

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 7 月 5 日(05.07.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/090822 A1

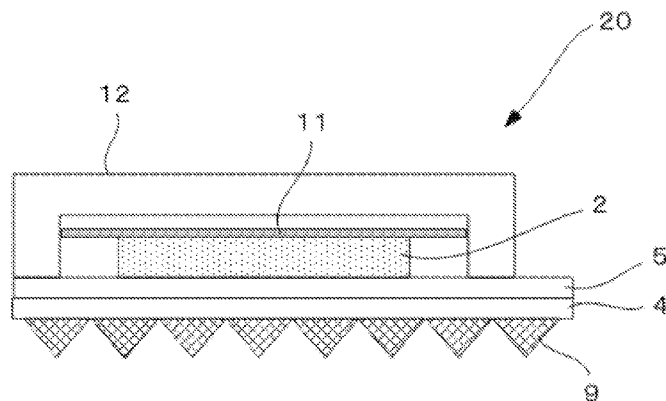
- (51) 国際特許分類:
H05B 33/02 (2006.01) *H05B 33/26* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/079650
- (22) 国際出願日: 2011 年 12 月 21 日(21.12.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-293934 2010 年 12 月 28 日(28.12.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士
フィルム株式会社(FUJIFILM Corporation) [JP/JP];
〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0
号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 李 静波(LI,
Jingbo) [CN/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成
町牛島 5 7 7 番地 富士フィルム株式会社内
Kanagawa (JP). 園田 慎一郎(SONODA, Shinichiro)
[JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島
5 7 7 番地 富士フィルム株式会社内 Kanagawa
(JP).
- (74) 代理人: 廣田 浩一, 外(HIROTA, Koichi et al.); 〒
1510053 東京都渋谷区代々木 2-2-13 新
宿 TRビル 4 階 山の手合同国際特許事務所
Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE

(54) 発明の名称: 有機電界発光装置

[図9]



(57) Abstract: [Problem] To provide an organic electroluminescent device which has excellent external extraction efficiency for emitted light, reduced power consumption and a prolonged service life. [Solution] An organic electroluminescent device comprising at least a reflection electrode, an organic electroluminescent layer, a transparent substrate and a light extraction means arranged in this order, wherein the light extraction means comprises a light extraction member and a light distribution/conversion member. An embodiment in which each of the light extraction member and the light distribution/conversion member is any one of a prism, a prism array, a lens, a lens array, a microrelief structure and a microparticle layer, for example, is preferred.

(57) 要約: 【課題】発光光の外部取り出し効率に優れ、低消費電力化と長寿命化を図れる有機電界発光装置の提供。【解決手段】反射電極と、有機電界発光層と、透明基板と、光取出し手段とをこの順に少なくとも有する有機電界発光装置であって、前記光取出し手段が、光取出し部材と、配光変換部材とを有する有機電界発光装置である。前記光取出し部材及び配光変換部材が、いずれも、プリズム、プリズムアレイ、レンズ、レンズアレイ、微細凹凸構造、及び微粒子層のいずれかである態様などが好ましい。



WO 2012/090822 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：有機電界発光装置

技術分野

[0001] 本発明は、有機電界発光装置（「有機ＥＬ装置」、「有機エレクトロルミネッセンス装置」等と称することもある）に関する。

背景技術

[0002] 有機電界発光装置は、自発光型の表示装置であり、ディスプレイや照明の用途に期待されている。例えば、有機電界発光ディスプレイは、従来のＣＲＴやＬＣＤと比較して視認性が高く、視野角依存性がない等の表示性能上の利点を有している。また、ディスプレイを軽量化、薄層化できる利点もある。その一方、有機電界発光照明は、軽量化、薄層化が可能であるとの利点に加え、フレキシブルな基板を用いることでこれまで実現できなかった形状の照明を実現できる可能性を有している。

[0003] 有機電界発光装置における有機電界発光層は、発光層、透明電極、その他の層などを含む積層構造で構成されている。このため、有機電界発光層の屈折率と出射媒質との屈折率により決まる臨界角以上の発光光は空気まで取り出せず、全反射され、有機電界発光層内部に閉じ込められ、損失になる。古典論的な屈折のスネルの法則による計算では、仮に有機電界発光層の屈折率 n が 1.8（非特許文献 1 によると、有機電界発光層の屈折率 n は 1.7～1.85）で、有機電界発光層から発光される光の配光分布がランバertianである場合には、有機電界発光層の屈折率と空気の屈折率の差によって、空気までの光取り出し効率は約 30% となり、残りの約 70% の光は、この屈折率差により有機電界発光層の内部に閉じ込められ、空気まで放射できないという問題がある。

[0004] 前記問題を解決し、光取り出し効率を向上させるためには、前記した全反射を抑制しなければならない。有機電界発光層から発光される光が空気まで伝播する際には、空気の屈折率が最も小さく、有機電界発光層と空気の屈折率

差によって最終的に出射する光の角度が決定され、最終的に放射される光取出し効率が決められる、しかし、有機電界発光装置内で全反射される光は有機電界発光装置の各積層の屈折率によりエネルギー分配される。例えば、図 1 A から図 1 D に示すように、有機電界発光装置における各層の屈折率と有機電界発光層の屈折率との関係により、光が空気まで伝播する際に全反射する場所が変化する。

[0005] 図 1 A から図 1 D に示す有機電界発光装置において、第 1 光透過層 105 は透明基板であり、第 2 光透過層 104 は接着剤等からなる層であり、保護層であっても構わない。

図 1 A に示すように、有機電界発光層 102 の屈折率 (n_{el}) は 1.8 であり、ITO 等の透明電極 103 の屈折率 (n_3) は約 2.0 であり、有機電界発光層 102 と透明電極 103 の間では全反射が存在しない。また、第 1 光透過層 105 の屈折率 (n_1) と第 2 光透過層 104 の屈折率 (n_2) とは有機電界発光層 102 の屈折率 (n_{el}) よりも小さい。このように外側層が内部の層より小さい場合には、第 1 光透過層 105 及び第 2 光透過層 104 に隣接する層のすべての界面に全反射が発生する。

また、図 1 B 及び図 1 C に示すように、第 1 光透過層 105 及び第 2 光透過層 104 のうちの 1 つの層の屈折率が有機電界発光層 102 の屈折率より小さいと、有機電界発光装置は 2 つ以上の全反射界面を有する。

従って、図 1 A、図 1 B 及び図 1 C では、光取出し効率を向上させるため、各全反射界面に光取出し手段を配置しなければならず、前記各全反射界面のうち 1箇所のみ光取出し手段を配置しても全反射光を取出すには不十分である。また、光取出し手段を多く配置することで、光取出し手段と有機電界発光装置の最適な設計、及び製造が複雑になり、コストが高くなることが予想される。また、異なる場所に光取出し手段を配置する場合、光取出し手段の総効率は各々の光取出し手段の効率の積となる。一方、光取出し手段は全反射光を含む入射してくるすべての光を取り出して、光取出し効率が 100%又は100%以上となる可能性がないので、光取出し手段が多ければ多

いほど、有機電界発光装置の光取り出し効率は低くなることが予想される。また、光取り出し手段を配置する際に、光取り出し手段と有機電界発光層の屈折率の相対関係を考慮しないと、新たな全反射界面が増加してしまうこともある。

図1Dでは、第1光透過層105及び第2光透過層104の屈折率が有機電界発光層102の屈折率より高い場合には、有機電界発光層102から発光される光がすべて空気と隣接する第1光透過層105に入射し、第1光透過層と空気のために光取り出し手段を配置することにより光取り出し効率を向上させることができる、また、光取り出し手段を最適化すれば、高い光取り出し効率を得られることが期待できる。

一方、有機電界発光層と空気との屈折率差による光全反射を破壊し、光取り出し効率を向上させるため、レンズ、レンズアレイ、プリズム、プリズムアレイ、微細凹凸構造、微粒子層等の各種光取り出し手段が提案されている。しかし、これらの光取り出し手段の改良だけでは、光取り出し効率を向上させる効果が十分ではない。

[0006] 図2Aから図2Dでは、有機電界発光層から発光された光が、光取り出し手段に入射し、外部に取り出されることを示す。ここでは、有機電界発光層の屈折率が光取り出し手段の屈折率と同等又はそれ以上であると仮定する。

図2Aは、光取り出し手段が微細凹凸構造106である場合を示す。有機電界発光層102から発光された光が、微細凹凸構造106の構造と微細凹凸構造への入射光の波長や角度によってそれぞれの回折効率に依存して、元々空気まで出られない光が空気へ放射できるようになると共に、元々空気に出られる光も一定の割合で出られない光に変換される。また、変換しても空気まで出られない光が有機電界発光層内に戻り、反射電極に当たって、再び微細凹凸構造に入射するが、有機電界発光層の各層、反射電極等の吸収、有機電界発光層のサイズの有限性に基いて損失する光が存在する。

図2Bは、光取り出し手段がレンズ（レンズアレイ）107の場合を示す。レンズに入射してきた光がレンズ構造によりある確率で角度が変換され、空

気に進むか、又は有機電界発光装置に反射されるかに分かれる。例えば、半球レンズの場合、有機電界発光層 102 からレンズ 107 の中心付近を通る光はほぼ全角度の光が空気まで放射できるが、レンズの縁側付近を通る光はレンズ内に閉じ込められ、有機電界発光装置の反射電極で反射され、再びレンズ 107 に入射し、ある部分が放射される。レンズは一度で全反射を破壊し空気に放射する光が微細凹凸構造より多いと考えられるが、微細凹凸構造の場合と同様の吸収の問題があるから、100%の効率が得られない。また、光取り出し効率はレンズの構造と入射光の配光分布により決められる。

図 2C は、光取り出し手段がプリズム（プリズムアレイ）108 の場合を示す。有機電界発光層 102 から発光した光がプリズム 108 に入射し、プリズムの斜面の傾斜角度や頂角の角度などの特性により光の放射角度が変換され、空気まで放射するか、有機電界発光装置に戻るかが決められる。レンズと同様に、プリズムから出られない角度の光が存在し、有機電界発光装置の反射電極により反射され、吸収されない光が再びプリズム 108 に入射するたびに、ある効率に従って空気へ放射するが、同様に 100%の光取り出し効率は得られない。

図 2D は、光取り出し手段が微粒子層 109 の場合を示す。微粒子層 109 は微粒子とポリマーの屈折率差によって、ポリマーに入射してきた光は微粒子で散乱され、入射光の配光分布、微粒子とポリマーの特性に従って、光の散乱パターンと散乱効率が決められる。これにより、元々空気に放射できない全反射光が放射できる光に変換され、空気へ放射する。変換しても放射できない光は有機電界発光層 102 に戻って、反射電極で反射され、再び微粒子層へ入射し、散乱され、ある散乱効率に従って空気へ放射するが、同様に光の損失が避けられない。

このように、レンズ、レンズアレイ、プリズム、プリズムアレイ、微細凹凸構造、微粒子層等の各種光取り出し手段だけでは十分な光取り出し効率の向上が図れない。また、以上の検討からわかるように、光取り出し手段に入射する光の配光分布も有機電界発光装置の光取り出し効率に影響を与える。極端に言

うと、光取出し手段に入射してきた光のエネルギーがその光取出し手段の最適な一つの角度に集中すれば、その光取出し手段による光取出し効率が最大になる。勿論、有機電界発光装置から発光してきた光は極端な配光にはなれないが、光取出し手段に入射する光の配光分布は最適化する必要がある。

一方、前記レンズ、レンズアレイ、プリズム、プリズムアレイ、微細凹凸構造、微粒子層等と光の相互作用の解析から、有機電界発光層から入射してきた光がこれらの構造に入射し再放射される際には、次の媒質に放射する光の配光分布は入射光の配光分布と異なり、入射光の配光分布はこれらの構造により変換される。これらの構造は光の配光分布変換手段としても利用できる。

[0007] ここで、前記微粒子層における他の光配光分布変換手段との違いについて注意しなければならない。微細凹凸構造、レンズ、及びプリズムは界面の屈折率差を利用しているので、入射側媒質の屈折率と出射側媒質の屈折率は同じになることはできない、また、単純に配光分布を変換し、全反射をさせないために、微細凹凸構造、レンズ、プリズム等の入射側の屈折率は有機電界発光層の屈折率と同等又はそれ以上であること、及び出射側媒質の屈折率は入射側媒質の屈折率より高いことが必要である。

[0008] 微粒子層では、微粒子とポリマーの屈折率差を利用するので、上記の制限はなく、出射側としてのポリマーと入射側媒質の屈折率は同様でもよいし、微粒子はポリマーの屈折率より大きくてもよい。そのため、無理に有機電界発光層より高屈折率材料を用いる必要はなく、微粒子の種類も豊富なので、実現する自由度が大きい。

図2 Aから図2 Dで説明したように、有機電界発光層から発光される光の配光分布を適切に変換すると、更に光取出し効率が期待できる。微粒子層は有機電界発光層から発光した光の配光変換部材として、プリズム等の微細構造は光取出し部材として用いることが好ましく、これらを組み合わせることにより、更に光取出し効率を向上させることが期待できる。

また、いかなる光取出し手段であっても、光放射角度が変化され有機電界

発光装置内に戻る光が存在する。このような光を取り出すために、有機電界発光装置の反射電極を利用し、この光を反射して光取出し手段に再入射させる。有機電界発光装置の反射電極の反射率はこの光取出しに重大な影響を与えるので、有機電界発光層に対して高反射率の反射電極が必要である。

[0009] ここで、関連する先行技術文献として、例えば、特許文献1から3には、具体的には明示されていないが、層構成、層材料などからみて、空気との界面にしか全反射界面が存在しない有機電界発光装置が開示されている。前記特許文献1から3には、光取出し手段として微粒子層、レンズ、プリズムなどが挙げられているが、十分な光取出し効果を得るために、配光変換手段の利用や、各手段の特性、特に微粒子散乱（配光変換手段として）と他手段による光取出し効率の相乗効果について何ら検討されていない。また、反射電極についての検討も不十分である。

また、特許文献4には、体積拡散器（微粒子層）とマイクロ構造（プリズム層）とを組み合わせた有機電界発光装置が提案されている。しかし、この提案では、微粒子層とプリズム層とが隣接して配置されておらず、両方とも光取出し手段として利用している。そのため、光取出し効率が低いという問題がある。

[0010] したがって、現在までのところ、発光光の外部取り出し効率に優れ、低消費電力化と長寿命化を図れる有機電界発光装置は提供されていないのが現状である。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開2004-296429号公報

特許文献2：特開2004-259606号公報

特許文献3：特開2003-59642号公報

特許文献4：特表2004-513484号公報

非特許文献

[0012] 非特許文献1：PIONEER R&D Vol. 11 No. 1, pp 21

－ 2 8

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] 本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、発光光の外部取り出し効率に優れ、低消費電力化と長寿命化を図れる有機電界発光装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0014] 前記課題を解決し、有機電界発光装置の光取出し効率を向上させるため本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、有機電界発光装置内の光配分を解析すると、透明電極と透明基板間の屈折率差により有機電界発光層内に閉じ込められる、“薄膜モード”といわれる光と、透明基板と空気間の屈折率差により透明基板内に閉じ込められる、“基板モード”といわれる光とがある。その結果、有機電界発光装置内に全反射面がある複数個所に全反射を破壊する光取出し手段を配置しなければならないが、このように複数の光取出し手段を配置すると、光取出し手段の最適化設計や、製造が複雑になり、コストも増加するという新たな課題が生じる。また、各々の光取出し手段は入射してくるすべての光を取り出して効率を100%にする可能性がないので、多数の光取出し手段の総効率は各々の光取出し手段の効率の積であり、光取出し手段が多ければ多いほど、素子の光取出し効率が低くなることが予想される。また、光取出し手段を配置する際に、光取出し手段と有機電界発光層の屈折率の相対関係を考慮しないと、新たな全反射界面が増加してしまうという問題が生じる。また、有機電界発光層から放射してきた光の配光分布は各光取出し手段の最適な配光ではないという課題も存在する。

そこで、本発明においては、内部全反射が発生する界面が1つとなる構成を有する有機電界発光装置とすることが好ましく、このような有機電界発光装置内に光取出し手段を配置する際に、光全反射界面を増やさないように1箇所にまとめて配置すること、光取出し手段として光取出し部材と配光変換部材との組み合わせを用いること、好ましくは配光変換部材として微粒子層

と、光取出し部材としてプリズムアレイを用いることが光取出し効率を向上させる上で、極めて有効であることを知見した。

[0015] 本発明は、本発明者らによる前記知見に基づくものであり、前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

＜1＞ 反射電極と、有機電界発光層と、透明基板と、光取出し手段とをこの順に少なくとも有する有機電界発光装置であって、

前記光取出し手段が、光取出し部材と、配光変換部材とを有することを特徴とする有機電界発光装置である。

＜2＞ 配光変換部材が、プリズム、プリズムアレイ、レンズ、レンズアレイ、微細凹凸構造、及び微粒子層のいずれかである前記＜1＞に記載の有機電界発光装置である。

＜3＞ 配光変換部材が、微粒子とポリマーとを含有する微粒子層である前記＜1＞から＜2＞のいずれかに記載の有機電界発光装置である。

＜4＞ 光取出し部材が、プリズム、プリズムアレイ、レンズ、レンズアレイ、微細凹凸構造、及び微粒子層のいずれかである前記＜1＞から＜3＞のいずれかに記載の有機電界発光装置である。

＜5＞ 光取出し部材が、プリズム及びプリズムアレイのいずれかである前記＜1＞から＜4＞のいずれかに記載の有機電界発光装置である。

＜6＞ 光取出し部材が、プリズム及びプリズムアレイのいずれかからなるプリズム層であり、

配光変換部材が、微粒子とポリマーとを含有する微粒子層であり、

透明基板上に微粒子層とプリズム層とをこの順に有する前記＜1＞から＜5＞のいずれかに記載の有機電界発光装置である。

＜7＞ 光取出し部材と配光変換部材とが一体化している光取出し部材兼配光変換部材である前記＜1＞から＜5＞のいずれかに記載の有機電界発光装置である。

＜8＞ 光取出し部材兼配光変換部材が、プリズム及びプリズムアレイのいずれかからなるプリズム層の内部に微粒子とポリマーを含有する前記＜7

＞に記載の有機電界発光装置である。

＜ 9 ＞ 内部全反射が発生する界面が 1 つである前記＜ 1 ＞から＜ 8 ＞のいずれかに記載の有機電界発光装置である。

＜ 10 ＞ 反射電極が銀からなる前記＜ 1 ＞から＜ 9 ＞のいずれかに記載の有機電界発光装置である。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、従来の前記諸問題を解決することができ、発光光の外部取り出し効率に優れ、低消費電力化と長寿命化を図れる有機電界発光装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1A]図 1 A は、有機電界発光装置の各層の屈折率と光の反射との関係を示すも式図である（その 1）。

[図1B]図 1 B は、有機電界発光装置の各層の屈折率と光の反射との関係を示すも式図である（その 2）。

[図1C]図 1 C は、有機電界発光装置の各層の屈折率と光の反射との関係を示すも式図である（その 3）。

[図1D]図 1 D は、有機電界発光装置の各層の屈折率と光の反射との関係を示すも式図である（その 4）。

[図2A]図 2 A は、光取出し手段が微細凹凸構造である場合の有機電界発光層から発光した光の挙動を示す図である。

[図2B]図 2 B は、光取出し手段がレンズ層（レンズアレイ）である場合の有機電界発光層から発光した光の挙動を示す図である。

[図2C]図 2 C は、光取出し手段がプリズム層（プリズムアレイ）である場合の有機電界発光層から発光した光の挙動を示す図である。

[図2D]図 2 D は、光取出し手段が微粒子層である場合の有機電界発光層から発光した光の挙動を示す図である。

[図3A]図 3 A は、実施例で用いた光取出し手段がない場合の有機電界発光装置のシミュレーションモデル 1 の概略図である。

[図3B]図3 Bは、実施例で用いた光取出し手段が微粒子層である場合の有機電界発光装置のシミュレーションモデル2の概略図である。

[図3C]図3 Cは、実施例で用いた光取出し手段がプリズム層（プリズムアレイ）である場合の有機電界発光装置のシミュレーションモデル3の概略図である。

[図3D]図3 Dは、実施例1で用いた光取出し手段が光取出し部材と配光変換部材を一体化して構成する場合のシミュレーションモデル4の概略図である。

[図3E]図3 Eは、実施例2で用いた光取出し手段が光取出し部材と配光変換部材を一体化して構成する場合のシミュレーションモデル5の概略図である。

[図4]図4は、実施例1における微粒子の粒径と体積充填率と光取出し効率の増加倍数との関係を示すグラフである。

[図5]図5は、図4の部分拡大図である。

[図6]図6は、実施例2における、微粒子の体積充填率が50%のときの微粒子層の厚みと光取出し効率の増加倍数との関係を示すグラフである。

[図7]図7は、実施例2における、微粒子の体積充填率が30%のときの微粒子層の厚みと光取出し効率の増加倍数との関係を示すグラフである。

[図8]図8は、実施例2における、微粒子の体積充填率が10%のときの微粒子層の厚みと光取出し効率の増加倍数との関係を示すグラフである。

[図9]図9は、実施例3で作製した有機電界発光装置を示す概略図である。

[図10]図10は、実施例4で作製した有機電界発光装置を示す概略図である。

[図11A]図11 Aは、光取出し部材がプリズム層（プリズムアレイ）と、配光変換部材がレンズ層（レンズアレイ）とを組み合わせた有機電界発光装置を示す概略図である。

[図11B]図11 Bは、光取出し部材がレンズ層（レンズアレイ）と、配光変換部材がレンズ層（レンズアレイ）とを組み合わせた有機電界発光装置を示す

概略図である。

[図11C]図 1 1 C は、光取出し部材が微細凹凸構造と、配光変換部材がレンズ層（レンズアレイ）とを組み合わせた有機電界発光装置を示す概略図である。

[図11D]図 1 1 D は、光取出し部材が微粒子層と、配光変換部材がレンズ層（レンズアレイ）とを組み合わせた有機電界発光装置を示す概略図である。

[図12A]図 1 2 A は、光取出し部材がプリズム層（プリズムアレイ）と、配光変換部材がプリズム層（プリズムアレイ）とを組み合わせた有機電界発光装置を示す概略図である。

[図12B]図 1 2 B は、光取出し部材がレンズ層（レンズアレイ）と、配光変換部材がプリズム層（プリズムアレイ）とを組み合わせた有機電界発光装置を示す概略図である。

[図12C]図 1 2 C は、光取出し部材が微細凹凸構造と、配光変換部材がプリズム層（プリズムアレイ）とを組み合わせた有機電界発光装置を示す概略図である。

[図12D]図 1 2 D は、光取出し部材が微粒子層と、配光変換部材がプリズム層（プリズムアレイ）とを組み合わせた有機電界発光装置を示す概略図である。

[図13A]図 1 3 A は、光取出し部材がプリズム層（プリズムアレイ）と、配光変換部材が微細凹凸構造とを組み合わせた有機電界発光装置を示す概略図である。

[図13B]図 1 3 B は、光取出し部材がレンズ層（レンズアレイ）と、配光変換部材が微細凹凸構造とを組み合わせた有機電界発光装置を示す概略図である。

[図13C]図 1 3 C は、光取出し部材が微細凹凸構造と、配光変換部材が微細凹凸構造とを組み合わせた有機電界発光装置を示す概略図である。

[図13D]図 1 3 D は、光取出し部材が微粒子層と、配光変換部材が微細凹凸構造とを組み合わせた有機電界発光装置を示す概略図である。

[図14A]図14Aは、光取出し部材がプリズム層（プリズムアレイ）と、配光変換部材が微粒子層とを組み合わせた有機電界発光装置を示す概略図である。

[図14B]図14Bは、光取出し部材がレンズ層（レンズアレイ）と、配光変換部材が微粒子層とを組み合わせた有機電界発光装置を示す概略図である。

[図14C]図14Cは、光取出し部材が微細凹凸構造と、配光変換部材が微粒子層とを組み合わせた有機電界発光装置を示す概略図である。

[図14D]図14Dは、光取出し部材が微粒子層と、配光変換部材が微粒子層とを組み合わせた有機電界発光装置を示す概略図である。

[図15A]図15Aは、光取出し部材兼配光変換部材がプリズム層（プリズムアレイ）と微粒子層とを一体化した有機電界発光装置を示す概略図である。

[図15B]図15Bは、光取出し部材兼配光変換部材がレンズ層（レンズアレイ）と微粒子層とを一体化した有機電界発光装置を示す概略図である。

[図15C]図15Cは、光取出し部材兼配光変換部材が微細凹凸構造と微粒子層とを一体化した有機電界発光装置を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明の有機電界発光装置は、反射電極と、有機電界発光層と、透明基板と、光取出し手段とをこの順に少なくとも有してなり、更に必要に応じてその他の部材を有してなる。

[0019] 前記有機電界発光装置は、前記有機電界発光層からの発光を前記透明基板から出射するボトムエミッション型であることが好ましい。トップエミッション型の場合には有機電界発光層からの発光を透過しなければならないので、可視領域（波長域400nm～700nm）で透明であることが必要である。一方、ボトムエミッション型の場合には、特に透明である必要はなく、有機化合物としてシリコン系ポリマー、エポキシ系ポリマー、アクリル系ポリマー、ウレタン系ポリマー等；無機化合物として SiN_x 、 SiON 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 層等を幅広く採用でき、有機電界発光装置を形成する際の材料の選択性、コストの点から、ボトムエミッション型が特に好

ましい。

[0020] <光取出し手段>

前記光取出し手段としては、光取出し部材と、配光変換部材とを有する。

[0021] <<配向変換部材>>

前記配向変換部材とは、光の配向変換機能を備えていれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、プリズム、プリズムアレイ（プリズム層）、レンズ、レンズアレイ（レンズ層）、微細凹凸構造、及び微粒子層のいずれかが好ましい。これらの中でも、前記したように、配光変換部材として、製造の簡易性と自由度の点で、微粒子とポリマーとを含有する微粒子層であることが特に好ましい。

[0022] ープリズム、プリズムアレイー

前記プリズムとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択できるが、例えば、一の方に稜線が伸び、該一の方角と直交する他の方に所定の間隔で、各稜線が平行となるように列形成された単位プリズムや、格子状に配設された四角錐形状の単位プリズムなどが挙げられる。

前記プリズムアレイ（プリズム層）は、インプリント法で作製することができる。例えば、UVインプリント樹脂中に、超微粒子として TiO_2 超微粒子と、ポリスチレン散乱粒子とを分散させてインプリント材料とし、表面に離型剤を付与したシリカモールドでUVインプリントを行い、プリズムアレイを作製することができる。

前記プリズムの高さDは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.05mm～1mmが好ましい。

前記プリズムの幅Wは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.05mm～4mmが好ましい。

[0023] ーレンズ、レンズアレイー

前記レンズアレイ（レンズ層）は、インプリント法で作製することができる。例えば、UVインプリント樹脂中に、超微粒子として TiO_2 超微粒子と、ポリスチレン散乱粒子を分散させてインプリント材料とし、表面に離型剤

を付与したシリカモールドでUVインプリントを行い、レンズアレイを作製することができる。

前記レンズの高さ T は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $0.05\text{ mm} \sim 2\text{ mm}$ が好ましい。

前記レンズの直径 $2R$ は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $0.1\text{ mm} \sim 2\text{ mm}$ が好ましい。

[0024] ー微細凹凸構造ー

前記微細凹凸構造は、インプリント法で作製することができる。例えば、UVインプリント樹脂中に、超微粒子として TiO_2 超微粒子と、ポリスチレン散乱粒子を分散させてインプリント材料とし、表面に離型剤を付与したシリカモールドでUVインプリントを行う。次に、微細凹凸構造を形成した後、UVインプリント樹脂で平坦化を行い、微細凹凸構造を作製することができる。

前記凹凸の高さ h は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $0.3\text{ mm} \sim 3\text{ mm}$ が好ましい。

前記凹凸の幅 d は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $0.5\text{ mm} \sim 3\text{ mm}$ が好ましい。

[0025] ー微粒子層ー

前記微粒子層は、ポリマーと、微粒子とを少なくとも含有し、更に必要に応じてその他の成分を含有してなる。

[0026] 前記微粒子層におけるポリマーの屈折率は、前記微粒子の屈折率と異なることが好ましい。

有機電界発光層の屈折率と同等又はそれ以上である屈折率を持つポリマーに、ポリマーの屈折率と異なる屈折率を持つ微粒子が存在する場合、有機電界発光層からポリマーに放射してきた光が微粒子に当たるたびに、ポリマーと微粒子間の屈折率差による、光が散乱され、光の放射角度が変換されるので、元々全反射される高放射角度の光が低放射角度に変換されると、光が透明基板から空気に放射される。また、高放射角度になる光は反射電極方向に

散乱され、反射電極に反射されると、再び、微粒子層に放射し、放射角度が変換されるので、ポリマーにポリマーの屈折率と異なる微粒子が存在することによる、有機電界発光装置の光取出し効率を向上させることができる点で好ましい。

[0027] ー微粒子ー

前記微粒子としては、屈折率が微粒子層のポリマーの屈折率と異なり、光を散乱可能なものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、有機微粒子であっても、無機微粒子であってもよく、2種以上の微粒子を含有することが好ましい。

[0028] 前記有機微粒子としては、例えば、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、ポリスチレンビーズ、架橋ポリスチレンビーズ、ポリ塩化ビニルビーズ、ベンゾグアナミンーメラミンホルムアルデヒドビーズなどが挙げられる。

前記無機微粒子としては、例えば、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 などが挙げられる。これらの中でも、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 SnO_2 が特に好ましい。

[0029] 前記微粒子の屈折率は、前記微粒子層のポリマーの屈折率と異なるものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1.55～2.6が好ましく、1.58～2.1がより好ましい。

前記微粒子の屈折率は、例えば自動屈折率測定器（KPR-2000、株式会社島津製作所製）を用い、屈折液の屈折率を測定してから、精密分光計（GMR-1DA、株式会社島津製作所製）で、シュリブスキー法により測定することができる。

前記微粒子の平均粒径は、 $0.5\mu m \sim 10\mu m$ が好ましく、 $0.5\mu m \sim 6\mu m$ がより好ましい。前記微粒子の平均粒径が、 $10\mu m$ を超えると、光の殆どが前方散乱になり、散乱微粒子による光の角度を変換する能力が低下してしまうことがある。また、上述したとおり、高放射角度の光が有機電界発光層に戻り、反射電極に反射され、再び微粒子層に再放射するが、有機

電界発光装置のサイズの有限性と有機電界発光層や反射電極の吸収があるため、光取出し効率が低下することがある。一方、前記微粒子の平均粒径が、 $0.5\mu\text{m}$ 未満であると、可視光の波長より小さくなり、ミー散乱がレーリー散乱の領域に変化し、微粒子の散乱効率の波長依存性が大きくなり、発光素子の色度が大きく変わってしまったり、光取出し効率が低下することが予想される。

前記微粒子の平均粒径は、例えば、日機装株式会社製ナノトラックUPA-EX150等の動的光散乱法を利用した装置や、電子顕微鏡写真の画像処理により測定することができる。

[0030] 前記微粒子層における微粒子の体積充填率は、20%～70%が好ましく、30%～65%がより好ましい。前記体積充填率が、20%未満であると、微粒子層に入射してきた光が微粒子に散乱される確率が小さく、微粒子層の光角度を変換する能力が小さいので、微粒子層の厚みを十分に厚くしないと光取出し効率が低下することがある。また、前記微粒子層の厚みを厚くすることはコストの増加に繋がるおそれがある。更に、後方散乱が増えることにより光取出し効率が低下することがある。一方、前記体積充填率が、70%を超えると、最密充填に近くなり、微粒子層の特性を制御しにくくなることがある。

前記微粒子層における微粒子の体積充填率は、例えば、重量測定法により測定することができる。まず、粒子比重測定装置(MARK 3、株式会社ユニオン・エンジニアリング製)で粒子の比重を測定して、電子天秤(FZ-3000i、エー・アンド・デイ社製)で微粒子の重量を測定する。次に、作製した微粒子層の一部を切り取って、走査型電子顕微鏡(S-3400N、日立ハイテク株式会社製)で微粒子層の厚みを測定し、微粒子層における微粒子の体積充填率を求めることができる。

[0031] <<ポリマー>>

前記微粒子層におけるポリマーの屈折率は、有機電界発光層の屈折率と同等又はそれ以上であり、1.55～1.95が好ましい。

このような高屈折率のポリマーとしては、該ポリマーを小粒径の高屈折率微粒子で高屈折に調整した高屈折率組成物が好適に用いられる。

前記高屈折率組成物は、前記微粒子と、小粒径の高屈折率微粒子と、マトリックスとを含有し、分散剤、溶媒、更に必要に応じてその他の成分を含有してなる。

[0032] ー高屈折率微粒子ー

前記高屈折率微粒子の屈折率は、 $1.8 \sim 2.8$ が好ましく、 $1.9 \sim 2.8$ がより好ましい。前記高屈折率微粒子の一次粒子の平均粒径は、 $3 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ が好ましく、 $5 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ がより好ましく、 $10 \text{ nm} \sim 80 \text{ nm}$ が更に好ましい。

前記高屈折率微粒子の屈折率が 1.8 以上であれば、微粒子層の屈折率を効果的に高めることができ、前記屈折率が 2.8 以下であれば粒子が着色するなどの不都合がないので好ましい。また、高屈折率微粒子の一次粒子の平均粒径が 100 nm 以下であれば、形成される微粒子層のヘイズ値が高くなって層の透明性を損なうなどの不都合が生じないので好ましく、 3 nm 以上であれば高い屈折率が保持されるので好ましい。

ここで、前記高屈折率微粒子の粒子径は、透過型電子顕微鏡（TEM）写真による平均一次粒子径で表す。平均一次粒子径はそれぞれの微粒子の最大径の平均値で表し、長軸径と短軸径を有する場合、各微粒子の長軸径の平均値を平均一次粒子径とする。

[0033] 前記高屈折率微粒子としては、例えば、Ti、Zr、Ta、In、Nd、Sn、Sb、Zn、La、W、Ce、Nb、V、Sm、Y等の酸化物又は複合酸化物、硫化物を主成分とする粒子などが挙げられる。ここで、主成分とは、粒子を構成する成分の中で最も含有量（質量%）が多い成分を意味する。より好ましい高屈折率微粒子としては、Ti、Zr、Ta、In、及びSnから選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む酸化物もしくは複合酸化物を主成分とする粒子である。

[0034] 前記高屈折率微粒子には、粒子の中に種々の元素が含有されていても構わ

ない（以下、このような元素を「含有元素」と称することがある）。

前記含有元素としては、例えば、L i、S i、A l、B、B a、C o、F e、H g、A g、P t、A u、C r、B i、P、Sなどが挙げられる。酸化錫、酸化インジウムにおいては粒子の導電性を高めるために、S b、N b、P、B、I n、V、ハロゲンなどの含有元素を含有させることが好ましく、特に、酸化アンチモンを5質量%～20質量%含有させたものが最も好ましい。

[0035] 前記高屈折率微粒子は、含有元素としてC o、Z r、及びA lから選ばれる少なくとも1つの元素を含有する二酸化チタンを主成分とする無機微粒子（以下、「特定の酸化物」と称することもある）が挙げられる。これらの中でも、C oが特に好ましい。

C o、A l、及びZ rの総含有量は、T iに対して0.05質量%～30質量%が好ましく、0.1質量%～10質量%がより好ましく、0.2質量%～7質量%が更に好ましく、0.3質量%～5質量%が特に好ましく、0.5質量%～3質量%が最も好ましい。

前記含有元素C o、A l、及びZ rは、二酸化チタンを主成分とする高屈折率微粒子の内部又は表面に存在する。二酸化チタンを主成分とする高屈折率微粒子の内部に存在することがより好ましく、内部と表面の両方に存在することが更に好ましい。これらの含有元素のうち金属元素は、酸化物として存在してもよい。

[0036] 他の好ましい高屈折率微粒子としては、チタン元素と、酸化物が屈折率1.95以上となる金属元素から選ばれる少なくとも1種の金属元素（以下、「M e t」とも略称する）との複合酸化物の粒子で、かつ該複合酸化物はC oイオン、Z rイオン及びA lイオンから選ばれる金属イオンの少なくとも1種がドーピングされてなる無機微粒子（「特定の複酸化物」と称することもある）が挙げられる。ここで、前記酸化物の屈折率が1.95以上となる金属元素としては、例えば、T a、Z r、I n、N d、S b、S n、B iなどが挙げられる。これらの中でも、T a、Z r、S n、B iが特に好ましい。

前記特定の複合酸化物にドーピングされる金属イオンの含有量は、複合酸化物を構成する全金属 [Ti + Me t] 量に対して、25質量%を超えない範囲で含有することが屈折率維持の観点から好ましく、0.05質量%~10質量%がより好ましく、0.1質量%~5質量%が更に好ましく、0.3質量%~3質量%が特に好ましい。

[0037] ドーピングされた金属イオンは、金属イオンとして、又は金属原子のいずれの形態で存在してもよく、前記複合酸化物の表面から内部まで適宜に存在することができる。複合酸化物の表面と内部との両方に存在することが好ましい。

[0038] 前記高屈折率微粒子は結晶構造を有することが好ましい。前記結晶構造は、ルチル、ルチル／アナターゼの混晶、アナターゼが主成分であることが好ましく、特にルチル構造が主成分であることが好ましい。このことにより、前記特定の酸化物又は特定の複合酸化物の高屈折率微粒子は、屈折率が1.9~2.8を有することになり、好ましい。前記屈折率は、2.1~2.8がより好ましく、2.2~2.8が更に好ましい。このことにより、二酸化チタンが有する光触媒活性を抑えることができ、微粒子層自身並びに微粒子層と接する上／下の両層のそれぞれの耐候性を著しく改良することができる。

[0039] 上記した特定の金属元素又は金属イオンをドーピングする方法は、従来公知の方法を用いることができる。例えば、特開平5-330825号公報、特開平11-263620号公報、特表平11-512336号公報、ヨーロッパ公開特許第0335773号公報等に記載の方法；イオン注入法〔例えば、権田俊一、石川順三、上条栄治編「イオンビーム応用技術」株式会社シーエムシー、1989年刊行、青木康、「表面科学」18巻（5）、262頁、1998、安保正一等、「表面科学」20巻（2）、60頁、1999等記載〕などに従って製造できる。

[0040] 前記高屈折率微粒子は表面処理してもよい。前記表面処理とは、無機化合物及び／又は有機化合物を用いて該粒子表面の改質を実施するもので、これにより、高屈折率微粒子表面の濡れ性が調整され有機溶媒中での微粒子化、

高屈折率組成物中での分散性や分散安定性が向上する。粒子表面に物理化学的に吸着させる無機化合物としては、例えば、ケイ素を含有する無機化合物 (SiO_2 等)、アルミニウムを含有する無機化合物 [Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等]、コバルトを含有する無機化合物 (CoO_2 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 等)、ジルコニウムを含有する無機化合物 [ZrO_2 、 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 等]、鉄を含有する無機化合物 (Fe_2O_3 等) などが挙げられる。

[0041] 前記表面処理に用いる有機化合物としては、従来公知の金属酸化物や無機顔料等の無機フィラー類の表面改質剤を用いることができる。例えば、「顔料分散安定化と表面処理技術・評価」第一章（技術情報協会、2001年刊行）などに記載されている。

[0042] 具体的には、高屈折率微粒子表面と親和性を有する極性基を有する有機化合物、カップリング化合物が挙げられる。前記高屈折率微粒子表面と親和性を有する極性基としては、例えば、カルボキシ基、ホスホノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、環状酸無水物基、アミノ基等が挙げられ、これらを分子中に少なくとも1種を含有する化合物が好ましい。例えば、長鎖脂肪族カルボン酸（例えば、ステアリン酸、ラウリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸等）、ポリオール化合物 {例えば、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ECH（エピクロルヒドリン）変性グリセロールトリアクリレート等}、ホスホノ基含有化合物 {例えば、EO（エチレンオキシド）変性リン酸トリアクリレート等}、アルカノールアミン {例えば、エチレンジアミンEO付加体（5モル）等} などが挙げられる。

[0043] 前記カップリング化合物としては、従来公知の有機金属化合物が挙げられ、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤等が含まれる。これらの中でも、シランカップリング剤が特に好ましい。具体的には、例えば、特開2002-9908号公報、特開2001-310423号公報の段落番号[0011]～[0015]に記載の化合物などが挙げられる。これらの表面処理に用いる化合物は、2種類以上を併

用することもできる。

[0044] 前記高屈折率微粒子は、これをコアとして他の無機化合物からなるシェルを形成したコア／シェル構造の微粒子であることも好ましい。前記シェルとしては、Al、Si、及びZrから選ばれる少なくとも1種の元素からなる酸化物が好ましい。具体的には、特開2001-166104号公報に記載の内容が挙げられる。

[0045] 前記高屈折率微粒子の形状は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状又は不定形状などが挙げられる。前記高屈折率微粒子は単独で用いてもよいが、2種類以上を併用して用いることもできる。

前記高屈折率微粒子の含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選定することができるが、ポリマーの屈折率を1.55～1.95とすることができる範囲が好ましい。

[0046] 前記マトリックスとしては、(A)有機バインダー、並びに(B)加水分解性官能基を含有する有機金属化合物及びこの有機金属化合物の部分縮合物、の少なくともいずれかが好ましい。

[0047] (A)有機バインダー

前記(A)の有機バインダーとしては、(1)従来公知の熱可塑性樹脂、(2)従来公知の反応性硬化性樹脂と硬化剤との組み合わせ、又は(3)バインダー前駆体(後述する硬化性の多官能モノマー或多官能オリゴマーなど)と重合開始剤との組み合わせ、から形成されるバインダーが挙げられる。

[0048] 前記(1)、(2)又は(3)の有機バインダーと、微粒子と分散剤を含有する分散液から高屈折率組成物が調製されることが好ましい。この組成物は、支持体上に塗布され、塗膜が形成された後、バインダー形成用成分に応じた方法で硬化されて微粒子層が形成される。硬化方法は、バインダー成分の種類に応じて適宜選択され、例えば、加熱及び光照射の少なくともいずれかの手段により、硬化性化合物(例えば、多官能モノマー或多官能オリゴマ

一など)の架橋反応又は重合反応を生起させる方法がなど挙げられる。これらの中でも、前記(3)の組み合わせを用いて光照射することにより硬化性化合物を架橋反応又は重合反応させて硬化したバインダーを形成する方法が好ましい。

[0049] 更に、高屈折率組成物を塗布と同時又は塗布後に、微粒子の分散液に含有される分散剤を架橋反応又は重合反応させることが好ましい。

[0050] このようにして作製した硬化膜中のバインダーは、例えば、前記分散剤とバインダーの前駆体である硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーとが、架橋又は重合反応し、バインダーに分散剤のアニオン性基が取りこまれた形となる。更に、硬化膜中のバインダーは、アニオン性基が高屈折率微粒子の分散状態を維持する機能を有するので、架橋又は重合構造がバインダーに皮膜形成能を付与して、高屈折率微粒子を含有する硬化膜中の物理強度、耐薬品性、耐候性を改良することができる。

[0051] {熱可塑性樹脂(A-1)}

前記(1)の熱可塑性樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、セルロース、ポリエーテル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩ビニル酸ビニル共重合体、ポリアクリル樹脂、ポリメタアクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ウレタン樹脂、シリコーン樹脂、イミド樹脂などが挙げられる。

[0052] {反応性硬化性樹脂と硬化剤との組み合わせ(A-2)}

前記(2)の反応性硬化性樹脂としては、熱硬化型樹脂及び／又は電離放射線硬化型樹脂を使用することが好ましい。

前記熱硬化型樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、フェノール樹脂、尿素樹脂、ジアリルフタレート樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アミノアルキッド樹脂、メラミン-尿素共縮合樹脂、珪素樹脂、ポリシロキサン樹脂などが挙げられる。

前記電離放射線硬化型樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜

選択することができ、例えば、ラジカル重合性不飽和基 { (メタ) アクリロイルオキシ基、ビニルオキシ基、スチリル基、ビニル基等 } 及び／又はカチオン重合性基 (エポキシ基、チオエポキシ基、ビニルオキシ基、オキセタニル基等) の官能基を有する樹脂で、例えば、比較的分子量のポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、(メタ) アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエン樹脂などが挙げられる。

[0053] これらの反応性硬化性樹脂に必要な応じて、架橋剤 (エポキシ化合物、ポリイソシアネート化合物、ポリオール化合物、ポリアミン化合物、メラミン化合物等)、重合開始剤 (アゾビス化合物、有機過酸化化合物、有機ハロゲン化合物、オニウム塩化合物、ケトン化合物等の UV 光開始剤等) 等の硬化剤、重合促進剤 (有機金属化合物、酸化合物、塩基性化合物等) 等の従来公知の化合物を加えて使用する。具体的には、例えば、山下普三、金子東助「架橋剤ハンドブック」(大成社、1981年刊行)記載の化合物が挙げられる。

[0054] { バインダー前駆体と重合開始剤との組み合わせ (A-3) }

以下、硬化したバインダーの好ましい形成方法である前記 (3) の組み合わせを用いて、光照射により硬化性化合物を架橋又は重合反応させて硬化したバインダーを形成する方法について説明する。

[0055] 前記バインダーの前駆体である光硬化性の多官能モノマー或多官能オリゴマーの官能基としては、ラジカル重合性官能基、及びカチオン重合性官能基のいずれでもよい。

[0056] 前記ラジカル重合性官能基としては、例えば (メタ) アクリロイル基、ビニルオキシ基、スチリル基、アリル基等のエチレン性不飽和基などが挙げられる。これらの中でも、(メタ) アクリロイル基が好ましく、分子内に 2 個以上のラジカル重合性基を含有する多官能モノマーを含有することが特に好ましい。

[0057] 前記ラジカル重合性多官能モノマーとしては、末端エチレン性不飽和結合

を少なくとも2個有する化合物から選ばれることが好ましい。これらの中でも、分子中に2～6個の末端エチレン性不飽和結合を有する化合物が特に好ましい。このような化合物群はポリマー材料分野において広く知られるものであり、これらを特に限定なく用いることができる。これらは、例えば、モノマー、プレポリマー（即ち、2量体、3量体及びオリゴマー）又はそれらの混合物、及びそれらの共重合体などの化学的形態をもつことができる。

[0058] 前記ラジカル重合性モノマーとしては、例えば、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等）や、そのエステル類、アミド類などが挙げられる。これらの中でも、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が特に好ましい。

[0059] また、ヒドロキシル基、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル類やアミド類と、単官能もしくは多官能イソシアネート類、エポキシ類との付加反応物、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類及びチオール類との反応物も好適である。更に別の例として、前記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

[0060] 脂肪族多価アルコール化合物としては、例えば、アルカンジオール、アルカントリオール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサントリオール、イノシットール、シクロヘキサンジメタノール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセリンなどが挙げられる。これら脂肪族多価アルコール化合物と、不飽和カルボン酸との重合性エステル化合物（モノエステル又はポリエステル）としては、例えば、特開2001-139663号公報の段落番号[0026]～[0027]記載の化合物が挙げられる。

[0061] その他の重合性エステルとしては、例えば、ビニルメタクリレート、アリ

ルメタクリレート、アリルアクリレート、特公昭46-27926号公報、特公昭51-47334号公報、特開昭57-196231号公報等に記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開平2-226149号公報等に記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号公報記載のアミノ基を有するものなども好適に用いられる。

[0062] 更に脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とから形成される重合性アミドの具体例としては、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス（メタ）アクリルアミド、ジエチレントリアミントリス（メタ）アクリルアミド、キシリレンビス（メタ）アクリルアミド、特公昭54-21726号公報に記載のシクロヘキシレン構造を有するものなどが挙げられる。

[0063] また、1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物（特公昭48-41708号公報等）、ウレタンアクリレート類（特公平2-16765号公報等）、エチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物（特公昭62-39418号公報等）、ポリエステルアクリレート類（特公昭52-30490号公報等）、更に、日本接着協会誌20巻7号300～308頁（1984年）に記載の光硬化性モノマー及びオリゴマーも使用することができる。これらラジカル重合性の多官能モノマーは、2種類以上を併用してもよい。

[0064] 次に、微粒子層のポリマーの形成に用いることができるカチオン重合性基含有の化合物（以下、「カチオン重合性化合物」又は「カチオン重合性有機化合物」とも称する）について説明する。

[0065] 前記カチオン重合性化合物は、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤の存在下に活性エネルギー線を照射したときに重合反応及び／又は架橋反応を生ずる化合物のいずれもが使用でき、代表例としては、エポキシ化合物、環状チオエーテル化合物、環状エーテル化合物、スピロオルソエステル化合物、ビニル炭化水素化合物、ビニルエーテル化合物などを挙げることができる。前記カチオン重合性有機化合物は、1種単独で使用してもよいし、2

種以上を併用してもよい。

[0066] 前記カチオン重合性基含有化合物としては、1分子中のカチオン重合性基の数は2個～10個が好ましく、2個～5個がより好ましい。前記化合物の平均分子量は3,000以下が好ましく、200～2,000がより好ましく、400～1,500が更に好ましい。前記平均分子量が該下限値以上であれば、皮膜形成過程での揮発が問題となるなどの不都合が生じることがなく、前記上限値以下であれば、高屈折率組成物との相溶性が悪くなるなどの問題が生じないので好ましい。

[0067] 前記エポキシ化合物としては、例えば、脂肪族エポキシ化合物、芳香族エポキシ化合物などが挙げられる。

[0068] 前記脂肪族エポキシ化合物としては、例えば、脂肪族多価アルコール又はそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジルアクリレートやグリシジルメタクリレートのホモポリマー、コポリマーなどを挙げることができる。更に、前記のエポキシ化合物以外にも、例えば、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル、高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ブチルエポキシステアリン酸オクチル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化ポリブタジエンなどを挙げることができる。また、脂環式エポキシ化合物としては、少なくとも1個の脂環族環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテル、又は不飽和脂環族環（例えば、シクロヘキセン、シクロペンテン、ジシクロオクテン、トリシクロデセン等）含有化合物を過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化して得られるシクロヘキセンオキサイド又はシクロペンテンオキサイド含有化合物などが挙げられる。

[0069] 前記芳香族エポキシ化合物としては、例えば、少なくとも1個の芳香核を有する1価もしくは多価のフェノール、又はそのアルキレンオキサイド付加体のモノもしくはポリグリシジルエーテルなどが挙げられる。前記エポキシ化合物としては、例えば、特開平11-242101号公報の段落番号〔0

084] ~ [0086] に記載の化合物、特開平10-158385号公報の段落番号[0044] ~ [0046] に記載の化合物などが挙げられる。

[0070] これらのエポキシ化合物のうち、速硬化性を考慮すると、芳香族エポキシド及び脂環式エポキシドが好ましく、脂環式エポキシドがより好ましい。前記エポキシ化合物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0071] 環状チオエーテル化合物としては、前記エポキシ化合物のエポキシ環の代わりに、チオエポキシ環を有する化合物が挙げられる。

[0072] 環状エーテルとしてのオキセタニル基を含有する化合物としては、例えば、特開2000-239309号公報の段落番号[0024] ~ [0025] に記載の化合物等が挙げられる。これらの化合物は、エポキシ基含有化合物と併用することが好ましい。

[0073] スピロオルソエステル化合物としては、例えば、特表2000-506908号公報等に記載の化合物などが挙げられる。

[0074] ビニル炭化水素化合物としては、例えば、スチレン化合物、ビニル基置換脂環炭化水素化合物（ビニルシクロヘキサン、ビニルビスシクロヘプテン等）、前記ラジカル重合性モノマーで記載の化合物、プロペニル化合物 {“J. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry”, 32巻2895頁（1994年）記載等}、アルコキシアレン化合物 {“J. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry”, 33巻2493頁（1995年）記載等}、ビニル化合物 {“J. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry”, 34巻1015頁（1996年）、特開2002-29162号公報等}、イソプロペニル化合物 {“J. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry”, 34巻2051頁（1996年）記載等}などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0075] また、前記多官能性化合物は、前記のラジカル重合性基及びカチオン重合

性基から選ばれる少なくとも各１種を少なくとも分子内に含有する化合物を用いることが好ましい。例えば、特開平８－２７７３２０号公報の段落番号〔００３１〕～〔００５２〕に記載の化合物、特開２０００－１９１７３７号公報の段落番号〔００１５〕に記載の化合物等が挙げられる。本発明に供される化合物は、これらに限定されるものではない。

[0076] 以上述べたラジカル重合性化合物とカチオン重合性化合物とを、質量比率（ラジカル重合性化合物：カチオン重合性化合物）が、９０：１０～２０：８０の割合で含有していることが好ましく、８０：２０～３０：７０の割合で含有していることがより好ましい。

[0077] 次に、前記（３）の組み合わせにおいて、バインダー前駆体と組み合わせて用いられる重合開始剤について詳述する。

[0078] 前記重合開始剤としては、例えば、熱重合開始剤、光重合開始剤などが挙げられる。

前記重合開始剤は、光及び／又は熱照射により、ラジカルもしくは酸を発生する化合物が好ましい。前記光重合開始剤は、極大吸収波長が４００nm以下が好ましい。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、取り扱いを白灯下で実施することができる。また、近赤外線領域に極大吸収波長を持つ化合物を用いることもできる。

[0079] 前記ラジカルを発生する化合物は、光及び／又は熱照射によりラジカルを発生し、重合性の不飽和基を有する化合物の重合を、開始、促進させる化合物を指す。公知の重合開始剤や結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物などを、適宜選択して用いることができる。前記ラジカルを発生する化合物は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0080] 前記ラジカルを発生する化合物としては、例えば、有機過酸化化合物、アゾ系重合開始剤等の熱ラジカル重合開始剤、有機過酸化化合物（特開２００１－１３９６６３号公報等）、アミン化合物（特公昭４４－２０１８９号公報）、メタロセン化合物（特開平５－８３５８８号公報、特開平１－３０４４５３号公報等）、ヘキサアリールビイミダゾール化合物（米国特許第３，

479, 185号明細書等)、ジスルホン化合物(特開平5-239015号公報、特開昭61-166544号公報等)、有機ハロゲン化合物、カルボニル化合物、有機ホウ酸化合物等の光ラジカル重合開始剤などが挙げられる。

[0081] 前記有機ハロゲン化合物としては、具体的には、若林等の”*Bull. Chem. Soc. Japan*”, 42巻2924頁(1969年)、米国特許第3,905,815号明細書、特開平5-27830号公報、M. P. Hutt, ”*J. Heterocyclic Chemistry*”, 1巻(3号)、(1970年)」等に記載の化合物が挙げられ、特に、トリハロメチル基が置換したオキサゾール化合物:s-トリアジン化合物が挙げられる。より好適には、少なくとも1つのモノ、ジ又はトリハロゲン置換メチル基がs-トリアジン環に結合したs-トリアジン誘導体が挙げられる。

[0082] 前記カルボニル化合物としては、例えば、「最新UV硬化技術」60~62ページ[株式会社技術情報協会刊、1991年]、特開平8-134404号公報の段落番号[0015]~[0016]、特開平11-217518号公報の段落番号[0029]~[0031]に記載の化合物などが挙げられる。前記カルボニル化合物としては、例えば、アセトフェノン系、ヒドロキシアセトフェノン系、ベンゾフェノン系、チオキサン系、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン化合物、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジエチルアミノ安息香酸エチル等の安息香酸エステル誘導体、ベンジルジメチルケタール、アシルフォスフィンオキサイドなどが挙げられる。

[0083] 前記有機ホウ酸塩化合物としては、例えば、特許第2764769号、特開2002-116539号等の各公報、及び、Kunz, Martin, ”*Rad. Tech'98. Proceeding April 19~22, 1998, Chicago*”等に記載される有機ホウ酸塩化合物が挙げられる。例えば、前記特開2002-116539号公報の段落番号[0022]~[0027]に記載の化合物が挙げられる。またその他の有機ホウ素化

物としては、特開平6-348011号公報、特開平7-128785号公報、特開平7-140589号公報、特開平7-306527号公報、特開平7-292014号公報等の有機ホウ素遷移金属配位錯体等が具体例として挙げられる。

[0084] 前記ラジカル発生化合物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記ラジカル発生化合物の添加量としては、ラジカル重合性モノマー全量に対し、0.1質量%~30質量%が好ましく、0.5質量%~25質量%がより好ましく、1質量%~20質量%が更に好ましい。前記添加量の範囲において、高屈折率組成物の経時安定性が問題なく高い重合性となる。

[0085] 次に、光重合開始剤として用いることができる光酸発生剤について詳述する。

前記光酸発生剤としては、例えば、光カチオン重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、又はマイクロレジスト等に使用されている公知の光酸発生剤等、公知の化合物及びそれらの混合物等が挙げられる。また、前記光酸発生剤としては、例えば、有機ハロゲン化化合物、ジスルホン化合物、オニウム化合物などが挙げられる。これらの中でも、有機ハロゲン化化合物、ジスルホン化合物が特に好ましい。前記有機ハロゲン化化合物、ジスルホン化合物の具体例は、前記ラジカルを発生する化合物の記載と同様のものが挙げられる。

[0086] 前記オニウム化合物としては、例えば、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、イミニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、アルソニウム塩、セレノニウム塩等が挙げられ、例えば、特開2002-29162号公報の段落番号〔0058〕~〔0059〕に記載の化合物などが挙げられる。

[0087] 前記酸発生剤としては、オニウム塩が好適に用いられる。これらの中でも、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、イミニウム塩が、光重合開始の光感度、化合物の素材安定性等の点から特に好ましい。

- [0088] 前記オニウム塩としては、例えば、特開平9-268205号公報の段落番号〔0035〕に記載のアミル化されたスルホニウム塩、特開2000-71366号明細書の段落番号〔0010〕～〔0011〕に記載のジアリールヨードニウム塩又はトリアリールスルホニウム塩、特開2001-288205号公報の段落番号〔0017〕に記載のチオ安息香酸S-フェニルエステルのスルホニウム塩、特開2001-133696号公報の段落番号〔0030〕～〔0033〕に記載のオニウム塩などが挙げられる。
- [0089] 前記光酸発生剤の他の例としては、特開2002-29162号公報の段落番号〔0059〕～〔0062〕に記載の有機金属／有機ハロゲン化物、
o-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、光分解してスルホン酸を発生する化合物（イミノスルフォネート等）等の化合物が挙げられる。
- [0090] 前記酸発生剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。前記酸発生剤の添加量は、全カチオン重合性モノマーの全質量に対し0.1質量％～20質量％が好ましく、0.5質量％～15質量％がより好ましく、1質量％～10質量％が更に好ましい。前記添加量が、前記範囲において、高屈折率組成物の安定性、重合反応性等から好ましい。
- [0091] 前記高屈折率組成物は、ラジカル重合性化合物又はカチオン重合性化合物の合計質量に対して、ラジカル重合開始剤を0.5質量％～10質量％又はカチオン重合開始剤を1質量％～10質量％の割合で含有していることが好ましく、ラジカル重合開始剤を1質量％～5質量％、又はカチオン重合開始剤を2質量％～6質量％の割合で含有することがより好ましい。
- [0092] 前記高屈折率組成物には、紫外線照射により重合反応を行う場合、従来公知の紫外線分光増感剤、化学増感剤を併用してもよい。これらの増感剤としては、例えば、ミヒラズケトン、アミノ酸（グリシン等）、有機アミン（ブチルアミン、ジブチルアミン等）などが挙げられる。
- [0093] また、近赤外線照射により重合反応を行う場合には、近赤外線分光増感剤を併用することが好ましい。併用する近赤外線分光増感剤は、700nm以上の波長域の少なくとも一部に吸収帯を有する光吸収物質であればよく、分

子吸光係数が10,000以上の値を有する化合物が好ましい。更には、750nm～1,400nmの領域に吸収を有し、かつ分子吸光係数が20,000以上の値が好ましい。また、420nm～700nmの可視光波長域に吸収の谷があり、光学的に透明であることがより好ましい。

[0094] 前記近赤外線分光増感剤は、近赤外線吸収顔料及び近赤外線吸収染料として知られる種々の顔料及び染料を用いることができる。これらの中でも、従来公知の近赤外線吸収剤を用いることが好ましい。市販の染料並びに、文献〔例えば、「化学工業」1986年5月号45～51頁の「近赤外吸収色素」、「90年代機能性色素の開発と市場動向」第2章2.3項（1990年）シーエムシー、「特殊機能色素」〔池森・柱谷編集、1986年、株式会社シーエムシー発行〕、J. FABIAN, "Chem. Rev.", 92巻1197～1226頁（1992年）〕、日本感光色素研究所が1995年に発行したカタログ、並びにExciton Inc. が1989年に発行したレーザー色素カタログ及び特許に記載されている公知の染料が利用できる。

[0095] ー（B）加水分解性官能基を含有する有機金属化合物及びこの有機金属化合物の部分縮合物ー

前記マトリックスとして、加水分解可能な官能基を含有する有機金属化合物を用いて、ゾル／ゲル反応により塗布膜形成後に硬化された膜を形成することも好ましい。

[0096] 前記有機金属化合物としては、例えば、Si、Ti、Zr、Al等からなる化合物などが挙げられる。

前記加水分解可能な官能基な基としては、例えば、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、水酸基などが挙げられる。これらの中でも、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基が特に好ましい。好ましい有機金属化合物は、下記一般式（2）で表される有機ケイ素化合物及びその部分加水分解物（部分縮合物）である。なお、下記一般式（2）で表される有機ケイ素化合物は、容易に加水分解し、引き続

いて脱水縮合反応が生じることはよく知られた事実である。

[0097] 一般式 (2) : $(R^{21})_{\beta} - S i (Y^{21})_{4-\beta}$

ただし、前記一般式 (2) 中、 R^{21} は、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 脂肪族基又は炭素数 6 ~ 14 のアリール基を表す。 Y^{21} は、ハロゲン原子 (塩素原子、臭素原子等)、OH 基、 OR^{22} 基、 $OCOR^{22}$ 基を表す。ここで、 R^{22} は置換もしくは無置換のアルキル基を表す。 β は 0 ~ 3 の整数を表し、好ましくは 0、1 又は 2、特に好ましくは 1 である。ただし、 β が 0 の場合は、 Y^{21} は OR^{22} 基又は $OCOR^{22}$ 基を表す。

[0098] 前記一般式 (2) において、 R^{21} の脂肪族基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 18 (例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ベンジル基、フェネチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル、ヘキセニル基、デセニル基、ドデセニル基等) が挙げられる。より好ましくは炭素数 1 ~ 12、特に好ましくは炭素数 1 ~ 8 のものである。 R^{21} のアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラニル等が挙げられ、好ましくはフェニル基である。

[0099] 置換基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ハロゲン (フッ素、塩素、臭素等)、水酸基、メルカプト基、カルボキシ基、エポキシ基、アルキル基 (メチル、エチル、*i*-プロピル、プロピル、*t*-ブチル等)、アリール基 (フェニル、ナフチル等)、芳香族ヘテロ環基 (フリル、ピラゾリル、ピリジル等)、アルコキシ基 (メトキシ、エトキシ、*i*-プロポキシ、ヘキシルオキシ等)、アリールオキシ (フェノキシ等)、アルキルチオ基 (メチルチオ、エチルチオ等)、アリールチオ基 (フェニルチオ等)、アルケニル基 (ビニル、1-プロペニル等)、アルコキシシリル基 (トリメトキシシリル、トリエトキシシリル等)、アシルオキシ基 {アセトキシ、(メタ) アクリロイル等}、アルコキシカルボニル基 (メトキシカルボニル、エトキシカルボニル等)、アリールオキシカルボニル基 (フェノキシカルボニル等)、カルバモイル基 (カルバモイル、N

ーメチルカルバモイル、N，N－ジメチルカルバモイル、N－メチルーN－オクチルカルバモイル等）、アシルアミノ基（アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ、アクリルアミノ、メタクリルアミノ等）などが挙げられる。

[0100] これらの置換基のうちで、更に好ましくは水酸基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アルキル基、アルコキシシリル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基であり、特に好ましくはエポキシ基、重合性のアシルオキシ基 { (メタ) アクリロイル }、重合性のアシルアミノ基（アクリルアミノ、メタクリルアミノ）である。またこれら置換基は更に置換されていてもよい。

[0101] 前記のように R^{22} は置換もしくは無置換のアルキル基を表し、アルキル基は特に限定はないが、例えば R^{21} の脂肪族基と同じものが挙げられ、アルキル基中の置換基の説明は R^{21} と同じである。

[0102] 前記一般式 (2) の化合物の含有量は、前記高屈折率組成物の全固形分の 10 質量%～80 質量%が好ましく、20 質量%～70 質量%がより好ましく、30 質量%～50 質量%が更に好ましい。

[0103] 前記一般式 (2) の化合物としては、例えば、特開 2001-166104 号公報の段落番号 [0054]～[0056] に記載の化合物などが挙げられる。

[0104] 前記高屈折率組成物において、有機バインダーは、シラノール基を有するものが好ましい。バインダーがシラノール基を有することで、微粒子層の物理強度、耐薬品性、耐候性が更に改良され、好ましい。前記シラノール基は、例えば、高屈折率組成物を構成するバインダー形成成分として、バインダー前駆体（硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーなど）や重合開始剤、高屈折率微粒子の分散液に含有される分散剤と共に、架橋又は重合性官能基を有する一般式 (2) で表される有機ケイ素化合物を該高屈折率組成物に配合し、この高屈折率組成物を透明支持体上に塗布して、前記の分散剤、多官能モノマーや多官能オリゴマー、一般式 (2) で表される有機ケイ素化合物を架橋反応又は重合反応させることによりバインダーに導入することがで

きる。

[0105] 前記の有機金属化合物を硬化させるための加水分解・縮合反応は、触媒存在下で行われることが好ましい。前記触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸類；シュウ酸、酢酸、ギ酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸等の有機酸類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の無機塩基類；トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基類；トリイソプロポキシアルミニウム、テトラブトキシジルコニウム、テトラブトキシチタネート等の金属アルコキシド類； β -ジケトン類又は β -ケトエステル類の金属キレート化合物類などが挙げられる。具体的には、例えば、特開2000-275403号公報の段落番号〔0071〕～〔0083〕に記載の化合物などが挙げられる。

[0106] 前記触媒化合物の組成物中での割合は、有機金属化合物に対し、0.01質量%～50質量%が好ましく、0.1質量%～50質量%がより好ましく、0.5質量%～10質量%が更に好ましい。なお、反応条件は有機金属化合物の反応性により適宜調節されることが好ましい。

[0107] 前記高屈折率組成物において、マトリックスは特定の極性基を有することが好ましい。前記特定の極性基としては、例えば、アニオン性基、アミノ基、四級アンモニウム基などが挙げられる。前記アニオン性基、アミノ基及び四級アンモニウム基の具体例としては、前記分散剤について述べたものと同様のものが挙げられる。

[0108] ー溶媒ー

前記溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アルコール類、ケトン類、エステル類、アミド類、エーテル類、エーテルエステル類、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類などが挙げられる。具体的には、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノアセテート等）、ケトン（例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシ

クロヘキサノン等)、エステル(例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル、乳酸エチル等)、脂肪族炭化水素(例えば、ヘキサン、シクロヘキサノン)、ハロゲン化炭化水素(例えば、メチルクロロホルム等)、芳香族炭化水素(例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等)、アミド(例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、*n*-メチルピロリドン等)、エーテル(例えば、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル等)、エーテルアルコール(例えば、1-メトキシ-2-プロパノール、エチルセルソルブ、メチルカルビノール等)などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ブタノールが特に好ましい。なお、ケトン溶媒(例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等)を主にした塗布溶媒系も好ましく用いられる。

前記ケトン系溶媒の含有量は、前記高屈折率組成物に含まれる全溶媒の10質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましく、60質量%以上が更に好ましい。

[0109] 特定の極性基を有するマトリックスは、例えば、高屈折率組成物に、高屈折率微粒子と分散剤を含む分散液を配合し、硬化膜形成成分として、特定の極性基を有するバインダー前駆体(特定の極性基を有する硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーなど)と重合開始剤の組み合わせ、及び特定の極性基を有し、かつ架橋又は重合性官能基を有する前記一般式(2)で表される有機ケイ素化合物の少なくともいずれかを配合し、更に所望により、特定の極性基、及び架橋又は重合性の官能基を有する単官能性モノマーを配合し、該塗布組成物を透明支持体上に塗布して前記の分散剤、単官能性モノマー、多官能モノマーや多官能オリゴマー及び／又は前記一般式(2)で表される有機ケイ素化合物を架橋又は重合反応させることにより得られる。

[0110] 前記特定の極性基を有する単官能性モノマーは、高屈折率組成物の中で高屈折率微粒子の分散助剤として機能することができるので好ましい。更に、塗布後、分散剤、多官能モノマーや多官能オリオリゴマーと架橋反応、又は、重合反応させてバインダーとすることで微粒子層における高屈折率微粒子の良好な均一な分散性を維持し、物理強度、耐薬品性、耐候性に優れた微粒子層を作製することができる。

[0111] 前記高屈折率組成物中に前記微粒子を添加した塗布液を、前記透明基板上に、例えば、ディップコート法、エアークロート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法、エクストルージョンコート法等の公知の薄膜形成方法で塗布し、乾燥、光及び／又は熱照射することにより作製することができる。好ましくは、光照射による硬化が、迅速硬化から有利である。更には、光硬化処理の後半で加熱処理することも好ましい。

[0112] 光照射の光源は、紫外線光及び近赤外線光のいずれでもよく、紫外線光の光源としては、例えば、超高圧、高圧、中圧、低圧の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、メタルハライド灯、キセノン灯、太陽光などが挙げられる。波長350nm～420nmの入手可能な各種レーザー光源をマルチビーム化して照射してもよい。また、近赤外光光源としては、例えば、ハロゲンランプ、キセノンランプ、高圧ナトリウムランプが挙げられ、波長750nm～1,400nmの入手可能な各種レーザー光源をマルチビーム化して照射してもよい。

[0113] 光照射による光ラジカル重合の場合は、空気又は不活性気体中で行うことができるが、ラジカル重合性モノマーの重合の誘導期を短くするか、又は重合率を十分に高める等のために、できるだけ酸素濃度を少なくした雰囲気とすることが好ましい。照射する紫外線の照射強度は、0.1mW/cm²～100mW/cm²が好ましく、塗布膜表面上での光照射量は100mJ/cm²～1,000mJ/cm²が好ましい。また、光照射工程での塗布膜の温度分布は、均一なほど好ましく、±3℃以内が好ましく、更には±1.5℃以

内に制御されることが好ましい。この範囲において、塗布膜の面内及び層内深さ方向での重合反応が均一に進行するので好ましい。

- [0114] 前記微粒子層の平均厚みは、 $5\ \mu\text{m}$ ～ $200\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ ～ $50\ \mu\text{m}$ がより好ましい。前記平均厚みが、 $5\ \mu\text{m}$ 未満であると、微粒子層による十分な光角度変換がなく、最大な光取出し効率が得られないことがあり、 $200\ \mu\text{m}$ を超えると、光が散乱されすぎて、後方散乱の光が増え、有機電界発光素子内部に戻る光が多くなり、光取出し効率が低下する、また、微粒子層が厚いことは高コストに繋がることもある。

前記平均厚みは、例えば、微粒子層の一部を切り取り、走査型電子顕微鏡（S-3400N、日立ハイテク株式会社製）で測定し、微粒子層の厚みを求めることができる。

- [0115] <<光取出し部材>>

前記光取出し部材とは、光取出し機能を備えていれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、プリズム、プリズムアレイ、レンズ、レンズアレイ、微細凹凸構造、及び微粒子層のいずれかが好ましい。これらの中でも、前記したように、プリズムは面発光に対して、発光点とプリズムの中心の相対位置に関係なく、プリズムの構成を最適化すれば、プリズムに入射するある角度範囲の光は空気まで放射できるので、有機電界発光装置において光取出し効率を向上する効果が高い点で、プリズム、プリズムアレイであることが特に好ましい。

- [0116] 前記光取出し部材における、プリズム、プリズムアレイ、レンズ、レンズアレイ、微細凹凸構造、及び微粒子層のいずれかは、前記配向変換部材における、プリズム、プリズムアレイ、レンズ、レンズアレイ、微細凹凸構造、及び微粒子層のいずれかと同様であるため、その説明を省略する。

- [0117] 前記光取出し手段としては、（１）前記配光変換部材と前記光取出し部材とが別体である態様、（２）前記光取出し部材と前記配光変換部材とが一体化している態様、とがある。

前記（１）の前記配光変換部材と前記光取出し部材とが別体である態様と

しては、例えば、プリズム層と微粒子層を積層した態様、レンズ層と微粒子層を積層した態様、微細凹凸構造と微粒子層を積層した態様などが挙げられる。

これらの中でも、光取出し部材が、プリズム及びプリズムアレイのいずれかからなるプリズム層であり、配光変換部材が、微粒子とポリマーとを含有する微粒子層であり、透明基板上に微粒子層とプリズム層とをこの順に有する態様が、有機電界発光層から発光した光がまず、配光変換部材により、光取出し部材に対して最適な配光分布に変換されて、光取出し部材に入射すると、高い光取出し効率が得られる。また、透明基板の両側に有機電界発光装置と光取出し手段を配置することで、光取出し手段を配置することによる有機電界発光装置の特性に悪影響を与えない点で特に好ましい。

[0118] 前記（２）の前記光取出し部材と前記配光変換部材とが一体化（光取出し部材兼配光変換部材）している態様としては、例えば、プリズム層と微粒子層を一体化した態様、レンズ層と微粒子層を一体化した態様、微細凹凸構造と微粒子層を一体化した態様などが挙げられる。

これらの中でも、プリズム層と微粒子層を一体化した態様であるプリズム層の内部に微粒子とポリマーを含有する態様が、配光変換部は光取出し部の入射側として利用し、製造上にも、単独プリズムと微粒子層を別々に用意する必要がなく、両部分を張り合わせる工程も必要ないので、製造が簡易化でき、コストも減少することができる点で特に好ましい。

[0119] 前記光取出し部材と前記配光変換部材とを一体化する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、プリズム層と微粒子層を一体化する場合には、微粒子と有機電界発光層と同じあるいは大きい屈折率を持つポリマーをプリズムの素材として用い、インプリント等の方法でプリズムを形成する方法などが挙げられる。

[0120] ここで、前記光取出し手段の具体的な態様について、図面を参照して説明する。

図１１Ａ～図１１Ｄは、光取出し部材がプリズム１１１、レンズ１１２、

微細凹凸構造 1 1 3、又は微粒子層 1 1 4 であり、配光変換部材がレンズ 1 1 2 である有機電界発光装置を示す概略図である。有機電界発光層 2 の屈折率は n である。

配光変換部材としてのレンズ 1 1 2 の屈折率 n_1 は、 $n_1 \geq$ 有機電界発光層の屈折率 n 、かつ配光変換部材の出射側の媒質の屈折率 $n_2 > n_1$ であり、必要に応じて、有機電界発光層から発光した光の配光分布に対して、レンズ高さ T 、レンズ直径 $2R$ を最適化する。具体的には、レンズ高さ T は 0.5 mm ~ 1 mm、レンズ直径 $2R$ は 0.1 mm ~ 2 mm が好ましい。

配光変換部材であるレンズの存在は、有機電界発光層から発光する光が屈折率差により全反射されない光を透過させるため、(1) 配光変換部材を構成するレンズの材質の屈折率 n_1 は有機電界発光層の屈折率 n と同じであるか、又は大きいことが好ましい。したがって、レンズの屈折率 $n_1 \geq$ 有機電界発光層の屈折率 n である。

(2) 配光変換部材の出射側の媒質の屈折率 n_2 は、配光変換部材を構成するレンズの材質の屈折率 n_1 より大きいことが好ましい。従って、 $n_2 > n_1$ である。

光取り出し部材の屈折率 n_3 は、 $n_3 \geq n_2$ であり、製造やコストを考慮すると、 $n_3 = n_2$ であってもよい。

図 1 1 A に示すように、前記光取り出し部材がプリズム 1 1 1 の場合には、必要に応じて、有機電界発光層 2 から発光した光の配光分布に対して、プリズム高さ D とプリズム幅 W を最適化する。具体的には、プリズム高さ D は 0.5 mm ~ 1 mm、プリズム幅 W は 0.5 mm ~ 2 mm が好ましい。入射側の媒質の屈折率は n_2 、プリズム 1 1 1 を構成する材質の屈折率は n_3 である。

図 1 1 B に示すように、前記光取り出し部材がレンズ 1 1 2 の場合には、必要に応じて、有機電界発光層 2 から発光した光の配光分布に対して、レンズ高さ T_1 とレンズ直径 $2R_1$ を最適化する。具体的には、レンズ高さ T は 0.5 mm ~ 2 mm、レンズ直径 $2R$ は 0.1 mm ~ 2 mm が好ましい。入

射側の媒質の屈折率は n_2 、レンズ 112 を構成する材質の屈折率は n_3 である。

図 11C に示すように、前記光取出し部材が微細凹凸構造 113 の場合には、必要に応じて、有機電界発光層 2 から発光した光の配光分布に対して、凹凸の高さ h と凹凸の幅 d を最適化する。具体的には、凹凸高さ h は $0.3\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$ 、凹凸幅 d は $0.5\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$ が好ましい。入射側の媒質の屈折率は n_2 、微細凹凸構造 113 を構成する材質の屈折率は n_3 である。

図 11D に示すように、前記光取出し部材が微粒子層 114 の場合には、必要に応じて、有機電界発光層 2 から発光した光の配光分布に対して、微粒子層 114 の厚み L 、微粒子層 114 のポリマーの屈折率 n_b 、微粒子の平均粒径 ϕ 、微粒子の屈折率 n_p 、 $n_p \neq n_b$ 、微粒子の体積充填率 η を最適化する。具体的には、微粒子層 114 の厚み L は $1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ 、微粒子層 114 のポリマーの屈折率 n_b は有機電界発光層 2 の屈折率 n と同等又はそれ以上、微粒子の平均粒径 ϕ は $0.5\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ 、微粒子の屈折率 n_p は $1.4 \sim 2.6$ 、微粒子の体積充填率 η は $10\% \sim 50\%$ が好ましい。入射側の媒質の屈折率は n_2 、微粒子層 114 のポリマーの屈折率は n_b （ここでは n_3 で表示する）である。

[0121] 図 12A～図 12D は、光取出し部材はプリズム 111、レンズ 112、微細凹凸構造 113、又は微粒子層 114 であり、配光変換部材がプリズム 111 である有機電界発光装置を示す概略図である。なお、有機電界発光層 2 の屈折率は n である。

前記配光変換部材としてのプリズム 111 の屈折率は、 $n_1 \geq n$ 、かつ $n_2 > n_1$ 、必要に応じて、有機電界発光層 2 から発光した光の配光分布に対して、プリズム高さ D 、プリズム幅 W を最適化する。具体的には、プリズム高さ D は $0.05\ \text{mm} \sim 1\ \text{mm}$ 、プリズム幅 W は $0.05\ \text{mm} \sim 4\ \text{mm}$ が好ましい。

前記配光変換部材であるプリズムの存在は、有機電界発光層から発光する光が屈折率差により全反射されなく光を透過させるため、（１）配光変換部

材であるプリズムを構成する材質の屈折率 n_1 は有機電界発光層の屈折率 n と同じであるか、又は大きいことが好ましい。したがって、 $n_1 \geq n$ である。

(2) 配光変換部材であるプリズムの出射側の媒質の屈折率 n_2 は、配光変換部材であるプリズムを構成する材質の屈折率 n_1 より大きいことが好ましい。したがって、 $n_2 > n_1$ である。

前記光取出し部材の屈折率 n_3 は、 $n_3 \geq n_2$ であり、製造やコストを考慮すると、 $n_3 = n_2$ であってもよい。

図12Aに示すように、前記光取出し部材がプリズム111の場合には、必要に応じて、プリズム高さ D_1 とプリズム幅 W_1 を最適化する。具体的には、プリズム高さ D は $0.05\text{ mm} \sim 1\text{ mm}$ 、プリズム幅 W は $0.05\text{ mm} \sim 2\text{ mm}$ が好ましい。入射側の媒質の屈折率は n_2 、プリズム111を構成する材質の屈折率は n_3 である。

図12Bに示すように、前記光取出し部材がレンズ112の場合には、必要に応じて、レンズ高さ T 、レンズ直径 $2R$ を最適化する。具体的には、レンズ高さ T は $0.05\text{ mm} \sim 2\text{ mm}$ 、レンズ直径 $2R$ は $0.1\text{ mm} \sim 2\text{ mm}$ が好ましい。入射側の媒質の屈折率は n_2 、レンズ112を構成する材質の屈折率は n_3 である。

図12Cに示すように、前記光取出し部材が微細凹凸構造113の場合には、必要に応じて、凹凸の高さ h と凹凸の幅 d を最適化する。具体的には、凹凸高さ h は $0.3\text{ }\mu\text{ m} \sim 3\text{ }\mu\text{ m}$ 、凹凸幅 d は $0.5\text{ }\mu\text{ m} \sim 3\text{ }\mu\text{ m}$ が好ましい。入射側の媒質の屈折率は n_2 、微細凹凸構造113を構成する材質の屈折率は n_3 である。

図12Dに示すように、前記光取出し部材が微粒子層114の場合には、必要に応じて、微粒子層114の厚み L 、微粒子層114のポリマーの屈折率 n_b 、微粒子の平均粒径 ϕ 、微粒子の屈折率 n_p 、 $n_p \neq n_b$ 、微粒子の体積充填率 η を最適化する。具体的には、微粒子層114の厚み L は $1\text{ }\mu\text{ m} \sim 50\text{ }\mu\text{ m}$ 、微粒子層114のポリマーの屈折率 n_b は有機電界発光層2の

屈折率 n と同等又はそれ以上、微粒子の平均粒径 ϕ は $0.5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 、微粒子の屈折率 n_p は $1.4 \sim 2.6$ 、微粒子の体積充填率 η は $10\% \sim 50\%$ が好ましい。入射側の媒質の屈折率は n_2 、微粒子層 114 のポリマーの屈折率は n_b （ここでは n_3 で表示する）である。

[0122] 図 13A～図 13D は、光取出し部材はプリズム 111、レンズ 112、微細凹凸構造 113、又は微粒子層 114 であり、配光変換部材が微細凹凸構造 113 である有機電界発光装置を示す概略図である。なお、有機電界発光層 2 の屈折率は n である。

前記配光変換部材としての微細凹凸構造 113 の屈折率は、 $n_1 \geq n$ 、かつ $n_2 > n_1$ 、必要に応じて、凹凸の高さ h 、凹凸の幅 d を最適化する。具体的には、凹凸高さ h は $0.3 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ が好ましく、凹凸幅 d は $0.5 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ が好ましい。

前記配光変換部材である微細凹凸構造の存在は、有機電界発光層から発光する光が屈折率差により全反射されず光を透過させるため、(1) 配光変換部材である微細凹凸構造を構成する材質の屈折率 n_1 は有機電界発光層の屈折率 n と同じであるか、又は大きいことが好ましい。従って、 $n_1 \geq n$ である。

(2) 配光変換部材である微細凹凸構造の出射側の媒質の屈折率 n_2 は、配光変換部である微細凹凸構造を構成する材質の屈折率 n_1 より大きいことが好ましい。従って、 $n_2 > n_1$ である。

前記光取出し部材の屈折率 n_3 は、 $n_3 \geq n_2$ であり、製造やコストを考慮すると、 $n_3 = n_2$ であってもよい。

図 13A に示すように、前記光取出し部材がプリズム 111 の場合には、必要に応じて、プリズム高さ D とプリズム幅 W を最適化する。具体的には、プリズム高さ D は $0.05 \text{mm} \sim 1 \text{mm}$ が好ましく、プリズム幅 W は $0.05 \text{mm} \sim 2 \text{mm}$ が好ましい。入射側の媒質の屈折率は n_2 、プリズム 111 を構成する材質の屈折率は n_3 である。

図 13B に示すように、前記光取出し部材がレンズ 112 の場合には、必

要に応じて、レンズ高さ T 、レンズ直径 $2R$ を最適化する。具体的には、レンズ高さ T は $0.05\text{ mm} \sim 2\text{ mm}$ が好ましく、レンズ直径 $2R$ は $0.1\text{ mm} \sim 2\text{ mm}$ が好ましい。入射側の媒質の屈折率は n_2 、レンズ 112 を構成する材質の屈折率は n_3 である。

図 13C に示すように、前記光取出し部材が微細凹凸構造 113 の場合には、必要に応じて、凹凸の高さ h_1 と凹凸の幅 d_1 を最適化する。具体的には、凹凸高さ h は $0.3\text{ }\mu\text{ m} \sim 3\text{ }\mu\text{ m}$ 、凹凸幅 d は $0.5\text{ }\mu\text{ m} \sim 3\text{ }\mu\text{ m}$ が好ましい。入射側の媒質の屈折率は n_2 、微細凹凸構造 113 を構成する材質の屈折率は n_3 である。

図 13D に示すように、前記光取出し部材が微粒子層 114 の場合には、必要に応じて、微粒子層 114 の厚み L 、微粒子層 114 のポリマーの屈折率 n_b 、微粒子の平均粒径 ϕ 、微粒子の屈折率 n_p 、 $n_p \neq n_b$ 、微粒子の体積充填率 η を最適化する。具体的には、微粒子層 114 の厚み L は $1\text{ }\mu\text{ m} \sim 50\text{ }\mu\text{ m}$ 、微粒子層 114 のポリマーの屈折率 n_b は有機電界発光層 2 の屈折率 n と同等又はそれ以上、微粒子の平均粒径 ϕ は $0.5\text{ }\mu\text{ m} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ 、微粒子の屈折率 n_p は $1.4 \sim 2.6$ 、微粒子の体積充填率 η は $10\% \sim 50\%$ が好ましい。入射側の媒質の屈折率は n_2 、微粒子層 114 のポリマーの屈折率は n_b （ここでは n_3 で表示する）である。

[0123] 図 14A～図 14D は、光取出し部材はプリズム 111、レンズ 112、微細凹凸構造 113、又は微粒子層 114 であり、配光変換部材が微粒子層 114 である有機電界発光装置を示す概略図である。なお、有機電界発光層 2 の屈折率は n である。

前記配光変換部材としての微粒子層 114 の屈折率は、 $n_1 \geq n$ 、又は $n_2 = n_1$ でもよい。必要に応じて、微粒子層の厚み L 、微粒子層のポリマーの屈折率 n_b 、微粒子の屈折率 n_p 、 $n_p \neq n_b$ 、微粒子の平均粒径 ϕ 、体積充填率 η を最適化する。具体的には、微粒子層 114 の厚み L は $1\text{ }\mu\text{ m} \sim 50\text{ }\mu\text{ m}$ 、微粒子層 114 のポリマーの屈折率 n_b は有機電界発光層 2 の屈折率 n と同等又はそれ以上、微粒子の平均粒径 ϕ は $0.5\text{ }\mu\text{ m} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ 、

微粒子の屈折率 n_p は 1.4 ~ 2.6、微粒子の体積充填率 η は 10% ~ 50% が好ましい。

前記配光変換部材である微粒子層の存在は、有機電界発光層から発光する光が屈折率差により全反射されず、光を透過させるため、(1) 配光変換部材である微粒子層を構成する材質の屈折率 n_1 は有機電界発光層の屈折率 n と同じであるか、又は大きいことが好ましい。したがって、 $n_1 \geq n$ である。

(2) 製造やコストを考慮すると、入射側の媒質の屈折率 $n_2 = n_1$ が好ましい。

(3) 光取出し部材は、プリズム、レンズ、微細凹凸構造、及び微粒子層のいずれも、 $n_3 = n_2 = n_1$ でもよいので、配光変換部として微粒子層を利用するのが最も好ましい。

光取出し部材の屈折率 n_3 は、 $n_3 \geq n_2$ であり、製造やコストを考慮すると、 $n_3 = n_2$ であってもよい。

図 14 A に示すように、前記光取出し部材がプリズム 111 の場合には、必要に応じて、プリズム高さ D とプリズム幅 W を最適化する。具体的には、プリズム高さ D は 0.05 mm ~ 1 mm、プリズム幅 W は 0.05 mm ~ 2 mm が好ましい。入射側の媒質の屈折率 n_2 、プリズム 111 を構成する材質の屈折率 n_3 である。

図 14 B に示すように、前記光取出し部材がレンズ 112 の場合には、必要に応じて、レンズ高さ T 、レンズ直径 $2R$ を最適化する。具体的には、レンズ高さ T は 0.05 mm ~ 2 mm、レンズ直径 $2R$ は 0.1 ~ 2 mm が好ましい。入射側の媒質の屈折率は n_2 、レンズ 112 を構成する材質の屈折率は n_3 である。

図 14 C に示すように、前記光取出し部材が微細凹凸構造 113 の場合には、必要に応じて、凹凸の高さ h と凹凸の幅 d を最適化する。具体的には、凹凸高さ h は 0.3 μ m ~ 3 μ m、凹凸幅 d は 0.5 μ m ~ 3 μ m が好ましい。入射側の媒質の屈折率は n_2 、微細凹凸構造 113 を構成する材質の屈

折率は n_3 である。

図 1 4 D に示すように、前記光取出し部材が微粒子層 1 1 4 の場合には、必要に応じて、微粒子層の厚み L_1 、微粒子層のポリマーの屈折率 n_{b1} 、微粒子の平均粒径 ϕ_1 、微粒子の屈折率 n_{p1} 、 $n_{p1} \neq n_{b1}$ 、微粒子の体積充填率 η_1 を最適化する。具体的には微粒子層 1 1 4 の厚み L_1 は $1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ 、微粒子層 1 1 4 のポリマーの屈折率 n_{b1} は有機電界発光層 2 の屈折率 n と同等又はそれ以上、微粒子の平均粒径 ϕ_1 は $0.5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 、微粒子の屈折率 n_{p1} は $1.4 \sim 2.6$ 、微粒子の体積充填率 η_1 は $10\% \sim 50\%$ が好ましい。入射側の媒質の屈折率 n_2 、微粒子層 1 1 4 のポリマーの屈折率 n_b （ここでは n_3 で表示する）。

[0124] 図 1 5 A ～ 図 1 5 C は、光取出し部材はプリズム、レンズ、又は微細凹凸構造であり、配光変換部材は微粒子層であり、これら光取出し部材と配光変換部材とが一体化した構造 1 1 5、1 1 6、1 1 7 を有する有機電界発光装置を示す概略図である。なお、有機電界発光層 2 の屈折率は n である。

この光取出し部材と配光変換部材とが一体化した構造では、光取出し部材に入射する光が全反射されないように、微粒子層のポリマーの屈折率 n_b は有機電界発光層 2 の屈折率 n と同等又はそれ以上が好ましい。したがって、 $n_b \geq n$ である。

必要に応じて、微粒子層のポリマーの屈折率 n_b 、微粒子の屈折率 n_p 、 $n_p \neq n_b$ 、微粒子の平均粒径 ϕ 、微粒子の体積充填率 η を最適化する。具体的には、微粒子層の厚み L は $1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ 、微粒子層のポリマーの屈折率 n_b は有機電界発光層 2 の屈折率 n と同等又はそれ以上、微粒子の平均粒径 ϕ は $0.5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 、微粒子の屈折率 n_p は $1.4 \sim 2.6$ 、微粒子の体積充填率 η は $10\% \sim 50\%$ が好ましい。

光取出し部材としてのプリズム、レンズ、又は微細凹凸構造のサイズを最適化する。

図 1 5 A に示すように、前記光取出し部材及び配光変換部材が一体化した構造が、プリズム + 微粒子層 1 1 5 の場合には、プリズム高さ D 、プリズム

幅 W を最適化する。具体的には、プリズム高さ D は $0.05\text{ mm} \sim 1\text{ mm}$ 、プリズム幅 W は $0.05\text{ mm} \sim 2\text{ mm}$ が好ましい。

図15Bに示すように、前記光取出し部材及び配光変換部材が一体化した構造がレンズ+微粒子層116の場合には、レンズ高さ T 、レンズ直径 $2R$ を最適化する。具体的には、レンズ高さ T は $0.05\text{ mm} \sim 2\text{ mm}$ 、レンズ直径 $2R$ は $0.1\text{ mm} \sim 2\text{ mm}$ が好ましい。

図15Cに示すように、前記光取出し部材及び配光変換部材が一体化した構造が微細凹凸構造+微粒子層117の場合には、凹凸の高さ h 、凹凸の幅 d を最適化する。具体的には、凹凸高さ h は $0.3\text{ }\mu\text{ m} \sim 3\text{ }\mu\text{ m}$ 、凹凸幅 d は $0.5\text{ }\mu\text{ m} \sim 3\text{ }\mu\text{ m}$ が好ましい。

[0125] <反射電極>

前記反射電極は、光取出し側の反対側に配置される電極であり、該反射電極は、有機電界発光層からの発光を反射する作用を有する。

前記反射電極の材料としては、反射率の点から、銀(Ag)が好適に用いられる。銀(Ag)以外の金属、例えば、MgAg、Alなどを反射電極に用いると、光取出し効率の向上を図れないことがある。なお、前記反射電極を銀(Ag)とする場合は、電子輸送層間には電気特性を改善するために光学的に無視できる程度(10 nm 以下)のAlやLiF層を追加したものも含まれる。

前記反射電極の形成には、例えば、真空蒸着法、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が挙げられる。

前記反射電極の厚みは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $10\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{ m}$ が好ましく、 $50\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ がより好ましく、 $100\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ が更に好ましい。

[0126] <透明基板>

前記透明基板の屈折率は、有機電界発光層の屈折率以上が好ましい。前記透明基板の屈折率が有機電界発光層の屈折率より高いと、有機電界発光層に発光される光が透明基板に放射する際、光の層間反射が発生し、反射電極と

透明基板の間を往復するうちに、有機電界発光層や反射電極に吸収される成分は損失になり、光取出し効率が低下する原因になる。また、前記透明基板の屈折率が高くなると、前記微粒子層のポリマーの屈折率を同等に高くしないと、透明基板と微粒子層間に全反射が発生し、光が取り出せなくなる。微粒子層のポリマーの屈折率を高屈折率にすると、透明基板と空気間、又は微粒子層と空気間の屈折率の差が大きくなり、後方散乱される光が増え、光が微粒子層と反射電極間を往復する間に吸収される成分が多くなり、光取出し効率が低下する原因なる。また、屈折率が1.95以上の透明基板や微粒子層のポリマーは高価であり、製作も複雑になる点から、有機電界発光層の屈折率と同じであることがより好ましい。

前記透明基板の屈折率は、前記微粒子層におけるポリマーの屈折率と同等であることが、層間反射や全反射をなくす点から好ましい。

前記透明基板の屈折率は、用いる材質に応じて異なり一概には規定できないが、例えば、ガラスの場合には、1.55～1.95が好ましい。

[0127] 前記透明基板としては、その形状、構造、大きさ等を適宜選択すればよく、一般的には、前記透明基板の形状としては、板状が好ましい。前記透明基板の構造としては、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよく、また、単一部材で形成されていてもよいし、2以上の部材で形成されていてもよい。前記透明基板は、無色透明であっても、有色透明であってもよいが、有機電界発光層から発せられる光を散乱又は減衰等させることがない点で、無色透明が好ましい。

[0128] 前記透明基板の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、イットリア安定化ジルコニア（YSZ）、ガラス等の無機材料；ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂等のポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリイミド樹脂、ポリシクロオレフィン樹脂、ノルボルネン樹脂、ポリ（クロロトリフルオロエチレン）樹脂等の有機材料などが挙げられる。これ

らは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0129] 前記透明基板としてガラスを用いる場合には、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合には、シリカ等のバリアコーティングを施したもの（例えば、バリアフィルム基板）を使用することが好ましい。有機材料の場合には、耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、電気絶縁性、及び加工性に優れていることが好ましい。

[0130] 前記熱可塑性基板を用いる場合には、更に必要に応じて、ハードコート層、アンダーコート層などを設けてもよい。

これらの中でも、透明なガラス、石英、サファイア、あるいはポリエステル、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリエーテルケトン等の透明な合成樹脂が特に好ましい。

[0131] 前記透明基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ガラスを用いる場合には、0.2 mm以上が好ましく、0.7 mm以上がより好ましい。

[0132] <有機電界発光層>

前記有機電界発光層は、少なくとも発光層を有し、透明電極、必要に応じて正孔注入層、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。各層の形成にはそれぞれ種々の材料を用いることができる。

[0133] ー発光層ー

前記発光層の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、電界印加時に陽極又は正孔注入層、正孔輸送層から正孔を注入することができると共に、陰極又は電子注入層、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などを用いることができる。

[0134] 前記発光層の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択する

ことができ、例えば、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、芳香族ジメチリディン化合物、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；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などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記発光層の厚みは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、1 nm～5 μ mが好ましく、5 nm～1 μ mがより好ましく、10 nm～500 nmが更に好ましい。

前記発光層の形成方法は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、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（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、LB法などの方法が挙げられる。これらの中でも、抵抗加熱蒸着、コーティング法が特に好ましい。

[0135] ー透明電極ー

前記透明電極の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、錫ドープ酸化インジウム（ITO）（屈折率（ n ）＝2.0）、亜鉛ドープ酸化インジウム（IZO）、ZnO（屈折率（ n ）＝1.95）、SnO₂（屈折率（ n ）＝2.0）、In₂O₃（屈折率（ n ）＝1.9～2.0）、TiO₂（屈折率（ n ）＝1.90）などが挙げられる。これらの中でも、ITO、IZOが特に好ましい。

前記透明電極の屈折率は、1.65～2.2が好ましい。

前記透明電極の平均厚みは、20 nm～200 nmが好ましく、40 nm～100 nmがより好ましい。

[0136] ー正孔注入層、正孔輸送層ー

前記正孔注入層、又は正孔輸送層の材料としては、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特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記正孔注入層、又は正孔輸送層の材料としては、例えば、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、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、芳香族ジメチリディン系化合物、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などが挙げられる。これらは、1種単独で使用するでもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0137] 前記正孔注入層、又は正孔輸送層は、上述した材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

前記正孔注入層、又は正孔輸送層の形成方法としては、例えば、真空蒸着法、LB法、前記正孔注入輸送剤を溶媒に溶解又は分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）が用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解乃至分散することができる。

前記樹脂成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレ

ン樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリブチルメタクリレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリブタジエン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）樹脂、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド樹脂、エチルセルロース、酢酸ビニル樹脂、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記正孔注入層、又は正孔輸送層の厚みは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、1 nm～5 μmが好ましく、5 nm～1 μmがより好ましく、10 nm～500 nmが更に好ましい。

[0138] ー電子注入層、電子輸送層ー

前記電子注入層、又は電子輸送層の材料としては、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を有しているものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記電子注入層、又は電子輸送層の材料としては、例えば、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、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などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0139] 前記電子注入層、又は電子輸送層は、上述した材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

前記電子注入層、又は電子輸送層の形成方法としては、例えば、真空蒸着

法やLB法、前記電子注入輸送剤を溶媒に溶解乃至分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）などが用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解乃至分散することができ、前記樹脂成分としては、例えば、正孔注入輸送層の場合に例示したものが適用できる。

前記電子注入層、又は電子輸送層の厚みは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、 $1\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $5\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましく、 $10\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ が更に好ましい。

[0140] −その他の部材−

前記その他の部材としては、バリア層、保護層、封止層、TFT基板などが挙げられる。

前記バリア層としては、大気中の酸素、水分、窒素酸化物、硫黄酸化物、オゾン等の透過を防ぐという機能を有する限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記バリア層の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、 SiN 、 SiON などが挙げられる。

前記バリア層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $5\text{ nm} \sim 1,000\text{ nm}$ が好ましく、 $7\text{ nm} \sim 750\text{ nm}$ がより好ましく、 $10\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ が更に好ましい。

前記バリア層の厚みが、 5 nm 未満であると、大気中の酸素及び水分の透過を防ぐバリア機能が不十分となることがあり、 $1,000\text{ nm}$ を超えると、光線透過率が低下し透明性を損なうことがある。

また、前記バリア層の光学的性質のうち、光線透過率は 80% 以上が好ましく、 85% 以上がより好ましく、 90% 以上が更に好ましい。

前記バリア層の形成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、CVD法などが挙げられる。

[0141] 本発明の有機電界発光装置は、フルカラーで表示し得る装置として構成されてもよい。

本発明の有機電界発光装置をフルカラータイプのものとする方法としては、例えば、「月刊ディスプレイ」、2000年9月号、33～37ページに記載されているように、色の3原色（青色（B）、緑色（G）、赤色（R））に対応する光をそれぞれ発光する層構造を基板上に配置する3色発光法、白色発光用の層構造による白色発光をカラーフィルタを通して3原色に分ける白色法、青色発光用の層構造による青色発光を蛍光色素層を通して赤色（R）及び緑色（G）に変換する色変換法、などが知られている。

[0142] また、前記方法により得られる異なる発光色の層構造を複数組み合わせる用いることにより、所望の発光色の平面型光源を得ることができる。例えば、青色及び黄色の発光素子を組み合わせた白色発光光源、青色、緑色、赤色の発光素子を組み合わせた白色発光光源、等である。

[0143] ここで、図9は、本発明の有機電界発光装置20の一例を示す概略図である。

この図9の有機電界発光装置20は、透明電極5の光出射面上に、透明基板4と、プリズム層兼微粒子層9を有している。

一方、透明電極5上に、有機電界発光層2と、反射電極11とを有しており、これらが封止缶12で封止されたものである。

[0144] また、図10は、本発明の有機電界発光装置30の他の一例を示す概略図である。

この図10の有機電界発光装置30は、透明電極5の光出射面上に、透明基板4と、微粒子層3と、プリズム層8とを有している。

一方、透明電極5上に、有機電界発光層2と、反射電極11とを有しており、これらが封止缶12で封止されたものである。

[0145] 本発明の有機電界発光装置は、例えば、各種照明、コンピュータ、車載用表示器、野外表示器、家庭用機器、業務用機器、家電用機器、交通関係表示器、時計表示器、カレンダー表示器、ルミネッセントスクリーン、音響機器等をはじめとする各種分野において好適に使用することができる。

実施例

[0146] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0147] (実施例1)

下記モデルを用い、市販の光線追跡ソフト (ZEMAX Development Corporationの製品ZEMAX-EE) で、以下のようにして、シミュレーションを行った。

[0148] <シミュレーションモデル1>

図3Aは、基本の有機電界発光装置の構成であり、光取出し効率の増加係数を計算する場合の標準モデルである。

空気／透明基板4 (BK7、オハラ社製、屈折率 $n = 1.5$ 、減衰係数 $k = 0$ 、厚み $d = 1\text{ mm}$) ／有機電界発光層2 (屈折率 $n = 1.8$ 、減衰係数 $k = 0$ 、厚み $2\text{ }\mu\text{ m}$ 、有効発光領域7 (5 mm四角)) ／複合反射層6 (反射電極A1、反射率 $0.86 \times 0.9 = 0.77$ とした、厚み 100 nm)

この図3Aのシミュレーションモデル1の光取出し効率は約30%であった。

[0149] <シミュレーションモデル2>

図3Bは、光取出し手段として微粒子層を有する有機電界発光装置のシミュレーションモデルである。

空気／微粒子層3 (ポリマー：屈折率 $n_b = 1.8$ 、減衰係数 $k = 0$ 、微粒子の平均粒径 $\phi 6\text{ }\mu\text{ m}$ 、微粒子層の厚み L 、体積充填率 η) ／透明基板4 (屈折率 n_s 、減衰係数 $k = 0$ 、厚み 1 mm) ／有機電界発光層2 (屈折率 $n = 1.8$ 、減衰係数 $k = 0$ 、厚み $2\text{ }\mu\text{ m}$ 、有効発光領域7 (5 mm四角)) ／複合反射層6 (反射電極Ag、 $0.97 \times 0.9 = 0.87$ とした、厚み 100 nm)

微粒子としてはポリスチレン球(屈折率 $n = 1.59$ 、減衰係数 $k = 0$)を用いた。微粒子層のポリマーとしてはウレタン(屈折率 $n = 1.5$)に高屈折率ナノ粒子(TiO_2 、屈折率 $n = 2.6$ 、平均粒径 100 nm 以下)を分散させたものを用いた。

微粒子層の厚み L 、微粒子の体積充填率 η について検討した結果、微粒子層の厚み L が $30\mu\text{m}$ 、微粒子の体積充填率 η が 50% の時、光取出し効率が最大となり、図3Aのシミュレーションモデル1に対する光取出し効率の増加倍数は約 2.05 であった。

[0150] <シミュレーションモデル3>

図3Cは、光取出し手段としてプリズム層を有する有機電界発光装置のシミュレーションモデルである。

空気／プリズム層8（充填物はポリマー：屈折率 $n_b = 1.8$ 、減衰係数 $k = 0$ 、底辺は 2mm 四角、頂角 90° ）／透明基板4（屈折率 n_s 、減衰係数 $k = 0$ 、厚み 1mm ）／有機電界発光層2（屈折率 $n = 1.8$ 、減衰係数 $k = 0$ 、厚み $2\mu\text{m}$ 、有効発光領域7（ 5mm 四角））／複合反射層6（反射電極Ag、 $0.97 \times 0.9 = 0.87$ とした、厚み 100nm ）

図3Cにおける図3Aのシミュレーションモデル1に対する光取出し効率の最大増加倍数は 2.03 であった。

[0151] <シミュレーションモデル4>

図3Dは、光取出し手段としてプリズム層兼微粒子層を有する有機電界発光装置のシミュレーションモデルである。

空気／プリズム層兼微粒子層9（底辺は 2mm 四角、頂角 90° 、充填物は微粒子を含有するポリマー：屈折率 $n_b = 1.8$ 、減衰係数 $k = 0$ 、微粒子の平均粒径 $\phi = 6\mu\text{m}$ 又は $10\mu\text{m}$ 、体積充填率 η ）／透明基板4（屈折率 $n_s = 1.8$ 、減衰係数 $k = 0$ 、厚み 1mm ）／有機電界発光層2（屈折率 $n = 1.8$ 、減衰係数 $k = 0$ 、厚み $2\mu\text{m}$ 、有効発光領域7（ 5mm 四角））／複合反射層6（反射電極Ag、 $0.97 \times 0.9 = 0.87$ とした、厚み 100nm ）

微粒子としてはポリスチレン球（屈折率 $n = 1.59$ 、減衰係数 $k = 0$ ）を用いた。微粒子層のポリマーとしてはウレタン（屈折率 $n = 1.5$ ）に高屈折率ナノ粒子（ TiO_2 、屈折率 $n = 2.6$ 、平均粒径 100nm 以下）を分散させたものを用いた。

[0152] <シミュレーション結果>

図4及び図5に、微粒子の体積充填率と光取出し効率の最大増加倍数との関係を示す。図4及び図5の結果から、シミュレーションモデル4（図3D；プリズム層兼微粒子層）は、シミュレーションモデル2（図3B；微粒子層）及びシミュレーションモデル3（図3C；プリズム層）に比べて光取出し効率が増大することが分かった。

また、図4及び図5の結果から、微粒子の平均粒径 ϕ は $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 、微粒子の体積充填率 η は $0.1\%\sim 50\%$ が好ましい。また、微粒子の平均粒径 ϕ が $0.5\mu\text{m}\sim 7\mu\text{m}$ では、微粒子の体積充填率 η は $0.1\%\sim 10\%$ が更に好ましい。

この範囲では、微粒子の体積充填率 η が 10% 以内、或いは、より低い微粒子の体積充填率で、最適な配光変換部材が形成できる。微粒子の体積充填率が高くなると、微粒子が凝集しやすくなり、設計通りの配光変換部材が得られないことが分かった。

以上の結果から、配光変換部材と光取出し部材が一体化した時の最適な条件としては、微粒子の平均粒径 ϕ が $1\mu\text{m}$ 、微粒子の体積充填率 η が 0.5% 、プリズム高さDが 0.1mm 、プリズム幅Wが 0.2mm であることが分かった。

[0153] （実施例2）

下記モデルを用い、市販の光線追跡ソフト（ZEMAX Development Corporationの製品ZEMAX-EE）で、以下のようにして、シミュレーションを行った。

[0154] <シミュレーションモデル5>

図3Eは、光取出し手段としてプリズム層と微粒子層を有する有機電界発光装置のシミュレーションモデルである。

空気／プリズム層8（充填物はポリマー：屈折率 $n_b = 1.8$ 、減衰係数 $k = 0$ 、底辺は 2mm 四角、頂角 90° ）／微粒子層3（ポリマー：屈折率 $n_b = 1.8$ 、減衰係数 $k = 0$ 、微粒子の平均粒径 ϕ $6\mu\text{m}$ 、微粒子層の厚

み L 、体積充填率 η)／透明基板4(屈折率 n_s 、減衰係数 $k=0$ 、厚み 1 mm)／有機電界発光層2(屈折率 $n=1.8$ 、減衰係数 $k=0$ 、厚み $2\text{ }\mu\text{ m}$ 、有効発光領域7(5 mm四角))／複合反射層6(反射電極 Ag 、 $0.97\times 0.9=0.87$ とした、厚み 100 nm)

微粒子としてはポリスチレン球(屈折率 $n=1.59$ 、減衰係数 $k=0$)を用いた。微粒子層のポリマーとしてはウレタン(屈折率 $n=1.5$)に高屈折率ナノ粒子(TiO_2 、屈折率 $n=2.6$ 、平均粒径 100 nm 以下)を分散させたものを用いた。

[0155] <シミュレーション結果>

図6～図8の結果から、微粒子の平均粒径 ϕ が $0.5\text{ }\mu\text{ m}\sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ 、微粒子の体積充填率 η が $10\%\sim 50\%$ 、微粒子層の厚み L が $1\text{ }\mu\text{ m}\sim 50\text{ }\mu\text{ m}$ が好ましく、微粒子の平均粒径 ϕ が $0.5\text{ }\mu\text{ m}\sim 5\text{ }\mu\text{ m}$ 、微粒子の体積充填率 η が $10\%\sim 50\%$ 、微粒子層の厚み L が $1\text{ }\mu\text{ m}\sim 30\text{ }\mu\text{ m}$ がより好ましい。この範囲内において、低い微粒子の体積充填率、薄い微粒子層の厚みの最適な配光変換部材が構成でき、低い微粒子の体積充填率、薄い微粒子層の厚みでは、微粒子の凝集が少なく、コストも低いことが分かった。

以上の結果から、配光変換部材と光取出し部材が別々の層である時の最適な条件としては、微粒子の平均粒径 ϕ が $1\text{ }\mu\text{ m}$ 、微粒子の体積充填率が 10% 、微粒子層の厚み L が $15\text{ }\mu\text{ m}$ 、プリズム高さ D が 0.1 mm 、プリズム幅 W が 0.2 mm であることが分かった。

[0156] (実施例3)

ー有機電界発光装置の作製ー

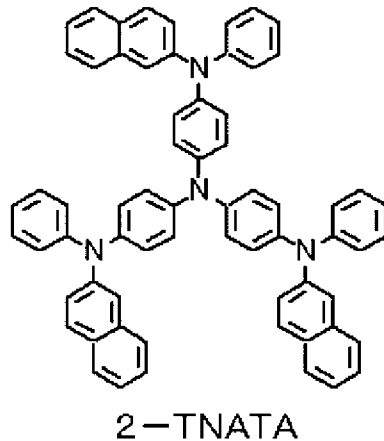
以下のようにして、図9に示す実施例3の有機電界発光装置を作製した。

まず、ガラス基板(コーニング社製、Eagle XG、屈折率 1.51)を洗浄容器に入れ、中性洗剤中で超音波洗浄した後、純水中で超音波洗浄し、 120°C で 120 分間加熱乾燥を行った。

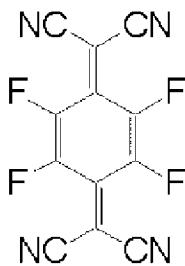
次に、ガラス基板上に、スパッタ法によりITO(Indium Tin Oxide)を厚みが 100 nm となるように成膜した。

次に、ITO上に、下記構造式で表される4, 4', 4''-トリス(N, N-(2-ナフチル)-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(2-TNATA)に、下記構造式で表されるF4-TCNQを0.3質量%ドープした正孔注入層を厚みが150nmになるように共蒸着した。

[化1]



[化2]

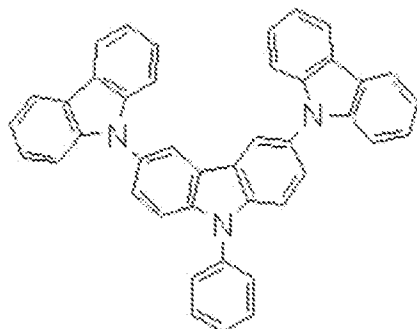


F4-TCNQ

[0157] 次に、前記正孔注入層上に、正孔輸送層として α -NPD (Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl]benzidine)を厚みが7nmとなるように真空蒸着法にて形成した。

次に、前記正孔輸送層上に、下記構造式で表される有機材料Aを真空蒸着して、厚み3nmの第2の正孔輸送層を形成した。

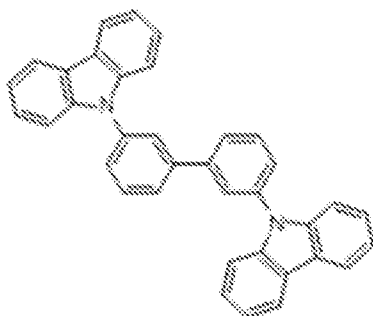
[化3]



有機材料A

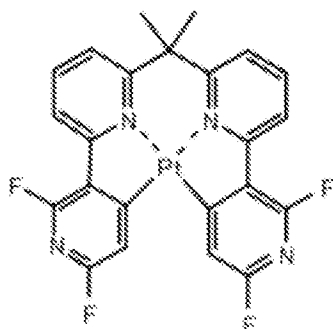
[0158] 次に、第2の正孔輸送層上に、ホスト材料として下記構造式で表される有機材料Bと、該有機材料Bに対して40質量%の燐光発光材料である下記構造式で表される発光材料Aをドープした発光層を30nmの厚みに真空蒸着した。

[化4]



有機材料B

[化5]

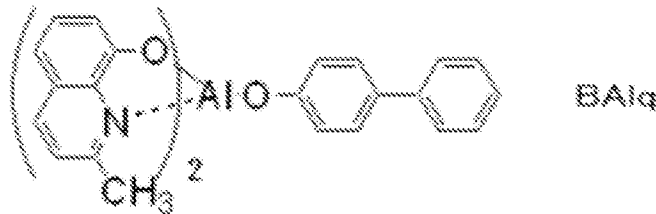


発光材料A

[0159] 次に、白色発光層上に電子輸送層として下記構造式で表されるBAIq (

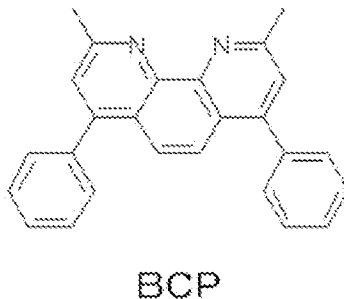
Bis-(2-methyl-8-quinolinolato)-4-(phenylphenolate)-aluminium(III)を厚みが39nmとなるように真空蒸着した。

[化6]



[0160] 次に、電子輸送層上に、下記構造式で表されるBCP(2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン)を電子注入層として、厚みが1nmとなるように蒸着した。

[化7]



次に、電子注入層上にバッファ層としてLiFを厚みが1nmとなるように蒸着し、該バッファ層上にアルミニウムを電極層として厚みが100nmとなるように蒸着し、積層体を作製した。

作製した積層体を、真空から窒素雰囲気下の部屋に移し、封止缶にて封止した。なお、封止缶の内側には予め吸湿材を貼っておいた。

[0161] 次に、ガラス基板の発光層等を有さない側の面に、以下のようにして、プリズム層兼微粒子層を形成した。以上により、図9に示す実施例3の有機電界発光装置を作製した。

<プリズム層兼微粒子層の形成>

プリズムアレイはインプリント法で作製した。まず、UVインプリント樹

脂（東洋合成社製、PAC-02）中に、超微粒子としてTiO₂超微粒子（石原産業社製、TTO-51（A）、平均粒径15nm）と、ポリスチレン散乱粒子（JSR社製、STADEX SC-200-S、平均粒径2μm）を分散させてインプリント材料とし、表面に離型剤（ダイキン工業社製、Optool-DSX）を付与したシリカモールドで、UVインプリントを行った。以上により、プリズム層兼微粒子層を作製した。

プリズム高さDは0.05mm、プリズム幅Wは0.1mmであった。なお、シリカモールド表面にはプリズム高さD、プリズム幅Wに対応した凹凸が形成されている。

[0162]（実施例4）

ー有機電界発光装置の作製ー

実施例3において、ガラス基板の発光層等を有さない側の面に、以下のようにして、微粒子層と、プリズム層を形成した以外は、実施例3と同様にし、図10に示す実施例4の有機電界発光装置を作製した。

<微粒子層の形成>

UVインプリント樹脂（東洋合成社製、PAC-02）中に、超微粒子としてTiO₂超微粒子（石原産業社製、TTO-51（A）、平均粒径15nm）と、ポリスチレン散乱粒子（JSR社製、STADEX SC-200-S、平均粒径2μm）を分散させて、ガラス基板上にスリットコートを行った。以上により、厚み15μmの微粒子層を形成した。

[0163] <プリズム層の形成>

プリズムアレイはインプリント法で作製した。UVインプリント樹脂（東洋合成社製、PAC-02）中に、超微粒子としてTiO₂超微粒子（石原産業社製、TTO-51（A）、平均粒径15nm）を分散させてインプリント材料とし、表面に離型剤（ダイキン工業社製、Optool-DSX）で付与したシリカモールドでUVインプリントを行った。以上により、プリズム層を作製した。

プリズム高さDは0.05mm、プリズム幅Wは0.1mmであった。な

お、シリカモールド表面にはプリズム高さD、プリズム幅Wに対応した凹凸が形成されている。

産業上の利用可能性

[0164] 本発明の有機電界発光装置は、発光光の外部取り出し効率に優れ、低消費電力化と長寿命化を図れるので、例えば、各種照明、コンピュータ、車載用表示器、野外表示器、家庭用機器、業務用機器、家電用機器、交通関係表示器、時計表示器、カレンダー表示器、ルミネッセントスクリーン、音響機器等をはじめとする各種分野において好適に使用することができる。

符号の説明

[0165]	2	有機電界発光層
	3	微粒子層
	4	透明基板
	5	透明電極
	6	複合反射層
	7	有効発光領域
	8	プリズム層
	9	プリズム層兼微粒子層
	1 1	反射電極
	1 2	封止缶
	2 0	有機電界発光装置
	3 0	有機電界発光装置
	1 0 1	反射電極
	1 0 2	有機電界発光層
	1 0 3	透明電極
	1 0 4	第2光透過層
	1 0 5	第1光透過層
	1 0 6	微細凹凸構造
	1 0 7	レンズ

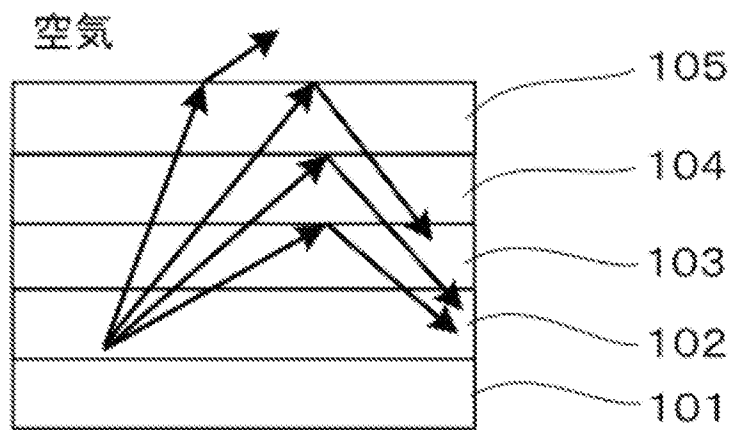
1 0 8	プリズム
1 0 9	微粒子層
1 1 1	プリズム
1 1 2	レンズ
1 1 3	微細凹凸構造
1 1 4	微粒子層
1 1 5	プリズム＋微粒子層
1 1 6	レンズ＋微粒子層
1 1 7	微細凹凸構造＋微粒子層

請求の範囲

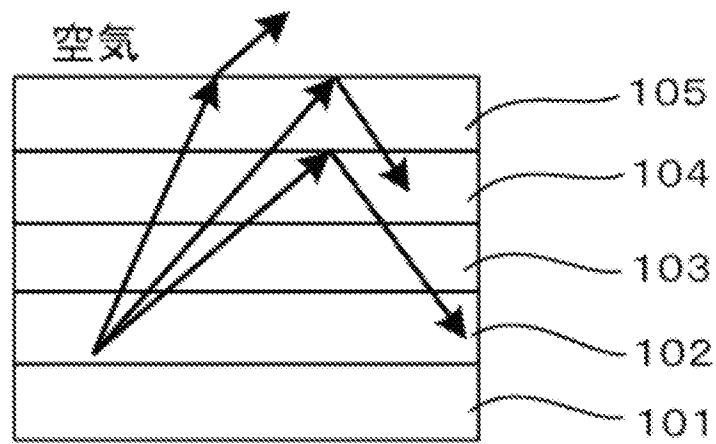
- [請求項1] 反射電極と、有機電界発光層と、透明基板と、光取出し手段とをこの順に少なくとも有する有機電界発光装置であって、
前記光取出し手段が、光取出し部材と、配光変換部材とを有することを特徴とする有機電界発光装置。
- [請求項2] 配光変換部材が、プリズム、プリズムアレイ、レンズ、レンズアレイ、微細凹凸構造、及び微粒子層のいずれかである請求項1に記載の有機電界発光装置。
- [請求項3] 配光変換部材が、微粒子とポリマーとを含有する微粒子層である請求項1から2のいずれかに記載の有機電界発光装置。
- [請求項4] 光取出し部材が、プリズム、プリズムアレイ、レンズ、レンズアレイ、微細凹凸構造、及び微粒子層のいずれかである請求項1から3のいずれかに記載の有機電界発光装置。
- [請求項5] 光取出し部材が、プリズム及びプリズムアレイのいずれかである請求項1から4のいずれかに記載の有機電界発光装置。
- [請求項6] 光取出し部材が、プリズム及びプリズムアレイのいずれかからなるプリズム層であり、
配光変換部材が、微粒子とポリマーとを含有する微粒子層であり、
透明基板上に微粒子層とプリズム層とをこの順に有する請求項1から5のいずれかに記載の有機電界発光装置。
- [請求項7] 光取出し部材と配光変換部材とが一体化している光取出し部材兼配光変換部材である請求項1から5のいずれかに記載の有機電界発光装置。
- [請求項8] 光取出し部材兼配光変換部材が、プリズム及びプリズムアレイのいずれかからなるプリズム層の内部に微粒子とポリマーを含有する請求項7に記載の有機電界発光装置。
- [請求項9] 内部全反射が発生する界面が1つである請求項1から8のいずれかに記載の有機電界発光装置。

[請求項10] 反射電極が銀からなる請求項 1 から 9 のいずれかに記載の有機電界
発光装置。

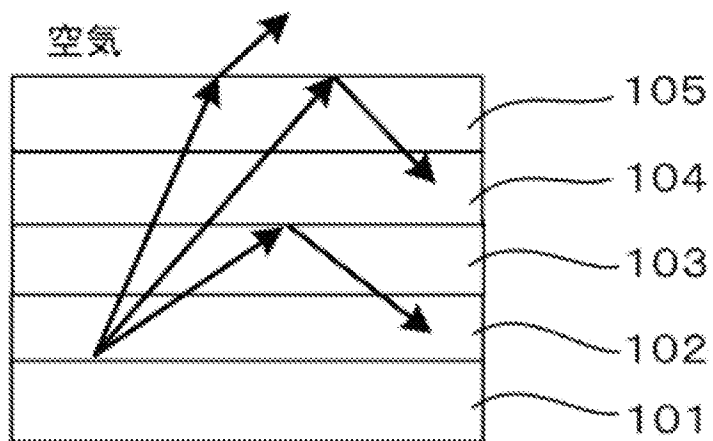
[図1A]



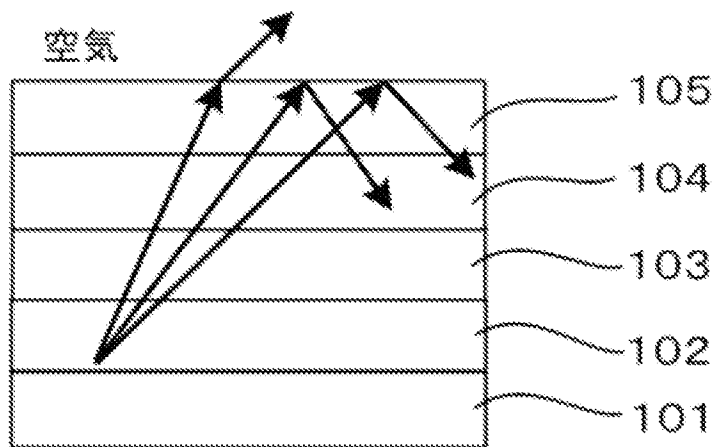
[図1B]



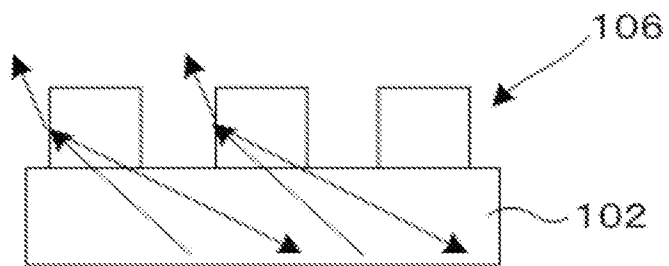
[図1C]



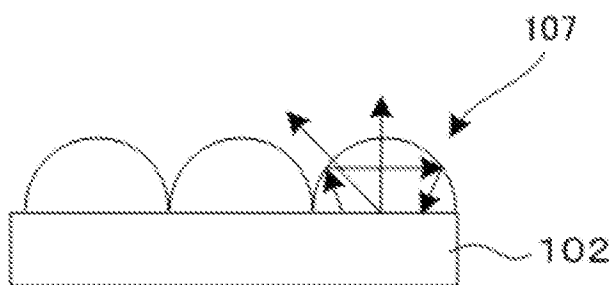
[図1D]



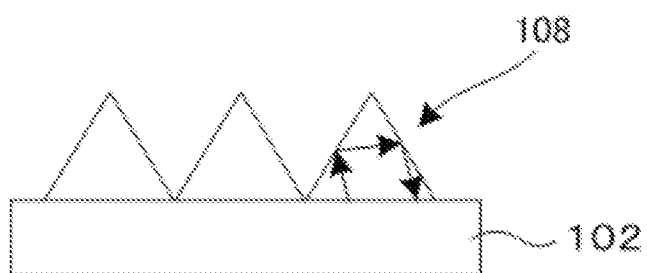
[図2A]



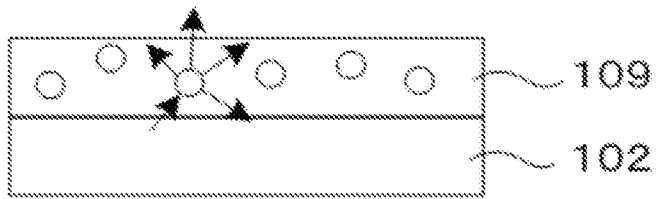
[図2B]



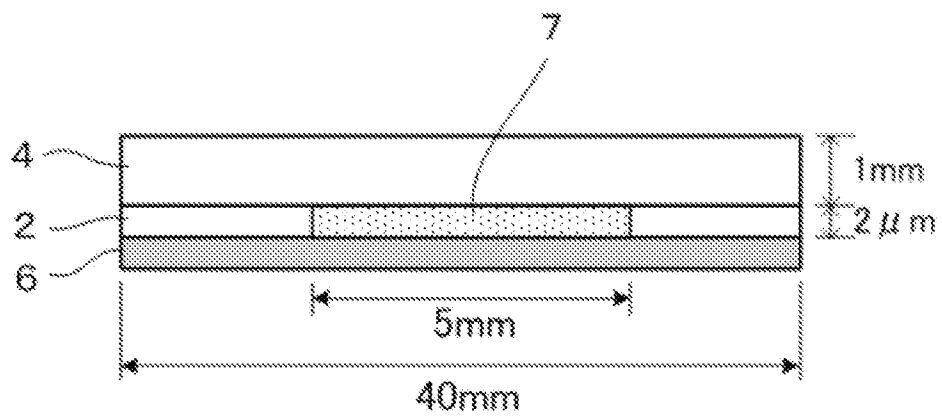
[図2C]



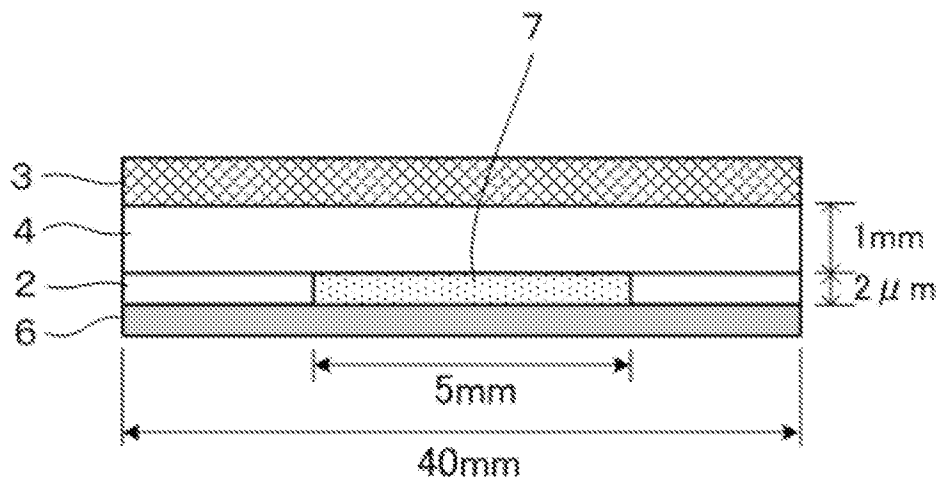
[図2D]



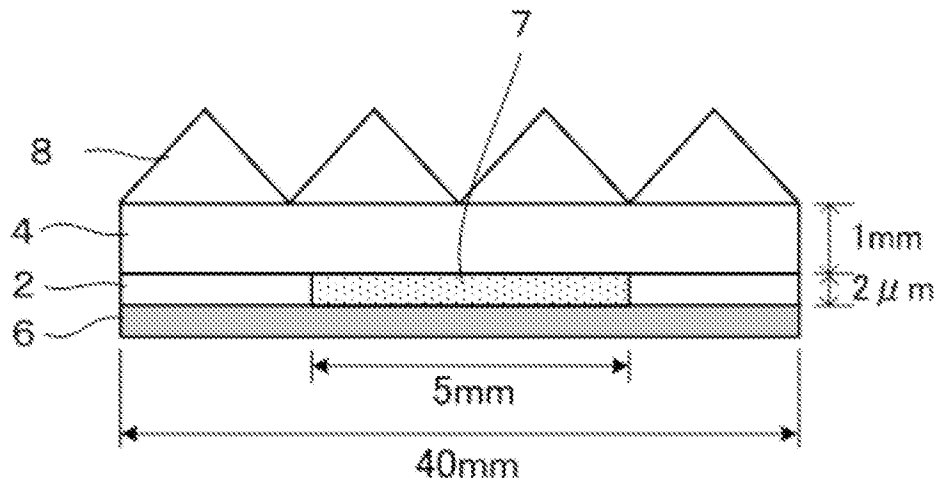
[図3A]



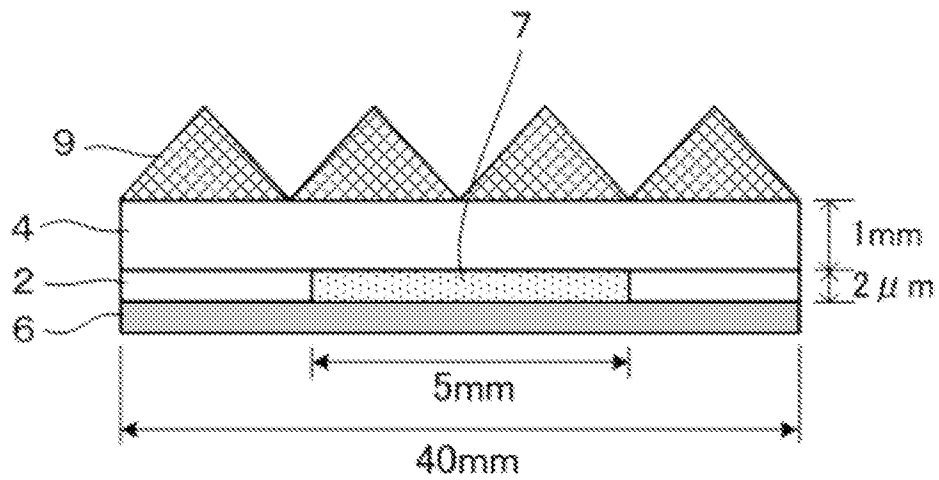
[図3B]



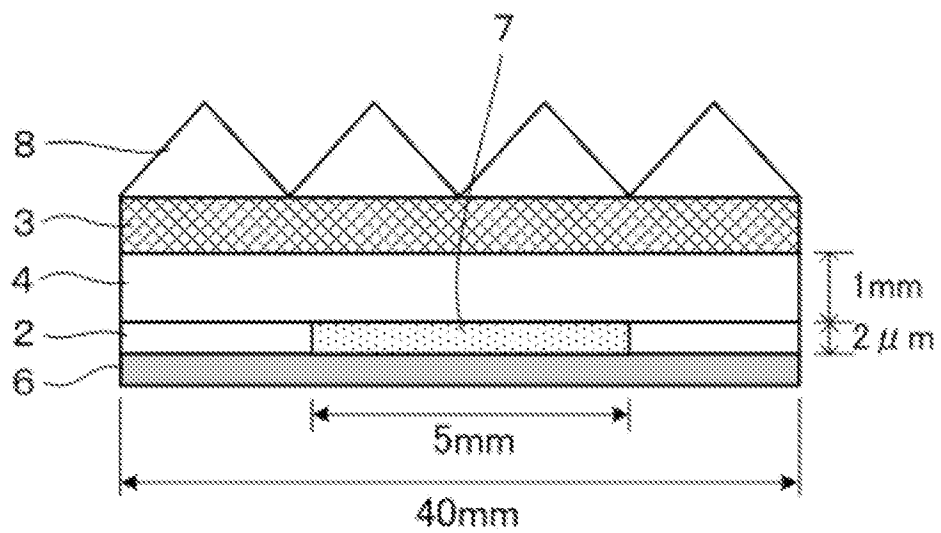
[図3C]



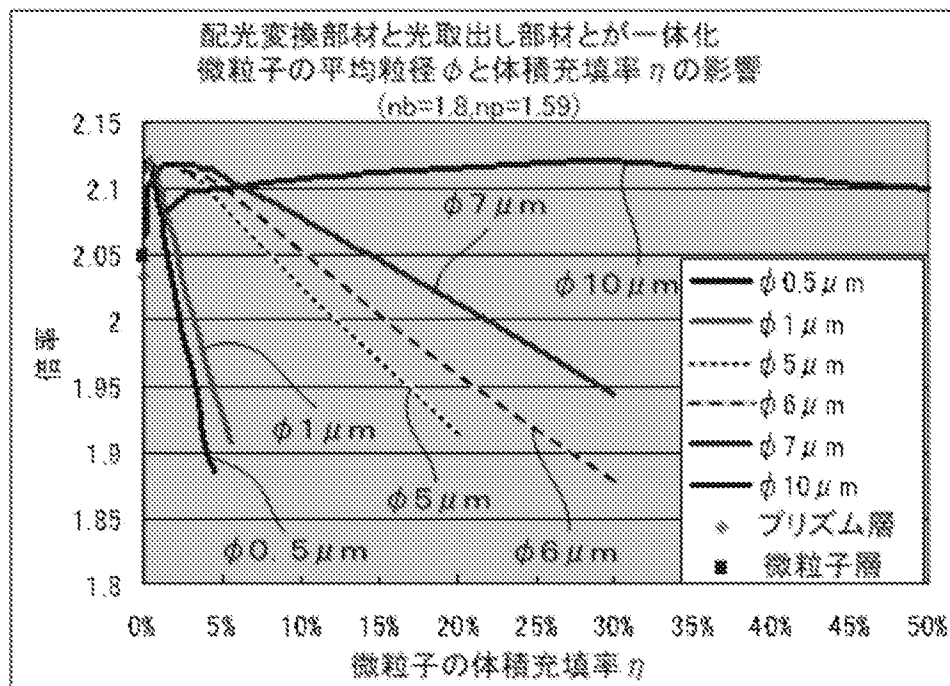
[図3D]



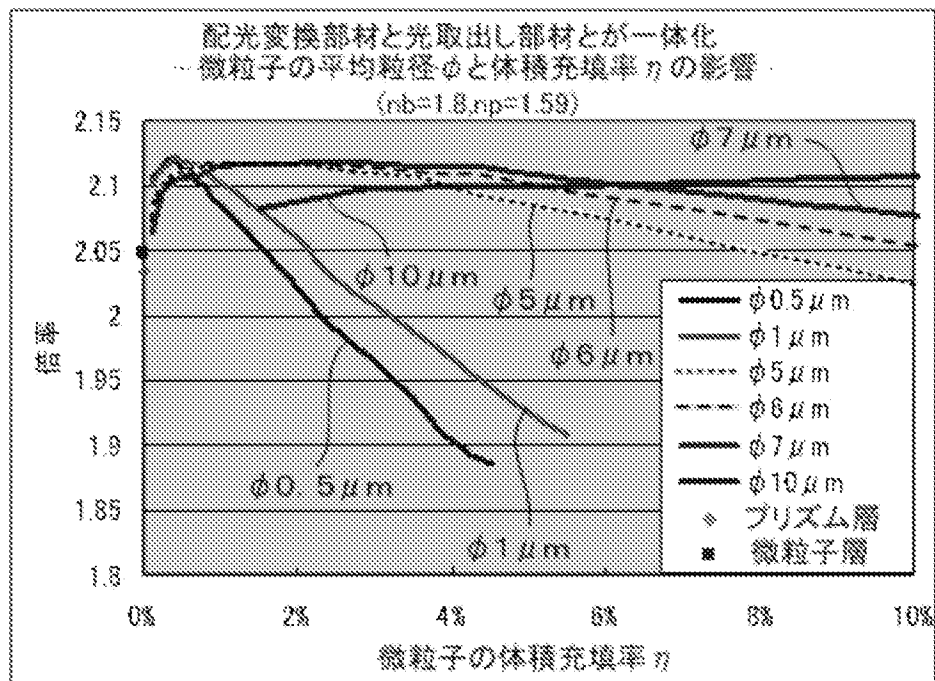
[図3E]



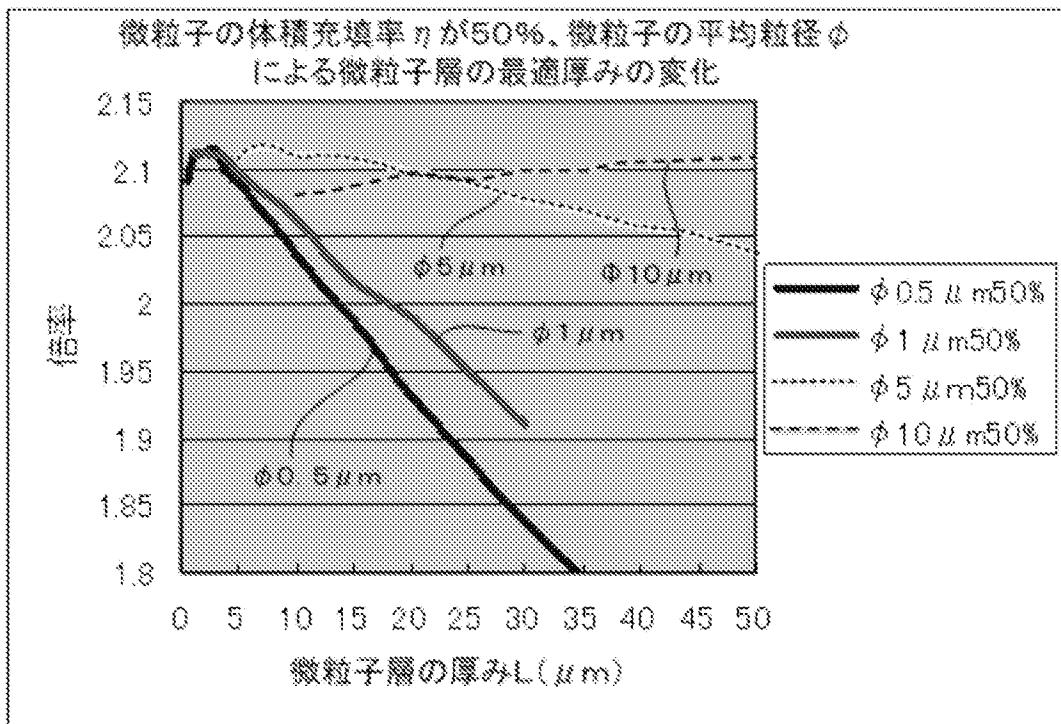
[図4]



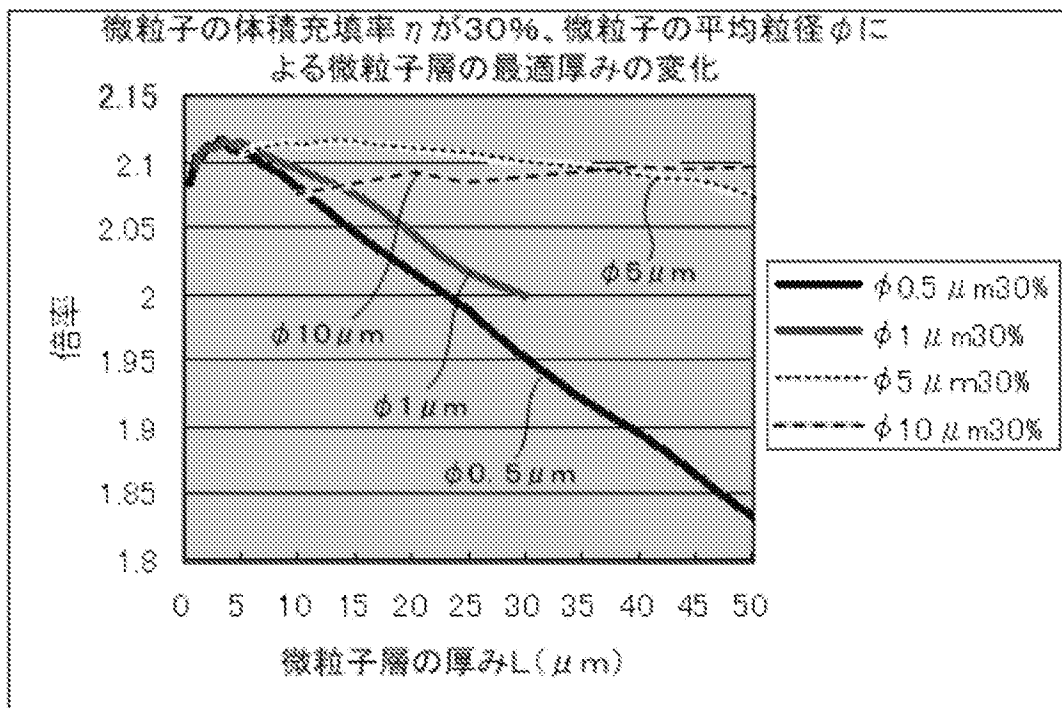
[図5]



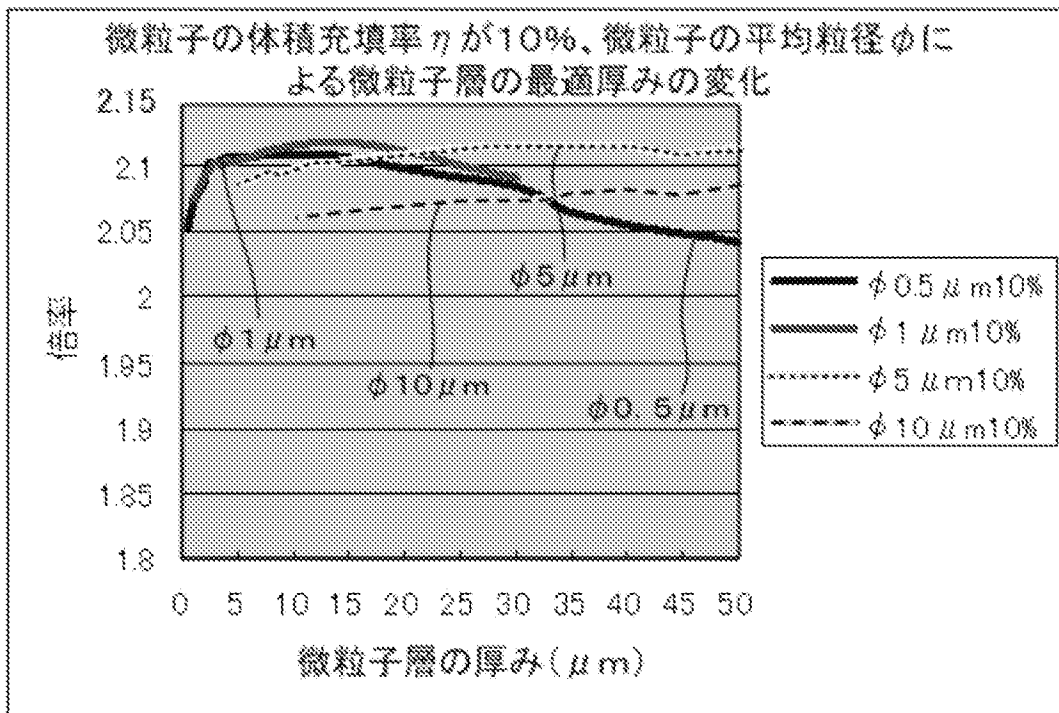
[図6]



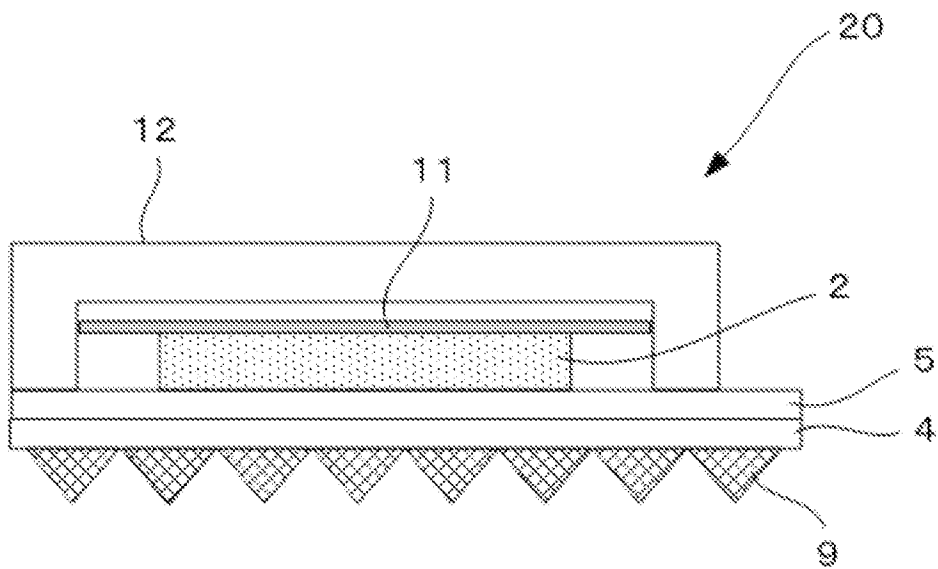
[図7]



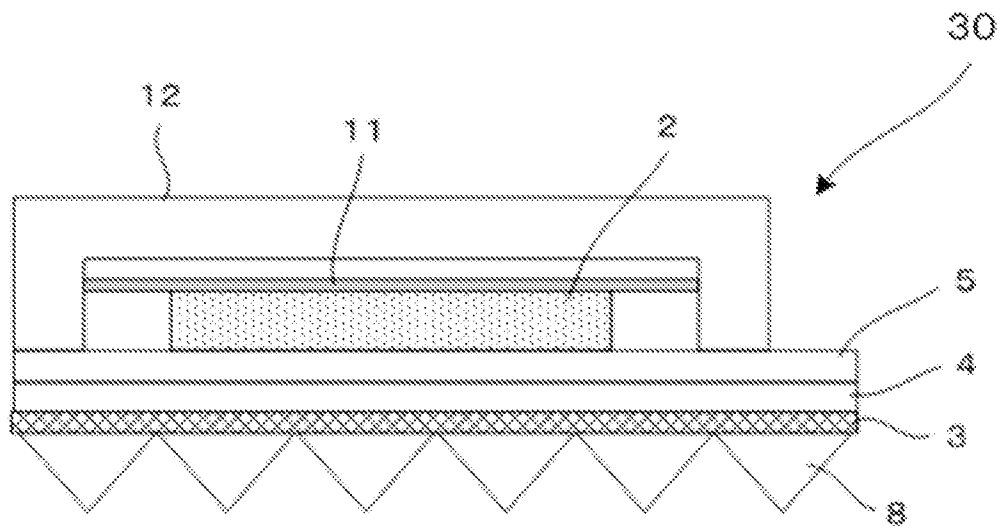
[図8]



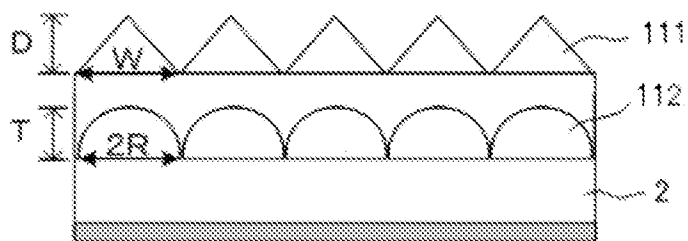
[図9]



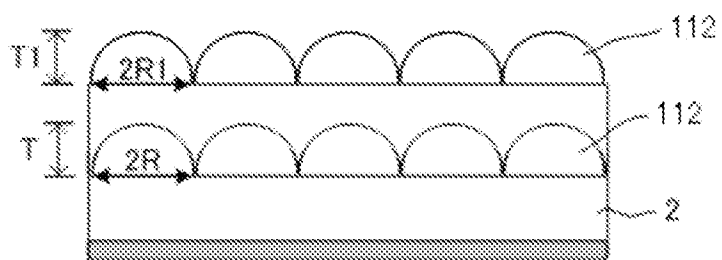
[図10]



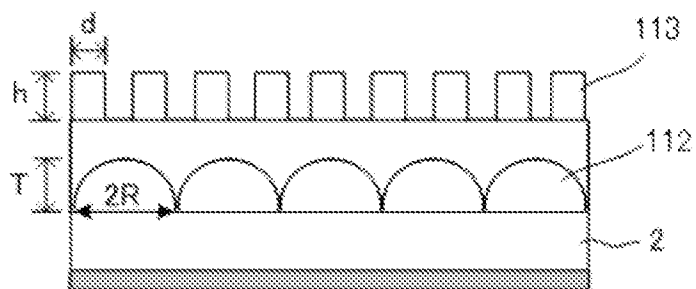
[図11A]



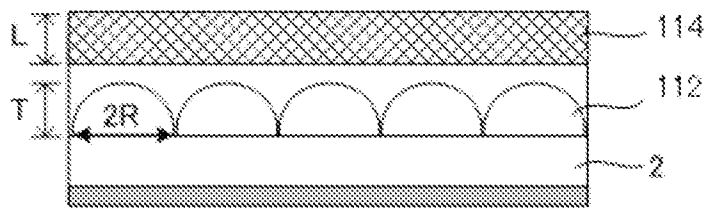
[図11B]



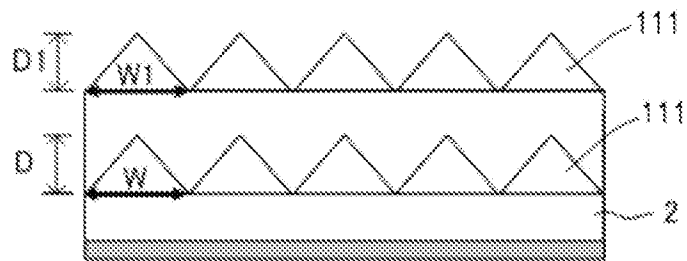
[図11C]



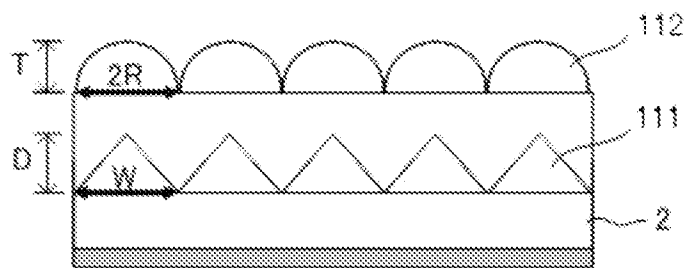
[図11D]



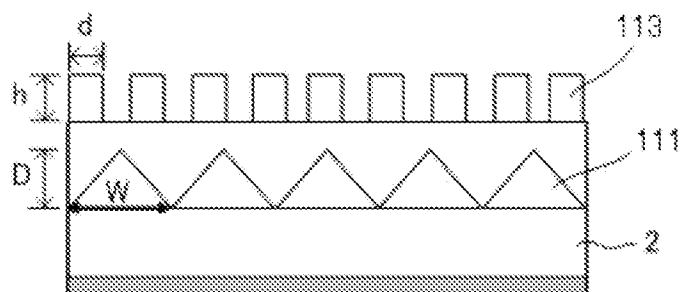
[図12A]



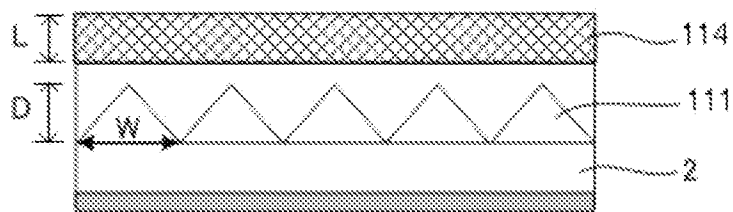
[図12B]



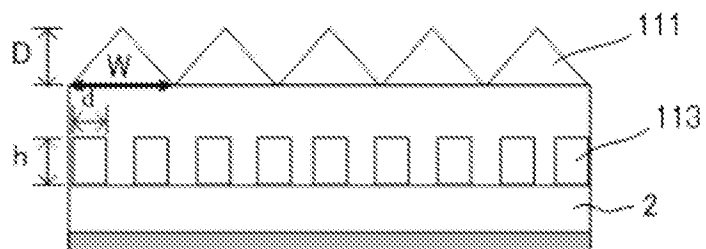
[図12C]



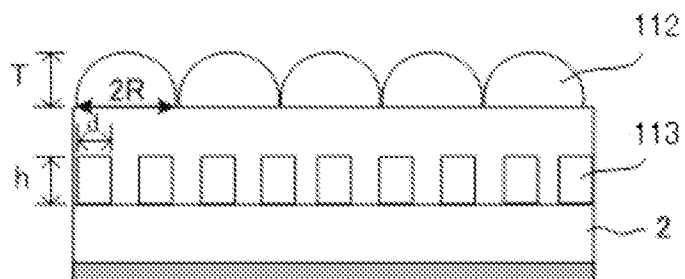
[図12D]



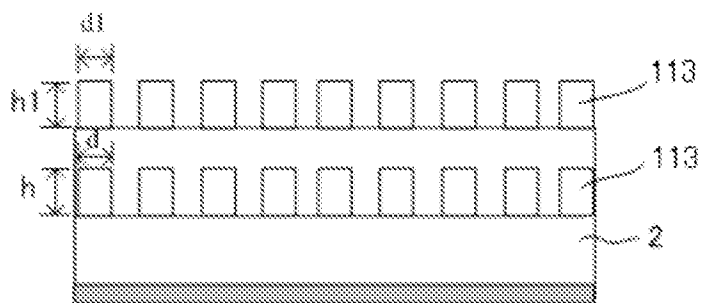
[図13A]



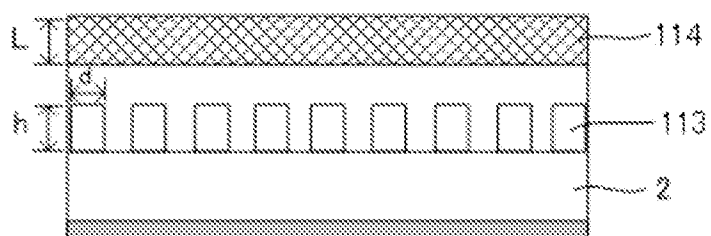
[図13B]



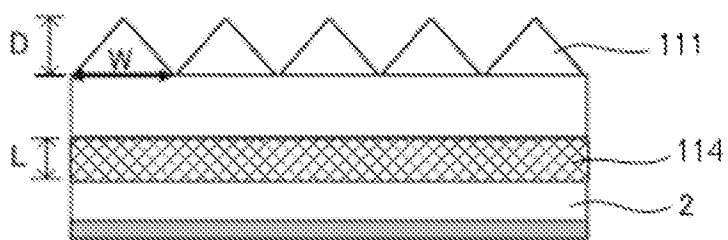
[図13C]



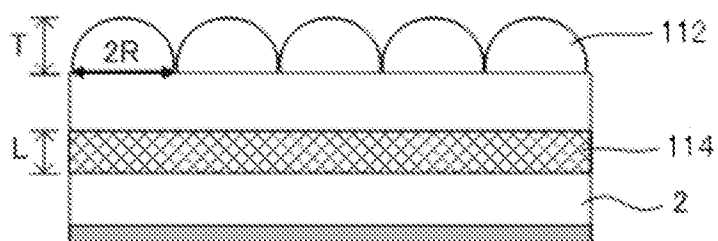
[図13D]



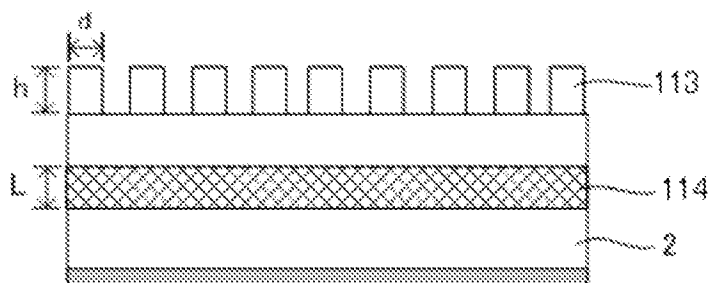
[図14A]



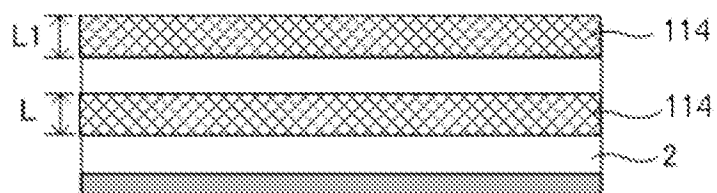
[図14B]



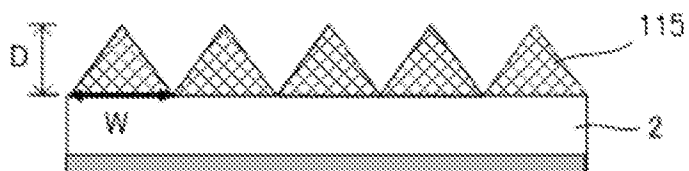
[図14C]



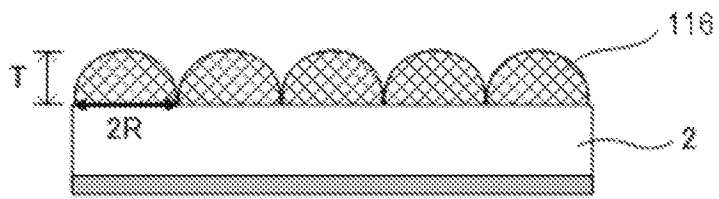
[図14D]



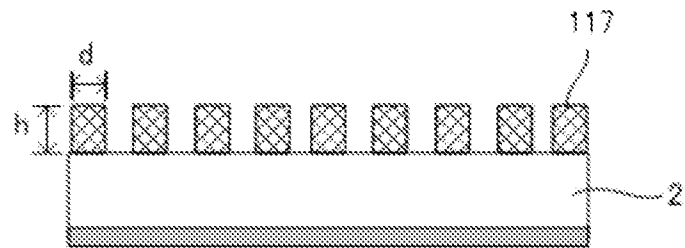
[図15A]



[図15B]



[図15C]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/079650

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/02(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/26(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05B33/02, H01L51/50, H05B33/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-59642 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 February 2003 (28.02.2003), claim 8; paragraphs [0089] to [0105] (Family: none)	1-10
X	JP 2010-212204 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 24 September 2010 (24.09.2010), paragraphs [0026], [0032], [0067], [0074]; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-10
X	JP 2010-205514 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 16 September 2010 (16.09.2010), paragraphs [0012] to [0016], [0047]; fig. 1, 3, 5 (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 January, 2012 (18.01.12)

Date of mailing of the international search report
31 January, 2012 (31.01.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/079650

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-296429 A (Nitto Denko Corp.), 21 October 2004 (21.10.2004), claims 1 to 12; fig. 4, 6, 8 & US 2005/0142379 A1 & EP 1548856 A2 & KR 10-2005-0066970 A & CN 1638585 A	1-10
X	JP 2004-296423 A (Nitto Denko Corp.), 21 October 2004 (21.10.2004), fig. 1 & US 2004/0195962 A1 & EP 1424739 A2 & KR 10-2004-0047670 A & CN 1503606 A	1-10
X	JP 2001-203074 A (Nitto Denko Corp.), 27 July 2001 (27.07.2001), paragraph [0048]; fig. 1 & US 2002/0008807 A1 & EP 1116987 A2 & TW 483288 B & KR 10-2001-0076277 A	1-10
X	JP 2010-205513 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 16 September 2010 (16.09.2010), paragraphs [0011] to [0019]; fig. 1, 4 (Family: none)	1-10
X	JP 2010-147337 A (Panasonic Electric Works Co., Ltd.), 01 July 2010 (01.07.2010), claim 1; paragraph [0001]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H05B33/02 (2006.01)i, H01L51/50 (2006.01)i, H05B33/26 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H05B33/02, H01L51/50, H05B33/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2003-59642 A (松下電器産業株式会社) 2003.02.28, 【請求項8】、【0089】 - 【0105】 (ファミリーなし)	1-10
X	JP 2010-212204 A (凸版印刷株式会社) 2010.09.24, 【0026】、 【0032】、【0067】、【0074】、【図1】 - 【図3】 (ファミリーなし)	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 0 1 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 1 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

東松 修太郎

2 0

3 2 0 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2010-205514 A (凸版印刷株式会社) 2010.09.16, 【0012】－【0016】、【0047】、【図1】、【図3】、【図5】 (ファミリーなし)	1-10
X	JP 2004-296429 A (日東電工株式会社) 2004.10.21, 【請求項1】－【請求項12】、【図4】、【図6】、【図8】 & US 2005/0142379 A1 & EP 1548856 A2 & KR 10-2005-0066970 A & CN 1638585 A	1-10
X	JP 2004-296423 A (日東電工株式会社) 2004.10.21, 【図1】 & US 2004/0195962 A1 & EP 1424739 A2 & KR 10-2004-0047670 A & CN 1503606 A	1-10
X	JP 2001-203074 A (日東電工株式会社) 2001.07.27, 【0048】、【図1】 & US 2002/0008807 A1 & EP 1116987 A2 & TW 483288 B & KR 10-2001-0076277 A	1-10
X	JP 2010-205513 A (凸版印刷株式会社) 2010.09.16, 【0011】 －【0019】、【図1】、【図4】 (ファミリーなし)	1-10
X	JP 2010-147337 A (パナソニック電工株式会社) 2010.07.01, 【請求項1】、【0001】、【図1】－【図2】 (ファミリーなし)	1-10