

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6465389号
(P6465389)

(45) 発行日 平成31年2月6日(2019.2.6)

(24) 登録日 平成31年1月18日(2019.1.18)

(51) Int. Cl.		F I	
G02B	5/30 (2006.01)	G02B	5/30
H05B	33/02 (2006.01)	H05B	33/02
H01L	51/50 (2006.01)	H05B	33/14 A
G02F	1/1335 (2006.01)	G02F	1/1335 510
B32B	7/023 (2019.01)	B32B	7/02 103

請求項の数 6 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-507850 (P2014-507850)
 (86) (22) 出願日 平成25年3月25日 (2013.3.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2013/058506
 (87) 国際公開番号 W02013/146642
 (87) 国際公開日 平成25年10月3日 (2013.10.3)
 審査請求日 平成28年2月5日 (2016.2.5)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-79906 (P2012-79906)
 (32) 優先日 平成24年3月30日 (2012.3.30)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 300022353
 NECライティング株式会社
 東京都港区芝一丁目7番17号
 (74) 代理人 100123788
 弁理士 官崎 昭夫
 (74) 代理人 100127454
 弁理士 緒方 雅昭
 (72) 発明者 坂口 嘉一
 東京都港区芝一丁目7番17号 NECラ
 イティング株式会社内

審査官 山▲崎▼ 和子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学素子用透明基材及びこれを用いた液晶表示装置用偏光板、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】

透明の樹脂製フィルム上に順次積層された無機層及び、無機層を透過した水を捕集する親水層を有し、前記無機層が、前記樹脂製フィルム側から、下層、中間層及び上層を有し、該上層、該下層、該中間層の順に屈折率を上昇させるものであり、前記親水層がアクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂及びポリエステル系樹脂から選ばれる何れか1種又は2種以上を含み、前記親水層上に該親水層より疎水性が高い疎水層を有し、該疎水層がオレフィン樹脂、脂環式オレフィン樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂及びフッ素系樹脂から選ばれる何れか1種又は2種以上を含むことを特徴とする光学素子用透明基材。

【請求項2】

前記無機層の厚さが5～500nm、前記親水層の厚さが90～1000nm、前記疎水層の厚さが10～1000nmであることを特徴とする請求項1に記載の光学素子用透明基材。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の光学素子用透明基材を用いたことを特徴とする液晶表示装置用偏光板。

【請求項4】

請求項3に記載の液晶表示装置用偏光板を用いたことを特徴とする液晶表示装置。

【請求項5】

請求項1又は2に記載の光学素子用透明基材を用いたことを特徴とする有機エレクトロ

10

20

ルミネッセンス素子。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス照明装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光学素子用透明基材や、これを用いた液晶表示装置用偏光板及び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】

有機エレクトロルミネッセンス（有機 EL）照明装置や、液晶表示装置等の薄型な装置に用いられる光学素子は、光透過率が高く透明であり、剛性を有することが要請されるところ、光学素子を形成する基板として、ガラス製基板が適用されている。しかしながら、ガラス基板は脆く、取扱いは容易ではなく、製造上も容易ではない。これらの光学装置において、更なる小型化、薄型、軽量化、更には、可撓性が求められていることから、透明で可撓性を有する樹脂製フィルムは、ロール状に巻回でき、取扱いが容易であり、効率よく製造することができ、意匠性を向上させることができ、安価であることから、ガラス基板に代わるものとして有用である。

【0003】

一方、樹脂製フィルムは水蒸気等の気体を透過させるため、ガラス基板に代えて樹脂製基板を用いた光学素子においては、樹脂製基板を透過した水蒸気が光学素子の内部に浸入し、光学素子を変質させてしまう。具体的には、樹脂製基板に有機 EL を含む発光膜を形成した有機 EL 素子を用いた有機 EL 照明装置においては、有機 EL が水の存在により電極成分と反応し発光に関与しない物質に変化し、発光しない部分、所謂ダークスポットが面光源に斑点となって現れ、照明としての品質が低下する。

【0004】

また、樹脂製基板に偏光膜を形成した偏光板を用いた液晶パネルを備えた液晶表示装置においては、斜め方向（斜め視野）から見たときに、光漏れによるコントラスト低下や色ズレ（色度ズレ）が発生する。その傾向は、高温高湿下の使用により顕著となる。これは、樹脂製基板を透過した水あるいは、側面から侵入した水により偏光膜に含まれる偏光子を構成する、例えば、ポリビニルアルコール（PVA）とヨウ素との錯体が分解されること、水の吸収、放出による寸法変化により偏光膜の光学異方性が変化する、あるいは、基板と偏光膜間に設けられ、視野角を拡大させる光学補償板の機能が阻害され、更には、光学補償板にクラックが生じること等が原因となっている。偏光子として用いられる錯体として、例えば、600nm 付近にピークを持ちブロードな吸収帯を有し、分解して赤色を帯び、高温高湿下で分解されやすい I_5 -PVA 錯体、480nm 付近にピークを持ちブロードな吸収帯を有し、分解して青色を帯びる I_3 -PVA 錯体等を挙げることができる。

【0005】

このような光学素子に用いる樹脂製基板に対し、ガスバリア性を向上させた基板が開発されている。具体的には、有機 EL 素子において、ポリエステル等のフィルムに、珪素酸化物層を設けた有機 EL 素子（特許文献 1）、ポリエチレンテレフタレート等のフィルムに、特定の熱膨張係数を有するポリシラザン等の応力緩和層と、シリカ等のガスバリア層とを有するガスバリア性フィルムを用いた有機 EL 素子（特許文献 2）、窒化ケイ素等の無機層と、接触角が小さい層と、これより大きい接触角を有する層からなる有機膜層とを有する樹脂基板を用いることにより、侵入した水を素子側と反対側へ移行させるようにした有機 EL 素子等の素子体（特許文献 3）が報告されている。

【0006】

また、透明基材フィルム上に、特定の接触角を有する酸化ケイ素膜を形成し、これに偏

10

20

30

40

50

光素子をラミネートし、ガスバリア性を向上させた液晶表示装置の偏光板（特許文献４）等が報告されている。

【０００７】

しかしながら、従来の光学素子用透明基材においては、基材の樹脂フィルムに形成されるケイ素等を含む無機層にクラックが生じやすく、延いては剥離が生じる場合があり、ガスバリア性が低下するという問題がある。樹脂基材の水蒸気の透過を十分に抑制することができる光学素子用透明基材の要請がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００８】

【特許文献１】特開２００７－１５３５０号公報

【特許文献２】特開２０１１－２３８３５５号公報

【特許文献３】特開２００５－２８５５６３号公報

【特許文献４】特開２００５－３１７３０９号公報

【特許文献５】特許第２９９７７４１号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

本発明の課題は、クラックの発生を抑制することができる光学素子用透明基材を提供し、有機ＥＬ照明装置に用いる有機ＥＬ素子や、液晶表示装置に用いる偏光板等の光学素子の寿命を延長することができる光学素子用透明基材を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本発明は、透明の樹脂製フィルム上に順次積層された無機層及び親水層を有することを特徴とする光学素子用透明基材や、これを用いた液晶表示装置用偏光板、有機エレクトロルミネッセンス素子、液晶表示装置、有機エレクトロルミネッセンス照明装置に関する。

【発明の効果】

【００１１】

本発明の光学素子用透明基材は、クラックの発生を抑制することができ、有機ＥＬ照明装置に用いる有機ＥＬ素子や、液晶表示装置に用いる偏光板等の光学素子に適用することにより、これらの有機ＥＬ照明装置や液晶表示装置の寿命を延長することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１２】

【図１】本発明の光学素子用透明基材の一例を示す構成図である。

【図２】図１に示す本発明の光学素子用透明基材を適用した有機ＥＬ素子を示す構成図である。

【図３】図１に示す本発明の光学素子用透明基材を適用した偏光板を示す構成図である。

【図４】図２に示す有機ＥＬ素子を用いた有機ＥＬパネルの高温高湿下におけるダークスポットの発生を示す図である。

【図５】図３に示す偏光板を用いた液晶パネルの高温高湿下における色度変化を示す図である。

【図６】図３に示す偏光板を用いた液晶パネルの高温高湿下における光漏れ・色ズレを示す図である。

【図７】本発明の光学素子用透明基材の他の例を示す構成図である。

【図８】図７に示す本発明の光学素子用透明基材を適用した偏光板を示す構成図である。

【図９】本発明の光学素子用透明基材を適用した偏光板を示す構成図である。

【符号の説明】

【００１３】

１ 樹脂製フィルム

２、２a、２b、２c 無機層

10

20

30

40

50

- 3 親水層（樹脂層）
- 4 疎水層（樹脂層）
- B 光学素子用透明基材

20 有機層

30 偏光膜

31 保護フィルム（樹脂製フィルム）

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の光学素子用透明基材は、透明の樹脂製フィルム上に順次積層された無機層及び親水層を有することを特徴とする。かかる特徴を有することから、本発明の光学素子用透明基材は、ガスバリア性が高く、水蒸気による光学素子の変質を抑制し、透明で可撓性を有し、取扱いが容易で、効率よく、安価に製造することができ、意匠性にも優れ、クラックの発生を抑制することができる。

10

【0015】

上記光学素子用透明基材に用いる樹脂製フィルムは、透明であって、光学素子を積層し、支持可能なものであればいずれのものであってもよく、偏光板に用いる場合は、光学異方性が小さいものが好ましい。具体的には、ポリエチレンナフタレート（PEN）や、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル、アクリル系樹脂、ポリエーテルサルホン（PES）、トリアセチルセルロース（TAC）等を含むものであることが好ましい。

20

【0016】

透明度は、積層する光学素子が係る光透過性を有するものであればよい。

【0017】

樹脂製フィルムの厚さは、積層される光学素子を支持可能な強度を有する厚さであればよい。

【0018】

上記樹脂製フィルムに形成される無機層は、無機化合物を含み、水蒸気の透過を阻害する防湿性を有するものであり、樹脂製フィルムの光学素子が設けられる内側のみならず、樹脂製フィルムの外側に設けられていてもよく、両側に設けることもできる。無機化合物としては、酸化ケイ素（SiO_x）、窒化ケイ素（SiN_x）、及び窒化酸化ケイ素（SiN_xO_y）から選ばれる何れか1種又は2種以上を挙げることができる。これらの無機化合物を含む層は、水蒸気等の気体の透過率が低く、光学素子へ水蒸気が浸透するのを抑制することができる。これらのうち、特に、窒化ケイ素は、高いガスバリア性を有する無機層を形成することができ、好ましい。

30

【0019】

無機層は一層構造のみならず、多層構造とすることもできる。具体的には、窒化ケイ素又は窒化酸化ケイ素を含む高いガスバリア性を有する、剛性の防湿層と、酸化ケイ素又は窒化酸化ケイ素、或いは酸化ケイ素及び窒化酸化ケイ素を含む残留応力が比較的少ない低硬度の緩和層とを有するもの等を挙げることができる。

【0020】

更に、これらの多層構造の無機層において、それぞれ、屈折率を異なるものとし、外部からの光や内部からの透過光の反射を抑制する光学干渉膜としての機能を有するものとし、上層、下層、中間層の順に屈折率を上昇させることにより、無機層に入射する光の透過を促進させ、反射防止層を設けずに入射光の反射を抑制するようにしてもよい。

40

【0021】

上記無機層上に形成される親水層は、製造時の残留応力の高い無機層にクラックが発生するのを抑制する柔軟性を有するものであり、樹脂層であることが好ましい。更に、親水層上に樹脂で形成される疎水層を設けることが、水の捕集効果が高く、且つ、寸法の変動を抑制できることから好ましい。疎水層は無機層に親水層が設けられる側と反対側に設け

50

ることできる。

【0022】

親水層は、アクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂及びポリエステル系樹脂から選ばれる何れか1種又は2種以上を含むことが好ましい。アクリル系樹脂としては、メタクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸メチル等を単量体とする重合体であれば、単重合体であっても、共重合体であってもよく、これら以外の単量体を含む重合体であってもよい。ポリアミド系樹脂としては、ナイロン等を挙げることができ、ポリエステル系樹脂としては、ポリエチレンテレフタレートが好ましい。ポリエステル系樹脂は必要に応じて、親水処理により親水性を上昇させて用いることもできる。

【0023】

疎水層は、オレフィン樹脂、脂環式オレフィン樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂及びフッ素系樹脂から選ばれる何れか1種又は2種以上を含むことが好ましい。オレフィン樹脂としては、エチレン、プロピレン等の鎖状重合体が挙げられ、脂環式オレフィン樹脂としては、ノルボルネンとエチレンとの共重合体等の環状ポリオレフィンを挙げることができる。アクリル系樹脂としては、メタクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸メチル等を単量体とする重合体であれば、単重合体であっても、共重合体であってもよく、これら以外の単量体を含む重合体であってもよく、単量体のモル比により疎水性を調整することができる。尚、アクリル系樹脂は、親水層に用いる場合は、疎水層には親水層と比較して疎水性の高いものを用いることができる。フッ素系樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレンが好ましい。

【0024】

このような材質の親水層と疎水層とを有することにより、これらが相俟って光学素子への水蒸気の透過を抑制し、上記材質の無機層の残留応力を緩和し、クラックの発生を抑制することができる。

【0025】

上記光学素子用透明基材の一例として、図1に示すものを挙げることができる。図1に示す光学素子用透明基材Bは、透明の樹脂製フィルムである可撓性フィルム1上に、順次、無機層2と、無機層2上に、親水層3と、疎水層4とが積層された構造を有する。

【0026】

上記可撓性フィルムは、ポリエチレンナフタレートや、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリエーテルサルホン、アクリル系樹脂、トリアセチルセルロース等を用いることが好ましい。

【0027】

上記無機層は、酸化ケイ素、窒化ケイ素、及び窒化酸化ケイ素から選ばれるいずれか1種又は2種以上を含む。無機層は、図1中、1層として示しているが、窒化ケイ素又は窒化酸化ケイ素を含む高いガスバリア性を有する防湿層と、その上に、これより低い硬度をもつ酸化ケイ素や窒化酸化ケイ素を含む緩和層とを含む2層以上を含むものとするのが好ましい。無機層の厚さは、5～500nmであることが好ましく、より好ましくは10～400nmである。無機層の厚さが5nm以上であれば、高い耐湿性を有するものとき、500nm以下であれば、得られる光学素子用透明基板において可撓性を有し、クラックや膜剥がれが抑制される。

【0028】

上記親水層は、無機層を透過した水を捕集し、有機EL素子内部への水の浸透を低減すると共に、無機層の残留応力を緩和する機能を有する。親水層は、アクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂及びポリエステル系樹脂から選ばれる何れか1種又は2種以上を含む樹脂層であることが好ましい。これらの樹脂は、親水性であっても、水の存在によって容易に加水分解するものではなく、無機層との親和性を備えたものが好ましい。アクリル系樹脂としては、メタクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸メチル等を単量体とする重合体であれば、単重合体であっても、共重合体であってもよく、これら以外の単量体を含む重合体であってもよい。ポリアミド系樹脂としては、透明性を有

10

20

30

40

50

する非晶性または共重合ナイロン樹脂が適用でき、ポリエステル系樹脂としてはポリエチレンテレフタレートが好ましい。これらのうち、PETは機械的強度、寸法安定性、耐溶剤性が高く低価格であり扱い易いが、光学素子用透明基材としては、透明性がより高く、耐光性が高いアクリル系樹脂、特に(ポリ)メタクリル酸メチルが汎用性も高く好ましい。上記樹脂層、または樹脂材料に対して、さらに親水処理を行ってもよい。親水処理には、大気圧プラズマ処理、Ar等のイオンビーム照射、硫酸処理等の改質やシランカップリング処理、ポリエチレングリコール等との共重合が適用できる。特に、ポリエチレンテレフタレートは前記2つの材料と比較して比較的疎水性が高いので、共重合体を用いると好適である。

【0029】

上記疎水層は、無機層の応力を緩和し、耐水性も備えたものであり、オレフィン樹脂、脂環式オレフィン樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂及びフッ素系樹脂から選ばれる何れか1種又は2種以上を含む樹脂層であることが好ましい。オレフィン樹脂としては、エチレン、プロピレン等の鎖状重合体が挙げられ、脂環式オレフィン樹脂としては、ノルボルネンとエチレンとの共重合体等の環状ポリオレフィンを挙げるができる。アクリル系樹脂としては、メタクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸メチル等を単量体とする重合体であれば、単重合体であっても、共重合体であってもよく、これら以外の単量体を含む重合体であってもよい。フッ素系樹脂としては、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンとエチレンの共重合体(エチレン・四フッ化エチレン共重合体)、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体(四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体)を挙げるができる。これらのうち、ノルボルネンとエチレンとの共重合体、等の環状ポリオレフィンが好ましい。

【0030】

これらの親水層及び疎水層の厚さは用いられる光学素子の厚さを薄くするため、薄い方が好ましい。疎水層の厚さとしては、10~1000nm等が好ましく、より好ましくは、150~1000nmである。親水層の厚さとしては、90~1000nmが好ましく、更に好ましくは、200~1000nmである。但し、疎水層と親水層の厚さの合計が100~2000nmであることが好ましい。

【0031】

更に、図示はしないが、光学素子用透明基材として、光学素子用透明基材の機能を阻害しない範囲で、他の層を有するものであってもよく、例えば、疎水層上に、ハードコート層、反射防止層、防眩防止層、帯電防止層等を有するものであってもよい。ハードコート層は、二酸化チタン粒子を含むシリコン樹脂等の紫外線硬化型樹脂の硬化膜として形成することができる。反射防止層は、屈折率が異なるフッ素樹脂材料を塗布により設けることができ、酸化ケイ素や酸化チタンを蒸着して設けることもできる。防眩防止層は、微粒子を含む塗布液を塗布したり、表面をサンドブラスト処理や、エンボス処理することにより形成することができる。帯電防止層は、所望の導電性を有する微粒子を含む塗布液を塗布して形成することができる。

【0032】

上記光学素子用透明基材の製造方法は、透明の樹脂製フィルムに、まず、無機層を、例えば、プラズマCVD法、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、ゾルゲル法等の成膜方法を用いて形成する方法を挙げるができる。連続的な成膜、樹脂製フィルムの温度制御も正確に行うことができ、緻密な膜が得られる等の理由から、プラズマCVD法を用いて無機層を形成することが好ましい。その後、親水層を、例えば、ウエットコーティング法、ディップコーティング法あるいはゾルゲル法等の方法により形成することができる。材料により、真空中の成膜プロセス(蒸着重合)を用いることもできる。更に、複数の層を有する親水層を製造する他の方法として、各シートを形成しておき、アクリル系等の粘着剤により接着してもよい。これにより工程の簡略化と生産性を向上させることができる。疎水層も親水層と同様の方法により製造することができる。

10

20

30

40

50

【0033】

光学素子用透明基材が適用される光学素子の一例として、有機EL素子について、図2を参照して以下に説明する。図2に示す有機EL素子は、図1に示す光学素子用透明基材Bを適用したものであり、光学素子用透明基材の疎水層4上に、透明電極層11、有機EL物質を含む有機層20、透明電極層と対をなす電極層12を設けたものである。

【0034】

透明電極層は、正孔又は電子のいずれのキャリアを供給するものであってもよいが、発光層からの光の透過率が高い材料で形成することが好ましい。透明電極層は例えば、酸化インジウムスズ（ITO）、酸化インジウム亜鉛（IZO）等の正孔を供給する陽極として形成することができる。透明電極層は、例えば、100～300nm等の厚さに形成することができる。

10

【0035】

有機層20は、正孔注入層21、正孔輸送層22、有機ELを含む発光層23、正孔阻止層24、電子輸送層25、電子注入層26を有する。

【0036】

正孔注入層は、透明電極層から有機層へ注入される正孔に対する注入障壁の高さを下げると共に、陽極と正孔輸送層とのエネルギーレベルの相違を緩和し、陽極から注入される正孔が正孔輸送層へ容易に注入されるように設けられるものである。正孔注入層を形成する正孔注入層材料として、例えば、銅フタロシアニンやスターバースト型芳香族アミンのようなアリアルアミン誘導体等や、これらに五酸化バナジウムや三酸化モリブデン等の無機物や、F4-TCNQ等の有機物を化学ドーピングすることにより、更に注入障壁を下げ、駆動電圧を低下させたものを挙げるができる。

20

【0037】

正孔輸送層は、発光層への正孔の移動率を高めるために設けられる。正孔輸送層を形成する正孔輸送層材料は、適度なイオン化ポテンシャルを有し、同時に、発光層から電子の漏洩を阻止する電子親和力を有するものが好ましく、例えば、ビス（ジ（p-トリル）アミノフェニル）-1,1-シクロヘキサン、TPD、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス（1-ナフチル）-1,1'-ピフェニル-4,4'-ジアミン（-NPD）等のトリフェニルジアミン類や、スターバースト型芳香族アミン等を挙げるができる。

30

【0038】

発光層は、電極から注入された電子と正孔を再結合させ、蛍光、燐光を発光させる層である。発光層を形成する発光材料としては、例えば、トリス（8-キノリノール）アルミニウム錯体（Alq₃）、ビスジフェニルビニルピフェニル（BDPVB）、1,3-ビス（p-t-ブチルフェニル-1,3,4-オキサジアゾールイル）フェニル（OXD-7）、N,N'-ビス（2,5-ジ-t-ブチルフェニル）ペリレンテトラカルボン酸ジイミド（BPPC）、1,4-ビス（N-p-トリル-N-4-（4-メチルスチリル）フェニルアミノ）ナフタレン等の低分子化合物、ポリフェニレンピレン系ポリマー等の高分子化合物を用いることができる。

【0039】

また、発光材料として、ホストとドーパントの二成分系からなり、ホスト分子で生成した励起状態のエネルギーがドーパント分子へ移動してドーパント分子が発光するものを用いることができる。二成分系の発光材料として、上記発光材料や、電子輸送性材料、正孔輸送性材料を用いることができる。例えば、ホストのAlq₃等のキノリノール金属錯体に、ドーパントの4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-（p-ジメチルアミノスチリル）-4H-ピラン（DCM）、2,3-キナクリドン等のキナクリドン誘導体や、3-（2'-ベンゾチアゾール）-7-ジエチルアミノクマリン等のクマリン誘導体をドーブしたもの、ホストの電子輸送性材料のビス（2-メチル-8-ヒドロキシキノリン）-4-フェニルフェノール-アルミニウム錯体に、ドーパントのペリレン等の縮合多環芳香族をドーブしたもの、あるいはホストの正孔輸送性材料の4,4'-ビス（m-トリルフェニルアミノ）ピフェニル（TPD）にドーパントのルブレン等をドーブしたもの、ホ

40

50

ストの4, 4'-ビスカルバゾリルピフェニル(CBP)、4, 4'-ビス(9-カルバゾリル)-2, 2'-ジメチルピフェニル(CDBP)等のカルバゾール化合物にドーパントの白金錯体やトリス-(2フェリニルピリジン)イリジウム錯体(Ir(ppy)₃)、(ビス(4,6-ジ-フルオロフェニル)-ピリジネート-N,C2')ピコリネートイリジウム錯体(FIr(pic))、(ビス(2-(2'-ベンゾ(4,5-)チエニル)ピリジネート-N,C2')(アセチルアセトネート)イリジウム錯体(Btp₂Ir(acac))、Ir(pic)₃、Bt₂Ir(acac)等のイリジウム錯体をドーブしたものをを用いることができる。

【0040】

これらの発光材料は、有機EL素子が適用される有機EL照明装置の目的とする発光色によって選択することができる。具体的には、緑色発光の場合はAlq₃、ドーパントにキナクドリンやクマリン、Ir(ppy)₃等、青色発光の場合はDPVBi、ドーパントにペリレンやジスチリルアリーレン誘導体、FIr(pic)等、緑~青緑色発光の場合はOXD-7等、赤~オレンジ色発光の場合は、ドーパントにDCM、DCJTB、Ir(pic)₃等、黄色発光の場合は、ドーパントにルブレン、Bt₂Ir(acac)等を用いることができる。

10

【0041】

また、白色発光を得るために、発光材料としてホストにAlq₃等、ゲストにDCM(橙色)等を組み合わせ使用することができる。

【0042】

更に、白色発光を得るために、発光層として、赤色、緑色、青色を発光する発光材料をそれぞれ含有する三層積層構造、或いは、青色と黄色等、補色を発光する発光材料をそれぞれ含有する二層積層構造としたり、これら各色の発光材料を多元共蒸着等で形成することによりこれらの発光材料が混在する一層構造とすることもできる。更に、上記三層や二層の積層構造における各色層を構成する発光材料を、順次、赤色、青色、緑色等の微細な画素を平面的に配列した発光層とすることもできる。

20

【0043】

正孔阻止層は、発光層内で発光に寄与しないで通過する正孔をブロックし、発光層内での正孔と電子の再結合確率を高めるために、設けられる。正孔阻止層を形成する材料として、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BCP)、トリフェニルジアミン誘導体、トリアゾール誘導体等を用いることができる。

30

【0044】

電子輸送層は、発光層への電子の移動率を高めるために設けられる。電子輸送層を形成する電子輸送層材料は、適度なイオン化ポテンシャルを有し、同時に、発光層から正孔が漏洩するのを阻止できる電子親和力を有するものが好ましく、例えば、2-(4-ピフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(Bu-PBD)、OXD-7等のオキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、キノリノール系の金属錯体等の有機物質や、これらの有機材料にリチウム等アルカリ金属のような電子供与性物質を化学ドーピングしたものを挙げることができる。

【0045】

電子注入層は、陰極である電極層の形成に用いられるアルミニウム等金属材料の仕事関数と、電子輸送層の電子親和力(LUMO準位)のエネルギー差が大きいことに起因して、電極層から電子輸送層への電子の注入が困難になるのを緩和するために設けられる。電子注入層を形成する電子注入層材料としては、リチウムやセシウム等のアルカリ金属、若しくは、カルシウム等のアルカリ土類金属のフッ化物や酸化物、又は、マグネシウム銀やリチウムアルミニウム合金等から選択される仕事関数の小さい物質を用いることができる。

40

【0046】

上記電極層間に設けられる有機層の厚さは、例えば、各層を1~500nm、合計100~1000nmを挙げることができる。

50

【0047】

上記透明電極層と対をなす電極層は、透光性を問われるものでない。透明電極層が上記透光性電極材料で形成される場合、例えば、アルミニウム、銀等の金属薄膜の遮光性の陰極として形成することが、有機層の発光を透光性電極層側へ反射し、発光面からの放出光量の減少を抑制できることから、好ましい。電極層の厚さは、配線抵抗による電圧降下を考慮すると厚い方が好ましく、例えば、50～300nmとすることができる。また、陰極として上記透光性電極材料で形成してもよく、このとき、非発光時に透明となる有機EL素子を作製することができる。電極層の一端に配線部材との接続部を形成するため、一端を延長して設けることが好ましい。

【0048】

このような有機EL素子の製造方法を説明する。上記光学素子用透明基材の所定の領域に、透明電極層を形成する。透明電極の形成には、シャドーマスクを介してスパッタ法、蒸着法、CVD法等により、透明電極層材料を一様に成膜した透光性電極膜を、フォトリソグラフィ法によりパターンニングして形成することができる。透明電極層の一端に配線部材との接続部を形成するため、一端を延長して設けることが好ましい。

【0049】

電子注入層、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、正孔阻止層（以下、これらを纏めて有機層ともいう。）は上記材料を用いて、抵抗加熱による真空蒸着法、MBE法、レーザーアブレーション法等でシャドーマスクを介して所望の形状に成膜することができる。また、これらの層の形成に高分子材料を用いる場合、液状にしてインクジェット法を用いて所望の形状に形成することもでき、また、感光性塗布液にしてスピコートやスリットコートし、フォトリソグラフィ法により所望の形状に形成することもできる。

【0050】

透明電極層と対をなす他方の電極層は、上記材料を用いて、形成した有機層上に真空蒸着法やスパッタ法等により形成することができる。また、電極層の一端に配線部材との接続部を形成するため、一端を延長して設けることが好ましい。

【0051】

上記有機EL素子においては、上記光学素子用透明基材を用いたことにより、樹脂製フィルムを透過した水蒸気は無機層によりその透過を阻害され、その一部が無機層を透過しても、親水層により捕集され、その上層の疎水層により透過を阻害される。無機層の製造時の残留応力は親水層及び疎水層に吸収され、膜剥がれやクラックの発生が抑制される。このため、光学素子用基材と有機EL素子間の寸法変動が小さく、高温高湿環境下で使用した場合でもダークスポットの発生が抑制され、長寿命の有機EL素子を得ることができる。

【0052】

また、この有機EL素子を適用した有機EL照明装置としては、有機EL素子の透明電極層及びこれと対をなす電極層の一端を延設して形成した接続部に、接続される配線を介して接続される点灯回路、点灯回路の制御回路等が設けられる。これらを介して透明電極層及び電極層に外部電源の供給を可能とする。配線は、接続部の抵抗の上昇を抑制するために、電極の一端の幅の全体に亘る幅を有するものを用いることができる。配線として、銅ポリイミド等の可撓性を有するフィルムを適用することもできる。有機EL照明装置は、液晶ディスプレイ等のバックライト等に適用することができる。

【0053】

上記光学素子用透明基材が適用される光学素子の他の例として、液晶表示装置の液晶パネルに用いる偏光板について、図3を参照して以下に説明する。図3に示す偏光板は、図1に示す光学素子用透明基材Bを適用したものであり、一方の面に、順次、無機層2、親水層3、疎水層4を積層した樹脂製フィルム1の裏面に、偏光膜30、保護フィルム31を設けたものである。

【0054】

光学素子用透明基材Bとして、樹脂製フィルムは、透明度が高く、光学異方性が小さい

10

20

30

40

50

ものが好ましく、アクリル系樹脂や、トリアセチルセルロース等を挙げることができる。樹脂製フィルムの厚さは、20～300 μmであることが好ましい。

【0055】

偏光膜30は、ポリビニルアルコールとヨウ素とをホウ酸架橋したポリヨウ素錯体を含むものが好ましい。ポリヨウ素錯体膜を形成し、延伸して、偏光度を発現させたものを用いることができる。偏光膜の厚さは15～150 μmとすることができ、好ましくは、20～100 μmである。

【0056】

保護フィルム31は、偏光膜を保護するために設けられ、透明度が高く、光学異方性が小さい材質のもので形成されることが好ましく、例えば、トリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレート、アクリル系樹脂で形成することができる。保護フィルム31の厚さとしては、20～300 μmを挙げることができる。

10

【0057】

このような偏光板の製造方法を説明する。ポリビニルアルコールフィルムにヨウ素化合物を浸透させ、その後、このポリビニルアルコールフィルムを1軸延伸し、ホウ酸を加えて架橋して偏光膜を形成する。偏光膜の液晶を設ける内側になる面と、外側になる面に、それぞれ保護フィルムと、上記光学素子用透明基材とを、厚さ10～20 μmのアクリル系接着層を介して接着し、偏光板を得る。

【0058】

このような偏光板においては、偏光膜への水蒸気の侵入を抑制することができ、偏光子としてのポリヨウ素錯体の変質を抑制し、偏光膜の偏光度の変化、寸法の変動を低減することができ、特に高温高湿環境下においても、斜め方向から見たとき、光漏れによるコントラスト低下や色ズレを抑制することができ、長期に亘って安定した、信頼性の高い、長寿命の偏光板を得ることができる。

20

【0059】

このような偏光板は、液晶表示装置に組み込まれる液晶パネルに適用することができる。液晶パネルは、カラーフィルター基板とアレイ基板間に、液晶を封止し、カラーフィルター基板とアレイ基板との上に、それぞれ偏光板を積層した構造を有するものを挙げることができる。カラーフィルター基板の液晶側には、ブラックマトリクス中に、赤色、緑色、青色の画素が配列されると共に、酸化インジウムスズ（ITO）等の透明電極が形成され、アレイ基板の液晶側には、薄膜トランジスタ（TFT）及び透明電極が形成され、これらの透明電極の内側にポリイミド等の配向膜が設けられ、液晶を所望の配向状態にさせるようになっている。これらのカラーフィルター基板とアレイ基板とを樹脂製フィルムで形成することにより、可撓性を有する液晶パネルとすることもできる。

30

【0060】

液晶パネルを用いた液晶表示装置には、光源、駆動回路、電源回路等が設けられ、360°方向に放射する光源からの光を導光板により液晶パネルの裏面へ散乱させ、偏光板を介して特定の方向の振幅光を液晶へ導入し、それ以外の光は偏光子のヨウ素に吸収させ、透明電極間に印加される電圧により、配向された液晶間を透過させ、表示を行う。

【0061】

このような液晶表示装置においては、偏光子の変質が抑制され、偏光度の低下、偏光板の着色や光漏れが抑制され、液晶を挟持する基板に樹脂製基板を用いた場合であっても、液晶パネル内への水蒸気の浸透を抑制することができる。

40

【実施例】

【0062】

以下、本発明の有機EL素子を具体的に説明する。

[実施例1]

光学素子用透明基材を以下のように調製した。可撓性フィルム1に、厚さ100 μmのポリエチレンナフタレート（テオネックスQ65FA；帝人デュポンフィルム社製）を用い、その上に、窒化ケイ素膜層2、親水層3と、疎水層4を順次積層した。窒化ケイ素膜

50

は、プラズマCVD装置を用いて、基板温度100℃、圧力120Paに保ち、SiH₄、NH₃、H₂、N₂ガスをフローレート10、20、200、200sccmで導入し、電源周波数13.56MHz、投入電力500Wで、厚さ100nmの透明無機膜を形成した。次に、親水層を形成した。モノマーとしてメタクリル酸メチル、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、架橋剤としてメタアクリル酸エステルモノマー、分散レベリング剤として変性ポリアクリレート、開始剤としてベンゾフェノン系開始剤を用いてスピコート法にて塗布を行った。2000rpmで20秒間回転させた後、0.6kPaで90秒間減圧乾燥を行い、さらに90℃で5分間加熱乾燥を行った。高圧水銀灯によりUVを、積算光量2000mJ/cm²となるよう照射し、さらに110℃で40分間焼成を行い、塗布膜厚500nmを得た。その後、疎水層を形成した。モノマーとして5-メチル-2-ノルボルネン、溶剤としてエチルベンゼン、架橋剤としてケトンパーオキシド、分散レベリング剤として変性ポリアクリレート、光反応性モノマーとして2-ヒドロキシエチルメタクリレート、開始剤としてベンゾフェノン系開始剤を用いてスピコート法にて塗布を行った。2000rpmで20秒間回転させた後、1.3kPaで120秒間減圧乾燥を行い、さらに60℃で5分間加熱乾燥を行った。高圧水銀灯によりUVを、積算光量2000mJ/cm²となるよう照射し、さらに110℃で30分間焼成を行い、塗布膜厚500nmを得た。

10

【0063】

得られた光学素子用透明基材について、水蒸気透過率測定装置(MOCION社製)により測定したところ、 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{day}$ であった。

20

【0064】

光学素子用透明基材上に透明有機EL照明パネルを下記条件にて作製した。透明電極に酸化インジウムスズ(ITO)を用い、正孔注入材料にCu-Pc(銅フタロシアニン)、正孔輸送材料に-NPD(N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(1-ナフチル)-1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン)、発光材料としてCBP(4,4'-ビスカルバゾリルピフェニル)に、Ir(ppy)₃(トリス-(2フェリニルピリジン)イリジウム錯体)、Btp₂Ir(acac)(ビス(2-(2'-ベンゾ(4,5-チエニル)ピリジネート-N,C2'))(アセチルアセトネート)イリジウム錯体)をドーピング、さらにCBPに、FIr(pic)((ビス(4,6-ジフルオロフェニル)-ピリジネート-N,C2'))ピコリネートイリジウム錯体)をドーピングし、正孔ブロック層にBCP(2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン)、電子輸送層にAlq₃、電子注入材料にLiF、陰極にAlを用いて、図2に示す構成の有機EL照明パネルを作製した。

30

【0065】

駆動電流を25A/m²の定電流とし点灯させたところ、駆動電圧は4.6V、輝度は980cd/m²であった。

【0066】

得られた有機EL照明パネルについて、以下のように高温高湿試験を行った。温度85℃湿度85%の環境下に有機EL照明パネルを放置し、光学素子用透明基材のクラックを観察し、定期的に点灯させダークスポット、発光部のシュリンクについて、観察した。結果を図4に示す。1000時間経過後でも、発光部のダークスポット、シュリンク、光学素子用透明基材のクラックは認められなかった。

40

【0067】

[比較例1]

無機層、親水層、疎水層を作製せず樹脂製フィルムをそのまま用いた他は、実施例1と同様に、有機EL照明パネルを作製し、高温高湿試験を行った。ダークスポットの発生について、結果を図4に示す。発光部のシュリンク、光学素子用透明基材のクラックが発生・成長し、ダークスポットに起因するショートにより200時間後には非点灯となった。

【0068】

[実施例2]

50

偏光膜 30 の両面に、それぞれ厚さ 10 μm のアクリル系粘着層を介して、樹脂製フィルムを厚さ 70 μm のトリアセチルセルロースフィルムに変えた他は、実施例 1 と同様に作製した光学素子用透明基材と、厚さ 70 μm のトリアセチルセルロースフィルムの保護フィルム 31 とを接着して、図 3 に示す偏光板を作製した。厚さ 70 μm のトリアセチルセルロースフィルムは、以下の方法により得た。トリアセチルセルロースの塩化メチレン溶液を、ステンレス等の平板基板上に均一に塗布し、47 kPa で 120 秒間減圧乾燥を行い、さらに、50 $^{\circ}\text{C}$ にて 5 分間加熱乾燥を行った。次にステンレス板より剥離し、フィルムに応力がかからない状態で、150 $^{\circ}\text{C}$ で 10 分間乾燥させて、厚さ 70 μm の保護フィルムを得た。

【0069】

2 枚の上記偏光板をそれぞれ、カラーフィルター基板とアレイ基板に貼り付け、これらで液晶を挟持して液晶パネルを形成し、ドライバ等、駆動回路等を接続した液晶表示装置に組み込み、温度 60 $^{\circ}\text{C}$ 湿度 90 % の環境下で、駆動・放置し、定期的にクラックの有無、液晶パネルからの光漏れ、色ズレ・色付き（色度ズレ）について観察した。

【0070】

色ズレ・色付きについては、以下のようにして、色度変化を求めた。EZ Contrast（型番 XL88；ELDIM 社製）を用いて測定を行った。この装置は、放射角 $\pm 88^{\circ}$ 、方位角 360° の輝度・色度を一度の測定で計測でき、その視野角特性を評価することができる。結果を図 5（a）に示す。また、色彩輝度計（BM-5；トプコン社製）を用いて、測定器または液晶ディスプレイを回転させて測定し、色度の視野角依存性を測定することもできる。

【0071】

3000 時間経過後の液晶パネルの黒表示時の斜め視野からの画像状態を図 6（a）に示す。3000 時間経過後も液晶パネルの光漏れ、色ズレ・色付きは認められず、光学素子用透明基材のクラックは観察されなかった。

【0072】

[比較例 2]

無機層、親水層、疎水層を作製せず透明可撓性基材をそのまま用いた他は、実施例 2 と同様に偏光板を作製し、高温高湿試験を行い、液晶パネルの光漏れ、色ズレ・色付き、光学素子用透明基材のクラックの有無を観察した。色度変化を図 5（b）に示し、1000 時間経過後の液晶パネルの黒表示時の斜め視野からの画像状態を図 6（b）に示す。光学素子用透明基材のクラックは 1200 時間後に認められた。

【0073】

実施例 2 では、高温高湿試験後でも、斜め方向からの光漏れによる色度変化が非常に小さいが、比較例 2 では、斜め方向から見た場合の色度変化が大きかった。

【0074】

[実施例 3]

図 7 に示すように、無機層として、樹脂製フィルム 1 上に、順次、窒化酸化ケイ素膜（第一層）2a、窒化ケイ素膜（第二層）2b、酸化ケイ素膜（第三層）2c を以下の方法により作製した。窒化酸化ケイ素膜は、プラズマ CVD 装置を用いて、基板温度 100 $^{\circ}\text{C}$ 、圧力 120 Pa に保ち、 SiH_4 、 O_2 、 N_2 ガスを流量 10、20、200 sccm で導入し、電源周波数 13.56 MHz、投入電力 500 W で、厚さ 70 nm の透明無機膜を形成した。次に、窒化ケイ素膜を、上記と同じ条件で、 SiH_4 、 NH_3 、 H_2 、 N_2 ガスを流量 10、20、200、200 sccm で成膜し、厚さ 100 nm の透明無機膜を形成した。さらに、酸化ケイ素膜を、上記と同じ条件で、 SiH_4 、 O_2 、 H_2 ガスを流量 10、50、200 sccm で成膜し、厚さ 100 nm の透明無機膜を形成した。

【0075】

この外は、実施例 1 と同様にして、図 7 に示す光学素子用透明基材を作製した。これを用いて、実施例 1 と同様に、有機 EL 照明パネルを作製し、高温高湿試験を行い、光学素子用透明基材のクラック、発光部のダークスポットやシュリンクを観察した。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 6 】

得られた光学素子用透明基材の無機層における第一層である下層、第二層である中間層、第三層である上層は、550nm波長光に対する屈折率 n は、 $n = 1.6 \sim 1.7$ 、 $n = 1.8 \sim 2.0$ 、 $n = 1.4 \sim 1.6$ であった。上層、下層、中間層の順に屈折率を上昇させ、下層が中屈折率、中間層が高屈折率、上層が低屈折率と光学干渉膜を構成することから、反射防止層を設けずとも、外光、透過光の反射を抑制することができた。更に、剛性が高く、膜形成時の残留応力の大きい窒化ケイ素膜を、窒化酸化ケイ素膜と酸化ケイ素膜で挟持することにより、窒化ケイ素膜の応力緩和効果が高く、ハードコート層を設けずとも、強度が高い有機EL照明パネルが得られた。

【 0 0 7 7 】

得られた有機EL照明パネルにおいては、高温高湿下で1000時間経過後でも、発光部のシュリンク、光学素子用透明基材のクラックは認められなかった。

【 0 0 7 8 】

[実施例 4]

実施例3に用いた光学素子用透明基材上に、実施例2と同様にして、図8に示す偏光板を作製し、液晶パネルを作製し、高温高湿試験を行い、光学素子用透明基材のクラック、液晶パネルの光漏れ、色ズレ・色付きについて観察した。

【 0 0 7 9 】

3000時間経過後も、光学素子用透明基材にクラックは観察されず、液晶パネルの光漏れ、色ズレ・色付き・色ムラは観察されなかった。

【 0 0 8 0 】

[実施例 5]

実施例2で得られた図3に示す偏光板のトリアセチルセルロースフィルム31上に、厚さ10 μ mのアクリル系接着層を介して、光学補償フィルム32を接着することにより積層膜とした。光学補償フィルム上に、実施例1と同様に、無機層、親水層、疎水層を作製し、光学素子用透明基材を作製した。得られた光学素子用透明基材のトリアセチルセルロースフィルムの裏面に、実施例1と同様にして、光学素子用透明基材を作製し、図9に示す偏光板を作製し、実施例2と同様にして、液晶パネルを作製し、高温高湿試験を行い、光学素子用透明基材のクラック、液晶パネルの光漏れ、色ズレ・色付きについて観察した。

【 0 0 8 1 】

3000時間経過後も、光学素子用透明基材にクラックは観察されず、液晶パネルの光漏れ、色ズレ・色付き・色ムラは観察されなかった。

【 0 0 8 2 】

本願は、2012年3月30日出願の特願2012-079906に記載した総ての事項を、その内容として含むものである。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 8 3 】

本発明は、面光源を必要とするあらゆる産業分野にて利用することができる。具体的には、各種照明装置の面光源、各種表示装置、パーソナルコンピューターや、携帯電話、多機能携帯電話等の端末機器の表示装置の面光源に利用することができる。

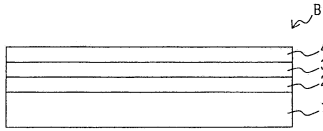
10

20

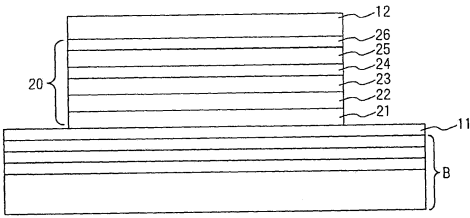
30

40

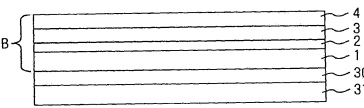
【図1】



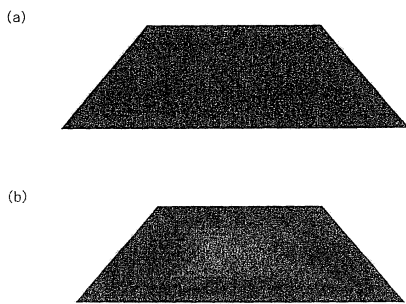
【図2】



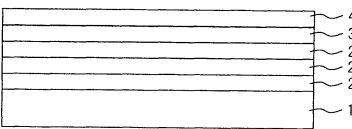
【図3】



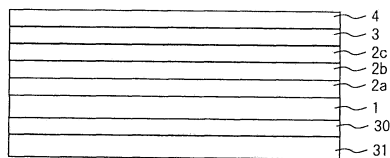
【図6】



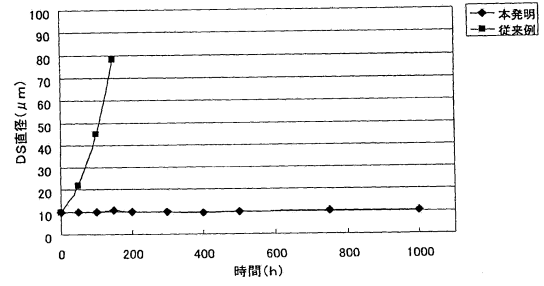
【図7】



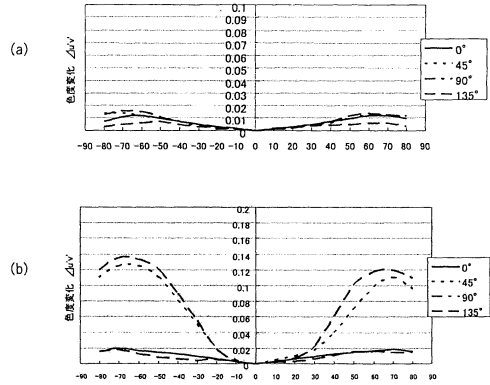
【図8】



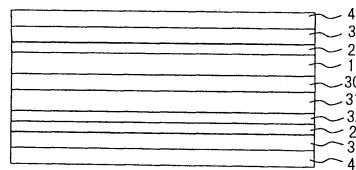
【図4】



【図5】



【図9】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
B 3 2 B	9/00	(2006.01)	B 3 2 B	9/00	A
G 0 2 B	1/115	(2015.01)	G 0 2 B	1/115	
F 2 1 Y	115/15	(2016.01)	F 2 1 Y	115:15	

(56) 参考文献 特開 2 0 0 5 - 1 2 5 7 3 1 (J P , A)
 特開 2 0 1 0 - 1 5 6 9 8 2 (J P , A)
 特開 2 0 0 7 - 0 7 6 2 0 7 (J P , A)
 特開 2 0 1 0 - 1 8 4 4 7 7 (J P , A)
 特開平 1 0 - 3 2 9 2 5 6 (J P , A)
 米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 1 6 0 1 7 8 (U S , A 1)
 特開 2 0 0 9 - 0 3 7 8 1 2 (J P , A)
 特表 2 0 1 1 - 5 0 5 4 5 2 (J P , A)
 米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 2 9 7 3 6 5 (U S , A 1)
 特開 2 0 0 8 - 1 3 4 6 7 0 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)

G 0 2 B 5 / 3 0
 G 0 2 B 1 / 1 0 - 1 / 1 8
 B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
 G 0 2 F 1 / 1 3 3 5
 H 0 1 L 5 1 / 5 0
 H 0 5 B 3 3 / 0 2