

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5136039号
(P5136039)

(45) 発行日 平成25年2月6日(2013.2.6)

(24) 登録日 平成24年11月22日(2012.11.22)

(51) Int.Cl.		F I	
HO5B 33/28	(2006.01)	HO5B 33/28	
HO1L 51/50	(2006.01)	HO5B 33/14	A
HO5K 3/20	(2006.01)	HO5K 3/20	A

請求項の数 4 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2007-320661 (P2007-320661)	(73) 特許権者	000001270
(22) 出願日	平成19年12月12日(2007.12.12)		コニカミノルタホールディングス株式会社
(65) 公開番号	特開2009-146640 (P2009-146640A)		東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(43) 公開日	平成21年7月2日(2009.7.2)	(74) 代理人	110000671
審査請求日	平成22年7月20日(2010.7.20)		八田国際特許業務法人
		(72) 発明者	後藤 昌紀
			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	小山 博和
			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
		審査官	本田 博幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性材料の製造方法、透明導電膜、有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属銀パターンを有する導電性材料の製造方法であって、第1の支持体上にハロゲン化銀粒子およびゼラチンを含む少なくとも1層の乳剤層を有する感光材料をパターン露光後、現像、定着、物理現像を施すことにより該金属銀パターンを形成した後、第2の支持体上に接着層を有する接着基板の接着層側に、該金属銀パターンを圧着する圧着工程と、該圧着工程の後、第1の支持体をタンパク質分解酵素を含有する液を用いて該金属銀パターンから剥離する剥離工程と、該剥離工程の後、前記金属銀パターンが圧着された剥離面上に透明導電層を設ける透明導電層形成工程と、を有することを特徴とする導電性材料の製造方法。

【請求項2】

前記導電性材料が透明であることを特徴とする請求項1に記載の導電性材料の製造方法。

【請求項3】

請求項1または2に記載の導電性材料の製造方法により製造されたことを特徴とする透明導電膜。

【請求項4】

請求項3に記載の透明導電膜を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電性材料の製造方法、透明導電膜、有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【背景技術】

【0002】

透明導電膜は、LCD、エレクトロルミネッセンス素子、プラズマディスプレイ、エレクトロクロミックディスプレイ、太陽電池、タッチパネルなどの透明電極、ならびに電磁波遮蔽材などに用いられている。従来、透明導電膜としては気相体積法等による導電性酸化物あるいは金属からなる薄膜が一般的に用いられている。このうち、導電性酸化物は透明性には優れているが体積抵抗率が比較的大きく、十分低い表面抵抗を得るためには厚膜化が必要である。このため、特に低い表面抵抗が必要とされる大面積用途においては、成膜コストが非常に高くなるばかりか、実用上十分低い表面抵抗を得ることは困難であった。

10

【0003】

一方、金属薄膜は導電性には優れるが本質的に透明性が低く、実用化は非常に狭い用途範囲に限られているのが現状である。

【0004】

また、プラズマテレビなどの電磁波遮蔽として、金属メッシュを用いた透明導電膜が知られており、例えば、銅薄膜をフォトリソグラフィ法を利用したエッチング処理により加工する方法や、めっき触媒をインクジェットや印刷法でパターン印刷した後に銅めっきする方法などが知られている。

20

【0005】

しかしながら昨今では、より微細なメッシュにより、低い表面抵抗と透明性の両立が望まれている。このため、インクジェットや印刷ではパターン精度が不足し、フォトリソエッチングでは、工程が煩雑かつ複雑で、生産コストが高いという問題があった。

【0006】

また、これらとは別に、銀塩感光材料により容易に金属銀パターンを形成できることを利用し、銀塩拡散転写法によって金属銀の薄膜パターンを形成する方法が知られている。

【0007】

また、特許文献1には、感光材料をパターン露光後、現像、定着、物理現像および/またはめっきを施すことにより金属銀部に導電性金属粒子を担持させ、低い表面抵抗と透明性を同時に満たす透明導電膜を得ることが開示されている。

30

【0008】

一方、LCDや有機エレクトロルミネッセンス素子用の電極には、表面が平滑な透明導電膜が必要とされている。特に、有機エレクトロルミネッセンス素子用の電極の場合、その上に有機化合物の超薄膜を形成するため、透明導電膜には、優れた表面平滑性が要求される。有機エレクトロルミネッセンス素子では、陽極の表面高低差(表面凹凸)が大きいと、その凸部(突起)に電界が集中してEL素子が破壊されたり、該凸部が陰極と短絡したりして、非発光点(エレクトロルミネッセンス素子表面上で発光しない点)が発生することがある。これらの現象が起こると、有機エレクトロルミネッセンス素子の耐久性が著しく低下するので、陽極である透明導電膜には優れた平滑性が求められている。

40

【0009】

特許文献2には、平滑な表面を有する仮支持板上に電極層を形成し、この電極層を熱硬化性もしくは紫外線硬化性の樹脂層を備えた樹脂フィルムを用いて仮支持板から引き剥がすことにより平滑性の高い電極層付き可撓性樹脂フィルムを作製する方法が開示されている。

【0010】

更に、有機エレクトロルミネッセンス素子の中でも特に、照明用途の有機エレクトロルミネッセンス素子については、大面積を均一にむらなく発光させるという課題がある。こ

50

れに対しては、電極構造を工夫したり、補助電極を形成することによって大面積を均一に発光することが可能である。しかしながら、電極形成に複雑な工程を要するために製造コストが増大し、安価な蛍光灯光源の代替として利用し難いのが現状である。

【0011】

特許文献3には、金属細線メッシュパターンの上にITOを塗布した透明導電性シートを用いた無機エレクトロルミネッセンス素子について記載されているが、無機エレクトロルミネッセンス素子よりも更に高い平滑性が要求される照明用途の有機エレクトロルミネッセンス素子については、一切触れられていない。

【特許文献1】特開2004-221564号公報

【特許文献2】特開2006-236626号公報

【特許文献3】特開2006-352073号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の目的は、前記事情に鑑みてなされたものであり、大面積でも透過性が高く低抵抗であり、平滑性の高い透明導電膜を簡便に提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

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。

【0014】

1. 金属銀パターンを有する導電性材料の製造方法であって、第1の支持体上にハロゲン化銀粒子を含む少なくとも1層の乳剤層を有する感光材料をパターン露光後、現像、定着、物理現像を施すことにより該金属銀パターンを形成した後、第2の支持体上に接着層を有する接着基板の接着層側に、該金属銀パターンを圧着する圧着工程と、該圧着工程の後、第1の支持体を該金属銀パターンから剥離する剥離工程と、該剥離工程の後、前記金属銀パターンが圧着された剥離面上に透明導電層を設ける透明導電層形成工程と、を有することを特徴とする導電性材料の製造方法。

【0015】

2. 前記導電性材料が透明であることを特徴とする前記1に記載の導電性材料の製造方法。

【0016】

3. 前記1または2に記載の導電性材料の製造方法により製造されたことを特徴とする透明導電膜。

【0017】

4. 前記3に記載の透明導電膜を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、大面積でも透過性が高く低抵抗であり、平滑性の高い透明導電膜を簡便に提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明は、金属銀パターンを有する導電性材料の製造方法であって、第1の支持体上にハロゲン化銀粒子を含む少なくとも1層の乳剤層を有する感光材料をパターン露光後、現像、定着、物理現像を施すことにより該金属銀パターンを形成した後、第2の支持体上に接着層を有する接着基板の該接着層側に、該金属銀パターンを圧着する工程と、該圧着工程の後、第1の支持体を該金属銀パターンから剥離する工程と、該剥離工程の後、前記金属銀パターンが圧着された導電性材料の剥離面上に透明導電層を設けることを特徴とする。

【0020】

10

20

30

40

50

図を以て本発明を説明する。

【0021】

図1は、本発明の導電性材料の製造工程を示すフロー図である。

【0022】

図1(a)は、第1の支持体1上に形成されたハロゲン化銀感光材料をパターン露光後、現像、定着、物理現像を施すことにより形成された金属銀パターン3の断面模式図である。支持体表面にはバインダ層4が形成されている。

【0023】

図1(b)は、予め準備された第2の支持体2上に接着層5を有する接着基板10の断面を示し、図1(c)は、接着基板10の接着層と金属銀パターンを圧着する工程を示す。

10

【0024】

図1(d)は、バインダ層4を分解して、第1の支持体1を剥離する工程を示し、図(e)は、金属銀パターンの剥離面上に透明導電層6を形成する工程を示す。

【0025】

本発明はこのようにして、表面が平滑な透明導電膜を有する導電性材料を形成することができる。

【0026】

尚、本発明で言う透明とは、全光線の透過率が70%以上のものであり、好ましくは80%以上のものである。

20

【0027】

以下、本発明とその構成要素等について詳細な説明をする。

【0028】

<支持体>

本発明では、支持体として、プラスチックフィルム、プラスチック板、ガラスなどを用いることができる。

【0029】

プラスチックフィルム及びプラスチック板の原料としては、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などのポリエステル類、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン、EVAなどのポリオレフィン類、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのビニル系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリサルホン(PSF)、ポリエーテルサルホン(PES)、ポリカーボネート(PC)、ポリアミド、ポリイミド、アクリル樹脂、トリアセチルセルロース(TAC)などを用いることができる。

30

【0030】

本発明における第1の支持体には、接着基板に圧着し剥離された金属銀パターンの剥離面を平滑にして、剥離面上に透明導電層を設けた透明導電膜を用いて作製される有機エレクトロルミネッセンス素子における非発光部の生成を抑制するために、表面の平滑性に優れているものが用いられる。第1の支持体の表面の平滑性(凹凸)は算術平均粗さで50nm以下であることが好ましく、10nm以下であることが更に好ましい。第1の支持体の表面は、熱硬化型のシリコン樹脂、ポリイミド樹脂、電子線硬化樹脂、UV硬化樹脂等の下塗り層またはマスキング層と呼ばれる塗膜を付与して平滑化してもよいし、研磨などの機械加工によって平滑にすることもできる。

40

【0031】

ここで、表面の平滑性(凹凸)は、原子間力顕微鏡(AFM)等による測定から、算術平均粗さにより平滑性を求める。

【0032】

<ハロゲン化銀粒子含有層>

本発明に係るハロゲン化銀粒子含有層において、ハロゲン化銀粒子を均一に分散させ、かつハロゲン化銀粒子を支持体上に担持し、ハロゲン化銀粒子含有層と支持体の接着性を

50

確保する目的でバインダーを用いる。本発明に用いることができるバインダーには、特に制限がなく、非水溶性ポリマー及び水溶性ポリマーのいずれも用いることができるが、現像性向上の観点からは、水溶性ポリマーを用いることが好ましい。

【0033】

本発明に係る感光材料には、バインダーとしてゼラチンを用いることが有利であるが、必要に応じてゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマー、ゼラチン以外のタンパク質、糖誘導体、セルロース誘導体、単一あるいは共重合体のごとき合成親水性高分子物質等の親水性コロイドも用いることができる。

【0034】

本発明においては、後述する感光性ハロゲン化銀粒子及びバインダーを含有するハロゲン化銀粒子含有層が支持体上に設けられるが、ハロゲン化銀粒子含有層は、この他に、硬膜剤、硬調化剤、活性剤等を含有することができる。

【0035】

本発明において、露光前の感光性ハロゲン化銀粒子含有層のハロゲン化銀粒子の銀/バインダー体積比は0.3以上0.8以下であることが好ましく、0.4以上0.7以下であることが最も好ましい。0.3よりも小さいと物理現像を施しても十分な導電性を得ることが難しくなり、また0.8より大きいと、バインダーがハロゲン化銀粒子を十分に保持することが出来なくなり、塗布液においてはハロゲン化銀粒子の凝集が発生したり、パターン形成後はパターン保持性が劣りパターンの剥がれを生じたりするため好ましくない。

【0036】

本発明において、感光性ハロゲン化銀粒子含有層の付き量としては、バインダー量が、 0.05 g/m^2 以上 0.25 g/m^2 以下であることが好ましい。 0.05 g/m^2 より大きくすることにより十分な導電性を得ることができ、 0.25 g/m^2 より小さいことにより、パターン部の基材に近い側に導電性に寄与しない現像銀粒子が存在することが少なくなつて（基材に近い側では露光の光が減衰していたり、物理現像がかかりにくくなるためと推察）同じ導電性のフィルムで比較した場合にヘイズが低く、また、湿度によりバインダー膜が収縮/伸張してカールを生じることが少なくなる為好ましい。

【0037】

<ハロゲン化銀粒子>

本発明で用いられるハロゲン化銀粒子の組成は、塩化銀、臭化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀、塩沃化銀等任意のハロゲン組成を有するものであつてもよいが、本発明の効果を得るには、ハロゲン化銀粒子の組成が塩臭化銀であり、塩化銀含有率が55モル%以上であつて、かつ、臭化銀含有率が5から45モル%であることが好ましく、塩化銀含有率が70モル%以上であつて、かつ、臭化銀含有率が10から30モル%であることが更に好ましい。塩化銀が55モル%以上とすることにより硬調で物理現像に適した銀濃度を得ることができ、臭化銀が5モル%以上とすることにより感度が高く、現像銀のフィラメント構造が広がり、現像銀粒子間の距離が近くなり、良好な物理現像が得られ、望ましい導電性が得られやすい。

【0038】

ハロゲン化銀粒子が現像され金属銀粒子になった後の表面比抵抗を下げるためには、現像銀粒子同士の接触面積ができるだけ大きくなる必要がある。そのためには表面積比を高めるためにハロゲン化銀粒子サイズが小さい程よいが、小さすぎる粒子は凝集して大きな塊状になりやすく、その場合接触面積は逆に少なくなつてしまうので最適な粒子径が存在する。本発明において、ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズは、立方体換算径で $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.03 \sim 0.3 \mu\text{m}$ である。なお、ハロゲン化銀粒子の立方体換算径とは、個々の粒子の体積と等しい体積を立方体に換算したときの一辺の長さを表す。ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズは、ハロゲン化銀粒子の調製時の温度、pAg、pH、銀イオン溶液とハロゲン溶液の添加速度、粒子径コントロール剤（例えば、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、2-メルカプトベンズイミダゾー

10

20

30

40

50

ル、ベンズトリアゾール、テトラザインデン化合物類、核酸誘導体類、チオエーテル化合物類等)を適宜組み合わせることで制御することができる。

【0039】

本発明においては、ハロゲン化銀粒子の形状は特に限定されず、例えば、球状、立方体状、平板状(六角平板状、三角平板状、四角平板状等)、八面体状、14面体状等、さまざまな形状であることができる。粒子サイズの分布には特に限定はないが、露光によるパターン形成時に、パターンの輪郭をシャープに再現させ、高い導電性を維持しながら透明性を高めるという観点からは、狭い分布が好ましい。本発明に係る感光材料に用いられるハロゲン化銀粒子の粒径分布は、好ましくは変動係数が0.22以下、さらに好ましくは0.15以下の単分散ハロゲン化銀粒子である。ここで変動係数は、粒径分布の広さを表す係数であり、次式によって定義される。

【0040】

$$\text{変動係数} = S / R$$

(式中、Sは粒径分布の標準偏差、Rは平均粒径を表す。)

本発明で用いられるハロゲン化銀粒子は、さらに他の元素を含有していてもよい。例えば、写真乳剤において、硬調な乳剤を得るために用いられる金属イオンをドーピングすることも有用である。特に鉄イオン、ロジウムイオン、ルテニウムイオンやイリジウムイオン等の第8~10族金属イオンは、金属銀像の生成の際に露光部と未露光部の差が明確に生じやすくなるため好ましく用いられる。

【0041】

これらの金属イオンは、塩や錯塩の形でハロゲン化銀粒子乳剤に添加することができる。ロジウムイオン、イリジウムイオンに代表される遷移金属イオンは、各種の配位子を有する化合物であることもできる。そのような配位子としては、例えば、シアン化物イオンやハロゲンイオン、チオシアネートイオン、ニトロシルイオン、水、水酸化物イオン等を挙げることができる。具体的な化合物の例としては、臭化ロジウム酸カリウムやイリジウム酸カリウム等が挙げられる。

【0042】

本発明において、ハロゲン化銀粒子に含有される前記金属イオン化合物の含有率は、ハロゲン化銀1モル当たり、 $10^{-10} \sim 10^{-2}$ モル/モルAgであることが好ましく、 $10^{-9} \sim 10^{-3}$ モル/モルAgであることがさらに好ましい。

【0043】

ハロゲン化銀粒子に上述の金属イオンを含有させるためには、該金属化合物をハロゲン化銀粒子の形成前、ハロゲン化銀粒子の形成中、ハロゲン化銀粒子の形成後等、物理熟成中の各工程における任意の場所で添加すればよい。また、添加においては、重金属化合物の溶液を粒子形成工程の全体あるいは一部にわたって連続的に行うことができる。

【0044】

本発明では、感度を向上させるため、写真乳剤で行われる化学増感を施すことが好ましい。化学増感としては、例えば、金、パラジウム、白金増感等の貴金属増感、無機イオウ、または有機イオウ化合物によるイオウ増感等のカルコゲン増感、塩化錫、ヒドラジン等還元増感等を利用することができる。

【0045】

また、ハロゲン化銀粒子には分光増感を施すことが好ましい。好ましい分光増感色素としては、シアニン、カルボシアニン、ジカルボシアニン、複合シアニン、ヘミシアニン、スチリル色素、メロシアニン、複合メロシアニン、ホロポーラー色素等を挙げることができる。当業界で用いられている分光増感色素を単用あるいは併用して使用することができる。

【0046】

特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、及び複合メロシアニン色素である。これらの色素類には、その塩基性異節環核として、シアニン色素類に通常利用される核の何れをも通用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロ

10

20

30

40

50

ール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核及びこれらの核に脂環式炭化水素環が融合した核、及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核等である。これらの核は、炭素原子上で置換されてもよい。

【0047】

メロシアン色素または複合メロシアン色素には、ケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2,4-ジオン核、チアゾリジン-2,4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核等の5から6員異節環核を適用することができる。

10

【0048】

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組み合わせを用いてもよい。増感色素の組み合わせは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。

【0049】

これらの増感色素をハロゲン化銀粒子乳剤中に含有せしめるには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、あるいは水、メタノール、プロパノール、メチルセロソルブ、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤へ添加してもよい。また、特公昭44-23389号、同44-27555号、同57-22089号公報等に記載のように、酸または塩基を共存させて水溶液としたり、米国特許第3,822,135号、同第4,006,025号明細書等に記載のようにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤へ添加してもよい。また、フェノキシエタノール等の実質上水と非混和性の溶媒に溶解した後、水または親水性コロイド分散したものを乳剤に添加してもよい。特開昭53-102733号、同58-105141号公報に記載のように親水性コロイド中に直接分散させ、その分散物を乳剤に添加してもよい。

20

【0050】

<露光>

本発明では、支持体上に設けられた銀塩含有層に、所望の導電性金属パターンが得られるよう露光を行う。

30

【0051】

露光は、電磁波を用いて行うことができる。電磁波としては、例えば、可視光線、紫外線等の光、X線等の放射線等が挙げられる。さらに露光には波長分布を有する光源を利用してよく、特定の波長の光源を用いてもよい。

【0052】

上記光源としては、例えば、陰極線(CRT)を用いた走査露光を挙げることができる。陰極線管露光装置は、レーザーを用いた装置に比べて、簡便でかつコンパクトであり、低コストになる。また、光軸や色の調整も容易である。画像露光に用いる陰極線管には、必要に応じてスペクトル領域に発光を示す各種発光体が用いられる。例えば、赤色発光体、緑色発光体、青色発光体のいずれか1種または2種以上が混合されて用いられる。スペクトル領域は、上記の赤色、緑色及び青色に限定されず、黄色、橙色、紫色あるいは赤外領域に発光する蛍光体も用いられる。特に、これらの発光体を混合して白色に発光する陰極線管がしばしば用いられる。また、紫外線ランプも好ましく、水銀ランプのg線、水銀ランプのi線等も利用される。

40

【0053】

また、本発明では、露光は種々のレーザービームを用いて行うことができる。例えば、ガスレーザー、発光ダイオード、半導体レーザー、半導体レーザーまたは半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線形光学結晶を組み合わせた第二高調波発光光源(SHG)等の単色高密度光を用いた走査露光方式を好ましく用いることができ、さらにKrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F2レーザー等も用いることができる

50

。システムをコンパクトで、安価なものにするために、露光は、半導体レーザー、半導体レーザーあるいは固体レーザーと非線形光学結晶を組み合わせた第二高調波発生光源（SHG）を用いて行うことが好ましい。特にコンパクトで、安価、さらに寿命が長く、安定性が高い装置を設計するためには、露光は半導体レーザーを用いて行うことが好ましい。

【0054】

レーザー光源としては、具体的には、波長430～460nmの青色半導体レーザー（2001年3月の第48回応用物理学関係連合講演会で日亜化学発表）、半導体レーザー（発振波長約1060nm）を導波路状の反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した約530nmの緑色レーザー、波長約685nmの赤色半導体レーザー（日立タイプNo. HL6738MG）、波長約650nmの赤色半導体レーザー（日立タイプNo. HL6501MG）等が好ましく用いられる。

10

【0055】

銀塩含有層をパターン状に露光する方法は、フォトマスクを利用した面露光で行ってもよいし、レーザービームによる走査露光で行ってもよい。この際、レンズを用いた屈折式露光でも反射鏡を用いた反射式露光でもよく、コンタクト露光、プロキシミティー露光、縮小投影露光、反射投影露光等の露光方式を用いることができる。

【0056】

<現像>

本発明では、感光材料を露光した後、現像（以下、化学現像或いは化学現像処理ともいう。）が行われる。化学現像処理は、発色現像主薬を含有しない、いわゆる黑白現像処理であることが好ましい。

20

【0057】

化学現像処理液としては、現像主薬としてヒドロキノン、ヒドロキノンスルホン酸ナトリウム、クロルヒドロキノン等のヒドロキノン類の他に、1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-3-ピラゾリドン等のピラゾリドン類及びN-メチルパラアミノフェノール硫酸塩等の超加成性現像主薬と併用することができる。また、ヒドロキノンを使用しないでアスコルビン酸やイソアスコルビン酸等レダクトン類化合物を上記超加成性現像主薬と併用することが好ましい。

30

【0058】

また、化学現像処理液には保恒剤として亜硫酸ナトリウム塩や亜硫酸カリウム塩、緩衝剤として炭酸ナトリウム塩や炭酸カリウム塩、現像促進剤としてジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチルアミノプロパンジオール等を適宜使用できる。

【0059】

化学現像処理で用いられる現像処理液は、画質を向上させる目的で、画質向上剤を含有することができる。画質向上剤としては、例えば、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、5-メチルベンゾトリアゾール等の含窒素ヘテロ環化合物を挙げることができる。

【0060】

本発明における化学現像処理においては、化学現像後に、未露光部分のハロゲン化銀粒子を除去して安定化させる目的で行われる定着処理を行う。本発明における定着処理は、ハロゲン化銀粒子を用いた写真フィルムや印画紙等で用いられる定着液処方を用いることができる。定着処理で使用する定着液は、定着剤としてチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム、チオ硫酸アンモニウム等を使用することができる。定着時の硬膜剤として硫酸アルミニウム、硫酸クロミウム等を使用することができる。定着剤の保恒剤としては、化学現像処理液で述べた亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、アスコルビン酸、エリソルビン酸等を使用することができ、その他にクエン酸、蔞酸等を使用することができる。

40

【0061】

更に、定着処理後、水洗処理を行うことが好ましい。本発明に使用する水洗水には、防

50

黴剤としてN - メチル - イソチアゾール - 3 - オン、N - メチル - イソチアゾール - 5 - クロロ - 3 - オン、N - メチル - イソチアゾール - 4 , 5 - ジクロロ - 3 - オン、2 - ニトロ - 2 - ブロム - 3 - ヒドロキシプロパノール、2 - メチル - 4 - クロロフェノール、過酸化水素等を使用することができる。

【 0 0 6 2 】

< 物理現像 >

本発明においては、本発明の効果を得るために、化学現像処理後、物理現像（以下、物理現像処理ともいう。）を行うことが好ましい。本発明でいう物理現像処理とは、化学現像処理により感光性材料中のハロゲン化銀粒子から生成された現像銀以外に、新たに外部から銀イオンを供給し、化学現像処理で生さるる現像銀を補強するプロセスのことを示す。物理現像処理液から銀イオンを供給するための具体的な方法としては、例えば予め物理現像処理液中に硝酸銀等を溶解しておき銀イオンを溶かしておく方法、あるいは物理現像処理液中に、チオ硫酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウム等のようなハロゲン化銀溶剤を溶解しておき、現像時に未露光部のハロゲン化銀粒子を溶解させ、潜像を有するハロゲン化銀粒子の現像を補力する方法等が挙げられるが、本発明においては、前者であることが好ましい。

10

【 0 0 6 3 】

< めっき処理 >

本発明においては、化学現像処理後、あるいは物理現像処理後に、更に導電性を高めるためにめっき処理を行ってもよい。本発明において、めっき処理には従来公知の種々のめっき方法を用いることができ、例えば電解めっき及び無電解めっきを単独、あるいは組み合わせて実施することができ、めっきに用いることができる金属としては、例えば銅、ニッケル、コバルト、すず、銀、金、白金、その他各種合金を用いることができるが、本発明のメッシュ形状、及び効果を達成するためには、電解硫酸銅めっき処理が好ましく、更にめっき浴の硫酸銅濃度が60 ~ 120 g / Lであることが好ましい。

20

【 0 0 6 4 】

< 酸化処理 >

本発明においては、化学現像処理後、または / 及び物理現像処理後、または / 及びめっき処理後に酸化処理を行うことが好ましい。酸化処理により、不要な金属成分をイオン化して溶解除去することが可能となり、フィルムの透過率をより高めることが可能となる。

30

【 0 0 6 5 】

酸化処理に用いる処理液としては、例えばFe (III) イオンを含む水溶液を用いて処理する方法、あるいは過酸化水素、過硫酸塩、過硼酸塩、過燐酸塩、過炭酸塩、過ハロゲン酸塩、次亜ハロゲン酸塩、ハロゲン酸塩、有機過酸化物等の過酸化物を含む水溶液を用いて処理する方法など、従来公知の酸化剤を含有する処理液を用いることができる。酸化処理は、化学現像処理終了後から、めっき処理前に行われる態様が、短時間処理で効率的に透過率向上を行うことができるため好ましい態様であり、特に好ましくは、物理現像処理終了後に行う態様である。

【 0 0 6 6 】

< 接着基板 >

本発明における接着基板は、第2の支持体上に接着層を設けることにより構成される。

40

【 0 0 6 7 】

第2の支持体は、大気中の酸素、水分を遮断する目的でガスバリア層を設けるのが好ましい。ガスバリア層の形成材料としては、酸化シリコン、窒化シリコン、酸化窒化シリコン、窒化アルミニウム、酸化アルミニウム等の金属酸化物、金属窒化物が使用できる。これらの材料は、水蒸気バリア機能のほかに酸素バリア機能も有する。特にバリアー性、耐溶剤性、透明性が良好な窒化シリコン、酸化窒化シリコンが好ましい。また、バリア層は必要に応じて多層構成とすることも可能である。ガスバリア層の形成方法は、材料に応じて、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、反応性蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法を用いることができる。

50

【0068】

前記ガスバリア層を構成する各無機層の厚みに関しては特に限定されないが、典型的には1層あたり5nm～500nmの範囲内であることが好ましく、さらに好ましくは1層あたり10nm～200nmである。

【0069】

ガスバリア層は第2の支持体の少なくとも一方の面に設けられ、接着剤層設置側に設けられるのが好ましく、両面に設けられるのがより好ましい。

【0070】

接着層を構成する接着剤としては、可視領域で透明であれば(十分な透過率、即ち80%以上の透過率を有すれば)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。硬化型樹脂としては、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、紫外線硬化型樹脂が好ましい。接着剤層は、透明性の観点からは、アクリル系重合体が好ましい。

10

【0071】

前記露光、現像、定着、物理現像処理により金属銀パターンを形成した後、接着基板の接着層側に、金属銀パターンを圧着して硬化処理を行う。

【0072】

<剥離工程>

本発明では、前記圧着工程の後、第1の支持体を金属銀パターンから剥離する工程を有する。

20

【0073】

剥離する方法としては、タンパク質分解酵素を含有する液(以下、酵素液)を用いた方法が好ましい。酵素液を作用させることにより、金属銀パターンと第1の支持体との接着力が弱められる。

【0074】

また銀は高湿度雰囲気中で直流負荷時にイオン化して正極側から負極側に移動し、負極側にて析出して成長するいわゆる銀マイグレーション現象(以下、単にマイグレーションと略す。)を引き起こす性質がある。これによって電子回路内の絶縁劣化が起こり、電子機器の電気諸特性の変調をきたすし、最悪の場合、短絡による電子機器の破壊に至るとい

30

【0075】

ハロゲン化銀乳剤のバインダーとして用いられるゼラチンはマイグレーションを引き起こす要因となる水分やイオンを多く含んでいるが、タンパク質分解酵素によりゼラチンを分解除去することで、ゼラチンに起因する残存水分やイオンが原因で発生するマイグレーションが起こりにくくなる。

【0076】

タンパク質分解酵素は、ゼラチンなどのタンパク質を加水分解できる植物性または動物性酵素で、公知のものが用いられる。例えば、ペプシン、レンニン、トリプシン、キモトリプシン、カテプシン、パパイン、フィシン、トロンピン、レニン、コラゲナーゼ、プロ

40

【0077】

この酵素液には、上記酵素に加え、pH緩衝剤、抗菌性化合物、湿潤剤、保恒剤など必要に応じて含有させることができる。酵素液のpHは、酵素の働きが最大限得られるように実験により選ばれるが、一般に5～7であることが好ましい。また酵素液の温度も酵素の働きが高まる温度、具体的には25～45であることが好ましい。酵素液は、金属銀パターンが圧着された導電性材料を酵素液中に浸漬させて作用させる。

【0078】

50

< 透明導電層 >

本発明は、前記剥離工程の後、前記金属銀パターンが圧着された導電性材料の剥離面上に透明導電層を設けることを特徴とする。

【 0 0 7 9 】

透明導電層は、導電性高分子を好ましく用いることができる。導電性高分子としては、特に限定されず、ポリピロール、ポリインドール、ポリカルバゾール、ポリチオフェン（基本のポリチオフェンを含む、以下同様）系、ポリアニリン系、ポリアセチレン系、ポリフラン系、ポリパラフェニレンビニレン系、ポリアズレン系、ポリパラフェニレン系、ポリパラフェニレンサルファイド系、ポリイソチアナフテン系、ポリチアジル等の鎖状導電性ポリマーや、ポリアセン系導電性ポリマーも利用することができる。中でも、導電性、透明性等の観点からポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）やポリアニリン系が好ましい。

10

【 0 0 8 0 】

また、本発明においては、上記導電性高分子の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好ましい。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、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、 $MClO_4$ （ $M = Li^+, Na^+$ ）、 R_4N^+ （ $R = CH_3, C_4H_9, C_5H_6$ ）、または R_4P^+ （ $R = CH_3, C_4H_9, C_5H_6$ ）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。

20

【 0 0 8 1 】

長鎖スルホン酸としては、ジニルナフタレンジスルホン酸、ジニルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等が挙げられる。ハロゲンとしては、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、 ICl_3 、 IBr 、 IF_5 等が挙げられる。ルイス酸としては、 PF_5 、 AsF_5 、 SbF_5 、 BF_3 、 BCl_3 、 BBr_3 、 SO_3 、 $GaCl_3$ 等が挙げられる。プロトン酸としては、 HF 、 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HF_4 、 $HClO_4$ 、 FSO_3H 、 $ClSO_3H$ 、 CF_3SO_3H 等が挙げられる。遷移金属ハロゲン化物としては、 NbF_5 、 TaF_5 、 MoF_5 、 WF_5 、 RuF_5 、 BiF_5 、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $MoCl_5$ 、 $MoCl_3$ 、 WCl_5 、 $FeCl_3$ 、 $TeCl_4$ 、 $SnCl_4$ 、 $SeCl_4$ 、 $FeBr_3$ 、 SnI_5 等が挙げられる。遷移金属化合物としては、 $AgClO_4$ 、 $AgBF_4$ 、 $La(NO_3)_3$ 、 $Sm(NO_3)_3$ 等が挙げられる。アルカリ金属としては、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 等が挙げられる。アルカリ土類金属としては、 Be 、 Mg 、 Ca 、 Sc 、 Ba 等が挙げられる。

30

【 0 0 8 2 】

また、導電性高分子に対するドーパントは、水素化フラレン、水酸化フラレン、スルホン酸化フラレンなどのフラレン類に導入されていてもよい。本発明の透明導電材料及び透明導電素子において、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。尚、本実施形態の透明導電性組成物は、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、フラレン類との双方を含んでもよい。

40

【 0 0 8 3 】

本発明の透明導電層は、2nd.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、水酸基含有化合物、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などが挙げられる。前記水酸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

50

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、グリセリンなどが挙げられ、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 -ブチロラクトンなどが挙げられる。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、などが挙げられる。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種を用いることが特に好ましい。

【0084】

本発明の透明導電層において、導電性高分子100質量部に対する上記2ndドープントの含有量は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。

【0085】

また透明導電層は、インジウム・錫酸化物(ITO)や錫酸化物、アンチモンドープ酸化錫、亜鉛ドープ酸化錫、酸化亜鉛等の透明導電性材料を蒸着、塗布、印刷等の方法で一様に付着、成膜することでも得られる。その他、銀の薄膜を高屈折率層で挟んだ多層構造を用いても良い。

【0086】

また本発明の透明導電層を設けることにより、導電面がレベリングされ平滑性も向上する。

【0087】

<有機エレクトロルミネッセンス素子>

本発明における有機エレクトロルミネッセンス素子は、本発明の透明導電膜を有することを特徴とする。本発明における有機エレクトロルミネッセンス素子は、本発明の透明導電膜を陽極として用い、有機発光層、陰極については有機エレクトロルミネッセンス素子に一般的に使われている材料、構成等の任意のものを用いることができる。有機エレクトロルミネッセンス素子の素子構成としては、陽極/有機発光層/陰極、陽極/ホール輸送層/有機発光層/電子輸送層/陰極、陽極/ホール注入層/ホール輸送層/有機発光層/電子輸送層/陰極、陽極/ホール注入層/有機発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極、陽極/ホール注入層/有機発光層/電子注入層/陰極、等の各種の構成のものを挙げることができる。

【0088】

また、本発明において有機発光層に使用できる発光材料またはドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、ピレン、テトラセン、コロネン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体、トリス(4-メチル-8-キノリナート)アルミニウム錯体、トリス(5-フェニル-8-キノリナート)アルミニウム錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、トリ-(p-ターフェニル-4-イル)アミン、1-アリール-2,5-ジ(2-チエニル)ピロール誘導体、ピラン、キナクリドン、ルブレン、ジスチルベンゼン誘導体、ジスチルアリーレン誘導体、及び各種蛍光色素及び希土類金属錯体、燐光発光材料等があるが、これらに限定されるものではない。またこれらの化合物のうちから選択される発光材料を90~99.5質量部、ドーピング材料を0.5~10質量部含むようにすることも好ましい。有機発光層は上記の材料等を用いて公知の方法によって作製されるものであり、蒸着、塗布、転写などの方法が挙げられる。この有機発光層の厚みは0.5~500nmが好ましく、特に、0.5~200nmが好ましい。

【0089】

本発明における有機エレクトロルミネッセンス素子は、自発光型ディスプレイ、液晶用

10

20

30

40

50

バックライト、照明等に用いることが出来る。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、大面積を均一にむらなく発光させることが出来るため、照明用途で用いることが特に好ましい。

【実施例】

【0090】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより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。

【0091】

実施例 1

10

〔ハロゲン化銀乳剤の調製〕

反応容器内で下記溶液 A を 34 に保ち、特開昭 62 - 160128 号公報記載の混合攪拌装置を用いて高速に攪拌しながら、硝酸（濃度 6%）を用いて pH を 2.95 に調整した。引き続き、ダブルジェット法を用いて下記溶液 B と下記溶液 C を一定の流量で 8 分 6 秒間かけて添加した。添加終了後に、炭酸ナトリウム（濃度 5%）を用いて pH を 5.90 に調整し、続いて下記溶液 D と溶液 E を添加した。

【0092】

（溶液 A）

アルカリ処理不活性ゼラチン（平均分子量 10 万）	18.7 g	
塩化ナトリウム	0.31 g	20
溶液 I（下記）	1.59 ml	
純水	124.6 ml	

（溶液 B）

硝酸銀	169.9 g	
硝酸（濃度 6%）	5.89 ml	
純水にて 317.1 ml に仕上げる		

（溶液 C）

アルカリ処理不活性ゼラチン（平均分子量 10 万）	5.66 g	
塩化ナトリウム	58.8 g	
臭化カリウム	13.3 g	30
溶液 I（下記）	0.85 ml	
溶液 II（下記）	2.72 ml	
純水にて 317.1 ml に仕上げる		

（溶液 D）

2 - メチル - 4 ヒドロキシ - 1, 3, 3 a, 7 - テトラアザインデン	0.56 g	
純水	112.1 ml	

（溶液 E）

アルカリ処理不活性ゼラチン（平均分子量 10 万）	3.96 g	
溶液 I（下記）	0.40 ml	
純水	128.5 ml	40

（溶液 I）
界面活性剤：ポリイソプロピレンポリエチレンオキシジコハク酸エステルナトリウム塩の 10 質量%メタノール溶液

（溶液 II）

六塩化ロジウム錯体の 10 質量%水溶液

上記操作終了後に、常法に従い 40 にてフロキュレーション法を用いて脱塩及び水洗処理を施し、溶液 F と防パイ剤を加えて 60 でよく分散し、40 にて pH を 5.90 に調整して、最終的に臭化銀を 10 モル% 含む平均粒子径 0.09 μm、変動係数 10% の塩臭化銀立方体粒子乳剤を得た。

【0093】

50

(溶液 F)

アルカリ処理不活性ゼラチン (平均分子量 10 万)	16.5 g
純水	139.8 ml

上記塩臭化銀立方体粒子乳剤に対し、チオ硫酸ナトリウムをハロゲン化銀 1 モル当たり 20 mg 用い、40 にて 80 分間化学増感を行い、化学増感終了後に 4 - ヒドロキシ - 6 - メチル - 1, 3, 3 a, 7 - テトラザインデン (T A I) をハロゲン化銀 1 モル当たり 500 mg、1 - フェニル - 5 - メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀 1 モル当たり 150 mg 添加して、ハロゲン化銀乳剤を得た。このハロゲン化銀乳剤のハロゲン化銀粒子とゼラチンの体積比 (ハロゲン化銀粒子 / ゼラチン) は 0.625 であった。

【0094】

10

さらに硬膜剤 (H - 1 : テトラキス (ビニルスルホニルメチル) メタン) をゼラチン 1 g 当たり 200 mg の比率となるようにして添加し、また塗布助剤として、界面活性剤 (S U - 2 : スルホ琥珀酸ジ (2 - エチルヘキシル) ・ナトリウム) を添加し、表面張力を調整した。

【0095】

こうして得られた塗布液を、銀の付き量が 0.625 g/m^2 となるように、下塗り層を施した厚さ $100 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム支持体上に塗布した後、50、24 時間のキュア処理を実施して感光材料を得た。

【0096】

〔透明導電膜 101 の作製〕

20

〔露光〕

得られた感光材料を、メッシュ状のフォトマスク (ピッチ / 線幅 = $300 \mu\text{m} / 5 \mu\text{m}$) を介して UV 露光器で露光した。

【0097】

〔化学現像〕

露光した感光材料を、下記現像液 (D E V - 1) を用いて 25 で 60 秒間現像処理を行った後、下記定着液 (F I X - 1) を用いて 25 で 120 秒間の定着処理を行った。

【0098】

(D E V - 1)

純水	500 ml	30
メトール	2 g	
無水亜硫酸ナトリウム	80 g	
ハイドロキノン	4 g	
ホウ砂	4 g	
チオ硫酸ナトリウム	10 g	
臭化カリウム	0.5 g	

水を加えて全量を 1 リットルとする

(F I X - 1)

純水	750 ml	40
チオ硫酸ナトリウム	250 g	
無水亜硫酸ナトリウム	15 g	
氷酢酸	15 ml	
カリミョウバン	15 g	

水を加えて全量を 1 リットルとする

〔物理現像〕

次に、下記物理現像液 (P D E V - 1) を用いて 30 で 10 分間物理現像を行った後、水洗、乾燥処理を行った。

【0099】

(P D E V - 1)

純水	900 ml	50
----	--------	----

クエン酸	10 g
クエン酸三ナトリウム	1 g
アンモニア水(28%)	1.5 g
ハイドロキノン	2.3 g
硝酸銀	0.23 g

水を加えて総量を1000mlに仕上げる。

【0100】

(水洗処理及び乾燥処理)

水洗処理は、水道水で10分間洗い流した。また乾燥処理は、乾燥風(50)を用いてドライ状態になるまで乾燥して、金属銀パターンが形成された透明導電膜101を得た。

10

【0101】

[透明導電膜102の作製]

透明導電層として、スルホン酸系ドーパントを含有する導電性ポリアニリンの分散液ORMECON D1033(ドイツオルメコン社製)を用いて、乾燥膜厚が150nmとなるように透明導電膜101上に塗布し、透明導電膜102を作製した。

【0102】

[透明導電膜103の作製]

両面に膜厚50nmの窒化シリコン膜が形成された厚さ100μmのポリエチレンテレフタレートフィルム支持体の片面側に、接着層として紫外線硬化性樹脂(UVPO-Tミディアム0、帝国インキ(株)製)を30μmの厚みに塗布して、接着基板を作製した。

20

【0103】

作製した接着基板と透明導電膜101とを、接着層と金属銀パターンとが対面するように圧着し、積層体を形成した。次いで接着基板の側から紫外線を照射して紫外線硬化性樹脂を硬化させ、接着基板と透明導電膜101とを接合した。

【0104】

接合した接着基板と透明導電膜101を、下記の酵素液に40で5分間浸せきし、水洗乾燥させた。酵素液のpHは7.0であった。

【0105】

(酵素液)

水	900 ml
85%オルトリン酸	7.4 g
トリエタノールアミン	20 g
タンパク質分解酵素*	2 g

水を加えて総量を1000mlに仕上げる。

30

【0106】

*細菌プロティナーゼ：長瀬産業(株)製、ピオプラーゼAL15

酵素液処理を行った後、透明導電膜101側のポリエチレンテレフタレートフィルム支持体を剥離して、透明導電膜103を作製した。

【0107】

[透明導電膜104の作製]

透明導電層として、PEDOT:PSS(ポリスチレンスルホン酸)=1:2.5の分散液であるBaytron PH510(H.C.Starc社製)にジメチルスルホキシドを5%添加した液を用いて、乾燥膜厚が150nmとなるように透明導電膜103の剥離面上に塗布し、本発明の透明導電膜104を作製した。

40

【0108】

[透明導電膜105の作製]

物理現像処理の後に、下記電解めっき液を用いて25で電解銅めっき処理を行う以外は透明導電膜104と同様にして、本発明の透明導電膜105を作製した。

【0109】

50

なお電解銅めっきにおける電流制御は3 Aで1分間、次いで1 Aで9分間、計10分間かけて実施した。

【0110】

(電解めっき液)

硫酸銅(五水和物)	200 g
硫酸	50 g
塩化ナトリウム	0.1 g

水を加えて総量を1000 mlに仕上げる。

【0111】

[測定及び評価]

10

下記方法で、透明導電膜101~105の表面比抵抗、透過率測定および表面粗さについて評価した。

【0112】

(表面比抵抗)

表面比抵抗は、ダイアインスツルメンツ製抵抗率計ロレスタGPを用いて4点法で測定し、評価した。

【0113】

(透過率)

透過率は、東京電色社製AUTOMATICHAZEMETER(MODEL TC-HIIPD)を用いて、全光線透過率を測定した。

20

【0114】

(表面粗さ)

表面粗さは、導電面を原子間力顕微鏡(AFM)で測定し、算術平均粗さにより求めた。

【0115】

測定及び評価の結果を表1に示す。

【0116】

【表1】

透明導電膜No.	表面比抵抗 Ω/□	透過率 %	表面粗さ nm	備考
101	87	72	740	比較
102	42	69	590	比較
103	73	86	30	比較
104	10	83	5	本発明
105	0.6	82	7	本発明

30

【0117】

表1から明らかのように、本発明の透明導電膜は、低抵抗で透過率が高く、平滑性に優れていることが分かる。

40

【0118】

実施例2

[有機EL素子201~205の作製]

実施例1で作製した透明導電膜101を100 mm x 100 mm角に裁断し、PEDOT-PSS(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ドーブ体; バイエル製baytron)層を乾燥厚み25 nmとなるようにスピンコート塗布により形成した。これを真空蒸着装置に取付け、透明支持基板の寸法と位置が狂わないように四辺を固定した。次いで、真空槽を4 x 10⁻⁴ Paまで減圧し、正孔輸送層(-NPD 25 nm)、発光層(発光ホスト化合物CBPを蒸着レート5 /s、リン光性ドーパント

50

として、Ir - 6を蒸着レート0.05 / s、リン光性ドーパントIr - 12を蒸着レート0.2 / sで共蒸着して30 nmの膜厚で成膜した。)、電子輸送層(BCP 10 nm)、正孔注入層(Alq₃ 40 nm)をこの順に記載の厚みと組成に従って、PEDOT - PSS層の上に蒸着積層した。さらに陰極バッファ層としてフッ化リチウム0.5 nm及び陰極としてアルミニウム150 nmを蒸着して陰極を形成した。

【0119】

最後に厚み300 μmのガラス基板を封止用基板として用いて、周囲にシール材として、エポキシ系光硬化型接着剤(東亜合成社製ラックストラックLC0629B)を適用し、これを上記陰極上に重ねて前記透明支持基板と密着させ、ガラス基板側からUV光を照射して、硬化させて、封止して有機EL素子201を作製した。

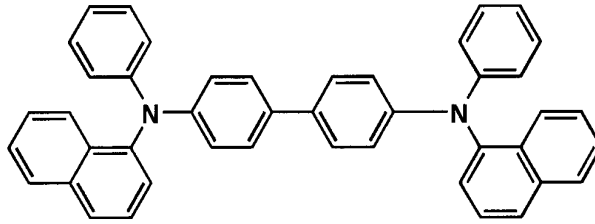
10

【0120】

透明導電膜102~105についても有機EL素子201と同様にして、有機EL素子202~205を作製した。

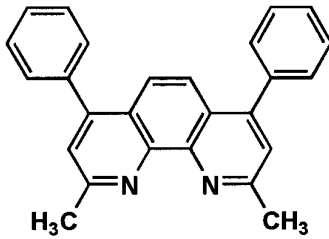
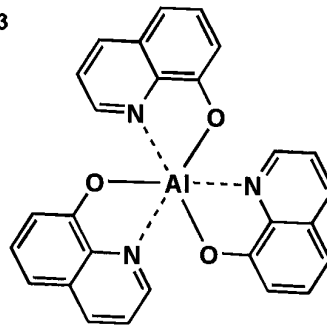
【0121】

【化 1】

 α -NPD

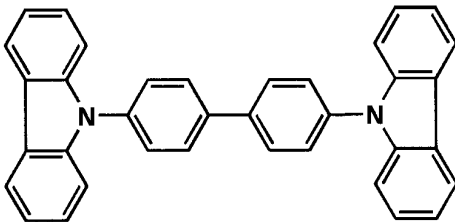
10

BCP

Alq₃

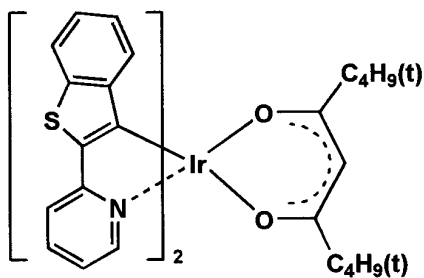
20

CBP

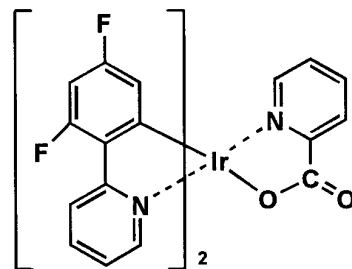


30

Ir-6



Ir-12



40

【 0 1 2 2 】

〔測定及び評価〕

得られた有機EL素子201～205の発光寿命の測定および発光ムラについて評価した。

【 0 1 2 3 】

(発光寿命)

有機EL素子を室温下、 2.5 mA/cm^2 の定電流条件下による連続点灯を行い、初期輝度の半分の輝度になるのに要する時間($t_{1/2}$)を測定した。発光寿命は有機EL素子201を100と設定する相対値で表した。

50

【 0 1 2 4 】

(発光ムラ)

有機EL素子点灯時の発光ムラを、目視観察により下記基準で評価した。

【 0 1 2 5 】

○ : 発光ムラがない

△ : 若干発光ムラが見られる

× : 発光ムラが著しい

得られた結果を表2に示す。

【 0 1 2 6 】

【表2】

10

有機EL素子No.	発光寿命 相対値	発光ムラ	備 考
201	100	×	比 較
202	597	△	比 較
203	195	×	比 較
204	1359	○	本発明
205	1284	○	本発明

20

【 0 1 2 7 】

表2から明らかのように、本発明の有機EL素子は、発光寿命が長く、発光面均一性に優れていることが分かる。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 2 8 】

【図1】本発明の導電性材料の製造工程を示すフロー図である。

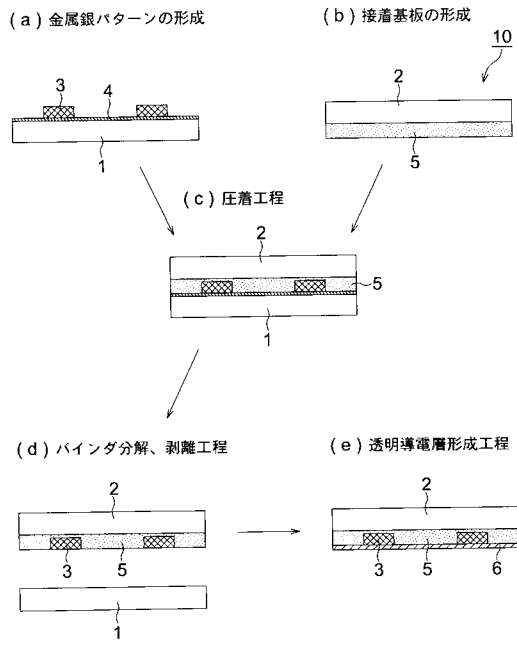
【符号の説明】

【 0 1 2 9 】

- 1 第1の支持体
- 2 第2の支持体
- 3 金属銀パターン
- 4 バインダ層
- 5 接着層
- 6 透明導電層
- 10 接着基板

30

【図1】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2005/024853(WO, A1)
特開2006-024535(JP, A)
特開2006-352073(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H05B 33/28
H01L 51/50
H05K 3/20

专利名称(译)	制造导电材料的方法，透明导电膜，有机电致发光元件		
公开(公告)号	JP5136039B2	公开(公告)日	2013-02-06
申请号	JP2007320661	申请日	2007-12-12
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达控股公司		
当前申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达控股公司		
[标]发明人	後藤昌紀 小山博和		
发明人	後藤 昌紀 小山 博和		
IPC分类号	H05B33/28 H01L51/50 H05K3/20		
FI分类号	H05B33/28 H05B33/14.A H05K3/20.A		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC11 3K107/CC33 3K107/CC42 3K107/CC45 3K107/DD22 3K107/DD27 3K107/DD42X 3K107/DD42Y 3K107/DD44X 3K107/DD44Y 3K107/GG01 5E343/AA02 5E343/AA12 5E343/AA26 5E343/AA34 5E343/BB25 5E343/CC01 5E343/CC44 5E343/CC72 5E343/DD33 5E343/DD56 5E343/DD63 5E343/EE02 5E343/EE13 5E343/ER32 5E343/GG11		
审查员(译)	本田博之		
其他公开文献	JP2009146640A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：即使面积大，光滑度高，也能轻松提供透气性高，电阻率低的透明导电膜。ZOLUTION：一种制造具有金属银图案的导电材料的方法，包括在第二支撑体上具有粘合剂层的粘合剂基板的粘合剂层侧上压接金属银图案的压接工艺，在至少具有敏感材料之后在第一支撑体上进行含有卤化银颗粒的单层乳剂层进行图案曝光，通过显影，定影和物理显影形成金属银图案，从金属银图案剥离第一支撑体的剥离工艺在压接工艺之后，透明导电层形成工艺在剥离表面上提供透明导电层，在剥离工艺之后使金属银图案卷曲。Z

透明導電膜No.	表面比抵抗 Ω/\square	透過率 %	表面粗さ nm	備考
101	87	72	740	比較
102	42	69	590	比較
103	73	86	30	比較
104	10	83	5	本發明
105	0.6	82	7	本發明