

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5834327号

(P5834327)

(45) 発行日 平成27年12月16日 (2015.12.16)

(24) 登録日 平成27年11月13日 (2015.11.13)

(51) Int.Cl.

F I

H O 5 B 33/02 (2006.01)

H O 5 B 33/02

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/14

A

請求項の数 8 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2012-5830 (P2012-5830)
 (22) 出願日 平成24年1月16日 (2012.1.16)
 (65) 公開番号 特開2013-145695 (P2013-145695A)
 (43) 公開日 平成25年7月25日 (2013.7.25)
 審査請求日 平成26年10月6日 (2014.10.6)

(73) 特許権者 000222118
 東洋インキ S Cホールディングス株式会社
 東京都中央区京橋三丁目7番1号
 (73) 特許権者 591183153
 トーヨーカラー株式会社
 東京都中央区京橋二丁目7番19号
 (72) 発明者 木田 佳奈
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
 インキ S Cホールディングス株式会社内
 (72) 発明者 岩田 貫
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
 インキ S Cホールディングス株式会社内
 (72) 発明者 千阪 二郎
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
 インキ S Cホールディングス株式会社内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光散乱用樹脂組成物、および該光散乱樹脂組成物から形成される光散乱層、および該光散乱層を具備する有機 E L 表示装置または有機 E L 照明装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機エレクトロルミネッセンス照明装置の光散乱層を形成するために用いられる光散乱用樹脂組成物であって、

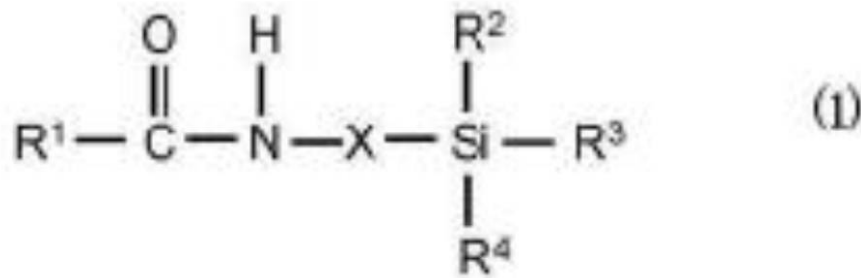
二重結合及び/または架橋性基を含有し、重量平均分子量 (Mw) が 5 0 0 0 以上 2 0 0 0 0 未満である樹脂 (A) を少なくとも含むバインダーと、平均粒子径が 2 0 0 nm 以上 1 . 0 μm 以下である光散乱粒子 (B) を含み、

前記樹脂 (A) を少なくとも含むバインダーが、ウレタンまたはアミド骨格を有する下記一般式で表されるシラン化合物 (D) と、オキシムエステル系の光重合開始剤 (F) を含有し、

前記樹脂 (A) を少なくとも含むバインダーと、前記光散乱粒子 (B) との屈折率差が 0 . 1 以上であることを特徴とする光散乱用樹脂組成物。

一般式 (1) :

【化 1】



10

【一般式（１）中、R¹は炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数６～２０のアリールオキシ基、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数７～３０のアルアルキル基、または、炭素数７～３０のアルカリール基を表し、
Xは炭素数１～２０のアルキレン基、炭素数１～２０のアリーレン基、または、炭素数１～２０のアルコキシレン基を表し、

R²、R³およびR⁴は互いに独立して、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数６～２０のアリールオキシ基、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数７～３０のアルアルキル基、炭素数７～３０のアルカリール基、置換基を有するシロキサン、ハロゲン、ヒドロキシおよび水素を表す。]

20

【請求項２】

前記樹脂（Ａ）が、二重結合を含有し、かつ二重結合当量が４００ｇ／ｍｏｌ以上１６００ｇ／ｍｏｌ以下であることを特徴とする請求項１記載の光散乱用樹脂組成物。

【請求項３】

前記樹脂（Ａ）が、主鎖及び／または側鎖に環状骨格を含有することを特徴とする請求項１または２に記載の光散乱用樹脂組成物。

【請求項４】

前記樹脂（Ａ）がアルカリ可溶性基を含有することを特徴とする請求項１～３いずれか１項に記載の光散乱用樹脂組成物。

【請求項５】

前記バインダーが、二重結合当量が８０ｇ／ｍｏｌ以上１４０ｇ／ｍｏｌ以下であるエチレン性不飽和単量体（Ｃ）をさらに含有することを特徴とする請求項１～４いずれか１項に記載の光散乱用樹脂組成物。

【請求項６】

前記シラン化合物（Ｄ）が、重量平均分子量（M_w）２００以上５０００未満であり、前記シラン化合物（Ｄ）を含む光散乱用樹脂組成物の固形分１００重量％中の含有量が３重量％以上５０重量％未満であることを特徴とする請求項１～５いずれか１項に記載の光散乱用樹脂組成物。

【請求項７】

請求項１～６いずれか１項記載の光散乱用樹脂組成物を用いて形成される光散乱層。

40

【請求項８】

請求項７記載の光散乱層を具備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、有機エレクトロルミネッセンス表示装置または有機エレクトロルミネッセンス照明装置の発光効率を高めるために用いられる、光散乱樹脂組成物、および該光散乱樹脂組成物から形成される光散乱層、および該光散乱層を具備する有機エレクトロルミネッセンス表示装置または有機エレクトロルミネッセンス照明装置に関する。

50

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス（以下、有機ELともいう）素子は、電界を印加することにより、陽極より注入された正孔と陰極より注入された電子との再結合エネルギーにより蛍光性物質などが発光する原理を利用した自発光素子であり、ディスプレイや照明の用途として、近年活発な研究開発が行われている。

【0003】

有機EL素子は、従来のCRTやLCDと比較して、視認性、視野角の面で利点を有すると共に、軽量化、薄層化、フレキシブル性といった優れた特徴を有しているが、一般に、発光層を含め構成する有機薄膜層の屈折率が1.6～2.1と空気より高いため、発光した光の界面での全反射や干渉が起こり易く、その光取り出し効率は20%に満たず、大部分の光を損失している。

10

【0004】

有機EL素子の基本構造の一例としては、透明基板上に、透明電極、発光層を含む2層又は3層からなる有機層、背面電極、TFT基板を順次積層した構造を挙げることができる。有機層から発光した光は、直接、またはアルミニウムなどで形成される背面電極で反射し、透明基板から出射する。その際、発生した光は、透明基板側に効率的に取り出されることが好ましいが、屈折率の異なる隣接層界面に入射する角度によっては全反射を起こし、素子内部を面方向に全反射しながら進む導波光となり、内部で吸収されて減衰してしまい外部に取り出すことができない。この導波する光の割合は隣接層との相対屈折率で決まり、一般的な有機EL素子の場合（空気（ $n=1.0$ ）／透明基板（ $n=1.5$ ）／透明電極（ $n=2.0$ ）／有機層（ $n=1.7$ ）／背面電極）には、大気（空気）に放出されず素子内部を導波する光の割合は約81%となる。すなわち、発光量全体の約19%しか有効に利用できないこととなる。

20

【0005】

このような光の取り出し効率を向上させる手法としては、光散乱層を設けることが提案されている（例えば特許文献1～3参照）。例えば、特許文献1には、透明電極の光取り出し面側に屈折率が発光層と同等またはそれ以上の透明層を設け、かつこの透明層の光取り出し面側に隣接してあるいは透明層の内部に実質的に光散乱層を形成したエレクトロルミネッセンス素子が記載されている。また、特許文献2、3には、光散乱層の光散乱粒子の特性、光散乱粒子とバインダー組成物との屈折率差、バインダー組成物の屈折率などの特徴に関して、数多くの提案がなされている。

30

【0006】

有機EL素子は、透明基板上に透明電極、発光層を含む有機層、背面電極を順次積層して製造する。この際、各層間の密着性は、有機EL素子の性能を左右する重要なポイントである。中でも、基材と透明電極間の密着性は特に重要である。例えば、透明電極を形成する工程では、電極の抵抗値を下げるための高温処理、電極パターン形成のためのエッチング処理を行い、さらに形成した透明電極上に有機層を積層する前に、不純物除去のための溶剤等による洗浄を行う。この際、基材と透明電極の密着性が低い場合、透明電極に微細な亀裂や剥離が生じ、結果、有機EL素子を発光させた際、ダークスポットや輝度ムラ、寿命低下を引き起こしてしまう。

40

また、基材の平坦性も重要なポイントであり、基材の表面に凹凸があると透明電極に膜厚ムラや、微細な突起形成が起こり、局所的に電流が大きい部分が生じ、結果、ショートや寿命低下を引き起こしてしまう。

従来の光散乱層上に透明電極を積層し、必要な加熱、エッチング、溶剤洗浄等の処理を行うと、透明電極に微細な亀裂や突起、剥離が生じやすく、ダークスポットや輝度ムラ、寿命低下を引き起こし、取り出し効率は向上できるものの、実用に耐え得るものはなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【0007】

【特許文献1】特開2004-296429号公報

【特許文献2】特開2005-190931号公報

【特許文献3】特開2009-110930号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、有機EL素子の光取出し効率向上のために透明電極と透明基板との間に設置する光散乱層として用いられ、積層体を製造する際、透明電極に微細な亀裂や突起、剥離を誘引することがなく、光取出し効率が高い有機EL素子を実現し得る光散乱用樹脂組成物と、この光散乱層を具備する有機EL表示装置あるいは有機EL照明を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、前記問題を解決するため、鋭意検討した結果、本発明に達した。上記課題は、二重結合及び/または架橋性基を含有し、重量平均分子量(Mw)が5000以上20000未満である樹脂(A)を少なくとも含むバインダーと、平均粒子径が200nm以上1.0μm以下である光散乱粒子(B)を含むみ、前記樹脂(A)を少なくとも含むバインダーと、前記光散乱粒子(B)との屈折率差が0.1以上であることを特徴とする光散乱用樹脂組成物によって解決できる。

20

即ち、本発明は、有機エレクトロルミネッセンス表示装置または有機エレクトロルミネッセンス照明装置の光散乱層を形成するために用いられる光散乱用樹脂組成物であって、二重結合及び/または架橋性基を含有し、重量平均分子量(Mw)が5000以上20000未満である樹脂(A)を少なくとも含むバインダーと、平均粒子径が200nm以上1.0μm以下である光散乱粒子(B)を含み、前記樹脂(A)を少なくとも含むバインダーと、前記光散乱粒子(B)との屈折率差が0.1以上であることを特徴とする光散乱用樹脂組成物に関する。

【0010】

更に、本発明は、前記樹脂(A)が、二重結合当量が400g/mol以上1600g/mol以下であることを特徴とする上記光散乱用樹脂組成物に関する。

30

更に、本発明は、前記樹脂(A)が、主鎖及び/または側鎖に環状骨格を含有することを特徴とする上記光散乱用樹脂組成物に関する。

更に、本発明は、前記樹脂(A)がアルカリ可溶性基を含有することを特徴とする上記光散乱用樹脂組成物に関する。

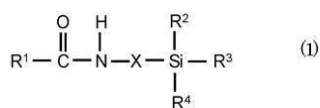
更に、本発明は、前記バインダーが、二重結合当量が80g/mol以上140g/mol以下であるエチレン性不飽和単量体(C)をさらに含有することを特徴とする上記光散乱用樹脂組成物に関する。

更に、本発明は、前記バインダーが、ウレタンまたはアミド骨格を有する下記一般式で表されるシラン化合物(D)を含有する上記光散乱用樹脂組成物に関する。

一般式(1)：

40

【化1】



[一般式(1)中、R¹は炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリールオキ

50

シ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～30のアルアルキル基、または、炭素数7～30のアルカリール基を表し、

Xは炭素数1～20のアルキレン基、炭素数1～20のアリーレン基、または、炭素数1～20のアルコキシレン基を表し、

R^2 、 R^3 および R^4 は互いに独立して、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～30のアルアルキル基、炭素数7～30のアルカリール基、置換基を有するシロキサン、ハロゲン、ヒドロキシおよび水素を表す。]

更に、本発明は、前記シラン化合物(D)が、重量平均分子量(Mw)200以上5000未満であり、前記シラン化合物(D)を含む光散乱用樹脂組成物の固形分100重量%中の含有量が3重量%以上50重量%未満であることを特徴とする上記光散乱用樹脂組成物に関する。

10

更に、本発明は、前記バインダーが、平均1次粒子径が100nm以下の金属酸化物微粒子(E)をさらに含有することを特徴とする上記光散乱用樹脂組成物に関する。

更に、本発明は、前記金属酸化物微粒子(E)が、 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 の中から選択される、少なくとも1種の金属酸化物粒子であることを特徴とする上記光散乱用樹脂組成物に関する。

更に、本発明は、前記バインダーが、オキシムエステル系の光重合開始剤(F)をさらに含有することを特徴とする上記光散乱用樹脂組成物に関する。

更に、本発明は、上記の光散乱用樹脂組成物を用いて形成される光散乱層に関する。

20

更に、本発明は、上記の光散乱層を具備する有機エレクトロルミネッセンス表示装置に関する。

更に、本発明は、上記の光散乱層を具備する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】

本発明の光散乱用樹脂組成物からなる光散乱層を透明電極と透明基板との間に設置する事により、透明電極の微細な亀裂や突起、剥離の発生を抑制でき、実用物性が高く、光取り出し効率の高い、有機エレクトロルミネッセンス表示装置または有機エレクトロルミネッセンス照明装置を製造する事ができる。

30

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下に本発明の実施の形態を詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例(代表例)であり、本発明はその要旨を超えない限りこれらの内容に特定されない。

【0013】

本発明の光散乱用樹脂組成物は、二重結合及び/または架橋性基を含有し、重量平均分子量(Mw)が5000以上20000未満である樹脂(A)を少なくとも含むバインダー組成物と、平均粒子径が200nm以上1.0μm以下である光散乱粒子(B)を含むことを特徴としている。

40

樹脂(A)を少なくとも含むバインダー組成物は、任意に、その他の成分をさらに含有することができ、例えば、後述のエチレン性不飽和単量体(C)、シラン化合物(D)、金属酸化物微粒子(E)、オキシムエステル系の光重合開始剤(F)をさらに含むことが好ましい。

まず、樹脂(A)について説明する。

【0014】

<樹脂(A)>

本発明で用いられる樹脂(A)は二重結合及び/または架橋性基を含有し、重量平均分子量(Mw)が5000以上20000未満である事を特徴とする。樹脂(A)は、光散乱用組成物中で、硬化収縮を低減し、透明電極に生じる微細な亀裂や剥離を抑制する効果を

50

もたらす。

【0015】

樹脂（Ａ）の５％熱分解温度は２００℃以上が好ましい。本発明における５％熱分解温度とは、加熱により５％の重量が減少したときの温度を示し、熱重量測定で測定した値である。例えば、セイコーインスツルメンツ（株）製 示差熱重量同時測定装置 EXST ER TG／DTA 6300 で測定できる。樹脂（Ａ）の５％熱分解温度が２００℃未満であると、耐熱性が低く、透明電極の積層工程で十分に加熱できず、電極の抵抗値が下げられないおそれがある。

【0016】

本発明における重量平均分子量（ M_w ）は、ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて測定した値であり、例えば、昭和電工（株）製 ゲル浸透クロマトグラフィーGPC-101で測定できる。樹脂（Ａ）の重量平均分子量（ M_w ）が５０００以下であると、光散乱層の耐薬品性が不足し、有機層を積層する前の溶剤洗浄工程で光散乱層あるいは透明電極が剥離するおそれがある。また、重量平均分子量（ M_w ）が２００００以上であると、粘度が高く、後述する光散乱粒子（Ｂ）や金属酸化物微粒子（Ｅ）が凝集し、光散乱層の表面粗さが粗くなり、透明電極を形成する際、ショートや寿命低下の原因となる、微細な突起が生じるおそれがある。

【0017】

樹脂（Ａ）の種類に特に制限はなく、発光層から放出される光、例えば、可視光線、近赤外線あるいは近紫外線等の所定の波長帯域の光に対して透明性を有する樹脂であればよく、熱可塑性、熱硬化性、可視光線や紫外線や赤外線等による光（電磁波）硬化性、電子線照射による電子線硬化性等の硬化性樹脂が好適に用いられる。このような樹脂としては、例えば、ポリカーボネート（PC）、ポリスチレン（PS）、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアリレート、ポリアミド、フェノールホルムアルデヒド（フェノール樹脂）、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、アクリロニトリル・スチレン共重合体（AS樹脂）、メチルメタクレート・スチレン共重合体（MS樹脂）、ポリ４－メチルペンテン、ノルボルネン系ポリマー、ポリウレタン、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂等が挙げられる。これらは、１種を単独で、または必要に応じて任意の比率で２種以上混合して用いることができる。

【0018】

中でも、樹脂（Ａ）は、透明性、エッチャント耐性の観点から、主鎖または側鎖に環状骨格を含むことが好ましい。ここで言う環状骨格とは、脂肪族環、芳香族環、O原子および/またはN原子を含む複素環である。具体的には、

水添ビスフェノールA骨格、シクロヘキシル骨格、ノルボルネン骨格、アダマンタン骨格等の脂肪族環；

フェニル基、フェニレン基、インデン、ビスフェノールA骨格、フルオレン骨格等の芳香族環；

テトラヒドロフラン骨格、フラン骨格、テトラヒドロピラン骨格、ピラン骨格、イソシアヌレート骨格、オキサゾリドン骨格等のO原子および/またはN原子を含む複素環から選ばれる１種類または２種類以上の環状構造を有するポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、アクリル樹脂等が挙げられる。中でも、アクリル樹脂が耐熱性、耐光性の点から好適に使用される。

【0019】

本発明で用いられる樹脂（Ａ）の使用量は、光散乱用樹脂組成物中、５～７０重量％であるのが好ましく、１０～６０重量％部がより好ましい。５重量％未満では、光散乱用組成物中、後述するエチレン性不飽和単量体（Ｃ）が多くなるため、硬化収縮が大きくなり、透明電極に微細な亀裂や剥離を生じやすく、７０重量％を超えると十分なエッチャント耐性を保てない。

【0020】

また、樹脂（Ａ）は、二重結合及び/または架橋性基を有しており、これにより、耐熱

10

20

30

40

50

性、耐薬品性が向上する。二重結合としては、(メタ)アクリレート基、マレイミド基のような不飽和基が挙げられる。また、架橋性基としては、熱架橋性基あるいは紫外線または電子線架橋性基を有することが好ましい。熱架橋性部位としては、水酸基、エポキシ基、オキセタニル基、酸(カルボキシル)基、イソシアネート基が挙げられる。また、紫外線または電子線架橋性部位としては、エポキシ基、オキセタニル基などが挙げられる。これらは、1種類から構成されていてもよいし、2種類以上が混合された状態で構成されていてもよい。

【0021】

中でも、(メタ)アクリレート基、マレイミド基のような不飽和基を含有する事が好ましく、その二重結合当量は400 g/mol以上1600 g/mol以下が好ましい。樹脂(A)の二重結合当量が400 g/mol以下であると、樹脂の硬化収縮が大きくなるため、透明電極に微細な亀裂や剥離が生じることがある。一方、二重結合当量が1600 g/mol以上であると架橋不足のため、エッチング耐性が不足したり、有機層積層前の溶剤洗浄工程で光散乱層あるいは透明電極が剥離するおそれがある。

【0022】

本発明の樹脂(A)として好適なポリアクリレートを得る方法としては、特に制限はないが、例えば、水酸基、エポキシ基、酸(カルボキシル)基、イソシアネート基の中から選ばれる1種または2種の官能基を有するエチレン性不飽和単量体を含む不飽和単量体成分を重合させてなる共重合体中の官能基を、前記官能基と反応可能な官能基を有するエチレン性不飽和単量体で変性する方法が挙げられる。共重合体の官能基と、変性に使用するエチレン性不飽和単量体の官能基の組み合わせは、特に制限は無いが、例えば、水酸基とイソシアネート基、水酸基とエポキシ基、エポキシ基と酸(カルボキシル)基等が挙げられる。

【0023】

(水酸基を有するエチレン性不飽和単量体)

水酸基を有するエチレン性不飽和単量体としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-若しくは3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-若しくは3-若しくは4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、又はシクロヘキサンジメタノールモノ(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類が挙げられる。

【0024】

(エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体)

エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、β-メチルグリシジル(メタ)アクリレート、β-プロピルグリシジル(メタ)アクリレート、β-メチルグリシジル-α-エチルアクリレート、3-メチル-3,4-エポキシブチル(メタ)アクリレート、4-メチル-4,5-エポキシペンチル(メタ)アクリレート、5-メチル-5,6-エポキシヘキシル(メタ)アクリレート、グリシジルビニルエーテルなどが挙げられ、グリシジル(メタ)アクリレートが好ましい。

【0025】

(酸(カルボキシル)基を有するエチレン性不飽和単量体)

酸基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸やイタコン酸、クロトン酸、o-、m-、p-ビニル安息香酸、(メタ)アクリル酸のα位ハロアルキル、アルコキシル、ハロゲン、ニトロ、シアノ置換体等のモノカルボン酸等のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(不飽和一塩基酸)、テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸等の多塩基酸無水物等が挙げられるが、これらの中でも特に、(メタ)アクリル酸が好ましい。

【0026】

(イソシアネート基を有する不飽和単量体)

イソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体としては、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、又は1,1-ビス[(メタ)アクリロイルオキシ]エチ

10

20

30

40

50

ルイソシアネート等が挙げられる。

【0027】

樹脂(A)を構成するその他のエチレン性不飽和単量体成分としては、エチレン性不飽和基を有するものであれば特に制限は無いが、例えば、(メタ)アクリル酸エステル類、N-ビニルピロリドン、スチレン類、アクリルアミド類、その他のビニル化合物、及びマクロモノマー類が挙げられる。

【0028】

中でも、前述したように、樹脂(A)の主鎖または側鎖に環状骨格を導入するエチレン性不飽和単量体を共重合することが好ましい。

主鎖に環状骨格を導入するエチレン性不飽和単量体としては、

インデン、ベンゾフラン、ノルボルネン、シクロヘキセン等の環状ジエン類；

ビニルシクロプロパン等のメタクリル酸エステル類との共重合時に分子内環化反応が進行し、主鎖に五または六員環が形成される単量体等が挙げられる。

側鎖に環状骨格を導入するエチレン性不飽和単量体としては、

イソボルニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、1-アダマンダン(メタ)アクリレート等の脂肪族環含有(メタ)アクリレート；

ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、パラクミルEO変性(メタ)アクリレート等の芳香族環含有(メタ)アクリレート；

スチレンおよびその誘導体、メチルスチレン等のスチレン類；

テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、環状トリメチロールプロパンフォルマル(メタ)アクリレート、(2-エチル-2-メチル-1,3-ジオキソラン-4-イル)(メタ)アクリレート、(2-イソブチル-2-メチル-1,3-ジオキソラン-4-イル)(メタ)アクリレート、(1,4-ジオキサスピロ[4,5]デカ-2-イル)(メタ)アクリレート、ペンタメチルピペリジル(メタ)アクリレート、オキサゾリドン(メタ)アクリレート等のO原子および/またはN原子を含む複素環含有(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは、1種を単独で、または必要に応じて任意の比率で2種以上混合して用いることができる。

【0029】

主鎖または側鎖に環状骨格を導入するエチレン性不飽和単量体の割合は、特に制限されないが、樹脂(A)を構成する単量体の合計100重量%中、5~50重量%が好ましい。主鎖または側鎖に環状骨格を導入するエチレン性不飽和単量体の量が多すぎると重合の制御が困難になり、所望の分子量が得られ難くなるおそれがある。一方、少なすぎると、エッチャント耐性が不十分となるおそれがある。

【0030】

主鎖または側鎖に環状骨格を含むエチレン性不飽和単量体以外の共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、等の(メタ)アクリル酸エステル類；

(メタ)アクリルアミド、メチロール(メタ)アクリルアミド、アルコキシメチロール(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド等のアクリルアミド類；

(メタ)アクリロニトリル、エチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニル化合物；

等が挙げられる。これらは、1種を単独で、または必要に応じて任意の比率で2種以上混合して用いることができる。

【0031】

樹脂(A)の5%熱分解温度、二重結合当量は、共重合および変性に使用するエチレン

10

20

30

40

50

性不飽和単量体の種類と配合によって制御でき、重量平均分子量 (M_w) は、重合開始剤の種類や量などの重合条件によって制御することが可能である。

【0032】

樹脂 (A) は、使用するエチレン性不飽和単量体の種類と配合により、任意の物性を付与する事が可能である。例えば、樹脂 (A) に、現像性を付与する場合、アルカリ可溶性を発現するために、カルボキシル基などの酸基を導入する。酸基の導入方法としては、特に制限されないが、上述した酸基を有するエチレン性不飽和単量体を含む共重合体を、酸基が残存するように変性を行う方法、あるいは、上述した水酸基を有するエチレン性不飽和単量体を含む共重合体を、上述した多塩基酸無水物で変性する方法等が挙げられる。現像性付与時の樹脂 (A) の酸価は、 30 mg KOH/g 以上 200 mg KOH/g 未満が好ましい。酸価が 30 mg KOH/g 未満であると十分な現像性を確保できず、 200 mg KOH/g 以上であると後述するシラン化合物 (D) の加水分解を促進し、光散乱層の基板密着性が経時と共に低下するおそれがある。

10

【0033】

樹脂 (A) の合成は、重合開始剤の存在下、不活性ガス気流下、一般的には $50 \sim 150^\circ\text{C}$ で $2 \sim 10$ 時間かけて、前記エチレン性不飽和単量体の共重合および変性を行う。重合反応の方法としては、特に制限はなく、従来公知の各種重合方法を採用することができるが、特に、溶液重合法によることが好ましい。なお、重合温度や重合濃度 (重合濃度 = $[\text{単量体成分の全重量} / (\text{単量体成分の全重量} + \text{溶媒重量})] \times 100$ とする) は、使用する単量体成分の種類や比率、目標とするポリマーの分子量によって異なるが、好ましくは、重合温度 $40 \sim 150^\circ\text{C}$ 、重合濃度 $5 \sim 50\%$ とするのがよく、さらに好ましくは、重合温度 $60 \sim 130^\circ\text{C}$ 、重合濃度 $10 \sim 40\%$ とするのがよい。

20

【0034】

樹脂 (A) の合成に用いる重合開始剤としては、有機過酸化物やアゾ化合物等が使用できる。有機過酸化物としては、ベンゾイルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等が例示できる。また、アゾ化合物としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられる。重合開始剤は、上記エチレン性不飽和単量体 100 重量部に対して、好ましくは $1 \sim 20$ 重量部の範囲で使用される。

30

【0035】

樹脂 (A) の合成に用いる溶剤としては、水、水混和性有機溶剤、酢酸エステル、ケトン類、キシレン、エチルベンゼンなどを用いることができる。なお、水混和性有機溶剤としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール等のアルコール系溶剤や、エチレングリコールまたはジエチレングリコールのモノまたはジアルキルエーテル等が挙げられる。また、酢酸エステルとしては、エチルセルソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどが例示でき、ケトン類としては、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられる。

【0036】

<光散乱粒子 (B)>

40

本発明における光散乱粒子 (B) は、有機エレクトロルミネッセンス素子内で全反射により導波している光を散乱し、取り出す効果をもたらす。

本発明における光散乱粒子 (B) は、種類は限定されず、有機微粒子であっても、無機微粒子であってもよく、有機微粒子としては、ポリメチルメタクリレートビーズ、アクリルースチレン共重合体ビーズ、メラミンビーズ、ポリカーボネートビーズ、スチレンビーズ、架橋ポリスチレンビーズ、ポリ塩化ビニルビーズ、ベンゾグアナミン-メラミンホルムアルデヒドビーズ等が用いられる。無機微粒子としては、 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、等が用いられる。これらは、2種類以上を併用しても良い。

【0037】

50

本発明では、少なくとも樹脂（Ａ）を含むバインダー組成物と、光散乱粒子（Ｂ）との屈折率差が０．１以上であることを特徴とする。ここでいう少なくとも樹脂（Ａ）を含むバインダー組成物とは、例えば、光散乱用樹脂組成物における（Ａ）：（Ｂ）：（Ｃ）：（Ｄ）：（Ｅ）＝３５：１０：１０：５：４０（重量％）の場合、（Ａ）：（Ｃ）：（Ｄ）：（Ｅ）＝３５：１０：５：４０（重量比）で混合した組成物を意味する。前記屈折率差が０．１以上であると、発光素子の中で全反射により導波している光がバインダー組成物と光散乱粒子（Ｂ）の界面で散乱し、光取り出し効率が向上する。屈折率差は大きくなるほど光取り出し効率は向上する。

バインダー組成物の屈折率は、透明基盤の屈折率が１．５程度、透明電極の屈折率が１．８～２．０程度であることから、その値が１．５～２．０であることが望ましい。バインダー組成物の屈折率は、使用する各構成成分の組成比によって決まり、後述する、任意に添加できる金属酸化物粒子（Ｅ）は、バインダー組成物の屈折率調整剤として機能するものである。また、光散乱粒子（Ｂ）の屈折率は、有機粒子の場合、１．５～１．８であり、無機粒子の場合１．３～２．５である。よって、バインダー組成物と、光散乱粒子（Ｂ）を適宜選択することでその屈折率差を０．１以上にすることが可能である。

以下に、屈折率の値を記す。

樹脂（Ａ）としては、エポキシ樹脂：１．５３～１．５７、アクリレート樹脂：１．４９～１．５９であり、

金属酸化物粒子（Ｅ）としては、酸化チタン（ TiO_2 ）：２．５、酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）：２．２、酸化亜鉛（ ZnO ）：１．９、酸化スズ（ SnO_2 ）：２．０である。

これらを含むバインダー組成物の屈折率は、好ましくは１．５～２．０である。

散乱粒子（Ｂ）としては、メタクリル酸エステル共重合体ビーズ：１．４５～１．６０、アクリルースチレン共重合体ビーズ：１．５～１．６、メラミンビーズ：１．６５、 SiO_2 ：１．４５、 ZrO_2 ：２．２、 TiO_2 ：２．５であり、好ましくはバインダー組成物との屈折率差が大きく出来るトリフルオロエチルメタクリレート共重合体ビーズ：１．４６や TiO_2 ：２．５である。

バインダー組成物の屈折率は、アッペ屈折計により実測した値である。

【００３８】

本発明で用いられる光散乱粒子（Ｂ）の平均粒子径は、２００ｎｍ以上、１．０μｍ以下である。光散乱粒子（Ｂ）の平均粒子径が２００ｎｍ未満であると、十分な散乱効果が現れず、１．０μｍ以上であると散乱層の表面粗さが大きくなり、透明電極の膜厚ムラや突起を生じ、輝度ムラや寿命が低下するおそれがある。また、無機微粒子を用いる場合は、透過率の観点から、２００ｎｍ以上、５００ｎｍ以下であることが好ましい。

ここで言う平均粒子径とは、後述の平均１次粒子径とは異なり、凝集による２次粒子の粒子径を加味したものを示す。平均粒子径は、動的光散乱法を利用して測定した分散粒径 D_{50} の値であり、例えば日機装（株）製「ナノトラックＵＰＡ」で測定することができる。

【００３９】

本発明で用いられる光散乱粒子（Ｂ）の使用量は、光散乱用樹脂組成物中、１～２０重量％であるのが好ましく、１～１０重量％がより好ましい。１重量％未満では十分な散乱効果が現れず、３０重量％を超えると粒子同士が凝集しやすく、光散乱層の表面粗さが大きくなる。

【００４０】

本発明の光散乱用樹脂組成物は、樹脂（Ａ）と光散乱粒子（Ｂ）の他に、多官能単量体を含むことができる。これを含むことで、エッチャント耐性に優れるものとなる。中でも、透過率の維持、架橋密度と密着性のバランスなどの観点から二重結合当量が８０以上１４０以下のエチレン性不飽和単量体（Ｃ）であることが特に好ましい。

<エチレン性不飽和単量体（Ｃ）>

二重結合当量が８０以上１４０以下であるエチレン性不飽和単量体（Ｃ）としては、例

10

20

30

40

50

えば、1，6－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1，4－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等のトリ（メタ）アクリレート；

ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジートリメチロールプロパントテトラアクリレート、ジペンタエリスリトール（モノヒドロキシ）ペンタアクリレート等の脂肪族多官能（メタ）アクリレート；

ジシクロペンタジエニルジ（メタ）アクリレート等の多官能型脂環式（メタ）アクリレート；

その他、二重結合当量が80以上140以下で2官能以上のポリウレタンエーテル（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。また、これらは1種を単独で、または必要に応じて任意の比率で2種以上混合して用いる事ができる。

【0041】

本発明で用いられエチレン性不飽和単量体（C）の使用量は、光散乱用樹脂組成物中、15～40重量%以下であるのが好ましい。15重量%未満では十分なエッチャント耐性が得られず、40重量%を超えると、硬化収縮が大きくなり、透明基板や透明電極に微細な亀裂が生じたり、密着性が低下し剥離する場合がある。

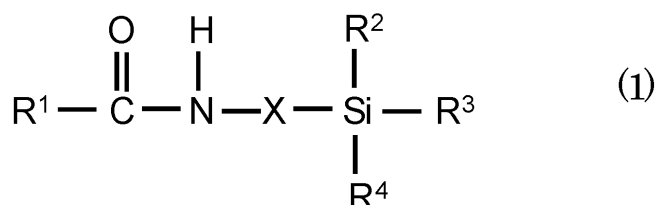
【0042】

<シラン化合物（D）>

本発明の光散乱用樹脂組成物は、さらに、ウレタンまたはアミド骨格を有する下記一般式（1）で表されるシラン化合物（D）を含有することが好ましい。

一般式（1）：

【化1】



[一般式（1）中、R¹は炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～30のアルアルキル基、または、炭素数7～30のアルカリール基を表し、

Xは炭素数1～20のアルキレン基、炭素数1～20のアリーレン基、または、炭素数1～20のアルコキシレン基を表し、

R²、R³およびR⁴は互いに独立して、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～30のアルアルキル基、炭素数7～30のアルカリール基、置換基を有するシロキサン、ハロゲン、ヒドロキシおよび水素を表す。]

【0043】

一般式（1）で表わされるシラン化合物（D）を含むことにより透明基板や透明電極との密着性が向上する。

【0044】

一般式（1）で表わされるシラン化合物（D）としては、例えば（3－カルバメートエ

チル)プロピルトリエトキシシラン、(3-カルバメートエチル)プロピルトリメトキシシラン、(3-カルバメートエチル)プロピルトリプロパキシシラン、(3-カルバメートプロピル)プロピルトリエトキシシラン、(3-カルバメートプロピル)プロピルトリメトキシシラン、(3-カルバメートプロピル)プロピルトリプロパキシシラン、(3-カルバメートブチル)プロピルトリエトキシシラン、(3-カルバメートブチル)プロピルトリメトキシシラン、(3-カルバメートブチル)プロピルトリプロパキシシラン、(3-カルバメートブチル)ブチルトリプロパキシシラン、(3-カルバメートブチル)プロピルメチルジエトキシシラン、(3-カルバメートペンチル)プロピルトリエトキシシラン、(3-カルバメートヘキシル)プロピルトリエトキシシラン、3-カルバメートオクチル)ペンチルトリブトキシシラン、

10

(3-カルバメートエチル)プロピルシリルトリクロライド、(3-カルバメートエチル)プロピルトリメチルシラン、3-カルバメートエチル)プロピルジメチルシラン、3-カルバメートエチル)プロピルトリブチルシラン、3-カルバメートエチル)エチル-p-キシレントリエトキシシラン、3-カルバメートエチル)-p-フェニレントリエトキシシランなどが挙げられるが、これらに限らない。また一般式(1)で表わされるシラン化合物(D)は、光散乱用組成物に、加水分解物であるシラノール化合物の形態で、あるいは縮合物であるポリオルガノシロキサン化合物の形態で添加しても良い。

【0045】

本発明で用いられるシラン化合物(D)の重量平均分子量(Mw)は、200以上500未満が好ましい。シラン化合物(D)の重量平均分子量(Mw)が200未満の場合、十分な基材密着性が得られない場合があり、5000以上の場合、エッチャント耐性が悪化するため好ましくない場合がある。

20

【0046】

また、本発明で用いられるシラン化合物(D)の使用量は、光散乱用樹脂組成物中、3重量%以上、50重量%未満であるのが好ましく、10~40重量%部がより好ましい。3重量%未満では十分な密着性が得られず、50重量%を超えると透過率が低下する場合がある。

【0047】

イソシアネート基含有シラン化合物、例えば3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリプロパキシシランは、光散乱用樹脂組成物中の溶剤、樹脂、単量体、水分と反応して白濁したり、ゲル化したりすることがある。また、その硬化塗膜は安定して基材密着性を発現できない。対して、一般式(1)で表されるシラン化合物(D)は、イソシアネート基のような高い反応性部位を持たないため、熱的、化学的に安定であり、光散乱用樹脂組成物中でも経時安定性に優れており、安定して良好な基材密着性を示す事ができる。

30

【0048】

<金属酸化物微粒子(E)>

本発明の光散乱用樹脂組成物は、金属酸化物粒子(E)の添加により、任意の屈折率に調整する事が出来る。

本発明で用いられる金属酸化物粒子(E)は、可視光域において1.8~2.8の屈折率を有することが望ましい。ここで、金属酸化物粒子(E)の屈折率とは、金属酸化物粒子を構成する材料のバルクの屈折率を意味する。金属酸化物粒子(E)の屈折率は、アッベ屈折率計あるいはVブロック方式の屈折率計を用いて測定することができる。

40

【0049】

本発明における金属酸化物粒子(E)としては、具体的には、酸化チタン(TiO₂)、酸化ジルコニウム(ZrO₂)、酸化セリウム(CeO₂)、酸化ハフニウム(HfO₂)、五酸化ニオブ(Nb₂O₅)、五酸化タンタル(Ta₂O₅)、酸化インジウム(In₂O₃)、酸化スズ(SnO₂)、ITO、酸化亜鉛(ZnO)から成る群から選択された少なくとも1種類の材料から成る粒子を例示することが出来る。金属酸化物粒子は、これらの材料の内の1種類から構成されていてもよいし、2種類以上が混合された状態で構成さ

50

れていてもよい。

【0050】

金属酸化物粒子（E）の粒径は、散乱層の透明性を維持するため、粒子間に強い凝集がないことが好ましく、その平均1次粒子径は100nm以下が好ましい。平均1次粒子径を100nm以下に規定することで、可視光域において透明なバインダー組成物を得ることができる。本発明の平均1次粒子径とは凝集を加味しない個々の粒子径のことを示し、例えば、透過型電子顕微鏡（TEM）または走査型電子顕微鏡（SEM）などを用いて実測した50個の粒子直径の平均値である。

【0051】

金属酸化物粒子（E）は、粉体のものを用いることができる他、予め溶剤に分散した分散液を用いても構わない。中でも、平均粒子径が200nm以下の分散状態を保つために、分散液を用いることが好ましい。分散方法は、金属酸化物粒子（E）の表面状態に合わせた分散剤を用い、ペイントコンディショナー（レッドデビル社製）、ボールミル、サンドミル（シンマルエンタープライゼス社製「ダイノール」等）、アトライター、パールミル（アイリッヒ社製「DCPミル」等）、コボールミル、ホモミキサー、ホモジナイザー（エム・テクニク社製「クレアミックス」等）、湿式ジェットミル（ジーナス社製「ジーナスP Y」、ナノマイザー社製「ナノマイザー」）、微小ビーズミル（寿工業（株）製「スーパーアベックミル」、「ウルトラアベックミル」）等の分散機が使用できる。分散機にメディアを使う場合には、ガラスビーズ、ジルコニアビーズ、アルミナビーズ、磁性ビーズ、スチレンビーズ等を用いることが好ましい。分散に関しては、2種類以上の分散機、または大きさの異なる2種類以上のメディアをそれぞれ使い、段階的に使用しても差し支えない。分散の程度としては、動的光散乱法を利用した日機装（株）製「ナノトラックUPA」で測定した場合、分散粒径D99が200nm未満が好ましい。

【0052】

金属酸化物粒子（E）としては、酸化チタン（TiO₂）、酸化ジルコニウム（ZrO₂）、酸化亜鉛（ZnO）、酸化スズ（SnO₂）が好ましく、酸化チタン（TiO₂）、酸化ジルコニウム（ZrO₂）が、透明性、分散性、耐候性、耐光性等の観点から特に好ましい。

【0053】

樹脂（A）と金属酸化物微粒子（E）とを含有するバインダー組成物は、可視光波長領域において、光路長1mmにおける光透過率が80%以上が好ましく、より好ましくは85%以上である。この光透過率は、樹脂（A）における金属酸化物粒子（E）の含有率により異なる。

【0054】

また、金属酸化物粒子（E）の屈折率は1.8～2.5であるから、金属酸化物粒子（E）を樹脂（A）中に分散させることにより、樹脂（A）の屈折率1.4～1.5程度と比べて、散乱層全体の屈折率をそれ以上に向上させることが可能である。

【0055】

本発明で用いられる金属酸化物粒子（E）の使用量は、光散乱用樹脂組成物中、70重量%以下であるのが好ましく、50重量%以下がより好ましい。70重量%を超えると、粒子同士が凝集したり、樹脂量が少ないため塗膜が脆くなったりする。

【0056】

＜光重合開始剤（F）＞

本発明の光散乱用樹脂組成物は、重合開始剤を配合しなくても熱重合させることができる。しかし、UV光で短時間に硬化させたい場合や溶剤現像型あるいはアルカリ現像型の感光性光散乱用樹脂組成物としてフォトリソグラフィ法により光散乱層を形成したい場合などには、光重合開始剤（F）を添加することができる。

【0057】

光重合開始剤（F）としては、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、1-(4-イソプロピルフェ

10

20

30

40

50

ニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - ブタン - 1 - オン、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン等のアセトフェノン系光重合開始剤、1, 2 - オクタジオン - 1 - [4 - (フェニルチオ) - , 2 - (o - ベンゾイルオキシム)]、エタノン、1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9H - カルバゾール - 3 - イル] - , 1 - (o - アセチルオキシム)等のオキシムエステル系光重合開始剤、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール等のベンゾイン系光重合開始剤、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4 - フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - 4' - メチルジフェニルサルファイド等のベンゾフェノン系光重合開始剤、チオキサソソ、2 - クロルチオキサソソ、2 - メチルチオキサソソ、イソプロピルチオキサソソ、2, 4 - ジイソプロピルチオキサソソ等のチオキサソソ系光重合開始剤、2, 4, 6 - トリクロロ - s - トリアジン、2 - フェニル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - メトキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - トリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - ピペロニル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - スチリル - s - トリアジン、2 - (ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - メトキシ - ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4 - トリクロロメチル - (ピペロニル) - 6 - トリアジン、2, 4 - トリクロロメチル(4' - メトキシスチリル) - 6 - トリアジン等のトリアジン系光重合開始剤、ボレート系光重合開始剤、カルバゾール系光重合開始剤、イミダゾール系光重合開始剤等が用いられ、これらを単独で、あるいは2種以上混合して用いることができる。

【0058】

中でも、オキシムエステル系光重合開始剤は感度が高く、添加量が少なくても良いため、透過率が高くなることから好ましく、さらには、1, 2 - オクタジオン - 1 - [4 - (フェニルチオ) - , 2 - (o - ベンゾイルオキシム)]が、加熱工程時に黄変しないため、透過率が高い光散乱用樹脂組成物を提供することができるため、より好ましい。これらはそれぞれを単独で用いても良く、ともに含んでも良い。

【0059】

光重合開始剤は、光散乱用樹脂組成物中、1 ~ 30 重量%の量で用いることが好ましく、透過率の観点から1 ~ 10 重量%の量で用いることがより好ましい。

【0060】

本発明の光散乱用樹脂組成物は、さらに増感剤として、 α - アシロキシエステル、アシルフオスフィンオキサイド、メチルフェニルグリオキシレート、ベンジル、9, 10 - フェナンスレンキノン、カンファーキノン、エチルアンスラキノン、4, 4' - ジエチルイソフタロフェノン、3, 3', 4, 4' - テトラ(ト - ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4, 4' - ジエチルアミノベンゾフェノン等の化合物を併用することもできる。

増感剤は、光重合開始剤100重量部に対して、0.1 ~ 150重量部の量で用いることができる。

【0061】

<光散乱用樹脂組成物の製造方法>

本発明における光散乱用樹脂組成物の製造方法は特に限定されるものではなく、微粒子と樹脂を均一に混合するのに用いられる方法であれば良く、通常用いられる従来公知の方法で何ら構わない。

【0062】

すなわち、具体的には例えば、光散乱用樹脂組成物を構成する各成分をそれぞれ独立し

10

20

30

40

50

て作成し、その後に混合させるあるいは混練する方法、予め作成した光散乱粒子（B）や必要に応じて金属酸化物微粒子（E）が存在する条件で樹脂（A）を重合し、その他の成分を混合する方法など、いずれの方法も採用できる。分散安定性の観点からは、光散乱粒子（B）分散液と、必要に応じて金属酸化物粒子（E）分散液と、樹脂（A）が溶解した溶液と、その他の成分とを均一に混合する方法が好ましく挙げられる。

【0063】

また、本発明の光散乱用樹脂組成物には、その他必要に応じて単官能単量体、紫外線吸収剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、帯電防止剤、界面活性剤、貯蔵安定剤、レベリング剤、光安定剤などを使用することもできる。

【0064】

<光散乱層>

本発明の光散乱用樹脂組成物から形成される光散乱層は、ガラスなどの透明基板上に光散乱用樹脂組成物を塗布し、得られた塗膜を加熱、あるいは紫外線や電子線等の照射を施し、この塗膜を硬化させることによって得られる。塗工方法としては、公知の方法を用いることができ、例えばロットまたはワイヤーバーなどを用いた方法や、マイクログラビア、グラビア、ダイ、カーテン、リップ、スロットまたはスピンなどの各種コーティング方法を用いることができる。また、本発明の光散乱用樹脂組成物は、感光性樹脂組成物の形態でも使用することができ、その場合は、透明基板に塗布した後に溶液現像またはアルカリ現像工程によってパターン形成される。

【0065】

<有機EL表示装置および有機EL発光装置>

本発明の有機EL表示装置および有機EL発光装置は、透明基板と透明電極との間に、光散乱用樹脂組成物から形成される光散乱層を具備したものである。製造方法としては、上記のように光散乱層を設けた後、光散乱層の上に透明電極を形成する。透明電極の材料としては、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などを用いることができ、好ましくは仕事関数が4 eV以上の材料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（ITO）等の導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、およびこれらとITOとの積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点からITOが好ましい。透明電極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常50 nm ~ 300 nm程度が好ましい。透明電極の形成方法としては、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルゲル法など）、分散物の塗布などの方法が用いられる。形成した透明電極は、所望に応じて、エッチング処理を行い、パターンを形成する。さらに、洗浄その他の処理により、装置の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めることも可能である。例えばITOの場合、UV-オゾン処理などが効果的である。

【0066】

次に、上記のように透明電極を光散乱層の表面に設けた後、透明電極の表面に有機EL層を形成する。有機EL層には、発光層のほか、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、などを有してもよく、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよい。

【0067】

まずは、透明電極の表面に正孔注入層、正孔輸送層を形成する。正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有しているものであればよい。その具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、ス

10

20

30

40

50

チリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ（N-ビニルカルバゾール）誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー等が挙げられる。正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常10nm～500nmが好ましい。正孔注入層、正孔輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。正孔注入層、正孔輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、前記正孔注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピコート法、キャスト法、ディップコート法など）が用いられる。

10

【0068】

次に正孔注入層、正孔輸送層の上に発光層を積層する。発光層の材料は、電界印加時に陽極または正孔注入層、正孔輸送層から正孔を注入することができると共に陰極または電子注入層、電子輸送層から電子を注入することができる機能や、注入された電荷を移動させる機能、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成することができるものであれば何でもよい。例えばベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリデン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物等が挙げられる。発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常10nm～500nmが好ましい。発光層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法（スピコート法、キャスト法、ディップコート法など）、LB法などの方法が用いられ、好ましくは抵抗加熱蒸着、コーティング法である。

20

【0069】

次に、発光層の上に電子注入層、電子輸送層を積層する。電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。その具体例としては、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノロン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体等が挙げられる。電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常10nm～500nmが好ましい。電子注入層、電子輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。電子注入層、電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、前記電子注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピコート法、キャスト法、ディップコート法など）などが用いられる。

30

40

【0070】

最後に、有機EL層の表面に背面電極を形成する。背面電極は電子注入層、電子輸送層、発光層などに電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送層、発光層などの負極と隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選ばれる。背面電極の材料としては金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物を用いることができ、具体例としてはアルカリ金属（例えばLi、Na、K等）またはその

50

フッ化物、アルカリ土類金属（例えばMg、Ca等）またはそのフッ化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム－カリウム合金またはそれらの合金、リチウム－アルミニウム合金またはそれらの合金、マグネシウム－銀合金またはそれらの合金、インジウム、イッテリビウム等の希土類金属等が挙げられ、好ましくは仕事関数が4 eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウム－アルミニウム合金またはそれらの合金、マグネシウム－銀合金またはそれらの合金等である。背面電極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常100nm～1μmが好ましい。背面電極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法などの方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することもできる。さらに、複数の金属を同時に蒸着して合金電極を形成することも可能であり、またあらかじめ調整した合金を蒸着させてもよい。

10

【0071】

上記のように形成される有機EL発光素子の透明電極と背面電極との間に電圧を印加することによって有機EL層で発光した光は、透明電極から、光散乱層を透過し、さらに透明基板を透過して取り出される。有機EL層で発光した光が光散乱層を通過する際に、光が散乱されて指向性が変化し、全反射された光が導波することを抑制できるものである。

【実施例】

【0072】

以下に、実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、以下の実施例は本発明の権利範囲を何ら制限するものではない。なお、実施例における「部」は、「重量部」を表す。

20

【0073】

先ず、樹脂（A）の5%加熱重量減少温度、樹脂（A）およびシラン化合物（D）の重量平均分子量（Mw）、樹脂（A）およびエチレン性不飽和単量体（C）の二重結合当量、樹脂（A）の酸価、光散乱粒子（B）および金属酸化物微粒子（E）の平均粒子径の測定方法について説明する。

（5%熱分解温度）

セイコーインスツルメンツ（株）製示差熱重量同時測定装置EXSTER TG/DTA6300を用い、200ml/分での空気気流下で10℃/分での昇温速度にて測定した場合に、樹脂サンプルの重量が昇温前の95%となる温度の値である。

30

（重量平均分子量（Mw））

昭和電工（株）製 ゲル浸透クロマトグラフィーGPC-101で、溶媒としてTHFを用いて測定したポリスチレン換算分子量である。

（二重結合当量）

二重結合当量とは、分子中に含まれる二重結合量の尺度となるものであり、同じ分子量の化合物であれば、二重結合当量の数値が小さいほど二重結合の導入量が多くなる。

二重結合当量は下記式により算出した。

[二重結合当量]=[二重結合を持つモノマー成分の分子量]/[二重結合を持つモノマー成分の分子中の組成比]

（酸価）

40

酸価（JIS酸価）は、以下の方法により求めることができる。

試料1gをキシレンとジメチルホルムアミド（1+1）を混合した滴定溶剤に溶かし、電位差滴定法により0.1mol/L水酸化カリウム・エタノール溶液で滴定し、滴定曲線上の変曲点を終点とし、水酸化カリウム溶液の終点までの滴定量から、酸価を算出する。

酸価の算出

得られた結果を下記式に代入して、酸価を算出する。

$$A = (B - C) \times f \times D / S$$

（A：酸価（mg KOH/g）、B：本試験の水酸化カリウム溶液の添加量（mL）、C：空試験（測定試料を用いないで測定）の水酸化カリウム溶液の添加量（mL）、f：水酸化カリウム溶液のファクター、D：濃度換算値5.611mg/mL（0.1mol/L

50

KOH 1 mLの水酸化カリウム相当量)、S:試料(g))
(平均粒子径)

日機装(株)製「ナノトラックUPA」で測定した値である。

【0074】

(1)樹脂(A)の作製

(製造例1)

工程1

攪拌機、温度計、滴下装置、還流冷却器、ガス導入管を備えた反応容器にPGMEA100部を入れ、容器に窒素ガスを注入しながら80℃に加熱して、同温度でスチレン5.0部、シクロヘキシルメタクリレート15.9部、メタクリル酸31.7部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル3.0部の混合物を1時間かけて滴下して重合反応を行った。滴下終了後、さらに70℃で3時間反応させた後、アゾビスイソブチロニトリル0.5部をPGMEA40部に溶解させたものを添加し、その後3時間、同じ温度で攪拌を続け共重合体を得た。

10

工程2

次いで、反応容器内に乾燥空気を導入し、グリシジルメタクリレート50.0部、PGMEA37.0部、ジメチルベンジルアミン0.6部、メトキノン0.1部を仕込み、その後10時間、同じ温度で攪拌を続けた。室温に冷却後、PGMEAで希釈することにより、固形分40重量%の表1に示す通りの重量平均分子量、酸価、二重結合当量を有する樹脂溶液(A-1)を得た。

20

【0075】

(製造例2~10)

表1記載の組成、および配合量(重量部)にそれぞれ変更した以外は、製造例1と同様の方法で調整し、表1に示す通りの5%熱分解温度、重量平均分子量(Mw)、二重結合当量、酸価を有する樹脂溶液(A-2~A-10)をそれぞれ得た。

【0076】

【表 1】

表 1.

樹脂溶液		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10
工程 1	溶剤	PGMEA	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
	環状骨格	インデン					400				
		DCPMA						240			
		CHMA	159	544	544	313				313	313
		St	50	100	100	100			250	100	100
工程 2	反応性基	M-110							300		
		HEMA		150	150	100		150		100	100
		MAA	31.7	97	97	203	464	366		203	203
		GMA					1200		300		
	その他	MMA						240			
工程 2	後添加	2,2'-[1,1'-ビス(4-フェニル)エタン]	30	30	30	95	50	30	40	170	18
		2,2'-[1,1'-ビス(4-フェニル)エタン]	05	05	05	05	05	05	02	05	02
		PGMEA	400	400	400	400	720	400	400	400	400
		GMA	500	100	80	300	450	300		300	300
	変性モノマー	ジメチルシラン	06	06		06	10	06		06	06
工程 2	その他	メキソ	01	01		01	01	01		01	01
		PGMEA	370	370		370	1000	370		370	370
		反応温度 (°C)	80	80		80	90	80		80	80
		5%熱分解温度 (°C)	200 °C以上	200 °C以上	200 °C以上	200 °C以上	200 °C以上	200 °C以上	200 °C以下	200 °C以上	200 °C以上
	分子重量	18000	18000	18000	6000	18000	12000	15000	15000	3500	30000
	二重結合当量	1410	1410	1725	480	500	800	500	-	480	480
		酸価	-	24	33	14	50	114	-	14	14

P G M E A : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

10

20

30

40

50

D C P M A : ジシクロペンタニルメタクリレート

C H M A : シクロヘキシルメタクリレート

S t : スチレン

M - 1 1 0 : パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート

H E M A : ヒドロキシエチルメタクリレート

M A A : メタクリル酸

G M A : グリシジルメタクリレート

M M A : メチルメタクリレート

【0077】

(2) 光散乱粒子 (B) 分散液の作製

10

(製造例 11)

平均1次粒子径が250nmの酸化チタン (T i O₂) 粒子10gに、分散媒としてメチルイソブチルケトン87g、分散剤としてB Y K - 1 1 1 (ビッケミー・ジャパン(株)製) 4gを加え、ジルコニアビーズ(1.25mm)をメディアとして用い、ペイントシェイカーで1時間分散処理を行い、酸化チタン分散液(B-1)を作製した。酸化チタン粒子の平均粒子径は413nmであった。

【0078】

(製造例 12)

平均1次粒子径が300-600nmのメラミン・ホルムアルデヒド縮合物粒子(日本触媒(株)製「エポスターS6」)10gに、分散媒としてメチルイソブチルケトン87g、分散剤としてB Y K - 1 1 1 (ビッケミー・ジャパン(株)製) 4gを加え、ジルコニアビーズ(1.25mm)をメディアとして用い、ペイントシェイカーで1時間分散処理を行い、メラミン粒子分散液(B-2)を作製した。メラミン粒子の平均粒子径は488nmであった。

20

【0079】

(製造例 13)

N2雰囲気下、メタノール58g、水32gの混合溶剤中で、メチルメタクリレート(和光純薬製)4.5g、トリフルオロエチルメタクリレート(和光純薬製)5g、アリルメタクリレート(和光純薬製)0.5gを、2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)ジヒドロクロリド(V-50、和光純薬製)0.025gを用いて60℃で重合後、生成物をろ過し、アクリル粒子を得た。得られたアクリル粒子10gに、分散媒としてメチルイソブチルケトン90gを加え、ジルコニアビーズ(1.25mm)をメディアとして用い、ペイントシェイカーで1時間分散処理を行い、アクリル粒子分散液(B-3)を得た。アクリル粒子の平均粒子径は420nmであった。

30

(3) シラン化合物 (D) の作製

【0080】

(製造例 14)

反応槽として冷却管を付けたフラスコを準備し、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン(信越化学工業製「K B E - 9 0 0 7」)100g、エタノール(キシダ化学社製)50gをよく攪拌混合したものを準備し、窒素置換した後、攪拌しながらオイルバスで加熱して反応槽の温度を60℃まで昇温した。反応槽の温度が60℃に安定してから、8時間攪拌した。F T - I R スペクトルにより反応が終了したことを確認し、反応槽の温度を常温まで下げ、固形分79重量%の(3-カルバメートエチル)プロピルトリエトキシシランのエタノール溶液130gを得た。

40

ジムロート式冷却凝縮器、ディーンスターク、攪拌機、温度計を備えた100mLの四つ口フラスコを十分窒素置換したものを準備し、次いで前記(3-カルバメートエチル)プロピルトリエトキシシランのエタノール溶液100g、エタノール25mL、酢酸ナトリウム0.06gを仕込み、水1.3gをゆっくりと添加した。常圧下、30~40℃で1時間熟成した後、還流下で3時間熟成した。熟成後常圧で徐々に溶媒を抜き出し、釜温が105℃に達した所で加熱を止め、冷却した。得られた溶液をろ過し、減圧下、120℃

50

で1時間乾燥することで透明なオイル状生成物であるシラン化合物(D-1)を得た。ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー(GPC)分析装置(昭和電工株式会社製 Shodex GPC system)で分子量分布を分析した結果、重量平均分子量(Mw)が約5,500であった。

【0081】

(製造例15)

反応槽として冷却管を付けたフラスコを準備し、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン(信越化学工業製「KBE-9007」)100g、2,8-エチル-1-テトラデカノール100g部をよく攪拌混合したものを準備し、窒素置換した後、攪拌しながらオイルバスで加熱して反応槽の温度を60℃まで昇温した。反応槽の温度が60℃に安定してから、10時間攪拌した。IRスペクトルにより反応が終了したことを確認し、反応槽の温度を常温まで下げ、窒素置換した容器に取り出し、シラン化合物(D-2)を得た。ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー(GPC)分析装置(昭和電工株式会社製 Shodex GPC system)で分子量分布を分析した結果、重量平均分子量(Mw)が約520であった。

【0082】

(製造例16)

反応槽として冷却管を付けたフラスコを準備し、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン(信越化学工業製「KBE-9007」)100g、エタノール(キシダ化学社製)100gをよく攪拌混合したものを準備し、窒素置換した後、攪拌しながらオイルバスで加熱して反応槽の温度を60℃まで昇温した。反応槽の温度が60℃に安定してから、6時間攪拌した。FT-IRスペクトルにより反応が終了したことを確認し、反応槽の温度を常温まで下げ、窒素置換した容器に取り出し、シラン化合物(D-3)を得た。ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー(GPC)分析装置(昭和電工株式会社製 Shodex GPC system)で分子量分布を分析した結果、重量平均分子量(Mw)が約280であった。

【0083】

(4) 金属酸化物粒子(E)分散液の作製

(製造例17)

平均1次粒子径が15nmの酸化チタン(TiO₂)粒子10gに、分散媒としてメチルイソブチルケトン87g、分散剤としてBYK-111(ビックケミー・ジャパン(株)製)4gを加え、前分散(ジルコニアビーズ(1.25mm)をメディアとして用い、ペイントシェイカーで1時間分散)と、本分散(ジルコニアビーズ(0.1mm)をメディアとして用い、寿工業(株)製分散機UAM-015で7時間分散)の2段階の分散処理を行い、酸化チタン透明分散液(T1)を作製した。酸化チタン粒子の平均粒子径は80nmであった。

【0084】

(5) 光散乱用樹脂組成物の作製

(実施例1)

製造例11の酸化チタン透明分散液(B-1)15.00gに製造例1の樹脂(A-1)24.71g、エチレン製不飽和単量体(C-3、大阪有機化学製ビスコート802)2.25g、有機溶剤PGMEA51.63gを加え、均一になるように攪拌、混合した後、5μmのフィルタで濾過し、光散乱用樹脂組成物を作製した。この光散乱用樹脂組成物の固形分の重量比は、樹脂(A-1):光散乱粒子(B-1、光散乱粒子を分散させるための分散剤も含む):エチレン製不飽和単量(C-3)=71:14:15であった。

【0085】

(実施例2~22、比較例1~6)

表2に示した組成および配合量(重合部)の混合物を均一になるよう攪拌混合した後、5μmのフィルタで濾過し、光散乱用樹脂組成物を得た。

ただし、実施例1~20は参考例である。

10

20

30

40

50

【0086】

【表2】

表2.	樹脂 (A)		光増感剤 (B)		エチレン 性不飽和単体 (C)		シラン 化合物 (D)		金属酸化物粒子 (E)		光増感剤 (F)		レベリング 剤	固相分	透過率	
	種類	配合量 (注1)	種類	配合量 (注1)	種類	配合量 (注1)	種類	分子重 量	種類	配合量 (注1)	種類	配合量 (注1)			PMMEA	ガラス/ フィルム
実施例 1	A-1	71.0%	B-1(注2)	14.0%	V#802 (注3)	15.0%	-	-	-	-	-	-	-	15.0%	87.0%	13.1%
実施例 2	A-2	71.0%	B-1(注2)	14.0%	V#802 (注3)	15.0%	-	-	-	-	-	-	-	15.0%	87.0%	13.1%
実施例 3	A-3	71.0%	B-1(注2)	14.0%	V#802	15.0%	-	-	-	-	-	-	-	15.0%	87.0%	13.1%
実施例 4	A-4	86.0%	B-1(注2)	14.0%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15.0%	87.0%	13.1%
実施例 5	A-4	71.0%	B-1(注2)	14.0%	DPCA 60 (注4)	15.0%	-	-	-	-	-	-	-	15.0%	87.0%	13.1%
実施例 6	A-4	71.0%	B-1(注2)	14.0%	M402 (注5)	15.0%	-	-	-	-	-	-	-	15.0%	87.0%	13.1%
実施例 7	A-4	71.0%	B-1(注2)	14.0%	V#802	15.0%	-	-	-	-	-	-	-	15.0%	87.0%	13.1%
実施例 8	A-5	71.0%	B-1(注2)	14.0%	V#802	15.0%	-	-	-	-	-	-	-	15.0%	87.0%	13.1%
実施例 9	A-6	71.0%	B-1(注2)	14.0%	V#802	15.0%	-	-	-	-	-	-	-	15.0%	87.0%	13.1%
実施例 10	A-7	71.0%	B-1(注2)	14.0%	V#802	15.0%	-	-	-	-	-	-	-	15.0%	87.0%	13.1%
実施例 11	A-6	71.0%	B-1(注2)	14.0%	V#802	15.0%	-	-	-	-	-	-	-	15.0%	87.0%	13.1%
実施例 12	A-7	82.8%	B-1(注2)	14.0%	V#802	15.0%	D-1	5500	15.0%	-	Pr 907 (注7)	30%	0.1%	15.0%	87.0%	13.1%
実施例 13	A-7	82.8%	B-1(注2)	14.0%	V#802	15.0%	D-2	520	2.5%	-	Pr807	30%	0.1%	15.0%	87.0%	13.1%
実施例 14	A-7	82.8%	B-1(注2)	14.0%	V#802	15.0%	D-2	520	15.0%	-	Pr807	30%	0.1%	15.0%	87.0%	13.1%
実施例 15	A-7	2.9%	B-1(注2)	14.0%	V#802	15.0%	D-2	520	55.0%	-	Pr807	30%	0.1%	15.0%	87.0%	13.1%
実施例 16	A-7	82.8%	B-1(注2)	14.0%	V#802	15.0%	D-3	280	15.0%	-	Pr807	30%	0.1%	15.0%	87.0%	13.1%
実施例 17	A-7	82.8%	B-1(注2)	14.0%	V#802	15.0%	KEM-573 (注6)	15.0%	-	-	Pr807	30%	0.1%	15.0%	87.0%	13.1%
実施例 18	A-7	31.6%	B-2(注2)	35.1%	V#802	15.0%	D-2	520	15.0%	-	Pr807	30%	0.1%	15.0%	67.3%	32.7%
実施例 19	A-7	11.8%	B-3	10.0%	V#802	15.0%	D-2	520	15.0%	E-1(注2)	45.0%	30%	0.1%	15.0%	47.9%	52.1%
実施例 20	A-7	11.8%	B-3	10.0%	V#802	15.0%	D-2	520	15.0%	E-1(注2)	45.0%	30%	0.1%	15.0%	86.5%	13.5%
実施例 21	A-7	82.8%	B-1(注2)	10.0%	V#802	15.0%	D-2	520	15.0%	-	OXE-01 (注8)	30%	0.1%	15.0%	90.7%	9.3%
実施例 22	A-7	82.8%	B-1(注2)	10.0%	V#802	15.0%	D-2	520	15.0%	-	OXE-02 (注9)	30%	0.1%	15.0%	90.7%	9.3%
比較例 1	A-7	85.0%	-	-	V#802	15.0%	-	-	-	-	-	-	-	15.0%	100.0%	0.0%
比較例 2	A-7	82.0%	-	-	V#802	15.0%	D-2	520	15.0%	-	Pr807	30%	0.1%	15.0%	100.0%	0.0%
比較例 3	A-7	75.0%	B-3	10.0%	V#802	15.0%	-	-	-	-	-	-	-	15.0%	86.5%	13.5%
比較例 4	A-7	56.9%	B-3	10.0%	V#802	15.0%	D-2	520	15.0%	-	Pr807	30%	0.1%	15.0%	86.5%	13.5%
比較例 5	A-9	71.0%	B-1(注2)	14.0%	V#802	15.0%	-	-	-	-	-	-	-	15.0%	100.0%	0.0%
比較例 6	A-10	71.0%	B-1(注2)	14.0%	V#802	15.0%	-	-	-	-	-	-	-	15.0%	100.0%	0.0%

注1)樹脂組成物固相分中の比率を示す
注2)酸増感剤、光増感剤の合計を示す
注3)大阪有機化学工業社製 ビスコート #802
注4)サートマー 社製 カヤラット DPCA 60
注5)東亜合成社製 アロニックス M400
注6)信越 シリコン 社製 KEM- 573
注7)BASF 社製 イルガキュア 907
注8)BASF 社製 イルガキュア OXE 01
注9)BASF 社製 イルガキュア OXE 02
注10)ヒックマシー 社製 BYK 330

10

20

30

40

50

【0087】

(6) 評価

得られた光散乱用樹脂組成物は下記の装置または方法により評価を行った。

(バインダー組成物と光散乱粒子(B)の屈折率差)

光散乱粒子(B)を除く構成成分で作製したバインダー組成物をPENフィルムにスピ
ンコーターを用いて、仕上がり膜厚が $2.0\mu\text{m}$ となるように塗布し、 110°C に加熱し
たホットプレート上で2分間保持した後、超高圧水銀ランプを用いて、照度 $20\text{mW}/\text{cm}^2$ 、
露光量 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ で紫外線露光を行った。塗布基板を 200°C で30分加熱、
放冷後、日本工業規格：JISK7142「プラスチックの屈折率測定方法」に準拠し、
アッペ屈折計により測定した。透明樹脂層の屈折率(n_1)と光散乱粒子の屈折率(n_2)
(10

$$0.1 \geq |n_1 - n_2|$$

(光散乱層の可視光透過率)

光散乱用樹脂組成物を、 $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ 、 0.7mm 厚のガラス基板(コーニ
ング社製ガラス イーグル2000)に、スピンコーターを用いて 230°C 20分加熱後
の仕上がり膜厚が $2.0\mu\text{m}$ となるように塗布した基板を得た。次に、 110°C に加熱し
たホットプレート上で2分間保持した後、超高圧水銀ランプを用いて、照度 $20\text{mW}/\text{cm}^2$ 、
露光量 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ で紫外線露光を行った。塗布基板を 230°C で20分加熱、
放冷後、顕微分光光度計(オリンパス光学社製「OSP-SP100」)を用いて、得ら
れた塗膜の波長 400nm における透過率を求めた。
(20

透過率80%以上：○

透過率80%未満：×

【0088】

(耐熱性；追加ベーク後の透過率の測定)

透過率の測定用に作製したのと同じ方法で得た光散乱用樹脂組成物塗布基板を 300°C
20分加熱、放冷後、顕微分光光度計(オリンパス光学社製「OSP-SP100」)
を用いて、得られた塗膜の波長 400nm における透過率を求めた。

透過率80%以上：○

透過率80%未満：×

【0089】

(ガラスおよびITOに対する密着性の測定)

透過率の測定用に作製したのと同じ方法で得た光散乱用樹脂組成物塗布基板をJIS
K5600-5-6に準じた付着性(クロスカット法)試験により塗膜の密着性を評価
し、碁盤目25個中の剥離個数を数えた。

基材はコーニング社製ガラス イーグル2000、ジオマテック社製 ITO膜を使用
した。

碁盤目の剥離個数0個：◎

碁盤目の剥離個数1個未満(フチハガレ：碁盤目のフチが剥がれるレベル)：○

碁盤目の剥離個数1個以上3個以下：△

碁盤目の剥離個数3個より多い：×

【0090】

(ITOエッチャント耐性)

透過率の測定用に作製したのと同じ方法でITO基材上に塗布した後、ITOエッチ
ャント；硝酸／塩酸／水=0.1／1／1に 40°C で5分間浸漬し、純水にて洗浄後、2
4時間放置した。得られた基板をJIS K5600-5-6に準じた付着性(クロスカ
ット法)試験により塗膜の密着性を評価し、碁盤目25個中の剥離個数を数えた。

碁盤目の剥離個数0個：◎

碁盤目の剥離個数1個未満(フチハガレ：碁盤目のフチが剥がれるレベル)：○

碁盤目の剥離個数1個以上3個以下：△

碁盤目の剥離個数3個より多い：×

10

20

30

40

50

【0091】

(耐薬品性)

透過率の測定用に作製したものと同一方法で得た光散乱用樹脂組成物塗布基板を、アセトンまたはイソプロピルアルコールに浸漬し、それぞれ25℃で10分間、超音波洗浄した。得られた基板をJIS K5600-5-6に準じた付着性（クロスカット法）試験により塗膜の密着性を評価し、基盤目25個中の剥離個数を数えた。

基材はコーニング社製ガラス イーグル2000、ジオマテック社製 ITO膜を使用した。

基盤目の剥離個数0個：◎

基盤目の剥離個数1個未満（フチハガレ：基盤目のフチが剥がれるレベル）：○

基盤目の剥離個数1個以上3個以下：△

基盤目の剥離個数3個より多い：×

10

【0092】

(塗工性)

透過率の測定用に作製したものと同一方法で得た光散乱用樹脂組成物塗布基板を、アルバック社製の触針式膜厚計DECTAC-3で、塗膜の表面粗さを測定した。

表面粗さ100Å未満：◎

表面粗さ100Å以上200Å未満：○

表面粗さ200Å以上300Å以下：△

表面粗さ300Åより大きい：×

20

【0093】

(現像速度)

光散乱用樹脂組成物を、乾燥膜厚が2.0μmとなるようにガラス基板にスピンコート法により塗布し、この塗布基板に対し高圧水銀灯によりマスクパターンを通して60mJ/cm²で露光した後、0.04重量%水酸化カリウム水溶液（現像液温度26℃）を使用して圧力0.25MPaのスプレー現像を行い、塗膜が溶解し基板面が露出するまでの時間（現像溶解時間）を測定した。

現像時間20秒未満：◎

現像時間20秒以上、60秒未満：○

現像時間60秒以上：×

30

【0094】

(発光素子の評価（光取り出し効率、発光外観（ダークスポット、ムラ））)

透過率の測定用に作製したものと同一方法で得た光散乱用樹脂組成物塗布基板上に、ITOセラミックターゲット（In₂O₃：SnO₂=90重量%：10重量%）から、DCスパッタリング法にて厚さが150nmのITO膜を形成し、透明電極（陽極）とした。これとは別に、光散乱層を形成せず、ガラス基板上に、直接、上記と同様にITO膜を形成し、透明電極（陽極）とした。その後、この両透明電極に対し、フォトレジストを用いてITO膜をエッチングして、発光面積が5mm×5mmとなるようにパターンを形成した。超音波洗浄を行ったのち、低圧紫外線ランプを用いてオゾン洗浄した。ついで、ITO面上に、真空蒸着法により、下記のように有機EL層を順次形成した。まず、正孔注入層として、CuPcを15nmの厚さに形成した。つぎに、正孔輸送層として、α-NPDを、50nmの厚さに形成した。最後に、電子輸送性発光層として、Alq₃を140nmの厚さに形成した。その後、MgとAgを共蒸着し、厚さ100nmのMgAgを形成後、MgAgの酸化防止の観点から、さらに、その上にAgを50nm形成し、背面電極（陰極）とした。真空蒸着装置から取り出したのち、陰極電極側に紫外線硬化性エポキシ樹脂を滴下し、その上にスライドガラスを被せ、高圧紫外線ランプを用いてエポキシ樹脂を硬化させ、素子を封止した。

40

得られた発光素子について、室温において順方向電流を10mA/cm²通電し、発光外観（ダークスポット、ムラ）を観察した。また、コニカミノルタセンシング（株）製分光放射輝度計「CS-2000」により正面輝度を測定し、光散乱層を形成していない基盤で

50

作成した発行素子の正面輝度を基準とし、正面輝度の向上率を算出した。

- ・発光外観（ダークスポット、ムラ）
 - ダークスポット、ムラが観察されない：○
 - ダークスポット、ムラが僅かに観察される：△
 - ダークスポット、ムラが観察される：×
- ・光取り出し効率
 - 正面輝度向上率 1.5 倍以上：◎
 - 正面輝度向上率 1.2 倍以上～1.5 倍未満：○
 - 正面輝度向上率 1.2 倍未満：△

【0095】

10

評価結果を表 3 に示す。

【0096】

【表 3】

表 3.

	屈折率差	透過率	耐熱性 (透過率)	密着性		エッチャント 耐 性 (ITO 密着)	耐薬品性		塗工性	現像速度	発光素子評価	
				ガラス	ITO		アセトン	IPA			取り出し効	発光外観
実施例 1	○	○	○	○	△	○	○	○	◎	○	○	△
実施例 2	○	○	○	○	○	○	○	○	◎	△	◎	○
実施例 3	○	○	○	○	△	△	△	△	◎	○	○	△
実施例 4	○	○	○	△	×	△	△	△	◎	×	◎	○
実施例 5	○	○	○	△	△	○	△	△	◎	△	◎	○
実施例 6	○	○	○	○	○	○	○	○	◎	△	◎	○
実施例 7	○	○	○	○	○	○	○	○	◎	△	◎	○
実施例 8	○	○	○	○	○	△	○	○	◎	○	◎	○
実施例 9	○	○	○	○	○	○	○	○	◎	○	◎	○
実施例 10	○	○	○	○	○	○	○	○	◎	○	◎	○
実施例 11	○	○	×	○	△	△	○	○	△	○	○	△
実施例 12	○	○	○	◎	○	○	○	○	○	○	◎	○
実施例 13	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○
実施例 14	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○
実施例 15	○	×	×	◎	○	○	◎	◎	×	×	◎	○
実施例 16	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○
実施例 17	○	○	○	○	△	○	○	◎	◎	○	◎	○
実施例 18	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○
実施例 19	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○
実施例 20	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○
実施例 21	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○
実施例 22	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○
比較例 1	×	○	○	○	○	○	○	○	◎	○	△	○
比較例 2	×	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	○
比較例 3	×	○	○	○	○	○	○	○	◎	○	△	○
比較例 4	×	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	○
比較例 5	○	○	○	×	×	×	×	×	△	△	測定不可	測定不可
比較例 6	○	×	×	○	△	○	△	○	×	△	△	×

20

30

【0097】

以上の結果から、本発明によれば、光取り出し効率が高く、発光外観（ダークスポット、ムラ）のない有機 EL 素子を実現し得る。

フロントページの続き

- (72)発明者 平野 彰
東京都中央区京橋二丁目3番13号 トーヨーケム株式会社内
- (72)発明者 近藤 慶一
東京都中央区京橋二丁目3番13号 トーヨーケム株式会社内

審査官 岩井 好子

- (56)参考文献 特開2009-110930 (JP, A)
特開2006-309125 (JP, A)
特開2011-132533 (JP, A)
国際公開第2003/026357 (WO, A1)
国際公開第2005/115740 (WO, A1)
特開平11-329742 (JP, A)
特開2003-192746 (JP, A)
特開2003-076017 (JP, A)
特開2011-246395 (JP, A)
米国特許出願公開第2003/0082468 (US, A1)
国際公開第2011/093120 (WO, A1)
特開2009-259802 (JP, A)
特開2007-188070 (JP, A)
特開2009-053663 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H05B 33/02
H01L 51/50
CAplus/REGISTRY (STN)