド基としては、アセトアミド基等が挙げられる。

上記アリアルカルボンアミド基の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～12であることが更に好ましい。アリアルカルボンアミド基としては、ベンズアミド基等が挙げられる。

上記アルキルスルホンアミド基の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～12であることが更に好ましい。スルホンアミド基としては、メタンスルホンアミド基等が挙げられる。

上記アリアルスルホンアミド基の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～12であることが更に好ましい。アリアルスルホンアミド基としては、ベンゼンスルホンアミド基、p-トルエンスルホンアミド基等が挙げられる。

上記アラルキル基の炭素数は、7～20であることが好ましく、7～12であることが更に好ましい。アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

上記アルコキシカルボニル基の炭素数は、1～20であることが好ましく、2～12であることが更に好ましい。アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基等が挙げられる。

上記アリアルオキシカルボニル基の炭素数は、7～20であることが好ましく、7～12であることが更に好ましい。アリアルオキシカルボニル基としては、フェノキシカルボニル基等が挙げられる。

上記アラルキルオキシカルボニル基の炭素数は、8～20であることが好ましく、8～12であることが更に好ましい。アラルキルオキシカルボニル基としては、ベンジルオキシカルボニル基等が挙げられる。

上記アシルオキシ基の炭素数は、1～20であることが好ましく、2～12であることが更に好ましい。アシルオキシ基としては、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。

上記アルケニル基の炭素数は、2～20であることが好ましく、2～12であることが更に好ましい。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基等が挙げられる。

上記アルキニル基の炭素数は、2～20であることが好ましく、2～12であることが更に好ましい。アルキニル基としては、エチニル基等が挙げられる。

上記アルキルスルホニル基の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～12であることが更に好ましい。アルキルスルホニル基としては、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基等が挙げられる。

上記アリールスルホニル基の炭素数は、6～20であることが好ましく、6～12であることが更に好ましい。アリールスルホニル基としては、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基等が挙げられる。

上記アルキルオキシスルホニル基の炭素数は、1～20あることが好ましく、1～12であることが更に好ましい。アルキルオキシスルホニル基としては、メトキシスルホニル基、エトキシスルホニル基等が挙げられる。

上記アリーロキシスルホニル基の炭素数は、6～20であることが好ましく、6～12であることが更に好ましい。アリーロキシスルホニル基としては、フェノキシスルホニル基、ナフトキシスルホニル基等が挙げられる。

上記アルキルスルホニルオキシ基の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～12であることが更に好ましい。アルキルスルホニルオキシ基としては、メチルスルホニルオキシ基、エチルスルホニルオキシ基等が挙げられる。

上記アリールスルホニルオキシ基の炭素数は、6～20であることが好ましく、6～12であることが更に好ましい。アリールスルホニルオキシ基と

しては、フェニルスルホニルオキシ基、ナフチルスルホニルオキシ基等が挙げられる。

置換基は、同一でも異なってもよく、これら置換基が更に置換されてもよい。

[0184] Aにおけるアルキレン基は、炭素数1～5が好ましく、より好ましくはエチレン基、プロピレン基である。これらのアルキレン基は、前述した置換基で置換されていてもよい。

R bにおけるアルキル基としては、炭素数1～5の直鎖又は分岐アルキル基が好ましく、より好ましくはメチル基である。これらのアルキル基は前述の置換基で置換されていてもよい。

[0185] 平均繰り返しユニット数 $x$ としては、正の整数であれば特に限定されないが、1～20の範囲内であることが好ましい。

[0186] ポリ(メタ)アクリレート及びポリ(メタ)アクリルアミドの重量平均分子量(M<sub>w</sub>)としては、10000～500000の範囲内であることが好ましく、より好ましくは、30000～200000の範囲内である。重量平均分子量(M<sub>w</sub>)が10000以上であれば、ポリ(メタ)アクリレート及びポリ(メタ)アクリルアミドを含む下地層が硬いため、経時変化や強制劣化条件での膜厚変化や他層との界面劣化を引き起こすことなく、電氣的あるいは光学的な不具合が生じることがない。また、500000以下であれば、下地層形成用塗布液への溶解性や他の化合物との相溶性が良好で、更には、低温あるいは高温環境において硬さの異なる他層との剥離の問題が生じることがない。

[0187] (1) アミノエチル基を有するポリ(メタ)アクリレート

アミノエチル基を有するポリ(メタ)アクリレートとしては、アミノエチル基を有する、(メタ)アクリレートの重合体又は共重合体が挙げられる。

(メタ)アクリレートとしては、一つ又は二つの(メタ)アクリロイル基を有する単官能又は2官能(メタ)アクリレートや、三つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0188] 単官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*sec*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等のC<sub>1-24</sub>のアルキル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等のシクロアルキル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート等の橋架け環式（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ノニルフェニル（メタ）アクリレート等のアリール（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート等のアラルキル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシC<sub>2-10</sub>アルキル（メタ）アクリレート又はC<sub>2-10</sub>アルカンジオールモノ（メタ）アクリレート、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、ヘキサフルオロイソプロピル（メタ）アクリレート等のフルオロC<sub>1-10</sub>アルキル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート等のアルコキシアルキル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシプロピル（メタ）アクリレート等のアリールオキシアルキル（メタ）アクリレート、フェニルカルビトール（メタ）アクリレート、ノニルフェニルカルビトール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等のアリールオキシ（ポリ）アルコキシアルキル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート

等のポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート等のアルカンポリオールモノ（メタ）アクリレート、2-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2-tert-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノ基又は置換アミノ基を有する（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0189] 2官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、アリル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 3-プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート等のアルカンジオールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート等のアルカンポリオールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、2, 2-ビス（4-（メタ）アクリロキシエトキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-（メタ）アクリロキシジエトキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-（メタ）アクリロキシポリエトキシフェニル）プロパン等のビスフェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールS等）のC<sub>2-4</sub>アルキレンオキサイド付加体のジ（メタ）アクリレート、脂肪酸変性ペンタエリスリトール等の酸変性アルカンポリオールのジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、アダマンタンジ（メタ）アクリレート等の橋架け環式ジ（メタ）アクリレート等が例示できる。

[0190] 更に、2官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、エポキシジ（メタ）アクリレート（ビスフェノールA型エポキシジ（メタ）アクリレート、ノボラック型エポキシジ（メタ）アクリレート等）、ポリエステルジ（メタ）

アクリレート（例えば、脂肪族ポリエステル型ジ（メタ）アクリレート、芳香族ポリエステル型ジ（メタ）アクリレート等）、（ポリ）ウレタンジ（メタ）アクリレート（ポリエステル型ウレタンジ（メタ）アクリレート、ポリエーテル型ウレタンジ（メタ）アクリレート等）、シリコン（メタ）アクリレート等のオリゴマー又は樹脂も挙げられる。

[0191] 多官能（メタ）アクリレートとしては、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化物、例えば、グリセリントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。更に、これらの多官能（メタ）アクリレートにおいて、多価アルコールは、アルキレンオキシド（例えば、エチレンオキシドやプロピレンオキシド等のC<sub>2</sub> - 4アルキレンオキシド）の付加体であってもよい。

[0192] これらの多官能（メタ）アクリレートのうち、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート等の3～6官能（メタ）アクリレートが好ましく、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等の3～4官能（メタ）アクリレートがより好ましい。

更に、多官能（メタ）アクリレートは、アミンで変性されていない多官能（メタ）アクリレート（マイケル付加等によりアミン類が付加していない未変性多官能（メタ）アクリレート）が好ましい。

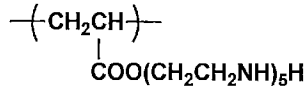
[0193] これらの（メタ）アクリレートは、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

[0194] 以下に、本発明に係る下地層に適用可能なアミノエチル基を有するポリ（メタ）アクリレートの具体例として、例示化合物PE-1～PE-9を示す。なお、下記例示化合物におけるx及びyは、共重合体の重合比率を表す。

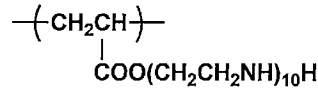
その重合比率は、溶解性、電極性能等に応じて適宜調整することができ、例えば、 $x : y = 10 : 90$ 等とすることができる。

[0195] [化21]

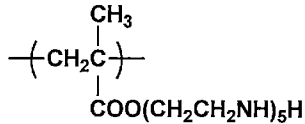
PE-1



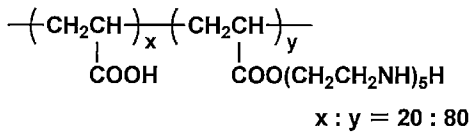
PE-2



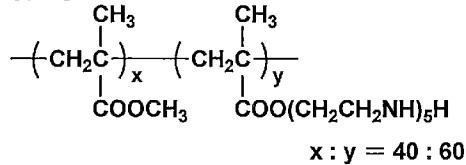
PE-3



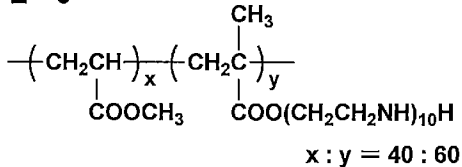
PE-4



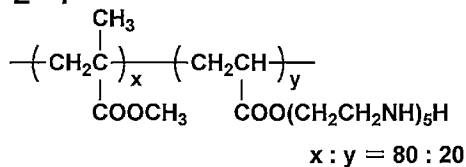
PE-5



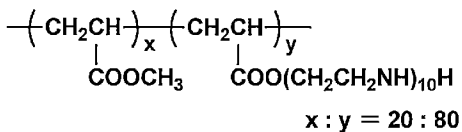
PE-6



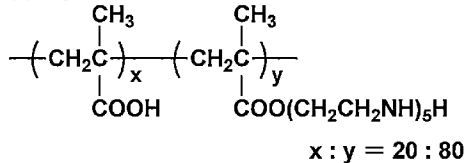
PE-7



PE-8



PE-9



[0196] 上記例示化合物PE-1～PE-9は、公知の方法により合成することができる。より具体的には、(i) (メタ)アクリレートを実アミノエチル化した後、重合又は共重合する方法、(ii) (メタ)アクリレートを重合した後、アミノエチル化する方法が挙げられる。

以下に、その一例として、例示化合物PE-7の合成方法を示す。

[0197] [合成例] 例示化合物PE-7の合成

温度計、攪拌機、還流冷却器を備えたガラス製反応器に、トルエン80質量部を仕込み、内温を110℃まで加熱した。開始剤として2,2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)1.2質量部を加え、メタクリル酸メチ

ル100質量部及びアクリル酸18質量部からなる混合溶液を3時間で滴下し、更に4時間加熱を継続した。反応終了後、トルエンを加えてカルボキシ基含有ポリマー溶液を得た。

[0198] 上記カルボキシ基含有ポリマー溶液を120質量部、トルエン60質量部を仕込み、攪拌下40℃でエチレンイミン53.8質量部とトルエン30質量部の混合溶液を30分かけて滴下した。滴下後40℃で2時間反応させた後、内温を70℃まで昇温して、更に5時間攪拌し熟成を行った後、例示化合物PE-7を得た。

カルボキシ基のアミノ基への変性率は、ガスクロマトグラフィーの分析から算出した消費されたエチレンイミン量により算出したところ100%であった。

続いて未反応のエチレンイミンを減圧留去により除去した。減圧留去後のポリマー溶液を検出限界1ppm以下のガスクロマトグラフィーで分析したところ、エチレンイミンは検出されなかった。

[0199] その他、特開平4-356448号公報、特開2003-41000号公報等に記載の合成方法も参照することができる。

[0200] (2) アミノエチル基を有するポリ(メタ)アクリルアミド

アミノエチル基を有するポリ(メタ)アクリルアミドとしては、アミノエチル基を有する、(メタ)アクリルアミドの重合体又は共重合体が挙げられる。

[0201] (メタ)アクリルアミドとしては、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-ベンジル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-フェニル(メタ)アクリルアミド、N-トリル(メタ)アクリルアミド、N-(ヒドロキシフェニル)(メタ)アクリルアミド、N-(スルファモイルフェニル)(メタ)アクリルアミド、N-(フェニルスルホニル)(メタ)アクリルアミド、N-(トリルスルホニル)(メタ)アクリルアミド、

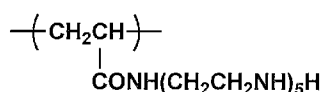
ド、N，N－ジメチル（メタ）アクリルアミド、N－メチル－N－フェニル（メタ）アクリルアミド、N－ヒドロキシエチル－N－メチル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

[0202] 以下に、本発明に用いる下地層に適用可能なアミノエチル基を有するポリ（メタ）アクリルアミドの具体例として、例示化合物PA－1～PA－12を示す。なお、下記例示化合物におけるx及びyは、共重合体の重合比率を表す。その重合比率は、例えば、 $x : y = 10 : 90$ 等とすることができる。

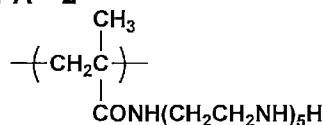
[0203]

[化22]

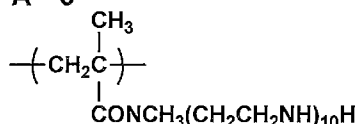
PA-1



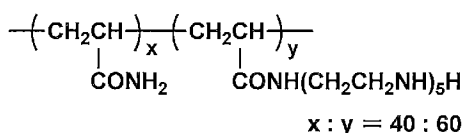
PA-2



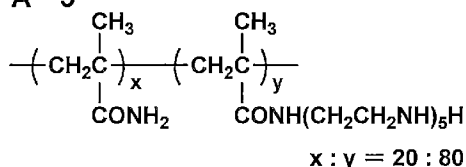
PA-3



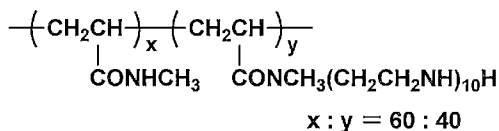
PA-4



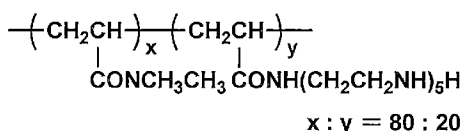
PA-5



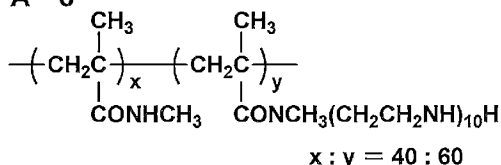
PA-6



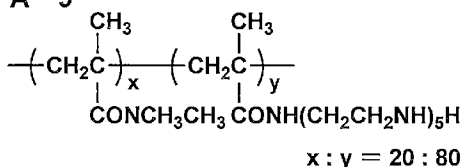
PA-7



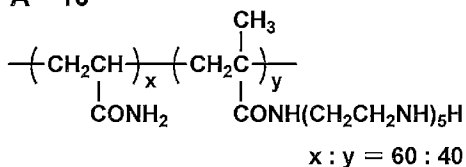
PA-8



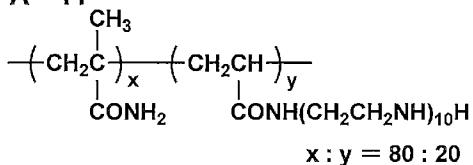
PA-9



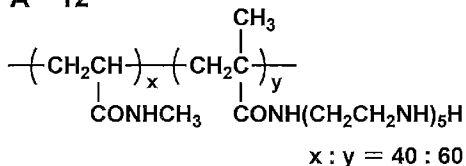
PA-10



PA-11



PA-12



[0204] 上記例示化合物PA-1～PA-12は、公知の方法により合成することができる。(メタ)アクリルアミドのアミノエチル化、あるいはポリ(メタ)アクリルアミド(単独重合体)のアミノエチル化は、上述の(メタ)アクリレートあるいはポリ(メタ)アクリレートのアミノエチル化と同様に行うことができる。

## [0205] (樹脂)

下地層を構成する樹脂としては、下地層を形成できるものであれば特に限定されない。

例えば、単量体の繰り返し構造を持つ公知の天然高分子材料や、合成高分子材料を使用することができる。これらは、有機高分子材料、無機高分子材料、有機無機ハイブリッド高分子材料、及び、これらの混合物等を使用することができる。これらの樹脂は、2種以上混合して使用することもできる。

[0206] 上記樹脂は、公知の方法により合成することができる。天然高分子材料は、天然原料からの抽出や、セルロース等のように微生物により合成することができる。合成高分子は、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合、配位重合、開環重合、重縮合、付加重合、付加縮合及びこれらのリビング重合等で得ることができる。

[0207] また、これらの樹脂は、単独重合体でも共重合体でもよく、不斉炭素を有するモノマーを使用する場合、ランダム、シンジオタクチック、アイソタクチックのいずれかの規則性を持つことができる。また、共重合体の場合、ランダム共重合、交互共重合、ブロック共重合、グラフト共重合等の形態をとることができる。

[0208] 樹脂の形態は、樹脂自体が液体でも固体でもよい。また、樹脂は、溶媒に溶解しているか、溶媒中に均一に分散していることが好ましい。更に、樹脂は、水溶性樹脂又は水分散性樹脂であってもよい。

[0209] また、樹脂は、紫外線・電子線によって硬化する電離放射線硬化型樹脂や、熱により硬化する熱硬化性樹脂であってよく、ゾルーゲル法により作製される樹脂であってもよい。更に、樹脂は架橋していてもよい。

[0210] 上述の樹脂において、天然高分子及び合成高分子は、大木道則、大沢利昭、田中元治、千原秀昭編「化学大辞典」（東京化学同人、1989年刊）1551及び769ページのそれぞれの項に記載されているものを一例として使用することができる。

[0211] 具体的には、天然高分子材料としては、天然有機高分子材料が好ましく、

綿、麻、セルロース、絹、羊毛等の天然繊維や、ゼラチン等のたんぱく質、天然ゴム等を挙げることができる。合成高分子材料としては、ポリオレフィン樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリビニル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリフェニレン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリスルホン樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ尿素樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリケトン樹脂等を挙げることができる。

[0212] ポリオレフィン樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリ(1-ブテン)、ポリ4-メチルペンテン、ポリビニルシクロヘキサン、ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ( $\alpha$ -メチルスチレン)、ポリイソプレン、ポリブタジエン、ポリシクロペンテン、ポリノルボルネン等が挙げられる。

ポリアクリル樹脂としては、例えば、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリアクリロニトリル等が挙げられる。

ポリビニル樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルビニルエーテル、ポリエチルビニルエーテル、ポリイソブチルビニルエーテル等が挙げられる。

ポリエーテル樹脂としては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリアルキレングリコール等が挙げられる。

ポリエステル樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリアルキレンフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリアルキレンナフタレート等が挙げられる。

ポリアミド樹脂としては、例えば、ポリアミド6、ポリアミド6,6、ポリアミド12、ポリアミド11等が挙げられる。

フッ素樹脂としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、エチレンテトラフルオロエチレンコポリマ

一、ポリクロロトリフルオロエチレン等が挙げられる。

[0213] なお、上述の水溶性樹脂とは、25℃の水100gに0.001g以上溶解する樹脂を意味する。溶解の度合いは、ヘイズメータ、濁度計等で測定することができる。水溶性樹脂の色は特に限定されないが、透明であることが好ましい。また、水溶性樹脂の数平均分子量は、3000~2000000の範囲内であることが好ましく、より好ましくは4000~500000の範囲内、更に好ましくは5000~100000の範囲内である。

[0214] 水溶性樹脂の数平均分子量、分子量分布の測定は、一般的に知られているゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により行うことができる。使用する溶媒は、バインダーが溶解すれば特に限りはないが、テトラヒドロフラン（THF）、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジクロロメタン（ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ）が好ましく、より好ましくはTHF、DMFであり、更に好ましくはDMFである。また、測定温度も特に制限はないが、40℃であることが好ましい。

[0215] 水溶性樹脂としては、具体的には、天然高分子材料、合成高分子材料として、アクリル系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリウレタン系、フッ素系等の樹脂が挙げられ、例えば、カゼイン、デンプン、寒天、カラギーナン、セスローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、カルボキシメチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、デキストラン、デキストリン、プルラン、ポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリ（2-ヒドロキシエチルアクリレート）、ポリ（2-ヒドロキシエチルメタクリレート）、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリスチレンスルホン酸、水溶性ポリビニルブチラール等のポリマーを挙げることができる。

[0216] 上述の水分散性樹脂とは、水系溶剤に均一分散可能なものであり、水系溶剤中に凝集せずに、樹脂からなるコロイド粒子が分散している樹脂を意味する。コロイド粒子の大きさ（平均粒子径）は、一般的に1~1000nmの範囲内程度である。上記のコロイド粒子の平均粒子径は、光散乱光度計によ

り測定することができる。

[0217] また、上記水系溶剤とは、蒸留水及び脱イオン水等の純水のみならず、酸、アルカリ、塩等を含む水溶液、含水の有機溶媒、更には親水性の有機溶媒等の溶媒であることを意味し、メタノール、エタノール等のアルコール系溶媒、水とアルコールとの混合溶媒等が挙げられる。水分散性樹脂は、透明であることが好ましい。また、水分散性樹脂は、フィルムを形成する媒体であれば、特に限定はない。水分散性樹脂としては、例えば、水性アクリル系樹脂、水性ウレタン樹脂、水性ポリエステル樹脂、水性ポリアミド樹脂、水性ポリオレフィン樹脂等が挙げられる。

[0218] 水性アクリル樹脂としては、酢酸ビニル、アクリル酸、アクリル酸ースチレンの重合体、又は、その他のモノマーとの共重合体が挙げられる。また、水系溶媒への分散性を付与する機能を担う酸部分がリチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム等のイオンと対塩を形成したアニオン性、窒素原子を有するモノマーとの共重合体からなり、窒素原子が塩酸塩等を形成したカチオン性、ヒドロキシ基やエチレンオキシド等の部位を導入したノニオン系があるが、好ましくはアニオン性である。

[0219] 水性ウレタン樹脂としては、水分散型ウレタン樹脂、アイオノマー型水性ウレタン樹脂（アニオン性）等が挙げられる。水分散型ウレタン樹脂としては、ポリエーテル系ウレタン樹脂、ポリエステル系ウレタン樹脂が挙げられ、好ましくはポリエステル系ウレタン樹脂である。また、光学用途への使用では、芳香環を持たない無黄変イソシアネートを用いることが好ましい。

[0220] アイオノマー型水性ウレタン樹脂としては、ポリエステル系ウレタン樹脂、ポリエーテル系ウレタン樹脂、ポリカーボネート系ウレタン樹脂等が挙げられ、好ましくはポリエステル系ウレタン樹脂、ポリエーテル系ウレタン樹脂である。

[0221] 水性ポリエステル樹脂は、多塩基酸成分とポリオール成分とから合成される。

多塩基酸成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸

、ナフタリンジカルボン酸、アジピン酸、コハク酸、セバチン酸、ドデカン二酸等が挙げられ、これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよく、特に好適に用いることのできる多塩基酸成分としては、工業的に多量に生産されており、安価であること等から、テレフタル酸やイソフタル酸が特に好ましい。

ポリオール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ビスフェノール等が挙げられ、これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。特に好適に用いることのできるポリオール成分としては、工業的に量産され、安価であり、しかも、樹脂被膜の耐溶剤性や耐候性が向上する等、諸性能にバランスがとれていることから、エチレングリコール、プロピレングリコール又はネオペンチルグリコールが特に好ましい。

[0222] 無機高分子材料としては、ポリシロキサン、ポリホスファゼン、ポリシラン、ポリゲルマン、ポリスタナン、ボラジン系ポリマー、ポリメタロキサン、ポリシラザン、チタンオリゴマー、シランカップリング剤等を挙げることができる。ポリシロキサンとしては、具体的に、シリコーン、シルセスキオキサン、シリコーン樹脂等を挙げることができる。

[0223] 有機無機ハイブリッド高分子材料としては、ポリカルボシラン、ポリシリレンアリレン、ポリシロール、ポリホスフィン、ポリホスフィンオキシド、ポリ(フェロセニルシラン)、シルセスキオキサンを基本骨格としたシルセスキオキサン誘導体、樹脂にシリカを複合化させた樹脂等を挙げることができる。

[0224] シルセスキオキサンを基本骨格としたシルセスキオキサン誘導体としては、具体的に、光硬化型SQシリーズ(東亜合成株式会社)、コンポセランSQ(荒川化学株式会社)、Sil-a-DEC(チッソ株式会社)等を挙げることができる。また、樹脂にシリカを複合化させた樹脂としては、具体的に

、コンポセランシリーズ（荒川化学株式会社）等を挙げることができる。

[0225] また、樹脂としては、電離放射線硬化型樹脂、熱硬化型樹脂等の硬化性樹脂を用いることができる。電離放射線硬化型樹脂とは、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、電子線又は紫外線の照射によって硬化することができる樹脂である。

[0226] 例えば、電子線硬化の場合には、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10～1000 keVの範囲内、好ましくは30～300 keVの範囲内のエネルギーを有する電子線等が使用される。

[0227] 紫外線硬化の場合には、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る。紫外線照射装置としては、具体的には、100～230 nmの範囲内の真空紫外線を発する希ガスエキシマランプが挙げられる。エキシマランプは、光の発生効率が高いため、低い電力の投入で点灯させることが可能である。また、温度上昇の要因となる波長の長い光は発せず、紫外線領域の単一波長でエネルギーを照射するため、照射光自体による照射対象物の温度上昇を抑えられる特徴を持っている。

[0228] 熱硬化型樹脂とは、加熱により硬化する樹脂であり、樹脂内には架橋剤が含まれていることがより好ましい。熱硬化型樹脂の加熱方法としては、従来公知の加熱方法を用いることができ、ヒータ加熱、オープン加熱、赤外線加熱、レーザー加熱等を用いることができる。

[0229] また、下地層に用いる樹脂には、表面エネルギー調整剤を添加してもよい。表面エネルギー調整剤を添加することで、金属細線パターンと下地層との密着性、金属細線パターンの線幅等を調整できる。

[0230] （酸化物粒子）

下地層に添加することができる酸化物粒子としては、透明電極への適用が可能であれば特に限定されない。樹脂に酸化物粒子を添加することで、下地

層の膜強度、伸縮性、屈折率等の物性を適宜調節でき、更には、金属細線パターンとの密着性も向上する。酸化物粒子としては、例えば、マグネシウム、アルミニウム、シリコン、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、タンタル等の金属の酸化物を挙げることができる。特に、酸化物粒子は、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化シリコン又は酸化ジルコニウムのいずれかであることが好ましい。

[0231] 酸化物粒子の平均粒子径は、5～300 nmの範囲内であることが好ましく、特に5～100 nmの範囲内であることが、透明電極に好適に用いることができるため好ましい。平均粒子径が上記の範囲内にある酸化物粒子を用いると下地層の表面に十分な凹凸を作ることができ、金属細線パターンとの密着性が向上する。平均粒子径が100 nm以下であると表面が平滑になり、有機EL素子への影響が少ない。

[0232] 酸化物粒子の平均粒子径は、光散乱方式を用いた市販の測定装置を使用して簡便に計測することが可能である。具体的には、ゼータサイザー1000（マルバーン社製）を用いて、レーザードップラー法により、25℃、サンプル希釈液量1 mLにて測定した値を用いることができる。

酸化物粒子は、下地層中に10～70 vol%の範囲内で含まれていることが好ましく、20～60 vol%の範囲内で含まれていることがより好ましい。

[0233] （下地層の形成方法）

下地層は、溶媒に樹脂、酸化物粒子、チオール基含有化合物等を分散することで下地層形成用分散液を作製し、この下地層形成用分散液を基材上に塗布することで形成する。

[0234] 下地層形成用分散液に用いる分散溶媒には特に制限はないが、樹脂の析出とチオール基含有化合物等の凝集が起こらない溶媒を選択することが好ましい。下地層に酸化物粒子が含有されている場合には、分散性の観点から、樹脂、チオール基含有化合物等、及び酸化物粒子を混合した液を超音波処理やビーズミル処理といった方法で分散させ、フィルター等でろ過することが、

塗布乾燥後の基材上に金属酸化物の凝集物が発生することを防ぐことができるため好ましい。

[0235] 下地層の形成方法は、任意の適切な方法を選択することができ、例えば、塗工方法として、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塗布法を用いることができる。

下地層を所定のパターンに形成する場合には、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。

[0236] 下地層は、基材上に上記塗工法を成膜した後、温風乾燥や赤外線乾燥等の公知の加熱乾燥法や、自然乾燥により乾燥して形成する。加熱乾燥を行う場合の温度は、使用する基材に応じて適宜選択することができるが、200℃以下の温度で行うことが好ましい。

また、前述のように選択する樹脂によっては、紫外線やエキシマ光等の光エネルギーによる硬化や、基材へのダメージの少ない熱硬化等の処理を行ってもよく、中でもエキシマ光により硬化することが好ましい態様である。

[0237] また、下地層形成用分散液に用いる分散溶媒として、水等のヒドロキシ基を有する極性溶媒や、沸点が200℃以下の低沸点溶媒を選択する場合は、乾燥方法として光源のフィラメント温度が1600～3000℃の範囲内にある赤外線ヒータを用いることが好ましい。ヒドロキシ基が赤外線ヒータから発せられる特定の波長に吸収を持つため、溶媒の乾燥が可能となる。一方、基材としてのポリエチレンテレフタレート（PET）やポリエチレンナフタレート（PEN）に対しては、赤外線ヒータから発せられる特定の波長の吸収が少ないため、基材に対する熱ダメージが少ない。

[0238] ヒドロキシ基を有する極性溶媒としては、水（蒸留水、脱イオン水等の純水が好ましい）の他、メタノールやエタノール等のアルコール系溶媒、グリ

コール類、グリコールエーテル類、水とアルコールの混合溶媒等が挙げられる。

グリコールエーテル類系有機溶媒としては、具体的には、例えば、エチルカルビトール、ブチルカルビトール等が挙げられる。

アルコール系有機溶媒としては、具体的には、例えば、上述のメタノール、エタノールの他、1-プロパノール、2-プロパノール、n-ブタノール、2-ブタノール、ジアセトンアルコール、ブトキシエタノール等が挙げられる。

[0239] 〈ガスバリアー層（9）〉

本発明の有機EL素子においては、本発明に用いる透明フレキシブル基材上に、ガスバリアー層を設ける構成であることが好ましい。

ガスバリアー層を形成した透明フレキシブル基材は、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された温度 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、湿度 $90 \pm 2\% \text{RH}$ における水蒸気透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{h}$ 以下であることが好ましく、更には、JIS K 7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{ml} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{h} \cdot \text{atm}$ （1 atmは、 $1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$ である。）以下であって、温度 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、湿度 $90 \pm 2\% \text{RH}$ における水蒸気透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{h}$ 以下であることが好ましい。

[0240] ガスバリアー層を形成する材料としては、水分や酸素等、素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化シリコン、二酸化シリコン、窒化シリコン等を用いることができる。

更に、ガスバリアー層の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

[0241] ガスバリアー層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法及びコーティング法等を用いることができるが、特開2004-68143号公報に記載されているような大気圧プラズマ重合法によるものも好ましい。また、ポリシラザン含有液を湿式塗布方式により塗布及び乾燥し、形成された塗布膜に波長200nm以下の真空紫外光（VUV光）を照射して、形成した塗布膜に改質処理を施して、ガスバリアー層を形成する方法も好ましい。

[0242] ガスバリアー層の厚さは、1～500nmの範囲内であることが好ましく、より好ましくは10～300nmの範囲内である。ガスバリアー層の厚さが1nm以上であれば、所望のガスバリアー性能を発揮することができ、500nm以下であれば、緻密な酸化シリコン膜でのクラックの発生等の膜質劣化を防止することができる。

[0243] 〈粒子含有層〉

粒子含有層は、透明フレキシブル基材において、第1電極が形成される面（表面）と反対側の面（裏面）に設けられる。

[0244] 粒子含有層は、粒子とバインダー樹脂とから構成される。粒子含有層は、バインダー樹脂100質量部に対して、粒子を1～900質量部の範囲内で含有することが好ましい。

[0245] （粒子）

粒子含有層を構成する粒子は、無機微粒子、無機酸化物粒子、導電性ポリマー粒子、導電性カーボン微粒子等が好ましい。中でも、ZnO、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、BaO、MoO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等の酸化物粒子、及び、SiO<sub>2</sub>等の無機酸化物粒子が好ましい。特に、SnO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>が好ましい。

[0246] （バインダー樹脂）

粒子含有層を構成するバインダー樹脂としては、例えば、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、

セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート等のセルロース誘導体、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、コポリブチレン／テレ／イソフタレート等のポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリビニルベンザール等のポリビニルアルコール誘導体、ノルボルネン化合物を含有するノルボルネン系ポリマー、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリプロピルチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート等のアクリル樹脂又はアクリル樹脂とその他樹脂との共重合体を用いることができるが、特にこれら例示する樹脂材料に限定されるものではない。この中では、セルロース誘導体、アクリル樹脂が好ましく、アクリル樹脂が最も好ましく用いられる。

[0247] バインダー樹脂としては、重量平均分子量（Mw）が40万以上で、ガラス転移温度が80～110℃の範囲内にある上記熱可塑性樹脂が、光学特性及び形成する粒子含有層の品質の点で好ましい。

[0248] ガラス転移温度は、JIS K 7121：2012に記載の方法で求めることができる。ここで使用するバインダー樹脂は、粒子含有層を構成する全樹脂質量の60質量%以上、更に好ましくは80質量%以上であり、必要に応じて活性線硬化性樹脂、あるいは熱硬化樹脂を適用することもできる。

[0249] （粒子含有層の形成方法）

粒子含有層の形成は、第1電極、下地層及びガスバリアー層の形成前に行うことが好ましい。

粒子含有層の形成では、上述の粒子とバインダー樹脂とを、適当な有機溶剤に溶解して、溶液状態の粒子含有層形成用塗布液を調製し、これら湿式塗布方式により、透明フレキシブル基材上に塗布及び乾燥して、粒子含有層を形成する。

[0250] 粒子含有層形成用塗布液の調製に用いる有機溶剤としては、炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、グリコールエーテル類等を適宜混合

して使用することができるが、有機溶剤は、特にこれらに限定されるものではない。

[0251] 炭化水素類としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン等が挙げられ、アルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、2-ブタノール、*tert*-ブタノール、ペンタノール、2-メチル-2-ブタノール、シクロヘキサノール等が挙げられ、ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等が挙げられ、エステル類としては、例えば、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、乳酸エチル、乳酸メチル等が挙げられ、グリコールエーテル（炭素数1~4）類としては、例えば、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル（略称：PGME）、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-*n*-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノ（炭素数1~4）アルキルエーテルエステル類が挙げられ、プロピレングリコールモノ（炭素数1~4）アルキルエーテルエステル類としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートが挙げられ、その他の溶媒として、例えば、*N*-メチルピロリドン等が挙げられる。特にこれらに限定されるものではないが、これらを適宜混合した溶媒も好ましく用いられる。

[0252] 粒子含有層形成用塗布液を透明フレキシブル基材上に塗布する方法として、ドクターコート、エクストルージョンコート、スライドコート、ロールコート、グラビアコート、ワイヤーバーコート、リバーコート、カーテンコート、押し出しコート、あるいは米国特許第2681294号明細書に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート方法等が挙げられる。これら湿式塗布方法を適宜用いることにより、透明フレキシブル基材上に、乾燥

膜厚が0.1～20 μmの範囲内、好ましくは0.2～5 μmの範囲内の粒子含有層を形成することができる。

[0253] 〈保護部材〉

また、有機EL素子を機械的に保護するために、保護膜又は保護板等の保護部材（図示略）を設けてもよい。保護部材は、有機EL素子及び封止部材を、第1電極とで挟む位置に配置される。特に封止部材が封止膜である場合には、有機EL素子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。

[0254] 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、又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。

[0255] 〈有機EL素子の製造方法〉

次に、有機EL素子の製造方法の一例を説明する。

まず、上述の製造方法により第1電極を作製する。

次に、第1電極上に、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層の順に成膜し、有機機能層を形成する。これらの各層の成膜方法としては、スピコート法、キャスト法、インクジェット法、蒸着法、印刷法等があるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法又はスピコート法が特に好ましい。更に、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、一般にボート加熱温度50～450℃、真空度 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$  Pa、蒸着速度0.01～50 nm/秒、基板温度-50～300℃、層厚0.1～5 μmの範囲内で、各条件を適宜選択することが好ましい。

[0256] 有機機能層を形成した後、この上部に第2電極を蒸着法やスパッタ法等の適宜の成膜法によって形成する。この際、第2電極は、有機機能層によって第1電極に対して絶縁状態を保ちつつ、有機機能層の上方から基板の周縁に

端子部分を引き出した形状にパターン形成する。次に、上述の製造方法により無機保護層を形成する。また、その後には、取出し電極及び第2電極の端子部分を露出させた状態で、少なくとも有機機能層上に接着剤層及び封止部材を設ける。

[0257] 以上により、所望の有機EL素子が得られる。このような有機EL素子の作製においては、1回の真空引きで一貫して発光ユニットから第2電極まで作製するのが好ましいが、途中で真空雰囲気から基板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。

### 実施例

[0258] 以下、実施例により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。

[0259] 《有機EL素子の作製》

以下のようにして、有機EL素子101～136を作製した。なお、有機EL素子101～105は比較例、有機EL素子106～136は実施例である。

[0260] 〈有機EL素子101の作製〉

(1) 基材の準備

透明フレキシブル基材として、株式会社きもと製のクリアハードコート層付きポリエチレンテレフタレート(PET/CHC)フィルム(G1SBF、厚さ125 $\mu$ m、屈折率1.59)を準備した。

[0261] (2) ガスバリアー層の形成

次に、上記透明フレキシブル基材の表面(ハードコート層面)上に、ガスバリアー層を形成した。

[0262] 具体的には、放電プラズマ化学気相成長装置(アプライドマテリアルズ社製プラズマCVD装置 Precision5000)に、透明フレキシブル基材をセットし、ロールtoロールで連続搬送させた。次に、成膜ローラ間に磁場を印加すると共に、各成膜ローラに電力を供給して、成膜ローラ

ラー間にプラズマを発生させ、放電領域を形成した。次に、形成した放電領域に、成膜ガスとして、原料ガスであるヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）と反応ガスである酸素ガス（放電ガスとしても機能する。）の混合ガスを、ガス供給管から供給し、下記条件にて、厚さ120nmのガスバリアー層を成膜した。

[0263] (成膜条件)

原料ガス（ヘキサメチルジシロキサン、HMDSO）の供給量：50 sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute)

反応ガス（O<sub>2</sub>）の供給量：500 sccm

真空チャンバー内の真空度：3 Pa

プラズマ発生用電源からの印加電力：0.8 kW

プラズマ発生用電源の周波数：70 kHz

フィルムの搬送速度：0.8 m/min

[0264] (3) 第1電極の形成

(3.1) 金属細線の形成

有機EL素子101については、ガスバリアー層上に、蒸着法を用いて銀膜を0.5 μmの厚さで作成し、既存のフォトリソ法を用いて、50 μm幅、1 mmピッチ、格子状のパターンを形成した。これにより、算術平均粗さRaが1.3 nmの金属細線パターンを形成した。

なお、算術平均粗さRaは、原子間力顕微鏡（Digital Instruments社製）を用いて、金属細線の中央部5 μm四方を測定した値である。

[0265] (3.2) 透明導電層の形成

透明フレキシブル基材（ガスバリアー層）と金属細線パターン上に、透明導電層（金属酸化物層）としてのアモルファスIZO（質量比In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:ZnO=90:10）膜を150 nmの厚さになるように形成した。なお、透明導電層の膜厚は、接触式表面形状測定器（DECTAK）により測定した

値である。

アモルファス IZO 膜は、アネルバ社の L-430S-FHS スパッタ装置を用い、Ar : 20 sccm、O<sub>2</sub> : 3 sccm、スパッタ圧 : 0.25 Pa、室温 (25℃) 下、ターゲット側電力 : 1000W、ターゲット-基板距離 : 86 mm で、RF スパッタにて作製した。

[0266] (4) 有機機能層の形成

まず、真空蒸着装置内の蒸着用つぼの各々に、有機機能層の各層を構成する下記に示す材料を、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  $1 \times 10^{-4}$  Pa まで減圧した後、下記化合物 A-1 の入った蒸着用つぼに通電して加熱し、蒸着速度 0.1 nm/秒で第 1 電極 (金属酸化物層側) 上に蒸着し、厚さ 10 nm の正孔注入層を形成した。

次に、下記化合物 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/秒で正孔注入層上に蒸着し、厚さ 30 nm の正孔輸送層を形成した。

次に、下記化合物 BD-1 及び下記化合物 H-1 を、化合物 BD-1 が 5 質量%の濃度になるように蒸着速度 0.1 nm/秒で共蒸着し、厚さ 15 nm の青色発光を呈する蛍光発光層を形成した。

次に、下記化合物 GD-1、下記化合物 RD-1 及び下記化合物 H-2 を、化合物 GD-1 が 17 質量%、RD-1 が 0.8 質量%の濃度になるように蒸着速度 0.1 nm/秒で共蒸着し、厚さ 15 nm の黄色を呈するリン光発光層を形成した。

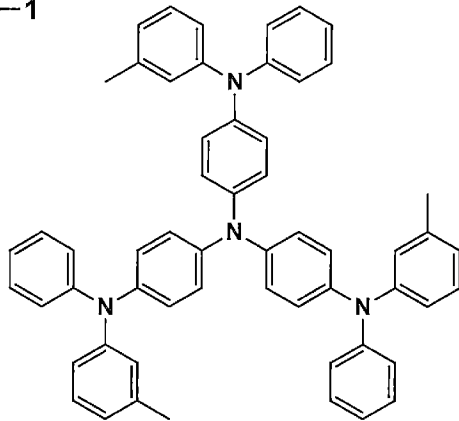
その後、下記化合物 E-1 を蒸着速度 0.1 nm/秒で蒸着し、厚さ 30 nm の電子輸送層を形成した。

以上により、有機機能層を形成した。

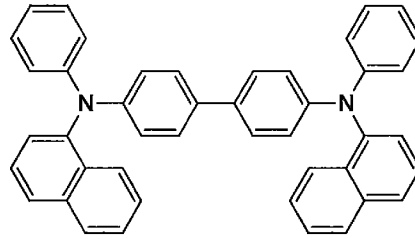
[0267]

[化23]

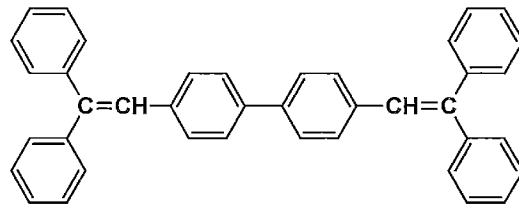
A-1



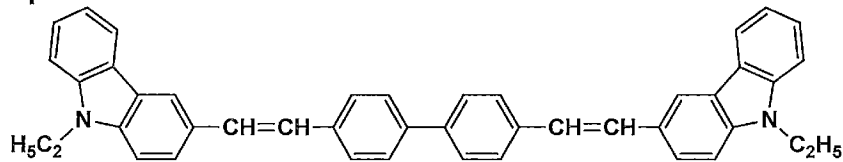
M-2



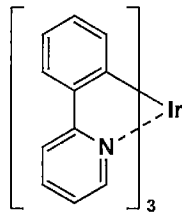
BD-1



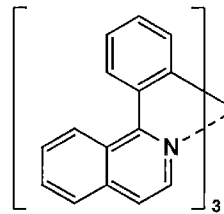
H-1



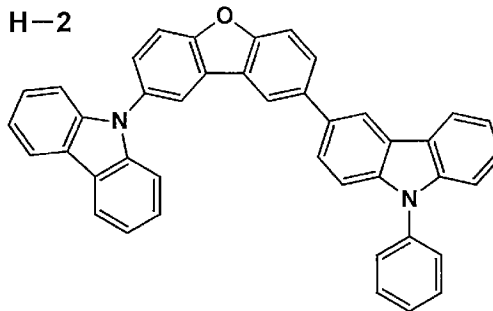
GD-1



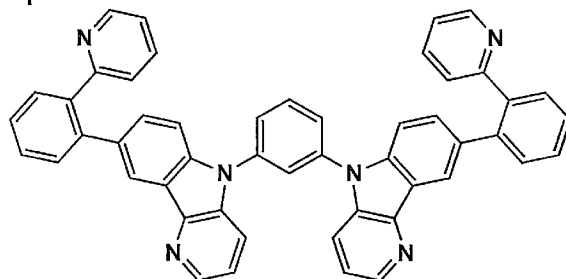
RD-1



H-2



E-1



[0268] (5) 第2電極の形成

更に、LiFを厚さ1.5nmで形成した後に、アルミニウムを110nm

m蒸着して第2電極と、その取出し電極を形成し、有機EL素子101を作製した。

[0269] (6) 封止

(6.1) 接着剤組成物の調製

ポリイソブチレン系樹脂(A)として「オパノールB50(BASF製、重量平均分子量(Mw)=340000)」100質量部、ポリブテン樹脂(B)として「日石ポリブテン グレードHV-1900(新日本石油社製、重量平均分子量(Mw)=1900)」30質量部、ヒンダードアミン系光安定剤(C)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(D)として「IRGANOX1010(BASF・ジャパン製、ヒンダードフェノール基のβ位が二つともターシャリーブチル基を有する。)」0.5質量部、及び環状オレフィン系重合体(E)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。

[0270] (6.2) 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部材とした。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剤層の厚さが20μmとなるように封止部材のアルミニウム側(ガスバリアー層側)に塗工し、120℃で2分間乾燥させて接着剤層を形成した。

次に、形成した接着剤層面に対して、剥離シートとして、厚さ38μm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。

[0271] 上述の方法で作製した封止部材を、窒素雰囲気下で24時間以上放置した。

放置後、剥離シートを除去し、80℃に加熱した真空ラミネーターで有機

EL素子101の第2電極を覆う形でラミネートした。更に、120℃で30分加熱し、封止部材により有機EL素子101を封止した。

[0272] 〈有機EL素子102～105の作製〉

有機EL素子101の作製において、金属細線の形成方法を以下のようにした以外は同様にして、有機EL素子102～105を作製した。

[0273] ガスバリアー層上に、金属ナノ粒子含有組成物として銀ナノ粒子分散液（FlowMetal SR6000、バンドー化学株式会社製）をインクジェット印刷法を用いて、50 $\mu$ m幅、1mmピッチ、焼成後の乾燥膜厚0.5 $\mu$ mで格子状に塗布してパターン形成した。インクジェット印刷法としては、インク液滴の射出量が4plのインクジェットヘッドを使用し、塗布速度と射出周波数を調整して、パターンを印刷した。インクジェット印刷装置としては、インクジェットヘッド（コニカミノルタ社製）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（コニカミノルタ社製）にて制御した。

[0274] 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3.5 $\mu$ m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を用いて、形成した金属ナノ粒子含有組成物のパターンの乾燥処理を行った。

[0275] 次に、250nm以下の短波長カットフィルターを装着したキセノンフラッシュランプ2400WS（COMET社製）を用いて、光照射エネルギーの総計が3.5J/cm<sup>2</sup>のフラッシュ光を、照射時間2m秒で金属ナノ粒子含有組成物のパターン側から1回照射して、乾燥後の金属ナノ粒子含有組成物のパターンの焼成処理を行い、算術平均粗さRaが9.2nmの金属細線パターンを形成した（有機EL素子102）。

[0276] 更に、光の照射エネルギーの総計を増加させることで、算術平均粗さRaが13.5nm、19.5nm、30.2nmの金属細線パターンを形成した（有機EL素子103～105）。

## [0277] 〈有機EL素子106～110の作製〉

有機EL素子106は、有機EL素子101の作製において、封止をする前に、第2電極上に、以下のようにして無機保護層を形成した以外は同様にして、有機EL素子106を作製した。

有機EL素子107～110は、それぞれ有機EL素子102～105の作製において、封止をする前に、第2電極上に、以下のようにして無機保護層を形成した以外は同様にして、有機EL素子107～110を作製した。

## [0278] (1) 無機保護層の形成

第2電極上に、無機保護層として窒化シリコン膜を表1に示す厚さになるように形成した。なお、無機保護層の膜厚は、接触式表面形状測定器（DECTAK）により測定した値である。

また、無機保護層の膜密度は、高密度である $7.0 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^3$ とした。なお、膜密度の測定は、成膜した単膜をラザフォード後方散乱分析法を用いて測定し、成膜した断面のTEMにより膜厚を測定することにより求めた。

具体的には、放電プラズマ化学気相成長装置（アプライドマテリアルズ社製プラズマCVD装置 Precision5000）に、基板をセットした。成膜ガスとして、原料ガスであるヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）と反応ガスである酸素ガス（放電ガスとしても機能する。）の混合ガスを、それぞれ50sccm（Standard Cubic Centimeter per Minute）、500sccmの供給量でガス供給管から供給し、チャンバー内の真空度が3Pa、印加電圧0.8kW、周波数70kHzの条件で、プラズマCVDにて形成した。

## [0279] 〈有機EL素子111～114の作製〉

有機EL素子107の作製において、無機保護層の膜厚を表1に示す値とした以外は同様にして、有機EL素子111～114を作製した。

## [0280] 〈有機EL素子115、116の作製〉

有機EL素子107の作製において、無機保護層を2層とし、膜密度及び

膜厚を、有機EL素子115、116のそれぞれについて表1に示す値とした以外は同様にして、有機EL素子115、116を作製した。

なお、無機保護層の膜密度は、低密度は $5.1 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^3$ 、高密度は $7.0 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^3$ であり、無機保護層の膜密度は、ガス流量と成膜時の圧力を制御することにより調整した。以下、同様である。

[0281] 〈有機EL素子117～123の作製〉

有機EL素子107の作製において、無機保護層を3層とし、膜密度及び膜厚を、それぞれ表1に示す値とした以外は同様にして、有機EL素子117～123を作製した。なお、無機保護層が3層の場合、2層目が中間層である。

[0282] 〈有機EL素子124、125の作製〉

有機EL素子121の作製において、無機保護層として、有機EL素子124は酸化シリコン膜に、有機EL素子125は酸窒化シリコン膜に変更した以外は同様にして、有機EL素子124、125を作製した。

なお、酸化シリコン膜は、原料ガスとしてテトラヒドロキシシランと酸化二窒素を用いることで成膜した。酸窒化シリコン膜は、原料ガスとしてジクロロシランとアンモニアを用いることで成膜した。

[0283] 〈有機EL素子126、127の作製〉

有機EL素子121の作製において、透明導電層として、有機EL素子126はアモルファスITOに、有機EL素子127はPEDOT（ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン））に変更し、これらを以下の方法で形成した以外は同様にして、有機EL素子126、127を作製した。

[0284] アモルファスITOは、国際公開第2012/090735号の方法を用いて、金属細線上に、アモルファスITOを表1に示す厚さになるように形成した。

また、PEDOTは、以下の方法により形成した。

金属細線上に、PEDOT-PSS CLEVIOS PH510（固形

分濃度 1.89%、H. C. Starck 社製) を、押し出し法を用いて、乾燥膜厚 150 nm になるように押し出しヘッドのスリット間隙を調整して塗布した。次に、110°C、5分で加熱乾燥し、導電性ポリマーと水溶性ポリマー P-1 (ポリ(2-ヒドロキシエチルアクリレート)) からなる透明導電層を形成した。

[0285] 〈有機 EL 素子 128~131 の作製〉

有機 EL 素子 121 の作製において、透明導電層の膜厚を、それぞれ表 1 に示す値とした以外は同様にして、有機 EL 素子 128~131 を作製した。

[0286] 〈有機 EL 素子 132 の作製〉

有機 EL 素子 121 の作製において、金属細線パターンを形成する前に、透明フレキシブル基材 (ガスバリアー層) 上に、以下のようにして下地層 (チオール系) を形成した以外は同様にして、有機 EL 素子 132 を作製した。

[0287] (1) 下地層の形成

透明フレキシブル基材 (ガスバリアー層) 上に、カレンズ MTBD 1 (昭和電工 (株) 社製、例示化合物 SE-20) と、1 当量の A-TMM-3 LM-N (ペンタエリスリトールトリアクリレート (トリエステル 57%))、新中村化学工業 (株) 社製) とを混合し、固形分が 0.2 質量%になる量の重合開始剤イルガキュア 184 (BASF 社製) を混合して、メチルイソブチルケトン (MIBK) で固形分 3 質量%の希釈液を調製した。これをスピンコーターを用いて 2000 rpm で成膜後、上述の赤外線照射装置で乾燥した。その後、有機 EL 素子作製時における封止内に下地層が収まるように外周部をふき取り、エキシマランプにて硬化 (装置: 株式会社エム・ディ・コム製エキシマ照射装置 MODEL MECL-M-1-200、照射波長: 172 nm、ランプ封入ガス: Xe、エキシマランプ光強度: 130 mW/cm<sup>2</sup> (172 nm)、試料と光源との距離: 2 mm、ステージ加熱温度: 70°C、照射装置内の酸素濃度: 20.0%、照射エネルギー: 1 J/cm<sup>2</sup>)

)を行い、厚さ100nmの下地層を形成した。なお、下地層の膜厚は、接触式表面形状測定器(DEC TAK)により測定した値である。

[0288] 〈有機EL素子133、134の作製〉

有機EL素子132のチオール系の下地層に代えて、有機EL素子133はアミノエチル基アクリル系、有機EL素子134はアミノエチル基メタクリル系の下地層を用いた。

有機EL素子132の作製において、下地層に添加するカレンズMTBD1に代えて、有機EL素子133はポリメントNK-350、有機EL素子134は例示化合物PA-4(重量平均分子量(Mw)56000)を用いた以外は同様にして、有機EL素子133、134を作製した。

[0289] 〈有機EL素子135、136の作製〉

有機EL素子107の作製において、無機保護層を4層とし、膜密度及び膜厚を、それぞれ表1に示す値とした以外は同様にして、有機EL素子135、136を作製した。なお、無機保護層が4層の場合、2層目と3層目が中間層であるが、表1の「[中間層の膜厚/無機保護層全体の膜厚]×100」の中間層の膜厚は、最も膜密度が低い中間層(2層目)の膜厚としたものである。

[0290] 《評価》

作製した有機EL素子101~136について、下記評価を行った。

評価結果を表1に示す。

[0291] 〈保存前ダークスポット(DS)〉

作製した各有機EL素子に対し、 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流密度条件下による点灯を行い、発光すべき領域内における発光しない点(ダークスポット(DS))の面積を測定し、下記基準により評価した。下記評価のうち、3以上を合格とした。

[0292] 6:発光すべき領域内におけるDSの面積が0.5%未満

5:発光すべき領域内におけるDSの面積が0.5%以上1%未満

4:発光すべき領域内におけるDSの面積が1%以上5%未満

- 3 : 発光すべき領域内におけるDSの面積が5%以上10%未満
- 2 : 発光すべき領域内におけるDSの面積が10%以上15%未満
- 1 : 発光すべき領域内におけるDSの面積が15%以上

[0293] 〈保存後ダークスポット (DS)〉

作製した各有機EL素子を85℃(dry)の恒温槽に投入し、500時間後取り出した後、2.5mA/cm<sup>2</sup>の定電流密度条件下による点灯、発光すべき領域内における発光しない点(ダークスポット(DS))の面積を測定し、下記基準により評価した。下記評価のうち、3以上を合格とした。

- [0294] 6 : 発光すべき領域内におけるDSの面積が1%未満
- 5 : 発光すべき領域内におけるDSの面積が1%以上2.5%未満
  - 4 : 発光すべき領域内におけるDSの面積が2.5%以上5%未満
  - 3 : 発光すべき領域内におけるDSの面積が5%以上10%未満
  - 2 : 発光すべき領域内におけるDSの面積が10%以上30%未満
  - 1 : 発光すべき領域内におけるDSの面積が30%以上

[0295] 〈整流特性〉

作製した各有機EL素子について、同一作製手順にてそれぞれ10個ずつ作製し、整流比を測定した上で平均値を求め、以下の指標で整流比として評価した。下記評価のうち、3以上を合格とした。

- [0296] 整流比 =  $\frac{+4\text{V印加時の電流値}}{-4\text{V印加時の電流値}}$
- 6 : 整流比が $1.0 \times 10^5$ 以上
  - 5 : 整流比が $1.0 \times 10^4$ 以上 $1.0 \times 10^5$ 未満
  - 4 : 整流比が $1.0 \times 10^3$ 以上 $1.0 \times 10^4$ 未満
  - 3 : 整流比が $1.0 \times 10^2$ 以上 $1.0 \times 10^3$ 未満
  - 2 : 整流比が $1.0 \times 10$ 以上 $1.0 \times 10^2$ 未満
  - 1 : 整流比が $1.0 \times 10$ 未満

[0297] 〈密着性〉

各有機EL素子について、金属細線まで形成した段階で、金属細線の強度(基材と金属細線との密着性)をテープ剥離法により評価した。具体的には

、金属細線上にS Tフィルム（パナック0. 1 N / 2 5 m m）を用いて圧着／剥離を1 0回繰り返し、金属細線パターンの脱落を目視観察して行った。金属細線パターンの剥離が少ないものを○、金属細線パターンの剥離がないものを◎とした。

[0298]

[表1]

有機EL素子番号	下地層	金属細線		透明導電層		組成	無機保護層						無機保護層全体の膜厚 [nm]	[中間層の膜厚/無機保護層全体の膜厚]×100 [%]
		膜厚 [nm]	組成	膜厚 [nm]	組成		1層目	2層目	3層目	4層目				
		膜厚 [nm]	組成	膜厚 [nm]	組成	膜密度	膜厚 [nm]	膜密度	膜厚 [nm]	膜密度	膜厚 [nm]	膜密度	膜厚 [nm]	膜密度
101	-	1.3	アモルファスIZO	150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
102	-	9.2	アモルファスIZO	150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
103	-	13.5	アモルファスIZO	150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
104	-	19.5	アモルファスIZO	150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
105	-	30.2	アモルファスIZO	150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
106	-	1.3	アモルファスIZO	150	窒化シリコン	高密度	1000	-	-	-	-	-	1000	-
107	-	9.2	アモルファスIZO	150	窒化シリコン	高密度	1000	-	-	-	-	-	1000	-
108	-	13.5	アモルファスIZO	150	窒化シリコン	高密度	1000	-	-	-	-	-	1000	-
109	-	19.5	アモルファスIZO	150	窒化シリコン	高密度	1000	-	-	-	-	-	1000	-
110	-	30.2	アモルファスIZO	150	窒化シリコン	高密度	1000	-	-	-	-	-	1000	-
111	-	9.2	アモルファスIZO	150	窒化シリコン	高密度	400	-	-	-	-	-	400	-
112	-	9.2	アモルファスIZO	150	窒化シリコン	高密度	500	-	-	-	-	-	500	-
113	-	9.2	アモルファスIZO	150	窒化シリコン	高密度	1500	-	-	-	-	-	1500	-
114	-	9.2	アモルファスIZO	150	窒化シリコン	高密度	1700	-	-	-	-	-	1700	-
115	-	9.2	アモルファスIZO	150	窒化シリコン	低密度	500	高密度	500	-	-	-	1000	-
116	-	9.2	アモルファスIZO	150	窒化シリコン	高密度	500	低密度	500	-	-	-	1000	-
117	-	9.2	アモルファスIZO	150	窒化シリコン	高密度	300	高密度	300	低密度	400	-	1000	-
118	-	9.2	アモルファスIZO	150	窒化シリコン	低密度	400	高密度	300	高密度	300	-	1000	-
119	-	9.2	アモルファスIZO	150	窒化シリコン	高密度	450	低密度	100	高密度	450	-	1000	10
120	-	9.2	アモルファスIZO	150	窒化シリコン	高密度	400	低密度	200	高密度	400	-	1000	20
121	-	9.2	アモルファスIZO	150	窒化シリコン	高密度	300	低密度	400	高密度	300	-	1000	40
122	-	9.2	アモルファスIZO	150	窒化シリコン	高密度	250	低密度	500	高密度	250	-	1000	50
123	-	9.2	アモルファスIZO	150	窒化シリコン	高密度	200	低密度	600	高密度	200	-	1000	60
124	-	9.2	アモルファスIZO	150	酸化シリコン	高密度	300	低密度	400	高密度	300	-	1000	40
125	-	9.2	アモルファスIZO	150	酸化シリコン	高密度	300	低密度	400	高密度	300	-	1000	40
126	-	9.2	アモルファスITO	150	窒化シリコン	高密度	300	低密度	400	高密度	300	-	1000	40
127	-	9.2	PEDOT	150	窒化シリコン	高密度	300	低密度	400	高密度	300	-	1000	40
128	-	9.2	アモルファスIZO	30	窒化シリコン	高密度	300	低密度	400	高密度	300	-	1000	40
129	-	9.2	アモルファスIZO	50	窒化シリコン	高密度	300	低密度	400	高密度	300	-	1000	40
130	-	9.2	アモルファスIZO	300	窒化シリコン	高密度	300	低密度	400	高密度	300	-	1000	40
131	-	9.2	アモルファスIZO	350	窒化シリコン	高密度	300	低密度	400	高密度	300	-	1000	40
132	あり	9.2	アモルファスIZO	150	窒化シリコン	高密度	300	低密度	400	高密度	300	-	1000	40
133	あり	9.2	アモルファスIZO	150	窒化シリコン	高密度	300	低密度	400	高密度	300	-	1000	40
134	あり	9.2	アモルファスIZO	150	窒化シリコン	高密度	300	低密度	400	高密度	300	-	1000	40
135	-	9.2	アモルファスIZO	150	窒化シリコン	高密度	250	低密度	250	高密度	250	低密度	1000	25
136	-	9.2	アモルファスIZO	150	窒化シリコン	高密度	300	低密度	200	高密度	200	低密度	1000	20

[表2]

有機EL 素子番号	評価項目			
	DS (保存前)	DS (保存後)	整流特性 [整流比]	密着性
101	2	2	3	○
102	2	2	3	○
103	2	2	2	○
104	2	2	2	○
105	1	1	1	○
106	4	4	4	○
107	4	4	4	○
108	4	3	3	○
109	4	3	3	○
110	3	3	3	○
111	3	3	4	○
112	4	4	4	○
113	4	4	4	○
114	3	3	4	○
115	5	4	4	○
116	5	4	4	○
117	5	5	4	○
118	5	5	4	○
119	5	5	5	○
120	6	6	6	○
121	6	6	6	○
122	6	6	6	○
123	5	5	5	○
124	5	5	6	○
125	5	5	6	○
126	6	6	6	○
127	5	5	6	○
128	6	6	5	○
129	6	6	6	○
130	6	6	6	○
131	5	6	5	○
132	6	6	6	◎
133	6	6	6	◎
134	6	6	6	◎
135	6	5	6	○
136	6	5	6	○

## [0300] 〈まとめ〉

表1、2から明らかなように、本発明の有機EL素子は、比較例の有機EL素子と比べて、整流比に優れると共に、ダークスポットの発生が抑制されていることが確認された。

また、金属細線の算術平均粗さRaが好ましい値である有機EL素子108、109は、有機EL素子110と比較して、ダークスポットの発生が抑制されていた。

また、金属細線の算術平均粗さ  $R_a$  がより好ましい値である有機EL素子106、107は、有機EL素子108～110と比較して、整流比に優れると共に、ダークスポットの発生が抑制されていた。

また、無機保護層の膜厚が好ましい値である有機EL素子112、113は、有機EL素子111、114と比較して、ダークスポットの発生が抑制されていた。

[0301] また、無機保護層が、膜密度の異なる3層から形成されている有機EL素子117、118は、有機EL素子111～116と比較して、ダークスポットの発生が抑制されていた。

また、3層からなる無機保護層のうち、中間層が最も膜密度が低い有機EL素子119は、有機EL素子117、118と比較して、整流比に優れていた。

また、中間層の膜厚が無機保護層全体の膜厚に対して20～50%である有機EL素子120～122は、有機EL素子119、123と比較して、整流比に優れると共に、ダークスポットの発生が抑制されていた。

[0302] また、無機保護層が窒化シリコンである有機EL素子121は、有機EL素子124、125と比較して、ダークスポットの発生が抑制されていた。

また、透明導電層がアモルファスな金属酸化物である有機EL素子121は、有機EL素子127と比較して、ダークスポットの発生が抑制されていた。

また、透明導電層の膜厚が好ましい値である有機EL素子129、130は、有機EL素子128、131と比較して、整流比に優れると共に、ダークスポットの発生が抑制されていた。

また、下地層を設けた有機EL素子132～134は、有機EL素子121と比較して、基材と金属細線間の密着性に優れていた。

## 符号の説明

- [0303] 1 有機EL素子  
2 透明フレキシブル基材

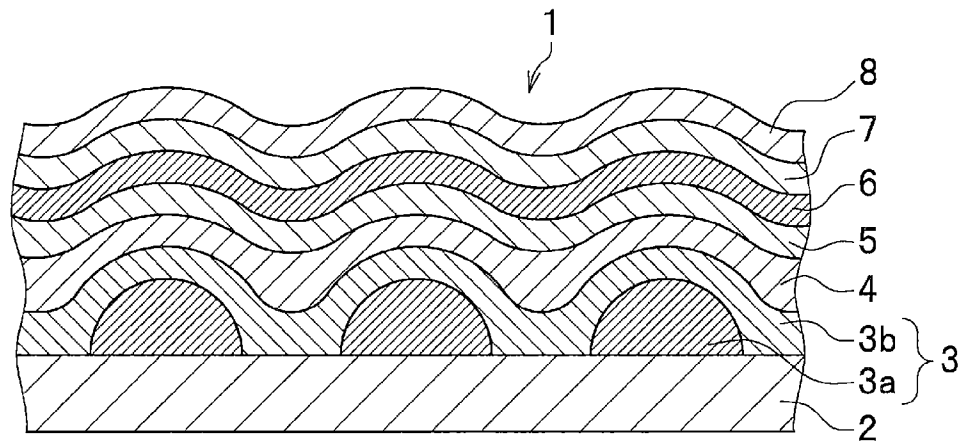
- 3 第1電極
  - 3 a 金属細線
  - 3 b 透明導電層
- 4 有機機能層
- 5 第2電極
- 6 無機保護層
  - 6 a 第1無機保護層
  - 6 b 第2無機保護層
  - 6 c 第3無機保護層
- 7 接着剤層
- 8 封止部材（封止層）
- 9 ガスバリアー層
- 10 下地層

## 請求の範囲

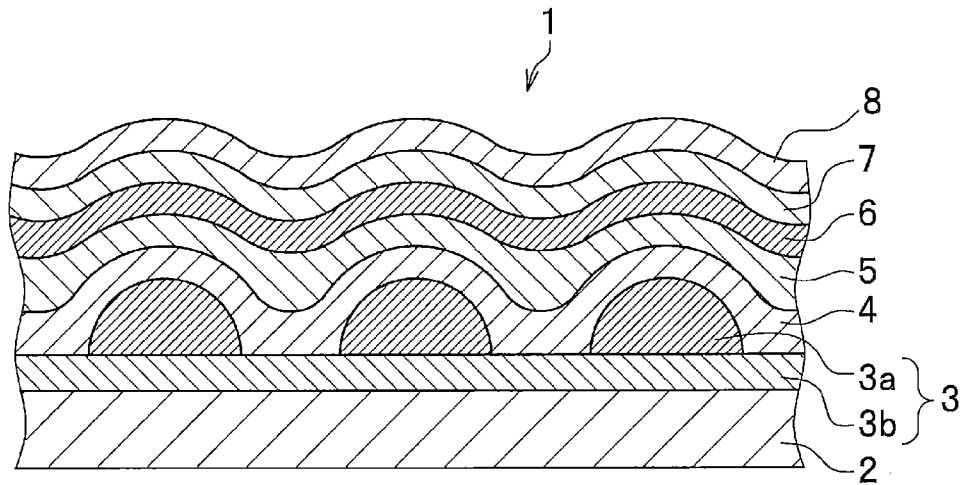
- [請求項1] 透明フレキシブル基材上に、少なくとも金属細線と透明導電層とを含む第1電極、有機機能層、第2電極、無機保護層、接着剤層、封止部材が順次積層された有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項2] 前記金属細線の算術平均粗さ  $R_a$  が  $1 \sim 20 \text{ nm}$  である請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項3] 前記金属細線の算術平均粗さ  $R_a$  が  $1 \sim 10 \text{ nm}$  である請求項1又は請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項4] 前記無機保護層の膜厚が  $500 \sim 1500 \text{ nm}$  である請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項5] 前記無機保護層が、膜密度の異なる3層から形成されている請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項6] 前記3層からなる無機保護層のうち、中間層が最も膜密度が低い請求項5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項7] 前記中間層の膜厚が前記無機保護層全体の膜厚に対して  $20 \sim 50\%$  である請求項6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項8] 前記無機保護層が窒化シリコンである請求項1から請求項7のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項9] 前記透明導電層がアモルファスな金属酸化物である請求項1から請求項8のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項10] 前記透明導電層の膜厚が  $50 \sim 300 \text{ nm}$  である請求項1から請求項9のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項11] 前記透明フレキシブル基材と前記第1電極との間に、下地層が設けられている請求項1から請求項10のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項12] 前記下地層に、チオール基を有する化合物、アミノエチル基を有す

るポリ（メタ）アクリレート及びアミノエチル基を有するポリ（メタ）アクリルアミドから選択される少なくとも1種が含有されている請求項11に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

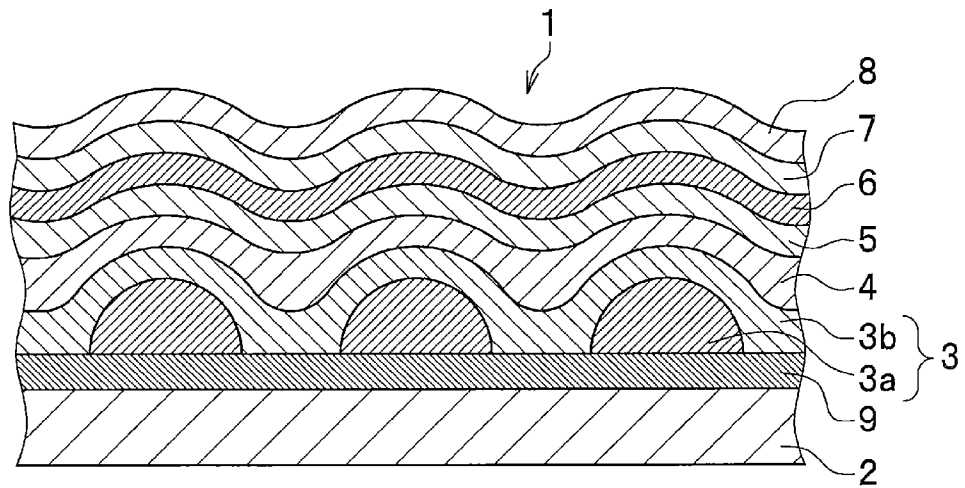
[図1]



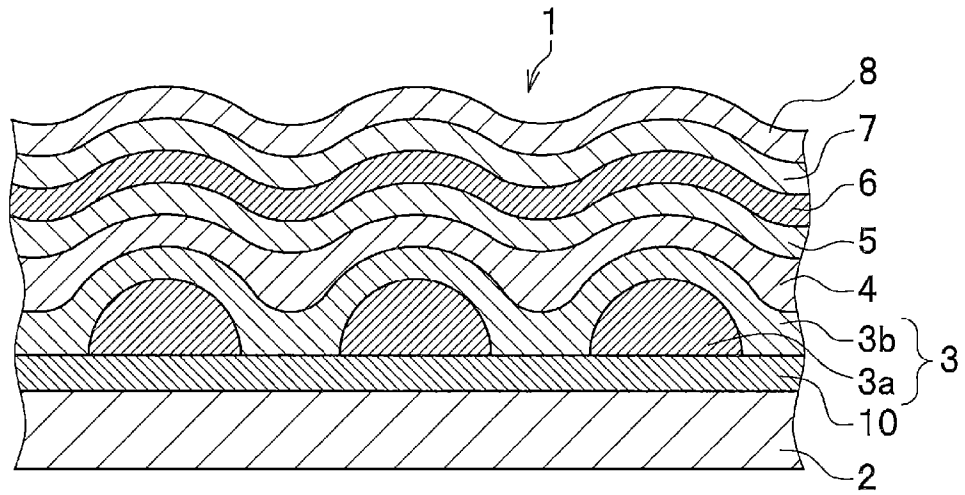
[図2]



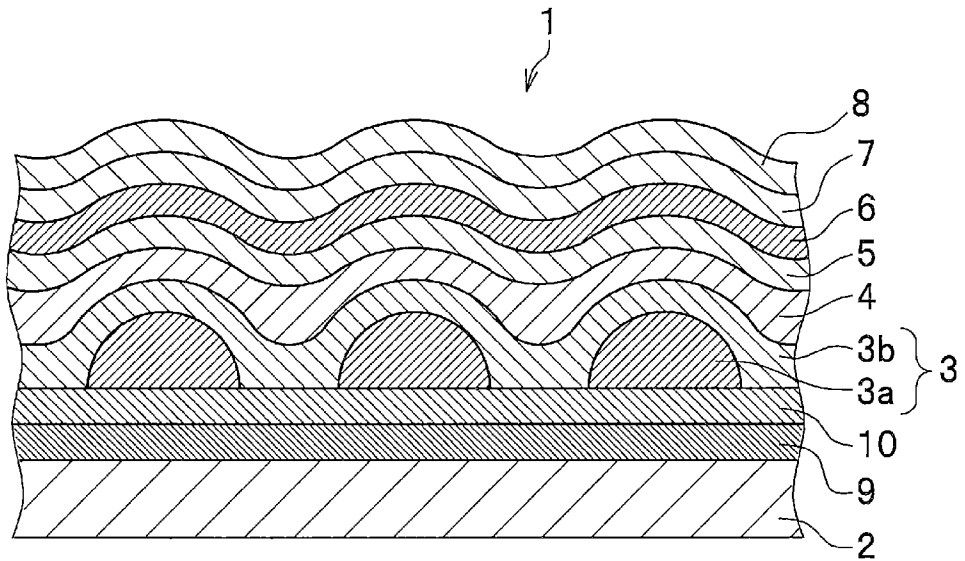
[図3]



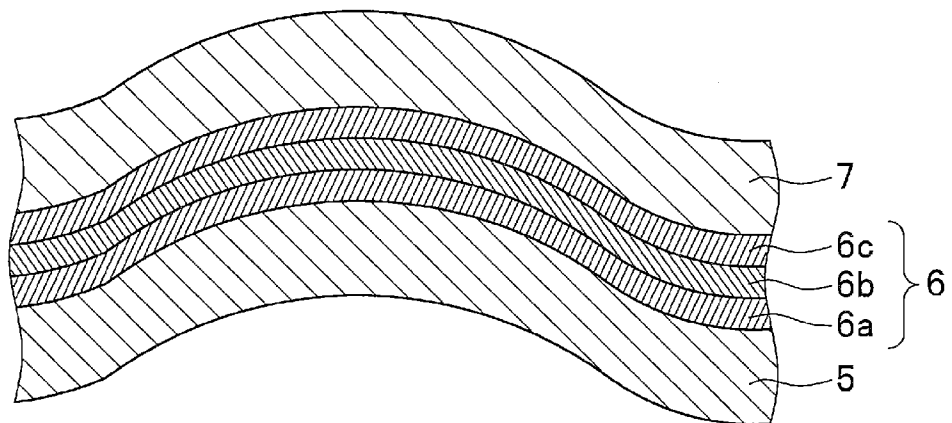
[図4]



[図5]



[図6]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/007047

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 Int.Cl. H05B33/04 (2006.01) i, H01L51/50 (2006.01) i, H05B33/02 (2006.01) i,  
 H05B33/22 (2006.01) i, H05B33/28 (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)  
 Int.Cl. H05B33/04, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/22, H05B33/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
Y	JP 2016-207522 A (KONICA MINOLTA, INC.) 08 December 2016, paragraphs [0042], [0062], [0065], [0075], [0080], [0086], [0104]-[0105], [0160]- [0162], [0165]-[0166], [0253]-[0260], fig. 2 (Family: none)	1-12

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

* Special categories of cited documents:	"I" 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 11 May 2018 (11.05.2018)	Date of mailing of the international search report 22 May 2018 (22.05.2018)
---	--

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/JP2018/007047

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/114860 A1 (KONICA MINOLTA, INC.) 22 September 2011, paragraphs [0037], [0043], fig. 1(b), 3(b) (Family: none)	1-12
Y	JP 2016-181426 A (PIONEER CORP.) 13 October 2016, paragraphs [0019]-[0021], fig. 4 (Family: none)	1-12
Y	WO 2012/081471 A1 (KONICA MINOLTA, INC.) 21 June 2012, claim 1, paragraphs [0066]-[0067], [0169]-[0184], [0220] & US 2013/0285041 A1, claim 1, paragraphs [0087]-[0088], [0208]-[0230], [0310]	2-3, 5-7, 12
Y	JP 2009-37811 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 19 February 2009, paragraphs [0040]-[0044], [0053]-[0061], fig. 4-1, 4-2 & US 2010/0227422 A1, paragraphs [0082]-[0086], [0095]-[0103], fig. 4-1, 4-2 & GB 2464636 A & WO 2009/017024 A1 & DE 112008002067 T & KR 10-2010-0055394 A & CN 101772989 A & TW 200915914 A	5-7, 12
Y	JP 2008-153004 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) 03 July 2008, claim 1, paragraphs [0018], [0032], [0063], [0084]-[0104], fig. 1 (Family: none)	5-7, 12
Y	JP 2003-115220 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 18 April 2003, claims 1, 4, paragraph [0033] & US 2004/0265602 A1, claims 1, 4, paragraph [0121] & WO 2003/032332 A1	12
Y	JP 2016-507400 A (CARESTREAM HEALTH, INC.) 10 March 2016, claims 1, 3 & US 2014/0170407 A1 & WO 2014/093005 A1 & TW 201429955 A & CN 104854197 A & KR 10-2015-0097498 A	12

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/007047

## 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 2014-152317 A (LINTEC CORP.) 25 August 2014, claims 1, 3, 6 & CN 103980844 A & KR 10-2014-0102129 A	12
Y	JP 2013-543901 A (LG CHEM, LTD.) 09 December 2013, claims 1, 6, 15 & US 2013/0202884 A1, claims 1, 6, 15 & EP 2617790 A2 & WO 2012/053831 A2	12
Y	JP 60-203433 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 15 October 1985, claims (Family: none)	12
A	JP 2015-111505 A (FUTABA CORPORATION) 18 June 2015 & US 2015/0162564 A1 & EP 2884554 A1 & CN 104701463 A	1-12
A	WO 2015/170657 A1 (SHARP CORP.) 12 November 2015 & US 2017/0040399 A1	1-12
A	JP 2009-37813 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 19 February 2009 & US 2010/0210047 A1 & GB 2464423 A & GB 201001528 D & WO 2009/016978 A1 & DE 112008002066 T & KR 10-2010-0053534 A & CN 101766057 A & TW 200917886 A	1-12
A	WO 2007/077871 A1 (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) 12 July 2007 & US 2009/0053496 A1 & EP 1970194 A1	1-12
A	JP 2009-117181 A (HITACHI DISPLAYS, LTD.) 28 May 2009 & US 2009/0134786 A1 & US 2010/0279578 A1	1-12
A	JP 2004-228057 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 12 August 2004 & US 2004/0150326 A1	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H05B33/04(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/22(2006.01)i, H05B33/28(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. H05B33/04, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/22, H05B33/28

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
Y	JP 2016-207522 A（コニカミノルタ株式会社） 2016.12.8, 段落[0042], [0062], [0065], [0075], [0080], [0086], [0104]-[0105], [0160]-[0162], [0165]-[0166], [0253]-[0260], [図2] (ファミリーなし)	1-12

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 11.05.2018	国際調査報告の発送日 22.05.2018
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） 大竹 秀紀 電話番号 03-3581-1101 内線 3271

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	WO 2011/114860 A1 (コニカミノルタ株式会社) 2011. 9. 22, 段落[0037], [0043], [図 1(b)], [図 3, (b)] (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 2016-181426 A (パイオニア株式会社) 2016. 10. 13, 段落[0019]-[0021], [図 4] (ファミリーなし)	1-12
Y	WO 2012/081471 A1 (コニカミノルタ株式会社) 2012. 6. 21, 請求項 1, 段落[0066]-[0067], [0169]-[0184], [0220] & US 2013/0285041 A1 請求項 1, 段落[0087]-[0088], [0208]-[0230], [0310]	2-3, 5-7, 12
Y	JP 2009-37811 A (住友化学株式会社) 2009. 2. 19, 段落[0040]-[0044], [0053]-[0061], [図 4-1], [図 4-2] & US 2010/0227422 A1 [0082]-[0086], [0095]-[0103], FIG. 4-1, FIG. 4-2 & GB 2464636 A & WO 2009/017024 A1 & DE 112008002067 T & KR 10-2010-0055394 A & CN 101772989 A & TW 200915914 A	5-7, 12
Y	JP 2008-153004 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2008. 7. 3, 請求項 1, 段落[0018], [0032], [0063], [0084]-[0104], [図 1] (ファミリーなし)	5-7, 12
Y	JP 2003-115220 A (株式会社ブリヂストン) 2003. 4. 18, 請求項 1, 4, 段落[0033], & US 2004/0265602 A1, 請求項 1, 4, 段落[0121], & WO 2003/032332 A1	12
Y	JP 2016-507400 A (ケアストリーム ヘルス インク) 2016. 3. 10, 請求項 1, 3, & US 2014/0170407 A1 & WO 2014/093005 A1 & TW 201429955 A & CN 104854197 A & KR 10-2015-0097498 A	12

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 2014-152317 A (リンテック株式会社) 2014. 8. 25, 請求項 1, 3, 6, & CN 103980844 A, & KR 10-2014-0102129 A	12
Y	JP 2013-543901 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2013. 12. 09, 請求項 1, 6, 15 & US 2013/0202884 A1, 請求項 1, 6, 15, & EP 2617790 A2, & WO 2012/053831 A2	12
Y	JP 60-203433 A (住友ベークライト株式会社) 1985. 10. 15, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	12
A	JP 2015-111505 A (双葉電子工業株式会社) 2015. 6. 18, & US 2015/0162564 A1 & EP 2884554 A1 & CN 104701463 A	1-12
A	WO 2015/170657 A1 (シャープ株式会社) 2015. 11. 12, & US 2017/0040399 A1	1-12
A	JP 2009-37813 A (住友化学株式会社) 2009. 2. 19, & US 2010/0210047 A1 & GB 2464423 A & GB 201001528 D & WO 2009/016978 A1 & DE 112008002066 T & KR 10-2010-0053534 A & CN 101766057 A & TW 200917886 A	1-12
A	WO 2007/077871 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2007. 7. 12, & US 2009/0053496 A1 & EP 1970194 A1	1-12
A	JP 2009-117181 A (株式会社 日立ディスプレイズ) 2009. 5. 28, & US 2009/0134786 A1 & US 2010/0279578 A1	1-12
A	JP 2004-228057 A (富士写真フイルム株式会社) 2004. 8. 12, & US 2004/0150326 A1	1-12