

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-62059

(P2010-62059A)

(43) 公開日 平成22年3月18日(2010.3.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 B 5/14 (2006.01)	H O 1 B 5/14 A	3 K 1 0 7
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/14 A	4 F 0 0 6
H O 5 B 33/26 (2006.01)	H O 5 B 33/26	4 J 0 3 2
H O 5 B 33/28 (2006.01)	H O 5 B 33/28	4 J 1 0 0
C O 8 F 12/30 (2006.01)	C O 8 F 12/30	5 G 3 0 7
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 28 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-228067 (P2008-228067)
 (22) 出願日 平成20年9月5日(2008.9.5)

(71) 出願人 000001270
 コニカミノルタホールディングス株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
 (72) 発明者 中村 和明
 東京都日野市さくら町1番地コニカミノル
 タテクノロジーセンター株式会社内
 (72) 発明者 三浦 紀生
 東京都日野市さくら町1番地コニカミノル
 タテクノロジーセンター株式会社内
 Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC05 CC11 CC21
 CC23 CC24 CC33 CC45 DD22
 DD27 DD43X DD43Y DD44X DD44Y
 FF18

最終頁に続く

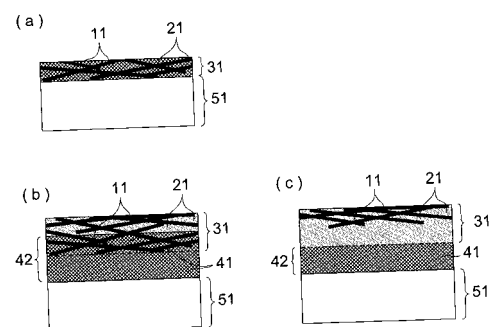
(54) 【発明の名称】 透明電極及び該透明電極を有する有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 高温、高湿度環境下における環境試験後でも高い導電性と透明性を有し、かつ良好な平滑性を併せ持ち、更に該透明電極に積層した有機EL素子の発光均一性の高い、安定性の優れた透明電極及び有機EL素子を提供する。

【解決手段】 透明基材上に透明導電層を有する透明電極であって、該透明導電層は導電性繊維と導電性材料を含み構成されており、かつ該導電性材料は、分子量分布 (M_w/M_n) が1.03~1.30のポリアニオンを少なくとも一種含有することを特徴とする透明電極及び有機EL素子。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明基材上に透明導電層を有する透明電極であって、該透明導電層は導電性繊維と導電性材料を含み構成されており、かつ該導電性材料は、分子量分布（ M_w/M_n ）が 1.03 ～ 1.30 のポリアニオンを少なくとも一種含有することを特徴とする透明電極。

【請求項 2】

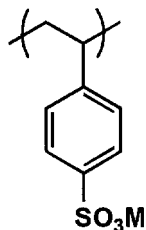
前記導電性繊維が、金属ナノワイヤであることを特徴とする請求項 1 に記載の透明電極。

【請求項 3】

前記ポリアニオンが下記一般式（I）で表される構造単位を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 2 のいずれか 1 項に記載の透明電極。

【化 1】

一般式(I)



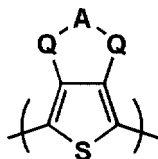
（式中、Mは H^+ 、アルカリ金属イオン、又はアンモニウムイオンを示す。）

【請求項 4】

前記導電性材料に下記一般式（II）で表される構造単位を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の透明電極。

【化 2】

一般式(II)



（式中、Aは置換されても良い炭素数 1 ～ 4 のアルキレン基を示し、Qは酸素原子、硫黄原子を表す。）

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 記載の透明電極を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶表示素子、有機発光素子、無機電界発光素子、太陽電池、電磁波シールド、電子ペーパー、タッチパネル等の各種分野において好適に用いることができ、高温、高湿度環境下における環境試験後でも高い導電性と透明性を有し、かつ良好な平滑性を併せ持ち、更に該透明電極に積層した有機エレクトロルミネッセンス素子（以後有機 EL 素子ともいう）の発光均一性の高い、安定性の優れた透明電極及び有機 EL 素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

従来透明電極は、ガラスや透明なプラスチックフィルム等の透明基材上に、インジウムスズの複合酸化物（ITO）膜を真空蒸着法やスパッタリング法で製膜したITO透明電極が主に使用されてきた。しかし、真空蒸着法やスパッタリング法を用いた透明電極は生産性が悪いため製造コストが高いことや、可撓性に劣るためフレキシブル性が求められるデバイス用途には適用できないことが問題であった。

【0004】

さらに、カーボンナノチューブ（CNT）や金属ナノワイヤのような導電性繊維を用いる技術も開示されており、導電性繊維の一部を透明樹脂膜で基板に固定し、かつ導電性繊維の一部を透明樹脂膜表面に突起させて電極を形成することが提案されている（例えば特許文献1、2参照）。しかし、このような構成の電極は、表面に導電性繊維が突起した部分にしか導電性がないため、表面に導電性繊維が突起しており、電極表面の平滑性が求められる技術用途には適用できないという課題を有していた。

【0005】

それに対し、ITO等の金属酸化物微粒子を塗布することによって透明電極を形成する方法が提案されているが（例えば特許文献3参照）、電極として機能するための十分な導電性を得ることができないという課題を有していた。金属酸化物微粒子の塗膜を焼成処理することにより抵抗値を下げることは可能であるが、プラスチックフィルムのような樹脂基材上に透明電極を形成する場合には適用できない。

【0006】

また、生産性に優れた透明電極として、 π 共役系高分子に代表される導電性高分子材料を適当な溶媒に溶解または分散した塗液を用いて、塗布や印刷によって透明電極を形成する方法も提案されている（例えば特許文献4参照）。しかし、真空成膜法によるITO等の金属酸化物透明電極に較べると、導電性が低くかつ透明性にも劣るという課題を有していた。また、上記特許文献1～4にはいずれも透明電極の基本物性である導電性、透明性及び平滑性に関する安定性についての内容は記載されていない。

【0007】

また導電性高分子材料であるPEDOT/ PSS（ポリ3，4-エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸）を正孔注入層に用いる高分子型有機EL発光素子における寿命劣化原因について、PEDOT/ PSSから高分子発光層へ硫黄、或いはスルホン酸基が拡散し、発光効率が低下するという報告がなされている（例えば、非特許文献1参照）。

【0008】

従来ポリスチレンスルホン酸は、ポリスチレンを濃硫酸、三酸化硫黄等でスルホン化することにより工業的に合成されている。また、分子量の異なるポリスチレンを1，2-ジクロロエタン中液体 SO_3 をスルホン化剤として用いポリスチレンのスルホン化物を得る方法が開示されている（例えば、特許文献5参照）。更に、1，2-ジクロロエタン中、リン酸トリエチル、60%発煙硫酸存在下、発泡スチロール粉碎物のスルホン化によりポリスチレンスルホン酸ナトリウムを合成する方法が開示されている（例えば、特許文献6参照）。しかし、これらの方法によると分子の崩壊あるいはスルホン結合による分子間架橋が起こり易く、またスルホン化度が100%にならない等問題点を有している。更に、スチレンスルホン酸ナトリウムをアゾ系水溶性開始剤でラジカル重合する方法が開示され

10

20

30

40

50

ている（例えば、特許文献 7 参照）が、アゾ系開始剤の開始効率は 1.0 ではないため、生成した PSS の分子量は広い分布を有するという問題点を有している。

【特許文献 1】特表 2006-519712 号公報

【特許文献 2】米国特許 2007/0074316 A1 明細書

【特許文献 3】特開平 6-80422 号公報

【特許文献 4】特開平 6-273964 号公報

【特許文献 5】特開 2000-273120 号公報

【特許文献 6】特開 2001-329022 号公報

【特許文献 7】特開平 10-237248 号公報

【非特許文献 1】SID-03 DIGEST (p. 1068)

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、高温、高湿度環境下における環境試験後でも高い導電性と透明性を有し、かつ良好な平滑性を併せ持ち、更に該透明電極に積層した有機 EL 素子の発光均一性の高い、安定性の優れた透明電極及び有機 EL 素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成することができる。

【0011】

20

1. 透明基材上に透明導電層を有する透明電極であって、該透明導電層は導電性繊維と導電性材料を含み構成されており、かつ該導電性材料は、分子量分布 (M_w/M_n) が 1.03~1.30 のポリアニオンを少なくとも一種含有することを特徴とする透明電極。

【0012】

2. 前記導電性繊維が、金属ナノワイヤであることを特徴とする前記 1 に記載の透明電極。

【0013】

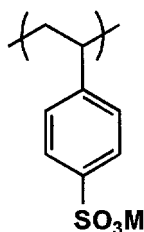
3. 前記ポリアニオンが下記一般式 (I) で表される構造単位を含むことを特徴とする前記 1~2 のいずれか 1 項に記載の透明電極。

【0014】

30

【化 1】

一般式(I)



40

【0015】

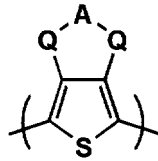
(式中、MはH⁺、アルカリ金属イオン、又はアンモニウムイオンを示す。)

4. 前記導電性材料に下記一般式 (II) で表される構造単位を含むことを特徴とする前記 1~3 のいずれか 1 項に記載の透明電極。

【0016】

【化 2】

一般式(II)



10

【0017】

(式中、Aは置換されても良い炭素数1～4のアルキレン基を示し、Qは酸素原子、硫黄原子を表す。)

5. 前記1～4記載の透明電極を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の効果】

【0018】

本発明の課題を克服すべく鋭意検討を行った結果、高温、高湿度環境下における環境試験後でも高い導電性と透明性を有し、かつ良好な平滑性を併せ持ち、更に該透明電極に積層した有機EL素子の発光均一性の高い、安定性の優れた透明電極及び有機EL素子を提供することができた。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明を更に詳しく説明する。

【0020】

〔透明基材〕

本発明において、「透明」とは、JIS K 7361-1 (ISO 13468-1 に対応)の「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60%以上であることをいう。

【0021】

本発明の透明電極に用いられる透明基材としては、高い光透過性を有していればそれ以外に特に制限はない。例えば、基材としての硬度に優れ、またその表面への導電層の形成のし易さ等の点で、ガラス基板、樹脂基板、樹脂フィルムなどが好適に挙げられるが、軽量性と柔軟性の観点から透明樹脂フィルムを用いることが好ましい。

30

【0022】

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

40

50

テレフタレートフィルム、二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルムであることがより好ましい。

【0023】

本発明に用いられる透明基材には、塗布液の濡れ性や接着性を確保するために、表面処理を施すことや易接着層を設けることができる。表面処理や易接着層については従来公知の技術を使用できる。例えば、表面処理としては、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理等の表面活性化処理を挙げることができる。また、易接着層としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ビニル系共重合体、ブタジエン系共重合体、アクリル系共重合体、ビニリデン系共重合体、エポキシ系共重合体等を挙げることができる。透明樹脂フィルムが二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムである場合は、フィルムに隣接する易接着層の屈折率を1.57～1.63とすることで、フィルム基材と易接着層との界面反射を低減して透過率を向上させることができるのでより好ましい。屈折率を調整する方法としては、酸化スズゾルや酸化セリウムゾル等の比較的屈折率の高い酸化物ゾルとバインダー樹脂との比率を適宜調整して塗設することで実施できる。易接着層は単層でもよいが、接着性を向上させるためには2層以上の構成にしてもよい。また、透明基材にはバリアコート層が予め形成されていてもよいし、透明導電層を転写する反対側にはハードコート層が予め形成されていてもよい。

【0024】

〔透明電極〕

本発明の透明電極の構造模式図を図1に示す。図1(a)は、本発明の代表的な透明電極の構造模式図であって、透明基材51上に透明導電層31を有し、該透明導電層は導電性繊維11と導電性材料21を含み構成される。本発明において、その他の構成には特に制限はない。また、図1(b)、図(c)に示す例のように透明バインダー層42を有していてもよい。

【0025】

図1(b)の例では、導電性繊維によって形成された3次元的なメッシュ構造（導電ネットワーク構造）の電極表面側の隙間に導電性材料が存在する。導電性繊維は導電性材料と共に電極の表面を構成すると同時に、導電性材料の補助電極として機能することができる。また、導電性繊維の3次元的なメッシュ構造の透明基材側の隙間から透明基材までの間には透明バインダー層が存在し、透明導電層を透明基材に固定化している。

【0026】

図1(c)の例では、導電性繊維によって形成された3次元的なメッシュ構造を包含するように導電性材料が存在する。導電性繊維は導電性材料と共に電極の表面を構成すると同時に、導電性材料の補助電極として機能することができる。また、導電性材料と透明基材までの間には透明バインダー層が存在し、透明導電層を透明基材に固定化している。この場合、導電性材料と透明基材までの間の透明バインダー層が存在せず、導電性材料が直接透明基材と接していてもよい。

【0027】

尚、何れの例においても、透明基材には前述のように表面処理を施したり、目的に応じて各種の機能性層を設けることができる。

【0028】

本発明の透明電極においては、全光線透過率が60%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましく、80%以上であることが特に好ましい。全光透過率は、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。また、本発明の透明電極における透明導電層の電気抵抗値としては、表面抵抗率として $1000\Omega/\square$ 以下であることが好ましく、 $100\Omega/\square$ 以下であることがより好ましい。さらには、電流駆動型オプトエレクトロニクスデバイスに適用するためには、 $50\Omega/\square$ 以下であることが好ましく、 $10\Omega/\square$ 以下であることが特に好ましい。 $10^3\Omega/\square$ を越えると各種オプトエレクトロニクスデバイスにおいて、透明電極として十分に機能しない場合がある。前記

表面抵抗率は、例えば、J I S K 7 1 9 4 : 1 9 9 4（導電性プラスチックの4探針法による抵抗率試験方法）などに準拠して測定することができ、また市販の表面抵抗率計を用いて簡便に測定することができる。

【0029】

本発明の透明電極の厚みには特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、一般的に10 μ m以下であることが好ましく、厚みが薄くなるほど透明性や柔軟性が向上するためより好ましい。

【0030】

〔透明導電層〕

本発明の態様としては、導電性繊維が金属ナノワイヤまたはカーボンナノチューブの群から選ばれる少なくとも1種であること、導電性材料が導電性高分子及び導電性金属酸化物微粒子の群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0031】

本発明に係る透明導電層は、導電性繊維と導電性材料の他に透明なバインダー材料や添加剤を含んでいてもよい。透明なバインダー材料としては、塗布液を形成できる透明な樹脂であれば特に制限はなく、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アクリルウレタン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、セルロース系樹脂、ブチラル系樹脂等を単独あるいは複数併用して用いることができる。

【0032】

本発明に係る透明導電層の厚さは、使用する導電性繊維や導電性材料の形状や含有量によって異なるが、大凡の目安として、導電性繊維の平均直径以上500 nm以下が好ましい。後述の加圧方法などにより、本発明に係る透明導電層の厚さを薄くすると、厚さ方向の導電性繊維のネットワーク形成を密にすることができるため好ましい。

【0033】

〔表面の平滑性〕

本発明において、透明導電層の表面の平滑性を表す R_y と R_a は、 R_y ＝最大高さ（表面の山頂部と谷底部との高低差）と R_a ＝算術平均粗さを意味し、J I S B 6 0 1（1994）に規定される表面粗さに準ずる値である。本発明の透明電極は、透明導電層の表面の平滑性が $R_y \leq 50$ nm、また、併せて透明導電層の表面の平滑性は $R_a \leq 5$ nmであることが好ましい。本発明において R_y や R_a の測定には、市販の原子間力顕微鏡（A t o m i c F o r c e M i c r o s c o p y : A F M）を用いることができ、例えば、以下の方法で測定できる。

【0034】

A F Mとして、セイコーインスツルメンツ社製S P I 3 8 0 0 Nプローブステーション及びS P A 4 0 0多機能型ユニットを使用し、約1 cm角の大きさに切り取った試料を、ピエゾスキャナー上の水平な試料台上にセットし、カンチレバーを試料表面にアプローチし、原子間力が働く領域に達したところで、X Y方向にスキャンし、その際の試料の凹凸をZ方向のピエゾの変位で捉える。ピエゾスキャナーは、X Y 2 0 μ m、Z 2 μ mが走査可能なものを使用する。カンチレバーは、セイコーインスツルメンツ社製シリコンカンチレバーS I - D F 2 0で、共振周波数120～150 kHz、バネ定数12～20 N/mのものをを用い、D F Mモード（D y n a m i c F o r c e M o d e）で測定する。測定領域80×80 μ mを、走査周波数1 Hzで測定する。

【0035】

本発明において、 R_y の値は40 nm以下であることがより好ましく、30 nm以下であることがさらに好ましい。同様に、 R_a の値は3 nm以下であることがより好ましく、1 nm以下であることがさらに好ましい。

【0036】

〔導電性繊維〕

本発明に係る導電性繊維とは、導電性を有し、かつその長さが直径（太さ）に比べて十分に長い形状を持つものである。本発明に係る導電性繊維は、透明導電層内において導電

10

20

30

40

50

性繊維が互いに接触し合うことにより3次元的な導電ネットワークを形成し補助電極として機能すると考えられる。従って、導電性繊維が長い方が導電ネットワーク形成に有利であるため好ましい。一方で、導電性繊維が長くなると導電性繊維が絡み合って凝集体を生じ、光学特性を劣化させる場合がある。導電ネットワーク形成や凝集体生成には、導電性繊維の剛性や直径等も影響するため、使用する導電性繊維に応じて最適な平均アスペクト比（アスペクト＝長さ／直径）のものを使用することが好ましい。大凡の目安として、平均アスペクト比は、10～10,000であるものが好ましい。

【0037】

形状としては中空チューブ状、ワイヤ状、ファイバー状のもの等があり、例えば、金属でコーティングした有機繊維や無機繊維、導電性金属酸化物繊維、金属ナノワイヤ、炭素繊維、カーボンナノチューブ等がある。本発明においては、透明性の観点から太さが300nm以下の導電性繊維であることが好ましく、併せて導電性も満足するために、導電性繊維は金属ナノワイヤ及びカーボンナノチューブの群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。さらには、コスト（原材料費、製造費）と性能（導電性、透明性、可撓性）の観点から、銀ナノワイヤを最も好ましく用いることができる。

【0038】

本発明において上記導電性繊維の長さや直径、アスペクト比の平均値は、十分な数の導電性繊維について電子顕微鏡写真を撮影し、個々の導電性繊維像の計測値の算術平均から求めることができる。導電性繊維の長さは、本来直線状に伸ばした状態で測定すべきであるが、現実には屈曲している場合が多いため、電子顕微鏡写真から画像解析装置を用いてナノワイヤの投影径及び投影面積を算出し、円柱体を仮定して算出する（長さ＝投影面積／投影径）こともできる。また、長さや直径の相対標準偏差は、測定値の標準偏差を平均値で除した値に100を乗じた値で表す。計測対象の導電性繊維のサンプル数は、少なくとも100個以上が好ましく、300個以上がより好ましい。

【0039】

相対標準偏差 [%] ＝ 測定値の標準偏差／平均値 × 100

〔金属ナノワイヤ〕

一般に、金属ナノワイヤとは、金属元素を主要な構成要素とする線状構造体のことをいう。特に、本発明における金属ナノワイヤとは、原子スケールからnmサイズの直径を有する線状構造体を意味する。

【0040】

本発明に係る導電性繊維に適用される金属ナノワイヤとしては、1つの金属ナノワイヤで長い導電パスを形成するために、平均長さが3μm以上であることが好ましく、さらには3～500μmが好ましく、特に、3～300μmであることが好ましい。併せて、長さの相対標準偏差は40%以下であることが好ましい。また、平均直径は、透明性の観点からは小さいことが好ましく、一方で、導電性の観点からは大きい方が好ましい。本発明においては、金属ナノワイヤの平均直径として10～300nmが好ましく、30～200nmであることがより好ましい。併せて、直径の相対標準偏差は20%以下であることが好ましい。

【0041】

本発明に係る金属ナノワイヤの金属組成としては特に制限はなく、貴金属元素や卑金属元素の1種または複数の金属から構成することができるが、貴金属（例えば、金、白金、銀、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム等）及び鉄、コバルト、銅、錫からなる群に属する少なくとも1種の金属を含むことが好ましく、導電性の観点から少なくとも銀を含むことがより好ましい。また、導電性と安定性（金属ナノワイヤの硫化や酸化耐性、及びマグレーション耐性）を両立するために、銀と、銀を除く貴金属に属する少なくとも1種の金属を含むことも好ましい。本発明に係る金属ナノワイヤが2種類以上の金属元素を含む場合には、例えば、金属ナノワイヤの表面と内部で金属組成が異なってもよいし、金属ナノワイヤ全体が同一の金属組成を有していてもよい。

【0042】

本発明において金属ナノワイヤの製造手段には特に制限はなく、例えば、液相法や気相等の公知の手段を用いることができる。また、具体的な製造方法にも特に制限はなく、公知の製造方法を用いることができる。例えば、A g ナノワイヤの製造方法としては、A d v . M a t e r . , 2 0 0 2 , 1 4 , 8 3 3 ~ 8 3 7 ; C h e m . M a t e r . , 2 0 0 2 , 1 4 , 4 7 3 6 ~ 4 7 4 5 等、A u ナノワイヤの製造方法としては特開 2 0 0 6 - 2 3 3 2 5 2 号公報等、C u ナノワイヤの製造方法としては特開 2 0 0 2 - 2 6 6 0 0 7 号公報等、C o ナノワイヤの製造方法としては特開 2 0 0 4 - 1 4 9 8 7 1 号公報等を参考にすることができる。特に、上述した、A d v . M a t e r . 及び C h e m . M a t e r . で報告された A g ナノワイヤの製造方法は、水系で簡便に A g ナノワイヤを製造することができ、また銀の導電率は金属中で最大であることから、本発明に係る金属ナノワイヤの製造方法として好ましく適用することができる。

10

【0043】

〔カーボンナノチューブ〕

カーボンナノチューブは、厚さ数原子層のグラファイト状炭素原子面（グラフェンシート）が筒形に巻かれた形状からなる炭素系繊維材料であり、その周壁の構成数から単層ナノチューブ（S W N T）と多層ナノチューブ（M W N T）とに大別され、また、グラフェンシートの構造の違いからカイラル（らせん）型、ジグザグ型、アームチェア型に分けられ、各種のものが知られている。

【0044】

本発明に係る導電性繊維に適用されるカーボンナノチューブとしては、いずれのタイプのカーボンナノチューブも用いることができ、また、これらの種々のカーボンナノチューブを複数混合して用いてもよいが、導電性に優れた単層カーボンナノチューブであることが好ましく、さらには金属性のアームチェア型単層カーボンナノチューブであることがより好ましい。

20

【0045】

本発明に係るカーボンナノチューブの形状としては、1つのカーボンナノチューブで長い導電パスを形成するために、アスペクト比（＝長さ／直径）が大きい、すなわち細くて長い単層カーボンナノチューブであることが好ましい。例えば、アスペクト比が102以上、好ましくは103以上のカーボンナノチューブが挙げられる。カーボンナノチューブの平均長さは、3 μ m以上であることが好ましく、さらには3～500 μ mが好ましく、特に、3～300 μ mであることが好ましい。併せて、長さの相対標準偏差は40%以下であることが好ましい。また、平均直径は100 nmより小さいことが好ましく、1～50 nmが好ましく、1～30 nmであることがより好ましい。併せて、直径の相対標準偏差は20%以下であることが好ましい。

30

【0046】

本発明で使用されるカーボンナノチューブの製造方法は特に限定されるものではなく、二酸化炭素の接触水素還元、アーク放電法、レーザー蒸発法、C V D法、気相成長法、一酸化炭素を高温高圧化で鉄触媒と共に反応させて気相で成長させるH i P c o法等の公知の手段を用いることができる。また、副生成物や触媒金属等の残留物を除去するために、洗浄法、遠心分離法、ろ過法、酸化法、クロマトグラフ法等の種々の精製法によって、より高純度化されたカーボンナノチューブの方が、各種機能を十分に発現できることから好ましい。

40

【0047】

〔導電性材料〕

本発明に係る導電性材料とは、製膜した状態において透明性を有し、かつ均一な導電性を有する膜を形成できる材料である。このような導電性材料として、例えば、導電性高分子や導電性金属酸化物微粒子、金属微粒子、金属でコーティングした有機微粒子や無機微粒子等がある。本発明においては、透明性と導電性の観点から、導電性材料は導電性高分子や導電性金属酸化物ナノ粒子の群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0048】

50

〔導電性高分子〕

本発明に係る導電性材料に適用される導電性高分子としては、例えば、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリチエニレンビニレン、ポリアズレン、ポリイソチアナフテン、ポリカルバゾール、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアセン、ポリフェニルアセチレン、ポリジアセチレン及びポリナフタレンの各誘導体からなる群より選ばれる化合物等を挙ることができる。

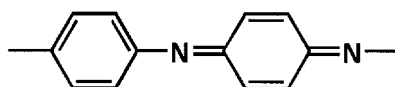
【0049】

本発明に係る導電性材料は、1種類の導電性高分子を単独に含有してもよいし、2種類以上の導電性高分子を組み合わせて含有してもよいが、導電性及び透明性の観点から、下記一般式(III)または一般式(IV)で示される繰り返し単位を有するポリアニリンまたはその誘導体や、下記一般式(V)で示される繰り返し単位を有するポリピロール誘導体、または下記一般式(VI)で示される繰り返し単位を有するポリチオフェン誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含むことがより好ましい。

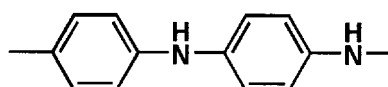
【0050】

【化3】

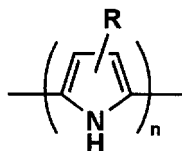
一般式(III)



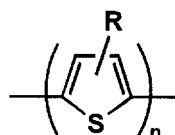
一般式(IV)



一般式(V)



一般式(VI)



【0051】

なお、上記一般式(V)及び一般式(VI)において、Rは主として線状有機置換基であり、アルキル基、アルコキシ基、アリル基又はこれらの基の組み合わせが好ましいが、可溶性導電性高分子としての性質を失わなければよく、さらにこれらにスルホネート基、エステル基、アミド基などが結合しても、組み合わせられてもよい。なお、nは整数である。

【0052】

本発明に係る導電性高分子には、導電性をより高めるためにドーピング処理を施すことができる。導電性高分子に対するドーパントとしては、例えば、炭素数が6～30の炭化水素基を有するスルホン酸(以下、長鎖スルホン酸ともいう。)あるいはその重合体(例えば、ポリスチレンスルホン酸)、ハロゲン原子、ルイス酸、プロトン酸、遷移金属ハロゲン化物、遷移金属化合物、アルカリ金属、アルカリ土類金属、 MClO_4 ($\text{M}=\text{Li}^+$ 、 Na^+)、 R_4N^+ ($\text{R}=\text{CH}_3$ 、 C_4H_9 、 C_6H_5)、または R_4P^+ ($\text{R}=\text{CH}_3$ 、 C_4H_9 、 C_6H_5)からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。なかでも、上記長鎖スルホン酸が好ましい。

【0053】

また、導電性高分子に対するドーパントは、水素化フラーレン、水酸化フラーレン、スルホン酸化フラーレンなどのフラーレン類に導入されていてもよい。透明導電膜において、上記ドーパントは、導電性高分子100質量部に対して、0.001質量部以上含まれていることが好ましい。さらには、0.5質量部以上含まれていることがより好ましい。

【0054】

尚、本発明の導電性材料は、長鎖スルホン酸、長鎖スルホン酸の重合体（例えば、ポリスチレンスルホン酸）、ハロゲン、ルイス酸、プロトン酸、遷移金属ハロゲン化物、遷移金属化合物、アルカリ金属、アルカリ土類金属、 MClO_4 、 R_4N^+ 、および R_4P^+ からなる群から選ばれる少なくとも1種のドーパントと、フラーレン類との双方を含んでいてもよい。

【0055】

本発明に係る導電性高分子として、特表2001-511581号公報や特開2004-99640号公報、特開2007-165199号公報などに開示される金属によって改質された導電性高分子を用いることもできる。

【0056】

本発明に係る導電性高分子を含む導電性材料には、水溶性有機化合物を含有してもよい。水溶性有機化合物の中で、導電性高分子材料に添加することによって導電性を向上させる効果を有する化合物が知られており、2nd. ドーパント（或いは増感剤）と称される場合がある。本発明の導電性材料で用いることができる2nd. ドーパント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、ジメチルスルホキシド（ DMSO ）やジエチレングリコール、その他酸素含有化合物が好適に挙げられる。

【0057】

本発明に係る導電性高分子を含む導電性材料においては、導電性高分子100質量部に対する上記2nd. ドーパントの含有量は、0.001質量部以上が好ましく、0.01～50質量部がより好ましく、0.01～10質量部が特に好ましい。

【0058】

本発明に係る導電性高分子を含む導電性材料は、成膜性や膜強度を確保するために、導電性高分子の他に透明な樹脂成分や添加剤を含んでいてもよい。透明な樹脂成分としては、導電性高分子と相溶又は混合分散可能であれば特に制限されず、熱硬化性樹脂であってもよいし、熱可塑性樹脂であってもよい。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、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド等のポリイミド系樹脂、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等のポリアミド樹脂、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ー、ポリクロロトリフルオロエチレン等のフッ素樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル等のビニル樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、アラミド樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリウレア系樹脂、メラミン樹脂、フェノール系樹脂、ポリエーテル、アクリル系樹脂及びこれらの共重合体等が挙げられる。

【0059】

本発明で用いられるポリアニオンは、高分子カルボン酸、高分子スルホン酸及びこれらの塩の各誘導体からなる群より選ばれる化合物等を挙ることができ、好ましくは高分子スルホン酸及びその塩である。ポリアニオンは単独に含有してもよいし、2種類以上を組み合わせ含有してもよい。また、ポリアニオンは、カルボン酸、スルホン酸を有する構造単位と酸残基を有していないモノマー、例えばアクリレート、メタクリレート及びスチレン等と共重合体を形成してもよい。

【0060】

高分子カルボン酸、高分子スルホン酸及びこれらの塩の具体例としては、例えばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸またはポリマレイン酸、高分子スルホン酸、ポリスチレンスルホン酸及びポリビニルスルホン酸及びこれらの塩であり、好ましくは、ポリスチレンスルホン酸及びその塩である。

【0061】

本発明の一般式（I）で表されるスチレンスルホン酸残基からなるスチレンスルホン酸構造単位において、Mはプロトン、アルカリ金属イオン、アンモニウム塩を示し、好ましくはプロトン、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンであり、より好まし

10

20

30

40

50

くはプロトン、ナトリウムイオンである。

【0062】

本発明の一般式（I）で表されるポリアニオンの合成法としては、通常、ラジカル重合法では、ポリマーの分子量は重合温度により開始剤の分解割合を調整することで制御される。重合温度を上げれば開始剤の分解が促進され、重合開始点が増大することから、得られるポリマーの分子量は減少し、逆に重合温度を下げれば開始剤の分解が抑制され、重合開始点の減少により、得られるポリマーの分子量は増大する。このような反応温度での分子量制御は、重合速度が一定とならず、得られるポリマーの分子量分布にも大きなばらつきを生じる要因となっていた。

【0063】

ラジカル重合においては開始反応に比べて生長反応が著しく速く、生成ポリマーの分子量分布は増大する傾向にあり、一般に重量平均分子量を数平均分子量で割った値（分子量分布）は2.0よりも大きい値である。また、生長末端の反応性も非常に高いため、末端同士との反応による停止反応が起こりやすく、リビング性はほとんどない。このような重合生長末端の不安定さから、構造の制御された共重合物を得ることは困難または不可能である。このことによりラジカル重合における構造の制御された重合物の合成は事実上不可能であり、ラジカル重合において分子量、分子量分布を制御する方法が求められてきた。

【0064】

リビングラジカル重合は上記のような反応性生長末端を安定ラジカルや遷移金属錯体と可逆的に付加させ、連鎖移動などの副反応を起こしにくくし、疑似的にリビング重合を進行させることができる。リビングラジカル重合法としては、ハロゲン原子移動型のリビングラジカル重合法、または安定なニトロキシドフリーラジカルをラジカルキャップ剤として用いるリビングラジカル重合法、可逆的付加開裂型連鎖移動剤（RAFT剤）を用いたリビングラジカル重合法が挙げられる。

【0065】

ハロゲン原子移動型の重合においては、例示するならば、ジャーナルオブアメリカンケミカルソサエティー（Journal of American Chemical Society）1995年、117巻、5614頁、サイエンス（SCIENCE）1996年、272巻、866頁、特開2000-281718号に示されるような、遷移金属触媒として銅錯体を用いたものや、マクロモレキュールズ（Macromolecules）1998年、31巻、5582頁に示されるようなルテニウム錯体、マクロモレキュールズ（Macromolecules）1997年、30巻、2249頁に示されるようなニッケル錯体、マクロモレキュールズ（Macromolecules）1997年、30巻、4507頁に示されるような鉄などの金属錯体を用いた重合法が報告されている。

【0066】

また、マクロモレキュールズ（Macromolecules）1993年、26巻、2987頁には2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル（TEMPO）などのニトロキシドフリーラジカルをラジカルキャップ剤として用い、スチレンを摂氏110℃以上でラジカル重合させると、分子量は重合率とともに直線的に増加し、得られるポリマーの分子量分布は1.3以下となり、重合がリビング的に進行することが明らかにされている。ニトロキシドフリーラジカルを用いた狭い分子量分布を有する樹脂の重合においては数多くの報告がなされており、例えば特開2001-26610号、特開2000-344809号、特開平9-188709号、特開平6-199916号が挙げられる。

【0067】

更に、マクロモレキュールズ（Macromolecules）1998年、31巻、5559頁には可逆的付加開裂型連鎖移動剤（RAFT）を用いた系が開示されている。この重合はアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）などの通常のラジカル重合開始剤によって開始されるが、RAFTが存在すると、スチレン、メタクリル及びアクリル酸エス

10

20

30

40

50

テルやアクリル酸、スチレンスルホン酸ナトリウムなど様々なモノマーから分子量分布が狭いポリマー ($M_w/M_n = 1.1 \sim 1.2$) が得られる。ポリマーの分子量はモノマーとRAFT剤の仕込み比によって制御され、ほぼRAFT 1分子から1分子ポリマーが生成すると報告されている。RAFTとしては末端に水酸基やカルボン酸基を有する末端官能基ポリマーの合成が可能である。

【0068】

本発明の単分散ポリアニオンを得る方法として、ハロゲン原子移動重合 (ATRP)、ニトロキシドフリーラジカルをラジカルキャップ剤として用いたリビングラジカル重合、可逆的付加開裂型連鎖移動剤 (RAFT) を用いたリビング重合があるが、本発明においてニトロキシドフリーラジカルをラジカルキャップ剤として用いたリビングラジカル重合、可逆的付加開裂型連鎖移動剤 (RAFT) が好ましい。

10

【0069】

本発明の単分散ポリアニオンであるポリベンゼンスルホン酸ナトリウムは、有機溶媒中、開始剤としてAIBN、2, 2, 5, 5-テトラメチル-4-ジエチルホスホノ-3-ニトロキシド (DEPN) を用いネオペンチルスチレンスルホネート (SSPen) を重合させた後、トリメチルシリルアイオダイドでスルホン酸エステルをエステル交換した後、酸、塩基で処理することにより、ニトロキシラジカルを用いたリビングラジカル重合を実施後、トリメチルハライドでスルホン酸エステルを加水分解し、ポリベンゼンスルホン酸ナトリウムを得ることができる (例えば、Polymer, 2002, 43, 3155)。また、水溶媒中、開始剤として4, 4'-アゾビス (4-シアノペンタン酸)、4-シアノブタン酸ジチオベンゾエートを用いベンゼンスルホン酸ナトリウムを重合させる可逆的付加開裂型連鎖移動剤 (RAFT) を用いたリビングラジカル重合で得ることができる (例えば、Macromolecules, 1998, 31, 5559)。

20

【0070】

本発明の一般式 (I) で表される構造単位を含むポリアニオンの分子量、分子量分布は、特開平10-237248、特開平11-181004及びマクロモレキュールズ (Macromolecules) 1998年、31巻、5559頁記載の方法で測定することができる。

【0071】

本発明の一般式 (I) で表される構造単位を含むポリアニオンの分子量は好ましくは1, 000~2, 000, 000の範囲、より好ましくは2, 000~500, 000、更に好ましくは3000~1000000の範囲内である。

30

【0072】

本発明の一般式 (I) で表される構造単位を含むポリアニオンの分子量分布は1.01~1.30が好ましく、より好ましくは1.01~1.25で、更に好ましくは1.01~1.30ある。

【0073】

本発明の一般式 (I) を得るために実施するリビングラジカル重合溶剤は、反応条件化で不活性であり、モノマー、生成するポリマーを溶解できれば特に制限はないが、水が好ましい。

40

【0074】

本発明の一般式 (I) を得るために実施するリビングラジカル重合温度は、使用する開始剤によって異なるが、一般に-10~250℃、好ましくは0~200℃、より好ましくは10~100℃で実施される。

【0075】

本発明の一般式 (II) で表されるチオフェン残基からなるチオフェン構造単位において、Aは置換されても良い炭素数1~4のアルキレン基を示し、例えば1, 2-アルキレン、1, 2-シクロヘキシレン、2, 3-ブチレン、2, 3-ジメチレン、2, 3-ブチレン、2, 3-ペンチレン等が挙げられる。好ましくはメチレン基、1, 2-エチレン及び1, 2-プロピレンである。更に好ましくは1, 2-エチレンである。

50

【0076】

本発明の一般式(II)で表されるチオフエン残基からなるチオフエン構造単位において、Qは2価の原子を示し、例えば酸素原子、硫黄原子、セレン、テルルであり、好ましくは酸素原子、硫黄原子、更に好ましくは、酸素原子である。同一構造単位において、Qは同一でも異なっても良い。

【0077】

本発明の一般式(II)での構造単位は、同一でも異なる2種類以上の分子構造を含んでも良い。

【0078】

【化4】

10

一般式(II-a)



【0079】

20

一般式(II-a)においてQが酸素原子である3,4-ジ置換チオフエンは、3,4-ジヒドロキシチオフエン-2,5-ジカルボン酸エステルのアルカリ金属塩と適当なアルキレン-vicジハライドとを反応させ、次いで遊離3,4-(アルキレン-vicジオキシ)チオフエン-2,5-ジカルボン酸を脱カルボン酸にして得ることができる(例えば、Tetrahedron, 1967, 23, 2437-2441及びJ. Am. Chem. Soc., 1945, 67, 2217-2218参照)。

【0080】

本発明の一般式(II)で表される構造単位を含む導電性材料の合成法について説明する。

【0081】

30

本発明におけるポリアニオン一般式(I)の存在下における一般式(II)で表されるポリチオフエン構造単位を含む導電性材料は、ポリアニオン一般式(I)の存在下、ピロールの酸化重合に代表的に用いる酸化剤を用い、溶媒中で一般式(II-a)に対応する3,4-ジアルコキシチオフエンの酸化重合により得られる。

【0082】

ポリチオフエンは酸化重合により正に荷電されるが、その数及び位置を明確に求めることができないため、式に示さない。重合は本発明の一般式(II-a)、本発明の一般式(I)を溶媒に溶解し、そして生じる溶液を重合反応が完了するまで所定の重合温度で攪拌する。重合時間はバッチの大きさ、重合温度及び酸化剤に依存して数分乃至30時間の間であり得る。重合時間は一般に30分乃至24時間の間である。

40

【0083】

適切な酸化剤は例えば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、安価で且つ取扱い易い酸化剤例えば鉄(III)塩例えば 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(例えば、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)、または H_2O_2 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、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

50

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(II)塩の例にはC1~20アルカノールの硫酸半エテルの鉄(III)塩の例えばラウリル硫酸のFe(III)塩がある。有機酸の鉄(III)塩の例として次のものが挙げられる：C1~20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C1~20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C1~20-アルキル置換されたスルホン酸例えばベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸及びドデシルベンゼンスルホン酸のFe(III)塩。また上記の有機酸のFe(III)塩の混合物も使用することができる。

【0084】

10

酸化重合反応において、本発明の一般式(I)に対応するチオフェン各1モルに対して0.25~10個、好ましくは0.8~8個のアニオン基が存在する量で加える。

【0085】

弱酸性ポリアニオン例えばポリアクリル酸を用いることもでき、その場合、重合割合を増大させるために強いモノ酸である塩酸、硫酸または芳香族スルホン酸をポリ酸に加えることができる。

【0086】

理論的にはチオフェン1モル当たり2.25当量の酸化剤が本発明の一般式(II-a)に対応するチオフェンの酸化重合に必要である[例えばJ. Polym. Sci. Part A, Polymer Chemistry, 第26巻、1287頁(1988)参照]。しかしながら実際には、酸化剤はある過剰量で、例えばチオフェン1モル当たり0.1~2当量の過剰で用いる。

20

【0087】

重合に用いる有機溶剤は、反応条件化で不活性であり、例えば脂肪族アルコール、例えばメタノール、エタノール及びプロパノール；脂肪族ケトン、例えばアセトン、メチルエチルケトン；脂肪族カルボン酸エステル、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル；芳香族炭化水素、例えばトルエン及びキシレン；脂肪族炭化水素、例えばヘキサン、ヘプタン及びシクロヘキサン；塩素化炭化水素、例えばジクロロメタン及びジクロロエタン；脂肪族ニトリル、例えばアセトニトリル；脂肪族スルホキシド及びスルホン、例えばジメチルスルホキシド及びスルホラン；脂肪族カルボキシアミド、例えばメチルアセトアミド及びジメチルホルムアミド；脂肪族及び芳香族エーテル、例えばジエチルエーテル及びアニソール等が挙げられる。更に水又は水と上記有機溶剤との混合物も溶媒として使用することができる。好ましくは水である。

30

【0088】

酸化重合は本発明の一般式(I)、本発明の一般式(II)を0.1~80質量%、好ましくは0.5~50質量%の固体含有量を有する安定なポリチオフェン分散体を得られるような溶媒の量で溶解する。

【0089】

本発明の一般式(I)の存在下、3,4-ジ置換チオフェンに化学的酸化による酸化重合は、使用する酸化剤及び必要とする反応時間によって異なるが、一般に-10~250℃、好ましくは0~200℃、より好ましくは10~100℃で実施される。

40

【0090】

〔導電性金属酸化物〕

本発明に係る導電性材料に適用される導電性金属酸化物としては、公知の透明金属酸化物導電材料を用いることができる。例えば、ドーパントとして錫、テルル、カドミウム、モリブテン、タングステン、フッ素、亜鉛、ゲルマニウム、アンチモン等を添加した酸化インジウムや酸化スズ及び酸化カドミウム、ドーパントとしてアルミニウムやゲルマニウム等を添加した酸化亜鉛や酸化チタン等の金属酸化物が挙げられる。

【0091】

本発明に係る導電性金属酸化物としては、インジウム、亜鉛、錫から選ばれる金属の酸

50

化物を含有することが好ましく、具体的には酸化インジウムにスズをドーブしたITOや、酸化亜鉛にアルミニウムやガリウムをドーブしたAZOやGZO、酸化錫にアンチモンやフッ素をドーブしたATOやFTOから選ばれる金属酸化物を含有することが好ましい。

【0092】

また、本発明に係る導電性金属酸化物の形状としては、平均粒径が1～100nmのナノ粒子であることが好ましく、3～50nmのナノ粒子であることが特に好ましい。

【0093】

本発明に係る導電性金属酸化物を含む導電性材料は、導電性金属酸化物ナノ粒子以外に、透明なバインダー材料や添加剤を含んでいてもよい。透明なバインダー材料としては、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る。例えば、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などの安定剤、界面活性剤、溶解促進剤、重合禁止剤、染料や顔料などの着色剤などが挙げられる。更に、塗布性など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。

【0094】

〔製造方法〕

本発明の透明電極の製造方法において、透明基材上に導電性繊維からなる補助電極と導電性材料を含む透明導電層を形成する方法に特に制限はないが、生産性の改善、平滑性や均一性などの電極品質の向上、環境負荷軽減の観点から、透明導電層の形成には塗布法や印刷法などの液相成膜法を用いることが好ましい。塗布法としては、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、ドクターコート法などを用いることができる。印刷法としては、凸版（活版）印刷法、孔版（スクリーン）印刷法、平版（オフセット）印刷法、凹版（グラビア）印刷法、スプレー印刷法、インクジェット印刷法などを用いることができる。なお、必要に応じて、密着性・塗工性を向上させるための予備処理として、離型性基材表面にコロナ放電処理、プラズマ放電処理などの物理的表面処理を施すことができる。

【0095】

本発明の透明電極の製造方法において、平滑な離型性基材の離型面上に、導電性繊維と導電性材料を含む透明導電層を形成した後、該透明導電層を透明基材上に転写することにより透明電極を形成する方法を用いることが好ましい。この方法を用いることにより、透明電極の透明導電層表面を簡便にかつ安定に高平滑化することができる。

【0096】

本発明の透明電極の製造方法で用いられる離型性基板としては、樹脂基板や樹脂フィルムなどが好適に挙げられる。該樹脂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る。例えば、ポリエチレンテレフタレート樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂などの合成樹脂の単層あるいは複数層からなる基板やフィルムが好適に用いられる。更にガラス基板や金属基板を用いることもできる。また、離型性基板の表面（離型面）には、必要に応じてシリコン樹脂やフッ素樹脂、ワックスなどの離型剤を塗布して表面処理を施してもよい。

【0097】

離型性基板表面は、透明導電層を転写した後の表面の平滑性に影響を与えるため、高平滑であることが望ましく、具体的には $Ry \leq 50 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $Ry \leq 40$

$R_y \leq 30 \text{ nm}$ であることがより好ましく、 $R_y \leq 30 \text{ nm}$ であることが更に好ましい。また、 $R_a \leq 5 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $R_a \leq 3 \text{ nm}$ であることがより好ましく、 $R_a \leq 1 \text{ nm}$ であることが更に好ましい。

【0098】

透明基材上に、導電性繊維と導電性材料を含む平滑性に優れた透明導電層を形成する具体的な方法として、例えば次のようなプロセスを挙げることができる。

【0099】

離型性基板の離型面上に、導電性繊維の分散液を塗布（または印刷）・乾燥して導電性繊維からなる導電ネットワーク構造を形成する。次いで、該導電性繊維のネットワーク構造上に導電性材料の分散液を塗布（または印刷）し、基板表面上の導電性繊維のネットワーク構造の隙間に導電性材料を含浸させ、導電性繊維と導電性材料を含む透明導電層を形成する。次いで、該透明導電層または別の透明基材上に接着層を塗設して両者を貼合する。接着層を硬化させた後、離型性基板を剥離することによって透明導電層を透明基材に転写する。

【0100】

このプロセスによれば、導電性材料層内に導電性繊維のネットワーク構造が3次元的に配置されるため、導電性繊維と導電性材料の接触面積が増えて導電性繊維の補助電極機能を十分に活用することができ、導電性に優れた透明導電層を形成することができる。

【0101】

上記のプロセスにおいて、導電性繊維を塗布・乾燥した後、カレンダー処理や熱処理を施し導電性繊維間の密着性を高めることや、プラズマ処理を施し導電性繊維間の接触抵抗を低減することは、導電性繊維のネットワーク構造の導電性を向上させる方法として有効である。また、上記プロセスにおいて、離型性基板の離型面は、予めコロナ放電（プラズマ）などにより親水化処理していてもよい。

【0102】

上記プロセスにおいて、接着層は離型性基板側に設けても良いし、透明基材側に設けても良い。接着層に用いられる接着剤としては、可視領域で透明で転写能を有する材料であれば特に限定されない。透明であれば、硬化型樹脂でも良いし、熱可塑性樹脂でも良い。

【0103】

硬化型樹脂として、熱硬化型樹脂、紫外線硬化型樹脂、電子線硬化型樹脂などが挙げられるが、これらの硬化型樹脂のうちでは、樹脂硬化のための設備が簡易で作業性に優れることから、紫外線硬化型樹脂を用いることが好ましい。紫外線硬化型樹脂とは紫外線照射により架橋反応等を経て硬化する樹脂で、エチレン性不飽和二重結合を有するモノマーを含む成分が好ましく用いられる。例えば、アクリルウレタン系樹脂、ポリエステルアクリレート系樹脂、エポキシアクリレート系樹脂、ポリオールアクリレート系樹脂等が挙げられる。本発明では、バインダーとしてアクリル系、アクリルウレタン系の紫外線硬化型樹脂を主成分とすることが好ましい。

【0104】

アクリルウレタン系樹脂は、一般にポリエステルポリオールにイソシアネートモノマー、またはプレポリマーを反応させて得られた生成物にさらに2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（以下アクリレートにはメタクリレートを包含するものとしてアクリレートのみを表示する）、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の水酸基を有するアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることができる。例えば、特開昭59-151110号に記載のものを用いることができる。例えば、ユニディック17-806（大日本インキ（株）製）100部とコロネートL（日本ポリウレタン（株）製）1部との混合物等が好ましく用いられる。

【0105】

紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂としては、一般にポリエステルポリオールに2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシアクリレート系のモノマーを反応させると容易に形成されるものを挙げることができ、特開昭59-151112号に記

載のものを用いることができる。

【0106】

紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂の具体例としては、エポキシアクリレートをオリゴマーとし、これに反応性希釈剤、光反応開始剤を添加し、反応させて生成するものを挙げることができる、特開平1-105738号に記載のものを用いることができる。

【0107】

紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂の具体例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパントトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等を挙げることができる。

10

【0108】

樹脂モノマーとしては、例えば、不飽和二重結合が一つのモノマーとして、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、酢酸ビニル、スチレン等の一般的なモノマーを挙げることができる。また不飽和二重結合を二つ以上持つモノマーとして、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ジビニルベンゼン、1,4-シクロヘキサンジアクリレート、1,4-シクロヘキシルジメチルアジアクリレート、前出のトリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリルエステル等を挙げることができる。

20

【0109】

これらの中で、バインダーの主成分として、1,4-シクロヘキサンジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン（メタ）アクリレート、トリメチロールエタン（メタ）アクリレート、ジ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、1,2,3-シクロヘキサントトラメタアクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレートから選択されるアクリル系の活性線硬化樹脂が好ましい。

【0110】

これら紫外線硬化型樹脂の光反応開始剤としては、具体的には、ベンゾイン及びその誘導体、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、 α -アミロキシムエステル、チオキサントン等及びこれらの誘導体を挙げることができる。光増感剤と共に使用してもよい。上記光反応開始剤も光増感剤として使用できる。また、エポキシアクリレート系の光反応開始剤の使用の際、 n -ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ- n -ブチルホスフィン等の増感剤を用いることができる。紫外線硬化型樹脂組成物に用いられる光反応開始剤また光増感剤は該組成物100質量部に対して0.1~15質量部であり、好ましくは1~10質量部である。

30

【0111】

透明導電層を形成した離型性基板と透明基材とを接着（貼合）し、紫外線等を照射して接着剤を硬化した後に離型性基板を剥離することにより、透明導電層を透明基材側に転写することができる。ここで、接着方法は特に限定されることなく、シートプレス、ロールプレス等により行うことができるが、ロールプレス機を用いて行うことが好ましい。ロールプレスは、ロールとロールの間に接着すべきフィルムを挟んで圧着し、ロールを回転させる方法である。ロールプレスは均一に圧力がかけられ、シートプレスよりも生産性が良く好適に用いることができる。

40

【0112】

〔パターンニング方法〕

本発明に係る透明導電層はパターンニングすることができる。パターンニングの方法やプロセスには特に制限はなく、公知の手法を適宜適用することができる。例えば、離型面上に

50

パターンニングされた透明導電層を形成した後、透明基材上に転写することによってパターンニングされた透明電極を形成する方法を用いることができ、具体的には、以下のような方法を好ましく用いることができる。

- i) 離型性基板上に印刷法を用いて本発明に係る透明導電層をパターン様に直接形成する方法
- ii) 離型性基板上に本発明に係る透明導電層を一様に形成した後、一般的なフォトリソプロセスを用いてパターンニングする方法
- iii) 例えば紫外線硬化型樹脂を含む導電性材料を使用して本発明に係る透明導電層を一様に形成した後、フォトリソプロセス様にパターンニングする方法
- iv) 離型性基板上に予めフォトレジストで形成したネガパターン上に本発明に係る透明導電層を一様に形成し、リフトオフ法を用いてパターンニングする方法

上記のいずれの方法においても、離型性基板上でパターンニングした透明導電層を透明基材上に転写することにより、パターンニングされた本発明の透明電極を形成することができる。

【0113】

〔好ましい用途〕

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

【0114】

合成例

以下に本発明の合成例を具体的に説明するが、本発明はこれらの合成例の記載によってその範囲をなんら制限されるものではない。PSS（ポリスチレンスルホン酸）の分子量、分子量分布測定は以下の条件で測定した。

装置：Waters 2695 (Separations Module)

検出器：Waters 2487 (Dual λ Absorbance Detector)

Waters 2414 (Refractive Index Detector)

カラム：Waters Ultrahydrogel 500、250、120

溶離液 0.1 M 硝酸ナトリウム／アセトニトリル (8／2 (Vol／Vol))

流速：0.8 ml/min

温度：40℃

PEDOT（ポリ3，4-エチレンジオキシチオフェン）／PSS中の不純物（硫酸イオン）の測定は、イオンクロマトグラフィーによりTSK gel ICAnion PWを分離カラムとして用い、定量した。

【0115】

＜ニトロキシラジカルを用いたリビングラジカル重合＞

「モノマー合成」

合成例1（ネオペンチル-*p*-スチレンスルホネート（SSPen）の合成）

500 ml ナスフラスコにネオペンチルアルコール 21.6 g (245 mmol、分子量 88.15)、ピリジン 70.2 ml (872 mmol、 d 0.983、分子量 79.10) を添加し、アイスバスにより 0℃ に冷却した。攪拌された溶液中へ、*p*-スチレンスルホニルクロリド 46.8 g (231 mmol、分子量 202.66) を滴下し、0℃ で 2.5 時間攪拌した。反応溶液中へ、*n*-ヘキサン 180 ml 加え、フラスコを -20℃ に冷却すると白色結晶が析出する。6.0 cm 桐山ロート（ろ紙：No. 5C）により結晶をろ過後、減圧下で溶媒を除去した。得られた結晶をヘキサン／トルエンの混合溶媒（1／1、*v/v*）で再結晶した。ろ過、乾燥後 19.2 g の白色結晶のネオペンチル-

p-スチレンスルホネート (SSPen) を得た (収率 33%)。

【0116】

合成例 2 (n-ブチル-p-スチレンスルホネート (SSBu))

ネオペンチルアルコールの代わりに n-ブチルアルコール 3.8 g (52 mmol、分子量 74.12) を用い、精製でカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、クロロホルム) を用いた以外は合成例 2 と同様にして、黄色液体の n-ブチル-p-スチレンスルホネート (SSBu) を 9.8 g 得た (収率 78%)

「ニトロキシラジカル合成」

合成例 3 (DEPN (2, 2, 5, 5-Tetramethyl-4-diethyl phosphono-3-nitroxide) の合成)

N-tert-ブチル- α -tert-ブチルイミン 3.0 g (21.2 mmol、分子量 141.25)、ジエチルフォスファイト 2.9 g (20.9 mmol、分子量 138.10) を 100 ml ナスフラスコへ投入し、4 時間、75°C で加熱攪拌した。室温に冷却後、ジエチルエーテル 60 ml を加え、飽和炭酸水素ナトリウム 3 ml でジエチルエーテル層を 2 回洗浄した。ジエチルエーテル層を硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過により硫酸マグネシウムを除去した後、ジエチルエーテルを減圧留去することで 3.36 g (12.0 mmol、分子量 280、収率 57%) のオイル状化合物を得た。得られたオイル状化合物に塩化メチレン 24 ml を加え、0°C に冷却した。この溶液中へ、m-クロロ過安息香酸 3.0 g (17.4 mmol、分子量 172.57) をジクロロメタン 42 ml に溶解した溶液をゆっくり滴下すると溶液は黄色く着色した。溶液の温度を室温に上げ、塩化メチレンを 60 ml 加えた後 1.5 h 攪拌した。無水炭酸ナトリウム 1.86 g (17.5 mmol、分子量 105.99) を加え、更に飽和炭酸水素ナトリウム 60 ml を反応溶液に残留している固形分が溶解するまで攪拌した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、硫酸マグネシウムをろ過後、有機溶媒を減圧留去した。得られたオイル状化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製 (n-ヘキサン/酢酸エチル、2/1、v/v) し、最終目的物である 2, 2, 5, 5-テトラメチル-4-ジエチルホスホノ-3-ニトロキシド (DEPN) を 1.50 g (5.0 mmol、分子量 294.1、収率 43%) 得た。

【0117】

「リビングラジカル重合による PSS 合成」

合成例 4

ネオペンチルスチレンスルホネート (SSPen) 5.0 g (19.7 mmol、分子量 254.35)、2, 2, 5, 5-テトラメチル-4-ジエチルホスホノ-3-ニトロキシド (DEPN) 0.61 g (2.1 mmol、分子量 294.35) 及び AIBN 0.14 g (0.8 mmol、分子量 164.21) とベンゼン 5.0 ml をガラスチューブへ加え、減圧下液体窒素で凍結、溶解を 3 回行い凍結乾燥させた。ガラスチューブをバーナーを用いて密閉した後、反応液を 120°C、6.5 h 加熱攪拌した。ガラスチューブを開封後、重合溶液を攪拌されたヘキサン 150 ml 中へ滴下し、1 時間攪拌した。この溶液からろ過によりポリマーを回収後、クロロホルム 10 ml に溶解し、攪拌されたヘキサン 150 ml 中へ滴下することで精製を行った。ろ過、乾燥後 1.75 g の PSSPen-1 を得た。

【0118】

(スルホン酸エステルの加水分解)

PSSPen-1 の 1.75 g (6.9 mmol、分子量 254.35) を塩化メチレン 7 ml に溶解し、トリメチルシリルアイオダイド 3.43 g (17.1 mmol、分子量 200.09) を添加後、室温で 4.0 h 攪拌した。塩化メチレンを減圧留去後、メタノール/1 N HCl (1/1、v/v) 6 ml を加え 2.0 h 攪拌した。溶液を減圧留去後、1 N NaOH で 35 ml 再溶解し、溶液を 2 日間脱イオン水で透析した。脱イオン後の溶液の溶媒を減圧留去し、フリーズドライにより乾燥することで 1.40 g の PSS-1 を得た。数平均分子量、分子量分布はそれぞれ 5700、1.09 であった。構造は 1

H-NMR (D₂O、400 MHz) でネオペンチル基由来の 0.90、3.70 ppm ピークの消失で確認した。

【0119】

合成例 5

2, 2, 5, 5-テトラメチル-4-ジエチルホスホノ-3-ニトロキシド (DEPN) 0.328 g (11.0 mmol、分子量 294.35)、AIBN 73.0 mg (0.40 mmol、分子量 164.21) を使用し、重合時間を 12 h とし、更に脱保護時に使用するトリメチルシリルアイオダイドを 2.99 g (14.9 mmol、分子量 200.9) 用いた以外は合成例 3 と同様の方法により数平均分子量、分子量分布がそれぞれ 11200、1.12 の PSS-2 を 1.22 g 得た。

10

【0120】

合成例 6

2, 2, 5, 5-テトラメチル-4-ジエチルホスホノ-3-ニトロキシド (DEPN) 0.084 g (0.3 mmol、分子量 294.35)、AIBN 19.0 mg (0.10 mmol、分子量 164.21) を使用し、重合時間を 24 h とし、更に脱保護時に使用するトリメチルシリルアイオダイドを 2.72 g (13.6 mmol、分子量 200.9) 用いた以外は合成例 3 と同様の方法により数平均分子量、分子量分布がそれぞれ 43500、1.06 の PSS-3 を 1.11 g 得た。

【0121】

合成例 7

ネオペンチルスチレンスルホネート (SSPen) の代わりに n-ブチル-p-スチレンスルホネート (SSBu) を用い、2, 2, 5, 5-テトラメチル-4-ジエチルホスホノ-3-ニトロキシド (DEPN) 0.29 g (1.0 mmol、分子量 294.35)、AIBN 60 mg (0.40 mmol、分子量 164.21) を使用し、重合時間を 22 h とし、更に脱保護時に使用するトリメチルシリルアイオダイドを 4.02 g (20.1 mmol、分子量 200.9) 用いた以外は合成例 3 と同様の方法により数平均分子量、分子量分布がそれぞれ 6300、1.29 の PSS-4 を 1.64 g 得た。

20

【0122】

<RAFT 剤を用いたリビングラジカル重合>

合成例 8

スチレンスルホン酸ナトリウム 2.49 g (12.1 mmol、分子量 206.19)、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸) 12 mg (0.04 mmol、分子量 280.28)、4-シアノブタンサンジチオベンゾエート 50 mg (0.17 mmol、分子量 301.36) 及び溶媒として水 10 ml をガラスチューブへ加え、減圧下液体窒素で凍結、溶解を 3 回繰り返し凍結乾燥させた。ガラスチューブをバーナーを用いて密閉した後、反応液を 70℃、4.0 h 加熱攪拌した。ガラスチューブを開封後、重合溶液を攪拌されたヘキサン 150 ml 中へ滴下し、1 時間攪拌した。この溶液からろ過によりポリマーを回収後、クロロホルム 10 ml に溶解し、攪拌されたヘキサン 150 ml 中へ滴下することで精製を行った。ろ過、乾燥後 1.82 g の PSS-5 を得た。数平均分子量、分子量分布はそれぞれ 8000、1.13 であった。

30

40

【0123】

ラジカル重合による PSS の合成

比較例 1

東ソー (株) 製スチレンスルホン酸ナトリウム (商品名; スピノマー NaSS 純度 88.9%) 3.0 g (14.6 mmol、分子量 206.19) を水 7.0 g に溶解した。また、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) ジハイドロクロライド 35.7 mg (0.13 mmol、分子量 271.19) を水 0.5 g に溶解させた。あらかじめ窒素置換した、重合容器に水 1.0 g を仕込み、攪拌しつつ、85℃に昇温した後、スチレンスルホン酸ナトリウム溶液、開始剤溶液をそれぞれ 4 時間で添加して重合を行った。添加が終了後 2 時間熟成させ、無色透明に近い重合物の水溶液を得た。重合 6 時間後、数平均分

50

子量、分子量分布がそれぞれ4800、2.53のPSS-6を得た。

【0124】

比較例2

比較例1の2/3量を攪拌されたヘキサン100ml中へ滴下し、1時間攪拌した。この溶液からろ過によりポリマーを回収後、クロロホルム10mlに溶解し、攪拌されたヘキサン100ml中へ滴下することで精製を行った。ろ過、乾燥後1.75gのPSS-7を得た。数平均分子量、分子量分布はそれぞれ7600、1.82であった。

【0125】

<PEDOT/PSSの合成>

合成例9

PSS-1の1.0g(4.9mmol、分子量206.19)、過硫酸カリウム0.65g(2.7mmol、分子量238.10)及び硫酸鉄(III)2.5mg(0.125mmol、分子量399.88)を100mlの純水に溶解した。攪拌された前記溶液中へ3,4-Ethylenedioxythiophene0.28g(1.97mmol、分子量142.18)を添加し、室温で24時間重合させた。続いて、陰イオン交換体(BayreAG; Lewatit MP62)5.0g、陽イオン交換体(Bayer AG Lewatit S100)5.0gを溶液へ添加し、8時間攪拌した。

【0126】

イオン交換体をろ過によって取除き、導電性ポリマーP-1を得た。溶液中に存在する硫酸イオンは、イオンクロマトグラフィーより30ppmであった。

【0127】

合成例10~13、比較例3~5

PSS-1の代わりにPSS-2~PSS-7及びp-トルエンスルホン酸を用いた以外は合成例8と同様にしてP-2~P-8及びP-9(p-トルエンスルホン酸)を得た。各溶液中に存在する硫酸イオンは、イオンクロマトグラフィーよりそれぞれ24、47、38、41、51、33、32及び73ppmであった。

【実施例】

【0128】

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

【0129】

(導電性繊維および導電性材料)

本実施例では、導電性繊維として銀ナノワイヤ、導電性材料としてPEDOT/PSS或いは酸化錫微粒子を用いた。銀ナノワイヤは、Adv. Mater., 2002, 14, 833~837に記載の方法を参考に、平均直径75nm、平均長さ35μmの銀ナノワイヤを作製し、限外濾過膜を用いて銀ナノワイヤを濾別かつ水洗処理した後、エタノール中に再分散して銀ナノワイヤ分散液(銀ナノワイヤ含有量5質量%)を調製した。また、PEDOT/PSSは、BaytronR PH510(H. C. Starck社製)を使用し、酸化錫微粒子はSN-100D(石原産業社製)を使用した。また、何れの実施例および比較例においても、導電性繊維と導電性材料の塗布はアプリケーションナーを用いて行った。

【0130】

実施例1

[透明電極の作製]

透明電極TC-11の作製(発明例)

前述の本発明の透明電極の好ましい製造プロセスに従い透明電極を作製した。離型性基板として、表面の平滑性がRy=35nm、Ra=2nmであるPETフィルムを用いた。該PETフィルム表面にコロナ放電処理を施した後、銀ナノワイヤ分散液を銀ナノワイヤの目付け量が80mg/m²となるように塗布し乾燥して、銀ナノワイヤネットワーク

構造を形成した。

【0131】

さらに、導電性材料としてDMSOを5%含む本発明P-1を、乾燥膜厚が100nmとなるよう上記銀ナノワイヤネットワーク構造にオーバーコートし乾燥した後、80℃で3時間熱処理して、本発明に係る透明導電層を形成した。

【0132】

次いで、バリア層と易接着層を有するPETフィルム（全光透過率90%）上に接着層として紫外線硬化型樹脂（JSR社製、NN803）を塗布し溶媒成分を気化させた後、上記の本発明に係る透明導電層と貼合した。続いて、紫外線を照射して接着層を十分に硬化させた後、離型性基板であるPETフィルムを剥離することによって透明導電層をPETフィルムに転写し、本発明の透明電極TC-11を作製した。

10

【0133】

透明電極TC-12～TC-15の作製（発明例）

透明電極TC-11において、本発明P-1をP-2～P-5に変更した以外はTC-1と同様な方法で、本発明透明電極TC-12～TC-15を作製した。

【0134】

透明電極TC-16～TC-19の作製（比較例）

透明電極TC-11において、本発明P-1をP-6～P-9に変更した以外はTC-1と同様な方法で、本発明透明電極TC-16～TC-19を作製した。

【0135】

以上のように作製した透明電極TC-11～TC-19に対して、以下の方法にて全光線透過率、表面抵抗率、表面平滑性（Ra、Ry）を求めた。また、透明電極の安定性を評価するため、80℃90%RHの環境下で3日間置く強制劣化試験後の透明電極試料の全光線透過率、表面抵抗率、表面平滑性（Ra、Ry）、ブリードアウト評価も行った。結果を表1に示す。

20

【0136】

〔全光線透過率〕

JIS K 7361-1：1997に準拠して、スガ試験機（株）製のヘイズメーターHGM-2Bを用いて測定した。

【0137】

〔表面抵抗率〕

JIS K 7194：1994に準拠して、三菱化学社製ロレスターGP（MCP-T610型）を用いて、測定した。

30

【0138】

〔表面平滑性（Ra、Ry）〕

AFM（セイコーインスツルメンツ社製SPI3800Nプローブステーション及びSPA400多機能型ユニット）を使用し、約1cm角の大きさに切り取った試料を用いて前記の方法で測定した。

【0139】

〔ブリードアウト評価〕

透明電極試料を80℃90%RHの環境下で3日間放置したのち、再び前記23±3℃、55±3%RHの環境下で24時間以上調湿し、ウェスによる拭き取りテストと、マジックにじみテストを行った。フィルム表面をウェスで拭いて拭き後ができるものは×、フィルムにマジックで記入して、にじみが発生するものは×、双方とも見られないものは○とした。どちらかが若干発生している場合は△とした。

40

【0140】

【表 1】

試料名	導電性 材料	数平均 分子量 (Mn)	分子量 分布 (Mw/Mn)	強制劣化試験前				強制劣化試験後 [80℃90%RH(3日)]					備 考
				全光 透過率	表面抵抗 ($\Omega/\square$)	Ry (nm)	Ra (nm)	全光 透過率	表面抵抗 ($\Omega/\square$)	Ry (nm)	Ra (nm)	ブリー アウト	
TC-11	P-1	5700	1.09	84%	10	40	3	83%	13	48	4	○	本発明
TC-12	P-2	11200	1.12	84%	10	13	1	84%	10	29	2	○	本発明
TC-13	P-3	43500	1.06	83%	10	39	3	83%	11	31	3	○	本発明
TC-14	P-4	6300	1.29	84%	10	15	1	84%	15	35	2	○	本発明
TC-15	P-5	8000	1.13	84%	10	28	2	84%	10	26	3	○	本発明
TC-16	P-6	4800	2.53	84%	10	37	2	74%	34	118	26	×	比較
TC-17	P-7	7600	1.82	82%	10	21	4	78%	23	72	15	△	比較
TC-18	P-8	800	1.02	83%	10	36	4	72%	41	150	22	×	比較
TC-19	P-9	172.2	1.01	84%	10	44	3	67%	61	213	52	×	比較

【0141】

表1に示した結果において、分子量分布が広いポリスチレンスルホン酸（PSS）やp-トルエンスルホン酸を含有する透明電極TC-16～TC-19は、80℃90%RH

10

20

30

40

50

の環境下3日間置いた後の透過率、表面抵抗及び表面平滑性が悪く、本発明の透明電極TC-11~15の透過率、表面抵抗及び表面平滑性の方が安定していることが明らかとなった。また、ブリードアウト評価においても透明電極TC-16~TC-19はウェス拭き取りテスト、マジックのにじみが発生し、本発明の透明電極TC-11~15の方が優れていることが明らかとなった。

【0142】

実施例2

[有機エレクトロルミネッセンス素子(有機EL素子)の作製]

実施例1で作製した透明導電性フィルムTC-11~TC-19各々をアノード電極として、以下の手順で有機EL素子OEL-21~OEL-29を作製した。

10

【0143】

〈正孔輸送層の形成〉

アノード電極上に、1. 2. ジクロロエタン中に1質量%となるように正孔輸送材料の4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)を溶解させた正孔輸送層形成用塗布液をスピンコート装置で塗布した後、80℃、60分間乾燥して、厚さ40nmの正孔輸送層を形成した。

【0144】

〈発光層の形成〉

正孔輸送層が形成された各フィルム上に、ホスト材のポリビニルカルバゾール(PVK)に対して、赤ドーパント材Btp₂Ir(acaac)が1質量%、緑ドーパント材Ir(ppy)₃が2質量%、青ドーパント材FIr(pic)が3質量%にそれぞれなるように混合し、PVKと3種ドーパントの全固形分濃度が1質量%となるように1. 2. ジクロロエタン中に溶解させた発光層形成用塗布液をスピンコート装置で塗布した後、100℃、10分間乾燥して、厚さ60nmの発光層を形成した。

20

【0145】

〈電子輸送層の形成〉

形成した発光層上に、電子輸送層形成用材料としてLiFを 5×10^{-4} Paの真空下にて蒸着し、厚さ0.5nmの電子輸送層を形成した。

【0146】

〈カソード電極の形成〉

形成した電子輸送層の上に、Alを 5×10^{-4} Paの真空下にて蒸着し、厚さ100nmのカソード電極を形成した。

30

【0147】

〈封止膜の形成〉

形成した電子輸送層の上に、ポリエチレンテレフタレートを基材とし、Al₂O₃を厚さ300nmで蒸着した可撓性封止部材を使用した。アノード電極及びカソード電極の外部取り出し端子が形成出来る様に端部を除きカソード電極の周囲に接着剤を塗り、可撓性封止部材を貼合した後、熱処理で接着剤を硬化させた。

【0148】

[発光輝度ムラ]

KEITHLEY製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流電圧を有機EL素子に印加し発光させた。200cd/m²で発光させた有機EL素子OEL-21~OEL-28について、50倍の顕微鏡で各々の発光均一性を観察した。また、有機EL素子OEL-21~OEL-28をオープンにて80℃30分加熱したのち、再び前記23±3℃、55±3%RHの環境下で1時間以上調湿した後、同様に発光均一性を観察した。

40

【0149】

発光均一性の評価基準

◎：EL素子全体が均一に発光している

○：EL素子全体がほぼ均一に発光している

50

△：E L 素子の発光にややムラが認められる
 ×：E L 素子の発光に明らかなムラが認められる
 —：E L 素子としての発光が認められない。

【0150】

上記評価結果を表2に示す。

【0151】

【表2】

EL素子名	アノード電極	発光均一性		備 考
		強制劣化前	強制劣化後	
0EL-21	TC-11	○	○	本発明
0EL-22	TC-12	◎	○	本発明
0EL-23	TC-13	◎	◎	本発明
0EL-24	TC-14	○	○	本発明
0EL-25	TC-15	◎	○	本発明
0EL-26	TC-16	○	×	比 較
0EL-27	TC-17	◎	△	比 較
0EL-28	TC-18	○	×	比 較
0EL-29	TC-19	○	—	比 較

10

20

【0152】

有機E L 素子O E L - 2 6 ~ O E L - 2 9 は 8 0 ° C 3 0 分 の 加 熱 後、発光均一性が著しく劣化するのに対し、本発明有機E L 素子O E L - 2 1 ~ O E L - 2 5 の 発 行 均 一 性 は 加 熱 後 で も 安 定 し て い る こ と が 明 ら か と な っ た。

【0153】

実施例3

透明電極TC-31の作製（発明例）

30

導電性材料を酸化錫微粒子に変更し、かつ乾燥後の膜厚が300nmになるよう調整した以外は、実施例1で示したTC-11の製造方法と同様にしてTC-31を作製した。

【0154】

透明電極TC-41の作製（発明例）

導電性繊維をSWCNT（Unidym社製、HiPcoR 単層カーボンナノチューブ）に変更し、SWCNTの目付け量が10mg/m²となるよう調整した以外は、実施例1で示したTC-11の製造方法と同様にしてTC-41を作製した。

【0155】

得られた透明電極TC-11及びTC-41をアノード電極として、実施例2と同様にそれぞれ対応する有機E L 素子O E L - 3 1、O E L - 4 1 を 作 製 し 評 価 を 行 っ た と ころ、O E L - 1 1 と 同 様 に E L 素 子 全 体 が 均 一 に 発 光 す る こ と が 確 認 で き た。また、有機E L 素子を80°C30分加熱した後も素子全体に均一発光が認められた。

40

【図面の簡単な説明】

【0156】

【図1】本発明の透明電極の構造模式図である。

【符号の説明】

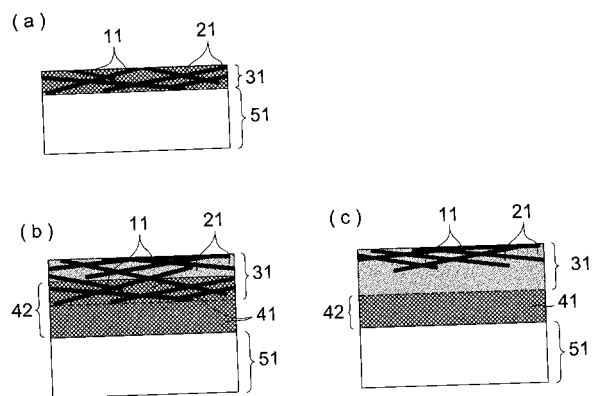
【0157】

- 11 導電性繊維
- 21 導電性材料
- 31 透明導電層3

50

- 4 1 透明樹脂
- 4 2 透明バインダー層
- 5 1 透明基材

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 G 61/12 (2006.01)	C 0 8 G 61/12	
C 0 8 J 7/04 (2006.01)	C 0 8 J 7/04	C E R D
	C 0 8 J 7/04	C E Z

F ターム (参考) 4F006 AA02 AA12 AA15 AA17 AA22 AA31 AA35 AA36 AA38 AA39
AA40 AB12 AB16 AB32 AB39 AB72 AB73 BA07 CA05 CA08
DA04 EA03
4J032 BA03 BA04 BB01 BC03 CG01 CG03
4J100 AB07P BA56P CA01 DA01 FA19 JA45
5G307 FA02 FB02 FB03 FC09