

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
H 0 1 B 5/14		H 0 1 B 5/14	A 3 K 0 0 7
13/00	503	13/00	503 B 5 G 3 0 7
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	5 G 3 2 3
33/14		33/14	B
33/28		33/28	
審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 13数)			

(21)出願番号	特願2000 - 279867(P2000 - 279867)	(71)出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成12年9月14日(2000.9.14)	(72)発明者	平井 博幸 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フ イルム株式会社内
		(74)代理人	100079049 弁理士 中島 淳 (外 3 名)
		F タ-ム (参考)	3K007 AB00 AB02 AB13 AB18 BB05 CA01 CA05 CB01 DA00 DB03 EB00 EC00 FA01 FA02 5G307 FA01 FA02 FB03 FC03 FC07 5G323 BA05 BB01 BB02

(54)【発明の名称】 透明導電材及び発光素子

(57)【要約】

【課題】 大面積化可能で安価易製造な透明導電材、それを含む発光素子の提供。

【解決手段】 有機導電性高分子化合物（以下「高分子」）及びP型無機半導体（以下「半導体」）の含液を塗布してなる透明導電材。高分子含液を塗布後、半導体含液を塗布する態様、半導体含液を塗布後、高分子含液を塗布する態様、P半導体含液をポリ塩化ビニリデン共重合体上に塗布する態様、半導体含液がイソシアナト化合物を含む態様、高分子及び半導体の粒径が1 μm以下の態様、半導体塗量が1～1000mg/m²の態様、半導体が銅化合物それがCuIの態様、CuI含液が沸点70～200 のニトリル化合物を含みそれがアセトニトリルの態様、高分子がポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリフラン及びポリp-フェニレン誘導体から選ばれる態様、前記透明導電材を含む発光素子。透明電極が透明導電材である態様、有機化合物層が湿式成膜された態様等がある。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機導電性高分子化合物及び P 型無機半導体を含む液を塗布してなることを特徴とする透明導電材。

【請求項 2】 有機導電性高分子化合物を含む液を塗布した後、P 型無機半導体を含む液を塗布してなることを特徴とする透明導電材。

【請求項 3】 P 型無機半導体を含む液を塗布した後、有機導電性高分子化合物を含む液を塗布してなることを特徴とする透明導電材。

【請求項 4】 P 型無機半導体を含む液をポリ塩化ビニリデン共重合体上に塗布する請求項 3 に記載の透明導電材。

【請求項 5】 P 型無機半導体を含む液がイソシアナト化合物を含む請求項 1 から 4 のいずれかに記載の透明導電材。

【請求項 6】 有機導電性高分子化合物及び P 型無機半導体の粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 から 5 のいずれかに記載の透明導電材。

【請求項 7】 P 型無機半導体の塗布量が $1 \sim 1000\ \text{mg}/\text{m}^2$ である請求項 1 から 6 のいずれかに記載の透明導電材。

【請求項 8】 P 型無機半導体が銅化合物である請求項 1 から 7 のいずれかに記載の透明導電材。

【請求項 9】 銅化合物が CuI である請求項 8 に記載の透明導電材。

【請求項 10】 CuI を含む液が沸点が $70 \sim 200$ のニトリル化合物を溶媒として含む請求項 9 に記載の透明導電材。

【請求項 11】 ニトリル化合物がアセトニトリルである請求項 10 に記載の透明導電材。

【請求項 12】 有機導電性高分子化合物が、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリフラン及びポリ p-フェニレン誘導体から選択される少なくとも 1 種である請求項 1 から 11 のいずれかに記載の透明導電材。

【請求項 13】 有機導電性高分子化合物が、ポリチオフェン及びポリアニリンの少なくとも一方、並びに、ポリチオフェン及びポリアニリンの少なくとも一方とアニオン性化合物との混合物、のいずれかである請求項 1 から 12 のいずれかに記載の透明導電材。

【請求項 14】 有機導電性高分子化合物が、ポリエチレンジオキシチオフェン、及び、ポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホネートとの混合物、のいずれかである請求項 1 から 13 のいずれかに記載の透明導電材。

【請求項 15】 請求項 1 から 14 のいずれかに記載の透明導電材を有することを特徴とする発光素子。

【請求項 16】 透明電極を有し、該透明電極が透明導電材で形成された請求項 15 に記載の発光素子。

【請求項 17】 有機発光素子である請求項 15 又は 16 に記載の発光素子。

【請求項 18】 発光層を有し、該発光層がオルトメタル化錯体を含む請求項 17 に記載の発光素子。

【請求項 19】 発光層を含む有機化合物層を有し、該有機化合物層が湿式成膜法で形成された請求項 17 又は 18 に記載の発光素子。

【請求項 20】 基材を有し、該基材が、有機基材及び有機材料と薄厚ガラスとの積層基材のいずれか一方である請求項 15 から 19 のいずれかに記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】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、窓ガラス、複写機、電磁波シールド、光ディスク等をはじめ各種分野において好適な透明導電材、及び、フルカラーディスプレイ、バックライト等の面光源やプリンター等の光源アレイなどに有効に利用できる発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】可視領域に対して高い透明性をもつ透明導電材は、フラットパネルディスプレイ用の液晶表示素子、有機発光素子、無機電界発光素子等の透明電極、太陽電池の内部電極、自動車・航空機・建築物等の赤外線（熱線）反射窓ガラス、複写機関連の帯電ローラ・感光ドラム等、CRT などの埃付着（静電）防止・電磁波シールド、光ディスク等の記録媒体、などをはじめとする各種分野において広く利用されてきている。

【0003】前記透明導電材の材料としては、従来、錫や亜鉛をドーブした酸化インジウム（ITO、IZO）、アルミニウムをドーブした酸化亜鉛（AZO）、アンチモンやフッ素をドーブした酸化錫（ATO、FTO）などが知られている。これらの中でも特に ITO は、導電率が高く、可視領域の光透過率も高く、エッチングによるパターニングも容易なことから、液晶表示素子や発光素子などの透明導電材（膜）に広く使用されている。

【0004】しかしながら、これらの材料を使用して前記透明導電材を形成する場合、通常、スパッタリング法等によらねばならず、製造コストが高いという問題がある。また、これらの材料を、バインダー中に分散して塗布し、あるいは金属アルコキシド溶液等として塗布した後、高温で焼成することにより、有機成分を分解除去して、前記透明導電材を形成することもできるが、この場合、製造が容易でなく効率に劣るという問題がある。

【0005】近時、プラスチックフィルム基板に有機導電性高分子化合物であるポリエチレンジオキシチオフェンを塗布した透明導電膜フィルム「ORGACON FILM」が AGFA 社から提供されている。この透明導電膜フィルムは、ロール・ツー・ロールで形成することができ、安価でしかも大面積対応が可能であることから

注目されているが、この透明導電膜フィルムの場合、抵抗が $2000\ \Omega/\square$ 以上と大きく、以下の発光素子等の電極には不向きであり、用途が限られるという問題がある。

【0006】前記発光素子は、自発光型の素子であり、一般に、 $1\ \mu\text{m}$ 以下の有機化合物層及び該有機化合物層を挟む一対の対向電極から構成されている。この発光素子においては、一対の対向電極間に電界が印加されると、その内の陰極から電子が注入され、陽極から正孔が注入される。この電子と正孔とが前記発光層において再結合し、エネルギー準位が伝導体から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出され、発光が生ずる。該発光素子は、近年、大画面化の要請があり、大画面の有機発光素子の場合には、スパッタリング法等の蒸着法よりも、塗布法で形成できれば、製造コスト、製造効率等の点で有利である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来における前記諸問題を解決し、前記要望に応え、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、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、窓ガラス、複写機、電磁波シールド、光ディスク等をはじめ各種分野において好適であり、大面積化が可能で、しかも低コストで容易に製造可能な透明導電材、及び、フルカラーディスプレイ、バックライト等の面光源やプリンター等の光源アレイなどに有効に利用でき、高輝度であり、大面積化が可能で、しかも低コストで容易に製造可能な発光素子、を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

<1> 有機導電性高分子化合物及びP型無機半導体を含有する液を塗布してなることを特徴とする透明導電材である。

<2> 有機導電性高分子化合物を含有する液を塗布した後、P型無機半導体を含有する液を塗布してなることを特徴とする透明導電材である。

<3> P型無機半導体を含有する液を塗布した後、有機導電性高分子化合物を含有する液を塗布してなることを特徴とする透明導電材である。

<4> P型無機半導体を含有する液をポリ塩化ビニリデン共重合体上に塗布する前記<3>に記載の透明導電材である。

<5> P型無機半導体を含有する液がイソシアナト化合物を含有する前記<1>から<4>のいずれかに記載の透明導電材である。

<6> 有機導電性高分子化合物及びP型無機半導体の粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以下である前記<1>から<5>のいずれかに記載の透明導電材である。

<7> P型無機半導体の塗布量が $1\sim 1000\ \text{mg}/50$

m^2 である前記<1>から<6>のいずれかに記載の透明導電材である。

<8> P型無機半導体が銅化合物である前記<1>から<7>のいずれかに記載の透明導電材である。

<9> 銅化合物がCuIである前記<8>に記載の透明導電材である。

<10> CuIを含有する液が沸点が $70\sim 200$ のニトリル化合物を溶媒として含む前記<9>に記載の透明導電材である。

<11> ニトリル化合物がアセトニトリルである前記<10>に記載の透明導電材である。

<12> 有機導電性高分子化合物が、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリフラン及びポリp-フェニレン誘導体から選択される少なくとも1種である前記<1>から<11>のいずれかに記載の透明導電材である。

<13> 有機導電性高分子化合物が、ポリチオフェン及びポリアニリンの少なくとも一方、並びに、ポリチオフェン及びポリアニリンの少なくとも一方とアニオン性化合物との混合物、のいずれかである前記<1>から<12>のいずれかに記載の透明導電材である。

<14> 有機導電性高分子化合物が、ポリエチレンジオキシチオフェン、及び、ポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホネートとの混合物、のいずれかである前記<1>から<13>のいずれかに記載の透明導電材である。

<15> 前記<1>から<14>のいずれかに記載の透明導電材を有することを特徴とする発光素子である。

<16> 透明電極を有し、該透明電極が透明導電材で形成された前記<15>に記載の発光素子である。

<17> 有機発光素子である前記<15>又は<16>に記載の発光素子である。

<18> 発光層を有し、該発光層がオルトメタル化錯体を含有する前記<17>に記載の発光素子である。

<19> 発光層を含む有機化合物層を有し、該有機化合物層が湿式成膜法で形成された前記<17>又は<18>に記載の発光素子である。

<20> 基材を有し、該基材が、有機基材及び有機材料と薄厚ガラスとの積層基材のいずれか一方である前記<15>から<19>のいずれかに記載の発光素子である。

【0009】

【発明の実施の形態】(透明導電材)本発明の透明導電材は、有機導電性高分子化合物及びP型無機半導体を含有する液を塗布してなる。

【0010】本発明において、前記有機導電性高分子化合物及び前記P型無機半導体を含有する液は、単一の混合液であってもよいし、前記有機導電性高分子化合物を含有する液と、前記P型無機半導体を含有する液との別の液であってもよい。前者の場合、前記透明導電材

は、組成が同一の材料による単層又は積層構造に形成され、後者の場合、前記透明導電材は、組成が異なる材料が積層された積層構造に形成される。

【0011】これらの中でも、前記液の安定性の点で、前記有機導電性高分子化合物及び前記P型無機半導体を含有する液が、前記有機導電性高分子化合物を含有する液と、前記P型無機半導体を含有する液との別個の液であるのが好ましい。この場合、前記有機導電性高分子化合物を含有する液を塗布した後、前記P型無機半導体を含有する液を塗布してもよいし、逆に、前記P型無機半導体を含有する液を塗布した後、前記有機導電性高分子化合物を含有する液を塗布してもよい。

【0012】なお、後者の場合、前記P型無機半導体を含有する液は、塩化ビニリデンを主体とするポリ塩化ビニリデン共重合体上に塗布されると、該ポリ塩化ビニリデン共重合体との間で強い密着性が得られ、層間剥離等が生じない点で好ましい。前記塩化ビニリデンを主体とするポリ塩化ビニリデン共重合体は、塩化ビニリデンを50モル%以上含有する共重合体を意味し、その好ましいモノマー単位としては、アクリロニトリル、クロトンニトリル等のエチレン性不飽和ニトリルやアクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸、などが挙げられる。

【0013】前記有機導電性高分子化合物としては、前記透明導電材の用途等に応じて適宜選択することができるが、該透明導電材を発光素子等に適用する場合には、例えば、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリフラン及びポリp-フェニレン誘導体から選択される少なくとも1種が好適に挙げられ、EP-A2257573号、WO-A90/04256号、EP-A0589529号、DE-A2262743号、などに記載されている。これらの中でも、ポリチオフェン及びポリアニリンの少なくとも一方、並びに、ポリチオフェン及びポリアニリンの少なくとも一方とアニオン性化合物との混合物、のいずれかが、該透明導電材の安定性の点でより好ましく、ポリエチレンジオキシチオフェン、及び、ポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホネートとの混合物、のいずれかが、高い導電率を示す点で特に好ましい。

【0014】前記有機導電性高分子化合物の粒子径としては、目的に応じて適宜選択することができるが、該透明導電材を発光素子等に適用する場合、その厚みとしては、例えば、1 μm 以下が好ましく、0.5 μm 以下がより好ましい。前記粒子径が、1 μm を超えると、該透明導電材を発光素子に適用した場合、該発光素子がショートしたり、絶縁破壊することがある。なお、前記有機導電性高分子化合物の粒子径を1 μm 以下にする方法としては、例えば、径1 μm の篩に前記有機導電性高分子化合物又はその分散液を通す方法、溶媒を選択して溶液にする方法、などが挙げられる。

【0015】前記有機導電性高分子化合物の塗布量としては、目的に応じて適宜選択することができるが、10~100,000 mg/m^2 が好ましく、100~10,000 mg/m^2 がより好ましい。前記有機導電性高分子化合物の塗布量が、10 mg/m^2 未満であると、該透明導電材の抵抗値が上昇してしまうことがあり、100,000 mg/m^2 を超えると、該透明導電材の強度が十分でないことがある。

【0016】前記有機導電性高分子化合物及び前記P型無機半導体を含有する液、又は、前記有機導電性高分子化合物を含有する液に含まれる溶媒としては、前記有機導電性高分子化合物の溶解性等に応じて適宜選択することができるが、前者の場合には、前記P型無機半導体の中でも好ましい1価の銅化合物(特にCuI)の溶解性に優れる点で、沸点が70~200のニトリル化合物が好適に挙げられ、具体的には、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、パレロニトリル、カプロニトリル、エナントニトリル、アクリロニトリル、クロトンニトリル、マロンニトリル、ベンゾニトリル、メトキシアセトニトリル、メトキシプロピオニトリル、などが挙げられる。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。これらの中でも、乾燥の際の負荷を低減する観点からは、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル等の沸点が160以下のものが好ましい。

【0017】前記有機導電性高分子化合物及び前記P型無機半導体を含有する液、又は、前記有機導電性高分子化合物を含有する液には、前記有機導電性高分子化合物以外の成分として、ポリスチレンスルホン酸(塩)、p-トルエンスルホン酸(塩)、カンファースルホン酸(塩)、ポリスチレン-コ-マレイン酸(塩)、などが含まれていてもよい。

【0018】前記P型無機半導体としては、例えば、CuI、CuS、Cu₂S、Cu₂O、CuSCN、CuF、CuCl、CuBr、CuInSe₂、CuAlS₂、CuGaSe₂、CuGaS₂等の銅化合物の外、Si_{1-x}C_x(0<x<1)、GaP、NiO、CoO、FeO、Bi₂O₃、MoO₃、Cr₂O₃、などが挙げられる。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。これらの中でも、前記銅化合物が好ましく、その中でも、調製が容易な点で、1価の銅化合物が好ましく、溶液として用いることができる点で、CuIが特に好ましい。

【0019】前記P型無機半導体の粒子径としては、1 μm 以下が好ましく、0.5 μm 以下がより好ましい。前記粒子径が、1 μm を超えると、該透明導電材を発光素子に適用した場合、該発光素子がショートしたり、絶縁破壊してしまうことがある。なお、前記P型無機半導体の粒子径を1 μm 以下にする方法としては、例えば、径1 μm の篩に前記P型無機半導体又はその分散液を通

すこと、溶媒を選択して溶液にする方法、などが挙げられる。

【0020】前記P型無機半導体の塗布量としては、 $1 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ が好ましく、 $10 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ がより好ましい。前記P型無機半導体の塗布量が、 1 mg/m^2 未満であると、本発明の効果が奏されないことがあり、 1000 mg/m^2 を超えると、該透明導電材を発光素子に適用した場合、該発光素子がショートしてしまうことがある。

【0021】前記有機導電性高分子化合物及び前記P型無機半導体を含有する液、又は、前記P型無機半導体を含有する液に含まれる溶媒としては、該P型無機半導体の分散性、溶解性等に応じて、前記有機導電性高分子化合物上に積層する場合には、該有機導電性高分子化合物を溶解させないものを、適宜選択することができ、前記P型無機半導体が1価の銅化合物である場合には、沸点が $70 \sim 200$ の前記ニトリル化合物が好適に挙げられ、具体的には、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、カプロニトリル、エ*

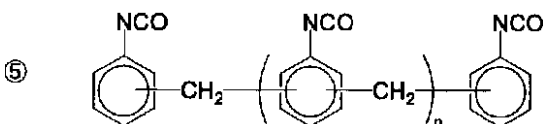
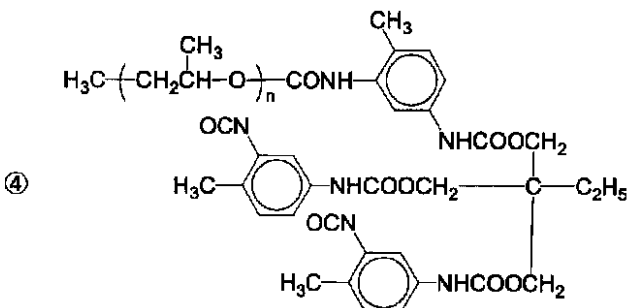
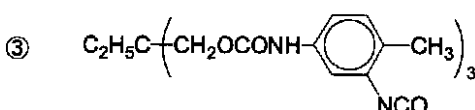
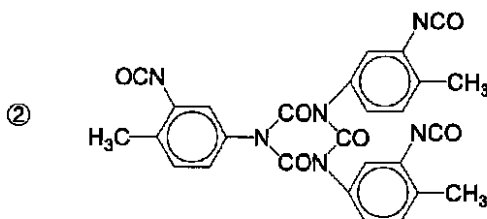
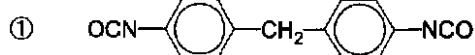
*ナントニトリル、アクリロニトリル、クロトンニトリル、マロンニトリル、ベンゾニトリル、メトキシアセトニトリル、メトキシプロピオニトリル、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、前記1価の銅化合物の溶解性に優れ、特にCuIの溶解性に優れる点で、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリルなどが好ましく、アセトニトリルが特に好ましい。

【0022】前記P型無機半導体を含有する液には、前記有機導電性高分子化合物以外の成分として、界面活性剤等の塗布助剤、イソシアナト化合物、などが含まれていてもよい。

【0023】前記イソシアナト化合物としては、例えば、下記 ~ で表されるイソシアナト化合物などが挙げられる。前記P型無機半導体を含有する液に前記イソシアナト化合物が含まれていると、乾燥時の結晶化を効果的に防止することができる点で好ましい。

【0024】

【化1】



【0025】前記透明導電材の形成は、例えば、公知の 50 湿式成膜法に従って好適に行うことができる。前記湿式

成膜法としては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ディッピング法、スピニング法、キャスト法、ダイコート法、ロールコート法、ブレードコート法、バーコート法、グラビアコート法、等が挙げられる。

【0026】前記透明導電材の厚みとしては、該透明導電材の用途等に応じて適宜選択することができ、一概に規定することはできないが、例えば、0.01~100 μm が好ましく、0.1~50 μm がより好ましい。前記透明導電材の厚みが、0.01 μm 未満であると、該透明導電材の抵抗値が高くなることがあり、100 μm を超えると、該透明導電材の強度が十分でないことがある。

【0027】前記透明導電材は、例えば、液晶表示素子、有機発光素子、無機電界発光素子、太陽電池、窓ガラス、複写機、電磁波シールド、光ディスク等をはじめ各種分野において好適に使用することができ、以下の本発明の発光素子に特に好適に使用することができる。

【0028】(発光素子)本発明の発光素子は、前記本発明の透明導電材を有していること以外は、特に制限はなく、公知の発光素子の構成を採用することができるが、有機発光素子である態様が好ましい。本発明の発光素子は、例えば、基材上に透明電極、有機化合物層及び背面電極を積層してなり、更に必要に応じて、正孔注入層、保護層等のその他の層を有してなり、前記正孔注入層が前記本発明の透明導電材で形成されていてもよいが(この場合、前記透明電極はITO透明電極等である)、前記透明電極が、前記本発明の透明導電材で形成されているのが特に好ましい。

【0029】なお、前記各層を形成するための具体的な化合物例については、例えば「月刊ディスプレイ '98 10月号別冊の『有機ELディスプレイ』(テクノタイムズ社発行)」などに記載されている。

【0030】- 有機化合物層 -

前記有機化合物層は、目的に応じて適宜選択した層構成を採用することができ、例えば、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子注入層、電子輸送層、等を有する積層構造であってもよいし、これら各層の機能を有する単層構造であってもよい。

【0031】- 正孔輸送層 -

前記正孔輸送層は、少なくとも正孔輸送材を含有してなり、必要に応じて適宜選択したポリマーバインダー等のその他の成分を含有してなる。

【0032】前記正孔輸送材としては、正孔(ホール)を輸送可能であるか、あるいは、前記背面電極から注入された電子を障壁可能であればよく、例えば、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミ

ン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、フタロシアニン等のポルフィリン誘導体、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物、ポリメチルフェニルシラン誘導体、ポリアニリン誘導体、ブタジエン誘導体、ベンジジン誘導体、ポリスチレン誘導体、トリフェエルメタン誘導体、テトラフェニルベンゼン誘導体、スターバーストポリアミン誘導体、などが挙げられる。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。

【0033】前記正孔輸送材の前記正孔輸送層における含有量としては、30~100重量%が好ましい。前記正孔輸送材の含有量が30~100重量%でない場合には、正孔輸送力が低下し、駆動電圧が上昇することがある。

【0034】前記その他の成分としては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリマーバインダーなどが好適に挙げられる。前記ポリマーバインダーとしては、電氣的に不活性な高分子であれば特に制限はなく、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、等が挙げられる。前記正孔輸送層が前記ポリマーバインダーを含有していると、該正孔輸送層を湿式成膜法により容易にかつ大面積に塗布形成することができる点で有利である。

【0035】前記正孔輸送層を湿式成膜法により塗布形成する場合、前記正孔輸送材を溶解して塗布液を調製する際に用いる溶剤としては、特に制限はなく、前記正孔輸送材、前記ポリマーバインダー等の種類等に応じて適宜選択することができ、例えば、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、n-プロピルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン形溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、γ-ブチロラクトン、炭酸ジエチル等のエステル系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサ

ン等のエーテル系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶剤、ジメチルスルホキシド、水、等が挙げられる。なお、前記塗布液における固形分量（正孔輸送材及び必要に応じて用いられるポリマーバインダー等の量）としては、特に制限はなく、その粘度も湿式成膜法に応じて任意に選択することができる。

【0036】前記正孔輸送層の厚みとしては、10～200nmが好ましく、20～80nmがより好ましい。前記厚みが、200nmを超えると駆動電圧が上昇することがあり、10nm未満であると該発光素子が短絡することがある。

【0037】- - 発光層 - -

前記発光層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、該発光層は、オルトメタル化錯体を含有するのが好ましく、更に必要に応じて適宜選択したホスト化合物等のその他の成分を含有する。

【0038】前記オルトメタル化錯体とは、例えば、山本明夫著「有機金属化学 - 基礎と応用 - 」150頁、232頁、裳華房社（1982年発行）や、H. Yersin著「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」71～77頁、135～146頁、Springer-Verlag社（1987年発行）等に記載されている化合物群の総称である。該オルトメタル化錯体を含む前記有機化合物層は、高輝度で発光効率に優れる点で有利である。

【0039】前記オルトメタル化錯体を形成する配位子としては、種々のものがあり、前記各文献中にも記載されているが、その中でも好ましい配位子としては、2-フェニルピリジン誘導体、7,8-ベンゾキノリン誘導体、2-(2-チエニル)ピリジン誘導体、2-(1-ナフチル)ピリジン誘導体、2-フェニルキノリン誘導体等が挙げられる。これらの誘導体は、必要に応じて置換基を有していてもよい。前記オルトメタル化錯体は、前記配位子のほかに、他の配位子を有していてもよい。前記オルトメタル化錯体を形成する金属としては、Ir、Pd、Pt等が挙げられるが、これらの中でもイリジウム（Ir）が特に好ましい。

【0040】前記オルトメタル化錯体の中でも、三重項励起子から発光する化合物が本発明においては発光効率向上の観点から好適に使用することができる。前記オルトメタル化錯体は、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。

【0041】前記オルトメタル化錯体の前記発光層における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、0.1～99重量%であり、1～20重量%が好ましい。前記オルトメタル化錯体の含有量が0.1～99重量%でない場合にはその含有効果が十分に発揮されないことがあり、1～20重

量%であるとその含有効果が十分であり、前記発光層の湿式成膜性が良好である点で好ましい。

【0042】前記ホスト化合物とは、その励起状態から前記オルトメタル化錯体（ゲスト化合物として作用する）へエネルギー移動が起こり、その結果、該オルトメタル化錯体を発光させる機能を有する化合物のことである。前記ホスト化合物としては、励起子エネルギーを前記オルトメタル化錯体にエネルギー移動させることができる化合物であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、具体的には、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノリン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物、等が挙げられる。前記ホスト化合物は、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。

【0043】前記その他の成分としては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記正孔輸送層におけるその他の成分として説明したポリマーバインダーと同様のポリマーバインダーなどが挙げられる。前記発光層が前記ポリマーバインダーを含有していると、該発光層を湿式成膜法により容易にかつ大面積に塗布形成することができる点で有利である。

【0044】前記発光層を湿式成膜法により塗布形成する場合、該発光層の材料を溶解して塗布液を調製する際に用いる溶剤としては、前記正孔輸送層を溶出させることがなければ特に制限はなく、前記正孔輸送層の塗布液を調製する際に用いる溶剤と同様の溶剤が挙げられる。なお、前記塗布液における固形分量としては、特に制限はなく、その粘度も湿式成膜法に応じて任意に選択することができる。

【0045】前記発光層の厚みとしては、10～200

nmが好ましく、20～80nmがより好ましい。前記厚みが、200nmを超えると駆動電圧が上昇することがあり、10nm未満であると該発光素子がショートしてしまうことがある。

【0046】 - - 電子注入層 - -

前記電子注入層の材料としては、通常陰極として機能する前記背面電極から電子を注入可能である、該電子を輸送可能である、あるいは、通常陽極として機能する、本発明の透明電極やITO等の前記透明電極から注入された正孔（ホール）を障壁可能であればよく、例えば、酸化アルミニウム、フッ化リチウム、フッ化セシウム等の無機絶縁材料、n型シリコン、二酸化チタン等のn型無機半導体、ナフタレンテトラカルボキシリリックジイミド等のn型有機半導体、などが挙げられる。前記電子注入層の厚みとしては、0.01～10nm程度である。

【0047】 - - 電子輸送層 - -

前記電子輸送層は、少なくとも電子輸送材を含有してなり、必要に応じて適宜選択したポリマーバインダー等のその他の成分を含有してなる。

【0048】前記電子輸送層の材料としては、例えば、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキサイド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリビニルピリジン誘導体、ポリビニルオキサジアゾール誘導体、トリアジン誘導体、ニトロ置換フルオレノン誘導体、フレオレニリデンメタン誘導体、ペリレンテトラカルボキシル誘導体、ペリノン誘導体、オキシシン誘導体、キノリン錯体誘導体、などが挙げられる。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。

【0049】前記その他の成分としては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記正孔輸送層におけるその他の成分として説明したポリマーバインダーと同様のポリマーバインダーなどが挙げられる。前記得電子輸送層が前記ポリマーバインダーを含有していると、該電子輸送層を湿式成膜法により容易にかつ大面積に塗布形成することができる点で有利である。前記電子輸送層の厚みとしては、5～200nm程度である。

【0050】 - 有機化合物層の構成 -

前記有機化合物層の前記発光素子における形成位置としては、特に制限はなく、該発光素子の用途、目的等に応じて適宜選択することができるが、前記透明電極上又は前記背面電極上に形成されるのが好ましい。この場合、該有機化合物層は、前記透明電極上又は前記背面電極上の全面又は一面に形成される。前記有機化合物層の形状、大きさ、厚み等については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0051】本発明の発光素子の具体的な層構成としては、透明電極（本発明の透明導電材）/発光層/背面電極、透明電極（本発明の透明導電材）/正孔輸送層/発光層/背面電極、透明電極（本発明の透明導電材）/発光層/電子注入層・電子輸送層/背面電極、透明電極（本発明の透明導電材）/正孔輸送層/発光層/電子注入層・電子輸送層/背面電極、等が挙げられる。なお、これらの各態様において、基材と前記透明電極との間にITO等の無機透明電極を配置してもよく、この場合、本発明の透明導電材は正孔注入層として機能する。いずれの構成においても、発光は、通常、前記透明電極（本発明の透明導電材）側から取り出される。

【0052】 - 有機化合物層の形成 - -

前記有機化合物層は、真空蒸着法、スパッタ法等で成膜することができるが、大面積の発光素子を作製する場合には、ディッピング法、スピンコーティング法、キャスト法、ダイコート法、ロールコート法、ブレードコート法、バーコート法、グラビヤコート法等の湿式成膜法により特に好適に塗布形成することができる。前記湿式成膜法による塗布形成の場合、前記有機化合物層を容易に大面積化することができ、高輝度で発光効率に優れた有機発光素子が低コストで効率良く得られる点で有利である。なお、これらの湿式成膜法の種類の選択は、該有機化合物層の材料、層構成等に応じて適宜行うことができる。前記湿式成膜法により成膜した後、適宜乾燥を行うことができ、該乾燥の条件としては特に制限はないが、塗布形成した層が損傷しない範囲の温度等を採用することができる。

【0053】前記有機化合物層を前記湿式成膜法で塗布形成する場合、該有機化合物層、特に前記発光層には、バインダー-樹脂を添加することができる。この場合、該バインダー-樹脂としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ビスフェノールA型ポリカーボネート、ビスフェノールZ型ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ブチラール樹脂、アセタール樹脂、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリ

コン樹脂、などが挙げられる。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。

【0054】- 基材 -

前記基材の材料としては、水分を透過させない材料又は水分透過率の極めて低い材料が好ましく、また、前記有機化合物層から発せられる光を散乱乃至減衰等させることのない材料が好ましく、例えば、YSZ（ジルコニア安定化イットリウム）、ガラス等の無機材料、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、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、アリルジグリコールカーボネート、ポリイミド、ポリシクロオレフィン、ノルボルネン樹脂、ポリ（クロロトリフルオロエチレン）等の合成樹脂等の有機材料、などが挙げられる。前記有機材料の場合、耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、電気絶縁性、加工性、低通気性、低吸湿性等に優れていることが好ましい。これらの材料は、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。

【0055】前記基材の形状、構造、大きさ等については、特に制限はなく、発光素子の用途、目的等に応じて適宜選択することができる。一般的には、前記形状としては、板状である。前記構造としては、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよく、また、プラスチック基材等のように単一部材で形成されていてもよいし、プラスチック（好ましくはGB2335884A明細書に記載の有機材料）と薄厚（200μm以下）ガラスとの積層基材、等のように2以上の部材で形成されていてもよい。前記基材は、無色透明であってもよいし、有色透明であってもよいが、前記発光層から発せられる光を散乱あるいは減衰等させることがない点で、無色透明であるのが好ましい。

【0056】前記基材には、その表面又は裏面（前記透明電極側）に、透湿防止層（ガスバリア層）を設けるのが好ましい。前記透湿防止層（ガスバリア層）の材料としては、窒化珪素、酸化珪素などの無機物が好適に挙げられる。該透湿防止層（ガスバリア層）は、例えば、高周波スパッタリング法、LPD（液相沈着法）などにより形成することができる。前記基材には、更に必要に応じて、ハードコート層、アンダーコート層などを設けてもよい。

【0057】- 透明電極 -

前記透明電極としては、本発明の透明導電材で形成されているのが特に好ましく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光素子の用途、目的等に応じて適宜選択することができる。なお、前記透明電極を本発明の透明導電材を用いて形成した場合、更に公知の無機透明導電材を併用してもよい。

【0058】前記無機透明導電材としては、例えば、金属、合金、金属酸化物、等が好適に挙げられ、仕事関数

が4.0eV以上の材料が好ましい。前記材料の具体例としては、アンチモンやフッ素等をドーブした酸化錫（ATO、FTO）、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化亜鉛インジウム（IZO）、酸化錫インジウム（ITO）、酸化亜鉛アルミニウム（AZO）等の導電性金属酸化物、金、白金、銀、クロム、ニッケル等の金属、更にこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、などが挙げられる。

【0059】前記無機透明導電材を併用する場合、該無機透明導電材は、例えば、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式（製膜後、焼成するのが好ましい）、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式、などの中から前記材料との適性を考慮して適宜選択した方式に従って前記基材上に形成することができる。

【0060】前記透明電極のパターニングは、フォトリソグラフィなどによる化学的エッチングにより行ってもよいし、レーザーなどによる物理的エッチングにより行ってもよく、また、リフトオフ法や印刷法により行ってもよく、前記無機透明導電材を併用場合には、マスクを重ねて真空蒸着やスパッタ等を行ってもよい。

【0061】前記透明電極の厚みとしては、前記材料に応じて適宜選択することができ、一概に規定することはできないが、通常10nm～100μmであり、100nm～50μmが好ましい。前記透明電極の抵抗値としては、104Ω/□以下が好ましく、103Ω/□以下がより好ましい。前記透明電極は、無色透明であってもよいし、有色透明であってもよく、該透明電極側から発光（蛍光）を取り出すためには、その透過率としては、60%以上が好ましく、70%以上がより好ましい。この透過率は、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。

【0062】- - 背面電極 - -

前記背面電極としては、前記有機化合物層に電子を注入する陰極としての機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光素子の用途、目的等に応じて、公知の電極の中から適宜選択することができる。

【0063】前記背面電極の材料としては、例えば、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物などが挙げられ、仕事関数が4.5eV以下のものが好ましい。前記材料の具体例としては、アルカリ金属（例えば、Li、Na、K、Cs等）、アルカリ土類金属（例えばMg、Ca等）、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム-カリウム合金、リチウム-アルミニウム合金、マグネシウム-銀合金、インジウム、イッテルビウム等の希土類金属、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいが、安定性と電子注入性とを両立させる観点からは、2種以上を好適に併用すること

ができる。

【0064】これらの中でも、電子注入性の点で、アルカリ金属やアルカリ土類金属が好ましく、保存安定性に優れる点で、アルミニウムを主体とする材料が好ましい。前記アルミニウムを主体とする材料とは、アルミニウム単独、又はアルミニウムと0.01~10重量%のアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属との合金若しくは混合物（例えば、リチウム-アルミニウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金など）をいう。

【0065】なお、前記背面電極の材料については、特開平2-15595号公報、特開平5-121172号公報に詳述されている。

【0066】前記背面電極の形成は、特に制限はなく、公知の方式に従って行うことができ、例えば、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式、などの中から前記材料との適性を考慮して適宜選択した方式に従って行うことができる。例えば、前記背面電極の材料として金属等を選択する場合、その1種又は2種以上を同時に直流スパッタ法等に従って行うことができる。なお、前記背面電極のパターニングは、マスクを重ねて真空蒸着やスパッタ等を行ってもよいし、リフトオフ法や印刷法により行ってもよく、また、レーザーなどによる物理的エッチングで行ってもよい。

【0067】前記背面電極の厚みとしては、前記材料に応じて適宜選択することができ、一概に規定することはできないが、通常10nm~5μmであり、50nm~1μmが好ましい。前記背面電極は、透明であってもよいし、不透明であってもよい。なお、透明な背面電極は、前記背面電極の材料を1~10nmの厚みに薄く成膜し、更に前記ITOやIZO等の透明な導電性材料を積層することにより形成することができる。

【0068】-その他の層-

前記その他の層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、保護層などが挙げられる。前記保護層としては、例えば、特開平7-85974号公報、同7-192866号公報、同8-22891号公報、同10-275682号公報、同10-106746号公報等に記載のものが好適に挙げられる。前記保護層は、前記発光素子において、その最表面に、例えば、前記基材、前記透明電極、前記有機化合物層、及び前記背面電極がこの順に積層される場合には、該背面電極上に形成され、前記基材、前記背面電極、前記有機化合物層、及び前記透明電極がこの順に積層される場合には、該透明電極上に形成される。前記保護層の形状、大きさ、厚み等については、適宜選択することができ、その材料としては、水分や酸素等の発光素子を劣化させ得るものを該発光素子内に侵入乃至透過させるのを抑制する機能を有していれば特に制限はなく、例え

ば、酸化珪素、二酸化珪素、酸化ゲルマニウム、二酸化ゲルマニウム、等が挙げられる。

【0069】前記保護層の形成方法としては、特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシ法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法、などが挙げられる。

【0070】また、本発明においては、前記発光素子における少なくとも前記有機化合物層を、ガラスやポリ（クロロトリフルオロエチレン）シート等のカバー部材を用いて封止するのが好ましく、また、このカバー部材の中に水分吸収剤や撥水性の不活性液体等を挿入してもよい。前記水分吸収剤としては、特に制限はないが、例えば、酸化バリウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、五酸化リン、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化銅、フッ化セシウム、フッ化ニオブ、臭化カルシウム、臭化バナジウム、モレキュラーシーブ、ゼオライト、酸化マグネシウム、等が挙げられる。前記不活性液体としては、特に制限はないが、例えば、パラフィン類、流動パラフィン類、パーフルオロアルカンやパーフルオロアミン、パーフルオロエーテル等のフッ素系溶剤、塩素系溶剤、シリコンオイル類、などが挙げられる。

【0071】更に、本発明においては、前記発光素子における各層への水分や酸素の侵入を防止する目的で、封止層を設けるのも好ましい。前記封止層の材料としては、例えば、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のコモノマーを含む共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリユリア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン及びジクロロジフルオロエチレンから選択される2種以上の共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等の金属酸化物、MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等の金属フッ化物、パーフルオロアルカン、パーフルオロアミン、パーフルオロエーテル等の液状フッ素化炭素、液状フッ素化炭素に水分や酸素を吸着する吸着剤を分散させたもの、などが挙げられる。

【0072】本発明の発光素子は、前記透明電極と前記背面電極との間に直流（必要に応じて交流成分を含んでもよい）電圧（通常2ボルト~30ボルトの範囲）、又は直流電流を印加することにより、発光を得ることができる。本発明の発光素子の駆動については、特開平2-

148687号、同6-301355号、同5-29080号、同7-134558号、同8-234685号、同8-241047号、米国特許5828429号、同6023308号、日本特許第2784615号、等に記載の方法を利用することができる。

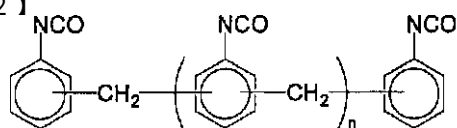
【0073】

【実施例】以下に、本発明の透明導電材及び発光素子の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0074】（実施例1及び比較例1～2）厚み180 μm のポリエチレンテレフタレート（PET）基板の表面に、塩化ビニリデン-アクリロニトリル-アクリル酸共重合体（モル%比＝73：24：3）の1%溶液（メチルエチルケトン（MEK）-シクロヘキサノンの重量%比＝70：30の混合溶媒）を塗布し、乾燥させて、厚み0.3 μm の層を形成した。この層上に、CuI 3重量%及び下記式で表されるポリ（イソシアナトフェニレンメチレン）0.3重量%含有アセトニトリル溶液を塗布し、乾燥させて、厚み0.1 μm の層を形成して、基板A1を作製した。

【0075】

【化2】



【0076】基板A1の上にさらに、WO95/24056号明細書の実施例1に従って、ポリアニリン-カンファースルホン酸のメタ-クレゾール液を塗布し、乾燥

発光素子	電圧 (V)	最高輝度 (cd/m ²)
1A (比較例1)	1.8	180
2A (実施例1)	1.1	650
3A (比較例2)	1.2	230

【0082】表1の結果から、P型無機半導体であるCuI及び有機導電性高分子であるポリアニリン（エメラルディン（emeraldine）塩）を積層した本発明の透明導電材を用いた有機発光素子は、低電圧で高輝度の発光が得られることが明らかである。

【0083】（比較例3）実施例1において、塩化ビニリデン-アクリロニトリル-アクリル酸共重合体の層を設けず、PET上に直接CuIを塗布して、基板A4を作製した以外は、実施例1と同様にした。その結果、PETとCuIとの密着が悪かった。また、実施例1において、ポリ（イソシアナトフェニレンメチレン）を除いた以外は、実施例1と同様にして、基板A5を作製したところ、その表面にCuIの析出が観られた。

【0084】（実施例2）実施例1において、塩化ビニリデン-アクリロニトリル-アクリル酸共重合体の代わりに以下の～で表されるポリマーをそれぞれ用いた（塗布液の濃度は同じ）以外は、実施例1と同様にし

させて厚み80 nmの層を形成して基板A2（本発明の透明導電材）を作製した。

【0077】一方、塩化ビニリデン-アクリロニトリル-アクリル酸共重合体膜の上に直接上記ポリアニリン-カンファー（camphor）スルホン酸（PANI-CAS）の層を形成して、基板A3を作製した。

【0078】前記各基板A1～A3の抵抗値は、A1＝1500 $\Omega/\square$ 、A2＝450 $\Omega/\square$ 、A3＝500 $\Omega/\square$ であった。

【0079】前記各基板A1～A3に、ポリ（N-ビニルカルバゾール）（PVK）160 mg、2-（4-ピフェニル）-5-（4-tert-ブチルフェニル）-1,3,4-オキサジアゾール（PBD）48 mg及びトリス（2-フェニルピリジン）イリジウム（Ir（ppy）₃）4 mgを、1,2-ジクロロエタン10 mlに溶解した液を塗布し、乾燥させて、厚み70 nmの発光層を形成した。

【0080】この発光層の上に、20 mm²の発光面積となるようにマスクを介してLiFを厚みが1 nmとなるように、及びA1を厚みが100 nmとなるようにして、順に真空蒸着して、有機発光素子1A（比較例1）、2A（実施例1＝本発明の発光素子）、3A（比較例2）を形成した。得られた各有機発光素子1A～3Aに、直流電圧を印加し、輝度100 cd/m²を得る電圧、及び最高輝度を測定した。その結果を表1に示した。

【0081】

【表1】

発光素子	電圧 (V)	最高輝度 (cd/m ²)
1A (比較例1)	1.8	180
2A (実施例1)	1.1	650
3A (比較例2)	1.2	230

た。その結果、いずれの場合も、CuIとの密着性が良好であった。

塩化ビニリデン-アクリロニトリル-アクリル酸共重合体（モル%比＝74：20：6）

塩化ビニリデン-アクリロニトリル-イタコン酸共重合体（モル%比＝74：24：2）

塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体（モル%比＝85：15）

塩化ビニリデン-クロトンニトリル-アクリル酸共重合体（モル%比＝72：22：6）

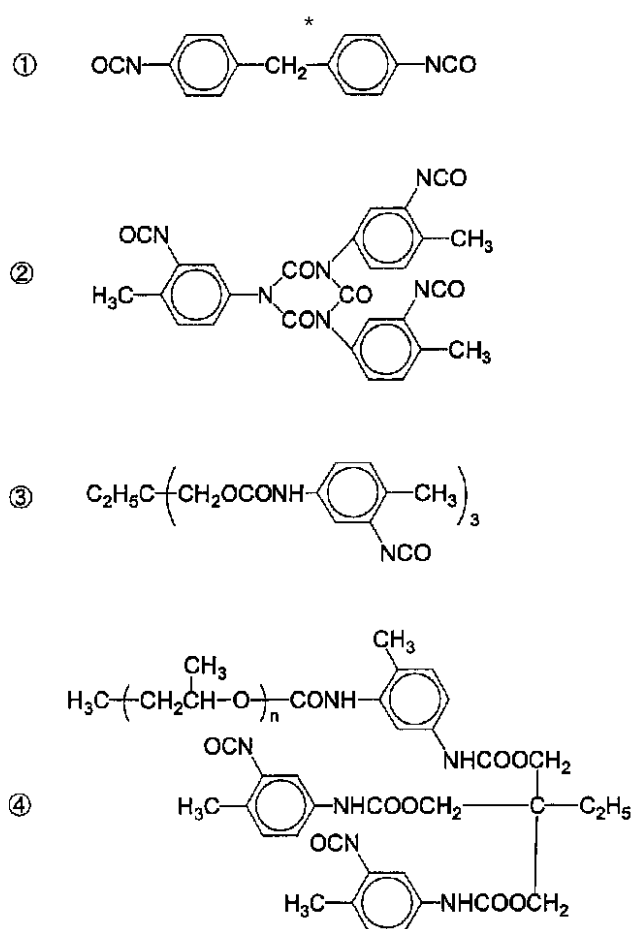
塩化ビニリデン-アクリロニトリル-マレイン酸-イタコン酸共重合体（モル%比＝75：11：10：4）

【0085】（実施例3）実施例1において、ポリ（イソシアナトフェニレンメチレン）の代わりに以下の～で表されるイソシアナト化合物を用いた（塗布液の濃度は同じ）以外は、実施例1と同様にした。その結果、

いずれの場合も、CuIの析出は見られなかった。

*【化3】

【0086】



【0087】(実施例4及び比較例4～5)厚みが0.5mmのPC樹脂基板に対し、SPIE Vol.1519 International Conference on Thin Film Physics and Applications (1991), 109-114に記載の方法に従って、シランカップリング剤(γ-アミノプロピルトリエトキシシラン)で前処理した後、液相析出(LPD)法でSiO₂を100nmの厚みに成膜した。UV-オゾン処理により親水化した後、その上にポリ(エチレンジオキシチオフェン)・ポリスチレンスルホン酸水分散物(PEDOT-PSS)(BAYER社製「Baytron P」)を塗布し、150℃で2時間真空乾燥して、厚みが1μmの層を形成して、基板B1を作製した。

【0088】前記基板B1の上に、CuI 3重量%及びポリ(イソシアナトフェニレンメチレン)0.3重量%含有アセトニトリル溶液を塗布し、乾燥させて、表面にCuIを多く含有する(CuIの塗布量:280mg)層を形成して、基板B2(本発明の透明導電材)を作製した。

【0089】一方、前記UV-オゾン処理したSiO₂の上に、CuI 3重量%及びポリ(イソシアナトフェニレンメチレン)0.3重量%含有アセトニトリル溶液を塗布し、乾燥させて、CuIの塗布量が280mgである層を形成して、基板B3を作製した。

【0090】得られた各基板B1～B3の抵抗値は、B

1 = 3000Ω/□、B2 = 2500Ω/□、B3 = 3000Ω/□であった。

【0091】得られた各基板B1～B3上に、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル(NPD)からなる正孔輸送層(厚み40nm)、4,4'-ビス(N-カルbazol)ピフェニル(CBP)中にトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(Ir(ppy)₃)を6重量%共蒸着させた有機発光層(厚み24nm)、2,2',2''-(1,3,5-ベンゼントリイル)トリス[3-(2-メチルフェニル)-3H-イミダゾ[4,5-b]ピリジン]からなる電子輸送層(厚み24nm)、及びLiFからなる電子注入層(厚み1nm)を、それぞれ順に真空蒸着した。さらにマスクを用いて20mm²の発光面積となるようにA1を100nmの厚みに真空蒸着して、有機発光素子1B(比較例4)、2B(実施例4=本発明の有機発光素子)、3B(比較例5)をそれぞれ作製した。

【0092】得られた各発光素子1B～3Bに、直流電圧を印加し、輝度100cd/m²を得る電圧、及び最高輝度を測定した。その結果を表2に示した。

【0093】

【表2】

発光素子	電圧 (V)	最高輝度 (cd/m ²)
1 B (比較例 4)	1.7	850
2 B (実施例 4)	1.6	1200
3 B (比較例 5)	2.5	120

【0094】表2の結果から、P型無機半導体であるCuI及び有機導電性高分子であるポリ(エチレンジオキシシチオフェン-ポリスチレンスルホン酸)塩を含有した本発明の透明導電材を有する有機発光素子は、低電圧で高輝度の発光が得られることが明らかである。

【0095】(実施例5及び比較例6)実施例4において、ポリ(イソシアナトフェニレンメチレン)を除いた以外は、実施例4と同様にして、基板B4を作製したところ、その表面にCuIの析出が観られた(比較例6)。また、実施例4において、ポリ(イソシアナトフェニレンメチレン)の代わりに、実施例3のイソシアナト化合物 ~ をそれぞれ用いた(塗布液の濃度は同じ)ところ、いずれもCuIの析出は観られなかった(実施例5)。

【0096】以上の実施例及び比較例から、有機導電性高分子化合物とCuIに代表されるP型無機半導体とを塗布して形成された本発明の透明導電材は、発光素子に適用した場合に陽極として作用し、有機導電性高分子化

合物とP型無機半導体との併用により、低い駆動電圧で高い輝度を得られることが明らかである。また、P型無機半導体を含有する液は、塩化ビニリデンを主体とするポリ塩化ビニリデン共重合体の上に塗布することにより強い密着性が得られ、また、P型無機半導体を含有する液にイソシアナト化合物を添加することにより、乾燥時の結晶化が防止できることが明らかである。

【0097】

【発明の効果】本発明によると、従来における前記諸問題を解決することができ、液晶表示素子、有機発光素子、無機電界素子、太陽電池、窓ガラス、複写機、電磁波シールド、光ディスク等をはじめ各種分野において好適であり、大面積化が可能で、しかも低コストで容易に製造可能な透明導電材、及び、フルカラーディスプレイ、バックライト等の面光源やプリンター等の光源アレイなどに有効に利用でき、高輝度であり、大面積化が可能で、しかも低コストで容易に製造可能な発光素子、を提供することができる。

专利名称(译)	透明导电材料和发光元件		
公开(公告)号	JP2002093242A	公开(公告)日	2002-03-29
申请号	JP2000279867	申请日	2000-09-14
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
[标]发明人	平井博幸		
发明人	平井 博幸		
IPC分类号	H05B33/10 H01B5/14 H01B13/00 H01L51/50 H05B33/14 H05B33/28		
FI分类号	H01B5/14.A H01B13/00.503.B H05B33/10 H05B33/14.B H05B33/28		
F-TERM分类号	3K007/AB00 3K007/AB02 3K007/AB13 3K007/AB18 3K007/BB05 3K007/CA01 3K007/CA05 3K007/CB01 3K007/DA00 3K007/DB03 3K007/EB00 3K007/EC00 3K007/FA01 3K007/FA02 5G307/FA01 5G307/FA02 5G307/FB03 5G307/FC03 5G307/FC07 5G323/BA05 5G323/BB01 5G323/BB02 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB04 3K107/CC05 3K107/CC42 3K107/CC45 3K107/DD12 3K107/DD16 3K107/DD18 3K107/DD21 3K107/DD47X 3K107/DD59 3K107/DD64 3K107/DD70 3K107/FF15 3K107/GG06		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种可以大面积且可以低成本制造的透明导电材料以及包括该透明导电材料的发光元件。通过涂布含有有机导电高分子化合物（以下称为“聚合物”）和P型无机半导体（以下称为“半导体”）的液体而得到的透明导电材料。在涂布含聚合物的溶液之后，涂布含半导体的溶液的方面，涂布含聚合物的溶液的方面，涂布含P半导体的溶液到聚偏二氯乙烯共聚物上的方面，半导体包含异氰酸根化合物，聚合物和半导体的粒径为1μm以下，半导体涂布量为1至1000 mg / m²，CuI的铜化合物的半导体，CuI的液体的含液实施方案。其中腈化合物的沸点为70至200℃并且为乙腈，该聚合物选自聚噻吩，聚苯胺，聚吡咯，聚咪唑和聚对亚苯基衍生物，以及包含透明导电材料的发光器件。透明电极为透明导电材料的方式，通过湿法形成有机化合物层的方式等。

