

(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  
2013 年 4 月 4 日(04.04.2013)



(10) 国際公開番号  
**WO 2013/047660 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*H05B 33/28* (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)  
*H01B 5/14* (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)  
*H01B 13/00* (2006.01) *H05B 33/26* (2006.01)  
*H01L 51/42* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/074887
- (22) 国際出願日: 2012 年 9 月 27 日(27.09.2012)
- (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 2011-211918 2011 年 9 月 28 日(28.09.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタホールディングス株式会社 (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (71) 出願人 (米国についてのみ): 竹田 昭彦 (TAKE-DA, Akihiko) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 コニカミノルタアドバンストレイヤー株式会社内 Tokyo (JP). 末松 孝敏 (SUEMATSU, Takatoshi) [JP/JP]; 〒1928505 東京都

八王子市石川町 2 9 7 0 番地 コニカミノルタアドバンストレイヤー株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所 (KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 3 号 東京宝塚ビル 1 7 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (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

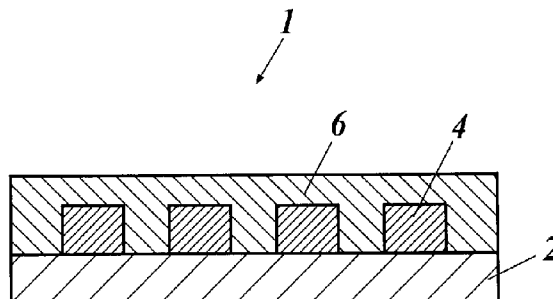
[続葉有]

(54) Title: TRANSPARENT ELECTRODE, ORGANIC ELECTRONIC ELEMENT, AND METHOD FOR PRODUCING TRANSPARENT ELECTRODE

(54) 発明の名称: 透明電極、有機電子素子および透明電極の製造方法

[図1]

**FIG.1**



(57) Abstract: A transparent electrode (1) comprises a transparent substrate (2), a metal conductor layer (4) which is formed of a fine metal wire pattern, and a polymer conductor layer (6) which is formed of a conductive polymer that contains a polymeric acid. The metal conductor layer (4) is formed on the transparent substrate (2), and the metal conductor layer (4) is covered by the polymer conductor layer (6). In this transparent electrode (1), the polymer conductor layer (6) has a surface resistivity of 10,000  $\Omega/\square$  or less and the polymeric acid contains a fluorinated polymeric acid and a non-fluorinated polymeric acid. In the polymer conductor layer (6), the concentration of the fluorinated polymeric acid increases in the direction from the transparent substrate (2) toward the polymer conductor layer (6).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/047660 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

透明電極 (1) は、透明基板 (2) と、金属細線パターンからなる金属導電層 (4) と、ポリマー酸を含む導電性ポリマーからなるポリマー導電層 (6) とを備え、透明基板 (2) 上に金属導電層 (4) が形成され、金属導電層 (4) がポリマー導電層 (6) で被覆されている。透明電極 (1) では、ポリマー導電層 (6) の表面比抵抗が  $10000\ \Omega/\square$  以下であり、前記ポリマー酸がフッ素化ポリマー酸と非フッ素化ポリマー酸とを含み、ポリマー導電層 (6) では、透明基板 (2) からポリマー導電層 (6) へ向かう方向に沿って、前記フッ素化ポリマー酸の濃度が増加している。

## 明 細 書

### 発明の名称：透明電極、有機電子素子および透明電極の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は透明電極、有機電子素子および透明電極の製造方法に関する。

#### 背景技術

[0002] 近年、透明電極を用いた陽極の上に有機機能層を積層し、その上に陰極を形成した有機EL素子や有機太陽電池といった有機電子素子が注目されており、このような素子において、透明電極は必須の構成技術となっている。

[0003] 従来、透明電極は、透明基板上に、インジウムスズの複合酸化物（ITO）膜を真空蒸着法やスパッタリング法で製膜したITO透明電極が、その導電性や透明性といった性能の点から、主に使用されてきた。

しかし、ITOを用いた電極は、真空蒸着法やスパッタリング法による枚葉処理であるため、生産性が低く、大面積素子の製造に適していない。また、可撓性に劣るためフレキシブル性が求められる素子用途には適用できない。さらに、近年、有機電子素子に使用される透明電極には、大面積かつ低抵抗が要求されており、ITO透明電極の抵抗値では不十分となってきた。

[0004] そこで、ITO電極の代わりに金属ナノ粒子やCNTを用いた透明金属電極、また導電性ポリマーを用いた透明ポリマー電極が提案されている。

しかし、透明金属電極の場合、表面凹凸が粗いため、薄膜である正孔注入層の形成が困難となり、電流リークの要因となる。

また、透明ポリマー電極においても、正孔注入層を湿式形成すると、ポリマー電極層が膨潤、再溶解し、有機EL素子においてダークスポットの発生や、界面抵抗増大による効率の低下といった問題を生じる。

[0005] このような問題に対し、金属パターン導電層上に導電性ポリマー層を積層した構造（例えば、特許文献1，2参照）が提案されている。

これらの構造は、金属導電層の凹凸が平滑化され、電流リークが抑制でき

、面内で均一な導電性が得られるが、導電性ポリマーが可視部に高い吸収を持つ素材であるため、透明電極の透明性と導電性とを同時に満足することが困難である。

[0006] また、素子の効率向上、駆動電圧低下のため、正孔注入層といった緩衝層に、フッ素化ポリマー酸でドーピングされた導電性高分子を用いる方法（例えば、特許文献3，4，5参照）が提案されている。

これらの材料は仕事関数が高く、正孔注入機能は向上しているが、ITOなどの透明電極上に正孔注入のための緩衝層の形成が必要かつ薄膜で均一に形成しなければならず、生産性が低く、素子の性能バラツキが高いといった問題がある。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2008-288102号公報  
特許文献2：特開2009-140790号公報  
特許文献3：特表2006-527277号公報  
特許文献4：特開2007-221132号公報  
特許文献5：特表2008-546900号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0008] したがって、本発明の主な目的は、透明性と導電性とを同時に満足できる透明電極であって、これを有機電子素子に用いた場合に、素子性能を向上させることができる透明電極およびその製造方法を提供することである。

### 課題を解決するための手段

- [0009] 上記課題を解決するため、本発明の一態様によれば、  
透明基板と、  
金属細線パターンからなる金属導電層と、  
ポリマー酸を含む導電性ポリマーからなるポリマー導電層とを備え、

前記透明基板上に前記金属導電層が形成され、前記金属導電層が前記ポリマー導電層で被覆された透明電極において、

前記ポリマー導電層の表面比抵抗が $10000\ \Omega/\square$ 以下であり、

前記ポリマー酸がフッ素化ポリマー酸と非フッ素化ポリマー酸とを含み、

前記ポリマー導電層では、前記透明基板から前記ポリマー導電層へ向かう方向に沿って、前記フッ素化ポリマー酸の濃度が増加している透明電極が提供される。

[0010] 上記のとおり、本発明の一態様によれば、金属細線パターンからなる金属導電層上に導電性ポリマーからなるポリマー導電層が積層され、金属導電層がポリマー導電層で被覆されている。これにより、金属細線パターン表面の凹凸が平滑化され、電流リークが抑制される。

また、本発明の一態様によれば、表面比抵抗が $10000\ \Omega/\square$ のポリマー導電層を、高導電性である金属導電層上に積層しており、その結果、電極全体として、高い導電性と導電性の面均一性を得ることができ、有機機能層へ過不足無く電流を供給できる。

さらに、本発明の一態様によれば、ポリマー導電層がポリマー酸としてフッ素化ポリマー酸と非フッ素化ポリマー酸とを含み、かつ、透明基板からポリマー導電層へ向かう方向でフッ素化ポリマー酸濃度が増加しており、その結果、透明電極に正孔注入機能を持たせることができ、さらに電極との一体形成により、素子効率及び生産性が飛躍的に向上する。

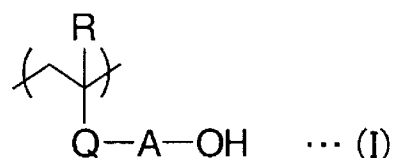
[0011] 好ましくは、前記ポリマー導電層には、

ヒドロキシ基を有する構造単位 (I) からなるポリマー (A) と、

前記構造単位 (I) とヒドロキシ基を有せずかつエステルまたはアミド結合を有する構造単位 (II) とからなるポリマー (B) とのうち、

いずれか一方のヒドロキシ基含有ポリマーが含有されている。

[0012] [化1]





が向上し、有機電子素子の製造工程における透明電極の損傷、性能劣化を抑制することができる。さらに、この透明電極を用いることにより、有機電気素子の性能、特に寿命を向上させることができる。

[0016] 本発明の他の態様によれば、

透明基板上に金属細線パターンを印刷して金属導電層を形成する工程と、  
フッ素化ポリマー酸および非フッ素化ポリマー酸を含む塗布液を、前記透明基板および前記金属導電層上に塗布し、表面比抵抗が $10000\Omega/\square$ 以下のポリマー導電層を形成して前記金属導電層を被覆する工程と、  
を備える透明電極の製造方法が提供される。

### 発明の効果

[0017] 本発明によれば、透明性と導電性とを同時に満足できる透明電極を提供することができる、ひいては当該透明電極を有機電子素子に用いた場合に、素子性能を向上させることができる。

### 図面の簡単な説明

[0018] [図1]透明電極の概略構成を示す断面図である。

[図2A]透明電極の金属導電層のパターン形状を例示する平面図である。

[図2B]図2Aの変形例を示す図である。

[図2C]図2Aの変形例を示す図である。

[図2D]図2A～図2Cの変形例を示す図である。

[図3]有機EL素子の概略構成を示す断面図である。

[図4A]有機EL素子の製造方法を経時的に説明するための概略的な平面図である。

[図4B]図4Aの後続の工程を示す図である。

[図4C]図4Bの後続の工程を示す図である。

[図4D]図4Cの後続の工程を示す図である。

[図4E]図4Dの後続の工程を示す図である。

[図4F]図4Eの後続の工程を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0019] 以下、図面を参照しながら本発明の好ましい実施形態について説明する。

[0020] 《透明電極（１）》

図１に示すとおり、透明電極１は主に透明基板２、金属導電層４およびポリマー導電層６から構成されている。

透明基板２上には、金属粒子の細線パターンからなる金属導電層４が形成されている。金属導電層４では、金属粒子の細線が、図２Ａ～図２Ｃに示すとおりにストライプ状に形成されてもよいし、図２Ｄに示すとおりにメッシュ状（網目状）に形成されてもよい。

金属導電層４上には、導電性ポリマーからなるポリマー導電層６が形成されている。ポリマー導電層６は面一的に形成され、金属導電層４の表面および金属導電層４間から露出する透明基板２の表面を被覆している。

[0021] 《金属導電層（４）》

本発明の金属導電層は、金属粒子を含有し、透明ガラス基板上に一定のパターン状に形成されている。これにより金属粒子を含有する光不透過の導電部と透光性窓部を併せ持つ透明基板となり、透明性、導電性に優れた透明電極を作製できる。

金属粒子は、導電性に優れていれば特に制限はなく、例えば、金、銀、銅、鉄、ニッケル、クロム等の金属の他に合金でもよい。特に、後述のようにパターンの形成のしやすさの観点から金属材料の形状は、金属ナノ粒子または金属ナノワイヤであることが好ましく、金属粒子は導電性及び安定性の観点から銀であることが好ましい。

パターン形状には特に制限はないが、例えば、導電部がストライプ状、あるいはメッシュ状がよいが、開口率は透明性の観点から８０％以上であることが好ましい。開口率とは、光不透過の導電部が全体に占める割合である。例えば、導電部が線幅１００μｍ、線間隔１ｍｍのストライプ状パターンの場合、開口率はおおよそ９０％である。パターンの線幅は、１０～２００μｍが好ましい。当該範囲であれば、所望の導電性及び透明性を得ることができる。細線の高さは、０．２～２．０μｍが好ましい。当該範囲であれば、所

望の導電性を得ることができる。

導電部がストライプ状またはメッシュ状の電極を形成する方法としては、金属微粒子を含有するインクを、グラビア、フレキソ、スクリーン印刷といったパターン様版を用い所望の形状に印刷する方法や、直接、インクジェット印刷によりパターン形成する方法がある。細線描画性、金属細線の導電性、生産性の観点から、スクリーン印刷、インクジェット印刷が好ましい。

また、金属導電層は透明基板にダメージを与えない範囲で加熱処理を施すことが好ましい。これにより、金属粒子同士の融着が進み、金属導電層を導電化するため、特に好ましい。

[0022] 《ポリマー導電層（6）》

本発明のポリマー導電層は、金属細線パターンからなる金属導電層上に積層され、金属導電層を被覆している。これにより、電極面全体で均一な導電性を得ることができ、さらに金属導電層上の凹凸を平滑化し、素子の電流リークを抑制できる。

本発明のポリマー導電層は、導電性ポリマー（ポリマー酸を含む。）から構成され、表面比抵抗が $10000\Omega/\square$ 以下であり、好ましくは $5000\Omega/\square$ 未満である。

ポリマー導電層では、導電性ポリマー中のポリマー酸がフッ素化ポリマー酸と非フッ素化ポリマー酸とを含み、該透明基板から該ポリマー導電層へ向かう方向において、フッ素化ポリマー酸の濃度が増加している。これにより、正孔注入機能を有する透明電極を一体形成することができ、素子効率及び生産性を飛躍的に向上できる。

「透明基板からポリマー導電層へ向かう方向において、フッ素化ポリマー酸の濃度が増加している」とは、ポリマー導電層のフッ素化ポリマー酸の濃度が透明基板側からその反対側（ポリマー導電層の表面（露出面）側）に向かって実質的に増加していればよい。ここでいう「実質的に増加」とは、ポリマー導電層の層厚方向の途中で濃度が同じである場合や、層厚方向において透明基板側よりポリマー導電層の露出面側で濃度が一時的に減少したりす

る場合も含む。ただ、フッ素化ポリマー酸の濃度は、好ましくは、ポリマー導電層の層厚方向において透明基板側よりポリマー導電層の露出面側で一時的に減少する場合を含まない。

[0023] 前述のごとくフッ素化ポリマー酸に濃度勾配を持たせる方法としては、特に限定されないが、導電性ポリマー（フッ素化ポリマー酸および非フッ素化ポリマー酸を含む。）を含む塗布液を用いて、湿式形成することで得られる。

例えば、グラビア、フレキソ印刷やインクジェット印刷を用いることができる。

フッ素化ポリマー酸の濃度勾配形成の観点から、印刷時の湿潤膜厚が $1\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。

フッ素化ポリマー酸の濃度勾配形成は、フッ素化ポリマー酸が非フッ素化ポリマー酸などの他の材と比較し、表面エネルギーが小さいため、液相で表面配向し、表面近傍に局在化するためと考えられる。

フッ素化ポリマー酸の分布は、ポリマー導電層表面側の相対膜厚30%の部分に、全フッ素化ポリマー酸の50%以上（重量比）が局在化することが、正孔注入機能の観点から好ましく、60%以上が局在することがさらに好ましい。

フッ素化ポリマー酸の表面エネルギーは、表面配向性の観点から、 $30\ \text{mN/m}$ 以下が好ましく、 $25\ \text{mN/m}$ 以下がさらに好ましい。この表面エネルギーは、フッ素化ポリマー酸のフッ素化率で調整することができ、フッ素化率を上げることで低表面エネルギーとすることができる。

[0024] また、フッ素化ポリマー酸に濃度勾配を持たせる別の方法としては、ポリマー酸の溶媒に対する溶解度差を利用する方法を用いることができる。

フッ素化ポリマー酸及び非フッ素化ポリマー酸に対し、異なる溶解度を有する溶媒を用いて溶液を調製し、これを塗布し、ポリマー層を形成する。

乾燥で該溶媒を除去する際、溶解度の大小に応じて、ポリマー酸に濃度分布を生じさせることができる。

溶解度は、複数の溶媒を用い、混合比により調整してもよく、また、乾燥速度によっても調整することができる。

[0025] (1) 導電性ポリマー

本発明では、ポリマー導電層は導電性ポリマーを含有する。

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

[0026] (1. 1)  $\pi$ 共役系導電性高分子

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

[0027] (1. 1. 1)  $\pi$ 共役系導電性高分子前駆体モノマー

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

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

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

[0028] (1. 2) ポリマー酸

本発明に用いられるポリマー酸は、置換もしくは未置換のポリアルキレン

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

このポリマー酸は、 $\pi$ 共役系導電性高分子を溶媒に可溶化させる可溶化高分子である。また、ポリマー酸のアニオン基は、 $\pi$ 共役系導電性高分子に対するドーパントとして機能して、 $\pi$ 共役系導電性高分子の導電性と耐熱性を向上させる。

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

[0029] ポリマー酸の具体例としては、ポリビニルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリアリルスルホン酸、ポリアクリル酸エチルスルホン酸、ポリアクリル酸ブチルスルホン酸、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ポリイソプレンスルホン酸、ポリビニルカルボン酸、ポリスチレンカルボン酸、ポリアリルカルボン酸、ポリアクリルカルボン酸、ポリメタクリルカルボン酸、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンカルボン酸、ポリイソプレンカルボン酸、ポリアクリル酸等が挙げられる。これらの単独重合体であってもよいし、2種以上の共重合体であってもよい。

ポリマー酸がスルホン酸を有する化合物である場合、後述するヒドロキシ基含有ポリマーの縮合による架橋反応を促進するため、好ましい。

さらに、これらの中でも、ポリスチレンスルホン酸、ポリイソプレンスルホン酸、ポリアクリル酸エチルスルホン酸、ポリアクリル酸ブチルスルホン酸が好ましい。これらのポリマー酸は、ヒドロキシ基含有ポリマーとの相溶性が高く、また、得られる導電性ポリマーの導電性をより高くできる。

[0030] ポリマー酸の重合度は、モノマー単位が10～100000個の範囲であることが好ましく、溶媒溶解性及び導電性の点からは、50～10000個の範囲がより好ましい。

[0031] ポリマー酸の製造方法としては、例えば、酸を用いてアニオン基を有さないポリマーにアニオン基を直接導入する方法、アニオン基を有さないポリマーをスルホ化剤によりスルホン酸化する方法、アニオン基含有重合性モノマーの重合により製造する方法が挙げられる。

アニオン基含有重合性モノマーの重合により製造する方法は、溶媒中、アニオン基含有重合性モノマーを、酸化剤及び／または重合触媒の存在下で、酸化重合またはラジカル重合によって製造する方法が挙げられる。

具体的には、所定量のアニオン基含有重合性モノマーを溶媒に溶解させて、一定温度に保ち、該溶媒中に予め溶媒に所定量の酸化剤及び／または重合触媒を溶解した溶液を添加し、所定時間で反応させる。その反応により得られたポリマーは溶媒によって一定の濃度に調整される。この製造方法において、アニオン基含有重合性モノマーにアニオン基を有さない重合性モノマーを共重合させてもよい。

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

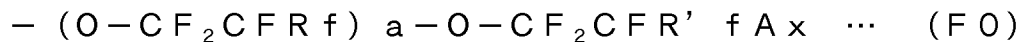
得られたポリマーがポリマー酸の塩である場合には、酸に変質させることが好ましい。アニオン酸に変質させる方法としては、イオン交換樹脂を用いたイオン交換法、透析法、限外ろ過法等が挙げられ、これらの中でも、作業が容易な点から限外ろ過法が好ましい。

[0032] (1. 2. 1) フッ素化ポリマー酸

本発明において使用するフッ素化ポリマー酸は、上述したポリマー酸の主鎖の一部がフッ素原子で置換されているか、側鎖としてフッ素含有基が導入されているものを含む。

側鎖としてフッ素含有基を導入する場合には、以下の式で表される基を導

入することが好ましい。



式(F0)中、「 $R_f$ および $R'_f$ 」は独立に、F、Clまたは1から10個の炭素原子を有する過フッ素化アルキル基から選択される。

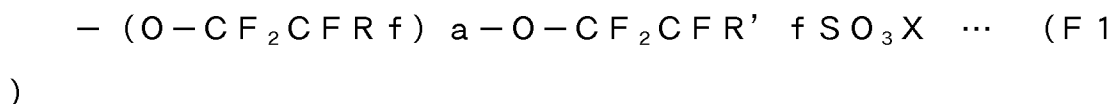
「 $a$ 」は0、1または2である。

「 $A_x$ 」は末端基を表す。 $A_x$ としてはHまたはアニオン基が挙げられ、好ましくは $PO_4X$ （リン酸基）、 $COOX$ （カルボキシル基）、 $SO_3X$ （スルホン酸基）であり、より好ましくは $SO_3X$ （スルホン酸基）である。

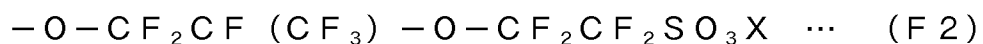
「 $X$ 」はH、Li、Na、Kまたは $N(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)$ であり、好ましくはHである。 $X$ は多価であってもよい。

「 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ 」は同一であってもよいし異なってもよい。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ としては、H、アルキル基などが挙げられ、好ましくはH、 $CH_3$ または $C_2H_5$ である。

式(F0)は好ましくは式(F1)で表される。



[0033] 好ましいフッ素化ポリマー酸の一例は、以下の式で表されるパーフルオロカーボンの骨格と側鎖を有する。



式(F2)中、「 $X$ 」は先に定義したとおりである。

このタイプのフッ素化ポリマー酸は、米国特許第3282875号に開示されており、テトラフルオロエチレン(TFE)と過フッ素化ビニルエーテル $CF_2=CF-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_2F$ 、パーフルオロ(3,6-ジオキサー-4-メチル-7-オクテンスルホンフルオリド)(PDMOF)を共重合させた後、スルホンフルオリド基を加水分解してスルホン酸基に変換し、必要に応じてイオン交換してこれを所望のイオン形態に変換することで製造可能なものである。

[0034] 米国特許第4358545号および米国特許第4940525号に開示さ

れているタイプの好ましいポリマーの一例は、側鎖 $-O-CF_2CF_2SO_3X$ （式中、 $X$ は先に定義したとおりである）を有する。

このポリマーは、テトラフルオロエチレン（TFE）と過フッ素化ビニルエーテル $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$ と、パーフルオロ（3-オキサー4-ペンテンスルホンフルオリド）（POPF）を共重合させた後、加水分解し、さらに必要に応じてイオン交換することで製造可能なものである。

[0035] フッ素化ポリマー酸の合成については周知である。

フッ素化ポリマー酸は、コロイド状の水性分散液として調製可能なものである。また、他の溶媒中での分散液の形にすることもでき、溶媒一例として、アルコール、テトラヒドロフランなどの水溶性エーテル、水溶性エーテルの混合物、それらの組み合わせがあげられるが、これに限定されるものではない。分散液を作るにあたり、ポリマーを酸の形で用いることが可能である。米国特許第4433082号、米国特許第6150426号には、水性アルコール分散液を生成するための方法が開示されている。分散液の生成後、従来技術において周知の方法で、濃度と分散液組成物組成とを調節することが可能である。

フッ素化ポリマー酸の水性分散液は、パーフルオロスルホン酸基を含有するナフィオン（DuPont社製）、カルボン酸基を含有するパーフルオロ型ビニルエーテルからなるフレミオン（旭硝子社製）等を挙げることができる。

本発明におけるフッ素化ポリマー酸は重量平均分子量が10000～4000000の範囲が好ましく、100000～2000000が特に好ましい。フッ素化ポリマー酸の水性分散液の粒子サイズは2nm～140nmが好ましく、2nm～30nmの範囲が特に好ましい。

[0036] 導電性ポリマーに含まれる $\pi$ 共役系導電性高分子とポリマー酸の比率は、「 $\pi$ 共役系導電性高分子」：「ポリマー酸」の質量比で1：1～1：20が好ましい。導電性、分散性の観点からより好ましくは1：2～1：10の範

囲である。

[0037]  $\pi$  共役系導電性高分子を形成する前駆体モノマーをポリマー酸の存在下で化学酸化重合して、本発明に係る導電性ポリマーを得る際に使用される酸化剤は、例えば J. Am. Soc., 85, 454 (1963) に記載されるピロールの酸化重合に適する、いずれかの酸化剤である。実際的な理由のために、安価でかつ取扱い易い酸化剤例えば鉄 (III) 塩、例えば  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 、有機酸及び有機残基を含む無機酸の鉄 (III) 塩、または過酸化水素、重クロム酸カリウム、過硫酸アルカリ（例えば過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム）またはアンモニウム、過ホウ酸アルカリ、過マンガン酸カリウム及び銅塩例えば四フッ化ホウ酸銅を用いることが好ましい。加えて、酸化剤として随時触媒量の金属イオン例えば鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン及びバナジウムイオンの存在下における空気及び酸素も使用することができる。過硫酸塩並びに有機酸及び有機残基を含む無機酸の鉄 (III) 塩の使用が腐食性でないために大きな応用上の利点を有する。

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

[0038] こうした導電性ポリマーは、市販の材料も好ましく利用できる。

例えば、ポリ (3, 4-エチレンジオキシチオフェン) とポリスチレンスルホン酸からなる導電性ポリマー (PEDOT-PSS と略す) が、H. C. Starck 社から Clevios シリーズとして、Aldrich 社から PEDOT-PSS の 483095、560596 として、Nagase

Chemtex社からDenatronシリーズとして市販されている。  
また、ポリアニリンが、日産化学社からORMECONシリーズとして市販されている。

本発明において、こうした剤も好ましく用いることができる。

[0039] (2) 第2ドーパント

第2ドーパントとして水溶性有機化合物を含有してもよい。

本発明で用いることができる水溶性有機化合物には特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、酸素含有化合物が好適に挙げられる。

前記酸素含有化合物としては、酸素を含有する限り特に制限はなく、例えば、ヒドロキシ基含有化合物、カルボニル基含有化合物、エーテル基含有化合物、スルホキシド基含有化合物等が挙げられる。

前記ヒドロキシ基含有化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン等が挙げられ、これらの中でも、エチレングリコール、ジエチレングリコールが好ましい。前記カルボニル基含有化合物としては、例えば、イソホロン、プロピレンカーボネート、シクロヘキサノン、γ-ブチロラクトン等が挙げられる。前記エーテル基含有化合物としては、例えば、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、等が挙げられる。前記スルホキシド基含有化合物としては、例えば、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

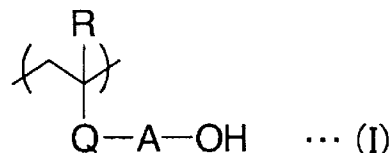
これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよいが、ジメチルスルホキシド、エチレングリコール、ジエチレングリコールから選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。

[0040] (2. 1) ヒドロキシ基含有ポリマー

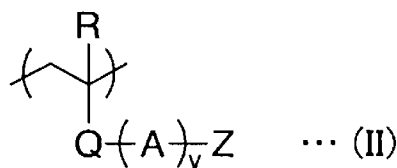
ポリマー導電層は、少なくとも導電性ポリマーとヒドロキシ基含有ポリマーを含有することが好ましく、これらを含有する分散液を、絶縁層を含む金属導電層上に塗布、乾燥して形成される。

ヒドロキシ基含有ポリマーは、ヒドロキシ基を有する構造単位（Ⅰ）からなるポリマー（Ａ）であるか、または前記構造単位（Ⅰ）とヒドロキシ基を有せずかつエステル又はアミド結合を有する構造単位（ⅠⅠ）とからなるポリマー（Ｂ）である。

[0041] [化3]



〔0042〕〔化4〕



[0043] (2. 2. 1) 構造単位 (I)

構造単位（I）において、Rは水素原子、メチル基を表す。また、Qは—C(=O)O—、—C(=O)NRa—を表し、Raは水素原子、アルキル基を表す。アルキル基は、例えば炭素原子数1～5の直鎖、或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。また、これらのアルキル基は置換基で置換されていても良い。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良い。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。

上記アルキル基は分岐を有していてもよく、炭素原子数は、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。アルキル基の例には、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、オクチル基等が含まれる。

上記シクロアルキル基の炭素原子数は、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。シクロアルキル基の例には、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基が含まれる。上記アルコキシ基は、分岐を有していてもよく、炭素原子数は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。アルコキシ基の例としては、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、ヘキシルオキシ基及びオクチルオキシ基が含まれ、好ましくはエトキシ基である。上記アルキルチオ基の炭素数は、分岐を有していてもよく、炭素原子数は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。アルキルチオ基の例としては、メチルチオ基、エチルチオ基等が含まれる。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。アリールチオ基の例にはフェニルチオ基及びナフチルチオ基等が含まれる。上記シクロアルコキシ基の炭素原子数は、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の例には、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及びシクロヘキシロキシ基が含まれる。上記アリール基の炭素

原子数は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。アリール基の例にはフェニル基及びナフチル基が含まれる。上記アリールオキシ基の炭素原子数は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。アリールオキシ基の例にはフェノキシ基及びナフトキシ基が含まれる。上記ヘテロシクロアルキル基の炭素原子数は、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の例にはピペリジノ基、ジオキサニル基及び2-モルホリニル基が含まれる。上記ヘテロアリール基の炭素原子数は、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。ヘテロアリール基の例にはチエニル基、ピリジル基が含まれる。上記アシル基の炭素原子数は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。アシル基の例にはホルミル基、アセチル基及びベンゾイル基が含まれる。上記アルキルカルボンアミド基の炭素原子数は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の例にはアセトアミド基等が含まれる。上記アリールカルボンアミド基の炭素原子数は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。アリールカルボンアミド基の例にはベンズアミド基等が含まれる。上記アルキルスルホンアミド基の炭素原子数は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。スルホンアミド基の例にはメタンスルホンアミド基等が含まれる。上記アリールスルホンアミド基の炭素原子数は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。アリールスルホンアミド基の例には、ベンゼンスルホンアミド基及びp-トルエンスルホンアミド基が含まれる。上記アラルキル基の炭素原子数は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。アラルキル基の例にはベンジル基、フェネチル基及びナフチルメチル基が含まれる。上記アルコキシカルボニル基の炭素原子数は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の例にはメトキシカルボニル基が含まれる。上記アリールオキシカルボニル基の炭素原子数は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。アリーロキシカルボニル基の例にはフェノキシカルボニル基が含まれる。上記アラルキルオキシカルボニル基の炭素原子数は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の例にはベンジルオキシカルボニル基が含まれる。上記アシルオキシ基の炭素原子数は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。アシルオキシ基の例にはアセトキシ基及びベンゾイルオキシ基が含まれる。上記アルケニル基の炭素原子数は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。アルケニル基の例に、ビニル基、アリル基及びイソプロペニル基が含まれる。上記アルキニル基の炭素原子数は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。アルキニル基の例にはエチニル基が含まれる。上記アルキルスルホニル基の炭素原子数は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の例に、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基が含まれる。上記アリールスルホニル基の炭素原子数は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の例に、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基が含まれる。上記アルキルオキシスルホニル基の炭素原子数は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の例に、メトキシスルホニル基、エトキシスルホニル基が含まれる。上記アリーロキシスルホニル基の炭素原子数は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の例に、フェノキシスルホニル基、ナフトキシスルホニル基が含まれる。上記アルキルスルホニルオキシ基の炭素原子数は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の例に、メチルスルホニルオキシ基、エチルスルホニルオキシ基が含まれる。

上記アリールスルホニルオキシ基の炭素原子数は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

の例に、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が含まれる。置換基は同一でも異なっても良く、これら置換基が更に置換されても良い。

構造単位 (I) において、Aは置換或いは無置換アルキレン基、 $(\text{CH}_2\text{CHRbO})_x - \text{CH}_2\text{CHRb} -$ を表す。アルキレン基は、例えば炭素原子数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良い。また、R<sub>b</sub>は水素原子、アルキル基を表す。アルキル基は、例えば炭素原子数1～5の直鎖、或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。また、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良い。更に、xは平均繰り返しユニット数で0～100の整数を表し、1～100が好ましく、より好ましくは1～10である。繰り返しユニット数は分布を有しており、表記は平均値を示し、小数点以下1桁で表記しても良い。

[0044] (2. 2. 2) 構造単位 (II)

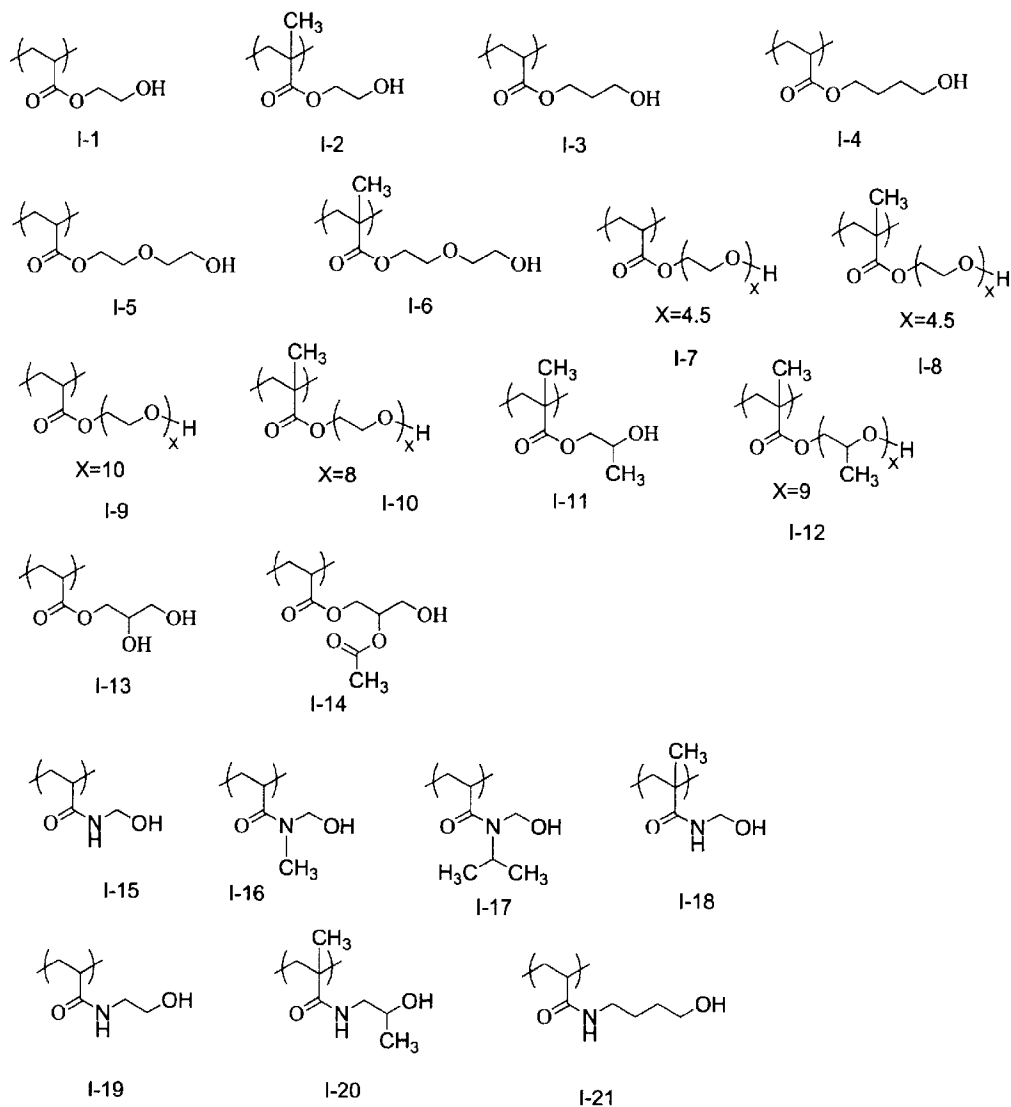
構造単位 (II) において、R、Q、R<sub>a</sub>、A、R<sub>b</sub>、xは構造単位 (I) で定義した内容と同義である。

構造単位 (II) において、yは0、1を表す。また、Zはアルコキシ基、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_c$ 、 $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{R}_d$ 、 $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}_e)_3$ を表し、アルコキシ基は、例えば炭素原子数1～12が好ましく、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基で、更に好ましくはメトキシ基である。これらのアルコキシ基は前述した置換基で置換されても良い。R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub>、R<sub>e</sub>はアルキル基、パーフルオロアルキル基、アリール基を表し、アルキル基は、例えば炭素原子数1～12が好ましく、より好ましくはメチル基、エチル基で、更に好ましくはメチル基である。これらのアルキル基は前述した置換基で置換されても良い。パーフルオロアルキル基は、例えば炭素原子数1～8が好ましく、より好ましくはトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基で、更に好ましくはトリフルオロメチル基である。アリール基は、例えばフェニル基、トルイル基が好ましく、より好ましくはトルイル基である。更に、こ

これらのアルキル基、パーフルオロアルキル基、アリール基は前述した置換基で置換されても良い。

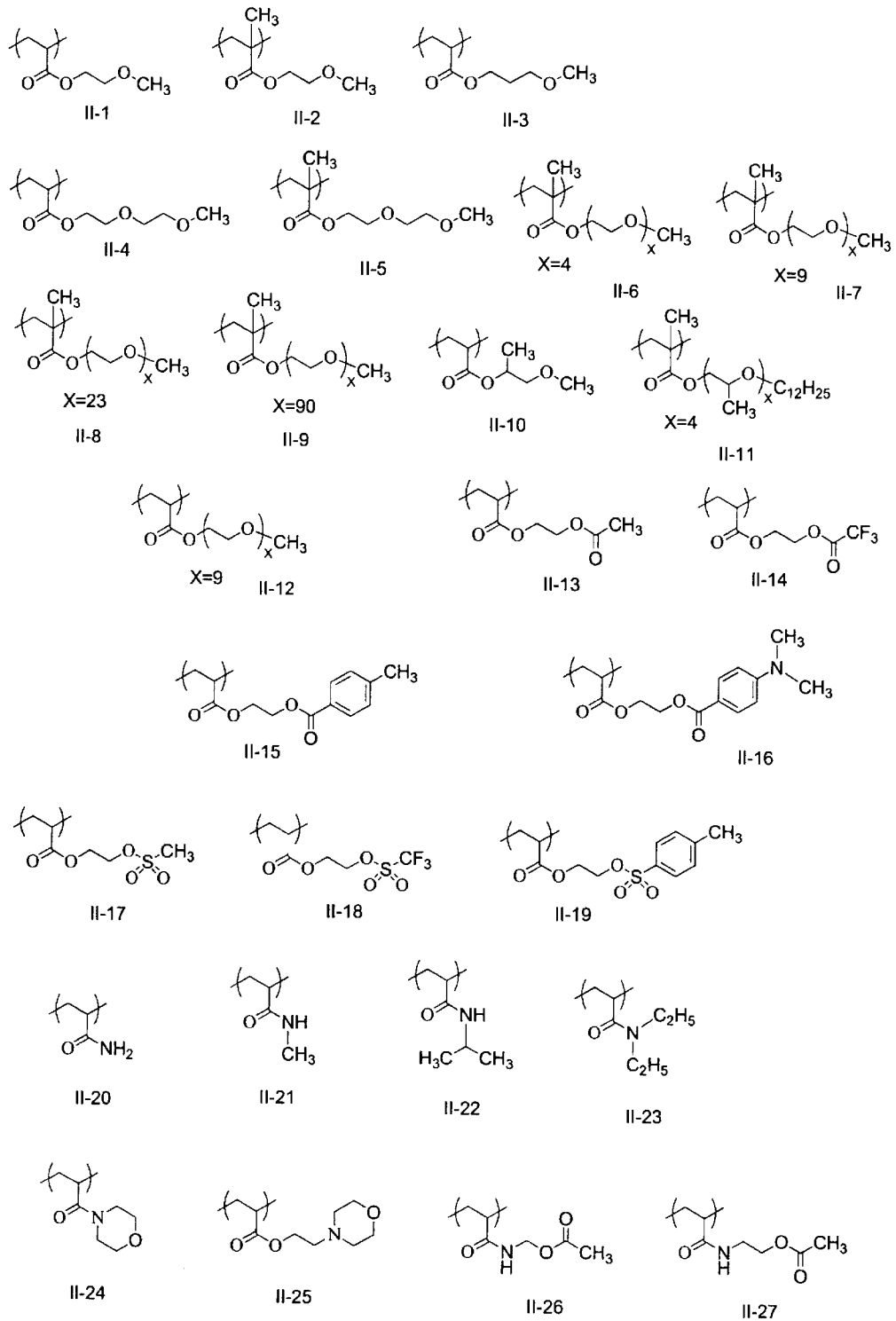
[0045] 以下に構造単位 (I)、構造単位 (II) の代表的具体例を示すが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

[0046] [化5]



[0047]

## [化6]



[0048] ポリマー導電層の塗布は、前述のグラビア印刷法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法等の印刷方法に加えて、ロールコート法、バーコート法、ディ

ップコーティング法、スピンコーティング法、キャスト法、ダイコート法、ブレードコート法、バーコート法、グラビアコート法、カーテンコート法、スプレーコート法、ドクターコート法、インクジェット法等の塗布法を用いることができる。

[0049] ポリマー導電層は、ヒドロキシ基含有ポリマーとして、前述のポリマー（A）またはポリマー（B）のいずれか一方を含むことで、導電性ポリマーの導電性が増強され、高い導電性を得ることができる。

また、ポリマー導電層は、金属導電層上に積層され、金属導電層を平滑化する機能も有するが、ヒドロキシ基含有ポリマーの高い透明性により、導電性ポリマー単独では得られない、高い透明性と導電層表面の高い平滑性を両立できる。さらに、ヒドロキシ基含有ポリマー間で、脱水縮合により架橋するため、耐水性、耐溶媒性など膜強度が向上する。

[0050] ポリマー導電層の導電性ポリマーとヒドロキシ基含有ポリマーとの比率は、導電性ポリマーを100質量部としたとき、ヒドロキシ基含有ポリマーが30質量部から900質量部であることが好ましく、電流リーク防止、ヒドロキシ基含有ポリマーの導電性増強効果、透明性の観点から、ヒドロキシ基含有ポリマーが100質量部以上であることがより好ましい。

ポリマー導電層の乾燥膜厚は30～2000nmであることが好ましい。導電性の点から、100nm以上であることがより好ましく、電極の表面平滑性の点から、200nm以上であることがさらに好ましい。また、透明性の点から、1000nm以下であることがより好ましい。

[0051] ポリマー導電層を塗布した後、適宜乾燥処理を施すことができる。

乾燥処理の条件として特に制限はないが、基材や導電層が損傷しない範囲の温度で乾燥処理することが好ましい。例えば、80～120℃で10秒から10分の乾燥処理をすることができる。さらに、脱水縮合反応を促進させるため、100～250℃で10秒から60分の熱処理をすることができる。

[0052] 本発明において、酸触媒を用いてヒドロキシ基含有ポリマーの架橋反応を促

進、完了させることができる。酸触媒としては、塩酸、硫酸や硫酸アンモニウムを用いることができる。また導電性ポリマーにドーパントとして用いるポリアニオンにおいて、スルホ基含有ポリアニオンを使用することで、ドーパントと触媒を兼用することができる。

[0053] 本発明の導電性ポリマー及びヒドロキシ基含有ポリマーを含む分散液は、導電層の導電性、透明性、平滑性を同時に満たす範囲において、さらに他の透明なポリマーや添加剤や架橋剤を含有してもよい。

透明なポリマーとしては、天然高分子樹脂または合成高分子樹脂から広く選択して使用することができ、水溶性高分子または水性高分子エマルジョンが特に好ましい。

水溶性高分子としては、天然高分子のデンプン、ゼラチン、寒天等、半合成高分子のヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、合成高分子のポリビニルアルコール、ポリアクリル酸系高分子、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン等が、水性高分子エマルジョンとしては、アクリル系樹脂（アクリルシリコン変性樹脂、フッ素変性アクリル樹脂、ウレタン変性アクリル樹脂、エポキシ変性アクリル樹脂等）、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂等が、使用することができる。

また、合成高分子樹脂としては、透明な熱可塑性樹脂（例えば、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリメチルメタクリレート、ニトロセルロース、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、フッ化ビニリデン）や、熱・光・電子線・放射線で硬化する透明硬化性樹脂（例えば、メラミンアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、アクリル変性シリケート等のシリコン樹脂）を使用することができる。

添加剤としては、可塑剤、酸化防止剤や硫化防止剤等の安定剤、界面活性剤、溶解促進剤、重合禁止剤、染料や顔料等の着色剤等が挙げられる。

さらに、塗布性等の作業性を高める観点から、溶媒（例えば、水や、アルコール類、グリコール類、セロソルブ類、ケトン類、エステル類、エーテル類、アミド類、炭化水素類等の有機溶媒）を含んでいてもよい。

ヒドロキシ基含有ポリマーの架橋剤としては、例えばオキサゾリン系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤、阻止イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、メラミン系架橋剤、正孔ムアルデヒド系架橋剤等を単独あるいは複数併用して用いることができる。

#### [0054] (3) 形成方法

本発明のポリマー導電層の形成は、特に制限は無く、各種湿式塗布方法により形成することができる。

詳しくは、上記で説明した導電性ポリマー（フッ素化ポリマーおよび非フッ素化ポリマーを含む。）や第2ドーパント（特にはヒドロキシ基含有ポリマー）、溶媒などを用いて一定の塗布液を調製し、当該塗布液を透明基板および金属導電層上に湿式塗布して乾燥させる。

当該湿式塗布方法として、前述のグラビア、フレキソ、スクリーン印刷法等の印刷方法に加えて、ロールコート法、バーコート法、ディップコーティング法、スピンのコーティング法、キャスト法、ダイコート法、ブレードコート法、バーコート法、グラビアコート法、カーテンコート法、スプレーコート法、ドクターコート法、インクジェット法等の塗布法を用いることができる。

これらのなかでも、金属導電層へパターンニングする観点から、グラビア、フレキソ印刷やインクジェット印刷が好ましく、特に、インクジェット印刷が好ましい。

#### [0055] 《有機EL素子（10）の構成およびその製造方法》

図3に示すとおり、有機EL素子10は、透明基板2、金属導電層4およびポリマー導電層6からなる透明電極1を有している。

透明電極1の透明基板2の側縁部には取出電極12が形成されている。取出電極12は金属導電層4およびポリマー導電層6と接触しており、これら

部材と電氣的に導通している。透明電極 1 のポリマー導電層 6 上には有機発光層 1 4 が形成されている。有機発光層 1 4 は正孔輸送層、発光層、正孔ブロック層、電子輸送層等から構成されている。有機発光層 1 4 上には対電極 1 6 が形成されている。対電極 1 6 は透明電極 1 と対向する電極であって透明電極 1 とは反対の極性を有している。

有機 E L 素子 1 では、取出電極 1 2 の一部が露出した状態で封止部材 1 8 により封止され、封止部材 1 8 が透明電極 1 や有機発光層 1 4 を被覆・保護している。

[0056] 続いて、図 4 を参照しながら本発明の有機 E L 素子 (1 0) の製造方法について説明する。

[0057] はじめに、透明基板 2 上に I T O を蒸着し、これをフォトリソ法により所定形状にパターニングし、取出電極 1 2 を形成する (図 4 A)。

その後、取出電極 1 2 と一部が重なるように、金属導電層 4 をパターニング形成する (図 4 B)。

その後、導電性ポリマーやヒドロキシ基含有ポリマー、溶媒などから構成される一定の塗布液を調製し、当該塗布液を、金属導電層 4 の上に塗布して乾燥させポリマー導電層 6 を形成し、金属導電層 4 をポリマー導電層 6 で被覆する (図 4 C)。

その後、ポリマー導電層 6 (透明電極 1) 上に、正孔輸送層、発光層、正孔ブロック層、電子輸送層等からなる有機発光層 1 4 を形成する (図 4 D)。

その後、有機発光層 1 4 を被覆するように対電極 1 6 を形成し (図 4 E)、透明電極 1 および有機発光層 1 4 を完全に被覆するように封止部材 1 8 にてこれら部材を封止する (図 4 F)。

以上の工程により有機 E L 素子 1 0 が製造される。

[0058] 《有機電子素子》

本発明の透明電極は各種の有機電子素子に用いることができる。

有機電子素子とは、支持体上にアノード電極およびカソード電極を有し、

電極間に少なくとも1層の有機機能層を有するものである。アノード電極およびカソード電極の一方に透明電極が使用され、その他方が対電極となる。

有機機能層としては、有機発光層、有機光電変換層、液晶ポリマー層等が挙げられるが、特に限定されない。

本発明は、有機機能層が薄膜でかつ電流駆動系の素子である有機発光層、有機光電変換層である場合に特に有効であって、有機機能層が有機発光層で構成された有機EL素子や、有機機能層が有機光電変換層で構成された有機太陽電池等の有機電子素子に適用できる。

[0059] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量%」を表す。

## 実施例 1

[0060] 《透明電極（サンプル）の作製》

### （1）導電性ポリマーの合成

特許4509787号の実施例16記載の方法により、ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）／ナフィオン（登録商標）（以下、P-1と略記）の2.6%分散液を調製した。

[0061] （2）ヒドロキシ基含有ポリマーの合成

### （2.1）開始剤1：メトキシキャップされたオリゴエチレングリコールメタクリレートの合成

50ml三口フラスコに2-ブロモイソブチルブロミド（7.3g、35mmol）とトリエチルアミン（2.48g、35mmol）及びTHF（20ml）を加え、アイスバスにより内温を0℃に保持した。この溶液内にオリゴエチレングリコール（10g、23mmol、エチレングリコールユニット7～8、Laporte Specialties社製）の33% THF溶液30mlを滴下した。30分攪拌後、溶液を室温にし、さらに4時間攪拌した。THFをロータリーエバポレーターにより減圧除去後、残渣をジエチルエーテルに溶解し、分取ロートに移した。水を加えエーテル層を

3回洗浄後、エーテル層を $\text{MgSO}_4$ により乾燥させた。エーテルをロータリーエバポレーターにより減圧留去し、開始剤1を8.2g（収率73%）得た。

[0062] (2.2) リビング重合（ATRP法）によるヒドロキシ基含有ポリマーの合成

開始剤1（500mg、1.02mmol）、2-ヒドロキシエチルアクリレート（4.64g、40mmol、東京化成社製）、50:50v/v%メタノール/水混合溶媒5mlをシュレンク管に投入し、減圧下液体窒素に10分間シュレンク管を浸した。シュレンク管を液体窒素から出し、5分後に窒素置換を行った。この操作を3回行った後、窒素下で、ビピリジン（400mg、2.56mmol）、 $\text{CuBr}$ （147mg、1.02mmol）を加え、20℃で攪拌した。30分後、ろ紙とシリカを敷いた4cm桐山ロート上に反応溶液を滴下し、減圧で反応溶液を回収した。ロータリーエバポレーターにより溶媒を減圧留去後、50℃で3時間減圧乾燥した。その結果、数平均分子量13100、分子量分布1.17、数平均分子量<10000の含量0%のヒドロキシ基含有ポリマーとしてのポリ（2-ヒドロキシエチルアクリレート）を2.60g（収率84%）得た。構造、分子量は各々 $^1\text{H-NMR}$ （400MHz、日本電子社製）、GPC（Waters 2695、Waters社製）で測定した。得られたポリマーを水で希釈し、20%液（以下、P-3と略記）に調整した。

[0063] (GPC測定条件)

装置：Waters 2695 (Separations Module)

検出器：Waters 2414 (Refractive Index Detector)

カラム：Shodex Asahipak GF-7M HQ

溶離液：ジメチルホルムアミド（20mM LiBr）

流速：1.0ml/min

温度：40℃

[0064] (3) 取り出し電極の作製

以下の方法で取り出し電極を形成した。

ガラス基板上に、ITOを平均膜厚150nmで蒸着した後、フォトリソ法により図4Aのパターニングを行った後、2-プロパノールに基板を浸漬し、超音波洗浄器ブランソニック3510J-MT（日本エマソン社製）により10分間の超音波洗浄処理を施した。

[0065] (4) 透明電極の作製

上記で得られた透明電極用の透明ガラス基板上のITO面に、金属導電層及びポリマー導電層を積層し、透明電極を作製した。

[0066] (4.1) 金属導電層の形成

以下の方法にて、金属導電層を形成した。

前述のガラス基板に、銀ナノインク（TEC-PA-010：Inktec社製）を用いて、50μm幅、1mmピッチのメッシュパターンにてスクリーン印刷を行い、図4Bの領域に金属細線パターンからなる金属導電層を形成した。これを、110℃、5分の乾燥処理を行い、さらに250℃、5分の焼成を行った。

なお、スクリーン印刷は、STF-150IP（東海商事社製）を用いた。

金属導電層のパターンを、高輝度非接触3次元表面形状粗さ計WYKONT9100（日本ビーコ社製）で測定したところ、パターンの幅は60μm、平均高さ500nmであった。

[0067] (4.2) ポリマー導電層の形成

パターン形成された金属導電層上に、ポリマー導電層として、導電性ポリマー（P-1, P-2）、ヒドロキシ基含有ポリマー（P-3）および溶媒（S-1～S-3）からなる表1記載の塗布液101～108を用い、図4Cの領域にインクジェット印刷機により、平均乾燥膜厚が500nmとなるように塗設した。

## [0068] (表1の塗布液)

P-1: ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)／ナフィオン(登録商標)(フッ素化ポリマー酸) 2.6%液

P-2: CLEVIOS PH750 (Heraeus社製)(非フッ素化ポリマー酸) 1.08%液

P-3: ポリ(2-ヒドロキシエチルアクリレート)水溶液(PHEA) 20%液

S-1: 2-プロパノール(IPA)

S-2: プロピレングリコール(PG)

S-3: プロピレングリコールモノプロピルエーテル(PGPr)

## [0069]

[表1]

| 塗布液<br>サンプル | 固形分<br>濃度<br>(重量%) | 組成比 (重量比)    |               |              |               |              |             | 備考  |
|-------------|--------------------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|-------------|-----|
|             |                    | 導電性ホリマー      |               | OH含有<br>ホリマー | 溶媒            |              |             |     |
|             |                    | P-1<br>(フッ素) | P-2<br>(非フッ素) |              | P-3<br>(PHEA) | S-1<br>(IPA) | S-2<br>(PG) |     |
| 101         | 1.0                | 0.0          | 46.3          | 0.0          | 3.7           | 0.0          | 0.0         | 比較例 |
| 102         | 2.5                | 48.1         | 0.0           | 0.0          | 1.9           | 0.0          | 0.0         |     |
| 103         | 2.5                | 4.8          | 34.7          | 3.8          | 1.7           | 2.5          | 2.5         | 本発明 |
| 104         | 2.5                | 7.2          | 28.9          | 3.8          | 3.6           | 4.0          | 2.5         |     |
| 105         | 2.5                | 7.2          | 23.1          | 4.1          | 8.1           | 5.0          | 2.5         |     |
| 106         | 2.5                | 4.8          | 23.1          | 4.4          | 10.2          | 5.0          | 2.5         |     |
| 107         | 2.5                | 4.8          | 17.4          | 4.7          | 13.1          | 5.0          | 5.0         | 比較例 |
| 108         | 2.5                | 2.4          | 17.4          | 5.0          | 12.7          | 5.0          | 7.5         |     |

| 塗布液<br>サンプル | 組成比 (重量%)    |               |               |
|-------------|--------------|---------------|---------------|
|             | P-1<br>(フッ素) | P-2<br>(非フッ素) | P-3<br>(PHEA) |
| 101         | 0            | 100           | 0             |
| 102         | 100          | 0             | 0             |
| 103         | 10           | 30            | 60            |
| 104         | 15           | 25            | 60            |
| 105         | 15           | 20            | 65            |
| 106         | 10           | 20            | 70            |
| 107         | 10           | 15            | 75            |
| 108         | 5            | 15            | 80            |

[0070] 次に、80℃で5分乾燥し、さらに240℃で10分熱処理し、金属導

電層及びポリマー導電層からなる表2および表3記載の「透明電極201～208」を作製した。

透明電極201～208とは別に、パターン形成された金属導電層上に、塗布液101を用い同様の方法で乾燥膜厚が400nmとなるように塗設し、さらにその上に塗布液102を用いて、乾燥膜厚が100nmとなるように塗設し、「透明電極209」を作製した。

なお、インクジェット印刷機は、インクジェットヘッド（コニカミノルタIJ社製）を取り付けた卓上型ロボット Shotmaster-300（武蔵エンジニアリング社製）を用い、インクジェット評価装置EB150（コニカミノルタIJ社製）にて制御した。

[0071] 《透明電極（サンプル）の評価》

下記方法にて、各透明電極のポリマー導電層中のフッ素化ポリマー酸の濃度分布を測定し、その後各透明電極の仕事関数、表面比抵抗および透過率について評価した。

[0072] （1）フッ素化ポリマー酸濃度分布

フッ素化ポリマー酸の厚さ方向の濃度分布は、イオン銃 I O G C 6 0 - 1 0（I O N O P T I K A社製）を用いたX線光電子分光装置 Q u a n t e r a S X M（アルバックファイ社製）により、XPSデプスプロファイル測定を行い評価した。ポリマー導電層表面より膜厚の5%相当分をイオン銃により除去後、XPS測定を行い、以降、膜厚の10%毎に、表面より95%深部まで測定した。

スルホン酸（S）由来のピークから非フッ素化ポリマー酸として用いたポリスチレンスルホン酸の量を、フッ素（ $-CF_2-$ ）由来のピークからフッ素化ポリマー酸の量を測定し、両ポリマー酸の総量に対するフッ素化ポリマー酸の量比を求め、この深さ方向10点の濃度積算値に対する各濃度をフッ素化ポリマー酸の深さ方向の相対濃度とした。

表2に、ポリマー導電層表面から透明基板に向かう方向での相対深度に対するフッ素化ポリマー酸の相対濃度分布及びポリマー導電層表面から相対深

度30%でのフッ素化ポリマー酸の相対積算量を示す。

[0073] [表2]

| 透明電極<br>サンプル | 表面側 ← ポリマー導電層深度 (%) → 基板側 |    |    |    |    |    |    |    |    |    | 0-30%<br>積算量 | 備考  |
|--------------|---------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|--------------|-----|
|              | 5                         | 15 | 25 | 35 | 45 | 55 | 65 | 75 | 85 | 95 |              |     |
| 201          | —                         | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —            | 比較例 |
| 202          | —                         | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —            |     |
| 203          | 24                        | 22 | 19 | 12 | 6  | 4  | 4  | 3  | 3  | 3  | 65           | 本発明 |
| 204          | 23                        | 21 | 19 | 10 | 6  | 6  | 5  | 5  | 4  | 3  | 63           |     |
| 205          | 20                        | 19 | 18 | 13 | 6  | 6  | 5  | 5  | 4  | 4  | 58           |     |
| 206          | 23                        | 21 | 15 | 10 | 8  | 7  | 6  | 5  | 3  | 2  | 59           |     |
| 207          | 21                        | 20 | 17 | 13 | 8  | 7  | 4  | 4  | 4  | 4  | 58           |     |
| 208          | 22                        | 21 | 16 | 12 | 10 | 5  | 5  | 3  | 3  | 3  | 59           |     |
| 209          | —                         | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —            | 比較例 |

[0074] 表2に示すとおり、本発明の透明電極203～208は、透明基板側から

導電性ポリマー層の表面へ向かう方向において、フッ素化ポリマー酸の濃度が漸増しており、特に、導電性ポリマー層表面より、相対膜厚 30%の部分に、フッ素化ポリマー酸の 50%以上が局在化していることがわかる。

[0075] (2) 仕事関数

X線光電子分光装置 ESCALab200R (Vacuum Generators社製) を用いて、ポリマー導電層の表面の仕事関数を算出した。算出結果を表 3 に示す。

[0076] (3) 表面比抵抗

抵抗率計ロレスタ GP (ダイアインストルメンツ社製) を用いて透明電極の表面比抵抗を四端子法にて 5 点測定し、その平均値を下記基準で評価した。評価結果を表 3 に示す。

「◎」: 5000 未満 [ $\Omega/\square$ ]

「○」: 5000 以上 10000 未満 [ $\Omega/\square$ ]

「△」: 10000 以上 50000 未満 [ $\Omega/\square$ ]

「×」: 50000 以上 100000 未満 [ $\Omega/\square$ ]

「××」: 100000 以上 [ $\Omega/\square$ ]

[0077] (4) 透過率

AUTOMATIC HAZEMETER (MODEL TC-H111D P 東京電色社製) を用いて、透明電極の全光線透過率を測定し、下記基準で評価した。評価結果を表 3 に示す。

「◎」: 80~100%

「○」: 75~80% 未満

「△」: 70~75% 未満

「×」: 50~70% 未満

「××」: 0~50% 未満

[0078]

[表3]

| 透明電極<br>サンプル | 仕事関数<br>(eV) | 表面<br>比抵抗 | 透過率 | 備考  |
|--------------|--------------|-----------|-----|-----|
| 201          | 5.1          | ◎         | ×   | 比較例 |
| 202          | 5.7          | ×         | ×   |     |
| 203          | 5.7          | ◎         | ◎   | 本発明 |
| 204          | 5.7          | ◎         | ◎   |     |
| 205          | 5.6          | ◎         | ◎   |     |
| 206          | 5.6          | ◎         | ◎   |     |
| 207          | 5.6          | ◎         | ◎   |     |
| 208          | 5.6          | ◎         | ◎   |     |
| 209          | 5.7          | △         | ×   | 比較例 |

## [0079] (5) まとめ

表3に示すとおり、本発明の透明電極203～208は、表面比抵抗が低くて光線に対する透過率が高く、導電性と透明性とを両立できることがわかる。

なお、透明電極209の表面比抵抗は20000Ω/□であった。

## 実施例 2

## [0080] 《有機EL素子（サンプル）の作製》

実施例1にて作製した、透明電極201～209を用い、以下の方法でそれぞれ対応する有機EL素子301～309を作製した。

## [0081] (1) 有機発光層の形成

透明電極のポリマー導電層上に、下記のようにして、有機発光層（正孔輸送層、発光層、正孔ブロック層、電子輸送層）を形成した。

なお、正孔輸送層以降は蒸着により形成した。市販の真空蒸着装置内の蒸着用るつぼの各々に、各層の構成材料を各々素子作製に最適の量を充填した。蒸着用るつぼは、モリブデン製また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。

## [0082] (1. 1) 正孔輸送層の形成

真空度  $1 \times 10^{-4}$  Pa まで減圧した後、化合物 1 の入った前記蒸着用るつぽに通電して加熱し、蒸着速度  $0.1 \text{ nm/秒}$  で透明電極上の図 4 D の領域に蒸着し、 $30 \text{ nm}$  の正孔輸送層を設けた。

## [0083] (1. 2) 発光層の形成

次に、以下の手順で発光層を設けた。

形成した正孔輸送層上に、化合物 2 が  $13 \text{ 質量\%}$ 、化合物 3 が  $3.7 \text{ 質量\%}$ 、化合物 5 が  $83.3 \text{ 質量\%}$  の濃度になるように、化合物 2、化合物 3 及び化合物 5 を蒸着速度  $0.1 \text{ nm/秒}$  で図 4 D の領域に共蒸着し、発光極大波長が  $622 \text{ nm}$ 、厚さ  $10 \text{ nm}$  の緑赤色リン光発光層を形成した。

次いで、化合物 4 が  $10.0 \text{ 質量\%}$ 、化合物 5 が  $90.0 \text{ 質量\%}$  の濃度になるように、化合物 4 及び化合物 5 を蒸着速度  $0.1 \text{ nm/秒}$  で図 4 D の領域に共蒸着し、発光極大波長が  $471 \text{ nm}$ 、厚さ  $15 \text{ nm}$  の青色リン光発光層を形成した。

## [0084] (1. 3) 正孔ブロック層の形成

さらに、形成した発光層上に、図 4 D の領域に、化合物 6 を膜厚  $5 \text{ nm}$  に蒸着し正孔阻止層を形成した。

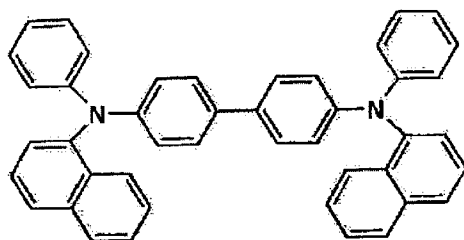
## [0085] (1. 4) 電子輸送層の形成

引き続き、形成した正孔阻止層上の図 4 D の領域に、CsF を膜厚比で  $10\%$  になるように化合物 6 と共蒸着し、厚さ  $45 \text{ nm}$  の電子輸送層を形成した。

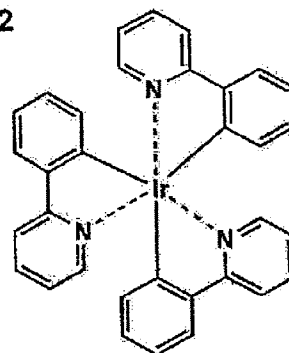
## [0086]

[化7]

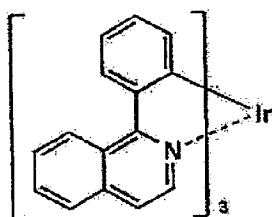
化合物1



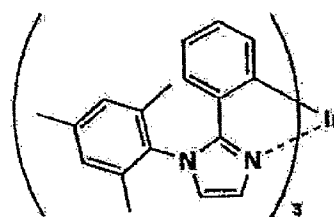
化合物2



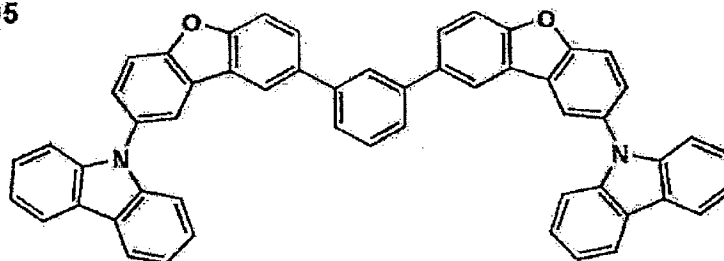
化合物3



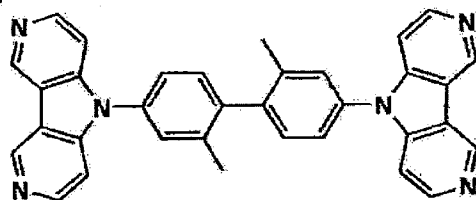
化合物4



化合物5



化合物6



[0087] (2) 第2電極の形成

形成した電子輸送層の上に、Alを $5 \times 10^{-4}$  Paの真空下にて図4Eの領域に蒸着し、厚さ100 nmのカソード電極を形成した。

[0088] (3) 封止膜の形成

形成したカソード電極の上に、ポリエチレンテレフタレート基材とし、

$\text{Al}_2\text{O}_3$ を厚さ300nmで蒸着した可撓性封止部材を使用した。接着剤を塗り、可撓性封止部材を図4Fの領域に貼合した後、熱処理で接着剤を硬化させて封止した。封止部材の外側に露出した取出電極及びAlをそれぞれ第1電極（アノード）及び第2電極（カソード）の外部取り出し端子とし、「有機EL素子301～309」を作製した。

[0089] 《有機EL素子（サンプル）の評価》

得られた、各有機EL素子について、ソースメジャーユニット2400型（KEITHLEY社製）を用いて、直流電圧を印加して1000cd/m<sup>2</sup>で発光させた。各有機EL素子を5個ずつ作製し評価した。

[0090] （1）発光ムラ

発光ムラは、各有機EL素子に直流電圧を印加して輝度が1000cd/m<sup>2</sup>になるよう発光させ、発光状態を下記基準で目視評価した。

「◎」：完全に均一発光しており、申し分ない

「○」：殆ど均一発光しており、問題ない

「△」：部分的に若干発光ムラが見られるが、許容できる

「×」：全面に渡って発光ムラが見られ、許容できない

「××」：発光しない

[0091] （2）発光寿命

得られた有機EL素子の、初期の輝度を5000cd/m<sup>2</sup>で連続発光させて、電圧を固定して、輝度が半減するまでの時間を求めた。アノード電極をITOとした有機EL素子を上記と同様の方法で作製し、これに対する比率を求め、下記基準で評価した。

「◎」：150%以上

「○」：100～150%未満

「△」：80～100%未満

「×」：80%未満

「××」：発光しない、またはフィルムが変形し有機EL素子を作製できない。

## [0092] (3) 整流比

整流比は、各有機EL素子に、+3V/−3Vの電圧を印加した時の電流値を測定し、下記の計算式により整流比を求め、下記基準で評価した。電極間リークがあると、整流比が低い値となる。10<sup>2</sup>以上であることが実用的範囲である。

整流比 = +3V印加時の電流値 / −3V印加時の電流値

「◎」：1000以上

「○」：100以上1000未満

「△」：50以上100未満

「×」：10以上50未満

「××」：1以上10未満

## [0093] [表4]

| 有機EL素子<br>サンプル | 発光ムラ | 発光寿命 | 整流比 | 備考  |
|----------------|------|------|-----|-----|
| 301            | △    | ×    | ○   | 比較例 |
| 302            | ○    | ×    | ○   |     |
| 303            | ◎    | ◎    | ◎   | 本発明 |
| 304            | ◎    | ◎    | ◎   |     |
| 305            | ◎    | ○    | ○   |     |
| 306            | ◎    | ○    | ◎   |     |
| 307            | ◎    | ○    | ○   |     |
| 308            | ◎    | ○    | ○   |     |
| 309            | ○    | ×    | ○   | 比較例 |

## [0094] (4) まとめ

表4に示すとおり、本発明の透明電極203～208を用いた有機EL素子303～308では、発光ムラ、発光寿命および整流比の結果が良好であり、透明電極203～208を有機EL素子に適用した場合には、有機EL素子の性能が向上していることがわかる。

特に有機EL素子303、304では、フッ素化ポリマー酸の分布がポリマー導電層表面側の相対膜厚30%の部分に、全フッ素化ポリマー酸の60%以上が局在化している透明電極203、204を用いており、かかる場合に優れた効果を示すことがわかる。

### 産業上の利用可能性

[0095] 本発明は、透明性と導電性とを同時に満足できる透明電極を提供するのに好適に利用することができ、特に当該透明電極を有機電子素子に用いた場合にも素子性能を向上させることができる。

### 符号の説明

- [0096]
- 1 透明電極
  - 2 透明基板
  - 4 金属導電層
  - 6 ポリマー導電層
  - 10 有機EL素子
  - 12 取出電極
  - 14 有機発光層
  - 16 対電極
  - 18 封止部材

## 請求の範囲

[請求項1]

透明基板と、

金属細線パターンからなる金属導電層と、

ポリマー酸を含む導電性ポリマーからなるポリマー導電層とを備え、

前記透明基板上に前記金属導電層が形成され、前記金属導電層が前記ポリマー導電層で被覆された透明電極において、

前記ポリマー導電層の表面比抵抗が $10000\Omega/\square$ 以下であり、

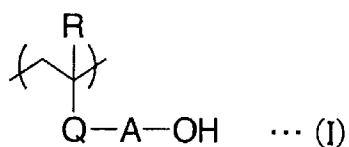
前記ポリマー酸がフッ素化ポリマー酸と非フッ素化ポリマー酸とを含み、

前記ポリマー導電層では、前記透明基板から前記ポリマー導電層へ向かう方向に沿って、前記フッ素化ポリマー酸の濃度が増加している透明電極。

[請求項2] 請求項1に記載の透明電極において、  
前記ポリマー導電層表面側の相対膜厚30%の部分に、全フッ素化ポリマー酸の50%以上が局在化している透明電極。

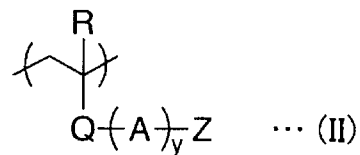
[請求項3] 請求項 1 または 2 に記載の透明電極において、  
前記ポリマー導電層には、  
ヒドロキシ基を有する構造単位（I）からなるポリマー（A）と、  
前記構造単位（I）とヒドロキシ基を有せずかつエステルまたはアミド結合を有する構造単位（II）とからなるポリマー（B）とのうち、  
いずれか一方のヒドロキシ基含有ポリマーが含有されている透明電極。

[化1]



〔構造単位（Ⅰ）中、Rは水素原子、メチル基を表し、Qは $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}_a-$ を表す。R<sub>a</sub>は水素原子、アルキル基を表し、Aは置換或いは無置換アルキレン基、 $-(\text{CH}_2\text{CHR}_b\text{O})_x-\text{CH}_2\text{CHR}_b-$ を表す。R<sub>b</sub>は水素原子、アルキル基を示し、xは平均繰り返しユニット数で0～100の整数を表す。〕

[化2]



〔式（ⅠⅠ）中、Rは水素原子、メチル基を表し、Qは $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}_a-$ を表す。R<sub>a</sub>は水素原子、アルキル基を表し、Aは置換或いは無置換アルキレン基、 $-(\text{CH}_2\text{CHR}_b\text{O})_x-\text{CH}_2\text{CHR}_b-$ を表す。R<sub>b</sub>は水素原子、アルキル基を表す。xは平均繰り返しユニット数で0～100の整数を表し、yは0、1を表す。Zはアルコキシ基、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_c$ 、 $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{R}_d$ 、 $-\text{O}-\text{SiR}_e_3$ を表す。R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub>、R<sub>e</sub>はアルキル基、パーフルオロアルキル基、アリール基を表す。〕

[請求項4]

請求項1～3のいずれか一項に記載の透明電極と、  
前記透明電極に対向する対電極と、  
前記透明電極と前記対電極との間に形成された有機発光層と、  
を備える有機EL素子である有機電子素子。

[請求項5]

請求項1～3のいずれか一項に記載の透明電極と、  
前記透明電極に対向する対電極と、  
前記透明電極と前記対電極との間に形成された有機光電変換層と、  
を備える有機太陽電池である有機電子素子。

[請求項6]

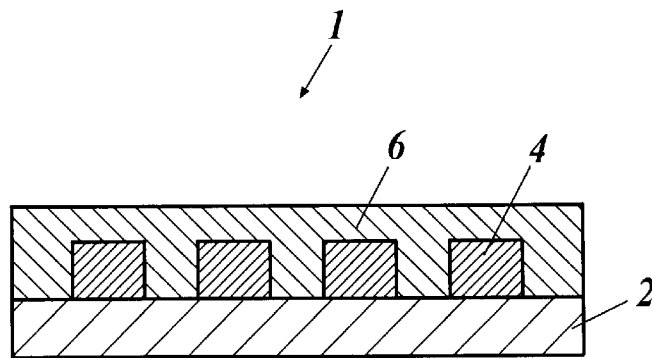
透明基板上に金属細線パターンを印刷して金属導電層を形成する工

程と、

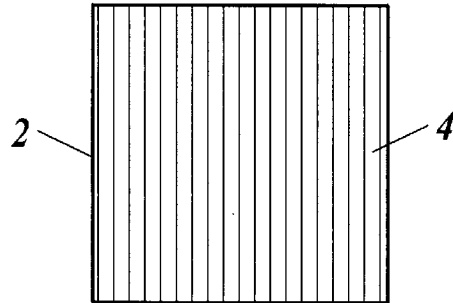
フッ素化ポリマー酸および非フッ素化ポリマー酸を含む塗布液を、  
前記透明基板および前記金属導電層上に塗布し、表面比抵抗が100  
00Ω/□以下のポリマー導電層を形成して前記金属導電層を被覆す  
る工程と、

を備える透明電極の製造方法。

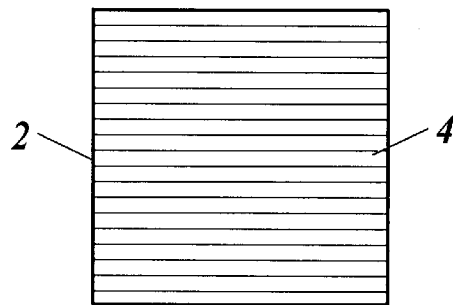
[図1]

**FIG.1**

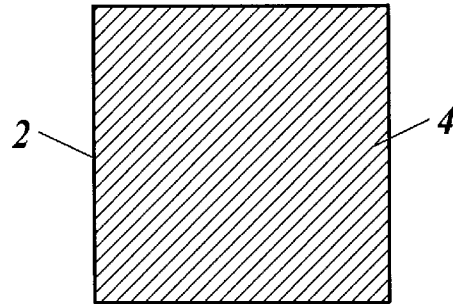
[図2A]

***FIG.2A***

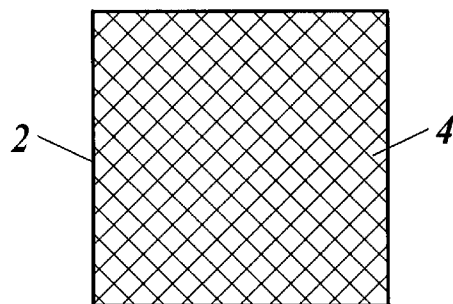
[図2B]

***FIG.2B***

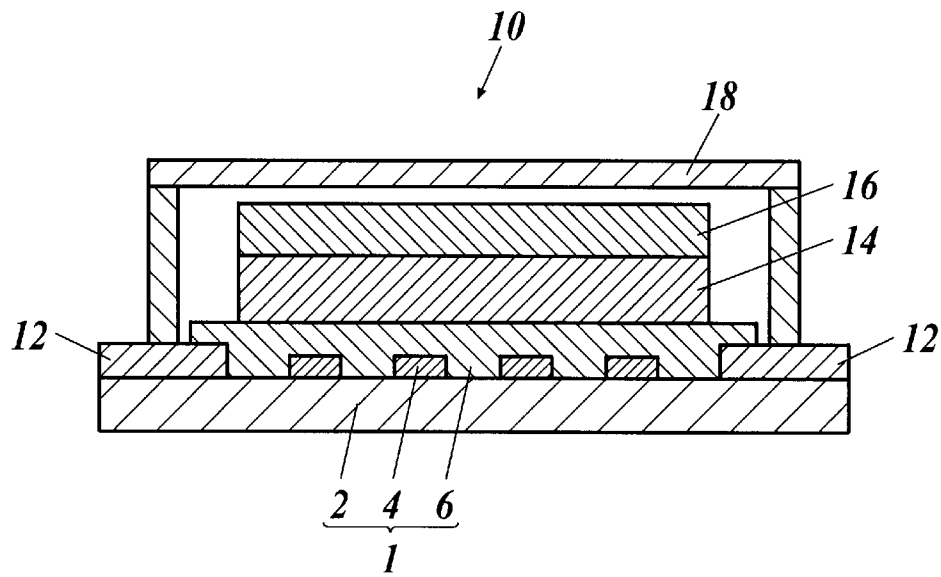
[図2C]

***FIG.2C***

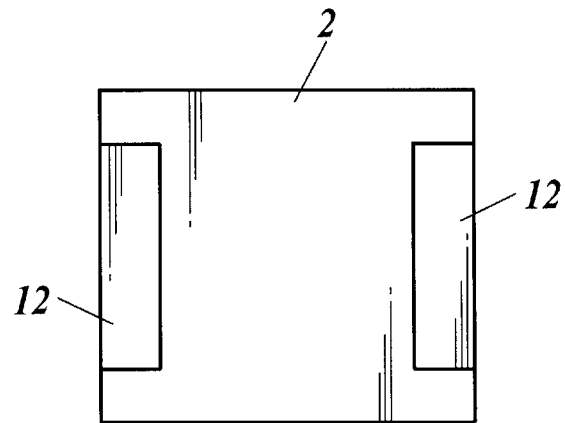
[図2D]

***FIG.2D***

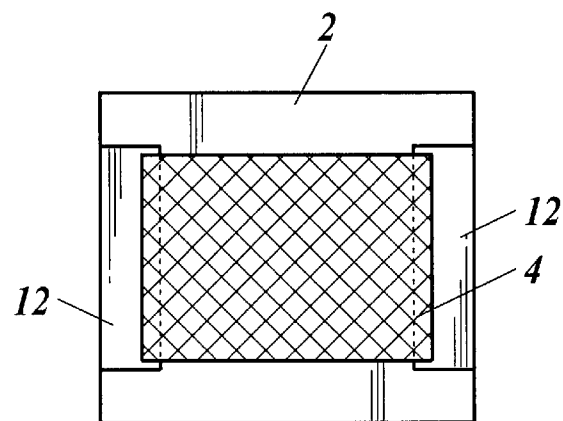
[図3]

**FIG.3**

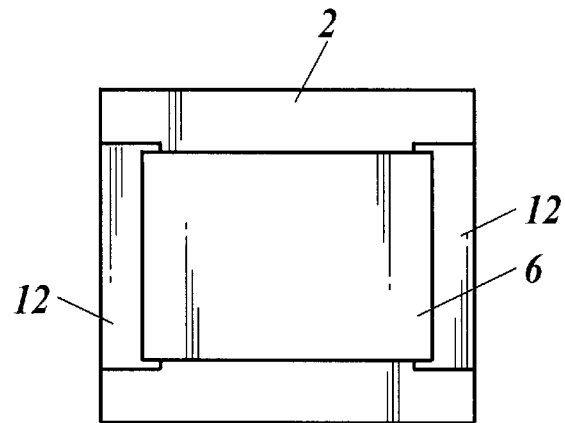
[図4A]

**FIG.4A**

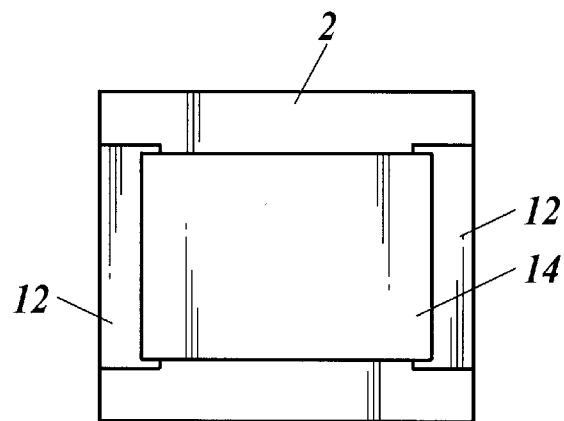
[図4B]

**FIG.4B**

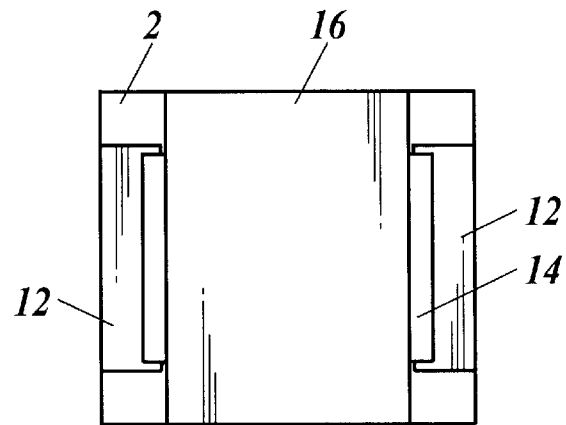
[図4C]

**FIG.4C**

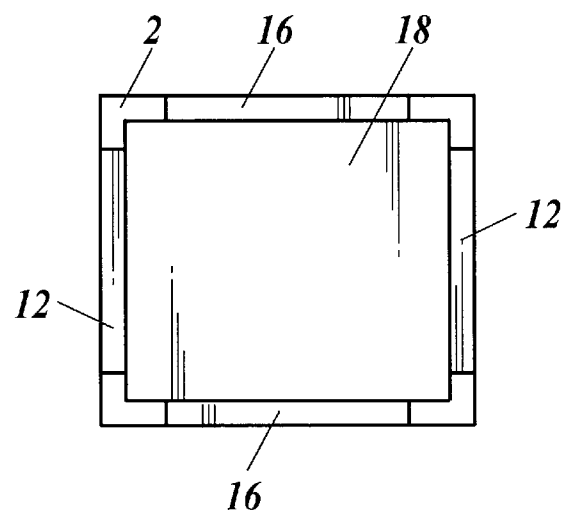
[図4D]

**FIG.4D**

[図4E]

**FIG.4E**

[図4F]

**FIG.4F**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/074887

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/28(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i, H05B33/26(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)

H05B33/28, H01B5/14, H01B13/00, H01L51/42, H01L51/50, H05B33/10, H05B33/26

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

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2012 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2012 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2012 |

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 2008-130449 A (Alps Electric Co., Ltd.),<br>05 June 2008 (05.06.2008),<br>paragraphs [0096] to [0103]; fig. 2, 3<br>& US 2008/0129193 A1 | 1-6                   |
| Y         | JP 2003-297582 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.),<br>17 October 2003 (17.10.2003),<br>paragraphs [0006], [0134]<br>& WO 2003/065770 A1        | 1-6                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
10 December, 2012 (10.12.12)

Date of mailing of the international search report  
18 December, 2012 (18.12.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/074887

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 2007-191715 A (H.C. Starck GmbH & Co. KG),<br>02 August 2007 (02.08.2007),<br>paragraphs [0077] to [0079]<br>& US 2007/0172702 A1 & EP 1810986 A2<br>& DE 102006002798 A & CA 2574325 A<br>& KR 10-2007-0077123 A & CN 101003665 A<br>& IL 180756 D & MX 2007000673 A<br>& RU 2007102014 A & TW 200801112 A<br>& IL 180756 D0                                        | 1-6                   |
| Y         | JP 2006-500463 A (E.I. Du Pont de Nemours &<br>Co.),<br>05 January 2006 (05.01.2006),<br>paragraph [0167]<br>& US 2004/0102577 A1 & EP 1546237 A<br>& WO 2004/029128 A2 & WO 2004/094501 A2<br>& DE 60322923 D & CA 2499377 A<br>& KR 10-2005-0073457 A & CN 1688633 A<br>& AT 404609 T & HK 1081977 A<br>& AU 2003275203 A & KR 10-0996359 B<br>& KR 10-2006-0010756 A | 1-6                   |
| Y         | JP 2011-129449 A (Konica Minolta Holdings,<br>Inc.),<br>30 June 2011 (30.06.2011),<br>paragraphs [0121] to [0124], [0127], [0128]<br>(Family: none)                                                                                                                                                                                                                     | 1-6                   |
| Y         | JP 2011-171214 A (Konica Minolta Holdings,<br>Inc.),<br>01 September 2011 (01.09.2011),<br>fig. 1(d)<br>(Family: none)                                                                                                                                                                                                                                                  | 1-6                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H05B33/28(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i,  
H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i, H05B33/26(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 (I P C))

Int.Cl. H05B33/28, H01B5/14, H01B13/00, H01L51/42, H01L51/50, H05B33/10, H05B33/26

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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 2 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 2 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 2 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Y               | J P 2 0 0 8 - 1 3 0 4 4 9 A (アルプス電気株式会社) 2 0 0<br>8 . 0 6 . 0 5、段落【0 0 9 6】乃至【0 1 0 3】、図2、3<br>& US 2008/0129193 A1 | 1-6            |
| Y               | J P 2 0 0 3 - 2 9 7 5 8 2 A (住友化学工業株式会社) 2 0 0 3 .<br>1 0 . 1 7、段落【0 0 0 6】、【0 1 3 4】<br>& WO 2003/065770 A1        | 1-6            |

☒ 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

「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  
「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  
「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)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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  
「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  
「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  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 1 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 8 . 1 2 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)  
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5  
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)

中山 佳美

2 0

3 9 1 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | <p>J P 2 0 0 7 - 1 9 1 7 1 5 A (ハー ツェー シュタルク ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング ウント コンパニー コマンデイトゲゼルシャフト) 2 0 0 7 . 0 8 . 0 2、段落【0 0 7 7】乃至【0 0 7 9】</p> <p>&amp; US 2007/0172702 A1 &amp; EP 1810986 A2 &amp; DE 102006002798 A &amp; CA 2574325 A &amp; KR 10-2007-0077123 A &amp; CN 101003665 A &amp; IL 180756 D &amp; MX 2007000673 A &amp; RU 2007102014 A &amp; TW 200801112 A &amp; IL 180756 D0</p>  | 1-6            |
| Y                     | <p>J P 2 0 0 6 - 5 0 0 4 6 3 A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2 0 0 6 . 0 1 . 0 5、段落【0 1 6 7】</p> <p>&amp; US 2004/0102577 A1 &amp; EP 1546237 A &amp; WO 2004/029128 A2 &amp; WO 2004/094501 A2 &amp; DE 60322923 D &amp; CA 2499377 A &amp; KR 10-2005-0073457 A &amp; CN 1688633 A &amp; AT 404609 T &amp; HK 1081977 A &amp; AU 2003275203 A &amp; KR 10-0996359 B &amp; KR 10-2006-0010756 A</p> | 1-6            |
| Y                     | <p>J P 2 0 1 1 - 1 2 9 4 4 9 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2 0 1 1 . 0 6 . 3 0、段落【0 1 2 1】乃至【0 1 2 4】、【0 1 2 7】、【0 1 2 8】</p> <p>(ファミリーなし)</p>                                                                                                                                                                                                                                                              | 1-6            |
| Y                     | <p>J P 2 0 1 1 - 1 7 1 2 1 4 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2 0 1 1 . 0 9 . 0 1、図1 (d)</p> <p>(ファミリーなし)</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 1-6            |