

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5527329号  
(P5527329)

(45) 発行日 平成26年6月18日(2014.6.18)

(24) 登録日 平成26年4月25日(2014.4.25)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>HO5B 33/02</b>	<b>(2006.01)</b>	HO5B 33/02	
<b>HO1L 51/50</b>	<b>(2006.01)</b>	HO5B 33/14	A
<b>HO5B 33/28</b>	<b>(2006.01)</b>	HO5B 33/28	
<b>HO5B 33/10</b>	<b>(2006.01)</b>	HO5B 33/10	

請求項の数 10 (全 50 頁)

(21) 出願番号	特願2011-541946 (P2011-541946)	(73) 特許権者	000001270 コニカミノルタ株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(86) (22) 出願日	平成22年11月18日(2010.11.18)	(74) 代理人	110001254 特許業務法人光陽国際特許事務所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/070550	(72) 発明者	檜山 邦雅 日本国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
(87) 国際公開番号	W02011/062215	(72) 発明者	近藤 暁也 日本国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
(87) 国際公開日	平成23年5月26日(2011.5.26)	(72) 発明者	小野 雄史 日本国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
審査請求日	平成25年6月25日(2013.6.25)		
(31) 優先権主張番号	特願2009-263645 (P2009-263645)		
(32) 優先日	平成21年11月19日(2009.11.19)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機エレクトロルミネッセンス素子及びこれを用いる照明装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

光透過性基材上に透明電極、発光層および対向電極が順次積層された有機エレクトロルミネッセンス素子において、該光透過性基材が、光透過性樹脂基板（樹脂基板B）の両面に、各々金属酸化物ナノ粒子を含有するハードコート層を有し、かつ一方のハードコート層（H1）上に透明電極が形成されており、該光透過性基材における、他方のハードコート層（H2）の、前記光透過性樹脂基板（樹脂基板B）に接する側とは反対側の面が、凹凸構造を有し、前記金属酸化物ナノ粒子の平均粒径が、1 nm以上400 nm未満であ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。

【請求項2】

前記ハードコート層（H1）と前記ハードコート層（H2）との膜厚差が、10 μm以下であることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】

前記光透過性樹脂基板（樹脂基板B）、前記ハードコート層（H1）、前記ハードコート層（H2）、及び前記透明電極の屈折率が、下記式（1）～（4）を満足することを特徴とする請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

$$\text{式(1)} \quad -0.2 < n(H1) - n(A) < 0.2$$

$$\text{式(2)} \quad -0.1 < n(H1) - n(B) < 0.1$$

$$\text{式(3)} \quad -0.1 < n(H2) - n(B) < 0.1$$

$$\text{式(4)} \quad -0.1 < n(H1) - n(H2) < 0.1$$

ただし、

- n ( A ) : 透明電極の屈折率
- n ( H 1 ) : ハードコート層 ( H 1 ) の屈折率
- n ( H 2 ) : ハードコート層 ( H 2 ) の屈折率
- n ( B ) : 光透過性樹脂基板 ( 樹脂基板 B ) の屈折率

【請求項 4】

前記ハードコート層の少なくとも一方、及び前記光透過性樹脂基板の屈折率が 1 . 6 5 ~ 2 . 0 0 であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】

前記金属酸化ナノ粒子が、酸化ジルコニウムまたは酸化チタンであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】

前記ハードコート層 ( H 2 ) の表面において、前記凹凸構造が該ハードコート層 ( H 2 ) の表面面積の 9 0 % 以上を占めることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】

前記凹凸構造の平均高さが、1 ~ 5 0 μ m であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】

前記凹凸構造のピッチの平均が、1 ~ 5 0 μ m であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 9】

前記金属酸化ナノ粒子の平均粒径が、1 nm 以上 1 0 0 nm 未満であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 1 0】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いることを特徴とする照明装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子及びこれをを用いる照明装置に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

発光型の電子ディスプレイデバイスとして、エレクトロルミネッセンスディスプレイ ( 以下、E L D と略記する ) がある。E L D の構成要素としては、無機エレクトロルミネッセンス素子 ( 以下、無機 E L 素子ともいう ) や有機エレクトロルミネッセンス素子 ( 以下、有機 E L 素子ともいう ) が挙げられる。無機 E L 素子は平面型光源として使用されてきたが、発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要である。

【0 0 0 3】

一方、有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光する化合物を含有する発光層を、陰極と陽極で挟んだ構成を有し、発光層に電子及び正孔を注入して、再結合させることにより励起子 ( エキシトン ) を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出 ( 蛍光・燐光 ) を利用して発光する素子であり、数 V ~ 数十 V 程度の電圧で発光が可能であり、更に自己発光型であるために視野角に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるために省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

【0 0 0 4】

また、有機エレクトロルミネッセンス素子は、従来実用に供されてきた主要な光源、例えば、発光ダイオードや冷陰極管と異なり、薄膜の面光源として利用できることが、大きな特徴である。この特性を有効に活用できる用途として、様々なディスプレイやディスブ

10

20

30

40

50

レイのバックライト、及び照明用光源がある。特に近年、各種の照明用光源として大きな期待が寄せられている。

【0005】

従来、このような素子に用いられる基板として、熱安定性、透明性の高さ、水蒸気透過性の低さからガラスが用いられてきた。しかしガラスはもともと、割れやすく比較的重いという特徴を有しており、様々な用途に利用するためには屈曲性に富み割れにくく軽量の基板が求められるようになり、透明なプラスチック基板の使用が注目されるようになってきた。しかしながら、プラスチック基板は、素子の製造や輸送、保管、及び使用時に、様々な外力により表面にすり傷や引っ掻き傷等が付きやすく、外観を損なうのみならず、発光素子の発光面内における発光の不均一化や発光特性の変化、あるいは折り曲げの際に、これらの傷が起点となってクラックを生じるなどの課題を抱えている。

10

【0006】

また、発光素子を構成する際、プラスチック基板上に透明電極を配することが一般的であるが、そのフレキシブル性から折り曲げた部分を基点として電極層にクラックが発生したり、プラスチックの特性である熱収縮のために電極層の剥がれが生じてしまい、素子のリークや短絡の原因となるという問題がある。

【0007】

その一方で、今後の性能向上のために解決すべき課題の一つとして、有機エレクトロルミネッセンス素子では光の取り出し効率（発光したエネルギーに対して基板の外に出てくるエネルギーの割合）が低いという問題の解決が長らく課題とされてきた。すなわち、発光層の発光には指向性がなく、四方八方に散逸してしまうため、発光層から前方向へ光を導く際のロスが大きく、光強度が足りず表示画面が暗くなる問題がある。

20

【0008】

発光層からの発光は、前方向へ出てくるもののみを利用することになるが、古典光学に基づいた多重反射から導き出される前方向への光取り出し効率（発光効率）は  $1 / 2 n^2$  で近似でき、発光層の屈折率  $n$  でほぼ決まってしまう。発光層の屈折率を約 1.7 とすると、単純に前記有機 EL 部からの発光効率は約 20% となる。残りの光は、発光層の面積方向へ伝搬するか（横方向への霧散）、発光層を挟んで透明電極と相対する金属電極で消失する（後方向への吸収）。

【0009】

換言すると、通常の有機エレクトロルミネッセンス素子は、空気よりも屈折率の高い（屈折率が 1.7 ~ 2.1 程度）層の内部で発光し、発光層で発生した光のうち 15% から 20% 程度の光しか取り出せない。これは、臨界角以上の角度で界面（透明基板と空気との界面）に入射する光は、全反射を起こし素子外部に取り出すことができないことや、透明電極ないし発光層と透明基板との間で光が全反射を起こし、光が透明電極ないし発光層を導波し、その結果として、光が素子側面方向に逃げ、光の損失となっていた。

30

【0010】

プラスチック基板表面の耐傷性改良としては、プラスチック基板表面に硬化性樹脂からなるハードコート層を設ける技術が知られており、例えば、特許文献 1 には、ポリカーボネート基材の少なくとも一面に、光又は熱硬化性樹脂組成物の硬化物からなるハードコート層を設ける技術が開示されている。

40

【0011】

また、基板と電極層との密着性を向上させ、電極層のクラック発生や基板からの剥離を防止する手段としては、例えば、特許文献 2 において、基板上に、最表面に無機化合物膜を有する中間層及びこれに結合するグラフトポリマー層を形成した後に導電層を形成する技術が報告されている。

【0012】

しかし、これらの技術の実施には、製造工程が複雑となることによるコストの上昇が伴い、また技術構成要件の微細な調整が必要であり、実施が容易で、基板との密着性がより

50

向上する改良手段が求められていた。

【0013】

光の取り出しの効率を向上させる手法としては、様々な方法が検討されており、例えば、特許文献3では、透明基板表面に凹凸を形成し、透明基板と空気界面での全反射を防ぐ方法が、特許文献4においては、基板と発光体の間に中間の屈折率を持つ平坦層を導入し、反射防止膜を形成する方法が、各々報告されている。さらに、特許文献5では、基板ガラスと発光体の間に基板ガラスよりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法が、特許文献6では、基板ガラス、透明電極層や発光層のいずれかの層間(含む、基板ガラスと外界間)に回折格子を形成する方法が、各々報告されている。

【0014】

しかしながら、透明基板の表面に凹凸を形成する方法や回折格子を形成する構成においては、凹凸を形成する手段として、フォトリソグラフィの手法でエッチングにより凹凸を設ける方法が一般的であるが、この方法は生産性が低く、コストアップになる。また基板と発光体の間に中間の屈折率を持つ平坦層や基板と発光体の間に基板ガラスよりも低屈折率を有する平坦層を導入する方法では、結局、屈折率の異なる界面が存在することとなり、光の取り出し効率の向上は少ない。

【0015】

さらに、上記技術の組み合わせとしては、例えば、特許文献7では、有機EL素子の一方の面側に、400nm以下のピッチで配列された複数の微細凹凸部を有する微細凹凸層を介して配設された透明部材層を、この微細凹凸層が有機EL素子からの光の入射側に対向するように設置され、かつ微細凹凸層はハードコート層を兼ねている有機ELディスプレイの開示がある。

【0016】

しかし、微細凹凸層を形成し、透明部材層に貼合し、さらに凹凸部が素子基板に対向するように貼合するなど、製造工程が複雑であるうえに、凹凸部が素子基板に対向している為、外部応力が凸部を介して基板に局所的に集中し、基板表面を傷める課題があった。

【0017】

プラスチック基板表面の耐傷性改良と、基板と電極層との密着性向上、及び光取り出し効率向上を、複雑な素子構成や複数の部材の準備を必要とせず同時に実現できる改良手段が求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0018】

【特許文献1】特開2004-309932号公報

【特許文献2】特開2008-207401号公報

【特許文献3】米国特許第4774435号明細書

【特許文献4】特開昭62-172691号公報

【特許文献5】特開2001-202827号公報

【特許文献6】特開平11-283751号公報

【特許文献7】特開2007-213824号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

本発明の目的は、光透過性樹脂基板を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子において、複雑な素子構成や複数の部材を用いずに、基板表面の耐傷性に優れ、基板と電極層との膜密着性が改良され、電極層のクラック発生や基板からの剥がれがなく、素子のリークや短絡がなく高品質で、ダークスポットが抑制され、かつ、折り曲げ耐性が改良され、また光取り出し効率をも同時に向上させた有機エレクトロルミネッセンス素子と該素子を用いた照明装置を提供することである。

【0020】

10

20

30

40

50

また、本発明は、薄い枚状の有機エレクトロルミネッセンス素子を重ね合わせた際、あるいは、有機エレクトロルミネッセンス素子を、ロール・ツー・ロール方式などを用いて製造する際のロール部におけるブロッキングの抑制に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子と該素子を用いた照明装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0021】

本発明の上記課題は、以下の構成により達成される。

【0022】

1. 光透過性基材上に透明電極、発光層および対向電極が順次積層された有機エレクトロルミネッセンス素子において、該光透過性基材が、光透過性樹脂基板（樹脂基板B）の両面に、各々金属酸化物ナノ粒子を含有するハードコート層を有し、かつ一方のハードコート層（H1）上に透明電極が形成されており、該光透過性基材における、他方のハードコート層（H2）の、前記光透過性樹脂基板（樹脂基板B）に接する側とは反対側の面が、凹凸構造を有し、前記金属酸化物ナノ粒子の平均粒径が、1 nm以上400 nm未満であ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。

10

2. 前記ハードコート層（H1）と前記ハードコート層（H2）との膜厚差が、10 μm以下であることを特徴とする前記1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0023】

3. 前記光透過性樹脂基板（樹脂基板B）、前記ハードコート層（H1）、前記ハードコート層（H2）、及び前記透明電極の屈折率が、下記式（1）～（4）を満足することを特徴とする前記1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

20

【0024】

$$\text{式(1)} \quad -0.2 < n(H1) - n(A) < 0.2$$

$$\text{式(2)} \quad -0.1 < n(H1) - n(B) < 0.1$$

$$\text{式(3)} \quad -0.1 < n(H2) - n(B) < 0.1$$

$$\text{式(4)} \quad -0.1 < n(H1) - n(H2) < 0.1$$

ただし、

$n(A)$  : 透明電極の屈折率

$n(H1)$  : ハードコート層（H1）の屈折率

$n(H2)$  : ハードコート層（H2）の屈折率

$n(B)$  : 光透過性樹脂基板（樹脂基板B）の屈折率

30

4. 前記ハードコート層の少なくとも一方、及び前記光透過性樹脂基板の屈折率が1.65～2.00であることを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0025】

5. 前記金属酸化物ナノ粒子が、酸化ジルコニウムまたは酸化チタンであることを特徴とする前記1～4のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0026】

6. 前記ハードコート層（H2）の表面において、前記凹凸構造が該ハードコート層（H2）の表面面積の90%以上を占めることを特徴とする前記1～5のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

【0027】

7. 前記凹凸構造の平均高さが、1～50 μmであることを特徴とする前記1～6のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0028】

8. 前記凹凸構造のピッチの平均が、1～50 μmであることを特徴とする前記1～7のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0029】

9. 前記金属酸化物ナノ粒子の平均粒径が、1 nm以上100 nm未満であることを特徴とする前記1～8のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

50

## 【 0 0 3 0 】

10 . 前記 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いることを特徴とする照明装置。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 3 3 】

本発明により、光透過性樹脂基板を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子において、複雑な素子構成や複数の部材を用いずに、基板表面の耐傷性に優れ、基板と電極層との膜密着性が改良され、電極層のクラック発生や基板からの剥がれがなく、素子のリークや短絡がなく高品質で、ダークスポットが抑制され、且つ折り曲げ耐性が改良され、また光取り出し効率をも同時に向上させた有機エレクトロルミネッセンス素子と該素子を用いた照明装置を提供することができた。

10

## 【 0 0 3 4 】

また、本発明は、薄い枚状の有機エレクトロルミネッセンス素子を重ね合わせた際、あるいは、有機エレクトロルミネッセンス素子を、ロール・ツー・ロール方式などを用いて製造する際のロール部におけるブロッキングの抑制に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子とその素子を用いた照明装置を提供することができた。

## 【 0 0 3 5 】

また、凹凸形状を有するハードコート層を設けた光透過性基材の生産性、均一性を高めた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができた。さらに、部材数を増やすことなく有機エレクトロルミネッセンス素子の光取り出し効率をさらに向上させることができた。

20

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 3 6 】

【 図 1 】本発明に係わる有機エレクトロルミネッセンス素子の断面図の一例である。

【 図 2 】本発明に係わるハードコート層（H2）上の凹凸構造の断面形状を示す例である。

【 図 3 】本発明に係わるハードコート層（H2）上の凹凸構造を表面の法線方向から見た例である。

【 図 4 】本発明に係わるハードコート層（H2）上の凹凸構造を表面の法線方向から見た例である。

30

【 図 5 】本発明に係わるハードコート層（H2）上の凹凸構造を表面の法線方向から見た例である。

【 図 6 】ハードコート層（H2）の面上に凹凸構造を形成する態様を示す工程図である。

【 図 7 】ハードコート層（H2）の面上に凹凸構造を形成する別の態様を示す工程図である。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 3 7 】

以下、本発明と本発明の構成要素等について詳細に説明する。

## 【 0 0 3 8 】

本発明に関わる有機エレクトロルミネッセンス素子は、光透過性基材上に透明電極、発光層および対向電極が順次積層され、該光透過性基材が、光透過性樹脂基板（樹脂基板 B）の両面に、各々金属酸化物ナノ粒子を含有するハードコート層を有し、かつ一方のハードコート層（H1）上に透明電極が形成されており、該光透過性基材における、他方のハードコート層（H2）の、前記樹脂基板（樹脂基板 B）に接する側とは反対側の面が、凹凸構造を有することを特徴とする。

40

## 【 0 0 3 9 】

〔 光透過性基材 〕

〔 光透過性樹脂基板（樹脂基板 B） 〕

本発明に係わる有機エレクトロルミネッセンス素子で用いる光透過性樹脂基板（樹脂基板 B）には樹脂フィルムが好ましく用いられ、可撓性を有する樹脂フィルムであることが

50

より好ましい。樹脂フィルムとしては、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（PEN）等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）、セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類またはそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シジジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリルあるいはポリアリレート類、アートン（商品名JSR社製）あるいはアペル（商品名三井化学社製）といったシクロオレフィン系樹脂等を挙げられる。

10

## 【0040】

本発明においては、ポリエ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フィルムを用いることが好ましく、特に延伸ポリエチレンナフタレートフィルムを用いることが耐熱性の面で好ましい。

## 【0041】

また、本発明に係わる光透過性樹脂基板（樹脂基板B）には、光散乱機能を付与する為に、あるいは屈折率を調整する為に、光散乱性の、あるいは光散乱性をもたない、フィラーを含有させることが好ましい。

20

## 【0042】

用いられるフィラーとしては、無機またはポリマーからなる公知のフィラーから、粒径や屈折率を考慮して適宜選択して使用することができる。

## 【0043】

無機化合物の例として、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、およびリン酸カルシウムを挙げることができる。ポリマーの例としては、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂を挙げることができる。

## 【0044】

これらフィラーをハードコート層あるいは透明フィルムに添加する場合の添加量は0.1～30質量%が好ましい。

30

## 【0045】

本発明において、光透過性樹脂基板（樹脂基板B）の屈折率は、1.60～2.20であることが好ましく、1.65～2.00であることが特に好ましい。

## 【0046】

本発明において透明樹脂フィルムの厚さは、50μm以上、250μm以下であることが好ましく、さらに75μm以上、200μm以下であることが好ましい。

## 【0047】

## 〔透明電極〕

本発明に係わる有機EL素子における透明電極としては、仕事関数の大きい（4eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド（ITO）、SnO<sub>2</sub>、ZnO等の導電性光透過性材料が挙げられる。また、IDIXO（In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO）等非晶質で光透過性の導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。

40

## 【0048】

本発明においては、透明電極は陽極として用いられることが好ましい。陽極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要とし

50

ない場合は(100 μm以上程度)、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式製膜法を用いることもできる。

【0049】

陽極としてのシート抵抗は数百 Ω以下が好ましい。更に膜厚は材料にもよるが、通常10~1000 nm、好ましくは10~200 nmの範囲で選ばれる。

【0050】

本発明において透明電極の屈折率は、1.5以上2.0以下であることが好ましく、さらに1.6以上1.9以下であることが特に好ましい。

【0051】

〔ハードコート層〕

本発明におけるハードコート層とは、JIS K 5600-5-4に準じた鉛筆硬度がH以上の層であり、好ましくは2H以上の層である。ハードコート層の硬さは、有機エレクトロルミネッセンス素子の使用上、折り曲げ等の外部応力がかかった際に層の破壊や剥がれなどが発生しない範囲で硬いほうが耐傷性の点で好ましい。

【0052】

また本発明に係わるハードコート層は、樹脂中に金属酸化物ナノ粒子が分散されていることを特徴とする。

【0053】

本発明において金属酸化物ナノ粒子とは、平均粒径が400 nm未満の金属酸化物粒子をいい、好ましくは1 nm以上400 nm未満であり、更に好ましくは、1 nm以上100 nm未満であり、より好ましくは1 nm~50 nm、さらに好ましくは1 nm~30 nmであり、最も好ましいのは1 nm~20 nmである。

【0054】

平均粒径が1 nm以上であれば、より粒子の分散が容易となり所望の性能を得ることができる。一方、平均粒径が400 nm以上の場合、屈折率差によっては得られるハードコート層が濁るなどして透明性が低下するおそれがある。ここで、平均粒径とは、各粒子を同体積の球に換算した時の直径(球換算粒径)の平均値をいう。

【0055】

本発明のハードコート層においては、光透過性樹脂中にその樹脂よりも屈折率が高い金属酸化物ナノ粒子を分散することにより、耐傷性に優れた、また、折り曲げ耐性が向上した、所望の屈折率を有する、かつ光透過性樹脂基板(樹脂基板B)との間、及び透明電極との間に十分な密着性を有するハードコート層を得ることができる。

【0056】

本発明に係わる金属酸化物ナノ粒子の平均粒径の範囲においては光散乱性をほとんど有しない為、透明性に支障を生じない。なお、光散乱機能の向上を狙いとして可視光領域での光散乱粒子、フィラーを含有する方法については、例えば、特開2005-038661号公報記載の技術があるが、ハードコート層の透明性が劣化する、透明電極との間に十分な密着性が得られないなどの問題が発生してしまうため、本願とは異なる。また、例えばWO2009/081750号には、素子の出光面に、円錐、角錐、プリズム形状の凹凸構造層をもつ樹脂組成物層を有し、この樹脂組成物層に樹脂との屈折率差が0.05~0.5で、粒経0.1 μm以上、10 μm以下の粒子を含む、有機EL発光素子の開示があるが、光取り出し効率の向上及び観察角度による色味の変化の減少、が目的であり、粒子についても、可視光領域に近い粒経で光散乱性を利用して、観察角度による色味の変化の減少を意図しており、本願とは異なり、かつ本願構成により同時に達成される、光取り出し効率向上以外の前記効果についての示唆もされていない。

【0057】

《金属酸化物ナノ粒子》

本発明に用いられる金属酸化物ナノ粒子としては、光学素子として使用する波長領域に

10

20

30

40

50



において吸収、発光、蛍光等が生じないものを適宜選択して使用することが好ましい。

【0058】

金属酸化物ナノ粒子を構成する金属としては、Li、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Rb、Sr、Y、Nb、Zr、Mo、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Cs、Ba、La、Ta、Hf、W、Ir、Tl、Pb、Bi及び希土類金属からなる群より選ばれる1種または2種以上の金属から形成される金属酸化物を用いることができ、具体的には、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化マグネシウム、酸化バリウム、酸化インジウム、酸化錫、酸化鉛、これら酸化物より構成される複酸化物であるニオブ酸リチウム、ニオブ酸カリウム、タンタル酸リチウム、アルミニウム・マグネシウム酸化物( $MgAl_2O_4$ )等の粒子および複合粒子の中で、屈折率が1.6を満たすものが挙げられるが、これら粒子のうち、安価で、安全性を考慮して粒子を選択することが可能であり、さらに小粒径化の容易性を考えると、 $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $LiNbO_3$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $ZrO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $ZnO$ 、 $SnO_2$ 、 $Bi_2O_3$ 、ITO、 $CeO_2$ 、AlN、ダイヤモンド、 $KTaO_3$ であることが好ましく、酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ )、または酸化チタン( $TiO_2$ )であることが好ましい。

10

【0059】

金属酸化物ナノ粒子の調製方法としては、気相中で金属酸化物ナノ粒子の原料を噴霧、焼成して微小な粒子を得ることが可能である。更には、プラズマを用いて粒子を調製する方法、原料固体をレーザー等でアブレーションさせ微粒子化する方法、蒸発させた金属ガスを酸化させ微粒子を調製する方法なども好適に用いることができる。また、液相中で調製する方法として、ゾル-ゲル法等を用い、ほぼ一次粒子として分散した金属酸化物ナノ粒子分散液を調製することが可能である。あるいは、溶解度の低下を利用した反応晶析法を用いて粒子径のそろった分散液を得ることが可能である。

20

【0060】

液相で得られた粒子は、乾燥、焼成することにより、金属酸化物ナノ粒子の機能を安定に引き出すことが好ましい。乾燥には、凍結乾燥、噴霧乾燥、超臨界乾燥などの手段が適用可能であり、焼成は、単に雰囲気を制御しながら高温にするだけでなく、有機あるいは無機の焼結防止剤を用いて行うことが好ましい。

30

【0061】

本発明に係わるハードコート層において、金属酸化物ナノ粒子の含有量は、5vol%以上50vol%以下であることを特徴とする。特に平均粒径50nm以下の金属酸化物ナノ粒子を用いる場合、50vol%を超えることは実質的に難しく、成型性の確保(流動性、ひび割れなし)を考えた場合には30vol%以下であることが好ましい。特に金属酸化物ナノ粒子の含有量が30vol%を越える場合には、金属酸化物ナノ粒子表面の表面処理などを行い、樹脂との親和性を向上させることが好ましい。一方、金属酸化物ナノ粒子を含有させることにより屈折率を調整し、かつ密着性を向上させるには、ある程度の含有量が必要で、5vol%以上が好ましく、10vol%以上がより好ましい。成型性の確保と屈折率の調整、及び密着性の向上の両立を図るには、金属酸化物ナノ粒子の含有量は、10vol%~30vol%が好ましく、10vol%~20vol%がより好ましい。ここでいう金属酸化物ナノ粒子の体積分率は、ハードコート層を構成する、金属酸化物ナノ粒子を分散した樹脂を任意の体積取り出し、その体積を $Y\text{cm}^3$ とし、この樹脂中に含有する金属酸化物ナノ粒子の比重を $a$ 、総含有量を $x$ グラム、とした時に式( $x/a$ )/ $Y \times 100$ で求められる。金属酸化物ナノ粒子の含有量は、樹脂中に含有する金属酸化物ナノ粒子を取り出して定量して求めることができ、透過型電子顕微鏡(TEM)による粒子像の観察(EDX等の局所元素分析により粒子組成に関する情報も得ることが可能)、あるいは与えられた樹脂組成物が含有する灰分の元素分析により求まる所定組成の含有質量と該組成の結晶の比重とから算出可能である。

40

【0062】

50

金属酸化物ナノ粒子の添加に伴う、ハードコート層を構成する樹脂組成物における屈折率の増加は、元の樹脂に対して、0.02以上あることが好ましく、0.05以上であることが更に好ましい。

【0063】

《表面処理剤》

金属酸化物ナノ粒子は、樹脂と均一に分散する必要があることから、樹脂との親和力を高めるため、表面処理がなされていることが好ましい。必要な表面処理剤と粒子表面との結合には、下記のような導入手法が考えられるが、それらに限るものではない。

【0064】

- A. 物理吸着（二次結合性の活性剤処理）
  - B. 表面化学種の利用反応（表面水酸基との共有結合）
  - C. 活性種の表面導入と反応（ラジカル等の活性点導入とグラフト重合、高エネルギー線照射とグラフト重合）
  - D. 樹脂コーティング（カプセル化、プラズマ重合）
  - E. 沈着固定化（難溶性有機酸塩の沈着）
- 更に具体例を示すと下記のようなになる。

【0065】

（1）シランカップリング剤

シラノール基と粒子表面の水酸基との縮合反応や水素結合を利用する。例えば、ビニルシラザン、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、トリメチルアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、メチルトリアルコキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等が挙げられ、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等が好ましく用いられる。

【0066】

（2）その他カップリング剤

チタネート、アルミネート、ジルコネート系のカップリング剤も適用可能である。さらに、ジルコアルミネート、クロメート、ボレート、スタネート、イソシアネート等も使用可能である。ジケトン系のカップリング剤も使用可能である。

【0067】

（3）表面吸着剤

アルコール、ノニオン系界面活性剤、イオン系界面活性剤、カルボン酸類、アミン類などが適用可能である。

【0068】

（4）樹脂系表面処理

上記（1）～（3）の手法で粒子表面に活性種を導入後、グラフト重合により表面にポリマー層を設ける手法や、あらかじめ合成したポリマー分散剤を粒子表面に吸着、結合させる手法がある。粒子表面により強固にポリマー層を設けるためにはグラフト重合が好ましく、特に高密度にグラフトさせることが好ましい。

【0069】

《金属酸化物ナノ粒子を含有するハードコート層の製造方法》

本発明に係わる金属酸化物ナノ粒子を含有するハードコート層の製造にあたっては、はじめに複合材料前駆体（熱可塑性樹脂を用いる場合は熔融状態、硬化性樹脂を用いる場合は未硬化の状態）を調製した後、樹脂基板B上に塗布等により成膜されること、あるいは、モールドに塗布等により形成した樹脂層を樹脂基板Bと貼合すること等により形成される。

【0070】

特に硬化性樹脂を用いる場合、複合材料前駆体は、有機溶媒に溶解した硬化性樹脂と、本発明に係る金属酸化物ナノ粒子を混合し、その後、有機溶媒を除去することで調製されてもよいし、硬化性樹脂の原料の一つであるモノマー溶液中に本発明に係る金属酸化物ナ

10

20

30

40

50

ノ粒子を添加、混合した後に重合して調製されても良い。また、モノマーが一部重合したオリゴマーや低分子量のポリマーを溶解し、そこに本発明に係る金属酸化物ナノ粒子を添加、混合することで調製されても良い。

【0071】

ここで用いられる有機溶媒としては、炭素数1～4程度の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、トルエン、キシレンなどの炭化水素類などを選択することができるが、モノマーよりも沸点が低く、しかもこれらのモノマーと相溶性を有するものであれば、特に限定されるものではない。

【0072】

特に、本発明においては、モノマー溶液中に本発明に係る金属酸化物ナノ粒子を添加した後に重合させる方法が好ましく、特に、モノマーと本発明に係る金属酸化物ナノ粒子を混合した高粘性の溶液を、冷却しながらシアを与えて混合する方法が好ましい。この時、硬化性樹脂中への本発明に係る金属酸化物ナノ粒子の分散が最適になるように粘度を調整することも重要である。粘度調整の方法としては、本発明に係る金属酸化物ナノ粒子の粒径、表面状態、添加量の調整や、溶媒や粘度調整剤の添加等が挙げられるが、本発明に係る金属酸化物ナノ粒子はその構造により表面修飾が容易なことから、最適な混練状態を得ることが可能である。

【0073】

シアを与え複合化を行う場合、本発明に係る金属酸化物ナノ粒子は粉体ないし凝集状態のまま添加することが可能である。あるいは、液中に分散した状態で添加することも可能である。液中に分散した状態で添加する場合は、混合後に脱気を行うことが好ましい。

【0074】

液中に分散した状態で添加する場合、あらかじめ凝集粒子を一次粒子に分散して添加することが好ましい。分散には各種分散機が使用可能であるが、特にビーズミルが好ましい。ビーズには、各種の素材があるがその大きさは小さいものが好ましく、特に直径0.001～0.5mmのものが好ましい。

【0075】

本発明に係る金属酸化物ナノ粒子は表面処理された状態で加えられることが好ましいが、表面処理剤と微粒子とを同時に添加し、硬化性樹脂との複合化を行うインテグラルブレンドのような方法を用いることも可能である。

【0076】

《ハードコート層に用いられる樹脂モノマー》

本発明に係るハードコート層に用いる樹脂は硬化性樹脂を用いることが好ましい。更に好ましくは、活性線硬化樹脂を用いる。活性線硬化樹脂とは、紫外線や電子線のような活性線照射により架橋反応等を経て硬化する樹脂を主たる主成分とする。活性線硬化樹脂としては、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、紫外線や電子線のような活性線を照射することによって硬化させてハードコート層が形成される。活性線硬化樹脂としては紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂が代表的なものとして挙げられるが、紫外線照射によって硬化する樹脂が好ましい。

【0077】

これらハードコート層はグラビアコーター、ディップコーター、リバースコーター、ワイヤーバーコーター、ダイコーター、インクジェット法等公知の方法で塗設することができる。

【0078】

紫外線硬化性樹脂を光硬化反応により硬化させ、硬化皮膜層を形成するための光源としては、紫外線を発生する光源であれば制限無く使用できる。例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等を用いることが出来る。照射条件はそれぞれのランプによって異なるが、活性線の照射量は、通常5～500mJ/cm<sup>2</sup>、好ましくは5～150mJ/cm<sup>2</sup>であるが

10

20

30

40

50

、特に好ましくは  $20 \sim 100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  である。

【0079】

《ハードコート層の形成》

耐傷性に優れ、所望の屈折率を有し、かつ光透過性樹脂基板（樹脂基板 B）との間、及び透明電極との間に十分な密着性を有するハードコート層を形成する観点から、ハードコート層の膜厚は  $1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$  が好ましく、さらに好ましくは、 $2 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$  である。ハードコート層は樹脂フィルムの両面に塗設されるが、ハードコート層（H1）とハードコート層（H2）のそれぞれの膜厚比はカール等のバランスに応じて調整することが可能であるが、この2つのハードコート層の膜厚差は  $10 \mu\text{m}$  以下が好ましい。また、ハードコート層（H1）の膜厚は、透明電極および樹脂フィルムの厚さより小さいことが光学特性上好ましい。

10

【0080】

ハードコート層の屈折率は、用いる透明電極、透明樹脂フィルムの屈折率との差が小さくなるように調整することが光学特性上、および膜物性改良上好ましい。本発明に係るハードコート層（H1）の屈折率と、透明電極の屈折率との差は  $0.2$  未満が好ましく、更に好ましくは  $0.15$  未満である。本発明に係るハードコート層（H1）及びハードコート層（H2）の屈折率と、光透過性樹脂基板（樹脂基板 B）の屈折率との差は  $0.1$  未満が好ましく、さらに好ましくは  $0.05$  未満である。ハードコート層（H1）の屈折率と、ハードコート層（H2）の屈折率との差は  $0.1$  未満が好ましく、 $0.05$  未満がより好ましく、同一の屈折率を有することが最も好ましい。

20

【0081】

本発明において、ハードコート層（H1）及び（H2）の屈折率は、 $1.65 \sim 2.00$  であることが好ましく、 $1.70 \sim 2.00$  であることがより好ましく、 $1.75 \sim 2.00$  であることがさらに好ましい。

【0082】

本発明においては、前記光透過性樹脂基板（樹脂基板 B）、前記ハードコート層（H1）、前記ハードコート層（H2）、及び前記透明電極の屈折率が、下記式（1）～（4）を満足することが好ましい。

【0083】

$$\text{式(1)} \quad -0.2 < n(H1) - n(A) < 0.2$$

$$\text{式(2)} \quad -0.1 < n(H1) - n(B) < 0.1$$

$$\text{式(3)} \quad -0.1 < n(H2) - n(B) < 0.1$$

$$\text{式(4)} \quad -0.1 < n(H1) - n(H2) < 0.1$$

ただし、

$n(A)$ ：透明電極の屈折率

$n(H1)$ ：ハードコート層（H1）の屈折率

$n(H2)$ ：ハードコート層（H2）の屈折率

$n(B)$ ：光透過性樹脂基板（樹脂基板 B）の屈折率

である。

30

【0084】

本発明においては、式（1）においてさらに、下記式（1a）であることが好ましく、さらには下記式（1b）であることが好ましい。

40

【0085】

$$\text{式(1a)} \quad -0.1 < n(H1) - n(A) < 0.1$$

$$\text{式(1b)} \quad n(H1) \quad n(A)$$

本発明においては、式（2）、式（3）においてさらに、下記式（2a）、（3a）であることが好ましく、さらには下記式（2b）、（3b）であることが好ましい。

【0086】

$$\text{式(2a)} \quad -0.05 < n(H1) - n(B) < 0.05$$

$$\text{式(3a)} \quad -0.05 < n(H2) - n(B) < 0.05$$

50

式(2b)  $n(H1) = n(B)$

式(3b)  $n(H2) = n(B)$

本発明においては、式(4)においてさらに、下記式(4a)であることが好ましく、さらには下記式(4b)であることが好ましい。

【0087】

式(4a)  $-0.05 < n(H1) - n(H2) < 0.05$

式(4b)  $n(H1) = n(H2)$

本発明においては、さらに下記式(5)～(7)を満たすことが好ましい。

【0088】

式(5)  $d(H1) > d(A)$

式(6)  $d(H1) < d(B)$

式(7)  $-10 \mu m < d(H2) - d(H1) < +10 \mu m$

ただし、

$d(A)$  : 透明電極の膜厚

$d(H1)$  : ハードコート層(H1)の膜厚

$d(H2)$  : ハードコート層(H2)の膜厚

$d(B)$  : 光透過性樹脂基板(樹脂基板B)の膜厚

である。

【0089】

上記、本発明の好ましい態様によって、従来から知られている光取り出し効率の向上だけでなく、微細な膜構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の、膜物性を大幅に向上させることができるものである。

【0090】

〔屈折率の測定方法〕

本発明において、屈折率の測定方法は通常用いられている方法を用いることができる。

【0091】

例えば、各層を単独で塗設したサンプルについて、分光光度計(日立製作所製U-4000型等)の分光反射率の測定結果から求めることができる。裏面を粗面化処理した後、黒色のスプレーで光吸収処理を行って裏面の光反射を防止したうえで、5度正反射の条件で可視光領域(400～700nm)の反射率の測定することで求めることができる。

【0092】

本発明に係わる有機エレクトロルミネッセンス素子は、光透過性基材における、他方のハードコート層(H2)の、光透過性樹脂基板(樹脂基板B)と接する側とは反対側の面が、凹凸構造を有することを特徴とする。

【0093】

図1は、本発明に係わる有機エレクトロルミネッセンス素子の断面図の一例である。

【0094】

光透過性基材1上に、透明電極2、発光層3を含む機能層4、対向電極5が順次積層されている。光透過性基材1は、ハードコート層(H1)6、光透過性樹脂基板(樹脂基板B)7、ハードコート層(H2)8で構成されている。ハードコート層(H2)の表面は、凹凸構造9を有している。発光層3を含む機能層4には、発光層以外に、電荷注入層、電荷輸送層、絶縁層、キャリアブロック層、中間層、光調整層、保護膜、バリア層、及びこれらの混合層等を任意に設けることができる。さらに、図では省略しているが、必要に応じて封止膜、バリア膜、保護膜、補助電極、(水分)ゲッター剤等を設けてもよい。発光層3は複数発光層で構成されていてもよく、発光層間に透明電極2及び対向電極5以外の電極や電荷発生層、あるいは各種の中間層が積層されていてもよい。

【0095】

本発明において、前記凹凸構造は、ハードコート層(H2)の樹脂基板B側とは反対側の面上に、2次元状に存在する。該凹凸構造の形状、高さ、巾、ピッチは、規則的でもよく、不規則でもよいが、規則的に配列していることが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 9 6 】

凸部の断面の形状は三角形、台形、円弧状、長方形などの形状、及び半円、部分円、あるいは半楕円などの形状などから任意に選択でき、ハードコート層（H2）の法線方向から見た凸部の形状は、三角形、四角形、その他の多角形、円、楕円などから任意に選択できる。

## 【 0 0 9 7 】

該凸部の形状及びサイズは規則的であってもよく、不規則であってもよいが、形状及びサイズともに規則的な角錐、円錐、角錐台、円錐台、球面状であることが好ましく、四角錐、円錐、四角錐台、円錐台、球面状であることがより好ましい。

## 【 0 0 9 8 】

ハードコート層（H2）

該凹凸構造の平均高さは、1～50 μmであることが好ましく、5～40 μmであることがより好ましく、10～30 μmであることが最も好ましい。

## 【 0 0 9 9 】

該凹凸構造のピッチの平均は、1～50 μmであることが好ましく、5～40 μmであることがより好ましく、10～30 μmであることが最も好ましい。

## 【 0 1 0 0 】

凸部の断面の形状が、角錐、円錐、角錐台、円錐台である場合、凸部先端の頂角（角錐台あるいは円錐台である場合は、凸部断面の傾斜面を延長した直線の交点がなす角度）は、30～90度が好ましく、より好ましくは、40～70度である。

## 【 0 1 0 1 】

図2（a）～（n）に、本発明に係わるハードコート層（H2）上の凹凸構造の断面形状の例を示すが、これらに限定されない。図2（a）～（n）においては、各凹凸が同じサイズ、同じ形状で配列しているが、各凹凸のサイズ、形状は異なってもよい。

## 【 0 1 0 2 】

図3（a）～（h）及び図4（a）～（e）は、本発明に係わるハードコート層（H2）を、表面の法線方向から見た、ハードコート層（H2）上の凹凸構造を示した例である。

## 【 0 1 0 3 】

図3（a）は、断面形状が図2（a）で凸部が四角錐の場合、  
 図3（b）は、断面形状が図2（a）で凸部が円錐の場合、  
 図3（c）は、断面形状が図2（c）で凸部が四角錐台の場合、  
 図3（d）は、断面形状が図2（c）で凸部が円錐台の場合、  
 図3（e）は、断面形状が図2（g）で凸部が半球の場合、  
 図3（f）は、断面形状が図2（j）で凸部が円錐台状で、側面が丸みを帯びている場合、

図3（g）は、断面形状が図2（b）で凸部が四角錐状の場合、

図3（h）は、断面形状が図2（b）で凸部が円錐の場合、

図4（a）は、断面形状が図2（d）で凸部が四角錐台の場合、

図4（b）は、断面形状が図2（d）で凸部が円錐台の場合、

図4（c）は、断面形状が図2（e）で凸部が四角柱の場合、

図4（d）は、断面形状が図2（e）で凸部が円柱の場合、

図4（e）は、断面形状が図2（h）で凸部が半球の場合、をそれぞれ示す。

## 【 0 1 0 4 】

本発明においては、ハードコート層（H2）の表面において、前記凹凸構造が該ハードコート層（H2）の表面面積の90%以上を占めるとは、光透過性基材における光透過性樹脂基板（樹脂基板B）の表面に対して光出射方向の法線方向からハードコート層（H2）表面を観察した面内において、凹凸構造の凸部の占める面積が、該ハードコート層（H2）表面を観察した面内の占める面積の90%以上を占めることであり、95%以上を占めることがより好ましく、97%以上を占めることが最も好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 0 5 】

本発明において、前記凸部とは、前記光透過性基材における光透過性樹脂基板（樹脂基板 B）の表面に対して、0 度以上の角度の傾斜面を有する凸部を形成している領域のことである。

## 【 0 1 0 6 】

例えば、凸部が四角錐の場合（前記図 3（g））は、図 5 に示すように斜線で示されたハードコート層（H 2）表面のうち、太線で囲まれた領域において、凸部が占める面積のことである。

## 【 0 1 0 7 】

尚、本発明において、ハードコート層（H 2）の表面面積に占める凹凸構造の面積を評価する際、ハードコート層（H 2）表面のうち、縁部分は含めない。すなわち、ヘリ部分を構成する凸部の領域（図 5 においては、太線で囲まれた領域の外側）は除いて、凸部が占める面積を評価する。

10

## 【 0 1 0 8 】

本発明に係わる凹凸構造をハードコート層（H 2）の表面に形成するには、板状、シート状、あるいはロール状のモールド（金型）を用いる方法、フォトリソグラフィ、レーザー加工等、当業界において、樹脂層、樹脂シート等の表面にパターンを形成、転写する各種の方法を適宜用いることができるが、例えば、インプリント手法等があり、例えば、ハードコート層に用いられる硬化性樹脂を含む組成物を成膜した後、その固化前に、表面に凹凸形状が設けられた板状、シート状、あるいはロール状のモールド（金型）で加圧し、固化させることで、モールドの凹凸形状を転写するインプリント手法を用いることができる。又ハードコート層に用いられる樹脂組成物を塗布した後に、凹凸形状が設けられたモールドを密着させて固化して金型の波形形状を転写する手法を用いることができる。

20

## 【 0 1 0 9 】

本発明においては、ハードコート層（H 2）における凹凸構造を下記（1）～（4）の工程を含む方法により形成することが好ましい。

- （1）硬化性樹脂を含む組成物を、凹凸を設けたモールドに充填あるいは塗布する工程
- （2）前記凹凸を設けたモールドに充填あるいは塗布した、前記硬化性樹脂を含む組成物を前記樹脂基板 B と貼合させる工程
- （3）前記樹脂基板 B と貼合した、前記硬化性樹脂を含む組成物を硬化させる工程
- （4）前記樹脂基板 B と貼合した、前記硬化性樹脂を含む組成物が硬化した状態で、該樹脂基板 B と、前記モールドとを離型する工程

30

図 6（a）～（e）は、上記（1）～（4）の工程を含む方法により、ハードコート層（H 2）の面上に前記凹凸構造を形成する、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法の一実施態様を示す工程図である。

## 【 0 1 1 0 】

図 6（a）に、凹凸構造が設けられたモールド 4 1 を示した。モールドには、後述する離型剤が塗布されていてもよい。

## 【 0 1 1 1 】

次に、図 6（b）では、溶媒に溶解した、ハードコート層用樹脂組成物 4 2 をモールド 4 1 上に塗布する。

40

## 【 0 1 1 2 】

図 6（c）では、ハードコート層用樹脂組成物 4 2 が固化する前に、樹脂基板 B 4 3 を貼合する。

## 【 0 1 1 3 】

図 6（d）では、ハードコート層用樹脂組成物 4 2 が固化して、樹脂基板 B 4 3 に密着する。

## 【 0 1 1 4 】

図 6（e）では、樹脂基板 B 4 3 をモールド 4 1 から離型して、樹脂基板 B 4 3 上に凹凸形状を有するハードコート層用樹脂組成物層 4 4 が形成される。

50

## 【0115】

また、本発明においては、ハードコート層（H2）における凹凸構造を下記（5）～（8）の工程を含む方法により形成することも好ましい。

（5）硬化性樹脂を含む組成物層を、前記樹脂基板Bの面上に形成する工程

（6）前記樹脂基板Bの面上に形成された、前記硬化性樹脂を含む組成物層上に、凹凸を設けたモールドを貼合する工程

（7）前記凹凸を設けたモールドを貼合した、前記硬化性樹脂を含む組成物層を硬化させる工程

（8）前記凹凸を設けたモールドを貼合した、前記硬化性樹脂を含む組成物層が硬化した状態で、前記樹脂基板Bと、該モールドとを離型する工程

10

図7（a）～（e）は、上記（5）～（8）の工程を含む方法により、ハードコート層（H2）の面上に前記複数の凹凸構造を形成する、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法の一実施態様を示す工程図である。

## 【0116】

図7（a）に樹脂基板B53を示す。

## 【0117】

次に、図7（b）では、樹脂基板B53上に、ハードコート層用樹脂組成物層52を塗布する。そして凹凸構造が設けられたモールド51を用意する。モールドには、後述する離型剤が塗布されていてもよい。

## 【0118】

図7（c）では、ハードコート層用樹脂組成物層52が固化する前に、モールド51を貼合する。

20

## 【0119】

図7（d）では、ハードコート層用樹脂組成物層52が固化して、樹脂基板B53に密着するとともに、ハードコート層用樹脂組成物層52の表面に凹凸形状が形成される。

## 【0120】

図7（e）では、樹脂基板B53をモールド51から離型して、樹脂基板B53上に凹凸形状を有するハードコート層用樹脂組成物層54が形成される。

## 【0121】

上記説明においては、表面に凹凸形状が設けられた板状のモールドを用いたが、表面に凹凸形状が設けられたシート状、あるいはエンボスロール等のロール状のモールドを用いることもできる。フィルム状、あるいはロール状のモールドを使用することで、製造スピードを速めることが出来、ハードコート層用樹脂組成物の固化を迅速化し、かつ凹凸形状の均一性向上も可能に出来るものである。これらの利点はいずれも、凹凸形状を有するハードコート層を設けた光透過性基材の高生産性、高均一性を実現する。

30

## 【0122】

ハードコート層用樹脂組成物は、硬化性樹脂を含有し、紫外線や電子線のような活性線照射や加熱、溶媒の揮発・乾燥等により、硬化する樹脂を用いることができるが、活性線照射で硬化する樹脂を含有することが好ましい。

## 【0123】

本発明においては、ハードコート層に用いられる硬化性樹脂が硬化する前に光透過性樹脂基板（樹脂基板B）と密着させることで、接着層が無くても硬化後の樹脂と光透過性樹脂基板（樹脂基板B）との接着力を高めることが出来る。

40

## 【0124】

基板と液状組成物の密着性を更に高める為には、液状組成物の溶媒に可溶性の基板を用い、溶媒によって基板が溶解して更に接着力が高めることも出来る。

## 【0125】

以下に、本発明で、ハードコート層（H2）上への複数の微細凹凸構造の形成に用いることのできる材料や作製方法について更に詳細に説明する。

## 【0126】

50



## (モールド(金型)作製方法)

微細凹凸形状の作製方法としては、レジストに光描画(マスク露光、縮小投影露光、干渉露光など)、電子線描画、X線描画などの手法で潜像を形成し、現像することで凹凸パターンを形成することで形成できる。特に大面積の凹凸形状を生産性よく作成する手法としては、2光束干渉露光などの光描画手法が優れている。出来たレジストの凹凸構造から電鍍技術で型を作製してもよいし、レジストをマスクとしてエッチングすることによりシリコン、石英ガラス、金属などに形状を転写し、そのまま加工してモールドとすることが出来る。また、いずれかの手法で作製された型から樹脂シートに形状を転写してそのままモールドとしたり、樹脂シートから電鍍により転写してモールドとすることが出来る。

## 【0127】

10

具体的なモールド作成手法：レーザー干渉露光方式

紫外線レーザー(波長266nm)を使用して、法線方向に対する傾き35度で液浸2光束干渉露光を行い、レジストに干渉縞を形成する。レーザー光源としては「コヒーレント社製MBD266」が用いられる。露光部分にレジストが残存するネガ型レジストを使用する。レジスト材料としては「東京応化製TDUR-009P」が用いられる。液浸露光光学系としては、ビーム直径80mm、露光エリア以外をマスクして未露光部とする。

## 【0128】

現像後、ドライエッチングで石英ガラス(70mm角、厚み1.2mm)に描画サイズ50mm角の微細な溝構造を形成する。

## 【0129】

20

1000mm角の樹脂基板(アクリル樹脂、厚み1mm)にナノインプリント(熱インプリント)で描画面積50mm角(基板サイズ70mm角)の石英ガラスの母型からステップ&リピートで凹凸形状を全面に転写する。出来た樹脂基板をNi電鍍することで、ニッケルモールド(1000mm角、厚み1mm)を作成する。

## 【0130】

別の方法として、1000mm角の樹脂基板(アクリル樹脂、厚み1mm)にUV硬化樹脂を塗布し、描画面積50mm角(基板サイズ70mm角)の石英ガラスの母型押し付け描画面積50mm角へのUV光照射による硬化をステップ&リピートで凹凸形状を全面に転写する。出来た樹脂基板をNi電鍍することで、ニッケルモールド(1000mm角、厚み1mm)を作成する。

30

## 【0131】

また、別の方法として、1000mm角の石英基板(厚み1mm)にレジストを塗布して紫外線レーザー(波長266nm)を使用して、液浸2光束干渉露光を行い、レジストに干渉縞を形成する。液浸露光光学系としては、ビーム直径80mm、露光エリア以外をマスクして未露光部とする。1000mm角の石英基板を露光エリア大きさに相当する分送ることで、ステップ&リピートで全面露光を行う。1000mm角の石英基板を現像し、Ni電鍍で大面積のニッケルモールド(1000mm角、厚み1mm)を作成する。

## 【0132】

離型剤の塗布

本発明において、モールドには、固化した樹脂組成物が光透過性樹脂基板(樹脂基板B)側について離型する為に、離型剤を塗布することが好ましい。例えば、離型剤としては、塩素系フッ素樹脂含有シランカップリング剤であるトリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチルトリクロロシラン[CF<sub>3</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>]を用いることが好ましく、石英ガラス製のモールドを表面処理し、微細な形状表面へフッ素樹脂の化学吸着膜を生成する。詳細は下記非特許文献3や4に記載されている。

40

## 【0133】

非特許文献3: M. Colburn, S. Johnson, M. Stewart, S. Damle, T. Bailey, B. Choi, M. Wedlake, T. Michaelson, S. V. Sreenivasan, J. Ekerdt and C. G. Wi

50

l l s o n , P r o c . o f S P I E 3 6 7 6 , ( 1 9 9 9 ) 3 7 8

非特許文献4：T. Bailey, B. J. Choi, M. Colburn, M. Meissl, S. Shaya, J. G. Ekerdt, S. V. Sreenivasan, C. G. Willson; "Step and Flash Imprint Lithography: Template Surface Treatment and Defect Analysis." J. Vac. Sci. Technol. B, 18(6), 3572-3577 (2000)

樹脂組成物とモールドとの組み合わせにより、最適な離型処理を選択する。一般に樹脂組成物が固化した状態では、モールドとの離型性が高いことが望ましい。離型性が悪いと転写不良やモールドへの残膜が発生するという不都合が発生する。一方、液体状態においては、モールドとの濡れ性が良いことが好ましい。濡れ性が悪いと、微細形状に液状組成物が入り込みにくく、転写不良が発生しやすくなる。

10

【0134】

また、モールドがフッ素樹脂で出来ている場合など、固化後の液状組成物とモールドとの離型性がもともと良い場合には、離型処理を施す必要はない。

【0135】

液状組成物の粘度はモールドの微細構造に液状組成物を充填する観点から低粘度のほうが好ましい。具体的には1 mPa・sから50 Pa・sの範囲が好ましく、2.5 mPa・sから0.1 Pa・sの範囲がより好ましい。液状組成物の粘度を低減する手段としては、上記した溶媒の組成、固形分濃度、樹脂分子量などを選択することにより調整することが可能である。また、樹脂に適当な可塑剤を添加することにより液状組成物の粘度を調整することも出来る。

20

【0136】

(樹脂組成物の塗布)

液状組成物をモールドや光透過性樹脂基板(樹脂基板B)に塗布する手法としては、スピンコート、インクジェット法、押出しコートなどの塗布方法を用いることが出来る。

【0137】

液状組成物は、凹凸寸法に応じて粘度、分子量、モールドに対する濡れ性、等の条件を適切に選ぶ必要がある。

【0138】

凹凸形状が微細な場合には、粘度が低く、分子量も低い方が凹凸形状に液が入りやすく望ましい。また、モールドとの濡れ性も良い方が望ましい。

30

【0139】

また、インクジェット方式を用いてモールド上に塗布する場合には、インクジェット方式には、圧電体素子を用いたピエゾ型インクジェット方式、或いは気泡ジェット方式等を用いることが出来、特にピエゾ型インクジェット方式を用いると数mPa・s~100 mPa・s程度までの幅広い粘度の液状組成物を吐出できるので好ましい。

【0140】

液状組成物をインクジェットヘッドに充填し、ノズルから吐出してモールド表面の必要な部分に塗布する。

40

【0141】

本発明において、モールドとしてフィルムを使用する場合は、特に種類に限定はなく、プラスチックフィルムを用いることが好ましい。プラスチックフィルムとしては、ポリオレフィンフィルム(例えばポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムなど)、ポリエステルフィルム(例えばポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレン2,6-ナフタレートフィルムなど)、ポリアミドフィルム(例えば、ポリエーテルケトンフィルムなど)、ポリカーボネートフィルム、ポリスルホンフィルムなどが挙げられる。また、使用するフィルムの幅、物性、形状等に付いても特に制限はなく、製造する製品に合わせ適宜選択することが可能である。

【0142】

50

### 光透過性樹脂基板（樹脂基板 B）とモールドとの貼合

本発明では、樹脂組成物が未硬化の状態で、光透過性樹脂基板（樹脂基板 B）とモールドとを貼合する。貼合するタイミングが遅すぎると、光透過性樹脂基板（樹脂基板 B）と樹脂組成物の密着性が高くなり、凹凸形状の形成後に凹凸形状が光透過性樹脂基板（樹脂基板 B）から剥離する不都合が生じる。

#### 【0143】

支持体がシート状の場合には、気泡が入らないように、ローラーで押し当てながら樹脂組成物が塗布されたモールドに支持体を押し当てる等の手法を用いることが出来る。

#### 【0144】

この時、モールドが液状組成物の溶媒に対して吸収性、揮発性が低い場合には、光透過性樹脂基板（樹脂基板 B）が溶媒に対する吸収性、揮発性が高く、かつフィルムまたは支持体の厚みが薄い方が、乾燥が速い。また、一方、光透過性樹脂基板（樹脂基板 B）の厚みが薄すぎると、溶媒によって変形するという不都合が生じるので、これらを両立できる適切な厚さであることが望ましい。

#### 【0145】

##### 硬化

樹脂組成物が塗布されたモールドと光透過性樹脂基板（樹脂基板 B）、あるいは、モールドと樹脂組成物が塗布された光透過性樹脂基板（樹脂基板 B）とが貼合された状態で樹脂組成物を硬化させる。

#### 【0146】

溶媒の揮発・乾燥等は室温で行っても良い。また、乾燥固話を加速してタクトタイムを短くする為に、ある一定温度に保たれた室の中に置く、温風を光透過性樹脂基板（樹脂基板 B）または支持体側から当てる、モールドに昇温機構を設ける、などしてもよい。ただし、ある一定温度以上に昇温すると、フィルムまたは支持体や液状組成物が変形する、乾燥過程で気泡を発生するなどの不都合が生じる。紫外線や電子線のような活性線照射で硬化する樹脂を用いて硬化させることが好ましい。

#### 【0147】

##### 離型

樹脂組成物が自らの形状を保てるよう硬化した段階でモールドから樹脂組成物を離型する。

#### 【0148】

離型が速すぎると離型時に成形した樹脂組成物の凹凸形状が崩れて転写性能が落ちるといった不都合が生じる。また、固話を速くし装置のタクトタイムを上げるには、形状が崩れない程度の硬化状態になった後、速やかに離型することが好ましい。

#### 【0149】

##### 〔有機 EL 素子〕

有機 EL 素子の層構成の好ましい具体例を以下に示す。

(i) 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極

(ii) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極

(iii) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 正孔阻止層 / 電子輸送層 / 陰極

(iv) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 正孔阻止層 / 電子輸送層 / 陰極バッファ層 / 陰極

(v) 陽極 / 陽極バッファ層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 正孔阻止層 / 電子輸送層 / 陰極バッファ層 / 陰極

ここで、発光層は、少なくとも発光色の異なる 2 種以上の発光材料を含有していることが好ましく、単層でも複数の発光層からなる発光層ユニットを形成していてもよい。また、正孔輸送層には正孔注入層、電子阻止層も含まれる。

#### 【0150】

##### 《発光層》

本発明に係る発光層は、電極または電子輸送層、正孔輸送層から注入されてくる電子及び正孔が再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても発光層と

10

20

30

40

50

隣接層との界面であってもよい。

【0151】

本発明に係る発光層は、含まれる発光材料が前記要件を満たしていれば、その構成には特に制限はない。

【0152】

また、同一の発光スペクトルや発光極大波長を有する層が複数層あってもよい。

【0153】

各発光層間には非発光性の中間層を有していることが好ましい。

【0154】

本発明における発光層の膜厚の総和は1～100nmの範囲にあることが好ましく、更に好ましくは、より低い駆動電圧を得ることができることから30nm以下である。なお、本発明でいうところの発光層の膜厚の総和とは、発光層間に非発光性の中間層が存在する場合には、当該中間層も含む膜厚である。

10

【0155】

個々の発光層の膜厚としては1～50nmの範囲に調整することが好ましく、更に好ましくは1～20nmの範囲に調整することである。青、緑、赤の各発光層の膜厚の関係については、特に制限はない。

【0156】

発光層の作製には、後述する発光材料やホスト化合物を、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法、インクジェット法等の公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。

20

【0157】

本発明においては、各発光層には複数の発光材料を混合してもよく、また燐光発光材料と蛍光発光材料を同一発光層中に混合して用いてもよい。

【0158】

本発明においては、発光層の構成として、ホスト化合物、発光材料（発光ドーパント化合物ともいう）を含有し、発光材料より発光させることが好ましい。

【0159】

本発明に係る有機EL素子の発光層に含有されるホスト化合物としては、室温（25）における燐光発光の燐光量子収率が0.1未満の化合物が好ましい。更に好ましくは燐光量子収率が0.01未満である。また、発光層に含有される化合物の中で、その層中の体積比が50%以上であることが好ましい。

30

【0160】

ホスト化合物としては、公知のホスト化合物を単独で用いてもよく、または複数種併用して用いてもよい。ホスト化合物を複数種用いることで、電荷の移動を調整することが可能であり、有機EL素子を高効率化することができる。また、後述する発光材料を複数種用いることで異なる発光を混ぜることが可能となり、これにより任意の発光色を得ることができる。

【0161】

本発明に用いられるホスト化合物としては、従来公知の低分子化合物でも、繰り返し単位をもつ高分子化合物でもよく、ビニル基やエポキシ基のような重合性基を有する低分子化合物（蒸着重合性発光ホスト）でもよい。

40

【0162】

公知のホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、且つ発光の長波長化を防ぎ、なお且つ高Tg（ガラス転移温度）である化合物が好ましい。ここで、ガラス転移点（Tg）とは、DSC（Differential Scanning Calorimetry：示差走査熱量法）を用いて、JIS-K-7121に準拠した方法により求められる値である。

【0163】

公知のホスト化合物の具体例としては、以下の文献に記載されている化合物が挙げられ

50

る。例えば、特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-357977号公報、同2002-334786号公報、同2002-8860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号公報、同2002-334788号公報、同2002-43056号公報、同2002-334789号公報、同2002-75645号公報、同2002-338579号公報、同2002-105445号公報、同2002-343568号公報、同2002-141173号公報、同2002-352957号公報、同2002-203683号公報、同2002-363227号公報、同2002-231453号公報、同2003-3165号公報、同2002-234888号公報、同2003-27048号公報、同2002-255934号公報、同2002-260861号公報、同2002-280183号公報、同2002-299060号公報、同2002-302516号公報、同2002-305083号公報、同2002-305084号公報、同2002-308837号公報等が挙げられる。

10

**【0164】**

次に、発光材料について説明する。

**【0165】**

本発明に係る発光材料としては、蛍光性化合物、燐光発光材料（燐光性化合物、燐光発光性化合物等ともいう）を用いることができるが、燐光発光材料を用いることが好ましい。

**【0166】**

本発明において、燐光発光材料とは励起三重項からの発光が観測される化合物であり、具体的には室温（25℃）にて燐光発光する化合物であり、燐光量子収率が25%において0.01以上の化合物であると定義されるが、好ましい燐光量子収率は0.1以上である。

20

**【0167】**

上記燐光量子収率は第4版実験化学講座7の分光IIの398頁（1992年版、丸善）に記載の方法により測定できる。溶液中での燐光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明において燐光発光材料を用いる場合、任意の溶媒のいずれかにおいて上記燐光量子収率（0.01以上）が達成されればよい。

**【0168】**

燐光発光材料の発光は原理としては2種挙げられ、一つはキャリアが輸送されるホスト化合物上でキャリアの再結合が起こってホスト化合物の励起状態が生成し、このエネルギーを燐光発光材料に移動させることで燐光発光材料からの発光を得るというエネルギー移動型、もう一つは燐光発光材料がキャリアトラップとなり、燐光発光材料上でキャリアの再結合が起こり燐光発光材料からの発光が得られるというキャリアトラップ型であるが、いずれの場合においても、燐光発光材料の励起状態のエネルギーはホスト化合物の励起状態のエネルギーよりも低いことが条件である。

30

**【0169】**

燐光発光材料は、有機EL素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができるが、好ましくは元素の周期表で8～10族の金属を含有する錯体系化合物であり、更に好ましくはイリジウム化合物、オスミウム化合物、または白金化合物（白金錯体系化合物）、希土類錯体であり、中でも最も好ましいのはイリジウム化合物である。

40

**【0170】**

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子には、蛍光発光体を用いることもできる。蛍光発光体（蛍光性ドーパント）の代表例としては、クマリン系色素、ピラン系色素、シアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、オキソベンツアントラセン系色素、フルオレセイン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム系色素、ペリレン系色素、スチルベン系色素、ポリチオフェン系色素、又は希土類錯体系蛍光体等が挙げられる。

50

## 【0171】

また、従来公知のドーパントも本発明に用いることができ、例えば、国際公開第00/70655号パンフレット、特開2002-280178号公報、同2001-181616号公報、同2002-280179号公報、同2001-181617号公報、同2002-280180号公報、同2001-247859号公報、同2002-299060号公報、同2001-313178号公報、同2002-302671号公報、同2001-345183号公報、同2002-324679号公報、国際公開第02/15645号パンフレット、特開2002-332291号公報、同2002-50484号公報、同2002-332292号公報、同2002-83684号公報、特表2002-540572号公報、特開2002-117978号公報、同2002-338588号公報、同2002-170684号公報、同2002-352960号公報、国際公開第01/93642号パンフレット、特開2002-50483号公報、同2002-100476号公報、同2002-173674号公報、同2002-359082号公報、同2002-175884号公報、同2002-363552号公報、同2002-184582号公報、同2003-7469号公報、特表2002-525808号公報、特開2003-7471号公報、特表2002-525833号公報、特開2003-31366号公報、同2002-226495号公報、同2002-234894号公報、同2002-235076号公報、同2002-241751号公報、同2001-319779号公報、同2001-319780号公報、同2002-62824号公報、同2002-100474号公報、同2002-203679号公報、同2002-343572号公報、同2002-203678号公報等が挙げられる。

10

20

## 【0172】

本発明においては、少なくとも一つの発光層に2種以上の発光材料を含有していてもよく、発光層における発光材料の濃度比が発光層の厚さ方向で変化していてもよい。

## 【0173】

## 《中間層》

本発明において、各発光層間に非発光性の中間層（非ドーブ領域等ともいう）を設ける場合について説明する。

## 【0174】

非発光性の中間層とは、複数の発光層を有する場合、その発光層間に設けられる層である。

30

## 【0175】

非発光性の中間層の膜厚としては1~20nmの範囲にあるのが好ましく、更には3~10nmの範囲にあることが隣接発光層間のエネルギー移動等相互作用を抑制し、且つ素子の電流電圧特性に大きな負荷を与えないということから好ましい。

## 【0176】

この非発光性の中間層に用いられる材料としては、発光層のホスト化合物と同一でも異なってもよいが、隣接する2つの発光層の少なくとも一方の発光層のホスト材料と同一であることが好ましい。

## 【0177】

非発光性の中間層は非発光層、各発光層と共通の化合物（例えば、ホスト化合物等）を含有していてもよく、各々共通ホスト材料（ここで、共通ホスト材料が用いられるとは、燐光発光エネルギー、ガラス転移点等の物理化学的特性が同一である場合やホスト化合物の分子構造が同一である場合等を示す。）を含有することにより、発光層-非発光層間の層間の注入障壁が低減され、電圧（電流）を変化させても正孔と電子の注入バランスが保ちやすいという効果を得ることができる。更に、非ドーブ発光層に各発光層に含まれるホスト化合物と同一の物理的特性または同一の分子構造を有するホスト材料を用いることにより、従来の有機EL素子作製の大きな問題点である素子作製の煩雑さをも併せて解消することができる。

40

## 【0178】

50

本発明で有機EL素子を用いる場合、ホスト材料はキャリアの輸送を担うため、キャリア輸送能を有する材料が好ましい。キャリア輸送能を表す物性としてキャリア移動度が用いられるが、有機材料のキャリア移動度は一般的に電界強度に依存性が見られる。電界強度依存性の高い材料は正孔と電子注入・輸送バランスを崩しやすいため、中間層材料、ホスト材料は移動度の電界強度依存性の少ない材料を用いることが好ましい。

【0179】

また、一方では正孔や電子の注入バランスを最適に調整するためには、非発光性の中間層は後述する阻止層、即ち正孔阻止層、電子阻止層として機能することも好ましい態様として挙げられる。

【0180】

《注入層：電子注入層、正孔注入層》

注入層は必要に応じて設け、電子注入層と正孔注入層があり、上記の如く陽極と発光層または正孔輸送層の間、及び陰極と発光層または電子輸送層との間に存在させてもよい。

【0181】

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行）」の第2編第2章「電極材料」（123～166頁）に詳細に記載されており、正孔注入層（陽極バッファ層）と電子注入層（陰極バッファ層）とがある。

【0182】

陽極バッファ層（正孔注入層）は、特開平9-45479号公報、同9-260062号公報、同8-288069号公報等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファ層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファ層、アモルファスカーボンバッファ層、ポリアニリン（エメラルディン）やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファ層等が挙げられる。

【0183】

陰極バッファ層（電子注入層）は、特開平6-325871号公報、同9-17574号公報、同10-74586号公報等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。上記バッファ層（注入層）はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるがその膜厚は0.1nm～5μmの範囲が好ましい。

【0184】

《阻止層：正孔阻止層、電子阻止層》

阻止層は、上記の如く有機化合物薄膜の基本構成層の他に必要に応じて設けられるものである。例えば、特開平11-204258号公報、同11-204359号公報、及び「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行）」の237頁等に記載されている正孔阻止（ホールブロック）層がある。

【0185】

正孔阻止層とは、広い意味では、電子輸送層の機能を有し、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著しく小さい正孔阻止材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。また、後述する電子輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係る正孔阻止層として用いることができる。正孔阻止層は、発光層に隣接して設けられていることが好ましい。

【0186】

一方、電子阻止層とは、広い意味では、正孔輸送層の機能を有し、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。また、後述する正孔輸送層の構成を必要に応じて電子阻止層として用いることができる。本発明に係る正孔阻止層、電子輸送層の膜厚としては好ましくは3～100nmであり、更に好ましくは5～3

10

20

30

40

50

0 nmである。

【0187】

《正孔輸送層》

正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。正孔輸送層は単層または複数層設けることができる。

【0188】

正孔輸送材料としては、正孔の注入または輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。例えば、トリアゾール誘導体、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、ピラゾリン誘導体及びピラズロン誘導体、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、オキサゾール誘導体、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、アニリン系共重合体、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられる。

【0189】

正孔輸送材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第3級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0190】

芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N, N - テトラフェニル - 4, 4 - ジアミノフェニル; N, N - ジフェニル - N, N - ビス(3 - メチルフェニル) - [1, 1 - ビフェニル] - 4, 4 - ジアミン(TPD); 2, 2 - ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1 - ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N, N - テトラ - p - トリル - 4, 4 - ジアミノビフェニル; 1, 1 - ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル) - 4 - フェニルシクロヘキサン; ビス(4 - ジメチルアミノ - 2 - メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N - ジフェニル - N, N - ジ(4 - メトキシフェニル) - 4, 4 - ジアミノビフェニル; N, N, N, N - テトラフェニル - 4, 4 - ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4 - ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル; N, N, N - トリ(p - トリル)アミン; 4 - (ジ - p - トリルアミノ) - 4 - [4 - (ジ - p - トリルアミノ)スチリル]スチルベン; 4 - N, N - ジフェニルアミノ - (2 - ジフェニルビニル)ベンゼン; 3 - メトキシ - 4 - N, N - ジフェニルアミノスチルベンゼン; N - フェニルカルバゾール、更には米国特許第5, 061, 569号明細書に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば、4, 4 - ビス[N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)、特開平4 - 308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4, 4 - トリス[N - (3 - メチルフェニル) - N - フェニルアミノ]トリフェニルアミン(MTDATA)等が挙げられる。

【0191】

更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。また、p型 - Si、p型 - SiC等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。

【0192】

また、特開平11 - 251067号公報、J. Huang et al. 著文献(Applied Physics Letters 80(2002), p. 139)に記載されているような所謂p型正孔輸送材料を用いることもできる。本発明においては、より高効率の発光素子が得られることから、これらの材料を用いることが好ましい。

【0193】

正孔輸送層は上記正孔輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法

10

20

30

40

50



、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5 nm ~ 5 μm程度、好ましくは5 ~ 200 nmである。この正孔輸送層は上記材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよい。

【0194】

また、不純物をドーブしたp性の高い正孔輸送層を用いることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773 (2004)等に記載されたものが挙げられる。

【0195】

本発明においては、このようなp性の高い正孔輸送層を用いることが、より低消費電力の素子を作製することができるため好ましい。

【0196】

《電子輸送層》

電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も電子輸送層に含まれる。電子輸送層は単層または複数層設けることができる。

【0197】

従来、単層の電子輸送層、及び複数層とする場合は発光層に対して陰極側に隣接する電子輸送層に用いられる電子輸送材料(正孔阻止材料を兼ねる)としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができ、例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキソド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。更に、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

【0198】

また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えば、トリス(8-キノリノール)アルミニウム( $Alq_3$ )、トリス(5,7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジブプロモ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛( $Znq$ )等、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、GaまたはPbに置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることができる。その他、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニン、またはそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も電子輸送材料として用いることができるし、正孔注入層、正孔輸送層と同様にn型-Si、n型-SiC等の無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

【0199】

電子輸送層は上記電子輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。電子輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5 nm ~ 5 μm程度、好ましくは5 ~ 200 nmである。電子輸送層は上記材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよい。

【0200】

また、不純物をドーブしたn性の高い電子輸送層を用いることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、同10-270172号公報、特開2000-19

10

20

30

40

50

6140号公報、同2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773(2004)等に記載されたものが挙げられる。

【0201】

本発明においては、このようなn性の高い電子輸送層を用いることがより低消費電力の素子を作製することができるため好ましい。

【0202】

《陰極》

陰極としては仕事関数の小さい(4eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )混合物、リチウム/アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百Ω以下が好ましく、膜厚は通常10nm~5μm、好ましくは50nm~200nmの範囲で選ばれる。尚、発光した光を透過させるため、有機EL素子の陽極または陰極のいずれか一方が透明または半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

【0203】

また、陰極に上記金属を1nm~20nmの膜厚で作製した後に、陽極の説明で挙げた導電性透明材料をその上に作製することで、透明または半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

【0204】

〔光取り出し〕

有機EL素子は空気よりも屈折率の高い(屈折率が1.7~2.1程度)層の内部で発光し、発光層で発生した光のうち15%から20%程度の光しか取り出せないことが一般的に言われている。これは、臨界角以上の角度で界面(透明基板と空気との界面)に入射する光は、全反射を起こし素子外部に取り出すことができないことや、透明電極ないし発光層と透明基板との間で光が全反射を起こし、光が透明電極ないし発光層を導波し、結果として光が素子側面方向に逃げるためである。

【0205】

この光の取り出しの効率を向上させる手法としては、例えば、透明基板表面に凹凸を形成し、透明基板と空気界面での全反射を防ぐ方法(米国特許第4,774,435号明細書)、基板に集光性を持たせることにより効率を向上させる方法(特開昭63-314795号公報)、素子の側面等に反射面を形成する方法(特開平1-220394号公報)、基板と発光体の間に中間の屈折率を持つ平坦層を導入し、反射防止膜を形成する方法(特開昭62-172691号公報)、基板と発光体の間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法(特開2001-202827号公報)、基板、透明電極層や発光層のいずれかの層間(含む、基板と外界間)に回折格子を形成する方法(特開平11-283751号公報)等がある。

【0206】

本発明においては、これらの方法を本発明の有機EL素子と組み合わせて用いることができるが、基板と発光体の間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法、あるいは基板、透明電極層や発光層のいずれかの層間(含む、基板と外界間)に回折格子を形成する方法を好適に用いることができる。

10

20

30

40

50

## 【0207】

本発明はこれらの手段を組み合わせることにより、更に高輝度あるいは耐久性に優れた素子を得ることができる。

## 【0208】

透明電極と透明基板の間に低屈折率の媒質を光の波長よりも長い厚みで形成すると、透明電極から出てきた光は、媒質の屈折率が低いほど外部への取り出し効率が高くなる。

## 【0209】

低屈折率層としては、例えば、エアロゲル、多孔質シリカ、フッ化マグネシウム、フッ素系ポリマー等が挙げられる。透明基板の屈折率は一般に1.5～1.7程度であるので、低屈折率層は屈折率がおよそ1.5以下であることが好ましい。また、更に1.35以下であることが好ましい。

10

## 【0210】

また、低屈折率媒質の厚みは媒質中の波長の2倍以上となるのが望ましい。これは低屈折率媒質の厚みが、光の波長程度になってエバネッセントで染み出した電磁波が基板内に入り込む膜厚になると、低屈折率層の効果が薄れるからである。

## 【0211】

全反射を起こす界面もしくはいずれかの媒質中に回折格子を導入する方法は、光取り出し効率の向上効果が高いという特徴がある。この方法は回折格子が1次の回折や2次の回折といった所謂ブラッグ回折により、光の向きを屈折とは異なる特定の向きに変えることができる性質を利用して、発光層から発生した光のうち層間での全反射等により外に出ることができない光を、いずれかの層間もしくは、媒質中（透明基板内や透明電極内）に回折格子を導入することで光を回折させ、光を外に取り出そうとするものである。

20

## 【0212】

導入する回折格子は、二次元的な周期屈折率を持っていることが望ましい。これは発光層で発光する光はあらゆる方向にランダムに発生するので、ある方向にのみ周期的な屈折率分布を持っている一般的な1次元回折格子では、特定の方向に進む光しか回折されず、光の取り出し効率がさほど上がらない。しかしながら、屈折率分布を二次元的な分布にすることにより、あらゆる方向に進む光が回折され、光の取り出し効率上がる。

## 【0213】

回折格子を導入する位置としては前述の通り、いずれかの層間もしくは媒質中（透明基板内や透明電極内）でもよいが、光が発生する場所である有機発光層の近傍が望ましい。このとき、回折格子の周期は媒質中の光の波長の約1/2～3倍程度が好ましい。

30

## 【0214】

回折格子の配列は正方形のラチス状、三角形のラチス状、八ニカムラチス状等、2次元的に配列が繰り返されることが好ましい。

## 【0215】

## 《集光シート》

本発明の有機EL素子は基板の光取り出し側に、例えば、マイクロレンズアレイ状の構造を設けるように加工したり、あるいは所謂集光シートと組み合わせることにより、特定方向、例えば、素子発光面に対し正面方向に集光することにより、特定方向上の輝度を高めることができる。

40

## 【0216】

マイクロレンズアレイの例としては、基板の光取り出し側に一辺が30 $\mu\text{m}$ でその頂角が90度となるような四角錐を2次元に配列する。一辺は10 $\mu\text{m}$ ～100 $\mu\text{m}$ が好ましい。これより小さくなると回折の効果が発生して色付く、大きすぎると厚みが厚くなり好ましくない。

## 【0217】

集光シートとしては、例えば、液晶表示装置のLEDバックライトで実用化されているものを用いることが可能である。このようなシートとして、例えば、住友スリーエム社製輝度上昇フィルム（BEF）等を用いることができる。プリズムシートの形状としては、

50

例えば、基材に頂角90度、ピッチ50 $\mu\text{m}$ の状のストライプが形成されたものであってもよいし、頂角が丸みを帯びた形状、ピッチをランダムに変化させた形状、その他の形状であってもよい。

【0218】

また、発光素子からの光放射角を制御するために、光拡散板・フィルムを集光シートと併用してもよい。例えば、(株)きもと製拡散フィルム(ライトアップ)等を用いることができる。

【0219】

〔有機EL素子の作製方法〕

本発明に係る有機EL素子の作製方法の一例として、陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/正孔阻止層/電子輸送層/陰極からなる有機EL素子の作製法について説明する。

10

【0220】

まず適当な支持基板上に所望の電極物質、例えば、陽極用物質からなる薄膜を1 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは10~200nmの膜厚になるように蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に有機EL素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層の有機化合物薄膜を形成させる。

【0221】

この有機化合物薄膜の薄膜化の方法としては、前記の如く蒸着法、ウェットプロセス(スピコート法、キャスト法、インクジェット法、印刷法)等があるが、均質な膜が得られやすく、且つピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法、スピコート法、インクジェット法、印刷法が特に好ましい。更に層毎に異なる製膜法を適用してもよい。製膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類等により異なるが、一般にポート加熱温度50~450、真空度 $10^{-6}$ ~ $10^{-2}$ Pa、蒸着速度0.01~50nm/秒、基板温度-50~300、膜厚0.1nm~5 $\mu\text{m}$ 、好ましくは5~200nmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

20

【0222】

これらの層を形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を1 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは50~200nmの範囲の膜厚になるように、例えば、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陰極を設けることにより所望の有機EL素子が得られる。この有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる製膜法を施しても構わない。その際、作業を乾燥不活性ガス雰囲気で行う等の配慮が必要となる。

30

【0223】

また作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。このようにして得られた多色の液晶表示装置に直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧2~40V程度を印加すると発光が観測できる。また交流電圧を印加してもよい。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0224】

〔用途〕

本発明に係る面発光体、及び発光パネルは、表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源として用いることができる。発光光源として、例えば、家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるがこれに限定するものではないが、特にカラーフィルターと組み合わせた液晶表示装置のバックライト、照明用光源としての用途に有効に用いることができる。

40

【0225】

〔照明装置〕

本発明に係る有機EL材料は、また、照明装置として、実質白色の発光を生じる有機E

50

L素子に適用できる。複数の発光材料により複数の発光色を同時に発光させて混色により白色発光を得る。複数の発光色の組み合わせとしては、青色、緑色、青色の3原色の3つの発光極大波長を含有させたものでもよいし、青色と黄色、青緑と橙色等の補色の関係を利用した2つの発光極大波長を含有したものでもよい。

【0226】

また、複数の発光色を得るための発光材料の組み合わせは、複数のリン光または蛍光を発光する材料(発光ドーパント)を、複数組み合わせたもの、蛍光またはリン光を発光する発光材料と、該発光材料からの光を励起光として発光する色素材料とを組み合わせたもののいずれでもよいが、本発明に係わる白色有機EL素子においては、発光ドーパントを複数組み合わせる方式が好ましい。

10

【0227】

複数の発光色を得るための有機EL素子の層構成としては、複数の発光ドーパントを、一つの発光層中に複数存在させる方法、複数の発光層を有し、各発光層中に発光波長の異なるドーパントをそれぞれ存在させる方法、異なる波長に発光する微小画素をマトリックス状に形成する方法等が挙げられる。

【0228】

本発明に係わる白色有機EL素子においては、必要に応じ成膜時にメタルマスクやインクジェットプリンティング法等でパターニングを施してもよい。パターニングする場合は、電極のみをパターニングしてもいいし、電極と発光層をパターニングしてもいいし、素子全層をパターニングしてもいい。

20

【0229】

発光層に用いる発光材料としては特に制限はなく、例えば液晶表示素子におけるバックライトであれば、CF(カラーフィルター)特性に対応した波長範囲に適合するように、本発明に係わる白金錯体、また公知の発光材料の中から任意のものを選択して組み合わせで白色化すればよい。

【0230】

このように、白色発光有機EL素子は、前記表示デバイス、ディスプレイに加えて、各種発光光源、照明装置として、家庭用照明、車内照明、また、露光光源のような1種のランプとして、液晶表示装置のバックライト等、表示装置にも有用に用いられる。

【0231】

その他、時計等のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体等の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等、さらには表示装置を必要とする一般の家庭用電気器具等広い範囲の用途が挙げられる。

30

【実施例】

【0232】

以下に、本発明を、実施例を挙げ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。

【0233】

ポリカーボネートフィルムモールド1の作製

露光部分のレジストを除去するポジ型レジストを用い、石英ガラス基板(厚み1.2mm、70mm角)にレジストをスピンコートで塗布した。次いでレーザー干渉露光によるモールド形成を行った。まず、液浸露光光学系を用いて、レジストに微細なパターンを描画した。液浸露光光学系は、紫外線レーザー(波長266nm)を使用して、石英ガラス基板の法線方向に対する傾き15度で2つの光束を照射してレジストに第1の干渉縞を形成し、第1の露光を行った。レーザー光源としては「コヒーレント社製MBD266」を用いた。次に、石英ガラス基板を90度回転させ、第1の干渉縞に直交する第2の干渉縞を形成して、第2の露光を行った。そして第1の露光と第2の露光で、干渉縞の明るい部分が交差した部分のみが残るように現像を行った。以上のプロセスで、石英ガラス基板上に、凸部頂角が50°で、凸部の高さが24μm、ピッチが30μmの四角錐台状の凸部形状を反転させたホールが規則正しく並んだレジストが形成された。ドライエッチング

40

50

で石英ガラスに描画サイズ50mm角の微細なホール構造(ピッチ30 $\mu$ m、深さ24 $\mu$ m)を形成した。これを母型として、Ni電鍍により、ピッチ30 $\mu$ m、高さ24 $\mu$ mの四角錘台状の突起(ピラー)が並んだ金型を作成した。この金型を使って、熱インプリントの手法により、ピッチ30 $\mu$ m、深さ24 $\mu$ mの四角錘台状の凸部形状を反転させたホールが2次元に配列した表面構造を持つポリカーボネートフィルムモールド1を得た。そして、作製したポリカーボネートフィルムモールド1に下記離型処理を施した。

## 【0234】

(ポリカーボネートフィルムモールドの離型処理)

塩素系フッ素樹脂含有シランカップリング剤であるトリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチルトリクロロシラン[CF<sub>3</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>]で上記ポリカーボネートフィルムモールドを表面処理し、微細な形状表面へフッ素樹脂の化学吸着膜を生成した。

10

## 【0235】

ハードコート用樹脂組成物の調製

(ジルコニア粒子の調製)

オキシ塩化ジルコニウム8水塩の2600gを純水40L(リットル)に溶解させたジルコニウム塩溶液に、28%アンモニア水を340g、純水を20L溶解させた希アンモニア水を攪拌しながら加え、ジルコニア前駆体スラリーを調製した。

## 【0236】

次いで、このジルコニア前駆体スラリーに、硫酸ナトリウム400gを5Lの純水に溶解させた硫酸ナトリウム水溶液を攪拌しながら加えた。

20

## 【0237】

次いで、この混合物を、乾燥器を用いて、大気中、120 $^{\circ}$ Cにて24時間、乾燥させて固形物を得た。

## 【0238】

次いで、この固形物を自動乳鉢等により粉碎した後、電気炉を用いて、大気中、500 $^{\circ}$ Cにて1時間焼成した。この焼成物を純水中に投入し、攪拌してスラリー状とした後、遠心分離器を用いて洗浄を行い、添加した硫酸ナトリウムを十分に除去した後、乾燥器にて乾燥させ、ジルコニア粒子1を調製した。TEM観察の結果、平均粒子径は4nmであった。XRDから粒子がZrO<sub>2</sub>結晶であることが確認された。

30

## 【0239】

また、ジルコニウム塩溶液の濃度を適宜変更して表1に示す粒子径の異なるジルコニア粒子を作製した。

## 【0240】

(ジルコニア粒子に対する表面処理)

上記のジルコニア粒子10gを、フェニルトリメトキシシラン(信越化学製)2gと、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン0.1gを含むトルエン100mlに加え、窒素下で0.03mmのジルコニアビーズを用いて分散しながら100 $^{\circ}$ Cまで加熱し、均一分散液を得た後、そのまま窒素下で5時間加熱還流して表面処理済ジルコニア粒子のトルエン分散液を得た。

40

## 【0241】

(チタニア粒子の調製)

TiCl<sub>4</sub>を冷却した水中(~4 $^{\circ}$ C)に適下して加水分解し、5日間密閉容器中に保管した。水分をロータリーエバポレーターにより除去し、さらに蒸留水を添加し、この操作を繰り返した。蒸留水の代わりにメタノールで同じ操作を行い、乾粉を得た。

## 【0242】

得られた乾粉を自動乳鉢等により粉碎した後、電気炉を用いて、大気中、500 $^{\circ}$ Cにて1時間焼成した。この焼成物を純水中に投入し、攪拌してスラリー状とした後、遠心分離機を用いて洗浄を行った後、乾燥機にて乾燥させ、チタニア粒子1を調整した。TEM観察の結果、平均粒子径は10nmであった。XRDから粒子がルチル型TiO<sub>2</sub>結晶であ

50

ることが確認された。

【0243】

また、 $TiCl_4$ の加水分解時の温度を適宜調整して表1に示す粒子径の異なるチタニア粒子を作製した。

【0244】

更に、ジルコニア粒子と同様の方法でチタニア粒子に対してそれぞれ表面処理を施し、種々のチタニア粒子のトルエン分散液も作製した。

【0245】

(樹脂中への粒子分散)

硬化性樹脂モノマー(フルオレンアクリレート)と、上記表面処理済ジルコニア分散液(所望の屈折率となる量)をジルコニアが35vol%となる量混合し、重合開始剤を添加して溶解した。

【0246】

《光透過性基材101の作製》

光透過性樹脂基板(樹脂基板B)へのハードコート層(H1)の形成

光透過性樹脂基板(樹脂基板B)として、厚さ125 $\mu$ mの二軸延伸PEN(帝人デコポン社製;屈折率1.75)を用い、この一方の面に上記ハードコート用樹脂組成物を、乾燥硬化後の膜厚が20 $\mu$ mになるように塗布し、紫外線を照射して硬化させ、一方の面にハードコート層(H1)を形成した樹脂基板Bを得た。

【0247】

光透過性樹脂基板(樹脂基板B)へのハードコート層(H2)の形成

上記ポリカーボネートフィルムモールド1に、上記ハードコート用樹脂組成物の充填・塗布を行った。そして、ポリカーボネートフィルムモールド1に充填・塗布を行ったハードコート用樹脂組成物を、前記一方の面にハードコート層(H1)を形成した樹脂基板Bの他方の面に密着させて貼合した。次いで、貼合した状態で、紫外線を照射して硬化させ、ポリカーボネートフィルムモールド1を離型したところ、転写により、樹脂基板B上に凹凸構造を有するハードコート層(H2)が形成された。走査型電子顕微鏡で観察したところ、凸部は、凸部頂角が50°で、凸部の高さが24 $\mu$ m、ピッチが30 $\mu$ mの四角錘台状で、凸部を除いたハードコート層(H2)の膜厚は20 $\mu$ mであり、凸部が該ハードコート層(H2)の表面面積の80%を占めていた。さらに、該ピッチ、高さとも優れた均一性を有していた。

【0248】

また、ハードコート層(H1)及びハードコート層(H2)の屈折率は1.85であった。これを光透過性基材101とした。

【0249】

《光透過性基材102~123の作製》

光透過性基材101に対し、添加する $ZrO_2$ または $TiO_2$ の量(所望の屈折率となる量)、また、 $ZrO_2$ または $TiO_2$ の平均粒径、ハードコート層の膜厚を表1のように変化させた以外は同様にして光透過性基材102~122を作製した。また、ハードコート層を設けない樹脂基板Bを光透過性基材123とした。

【0250】

《光透過性基材の評価》

[耐傷性の評価]

得られた光透過性基材101~123に対し、2cm×2cmのスチールウールを用い、この上に500gの加重をかけて試料表面を20回往復して擦り、1cm幅あたりに発生する傷の本数を目視でカウントした。得られた結果を表1に示す。

【0251】

6: 傷なし

5: 数本の傷がつく

4: 10本前後の傷がつく

10

20

30

40

50

- 3 : 30本前後の傷がつく  
 2 : 50本前後の傷がつく  
 1 : 無数の傷がつく

【0252】

【表1】

光透過性 基材 No.	金属酸化物ナノ粒子		金属酸化物添加量(vol%)		ハードコート層屈折率		耐傷性
	金属 酸化物	ナノ粒子 平均粒径 (nm)	ハードコート層 (H1)	ハードコート層 (H2)	n(H1)	n(H2)	
101	ZrO <sub>2</sub>	4	35	35	1.85	1.85	6
102	ZrO <sub>2</sub>	4	25	25	1.75	1.75	6
103	ZrO <sub>2</sub>	4	35	25	1.85	1.75	6
104	ZrO <sub>2</sub>	4	25	15	1.75	1.70	5
105	ZrO <sub>2</sub>	4	15	15	1.70	1.70	5
106	ZrO <sub>2</sub>	4	10	10	1.63	1.63	4
107	ZrO <sub>2</sub>	30	15	15	1.70	1.70	5
108	ZrO <sub>2</sub>	50	15	15	1.70	1.70	5
109	ZrO <sub>2</sub>	80	15	15	1.70	1.70	5
110	ZrO <sub>2</sub>	150	15	15	1.70	1.70	5
111	ZrO <sub>2</sub>	600	10	10	1.70	1.70	3
112	TiO <sub>2</sub>	10	30	30	1.85	1.85	6
113	TiO <sub>2</sub>	10	20	20	1.75	1.75	5
114	TiO <sub>2</sub>	10	30	20	1.85	1.75	5
115	TiO <sub>2</sub>	10	20	10	1.75	1.70	4
116	TiO <sub>2</sub>	10	10	10	1.70	1.70	4
117	TiO <sub>2</sub>	30	10	10	1.70	1.70	4
118	TiO <sub>2</sub>	50	10	10	1.70	1.70	5
119	TiO <sub>2</sub>	80	10	10	1.70	1.70	4
120	TiO <sub>2</sub>	150	10	10	1.70	1.70	4
121	TiO <sub>2</sub>	600	10	10	1.70	1.70	3
122	—	—	0	0	1.60	1.60	2
123	—	—	—	—	—	—	1

10

20

30

40

【0253】

表1から本発明に係わる有機エレクトロルミネッセンス素子に用いられる光透過性基材101~110、112~120は、111、122~123に対して耐傷性が優れていた。尚、光透過性基材101~110、112~120のJIS K 5600-5-4に準じた鉛筆硬度は、いずれも2H~4Hの範囲であった。

【0254】

実施例2

《有機EL素子201の作製》

実施例1で作製した光透過性基材101上、ハードコート層(H1)を設けた側にITO(インジウムチンオキsid; 屈折率1.85)を100nm製膜した基板にパターン

50



グを行った後、このITO透明電極を設けた基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。この基板の上に、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ネート(PEDOT/PSS、Bayer製、Baytron P AL 4083)を純水で70%に希釈した溶液を3000rpm、30秒でスピンコート法により製膜した後、基板表面温度200にて1時間乾燥し、膜厚30nmの正孔注入層を設けた。

## 【0255】

この基板を、窒素雰囲気下、JIS B 9920に準拠し、測定した清浄度がクラス100で、露点温度が-80以下、酸素濃度0.8ppmのグローブボックスへ移した。グローブボックス中にて正孔輸送層用塗布液を下記のように調製し、スピンコーターにて、1500rpm、30秒の条件で塗布した。この基板を、基板表面温度150で30分間加熱乾燥し正孔輸送層を設けた。別途用意した基板にて、同条件にて塗布を行い測定したところ、膜厚は20nmであった。

10

## 【0256】

(正孔輸送層用塗布液)

モノクロロベンゼン	100g	
ポリ-(N,N-ビス(4-ブチルフェニル)-N,N-ビス(フェニル)ベンジジン)(ADS254BE:アメリカン・ダイ・ソース社製)	0.5g	

次いで、発光層塗布液を下記のように調製し、スピンコーターにて、2000rpm、30秒の条件で塗布した。さらに基板表面温度120で30分加熱し発光層を設けた。別途用意した基板にて、同条件にて塗布を行い測定したところ、膜厚は40nmであった。尚、下記発光層組成物のうち、最も低いTgを示したのはH-Aであり、132であった。

20

## 【0257】

(発光層用塗布液)

酢酸ブチル	100g	
H-A	1g	
D-A	0.11g	
D-B	0.002g	30
D-C	0.002g	

次いで、電子輸送層用塗布液を下記のように調製し、スピンコーターにて、1500rpm、30秒の条件で塗布した。さらに基板表面温度120で30分加熱し電子輸送層を設けた。別途用意した基板にて、同条件にて塗布を行い測定したところ、膜厚は30nmであった。

## 【0258】

(電子輸送層用塗布液)

2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール	100g	
ET-A	0.75g	

次いで、電子輸送層まで設けた基板を、大気曝露せずに、蒸着機に移動し、 $4 \times 10^{-4}$ Paまで減圧した。尚、フッ化カリウムおよびアルミニウムをそれぞれタンタル製抵抗加熱ポートに入れ、蒸着機に取り付けておいた。

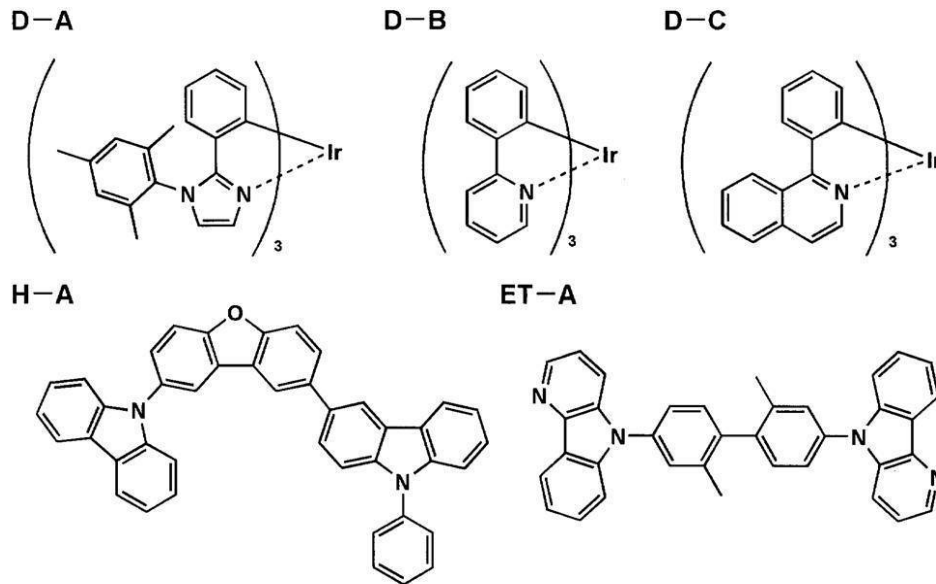
40

## 【0259】

先ず、フッ化カリウムの入った抵抗加熱ポートに通電し加熱し、基板の上にフッ化カリウムからなる電子注入層を3nm設けた。続いて、アルミニウムが入った抵抗加熱ポートに通電加熱し、蒸着速度1~2nm/秒でアルミニウムからなる膜厚100nmの陰極を設けた。

## 【0260】

## 【化 1】



10

20

## 【0261】

次いで、封止を施した。陰極までを作製した素子を、大気曝露せずに、窒素雰囲気下、JIS B 9920に準拠し、測定した清浄度がクラス100で、露点温度が-80以下、酸素濃度0.8ppmのグローブボックスへ移した。

## 【0262】

グローブボックス中にて、厚さ100 $\mu$ mのアルミ箔の片面に熱硬化型の液状接着剤（エポキシ系樹脂）を厚さ30 $\mu$ mで塗設してある封止部材を、素子の第1電極、第2電極の引き出し電極の端部は外にできるように、封止部材の接着剤面と素子の有機層面を重ね合わせ、ドライラミネート法により接着を行った。これにより有機EL素子201を得た。

## 【0263】

《有機EL素子202～223の作製》

有機EL素子201の作製において、用いる光透過性基材を表2の通り、102～123に変更した以外は同様にして、有機EL素子202～223を作製した。

## 【0264】

《有機EL素子の評価》

〔外部取り出し量子効率〕

作製した有機EL素子に対し、2.5mA/cm<sup>2</sup>定電流を流したときの外部取り出し量子効率(%)を測定した。なお、測定には分光放射輝度計CS-1000(コニカミノルタセンシング社製)を用いた。得られた結果を有機EL素子101の測定値を100としたときの相対値で表2に表した。

40

## 【0265】

〔折り曲げ耐性〕

作製した有機EL素子の発光部に対し、光出射面を内側にし、屈曲半径2cmになるように曲げて伸ばす動作を不活性ガス雰囲気下で50回繰り返した。曲げ伸ばし試験を実施した前後の発光状態を目視で観察し、下記のランクづけを行った。得られた結果を表2に示す。

## 【0266】

6：輝点、黒点がなく、均一な発光である

5：輝点あるいは黒点が1～2個みられるが、安定した発光が見られる

4：輝点あるいは黒点が5個程度みられ、発光輝度がやや不安定である

50

- 3：輝点あるいは黒点が7～8個程度みられ、発光輝度がさらに不安定である  
 2：輝点あるいは黒点が10個を越え、発光輝度が非常に不安定である  
 1：発光しない

得られた結果を表2に表した。

【0267】

【表2】

有機EL 素子 No.	光透過性 基材 No.	屈折率		ハードコート層屈折率		外部取り出し 量子効率	折り曲げ 耐性	備考
		ITO n(A)	樹脂基板B n(B)	n(H1)	n(H2)			
201	101	1.85	1.75	1.85	1.85	100	6	本発明
202	102	1.85	1.75	1.75	1.75	116	6	本発明
203	103	1.85	1.75	1.85	1.75	103	6	本発明
204	104	1.85	1.75	1.75	1.70	110	6	本発明
205	105	1.85	1.75	1.70	1.70	97	5	本発明
206	106	1.85	1.75	1.63	1.63	85	5	本発明
207	107	1.85	1.75	1.70	1.70	95	5	本発明
208	108	1.85	1.75	1.70	1.70	94	5	本発明
209	109	1.85	1.75	1.70	1.70	92	4	本発明
210	110	1.85	1.75	1.70	1.70	88	3	本発明
211	111	1.85	1.75	1.70	1.70	75	2	比較
212	112	1.85	1.75	1.85	1.85	101	6	本発明
213	113	1.85	1.75	1.75	1.75	115	6	本発明
214	114	1.85	1.75	1.85	1.75	103	5	本発明
215	115	1.85	1.75	1.75	1.70	110	6	本発明
216	116	1.85	1.75	1.70	1.70	98	5	本発明
217	117	1.85	1.75	1.70	1.70	95	4	本発明
218	118	1.85	1.75	1.70	1.70	94	4	本発明
219	119	1.85	1.75	1.70	1.70	92	4	本発明
220	120	1.85	1.75	1.70	1.70	88	3	本発明
221	121	1.85	1.75	1.70	1.70	75	2	比較
222	122	1.85	1.75	1.60	1.60	73	1	比較
223	123	1.85	1.75	—	—	66	1	比較

【0268】

表2から本発明に係わる有機エレクトロルミネッセンス素子201～210、212～220は、比較211、221～223に対して外部取り出し量子効率と折り曲げ耐性が優れていた。尚、輝点および黒点が観察された部分の断面を観察したところ、ほぼ折り曲げ耐性の結果に相関してハードコート層とITOの界面から膜剥がれが生じていた。

【0269】

実施例3

ポリカーボネートフィルムモールド2、3、4、5の作製

ポリカーボネートフィルムモールド1の作製において、凸部頂角が63°で、ピッチ25μm、高さ15μmの四角錘台状の突起（ピラー）が並んだ金型を準備し、この金型を用いて、熱インプリントの手法により、ピッチ25μm、深さ15μmの四角錘台状の凸部形状を反転させたホールが2次元に配列した表面構造を持つポリカーボネートフィルムモールド2を得た。

【0270】

さらに、ポリカーボネートフィルムモールド2の作製において、凸部のピッチをモールド面内で、等法的に調節し、凸部が該ハードコート層（H2）の表面面積の90%、95%、100%となるようポリカーボネートフィルムモールド3、4、5を各々作製した。

## 【0271】

《光透過性基材301の作製》

光透過性樹脂基板（樹脂基板B）へのハードコート層（H1）の形成

光透過性樹脂基板（樹脂基板B）へのハードコート層（H1）の形成は、前記光透過性基材102の作製と同様に行った。

## 【0272】

光透過性樹脂基板（樹脂基板B）へのハードコート層（H2）の形成

一方の面にハードコート層（H1）を形成した光透過性樹脂基板（樹脂基板B）の他方の面上に、前記ハードコート用樹脂組成物の塗布を行い、その上から前記ポリカーボネートフィルムモールド2を密着させて貼合した。次いで、貼合した状態で、紫外線を照射して硬化させ、ポリカーボネートフィルムモールド2を離型したところ、転写により、樹脂基板B上に凹凸構造を有するハードコート層（H2）が形成された。走査型電子顕微鏡で観察したところ、凸部は、凸部頂角が $63^\circ$ で、凸部の高さが $15\mu\text{m}$ 、ピッチが $25\mu\text{m}$ の四角錐台状で、凸部を除いたハードコート層（H2）の膜厚は $20\mu\text{m}$ であり、凸部が該ハードコート層（H2）の表面面積の74%を占めていた。さらに、該ピッチ、高さとも優れた均一性を有していた。

10

## 【0273】

また、ハードコート層（H1）及びハードコート層（H2）の屈折率は1.75であった。これを光透過性基材301とした。

## 【0274】

《光透過性基材302～305の作製》

光透過性基材301の作成において、ポリカーボネートフィルムモールド2に代えて、ポリカーボネートフィルムモールド3、4、5を各々用いること以外は同様にして光透過性基材302～304を作製した。凸部が該ハードコート層（H2）の表面面積に占める比率は、各々、90%、95%、100%であった。また、光透過性基材301の作成において、ポリカーボネートフィルムモールドを用いず、一方の面にハードコート層（H1）を形成した樹脂基板Bの他方の面にも、ハードコート層（H1）の形成と同様にして、ハードコート層（H2）を形成して、光透過性基材305を作製した。さらに実施例1で用いた、ハードコート層を設けない光透過性基材123も用意した。

20

## 【0275】

実施例2における、有機EL素子201の作製において、用いる光透過性基材を表3のとおり、301～305、及び123に変更した以外は同様にして、有機EL素子401～406を作製した。

30

## 【0276】

そして、外部取り出し量子効率と折り曲げ耐性を実施例2と同様に評価した。

## 【0277】

得られた結果を表3に表した。

## 【0278】

【表 3】

有機EL 素子 No.	光透過性 基材 No.	屈折率		ハードコート層屈折率		凸部が ハードコート層(H2)の 表面面積に占める比率(%)	外部取り出し 量子効率	折り曲げ 耐性	考 備
		ITO n(A)	樹脂基板B n(B)	n(H1)	n(H2)				
401	301	1.85	1.75	1.75	1.75	74	100	6	本発明
402	302	1.85	1.75	1.75	1.75	90	111	6	本発明
403	303	1.85	1.75	1.75	1.75	95	117	6	本発明
404	304	1.85	1.75	1.75	1.75	100	123	6	本発明
405	305	1.85	1.75	1.75	1.75	0	77	6	比較
406	123	1.85	1.75	—	—	—	55	1	比較

## 【0279】

表3から本発明に係わる有機エレクトロルミネッセンス素子401~404は、比較405、及び406に対して、高い外部取り出し量子効率と優れた折り曲げ耐性とが両立していた。また、各々の有機エレクトロルミネッセンス素子2つを、ハードコート層(H2)を封止部材と接するように、重ね合わせて、 $300\text{ g/cm}^2$ の荷重をかけ、40で10日間保持後、ブロッキングテスターによる剥離試験を行ったが、本発明に係わる有機

10

20

30

40

50

エレクトロルミネッセンス素子 401 ~ 404 は、いずれも耐ブロッキング性能に優れていた。

【0280】

実施例 4

ポリカーボネートフィルムモールド 6、7、8 の作製

ポリカーボネートフィルムモールド 1 の作製において、凸部頂角 が  $58^\circ$  で、ピッチ  $20\ \mu\text{m}$ 、高さ  $18\ \mu\text{m}$  の先端が丸みを帯びた三角錘状の突起（ピラー）が並んだ金型を準備し、この金型を用いて、熱インプリントの手法により、ピッチ  $20\ \mu\text{m}$ 、深さ  $18\ \mu\text{m}$  の先端が丸みを帯びた三角錘状の凸部形状を反転させたホールが 2 次元に配列した表面構造を持つポリカーボネートフィルムモールド 6 を得た。また、凸部頂角 が  $58^\circ$  で、ピッチ  $0.1\ \mu\text{m}$ 、高さ  $0.09\ \mu\text{m}$  の先端が丸みを帯びた三角錘状の突起（ピラー）が並んだ金型及び凸部頂角 が  $58^\circ$  で、ピッチ  $200\ \mu\text{m}$ 、高さ  $180\ \mu\text{m}$  の先端が丸みを帯びた三角錘状の突起（ピラー）が並んだ金型を用意し、これらを用いて、ピッチ  $0.1\ \mu\text{m}$ 、深さ  $0.09\ \mu\text{m}$  の先端が丸みを帯びた三角錘状の凸部形状を反転させたホールが 2 次元に配列した表面構造を持つポリカーボネートフィルムモールド 7、及びピッチ  $200\ \mu\text{m}$ 、深さ  $180\ \mu\text{m}$  の先端が丸みを帯びた三角錘状の凸部形状を反転させたホールが 2 次元に配列した表面構造を持つポリカーボネートフィルムモールド 8 をそれぞれ得た。

10

【0281】

《光透過性基材 501 の作製》

透過性樹脂基板（樹脂基板 B）へのハードコート層（H1）の形成

光透過性樹脂基板（樹脂基板 B）へのハードコート層（H1）の形成は、前記光透過性基材 103 の作製と同様に行った。

20

【0282】

光透過性樹脂基板（樹脂基板 B）へのハードコート層（H2）の形成

一方の面にハードコート層（H1）を形成した樹脂基板 B の他方の面上に、前記ハードコート用樹脂組成物の塗布を行い、その上から前記ポリカーボネートフィルムモールド 6 を密着させて貼合した。次いで、貼合した状態で、紫外線を照射して硬化させ、ポリカーボネートフィルムモールド 6 を離型したところ、転写により、樹脂基板 B 上に凹凸構造を有するハードコート層（H2）が形成された。走査型電子顕微鏡で観察したところ、凸部は、凸部頂角 が  $58^\circ$  で、ピッチ  $20\ \mu\text{m}$ 、高さ  $18\ \mu\text{m}$  の先端が丸みを帯びた三角錘状で、凸部を除いたハードコート層（H2）の膜厚は  $20\ \mu\text{m}$  であり、凸部が該ハードコート層（H2）の表面面積の  $78.5\%$  を占めていた。さらに、該ピッチ、高さとも優れた均一性を有していた。

30

【0283】

また、ハードコート層（H1）の屈折率は  $1.85$  であり、ハードコート層（H2）の屈折率は  $1.75$  であった。これを光透過性基材 501 とした。

【0284】

《光透過性基材 502 及び 503 の作製》

光透過性基材 501 の作成において、ポリカーボネートフィルムモールド 6 に代えて、ポリカーボネートフィルムモールド 7、及び 8 を各々用いること以外は同様にして光透過性基材 502、及び 503 を各々作製した。光透過性基材 502 は、凸部が、凸部頂角 が  $58^\circ$  で、ピッチ  $0.1\ \mu\text{m}$ 、高さ  $0.09\ \mu\text{m}$  の先端が丸みを帯びた三角錘状で、凸部を除いたハードコート層（H2）の膜厚は  $20\ \mu\text{m}$  であり、凸部が該ハードコート層（H2）の表面面積の  $78.5\%$  を占めていた。また、光透過性基材 503 は、凸部が、凸部頂角 が  $58^\circ$  で、ピッチ  $200\ \mu\text{m}$ 、高さ  $180\ \mu\text{m}$  の先端が丸みを帯びた三角錘状で、凸部を除いたハードコート層（H2）の膜厚は  $20\ \mu\text{m}$  であり、凸部が該ハードコート層（H2）の表面面積の  $78.5\%$  を占めていた。いずれもピッチ、高さとも優れた均一性を有していた。さらにハードコート層を設けない前記光透過性基材 123 も用意した。

40

50

## 【 0 2 8 5 】

実施例 2 における、有機 E L 素子 2 0 1 の作製において、用いる光透過性基材を表 4 のとおり、5 0 1 ~ 5 0 3、及び 1 2 3 に変更した以外は同様にして、有機 E L 素子 6 0 1 ~ 6 0 4 を作製した。

## 【 0 2 8 6 】

そして、外部取り出し量子効率と折り曲げ耐性を実施例 2 と同様に評価した。

## 【 0 2 8 7 】

得られた結果を表 4 に示した。

## 【 0 2 8 8 】

【表 4】

有機EL 素子 No.	光透過性 基材 No.	屈折率		ハードコート層屈折率		凸部のピッチ ( $\mu\text{m}$ )	凸部の高さ ( $\mu\text{m}$ )	外部取り出し 量子効率	折り曲げ 耐性	考 備
		ITO n(A)	樹脂基板B n(B)	n(H1)	n(H2)					
601	501	1.85	1.75	1.85	1.75	20	18	100	6	本発明
602	502	1.85	1.75	1.85	1.75	0.1	0.09	71	6	本発明
603	503	1.85	1.75	1.85	1.75	200	180	67	6	本発明
604	123	1.85	1.75	—	—	—	—	51	1	比較

10

20

30

40

## 【0289】

表4から本発明に係わる有機エレクトロルミネッセンス素子601～603は、比較604に対して、外部取り出し量子効率と折り曲げ耐性が優れていた。また、有機エレクトロルミネッセンス素子601が最も外部取り出し量子効率に優れていた。

## 【0290】

## 実施例5

ポリカーボネートフィルムモールド9～15の作製

50



ポリカーボネートフィルムモールド1の作製において、直径が0.3 μmの半球がピッチ0.3 μmで並んだ金型を準備し、この金型を用いて、熱インプリントの手法により、ピッチ0.3 μm、深さ0.15 μmの半球形状を反転させたホールが2次元に配列した表面構造を持つポリカーボネートフィルムモールド9を得た。また、金型の半球の直径とピッチを変化させ、ピッチ4 μm、深さ2 μmの半球形状を反転させたホールが2次元に配列した表面構造を持つポリカーボネートフィルムモールド10、ピッチ9 μm、深さ4.5 μmの半球形状を反転させたホールが2次元に配列した表面構造を持つポリカーボネートフィルムモールド11、ピッチ20 μm、深さ10 μmの半球形状を反転させたホールが2次元に配列した表面構造を持つポリカーボネートフィルムモールド12、ピッチ38 μm、深さ19 μmの半球形状を反転させたホールが2次元に配列した表面構造を持つ  
10  
ポリカーボネートフィルムモールド13、ピッチ48 μm、深さ24 μmの半球形状を反転させたホールが2次元に配列した表面構造を持つポリカーボネートフィルムモールド14、ピッチ140 μm、深さ70 μmの半球形状を反転させたホールが2次元に配列した表面構造を持つポリカーボネートフィルムモールド15を各々得た。

【0291】

《光透過性基材701～708の作製》

光透過性樹脂基板（樹脂基板B）へのハードコート層（H1）の形成

光透過性樹脂基板（樹脂基板B）へのハードコート層（H1）の形成は、前記光透過性基材101の作製と同様に行った。

【0292】

光透過性樹脂基板（樹脂基板B）へのハードコート層（H2）の形成

一方の面にハードコート層（H1）を形成した樹脂基板Bの他方の面上に、前記ハードコート用樹脂組成物の塗布を行い、その上から前記ポリカーボネートフィルムモールド9～15各々用いて、これらのポリカーボネートフィルムモールドを密着させて貼合した。

【0293】

次いで、貼合した状態で、紫外線を照射して硬化させ、ポリカーボネートフィルムモールドを離型することで、樹脂基板B上に凹凸構造を有するハードコート層（H2）を形成し、光透過性基材701～707を各々作製した。走査型電子顕微鏡で観察したところ、凸部は、光透過性基材701が、ピッチ0.3 μm、高さ0.15 μmの半球形状、光透過性基材702が、ピッチ4 μm、高さ2 μmの半球形状、光透過性基材703が、ピッチ9 μm、高さ4.5 μmの半球形状、光透過性基材704が、ピッチ10 μm、高さ10 μmの半球形状、光透過性基材705が、ピッチ38 μm、高さ19 μmの半球形状、光透過性基材706が、ピッチ48 μm、高さ24 μmの半球形状、光透過性基材707が、ピッチ140 μm、高さ70 μmの半球形状、であり、凸部が該ハードコート層（H2）の表面面積の78.5%を占めていた。さらに、該ピッチ、高さとも優れた均一性を有していた。

【0294】

また、ハードコート層（H1）、及びハードコート層（H2）の屈折率は共に1.85であった。光透過性基材701の作成において、ポリカーボネートフィルムモールドを用いず、一方の面にハードコート層（H1）を形成した樹脂基板Bの他方の面にも、ハードコート層（H1）の形成と同様にして、ハードコート層（H2）を形成して、光透過性基材708を作製した。

【0295】

実施例2における、有機EL素子201の作製において、用いる光透過性基材を表5のとおり、701～708に変更した以外は同様にして、有機EL素子801～808を作製した。

【0296】

そして、外部取り出し量子効率と折り曲げ耐性を実施例2と同様に評価した。

【0297】

得られた結果を表5に示した。

10

20

30

40

50

【0298】

【表5】

有機EL 素子 No.	光透過性 基材 No.	屈折率		ハードコート層屈折率		凸部のピッチ ( $\mu\text{m}$ )	凸部の高さ ( $\mu\text{m}$ )	外部取り出し 量子効率	折り曲げ 耐性	備考
		ITO n(A)	樹脂基板B n(B)	n(H1)	n(H2)					
801	701	1.85	1.75	1.85	1.85	0.3	0.15	100	6	本発明
802	702	1.85	1.75	1.85	1.85	4	2	105	6	本発明
803	703	1.85	1.75	1.85	1.85	9	4.5	109	6	本発明
804	704	1.85	1.75	1.85	1.85	20	10	120	6	本発明
805	705	1.85	1.75	1.85	1.85	38	19	115	6	本発明
806	706	1.85	1.75	1.85	1.85	48	24	118	6	本発明
807	707	1.85	1.75	1.85	1.85	140	70	102	6	本発明
808	708	1.85	1.75	1.85	1.85	—	—	85	6	比較

10

20

30

【0299】

表5から本発明に係わる有機エレクトロルミネッセンス素子801~807は、比較808に対して、高い外部取り出し量子効率と優れた折り曲げ耐性とが両立していた。また、各々の有機エレクトロルミネッセンス素子2つを、ハードコート層(H2)を封止部材と接するように、重ね合わせて、 $300\text{g}/\text{cm}^2$ の荷重をかけ、40で10日間保持後、ブロッキングテスターによる剥離試験を行ったが、本発明に係わる有機エレクトロルミネッセンス素子801~807は、比較808に対して、いずれも耐ブロッキング性能に優れていた。

40

【符号の説明】

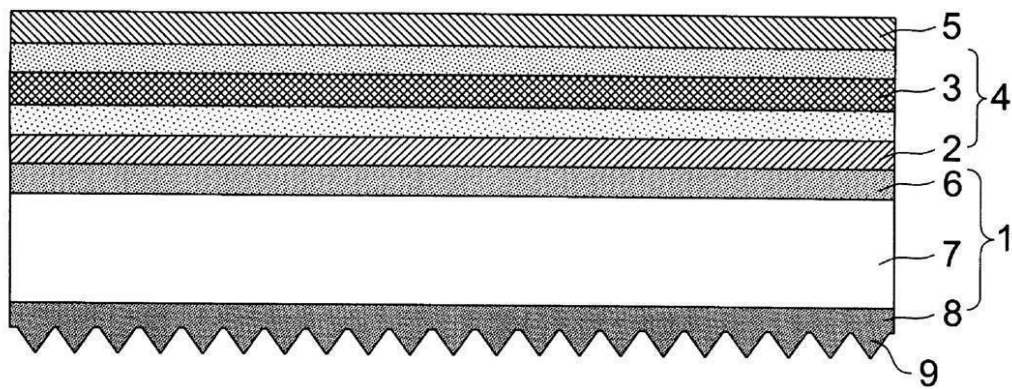
【0300】

- 1 光透過性基材
- 2 透明電極

50

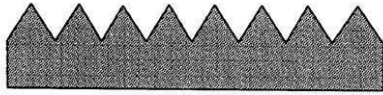
- 3 発光層
- 4 機能層
- 5 対向電極
- 6 ハードコート層 ( H 1 )
- 7 光透過性樹脂基板 ( 樹脂基板 B )
- 8 ハードコート層 ( H 2 )

【 図 1 】

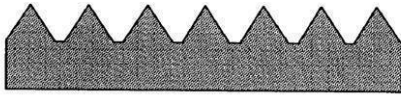


【 図 2 】

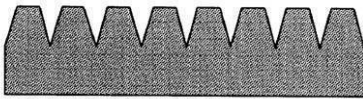
(a)



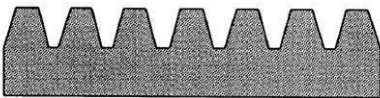
(b)



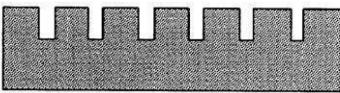
(c)



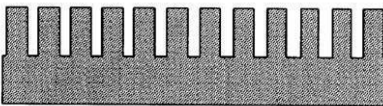
(d)



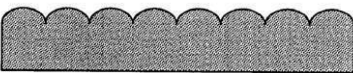
(e)



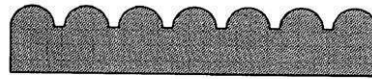
(f)



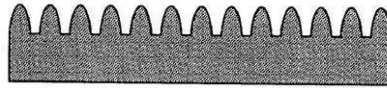
(g)



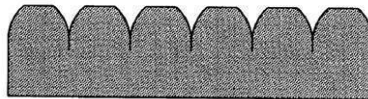
(h)



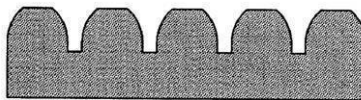
(i)



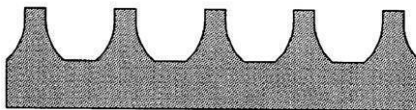
(j)



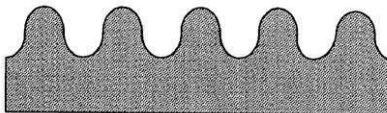
(k)



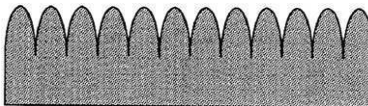
(l)



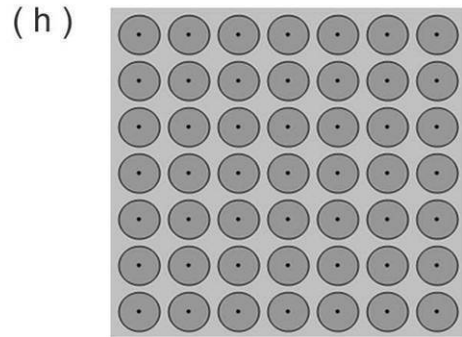
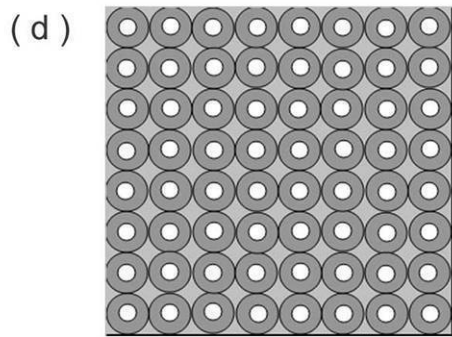
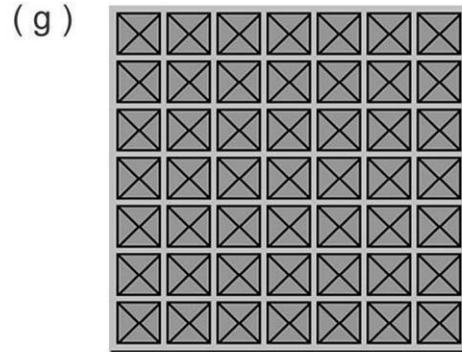
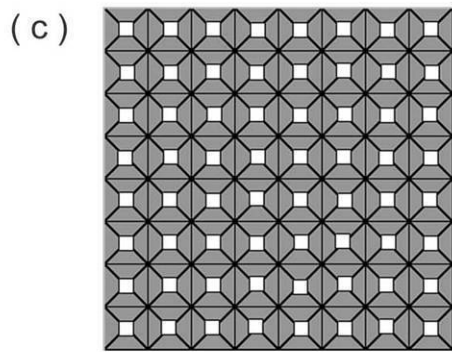
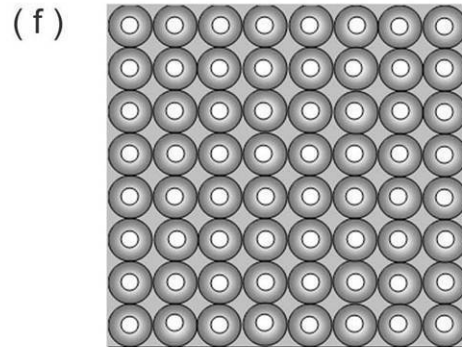
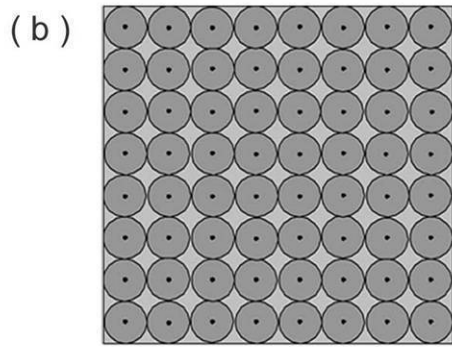
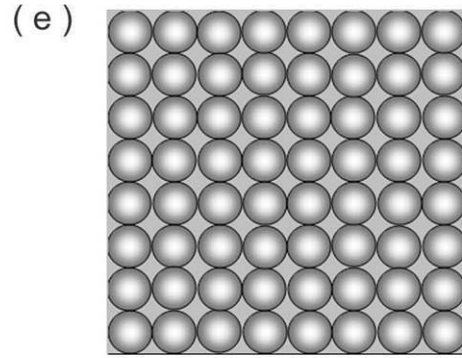
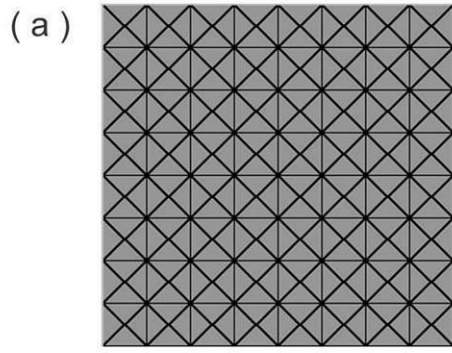
(m)



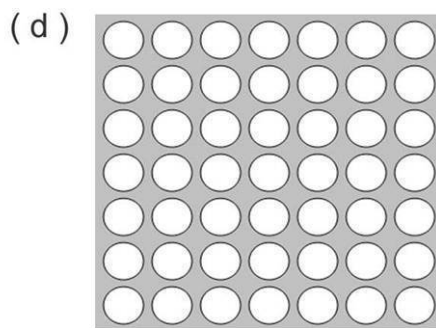
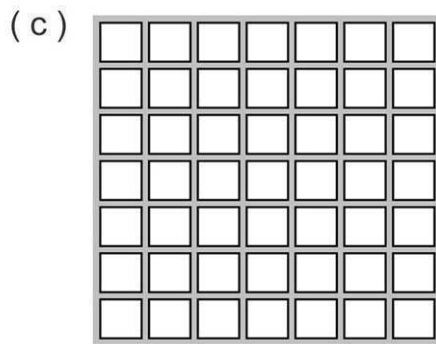
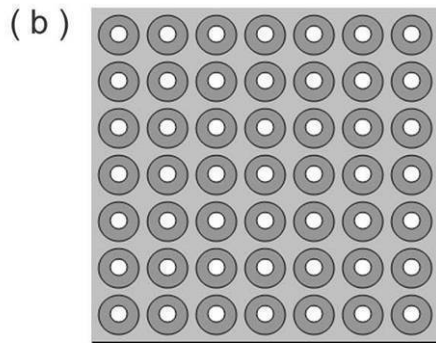
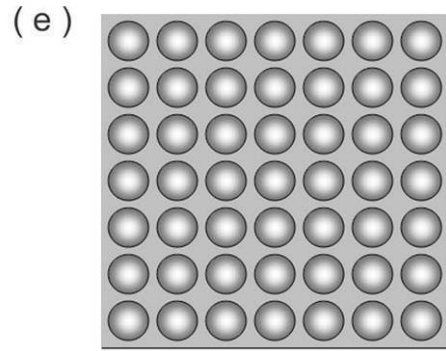
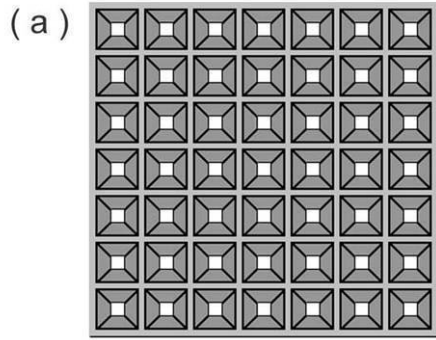
(n)



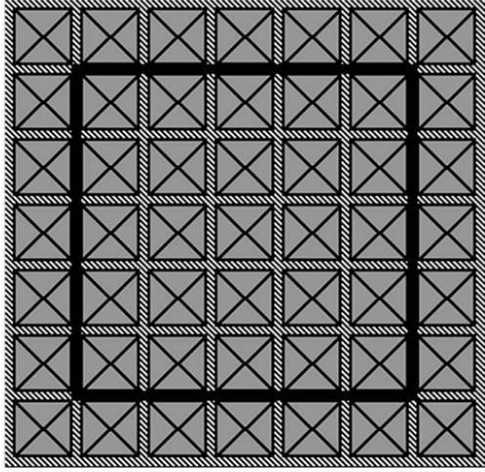
【 図 3 】



【 図 4 】

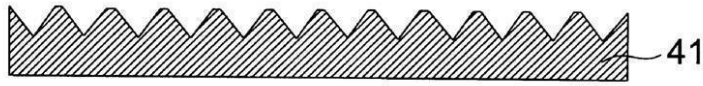


【 図 5 】



【図6】

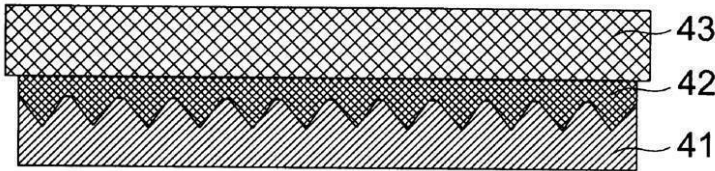
(a)



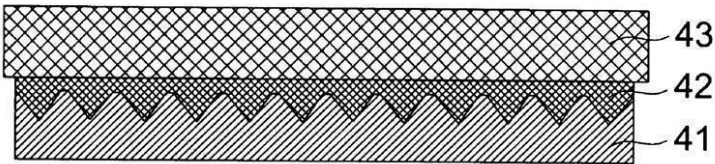
(b)



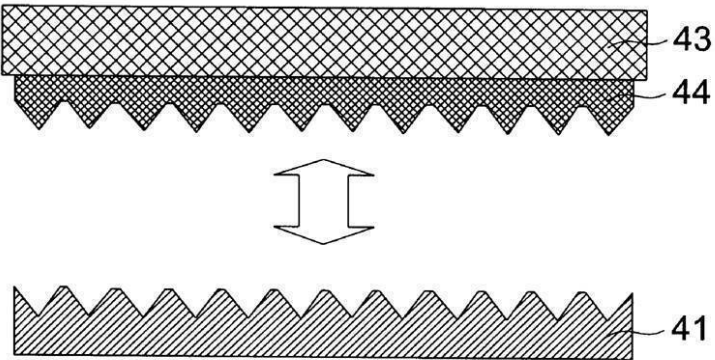
(c)



(d)

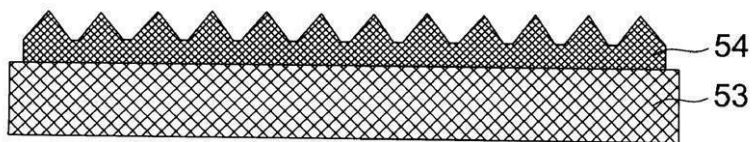
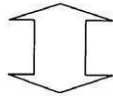
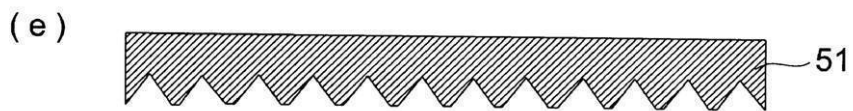
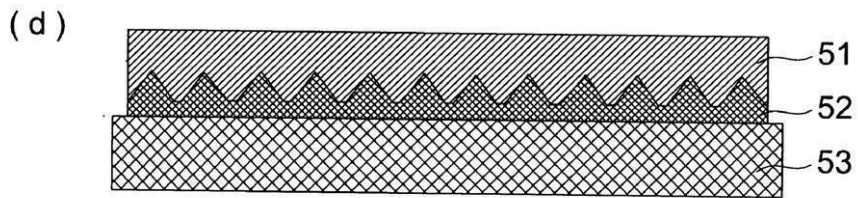
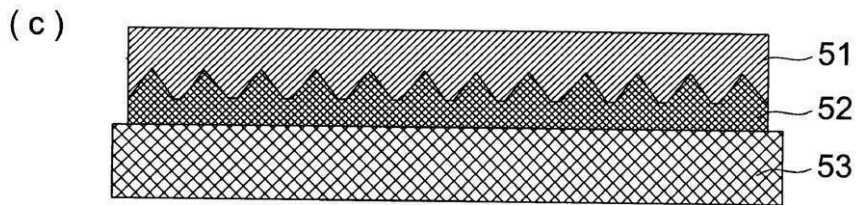
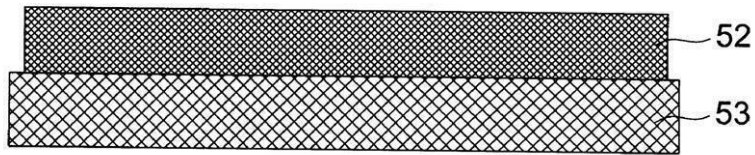
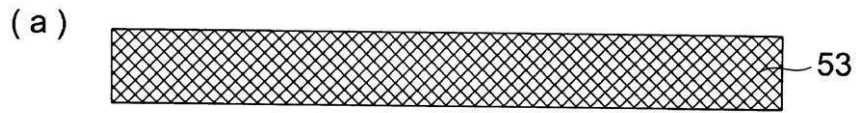


(e)





【図7】



---

フロントページの続き

審査官 東松 修太郎

(56)参考文献 特開2004-004176(JP,A)  
特開2009-259792(JP,A)  
特開2005-071901(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50 - 51/56

H05B 33/00 - 33/28