(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
2022年9月29日(29.09.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/202782 A1

(51) 国際特許分類:
H05B 33/22 (2006.01) *H05B 33/04* (2006.01)
G09F 9/30 (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)
H01L 27/32 (2006.01) *H05B 33/12* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/013062

(22) 国際出願日： 2022年3月22日(22.03.2022)

(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 2021-052862 2021年3月26日(26.03.2021) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社(**TORAY INDUSTRIES, INC.**) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号 Tokyo (JP).

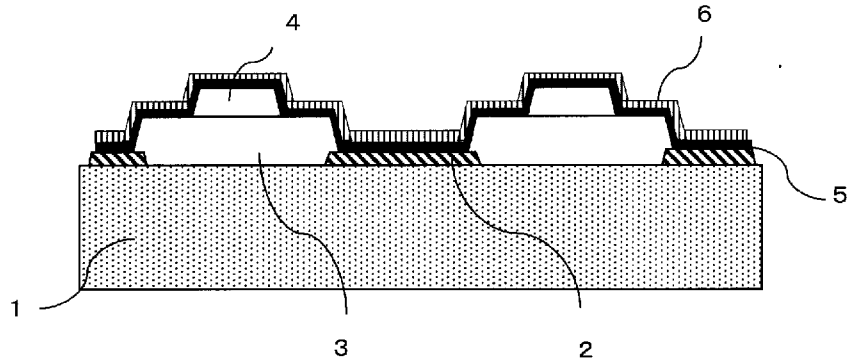
(72) 発明者: 新井猛(**ARAI, Takeshi**); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 三好一登(**MIYOSHI, Kazuto**); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 田中大作(**TANAKA, Daisaku**); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 石川暁宏(**ISHIKAWA, Akihiro**); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) **Title:** ORGANIC EL DISPLAY DEVICE, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称： 有機ＥＬ表示装置およびその製造方法

【図1】



(57) **Abstract:** The objective of the present invention is to provide an organic EL display device and a method for manufacturing the same, with which the manufacture of the organic EL display device, including formation of a pixel dividing layer and a spacer, can be performed using a simple method, and with which the organic EL display device has a high reliability as a flexible display device and is capable of suppressing external light reflection. As a means for overcoming the problem, the organic EL display device comprises a board including a first electrode, a pixel dividing layer, and a spacer, on a substrate, and an organic EL layer and a second electrode, wherein, if Ramax is the maximum value of a surface roughness (Ra1) of the pixel dividing layer and a surface roughness (Ra2) of the spacer, Ramax is 1.0 nm to 50 nm inclusive.

WO 2022/202782 A1

［続葉有］

(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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：画素分割層とスペーサの形成を含む有機ＥＬ表示装置の製造を簡便な方法で行い、フレキシブルな表示装置として信頼性が高く、かつ、外光反射を抑制することができる有機ＥＬ表示装置、およびその製造方法を提供することを目的とする。 解決手段は、基材上に第一電極、画素分割層、スペーサを有する基板、さらに、有機ＥＬ層および第二電極を有する有機ＥＬ表示装置であって、該画素分割層の表面粗さ（Ｒａ１）と該スペーサの表面粗さ（Ｒａ２）における最大値をＲａｍａｘとしたときに、Ｒａｍａｘが１．０ｎｍ以上５０ｎｍ以下である、有機ＥＬ表示装置である。

明　細　書

発明の名称 ： 有機ＥＬ表示装置およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、マトリックス状に形成された複数の表示画素を有する有機ＥＬ表示装置およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 次世代フラットパネルディスプレイとして有機ＥＬ表示装置が注目されている。有機ＥＬとは、２つの電極間に設けられた有機化合物からなる有機ＥＬ層の電界発光である。そして、有機ＥＬの発光素子を利用した表示装置が有機ＥＬ表示装置である。自己発光型の有機ＥＬ表示装置は、広視野角、高速応答、高コントラストの画像表示が可能であり、薄型ガラスやプラスチック樹脂などの基板を用いることで、薄型化、軽量化、フレキシブル化が可能であることから、近年盛んに研究開発が進められている。フレキシブルな有機ＥＬ表示装置は、割らずに曲げることのできるベンダブル、丸めることのできるローラブル、折り畳むことのできるフォルダブルなど、様々な分野での応用が期待されている。

[0003] しかしながら、このようなフレキシブルな有機ＥＬ表示装置は、曲げや折り畳むという製造工程や使用方法により、基板と有機ＥＬ層の剥離を引き起こす恐れがあり、その結果、有機ＥＬ表示装置の信頼性が低下してしまう（例えば、特許文献１参照）。

[0004] 一方、モバイル機器とすれば、表示装置としては屋内外問わず様々な環境において表示品位を保つことも必要であり、特に外光反射抑制においては円偏光板との組み合わせや基板の黒色化などの提案がある（例えば、特許文献２参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０２０－８７９３５号公報

特許文献2：特開２００４－２８１３６５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、フレキシブル性のための剥離抑制を目的として、逆テーパー状のスペーサを画素分割層上に設けている特許文献１に記載されている有機ＥＬ表示装置では、スペーサ形状の特徴から材料や作製条件の設定が難しく、さらに、画素分割層とスペーサの一括加工ができないなど、パネルの歩留まり低下や大幅なコストアップを引き起こすなどの課題があった。

[0007] また、外光反射抑制を目的として、第一電極や画素分割層を黒色化した特許文献２に記載されている有機ＥＬ表示装置では、着色による外光反射抑制がいくらか期待できるものの、反射面の平滑性から外光反射抑制が十分ではなかった。

[0008] そこで、本発明は、画素分割層とスペーサの形成を含む有機ＥＬ表示装置の製造を簡便な方法で行い、フレキシブルな表示装置として信頼性が高く、かつ、外光反射を抑制することができる有機ＥＬ表示装置、およびその製造方法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

[0009] 本発明の有機ＥＬ表示装置は、基材上に第一電極、画素分割層、スペーサを有する基板、さらに、有機ＥＬ層および第二電極を有する有機ＥＬ表示装置であって、該画素分割層の表面粗さ（Ｒａ１）と該スペーサの表面粗さ（Ｒａ２）における最大値をＲａｍａｘとしたときに、Ｒａｍａｘが１．０ｎｍ以上５０ｎｍ以下である。

[0010] また、本発明の有機ＥＬ表示装置の製造方法は、基材上に第一電極、画素分割層、スペーサを有する基板、さらに、有機ＥＬ層および第二電極を有する有機ＥＬ表示装置の製造方法であって、画素分割層とスペーサを一括加工する工程を有し、一括加工のためのフォトマスクが、透光部、遮光部および半透光部を有するハーフトーンフォトマスクである。

発明の効果

[0011] 本発明の有機ＥＬ表示装置は、画素分割層とスペーサの形成を含む有機ＥＬ表示装置の製造を簡便な方法で行い、有機ＥＬ層の剥離が無く、かつ、基板の拡散反射光を増やすことで外光反射を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明における有機ＥＬ表示装置の概略断面図である。

[図2]本発明の一例である基板の概略断面図である。

[図3]本発明におけるＲａ１とＲａ２の概略断面図である。

[図4]本発明における画素分割層のテーパー角の概略図である。

[図5]一般的な有機ＥＬ表示装置の概略断面図である。

[図6]本発明の実施例による第一電極とハーフトーンフォトマスクの概略図である。

[図7]本発明の実施例による折り曲げ試験の概略図である。

[図8]本発明の実施例による有機ＥＬ表示装置の概略図である。

[図9]本発明の実施例における発光素子の概略図である

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「実施の形態」という）について詳細に説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施の形態によってのみ限定されるべきものではない。

[0014] ＜有機ＥＬ表示装置＞

本発明の有機ＥＬ表示装置は、マトリックス状に形成された複数の表示画素を有する有機ＥＬ表示装置である。有機ＥＬ層での発光を取り出す方向により、トップエミッションとボトムエミッションに大別されるが、特に限定されない。また、駆動方式によっても、電極を列と行に分け電極間に挟まれている表示画素だけを発光させるパッシブ駆動型と、数個のＴＦＴをそれぞれの表示画素に設けてスイッチングするアクティブ駆動型に大別されるが、特に限定されない。

[0015] 本発明の有機ＥＬ表示装置は、基材上に第一電極、画素分割層、スペーサ

を有する基板、さらに、有機ＥＬ層および第二電極を有する有機ＥＬ表示装置であって、該画素分割層の表面粗さ（Ｒａ１）と該スペーサの表面粗さ（Ｒａ２）における最大値をＲａｍａｘとしたときに、Ｒａｍａｘが１．０ｎｍ以上５０ｎｍ以下である、有機ＥＬ表示装置である。

[0016] 図１に、本発明の一例である有機ＥＬ表示装置の概略断面図を示す。有機ＥＬ表示装置において、基材１上に第一電極２を有する。基材１上で、第一電極２が存在しない領域（以降、基材１上で、第一電極２が存在しない領域を、第一電極の空隙と記すことがある）に画素分割層３を有し、さらに画素分割層上にスペーサ４を有する。有機ＥＬ表示装置において、かかる基材上に第一電極、画素分割層、スペーサを有する単位を基板と記す。さらに、その基板上に有機ＥＬ層５と第二電極６を有することで有機ＥＬ表示装置となる。

[0017] ＜基板＞

本発明の有機ＥＬ表示装置において、基板は、後述の基材１、第一電極２、画素分割層３、スペーサ４のみからなるものを最小単位とする。かかる最小単位を具備していれば、基板は、さらに、配線やＴＦＴ７、パターンアンテナ、および、平坦化層８などを有する構成（例えば、図２の構成）であってもよい。但し、本発明において、上述の配線やＴＦＴ７、センサー類、パターンアンテナ等、および平坦化層８など、第一電極２の下地となるものは、全て基材１の一部として扱うものとする。

[0018] 配線は、駆動のためＦＰＣ（Ｆｌｅｘｉｂｌｅ Ｐｒｉｎｔｅｄ Ｃｉｒｃｕｉｔ）を介して外部の機器と接続されることが多い。また、ＴＦＴ７以外にも、カメラ、ＩＤや指紋の読み取りや照度などのセンサー類、通信や給電用のパターンアンテナなどが設けられているものであっても良い。このようにして多機能を集積する基材１においては、平坦化層８を設けることが好ましい。平坦化層８を設けることにより、第一電極２を形成する前に配線やＴＦＴ７などの凹凸を覆い、基材１を平坦化することができる。基材１を平坦化することで、基材上に設ける第一電極２、画素分割層３、スペーサ４で

の欠陥を防ぎ、高品位な基板を得ることができる。図２に、本発明の一例である基板の概略断面図を示す。

[0019] ＜基材＞

図１における基材１及び図２における基材１のうちＴＦＴ７より下の基材のベース１ａとしては、金属やガラス、樹脂フィルムなど、表示装置の支持や後工程の搬送に好ましいものを適宜選択することができる。特にフレキシブル性を有する必要がある場合には、樹脂フィルムが好ましい。

[0020] ガラスとしては、ソーダライムガラスや無アルカリガラスなどを用いることができる。ガラスの厚みは、機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよい。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましいが、SiO_2などのバリアコートを施したソーダライムガラスを使用することもできる。

[0021] 樹脂フィルムの材料としては、透光性に優れることから、ポリベンゾオキサゾール樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂およびポリ（ｐ－キシリレン）樹脂から選択される樹脂材料を含むものが好ましい。基材は、これらの樹脂材料を単独で含んでいてもよいし、複数種が組み合わされて含んでいてもよい。

[0022] 例えば、ポリイミド樹脂で基材を形成する場合には、ポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミック酸（一部がイミド化されたポリアミック酸を含む）樹脂、または可溶性ポリイミド樹脂を含む溶液を支持基板に塗布し、焼成することで形成することもできる。

[0023] また、前述した発光素子は酸素や水分に弱いことが知られているため、基材の構成として、適宜ガスバリア層を設けてもよい。特に樹脂フィルムの場合には、無機の薄膜を積層して用いることにより、信頼性の高い表示装置を得ることができる。さらに、基材は、配線やＴＦＴ７、平坦化層８などが設けられたものであってもよい。

[0024] ＜第一電極＞

本発明における第一電極２は、ボトムエミッション型の場合には光透過性

の電極、トップエミッション型の場合には光反射性の電極である必要がある。

[0025] ボトムエミッション型であれば、例えば、透明な酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム（ＩＴＯ）などの導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロールおよびポリアニリンなどの導電性ポリマなどを用いることができるが、特に限定されるものではない。

[0026] トップエミッション型であれば、ある膜厚以上で可視光の高い反射率を示し、かつ低い電気抵抗を示す材料が好ましい。さらに、後工程となるウェットエッチングや洗浄、保管や使用環境での耐候性の面からも材料選定が必要となる。特に、ＡｇまたはＡｇを主体として含むＡｇ合金膜が、反射率が高いため有用である。Ａｇ合金膜は、主成分をＡｇとしたＡｇＰｄＣｕやＡｇＴｉＣｕなどを用いることができ、これらＡｇ合金膜をＩＴＯ膜やＩＺＯ膜などの酸化物導電膜と積層させることが、有機ＥＬ層と低い接触抵抗を実現できるため好ましい。また、ＡｌまたはＡｌを主体として含むＡｌ合金膜も、トップエミッション型の第一電極として良好である。Ｎｉを０．１～２原子％含有するＡｌ－Ｎｉ合金膜は、純Ａｌ並みの高い反射率を有するため好ましい。その他には、モリブデン（Ｍｏ）やタングステン（Ｗ）などの反射性金属膜も用いることができる。

[0027] 第一電極の抵抗は、発光素子の発光に十分な電流が供給できればよいので限定されないが、発光素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが望ましい。例えば、３００Ω／□以下のＩＴＯであれば素子電極として機能するが、現在では１０Ω／□程度のＩＴＯの供給も可能になっていることから、低抵抗品を使用することが特に望ましい。第一電極の厚みは透過率や抵抗値などの特性に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常１００～３００ｎｍの間で用いることができる。

[0028] 第一電極の形成方法は公知の方法を用いることができる。例えば、スパッタリングなどの真空成膜法で成膜した後、フォトレジストを利用したエッチ

ング加工によって、パターニングすることができる。

[0029] ＜画素分割層＞

本発明の有機ＥＬ表示装置において、画素分割層３は、第一電極２の空隙に形成される。第一電極の空隙に画素分割層を形成することにより、表示画素を分割することができる。すなわち、第一電極の空隙に画素分割層をパターニングすることで第一電極の露出部分が限定され、画素分離層の開口部のみが表示画素として機能するようになる。また、画素分割層がライン型やアイランド型の第一電極の周縁を覆うことにより、第一電極の縁で発生する短絡や第二電極の断線を防止することにもつながり、表示装置の信頼性を向上させることができる。なお、本発明の有機ＥＬ表示装置において、画素分割層は、必要に応じて、第一電極の空隙以外の場所にも形成される。

[0030] 本発明においては、画素分割層の表面粗さ（Ｒａ１）とスペーサの表面粗さ（Ｒａ２）における最大値をＲａｍａｘとしたときに、Ｒａｍａｘが１．０ｎｍ以上５０ｎｍ以下である。さらに、画素分割層の表面粗さ（Ｒａ１）が、Ｒａｍａｘであることがより好ましい。また、画素分割層の表面粗さ（Ｒａ１）とスペーサの表面粗さ（Ｒａ２）の両方がＲａｍａｘであってもよい。

[0031] なお、本発明において表面粗さの測定に用いる原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）は、一般的に、水平な面に置いた有機ＥＬ表示装置の基板に対して鉛直上方から測定を行い、Ｒａ１とＲａ２の対象範囲を図３に示す。したがって、本発明において、「画素分割層の表面粗さ」とは、画素分割層の、有機ＥＬ層と接する面のうち、ＡＦＭにより測定可能な面、すなわち、基板と略平行な面の表面粗さを指す。

[0032] また、画素分割層の上にはスペーサが形成されるので、スペーサが無い部分が有機ＥＬ層と接する界面となる。従来、画素分割層と有機ＥＬ層の密着性が悪いために剥離が起こりやすく、特にフレキシブルな製品においては大きな課題であった。本発明においては、画素分割層の表面粗さ（Ｒａ１）を１．０ｎｍ以上とすることでアンカー効果を得ることができ、好ましくは５

．０ｎｍ以上、より好ましくは２０ｎｍ以上とすることで、有機ＥＬ層との密着性を向上させることができる。

[0033] また、画素分割層の表面粗さ（Ｒａ１）については、１．０ｎｍ以上あればアンカー効果を得ることができるが、第二電極におけるピンホールや、後述する封止工程での欠陥を抑制する目的から、５０ｎｍ以下にすることが好ましい。さらに、Ｒａ１が大きいことによって密着性を向上させる場合には、画素分割層と有機ＥＬ層とが接する界面をできるだけ大きく確保することが有効であり、Ｒａ１が後述のスペーサの表面粗さＲａ２より大きい、すなわちＲａ１がＲａｍａｘとなる場合には、基板と有機ＥＬ層が接する界面の面積のうち、画素分割層と有機ＥＬ層が接する界面の面積が、５０％以上であることが好ましい。これは、画素分割層が、基板の表面積の５０％以上であることを表す。

[0034] また、画素分割層の縁の形状によっては第二電極の断線の原因となるため、なだらかな順テーパー形状であることが好ましい。ここで順テーパー形状とは、第一電極と画素分割層の界面における接線と、画素分割層のテーパー部分の表面における画素分割層最大厚みの５０％の膜厚の位置における接線が作る角度（以降、この角度を、画素分割層のテーパー角と記す場合がある）が９０度未満の状態を指す。本発明においては、第二電極の断線を抑制した信頼性の高い表示装置を得るために、画素分割層のテーパー角は６０度未満が好ましく、５０度未満がより好ましい。

[0035] 図４を用いて、画素分割層のテーパー角について具体的に説明する。図４においては、基材１上に第一電極２を有する。第一電極２の空隙に画素分割層３を、さらに画素分割層上にスペーサ４を有する。第一電極と画素分割層の界面における接線と、画素分割層のテーパー部分の表面における画素分割層最大厚みの５０％の膜厚の位置（点Ａ）における接線が作る角度（Ｂ）のことを、画素分割層のテーパー角と定義する。

[0036] 画素分割層としては、公知の有機物または無機物のどちらにも限定されないが、表面粗さの調整が容易である点から、画素分割層が、アルカリ可溶性

樹脂を含有する感光性樹脂組成物の硬化膜を含むことが好ましい。画素分割層は、単層でも多層でもよいが、例えば、画素分割層が多層である場合は、表面粗さの測定対象となる基板と略平行な面が、アルカリ可溶性樹脂を含有する感光性樹脂組成物の硬化膜であることが好ましい。

[0037] 感光性樹脂組成物は、（Ａ）アルカリ可溶性樹脂、（Ｂ）感光剤および（Ｃ）有機溶剤を含有することが好ましく、さらに（Ｄ）着色材料や（Ｅ）撥液材料を含んでもよい。感光性樹脂組成物として（Ａ）アルカリ可溶性樹脂と（Ｂ）感光剤を組み合わせて含有させることにより、感光性を利用したパターン加工が可能となる。また、（Ｃ）有機溶剤を含有することにより、ワニスの状態にすることができ、塗布性を向上させることができる場合がある。さらに、感光性樹脂組成物が（Ｄ）着色材料を含有することにより、画素分割層を黒色化することができる。また、（Ｅ）撥液材料を含有することにより、画素分割層に撥液性を付与することができる。これら（Ｄ）着色材料や（Ｅ）撥液材料と、（Ａ）アルカリ可溶性樹脂の露光感度や溶解速度の違いにより、後述するハーフトーンマスクを用いた工程によって、画素分割層とスペーサの表面粗さが大きくなり、かつ画素分割層とスペーサの表面粗さをそれぞれ調整できることから好ましい。感光性樹脂組成物は、さらに他の成分を含有してもよい。

[0038] 画素分割層の形成方法は公知の方法を用いることができる。中でも、大判基板に薄い膜を均一に形成することができることから、ウェットコーティング法が好ましい。ウェットコーティング法の例としては、スピンコート法、スリットコート法、ディップコート法、スプレーコート法、印刷法などが挙げられる。

[0039] 画素分割層の厚みは、通常０．３μｍ～１０μｍであるが、第一電極の凹凸を覆うのに十分であれば特に限定されない。また、画素分割層はパターニング加工が必須であり、除去部の残渣は、短絡や黒点などの欠陥に直結する場合がある。さらに、後工程において第二電極上を覆う構造物を支え、表示装置の強度を確保するため、画素分割層上にスペーサを作製する必要がある

。

[0040] ＜（Ａ）アルカリ可溶性樹脂＞

本発明におけるアルカリ可溶性とは、樹脂をγ－ブチロラクトン（ＧＢＬ）に溶解した溶液をシリコンウェハー上に塗布し、１２０℃で４分間プリベークを行って膜厚１０μｍ±０．５μｍのプリベーク膜を形成し、該プリベーク膜を２３℃±１℃の２．３８重量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に１分間浸漬した後、純水でリンス処理したときの膜厚減少から求められる溶解速度が５０ｎｍ／分以上であることをいう。

[0041] （Ａ）アルカリ可溶性樹脂は、耐熱性向上の点から、芳香族カルボン酸構造を有することが好ましい。なお、本発明において、芳香族カルボン酸構造とは、芳香環と直接共有結合したカルボン酸構造をいう。

[0042] （Ａ）アルカリ可溶性樹脂としては、アクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリシロキサン樹脂、カルド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリイミド前駆体樹脂、ポリベンゾオキサゾール樹脂、およびポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂からなる群より選択される１種以上のものを含有することが好ましい。

[0043] これらの樹脂の中でも、耐熱性と耐薬品性を両立できる点から、（Ａ）アルカリ可溶性樹脂が、ポリイミド樹脂、ポリイミド前駆体樹脂、ポリベンゾオキサゾール樹脂、および／または、ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を含有することが好ましい。耐薬品性が高いと、画素分割層をウエットエッチングで加工する際の膜減りが小さくなるために好ましい。また、高温条件下におけるアウトガス量が少ないことから、特にポリイミド前駆体樹脂が好ましい。さらに、アルカリ可溶性向上の点から、アミド酸構造を有するポリイミド前駆体樹脂がより好ましい。

[0044] ＜画素分割層におけるシリカ粒子＞

本発明の有機ＥＬ表示装置における画素分割層は、（ａ）一次粒子径が５～３０ｎｍであるシリカ粒子（以下、（ａ）成分と呼ぶ場合がある）を含有することが好ましい。画素分割層が、（ａ）成分に加えて、さらに後述する（Ｄ）着色材料を含有することがより好ましく、かかる場合、（Ｄ）着色材

料として後述する（Ｄ１）有機顔料を含有することがさらに好ましく、（Ｄ１）有機顔料として後述する（ｂ）成分を含有することがさらに好ましい。また、（ａ）成分は、一次粒子径が５～３０ｎｍであり、アスペクト比（長径／短径）が１．０～１．５であることが好ましい。かかる（ａ）成分を含有することにより、開口部の開口幅の均一性を高めて輝度ムラを低減する効果を奏する。ここでいう一次粒子径とは、粒子の長径のことをいい、一次粒子径が５～３０ｎｍのシリカ粒子とは、一次粒子径が、５～３０ｎｍの範囲に含まれるものをいう。ここでいう「アスペクト比（長径／短径）」とは、シリカ粒子の一次粒子径において、長径を短径で除した値の小数点第二位を四捨五入した値のことを意味する。

[0045] ここでいうシリカ粒子とは、水を除いた重量のうちSiO_2の含有率が９０重量％以上の粒子、二酸化ケイ素（無水ケイ酸）からなる粒子、二酸化ケイ素水和物（含水ケイ酸）からなる粒子および石英ガラスからなる粒子のことを意味する。含水ケイ酸の存在形態は特に限定されず、オルトケイ酸、メタケイ酸および／またはメタ二ケイ酸からなる粒子もまた、ここでいうシリカ粒子に該当する。水を除いた重量とは、粒子の重量から粒子中の水分の重量を差し引いた重量を意味する。

[0046] ただし、コアーシェル型複合粒子において、コアとしてSiO_2を含有しない粒子、例えば、有機ポリマーからなる粒子、有機顔料または無機顔料の表面の少なくとも一部に、シェルとして施された表面処理剤および被覆層は、SiO_2を含有していたとしてもSiO_2の含有率によらず、それら単独ではシリカ粒子に該当しないものと定義する。一方、コアにSiO_2を含有し、かつ水を除いた重量のうちSiO_2含有率が９０重量％以上のコアーシェル型複合粒子は、シリカ粒子に該当するものと定義する。すなわち、（ａ）成分は粒子として画素分割層中で分散した形態で充填されたものである。（ａ）成分の粒子構造は特に限定されず、内部空隙を有していてもよい。

[0047] 前述の二酸化ケイ素からなる粒子、二酸化ケイ素水和物からなる粒子および石英ガラスからなる粒子以外のシリカ粒子としては、例えば、水を除いた

重量のうちSiO_2の含有率が９０重量％以上である、ケイ素と金属の複合酸化物からなるシリカ粒子が挙げられる。ここでいう金属としては、例えば、ジルコニウム、チタニウム、セリウムが挙げられる。ただし、ハフニウム原子を含有するシリカ粒子に限っては、シリカ粒子とハフニウム原子（以下、（ｃ）成分と呼ぶ場合がある）の混合物であると定義する。

[0048] 有機ＥＬ表示装置の輝度のムラをより低減する上で、（ａ）成分は一次粒子径が５～２０ｎｍのシリカ粒子を含有することがより好ましく、５～１５ｎｍのシリカ粒子を含有することがさらに好ましい。ここでいう一次粒子径は、シリカ粒子の長径のことをいう。アスペクト比としては１．０～１．３のシリカ粒子を含有することがより好ましく、１．０～１．２のシリカ粒子を含有することがさらに好ましい。なお、アスペクト比が１．０である場合、真球状シリカ粒子と見なすことができる。

[0049] （ａ）成分および（ａ）成分以外のシリカ粒子は、画素分割層およびスペーサ層を薄く割断したものを観測試料とし、好ましくはイオンミリング、より好ましくは集束イオンビーム（ＦＩＢ）加工による前処理により研磨して平滑性を高めた断面について、画素分割層またはスペーサ層の最表層から膜深さ方向に０．２～０．８μｍの範囲に位置する箇所を透過型電子顕微鏡－エネルギー分散型Ｘ線分光法（ＴＥＭ－ＥＤＸ）で解析することで粒子を構成する元素を元素マッピング情報から判別して特定することができる。透過型電子顕微鏡－電子エネルギー損失分光法（ＴＥＭ－ＥＥＬＳ）または走査透過型電子顕微鏡－エネルギー分散型Ｘ線分光法（ＳＴＥＭ－ＥＤＸ）もまた解析に用いることができる。

[0050] 具体的には、試料を透過型電子顕微鏡－エネルギー分散型Ｘ線分光法（ＴＥＭ－ＥＤＸ）により倍率５００００倍の条件で観測した撮像を、画像解析式粒度分布測定機「Ｍａｃ－Ｖｉｅｗ」（ＭＯＵＮＴＥＣＨ社製）を用いて、測定することで、（ａ）成分に該当するシリカ粒子と（ａ）成分に該当しないシリカ粒子とを区別することができる。すなわち、画素分割層の断面においてＴＥＭの撮像上のシリカ粒子を無作為に３０個選び、それぞれについ

てＴＥＭの撮像上の長径、短径およびアスペクト比を測定し、長径（ｎｍ）が５～３０ｎｍであり、かつアスペクト比が１．０～１．５の範囲にあるシリカ粒子を（ａ）成分と定義する。なお、１個のシリカ粒子についてＴＥＭの撮像上の短径と長径が等しい場合、すなわち真円であった場合は、その直径を長径とみなす。（ａ）成分に該当するシリカ粒子の特徴を示す代表値としては、一次粒子径の平均値、すなわち、長径の平均値を算出し、小数点第一位を四捨五入した値、および、アスペクト比の平均値、すなわち、（ａ）成分に該当する個々のシリカ粒子のアスペクト比の平均値を算出し、小数点第二位を四捨五入した値を用いる。ここで、ポリマーからなる粒子、有機顔料および／または無機顔料などの粒子の表面と接点を有するSiO_2については除外して解析を行う。スペーサ層が含有するシリカ粒子の長径およびアスペクト比についても同様の方法で測定することができる。

[0051] また、本発明の有機ＥＬ表示装置が具備する画素分割層は、さらに、（ａ）成分に該当しないシリカ粒子、すなわち、５ｎｍ未満または３０ｎｍを超える一次粒子径を有するシリカ粒子や、アスペクト比（長径／短径）が１．５を超えるシリカ粒子を含有しても構わない。（ａ）成分に該当しないシリカ粒子としては、例えば、“アドマファイン”（登録商標）ＳＯ－Ｅ２、ＳＯ－Ｅ４（以上、いずれもアドマテック社製）、ＫＥ－Ｐ１０、ＫＥ－Ｓ１０（以上、いずれも日本触媒（株）製）が挙げられる。

[0052] 本発明の有機ＥＬ表示装置が具備する画素分割層は、さらに、水を除いた重量のうちSiO_2の含有率を９０重量％未満の割合で含み、かつ本明細書中のシリカ粒子に該当しない粒子を含有させても構わない。前述のシリカ粒子に該当しない粒子としては、例えば、特開２０１８－９７２５１号に開示された、シリカ：ポリマー比＝重量比率７０：３０の有機無機複合粒子である“ＡＴＬＡＳ”（登録商標）１００（ＣＡＢＯＴ社製）が挙げられる。

[0053] 本発明の有機ＥＬ表示装置が具備する画素分割層が含有するシリカ粒子の平均一次粒子径は、輝度ムラを抑制する観点で５～３０ｎｍが好ましく、５～２５μｍがより好ましい。平均アスペクト比（長径／短径）は１．０～１

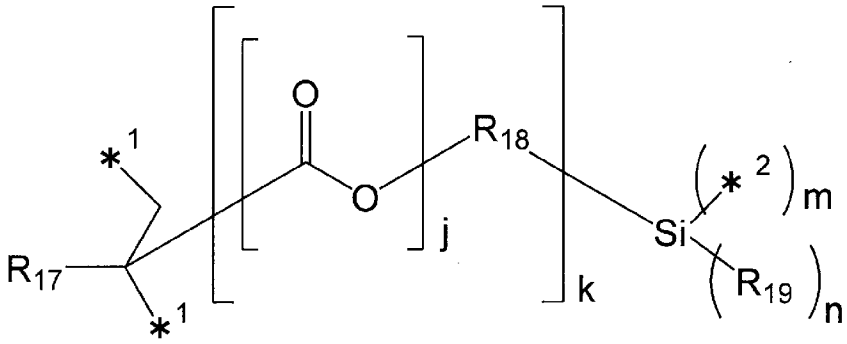
．３が好ましく、１．０～１．２がより好ましい。すなわち、本発明の有機ＥＬ表示装置が具備する画素分割層が、（ａ）成分に該当しないシリカ粒子を含有する場合であっても、含有する全てのシリカ粒子の平均一次粒子径が５～３０ｎｍであることが好ましい。また、同様に平均アスペクト比（長径／短径）が１．０～１．３であることが好ましい。ここでいうシリカ粒子とは、（ａ）成分および（ａ）成分に該当しないシリカ粒子の両方を包含するものである。ここでいう平均一次粒子径とは、前述した、透過型電子顕微鏡－エネルギー分散型Ｘ線分光法（ＴＥＭ－ＥＤＸ）により倍率５００００倍の条件で画素分割層の最表層から膜深さ方向に０．２～０．８μｍの範囲に位置する断面を観測した撮像を、画像解析式粒度分布測定機（Ｍａｃ－Ｖｉｅｗ、ＭＯＵＮＴＥＣＨ社製）を用いて無作為に３０個取得した、全てのシリカ粒子の長径の平均値の小数点第一位を四捨五入した値のことをいう。ここでいう「平均アスペクト比（長径／短径）」とは、同画像の無作為に３０個取得した、全てのシリカ粒子の一次粒子それぞれにおいて長径を短径で除した値を平均した平均値の小数点第二位を四捨五入した値のことをいう。平均一次粒子径が５～３０ｎｍのシリカ粒子とは、平均一次粒子径が、５～３０ｎｍの範囲に含まれるものをいい、平均アスペクト比が１．０～１．３のシリカ粒子とは、平均アスペクト比が１．０～１．３の範囲に含まれるものをいう。

[0054] 前述の一次粒子径に対応する（ａ）成分の比表面積としては、５０～５００m^2／ｇが好ましく、２００～４００m^2／ｇがより好ましい。ここでいう比表面積は窒素を吸着ガスとするＢＥＴ法により測定された比表面積のことをいう。（ａ）成分の表面は多孔質であっても無孔質であってもよく、内部表面積を有していてもよい。

[0055] （ａ）成分がその表面に有する官能基としては、例えば、エチレン性不飽和二重結合基を含む表面修飾基の反応残基、シラノール基、アルコキシシリル基、トリアルキルシリル基、ジフェニルシリル基が挙げられる。中でも、輝度のムラをより低減する上では、エチレン性不飽和二重結合基を含む表面

修飾基の反応残基を有することが好ましい。ここでいうエチレン性不飽和二重結合基を含む表面修飾基の反応残基とは、エチレン性不飽和二重結合基を含む表面修飾基のエチレン性不飽和二重結合基が、光および／または熱によりラジカル重合反応した後に残った基のことを意味する。（ａ）成分が、エチレン性不飽和二重結合基を含む表面修飾基の反応残基を粒子表面に有するシリカ粒子を含有し、該エチレン性不飽和二重結合基を含む表面修飾基の反応残基が式（３）で表される構造および／または式（４）で表される構造を有することがより好ましい。該エチレン性不飽和二重結合基を含む表面修飾基の反応残基は、後述するラジカル重合性基を分子内に２つ以上有する化合物とのラジカル重合反応により生じる残基であることがより好ましい。

[0056] [化1]



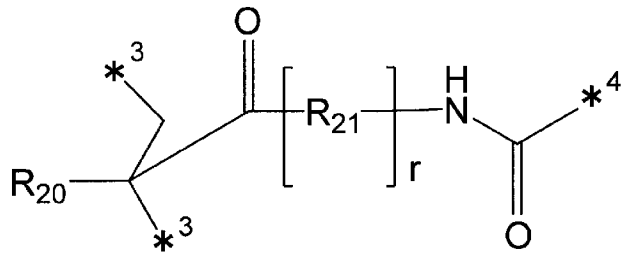
(3)

[0057] 式（３）中、R_{17}[16]は水素原子またはメチル基を表す。R_{18}[17]は炭素数１～７の二価の炭化水素基を表す。ｊおよびｋは整数であり、それぞれ独立に、０または１を表す。ただし、ｊが１である場合、ｋは１である。＊[1]は炭素原子との結合部位を表す。

＊[2]はシリカ粒子が粒子表面に有する、ケイ素原子と結合した酸素原子との結合部位を表す。R_{19}[18]は炭素原子数１～３のアルキル基を表す。ｍ、ｎは整数であり、ｍは１～３を表し、ｎは０～２を表す。ただし、ｍ＋ｎ＝３を満たす。

[0058]

[化2]



(4)

[0059] 式（４）中、R_{20}[19]は水素原子またはメチル基を表す。R_{21}[20]は炭素数１～３のオキシアルキレン基を表す。ｒは整数であり、１～４を表す。＊[3]は炭素原子との結合部位を表す。

＊[4]はシリカ粒子が粒子表面に有する、ケイ素原子と結合した酸素原子との結合部位を表す。

[0060] 式（３）で表される構造を有する（ａ）成分は、エチレン性不飽和二重結合基を有する有機アルコキシシラン化合物を由来とする表面修飾基を、シリカ粒子表面のシラノール基との脱水縮合反応により導入し、表面修飾基が含むエチレン性不飽和二重結合基を光および／または熱によりラジカル重合反応させることにより得ることができる。

[0061] エチレン性不飽和二重結合基を有する有機アルコキシシラン化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ｐ－スチリルトリメトキシシラン、ｐ－スチリルトリエトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、３－アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシランが挙げられる。

[0062] 反応残基が式（４）で表される構造を有する（ａ）成分は、エチレン性不飽和二重結合基を有するイソシアネート化合物を由来とする表面修飾基を、シリカ粒子表面のシラノール基とのウレタン化反応により導入し、表面修飾基が含むエチレン性不飽和二重結合基を光および／または熱によりラジカル重合反応させることにより得ることができる。エチレン性不飽和二重結合基を有するイソシアネート化合物としては、例えば、２－メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、２－アクリロイルオキシエチルイソシアネート、２－（２－メタクリロイルオキシエチルオキシ）エチルイソシアネートが挙げられる。

[0063] また、エチレン性不飽和二重結合基を有する有機アルコキシシラン化合物を由来とする表面修飾基と、エチレン性不飽和二重結合基を有するイソシアネート化合物を由来とする表面修飾基とをシリカ粒子の表面に順に修飾することで、反応残基が式（３）で表される構造および式（４）で表される構造を有する（ａ）成分を得ることができる。

[0064] 例えば、ネガ型の感光性組成物中における（ａ）成分の分散安定性を向上するためには、さらに、（ａ）成分はトリアルキルシリル基を有することが好ましく、トリメチルシリル基を有することがより好ましい。トリメチルシリル基は、トリメチルシリル化剤を用いてシリカ粒子の表面シラノール基中の水素原子をトリメチルシリル基へ変換することで、（ａ）成分に導入できる。トリメチルシリル化剤としては、例えば、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルアルコキシシランが挙げられ、それぞれ脱アンモニア反応、脱水縮合反応により導入できる。（ａ）成分の分散安定性を向上することで、より安定的に輝度ムラを低減することができる場合がある。

[0065] 輝度のムラをより低減する上で、（ａ）成分は、ナトリウム原子を有するシリカ粒子を含有することが好ましい。ナトリウム原子の存在形態としては、例えば、イオン（Ｎａ＋）、シラノール基との塩（Ｓｉ－ＯＮａ）が挙げられる。ナトリウム原子の含有量は（ａ）成分中１００～５０００重量ｐｐｍが好ましい。ナトリウム原子を有するシリカ粒子はアルカリ条件下、ケイ

素源として強アルカリ性であるケイ酸ナトリウムと、強酸である鉱酸との反応により合成することができる。なお、シリカ粒子が有するナトリウム原子は前述のＴＥＭ－ＥＤＸを用い、一次粒子の断面の撮像において長軸と短軸の交点にあたる中心部位において検出することができる。

[0066] （ａ）成分の含有量は、輝度のムラを抑制する上で画素分割層中、SiO_2換算で１～５０重量％が好ましく、５～２０重量％がより好ましい。画素分割層中の全てのシリカ成分についてもまた同様の観点で、SiO_2換算で１～５０重量％が好ましく、７～３０重量％がより好ましい。ここでいうSiO_2換算での含有量とは、当業者の技術常識に基づき、熱履歴により変動するシリカ粒子中の水分の重量を除いて換算した含有量を意味する。

[0067] 輝度のムラをより低減する上で、本発明の有機ＥＬ表示装置における画素分割層は、さらに、（ｃ）ハフニウム原子（以下、（ｃ）成分と呼ぶ場合がある）を１～５０重量ｐｐｍ含有することが好ましい。１～３０重量ｐｐｍがより好ましい。（ｃ）成分としては、ハフニウム原子を含む無機粒子として画素分割層中に含有することが好ましい。

[0068] （ｃ）成分を含む無機粒子としては、例えば、酸化ハフニウム（HfO_2）、ハフニウム以外の金属とハフニウムとの複合酸化物、ハフニウム以外の金属の酸化物と酸化ハフニウムとの固溶体、酸窒化ハフニウム、ハフニウム以外の金属とハフニウムとの複合酸窒化物、ハフニウム以外の金属の酸窒化物と酸窒化ハフニウムとの固溶体が挙げられる。中でも、輝度のムラを低減する効果に優れる点で、酸化ハフニウム（HfO_2）、またはハフニウム以外の金属とハフニウムとの複合酸化物が好ましく、ジルコニウムとハフニウムとの複合酸化物（ZrO_2－HfO_2）がより好ましい。

[0069] （ｃ）成分を含む無機粒子としては、粉末形態で入手可能な市販品を用いることができ、例えば、Ｈａｆｎｉｕｍ　ｏｘｉｄｅ　Ｐ、同Ｒ、同Ｓ（以上、いずれもＡＴＩ　ＭＥＴＡＬＳ社製）、酸化ハフニウム微粒子（（株）高純度化学研究所製）が挙げられる。別の方法として、後述する（ｂ）成分を含む顔料分散液を調製する過程で、（ｃ）成分を含む粉砕メディアの表面

を機械的エネルギーにより湿式研磨して生じた微粒子を（ｂ）成分と共分散させることで、最終的に得られる画素分割層中に（ｃ）成分を含有させてもよい。

[0070] （ｃ）成分の含有量は、画素分割層の最表層から膜深さ方向に０．２～０．８μｍの範囲に位置する箇所を削り出し、電気炉を用いて８００℃以上温度で加熱灰化させ、さらに硫酸、硝酸およびふっ化水素酸で加熱分解させた後に希硝酸で加温溶解して得られる溶液を分析試料として、ＩＣＰ（高周波誘導結合プラズマ）発光分光分析法により定量することができる。分析装置としては、ＰＳ３５２０ＶＤＤＩＩ（日立ハイテクサイエンス製）を用いることができる。

[0071] ＜（Ｄ）着色材料＞

遮光性や反射防止の観点から着色が必要になった場合には、本発明において用いられる感光性樹脂組成物が、（Ｄ）着色材料を含有することが好ましい。感光性樹脂組成物が、（Ｄ）着色材料を含有することにより、画素分割層が、（Ｄ）着色材料を含有するものとなり、後述する各効果が得られることから好ましい。（Ｄ）着色材料とは、特定波長の光を吸収する化合物であり、特に、可視光線の波長（３８０～７８０ｎｍ）の光を吸収することで、着色する化合物をいう。（Ｄ）着色材料を含有させることで、感光性樹脂組成物から得られる硬化膜を着色させることができ、感光性樹脂組成物の硬化膜を透過する光、または、感光性樹脂組成物の硬化膜から反射する光を、所望の色に着色させる、着色性を付与することができる。また、感光性樹脂組成物の硬化膜を透過する光、または、感光性樹脂組成物の硬化膜から反射する光から、（Ｄ）着色材料が吸収する波長の光を遮光する、遮光性を付与することができる。

[0072] 本発明に用いられる（Ｄ）着色材料の含有量は、画素分割層中１重量％以上が好ましく、１０重量％以上がより好ましく、１５重量％以上がさらに好ましい。含有比率が上記範囲内であると、遮光性、着色性または調色性を向上させることができる。一方、含有比率は、７０重量％以下が好ましく、６

５重量％以下がより好ましく、６０重量％以下がさらに好ましい。含有比率が上記範囲内であると、露光時の感度を向上させることができる。

[0073] （Ｄ）着色材料としては、可視光線の波長の光を吸収し、白、赤、橙、黄、緑、青または紫色に着色する（Ｄ１）有機顔料、（Ｄ２）無機顔料や（Ｄ３）染料などの公知の化合物が挙げられる。これらの着色材料を２種以上組みあわせて用いてもよいし、２色以上組み合わせてもよい。２種以上組みあわせることで、得られる画素分割層が後述する効果を併せ持つものとなることから好ましい。２色以上組み合わせることで、感光性樹脂組成物の硬化膜を透過する光、または、感光性樹脂組成物の硬化膜から反射する光を、所望の色座標に調色する、調色性を向上させることができる。

[0074] （Ｄ）着色材料として（Ｄ１）有機顔料を適用することにより、（Ｄ１）有機顔料の特徴である、化学構造変化または官能基変換機能により、所望の特定波長の光を透過または遮光するなど、感光性樹脂組成物の硬化膜の透過スペクトルまたは吸収スペクトルを調整し、調色性を向上させることができる。このような（Ｄ１）有機顔料の詳細については後述する。

[0075] （Ｄ）着色材料として（Ｄ２）無機顔料を適用することにより、（Ｄ２）無機顔料の特徴である、耐熱性および耐候性に優れる性質のため、感光性樹脂組成物の硬化膜の耐熱性および耐候性を向上させることができる。（Ｄ２）無機顔料としては、例えば、窒化ジルコニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、炭酸バリウム、亜鉛華、硫化亜鉛、鉛白、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、ホワイトカーボン、アルミナホワイト、二酸化ケイ素、カオリンクレー、タルク、ベントナイト、べんがら、モリブデンレッド、モリブデンオレンジ、クロムバーミリオン、黄鉛、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、チタンイエロー、酸化クロム、ビリジアン、チタンコバルトグリーン、コバルトグリーン、コバルトクロムグリーン、ビクトリアグリーン、群青、紺青、コバルトブルー、セルリアンブルー、コバルトシリカブルー、コバルト亜鉛シリカブルー、マンガンバイオレット、コバルトバイオレット、グラファイト若しくは銀スズ合金、または、チタン、銅、鉄、マンガン、コバルト、ク

ロム、ニッケル、亜鉛、カルシウム若しくは銀などの金属の微粒子、酸化物、複合酸化物、硫化物、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、窒化物、炭化物若しくは酸窒化物が挙げられる。

[0076] この中で、画素分割層の表面粗さ（Ｒａ１）を１．０ｎｍ以上５０ｎｍ以下にするために、窒化ジルコニウムのような比重の大きな無機顔料を分散することが好ましい。後述するように、ハーフトーン露光部に該当する画素分割層において、現像時の顔料析出を期待するためである。無機顔料には、経時での顔料凝集、増粘、感度低下等の課題があるが、（Ａ）成分の酸当量を２００ｇ／ｍｏｌ以上、５００ｇ／ｍｏｌ以下にすることで、後述する露光部、未露光部、ハーフトーン露光部のアルカリ溶解性を好ましく調整することができる。（Ａ）成分の酸当量が２００ｇ／ｍｏｌ未満であると、例えば、ポジ型感光性樹脂組成物の硬化膜を得る際、未露光部のアルカリ溶解性が高くなり、露光部との溶解速度差が小さく、所望のパターンを形成することができない。酸当量を２００ｇ／ｍｏｌ以上とすることで、未露光部の溶解性を抑制することができ、未露光部からの溶出物付着による開口部の残渣が少ないパターンが形成可能となる。また、（Ａ）成分の酸当量を５００ｇ／ｍｏｌ以下とすることで、窒化ジルコニウム粒子の分散安定化を促進し、保存安定性に優れた感光性樹脂組成物を得ることができる。

[0077] （Ｄ３）染料とは、対象物の表面構造に、染料中のイオン性基若しくはヒドロキシ基などの置換基が化学吸着または強く相互作用などをすることで、対象物を着色させる化合物をいい、一般的に溶剤等に可溶である。また、染料による着色は、分子の一つ一つが対象物と吸着するため、着色力が高く、発色効率が高い。染料としては、例えば、直接染料、反応性染料、硫化染料、バット染料、硫化染料、酸性染料、含金属染料、含金属酸性染料、塩基性染料、媒染染料、酸性媒染染料、分散染料、カチオン染料または蛍光増白染料などに分類できる。材料系からアントラキノン系染料、アゾ系染料、アジン系染料、フタロシアニン系染料、メチン系染料、オキサジン系染料、キノリン系染料、インジゴ系染料、インジゴイド系染料、カルボニウム系染料、

スレン系染料、ペリノン系染料、ペリレン系染料、トリアリールメタン系染料またはキサンテン系染料などが挙げられるが、（Ｃ）有機溶剤への溶解性および耐熱性の観点から、アントラキノン系染料、アゾ系染料、アジン系染料、メチン系染料、トリアリールメタン系染料、キサンテン系染料が好ましい。

[0078] この中で、画素分割層の表面粗さ（Ｒａ１）を１．０ｎｍ以上５０ｎｍ以下にするために、（Ｄ）着色材料として（Ｄ３－１）酸性染料と塩基性染料からなる造塩化合物を含有することが好ましい。（Ｄ３－１）酸性染料と塩基性染料からなる造塩化合物を含有することによって、ハーフトーン露光部に該当する画素分割層において、現像時の染料析出を期待するためである。

[0079] （Ｄ３－１）酸性染料と塩基性染料からなる造塩化合物とは、酸性染料と塩基性染料を反応させて得られる化合物である。染料イオンがアニオン性である酸性染料と、染料イオンがカチオン性である塩基性染料との化学（造塩）反応により得られる化合物であり、化学的に安定である。

[0080] 酸性染料とは、色素の分子中にスルホ基やカルボキシ基などの酸性の置換基を有する化合物か、又はその塩であるアニオン性の水溶性染料である。なお酸性染料としては、スルホ基やカルボキシ基などの酸性の置換基を有し、直接染料に分類されるものを含む。中でも、酸性染料は、開口部残渣を少なくできる点で、キサンテン系酸性染料を含有することが好ましい。キサンテン系酸性染料は、開口部残渣をより少なくできる点で、Ｃ．Ｉ．アシッドレッド５０、５２、２８９などのローダミン系酸性染料を含有することがより好ましい。また、ローダミン系酸性染料は、硬化膜の黒色度を高くできる点で、Ｃ．Ｉ．アシッドレッド５２を含有することがさらに好ましい。

[0081] 塩基性染料とは、分子中にアミノ基やイミノ基などの塩基性の基を有する化合物か、又はその塩であり、水溶液中でカチオンとなる染料である。中でも、塩基性染料は、硬化膜の黒色度を高くできる点で、トリアリールメタン系塩基性染料を含有することが好ましい。トリアリールメタン系塩基性染料は、硬化膜の黒色度をより高くできる点で、Ｃ．Ｉ．ベーシックブルー７お

よび／又はＣ．Ｉ．ベーシックブルー２６を含有することがより好ましい。

[0082] 酸性染料と塩基性染料との造塩化合物は、公知の方法で合成できる。例えば、酸性染料の水溶液と塩基性染料の水溶液をそれぞれ調製し、両者を撹拌しながらゆっくり混合すると、析出物として、酸性染料と塩基性染料との造塩化合物が生成する。これを濾過により回収することにより、該造塩化合物を得ることができる。得られた該造塩化合物は、６０～７０℃程度で乾燥することが好ましい。

[0083] さらに、感光性樹脂組成物における、造塩化合物の含有量を、（Ａ）アルカリ可溶性樹脂の１００重量部に対して、１０重量部以上とすることで、黒色化を達成し、７５重量部以下とすることで、開口部残渣を低減させることができる。この範囲で造塩化合物を含有することで、後述する露光部、未露光部、ハーフトーン露光部のアルカリ溶解性を好ましく調整することができる。

[0084] また、硬化膜の黒色度を高くしたい場合は（Ｄ）着色材料として（Ｄ３－２）非イオン性染料を含有することが好ましい。

[0085] （Ｄ３－２）非イオン性染料とは、酸性染料および塩基性染料以外の染料であり、イオン性の構造を持たないものをいう。

[0086] 非イオン性染料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ディスパースオレンジ５；Ｃ．Ｉ．ディスパースレッド５８；Ｃ．Ｉ．ディスパースブルー１６５；Ｃ．Ｉ．ソルベントレッド１８などのアゾ系非イオン性染料；Ｃ．Ｉ．バットブルー４；Ｃ．Ｉ．ディスパースレッド２２、６０；Ｃ．Ｉ．ディスパースバイオレット２６、２８、３１；Ｃ．Ｉ．ディスパースブルー１４、５６、６０；Ｃ．Ｉ．ソルベントバイオレット１３、３１、３６；Ｃ．Ｉ．ソルベントブルー３５、３６、４５、６３、７８、８７、９７、１０４、１２２等のアントラキノン系非イオン性染料などが挙げられる。

[0087] 中でも、非イオン性染料としては、硬化膜の黒色度を高くできる点で、アントラキノン系非イオン性染料であることが好ましい。

[0088] ＜（Ｄ１）有機顔料＞

（Ｄ）着色材料として用いられる（Ｄ１）有機顔料としては、例えば、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、キナクリドン系顔料、ピランスロン系顔料、ジオキサジン系顔料、チオインジゴ系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、キノフタロン系顔料、スレン系顔料、インドリン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、ベンゾフラノン系顔料、ペリレン系顔料、アニリン系顔料、アゾ系顔料、アゾメチン系顔料、縮合アゾ系顔料、カーボンブラック、金属錯体系顔料、レーキ顔料、トナー顔料または蛍光顔料が挙げられる。耐熱性の観点から、アントラキノン系顔料、キナクリドン系顔料、ピランスロン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、ベンゾフラノン系顔料、ペリレン系顔料、縮合アゾ系顔料およびカーボンブラックが好ましい。

[0089] 本発明においては、画素分割層に遮光性を付与する効果から、画素分割層を形成する際に用いられる感光性樹脂組成物が、有機顔料を含有することが好ましい。感光性樹脂組成物が、有機顔料を含有することにより、画素分割層が、有機顔料を含有するものとなり以下に述べる各効果が得られることから好ましい。かかる場合、さらに（Ｄ１）有機顔料として有機黒色顔料および／または混色有機黒色顔料（以下、（ｂ）成分と呼ぶ場合がある）を含有することが好ましい。

[0090] 有機黒色顔料としては、ベンゾジフラノン系黒色顔料、ペリレン系黒色顔料、アゾメチン系黒色顔料が挙げられる。

[0091] ベンゾジフラノン系黒色顔料としては、例えば、国際公開第２００９／０１０５２１号で開示された顔料を挙げることができる。後述する式（５）で表される化合物からなるベンゾジフラノン系黒色顔料の市販品として、Ｉｒｇａｐｈｏｒ　Ｂｌａｃｋ（登録商標）Ｓ０１００ＣＦ、Ｅｘｐｅｒｉｍｅｎｔａｌ　Ｂｌａｃｋ　５８２（以上、いずれもＢＡＳＦ社製）を好ましく用いることができる。

[0092] ペリレン系黒色顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントブラック３１、Ｃ．Ｉ．ピグメントブラック３２、ペリレンテトラカルボン酸ベンゾイミ

ダゾールまたはその誘導体、国際公開第２００５／０７８０２３号で開示された顔料を挙げることができる。市販品としては、Ｓｐｅｃｔｒａｓｅｎｓｅ（登録商標）Ｂｌａｃｋ　Ｓ００８４、同Ｌ００８６、同Ｋ００８７、同Ｋ００８８（以上、いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることができる。

[0093] アゾメチン系黒色顔料としては、例えば、米国特許出願公開第２００２－１２１２２８号明細書で開示された顔料を挙げることができる。市販品としては、クロモファインブラックＡ１１０３（大日精化工業（株）製）を用いることができる。

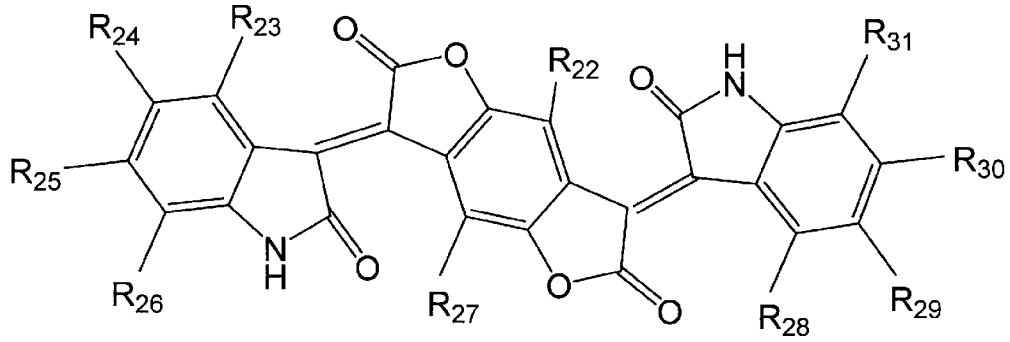
[0094] 混色有機黒色顔料とは、（ｂ－１）有機黄色顔料、有機赤色顔料および有機橙色顔料から選ばれる少なくとも１色の有機顔料（以下、（ｂ－１）成分と呼ぶ場合がある）と、（ｂ－２）有機青色顔料および有機紫色顔料から選ばれる少なくとも１色の有機顔料（以下、（ｂ－２）成分と呼ぶ場合がある）を含有し、（ｂ－１）成分と（ｂ－２）成分の合計量に対して、（ｂ－２）成分の含有量が２０重量％以上である顔料混合物のことを意味する。

[0095] 有機黄色顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー２４、１２０、１３８、１３９、１５１、１７５、１８０、１８５、１８１、１９２、１９３、１９４が挙げられる。有機橙色顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ１３、３６、４３、６０、６１、６２、６４、７１、７２が挙げられる。有機赤色顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１２２、１２３、１４９、１７８、１７７、１７９、１８０、１８９、１９０、２０２、２０９、２５４、２５５、２６４が挙げられる。有機青色顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５、１５：１、１５：２、１５：３、１５：６、１６、２５、５６、５７、６０、６１、６４、６５、６６、７５、７９、８０が挙げられる。有機紫色顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット１９、２３、２９、３２、３７が挙げられる。

[0096] 以上の（ｂ）成分に該当する成分のうち、輝度のムラを低減する上で、本発明の有機ＥＬ表示装置における画素分割層が含有する（ｂ）成分は、有機

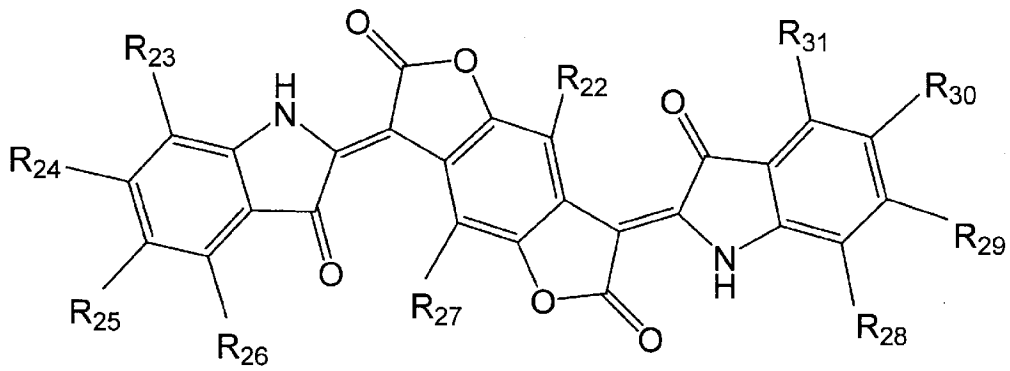
黒色顔料を含有し、該有機黒色顔料が式（５）または式（６）で表される化合物および／またはその異性体を含有することが好ましい。画素分割層が含有する（ｂ）成分は、式（７）で表される化合物またはその異性体を含有することがより好ましい。式（５）～式（７）で表される化合物は、酸性触媒下、２，５－ジヒドロキシ－１，４－ベンゼン二酢酸と、イサチンまたはその誘導体との反応により合成し、顔料化することで得ることができる。

[0097] [化3]



(5)

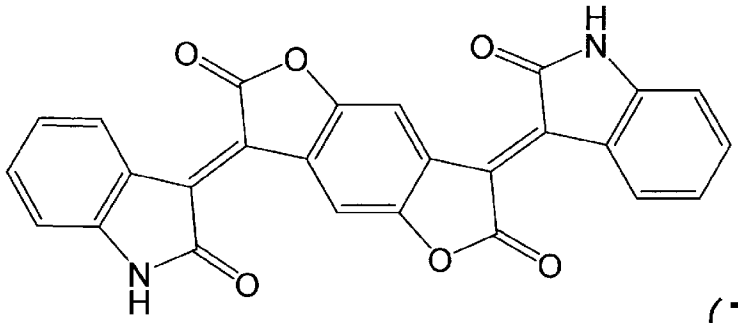
[0098] [化4]



(6)

[0099] 式（５）および式（６）中、$R_{22}{}^{1}$～$R_{31}{}^{10}$は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数１～１２のアルキル基を表す。

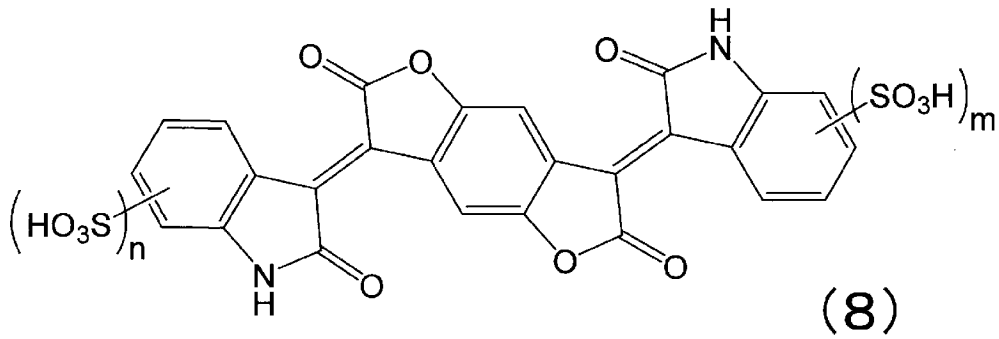
[0100] [化5]



(7)

[0101] （ｂ）成分に該当する成分は、輝度のムラをさらに抑制する上で、ソルベントソルトミリング法、アシッドペースト法などの公知手法により微細化処理が施されたものであってもよい。ベンゾジフラノン系黒色顔料を微細化する場合、式（８）で表される化合物またはその塩を共存させ、顔料表面に吸着させることで、輝度ムラを抑制しやすくなる場合がある。

[0102] [化6]



(8)

[0103] 式（８）中、ｎおよびｍは整数を表し、それぞれ独立に、０～２である。ただし、ｎ＋ｍ≧１を満たす。

[0104] また、（ｂ）成分がベンゾジフラノン系黒色顔料を含有する場合、現像性を高めて開口部における現像残渣を抑制するため、その顔料表面にシリカを含有する被覆層を有することが好ましい。ここでいう被覆層中に含有するシ

リカは先に述べた（ａ）成分ではなく、（ｂ）成分を構成する一部とする。

[0105] （ｂ）成分の含有量は、高い遮光性を発現させる上で画素分割層中１重量％以上が好ましく、１０重量％以上がより好ましい。輝度のムラを低減する上で５０重量％以下が好ましく、３０重量％以下がより好ましい。

[0106] また、（ｂ）成分に加えて、さらに（ａ）成分を含有する場合、（ｂ）成分１００重量部に対する（ａ）成分の含有量は、輝度ムラを低減する上で、SiO_2換算で２０～７０重量部が好ましく、３０～５０重量部がより好ましい。すなわち、本発明の有機ＥＬ表示装置は、画素分割層中、（ｂ）成分に対する前記（ａ）成分の含有量がSiO_2換算で２０～７０重量部であることが好ましい。

[0107] ＜（Ｅ）撥液材料＞

有機ＥＬ層をインクジェット法により形成する場合には、本発明に用いられる感光性樹脂組成物が、撥液材料を含有することが好ましい。フッ素系ポリマーやシラン化合物を有するフッ素含有化合物など公知のものを利用することができるが、少なくともアミド基またはウレタン基を有する撥液材料が好ましい。アミド基またはウレタン基を有することで、前述のするアルカリ可溶性樹脂（Ａ）との相溶性が向上し、ハジキ等の欠点を低減させ、硬化膜の膜厚均一性を向上する効果があり、その結果として、表示装置の表示不良を低減する。

[0108] 撥液材料の一例として、パーフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレートモノマーである、２－（パーフルオロブチル）エチル（メタ）アクリレート、２－（パーフルオロヘキシル）エチル（メタ）アクリレート、市販品として、“メガファック（登録商標）”ＲＳ－７２－Ｋ、ＲＳ－７２－Ａ、ＲＳ－７５、ＲＳ－７６－Ｅ、ＲＳ－７６－ＮＳ、ＲＳ－７８、ＲＳ－９０（ＤＩＣ（株）製）等が挙げられる。

[0109] また、エポキシ基含有（メタ）アクリレートモノマーの好ましい例としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、４－ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル（４－ＨＢＡＧＥ）、４－ヒドロキ

シブチルメタリレートグリシジルエーテル、脂環式エポキシ基を有するアクリレート、脂環式エポキシ基を有するメタリレートが挙げられる。

[0110] アミド基またはウレタン基を有する撥液材料（Ｅ）は、さらに異なる官能基置換（メタ）アクリルモノマーを共重合させた共重合物でもよい。異なる官能基置換（メタ）アクリルモノマーを共重合させることにより、撥液性と溶解性のバランスをとりやすくすることができる。例えば、水酸基含有（メタ）アクリレート類、水酸基含有（メタ）アクリルアミド類、アルコキシ基含有（メタ）アクリレート類、ブロックイソシアネート基含有（メタ）アクリレート類、フェノキシ基含有（メタ）アクリレート類、アルキル（メタ）アクリレート類、ビニル基含有化合物類などが挙げられる。水酸基含有（メタ）アクリレート類は、例えば２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。水酸基含有（メタ）アクリルアミド類は、例えばＮ－ヒドロキシメチルアクリルアミド等が挙げられる。アルコキシ基を有する（メタ）アクリレート類は、例えば、３－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。ブロックイソシアネート基含有（メタ）アクリレート類は、例えば、メタクリル酸２－（０－［１’－メチルプロピリデンアミノ］カルボキシアミノ）エチル（カレンズＭＯＩ－ＢＭ：昭和電工（株）製；登録商標）等が挙げられる。フェノキシ基含有（メタ）アクリレート類は、例えば、２－フェノキシベンジルアクリレート、３－フェノキシベンジルアクリレート等が挙げられる。アルキル（メタ）アクリレート類は、無置換、又はアミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、炭化水素芳香環、複素環の少なくともいずれかで置換され若しくはヒドロキシ基に酸無水物が開裂付加していてもよい、直鎖状、分岐鎖状、および／又は環状で炭素数１～１２のアルキル基を有する無置換又は置換アルキル（メタ）アクリレートである希釈モノマー、例えば、アルキルアクリレート等が挙げられる。ビニル基含有化合物類は、例えばｎ－ブチルビニルエーテル等が挙げられる。

[0111] アミド基またはウレタン基を有する撥液材料（Ｅ）に含まれる化合物は、

通常、（共）重合物である。撥液材料（Ｅ）に含まれる化合物としての（共）重合物は、公知の重合方法で得ることができる。（共）重合物は、例えば、ラジカル重合やアニオン重合等のようなイオン重合で得られてもよい。また、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト（共）重合体のいずれであってもよく、交互共重合体であってもよい。ここではラジカル（共）重合方法を例に挙げる。例えばジメチル（メタ）アクリルアミドの所定量と、所定量のフッ素含有（メタ）アクリレートモノマーと、必要に応じて、所定量のエポキシ基含有（メタ）アクリレート類、水酸基含有（メタ）アクリレート類、水酸基含有（メタ）アクリルアミド類、アルコキシ基含有（メタ）アクリレート類、ブロックイソシアネート基含有（メタ）アクリレート類、フェノキシ基含有（メタ）アクリレート類、アルキル（メタ）アクリレート類、ビニル基含有化合物類を、適宜溶剤中でラジカル重合開始剤とランダム共重合させることで、撥液材料（Ｅ）を得ることができる。ランダム共重合の際、必要に応じて、連鎖移動剤を加えても良い。ラジカル重合開始剤としては、例えばｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエイトを用いることができる。連鎖移動剤としては、例えばドデシルメルカプタンを用いることができる。また、溶剤としては、例えばシクロヘキサノン等の不活性溶剤を用いることができる。

[0112] アミド基またはウレタン基を有する撥液材料（Ｅ）の重量平均分子量は、１５００～５００００の範囲であることが好ましい。この範囲内の分子量とすることにより、感光性樹脂組成物に用いられる溶剤へ、より容易に溶解することができる。また、この範囲内の分子量とすることにより、感光性樹脂組成物溶液の消泡性が高くなるため好ましい。アミド基またはウレタン基を有する撥液材料（Ｅ）は、アルカリ可溶性樹脂（Ａ）１００重量部に対して、得られた硬化膜が撥液性を十分に発現しやすくなる観点から、０．１重量部以上が好ましく、０．３重量部以上がより好ましい。また、画素内に撥液性を生じさせにくく、高い耐久性が得られやすくなる観点から、１０重量部以下が好ましく、５重量部以下がより好ましい。

[0113] ＜スペーサ＞

本発明の有機ＥＬ表示装置において、スペーサ４は、画素分割層上に設けられる。第一の目的として、スペーサを設けることで、有機ＥＬ層を形成する際の基板と蒸着マスクとの接触面積を小さくでき、それにより、工程中でのパーティクル発生を抑制することができる。この結果、パネルの歩留まり低下や、発光素子の劣化を抑制することができる。また第二の目的として、前述したように、後工程において第二電極上を覆う構造物を支え、表示装置の強度を確保するため、画素分割層上にスペーサを作製する必要がある。スペーサは、画素分割層と同様にパターニング加工が必須であり、除去部の残渣は、短絡や黒点などの欠陥に直結する場合がある。さらに、スペーサの縁の形状によっては第二電極の断線の原因となるため、なだらかな順テーパー形状であることなどの加工性も求められる。

[0114] スペーサとしては、必要な機械的特性や電気的特性を有する材料であれば特に限定なく使用可能であるため、公知の有機物または無機物のどちらにも限定されないが、加工性の面から感光性樹脂組成物の硬化膜であることが好ましい。また、画素分割層と同じ材料を一括加工で形成することにより、プロセスタイムを短縮したパネルの歩留まり向上やコストダウンを達成することができる。

[0115] 前述したように画素分割層と有機ＥＬ層の剥離の課題は、スペーサと有機ＥＬ層の接する界面においても同様の課題となるため、本発明においては、画素分割層の表面粗さ（Ｒａ１）とスペーサの表面粗さ（Ｒａ２）における最大値をＲａｍａｘとしたときに、Ｒａｍａｘが１．０ｎｍ以上５０ｎｍ以下である。さらに、スペーサの表面粗さ（Ｒａ２）が、Ｒａｍａｘであることがより好ましい。また、画素分割層の表面粗さ（Ｒａ１）とスペーサの表面粗さ（Ｒａ２）の両方がＲａｍａｘであってもよい。なお、スペーサの表面粗さも、画素分割層同様に原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）で測定することができる。

[0116] また、スペーサは基板の最表面に形成されるので、スペーサの表面は有機

ＥＬ層と接する界面となる。従来、スペーサと有機ＥＬ層の密着性が悪いために剥離が起こりやすく、特にフレキシブルな製品においては大きな課題であった。本発明においては、スペーサの表面粗さ（Ｒａ２）を１．０ｎｍ以上とすることでアンカー効果を得ることができ、好ましくは５．０ｎｍ以上、より好ましくは２０ｎｍ以上とすることで、有機ＥＬ層との密着性を向上させることができる。また、スペーサの表面粗さ（Ｒａ２）については、１．０ｎｍ以上あればアンカー効果を得ることができるが、第二電極におけるピンホールや、後述する封止工程での欠陥を抑制する目的から、５０ｎｍ以下にすることが好ましい。さらに、Ｒａ２が大きいことによって密着性を向上させる場合には、スペーサと有機ＥＬ層とが接する界面をできるだけ大きく確保することが有効であり、Ｒａ２が前述の画素分割層の表面粗さＲａ１より大きい、すなわちＲａ２がＲａｍａｘとなる場合には、基板と有機ＥＬ層が接する界面の面積のうち、スペーサと有機ＥＬ層が接する界面の面積が、５０％以上であることが好ましい。これは、スペーサが、基板の表面積の５０％以上であることを表す。

[0117] Ｒａ１やＲａ２が１．０ｎｍ以上と大きい場合には、このような密着性向上の効果に加えて、基板の拡散反射光を増やすことによる、表示装置の外光反射抑制も達成することができる。一般的に、基板に外光が入射した場合には、その基板表面においては正反射光と拡散反射光の２種類の反射光が発生し、その合計が反射光の量となるが、人が眩しさや映り込みとして認識するのは正反射光の影響が大きい。つまり、表示装置としての表示品位を保つためには、基板の拡散反射光を増やし、正反射光を減らすことが有効である。すなわち、基板の表面に含まれる画素分割層やスペーサの表面粗さであるＲａ１やＲａ２を１．０ｎｍ以上と大きくすることにより、基板表面での拡散反射光が増え、結果的に表示装置の表示品位を確保することにつながる。

[0118] さらに、Ｒａ１とＲａ２との差の絶対値が、１．０ｎｍ以上あると、２種類のアンカー効果が得られ、密着性向上からより好ましい。

[0119] また、スペーサの縁の形状によっては第二電極の断線の原因となるため、

なだらかな順テーパー形状であることが好ましい。ここで順テーパー形状とは、画素分割層とスペーサの界面における接線と、スペーサのテーパー部分の表面におけるスペーサ最大厚みの５０％の膜厚の位置における接線が作る角度が９０度未満の状態を指す。

[0120] スペーサの厚みは、通常０．３μｍ～１０μｍであるが、蒸着マスクとの接触や第二電極上を覆う構造物を支えるのに十分であれば特に限定されない。

[0121] ＜有機ＥＬ層＞

本発明の有機ＥＬ表示装置において、有機ＥＬ層５の構成は特に限定されず、例えば、（１）正孔輸送層／発光層、（２）正孔輸送層／発光層／電子輸送層、（３）発光層／電子輸送層のいずれであってもよい。さらに、上記の構成を、電荷発生層を介して複数積層したタンデム型であってもよい。電荷発生層は、一般的に、電子引抜層、接続層、中間層、中間電極、中間導電層、中間絶縁層とも呼ばれ、公知の材料構成を用いることができる。タンデム型とすることで、発光輝度や発光寿命の向上が期待できるため好ましい。タンデム型の具体例は、例えば（４）正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷発生層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層、（５）正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／電荷発生層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層、（６）正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷発生層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷発生層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層、といった、陽極と陰極の間に電荷発生層を含む積層構成が挙げられる。

[0122] また、上記各層は、それぞれ単一層、複数層のいずれでもよく、ドーピングされていてもよい。特に、上記電子輸送層および電荷発生層は、金属をドープした金属ドーピング層とすることが好ましく、電子輸送能力や隣接する他層への電子注入能力を向上させることができる。また、上記各層に加えて、保護層（キャップ層）をさらに有してもよく、光学干渉効果により発光効率をより向上させることができる。各層の厚みは、各層材料の抵抗値やＥＬ

発光の取り出し効率への影響を考慮して一般的に１～２００ｎｍの間から選ばれる。

[0123] ＜正孔輸送層＞

正孔輸送層は、例えば、正孔輸送材料の一種または二種以上を積層または混合する方法や、正孔輸送材料と高分子結着剤の混合物を用いる方法により形成される。また、正孔輸送材料に塩化鉄（ＩＩＩ）のような無機塩を添加して正孔輸送層を形成してもよい。正孔輸送材料は、発光素子の作製に必要な薄膜を形成し、陽極となる電極から正孔が注入できて、さらに正孔を輸送できる化合物であれば特に限定されない。正孔輸送層は、単層であっても複数の層が積層されて構成されていてもよい。

[0124] 正孔輸送材料の好適な例としては、４，４’－ビス（Ｎ－（３－メチルフェニル）－Ｎ－フェニルアミノ）ビフェニル、４，４’－ビス（Ｎ－（１－ナフチル）－Ｎ－フェニルアミノ）ビフェニル、４，４’，４”－トリス（３－メチルフェニル（フェニル）アミノ）トリフェニルアミンなどのトリフェニルアミン誘導体、ビス（Ｎ－アリルカルバゾール）、ビス（Ｎ－アルキルカルバゾール）などのビスカルバゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、ベンゾフラン誘導体、チオフェン誘導体、オキサジアゾール誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体などの複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフルオレン、ポリビニルカルバゾールおよびポリシランなどが挙げられる。

[0125] ＜発光層＞

発光層では、注入された電子と正孔とが再結合し発光する。この発光層を構成する材料を選ぶことにより、様々な多色発光が可能であることが有機ＥＬ表示装置の大きな特徴である。

[0126] 発光層は、正孔および電子の衝突による再結合エネルギーにより発光材料が励起され、発光する層である。発光層は単層であっても、複数の層が積層されて構成されていてもよく、それぞれ発光材料（ホスト材料および／また

はドーパント材料）により形成される。各発光層は、ホスト材料またはドーパント材料のいずれか一方のみから構成されていても、それぞれ１種以上のホスト材料と１種以上のドーパント材料との組み合わせにより構成されていてもよい。すなわち、各発光層において、ホスト材料またはドーパント材料のみが発光してもよいし、ホスト材料とドーパント材料がともに発光してもよい。電気エネルギーを効率よく利用し、高色純度の発光を得るという観点からは、発光層は、ホスト材料とドーパント材料の組み合わせにより構成されることが好ましい。ドーパント材料は、ホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていてもよい。

[0127] 発光層中のドーパント材料の含有量は、濃度消光現象を抑制する観点から、ホスト材料１００重量部に対して３０重量部以下が好ましく、２０重量部以下がより好ましい。

[0128] 発光層は、ホスト材料とドーパント材料とを共蒸着する方法や、ホスト材料とドーパント材料とを予め混合してから蒸着する方法などにより形成することができる。

[0129] 発光材料を構成するホスト材料としては、例えば、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、トリフェニレン、ペリレン、フルオランテン、フルオレン、インデンなどの縮合アリール環を有する化合物などが挙げられる。これらを２種以上用いてもよい。発光層が三重項発光（りん光発光）を行う際に用いられるホストとしては、金属キレート化オキシノイド化合物、ジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、トリアジン誘導体、トリフェニレン誘導体などが好適に用いられる。その中でも、アントラセン骨格やピレン骨格を有する化合物が、高効率発光が得られやすいため、より好ましい。

[0130] 発光材料を構成するドーパント材料としては、例えば、アントラセンやピレンなどの縮合環誘導体、トリス（８－キノリノラート）アルミニウムなどの金属錯体化合物、ビススチリルアントラセン誘導体やジスチリルベンゼン

誘導体などのビススチリル誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体などが挙げられる。発光層が三重項発光（りん光発光）を行う際に用いられるドーパント材料としては、イリジウム（Ｉｒ）、ルテニウム（Ｒｕ）、パラジウム（Ｐｄ）、白金（Ｐｔ）、オスミウム（Ｏｓ）およびレニウム（Ｒｅ）からなる群から選択される少なくとも一種の金属を含む金属錯体化合物が好ましい。金属錯体化合物を構成する配位子は、要求される発光色、有機ＥＬ表示装置性能、ホスト化合物との関係から適宜選択することができ、フェニルピリジン骨格、フェニルキノリン骨格、カルベン骨格などの含窒素芳香族複素環を有することが好ましい。具体的には、トリス（２－フェニルピリジル）イリジウム錯体ビス（２－フェニルピリジル）（アセチルアセトナート）イリジウム錯体、テトラエチルポルフィリン白金錯体などが挙げられる。これらを２種以上用いてもよい。

[0131] ＜電子輸送層＞

電子輸送層は、陰極から注入された電子を発光層まで輸送する層である。低駆動電圧を達成するためにも、本発明の有機ＥＬ層が、電子輸送層を含むことが好ましい。電子輸送層には、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送することが望まれる。そのため、電子輸送層は、電子親和力および電子移動度が大きく、安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが好ましい。特に、膜厚が大きい場合には、低分子量の化合物は結晶化するなどして膜質が劣化しやすいため、分子量４００以上の化合物が好ましい。なお、正孔と電子の輸送バランスを考えた場合に、再結合しなかった正孔が陽極から陰極側へ流れることを効率よく阻止できる役割を電子輸送層が有することも好ましく、本発明における電子輸送層には、正孔の移動を効率よく阻止できる正孔阻止層も同義のものとして含まれる。電子輸送層は、単層であっても複数の層が積層されて構成されていてもよい。

[0132] 電子輸送層を構成する電子輸送材料としては、例えば、ナフタレン、アン

トラセンなどの縮合多環芳香族誘導体などが挙げられる。これらを２種以上用いてもよい。これらの中でも、駆動電圧をより低減し、高効率発光が得られることから、電子受容性窒素を含むヘテロアリール環構造を有する化合物が好ましい。

[0133] ここで言う電子受容性窒素とは、隣接原子との間に多重結合を形成している窒素原子を表す。窒素原子が高い電子陰性度を有することから、かかる多重結合は電子受容的な性質を有する。そのため、電子受容性窒素を含む芳香族複素環は、高い電子親和性を有する。電子受容性窒素を有する電子輸送材料は、高い電子親和力を有する陰極からの電子を受け取りやすいことから、駆動電圧をより低減することができる。また、発光層への電子の供給が多くなり、再結合確率が高くなるため、発光効率が向上する。

[0134] 電子受容性窒素を含むヘテロアリール環としては、例えば、トリアジン環、ピリジン環などが挙げられる。これらのヘテロアリール環構造を有する化合物としては、Ｎ－ナフチル－２，５－ジフェニル－１，３，４－トリアゾールなどのトリアゾール誘導体、２，５－ビス（６’－（２’，２”－ビピリジル））－１，１－ジメチル－３，４－ジフェニルシロールなどのビピリジン誘導体、１，３－ビス（４’－（２，２’：６’２”－ターピリジニル））ベンゼンなどのターピリジン誘導体が、電子輸送能の観点から好ましく用いられる。これらを２種以上用いてもよい。

[0135] また、電子輸送層に求められる条件を満たす物質として、フェナントロリン骨格を有する化合物を挙げることができる。長時間にわたって安定な発光を得るには、熱的安定性や薄膜形成性に優れた材料が望まれ、フェナントロリン骨格を有する化合物の中でも、置換基自身が三次元的立体構造を有するか、フェナントロリン骨格とのあるいは隣接置換基との立体反発により三次元的立体構造を有するもの、あるいは複数のフェナントロリン骨格を連結したものが好ましい。さらに、複数のフェナントロリン骨格を連結する場合、連結ユニット中に共役結合、置換、若しくは、無置換の芳香族炭化水素、置換、若しくは、無置換の芳香複素環を含んでいる化合物がより好ましい。

[0136] 電子輸送材料はフェナントロリン骨格を有する化合物一種のみに限る必要はなく、複数の前記化合物を混合して用いてもよく、既知の電子輸送材料の一種類以上を前記化合物と混合して用いてもよい。既知の電子輸送材料としては特に限定されるものではないが、８－ヒドロキシキノリンアルミニウムに代表されるキノリノール誘導体金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、トロポロン金属錯体、フラボノール金属錯体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、ナフタレン、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ビススチリル誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、キノリン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、トリアゾール誘導体、キノキサリン誘導体、ベンゾキノリン誘導体、などがあるが特に限定されるものではない。これらの電子輸送材料は単独でも用いられるが、異なる電子輸送材料と積層または混合して使用しても構わない。また、フェナントロリン誘導体およびオリゴピリジン誘導体などの含窒素芳香族複素環を有する化合物を用いることもできる。特に、後述するフェナントロリン骨格を有する化合物は、優れた電子輸送能を示すため好ましい。

[0137] 上記電子輸送材料は単独でも用いられるが、上記電子輸送材料の２種以上を混合して用いてもよく、その他の電子輸送材料の１種以上を上記の電子輸送材料に混合して用いても構わない。また、本発明における電子輸送層が、ドナー性ドーパント材料を含むことが好ましい。ここで、ドナー性ドーパント材料とは電子注入障壁の改善により、陰極または電子注入層からの電子輸送層への電子注入を容易にし、さらに電子輸送層の電気伝導性を向上させる化合物である。本発明においては、ドナー性ドーパント材料が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、該金属類の無機塩、該金属類と有機物との錯体からなる群より選択される１種以上のものを含有することが好ましい。ドナー性ドーパント材料は、真空中における蒸着が容易で取り扱いに優れることから、金属単体よりも無機塩または有機物との錯体が好ましく、大気中での取扱が容易で添加濃度を調整しやすいことから、有機物との錯体がより好ましい。

[0138] ＜電荷発生層＞

電荷発生層は、一般に二重層からなり、具体的には、ｎ型電荷発生層およびｐ型電荷発生層からなるｐｎ接合型電荷発生層を用いることができる。上記ｐｎ接合型電荷発生層は、有機ＥＬ層中で電圧が印加されることにより、電荷を発生、または電荷を正孔および電子に分離し、これらの正孔および電子を正孔輸送層および電子輸送層を経由して発光層に注入する。具体的には、有機ＥＬ層に含まれる複数の発光層に対して、中間の電荷発生層として機能する。ｎ型電荷発生層は陽極側に存在する発光層に電子を供給し、ｐ型電荷発生層は陰極側に存在する発光層に正孔を供給する。そのため、複数の発光層を含む有機ＥＬ層における発光輝度と発光効率をより向上させ、駆動電圧を下げることができ、有機ＥＬ層の発光寿命もより向上させることができる。このようなことから、本発明において有機ＥＬ層が、電荷発生層を含むことが好ましい。さらに、後述するように、本発明において電荷発生層が、ドナー性ドーパント材料を含むことが好ましく、ドナー性ドーパント材料が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、該金属類の無機塩、該金属類と有機物との錯体からなる群より選択される１種以上のものを含有することが好ましい。

[0139] 上記ｎ型電荷発生層は、ｎ型ドーパント材料およびホスト材料からなることが好ましく、これらは公知の材料を用いることができる。例えば、ｎ型ドーパント材料として、アルカリ金属、アルカリ土類金属、または希土類金属を用いることができる。また、ホスト材料として、フェナントロリン骨格を有する化合物およびオリゴピリジン誘導体などの含窒素芳香族複素環を有する化合物を用いることができる。特に、後述するフェナントロリン骨格を有する化合物は、上記ｎ型電荷発生層のホスト材料として優れた性質を示すため好ましく、これらを組み合わせて用いてもよい。

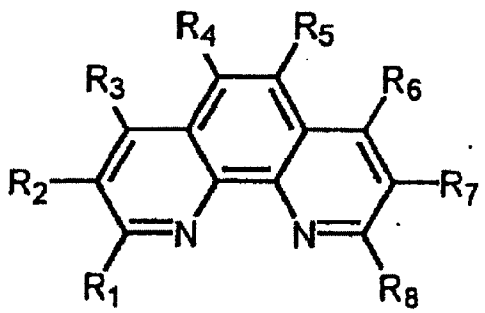
[0140] 上記ｐ型電荷発生層は、ｐ型ドーパント材料およびホスト材料からなることが好ましく、これらは公知の材料を用いることができる。例えば、ｐ型ドーパント材料として、テトラフルオレ－７，７，８，８－テトラシアノキノ

ジメタン（Ｆ４－ＴＣＮＱ）、テトラシアノキノジメタン誘導体、ラジアレン誘導体、ヨウ素、ＦｅＣｌ$_3$、ＦｅＦ$_3$、ＳｂＣｌ$_5$などを用いることができる。ｐ型ドーパント材料として好ましくは、ラジアレン誘導体である。ホスト材料として好ましくはアリールアミン誘導体である。

[0141] ＜フェナントロリン骨格を有する化合物＞

本発明において、電子輸送層および／または電荷発生層は、下記一般式（１）で表されるフェナントロリン骨格を有する化合物を含むことが好ましい。

[0142] [化7]



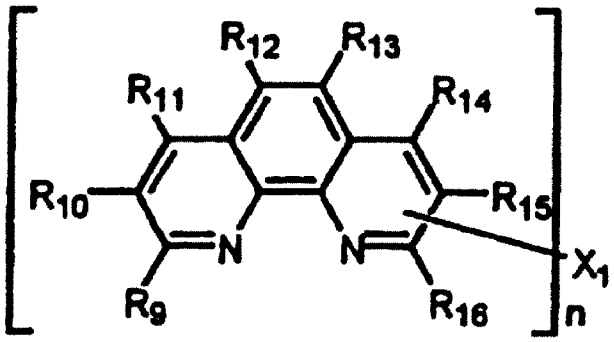
（1）

[0143] ここでＲ$_1$～Ｒ$_8$はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基、複素環基の中から選ばれる。但し、Ｒ$_1$、Ｒ$_3$、Ｒ$_6$、Ｒ$_8$の内の少なくとも１つはアダマンチル基、ノルボルニル基、フェニルビニル基、β－ナフチル基、フェナンスレン基、ピレニル基から選ばれる。

[0144] さらに、本発明において、電子輸送層および／または電荷発生層は、下記一般式（２）で表されるフェナントロリン骨格を有する化合物を含むことがより好ましい。

[0145]

[化8]



(2)

[0146] ここでＲ$_9$～Ｒ$_{16}$はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基、複素環基、Ｘ$_1$の中から選ばれる。但し、Ｒ$_9$～Ｒ$_{16}$の内の少なくとも１つはＸ$_1$である。ｎは２～６の自然数を表す。Ｘ$_1$は単結合、あるいはベンゼン、アントラセン、ピリジン、エチレン、チオフェン、フラン、メチレン、カルバゾール、シクロヘキサン、スピロビフルオレン、トリフェニルアミン、トリプチセンおよびこれらを組み合わせてなる構造のいずれかに由来するｎ価の、複数のフェナントロリン骨格を連結する連結ユニットである。

[0147] これらの置換基の内、アルキル基とは例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基などの飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。置換されている場合の追加の置換基には特に制限は無く、例えば、アルキル基、ハロゲン、アリール基、ヘテロアリール基などを挙げることができ、この点は、以下の記載にも共通する。また、アルキル基の炭素数は特に限定されないが、入手の容易性やコストの点から、好ましくは１以上２０以下、より好ましくは１以上８以下の範囲である。また、シクロアルキル基とは例えば、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの飽和脂環式炭化水素基を示し、これは置

換基を有していても有していなくてもよい。アルキル基部分の炭素数は特に限定されないが、好ましくは３以上２０以下の範囲である。また、アラルキル基とは例えばベンジル基、フェニルエチル基などの脂肪族炭化水素を介した芳香族炭化水素基を示し、脂肪族炭化水素と芳香族炭化水素はいずれも無置換でも置換されていても構わない。また、アルケニル基とは例えばビニル基、アリル基、ブタジエニル基などの二重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていても構わない。また、シクロアルケニル基とは例えばシクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキセン基などの二重結合を含む不飽和脂環式炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていても構わない。また、アルキニル基とは例えばアセチレニル基などの三重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていても構わない。また、アルコキシ基とは例えばメトキシ基などのエーテル結合を介した脂肪族炭化水素基を示し、脂肪族炭化水素基は無置換でも置換されていても構わない。また、アルキルチオ基とはアルコキシ基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。また、アリールエーテル基とは例えばフェノキシ基などのエーテル結合を介した芳香族炭化水素基を示し、芳香族炭化水素基は無置換でも置換されていても構わない。また、アリールチオエーテル基とはアリールエーテル基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。また、アリール基とは例えばフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、ターフェニル基、ピレニル基などの芳香族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていても構わない。また、複素環基とは例えば、ピラン環、ピペリジン環、環状アミドなどの炭素以外の原子を環内に有する脂肪族環を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。複素環基の炭素数は特に限定されないが、好ましくは２以上２０以下の範囲である。ハロゲンとはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素を示す。ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキンとは例えばトリフルオロメチル基などの、前述のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基の一部あるいは全部が、前述のハロゲンで置換された

ものを示し、残りの部分は無置換でも置換されていても構わない。アルデヒド基、カルボニル基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基には脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、複素環などで置換されたものも含み、さらに脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、複素環は無置換でも置換されていても構わない。シリル基とは例えばトリメチルシリル基などのケイ素化合物基を示し、これは無置換でも置換されていても構わない。シロキサニル基とは例えばトリメチルシロキサニル基などのエーテル結合を介したケイ素化合物基を示し、これは無置換でも置換されていても構わない。また、隣接置換基との間に環構造を形成しても構わない。形成される環構造は無置換でも置換されていても構わない。

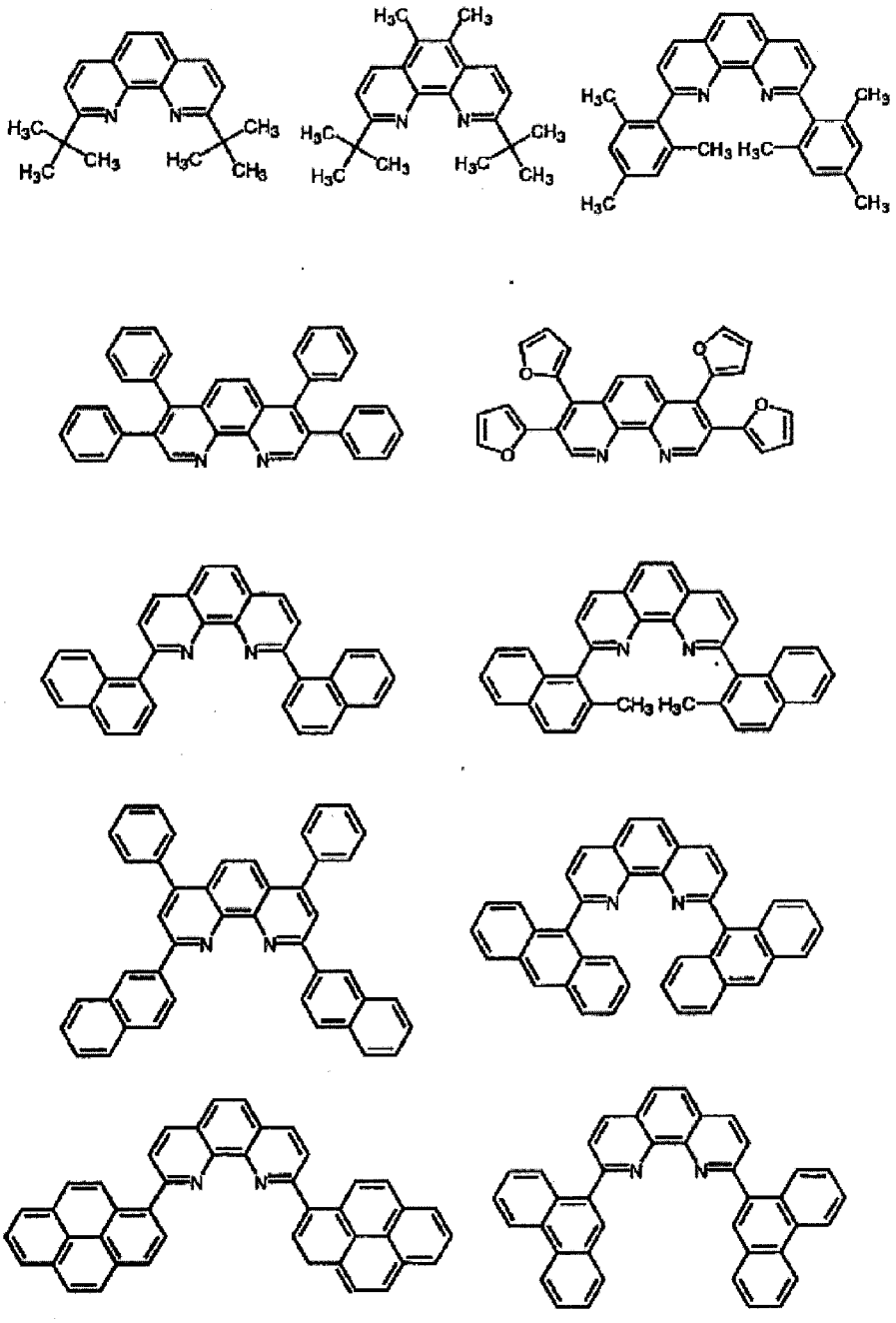
[0148] また、置換基自身が三次元的立体構造を有するか、フェナントロリン骨格あるいは隣接置換基との立体反発により、三次元的立体構造をもたらすことによって、フェナントロリン骨格を含む化合物は平面性が低く結晶化が起こりにくくなり、良好なアモルファス薄膜状態を維持することができる。置換基自身が三次元的立体構造を有するとは、例えばｔ－ブチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基などの、二次元的平面構造でない、かさだかい立体構造を示し、無置換でも置換されていても構わない。また、フェナントロリン骨格あるいは隣接置換基との立体反発により、三次元的立体構造をもたらす置換基とは、α－ナフチル基、フェナンスレン基、メシチル基などの、置換基自身は平面構造だとしても、その置換基とフェナントロリン骨格、あるいはその置換基と隣接置換基との立体反発により、置換基平面がフェナントロリン骨格平面と異なる平面にあることを示す。これらは分子模型や計算機化学などを用いて考察することができる。

[0149] さらに、複数のフェナントロリン骨格を連結することによって、フェナントロリン骨格を含む化合物は高分子量化してガラス転移温度が上昇し、やはり結晶化が起こりにくくなり、良好なアモルファス薄膜状態を維持することができる。

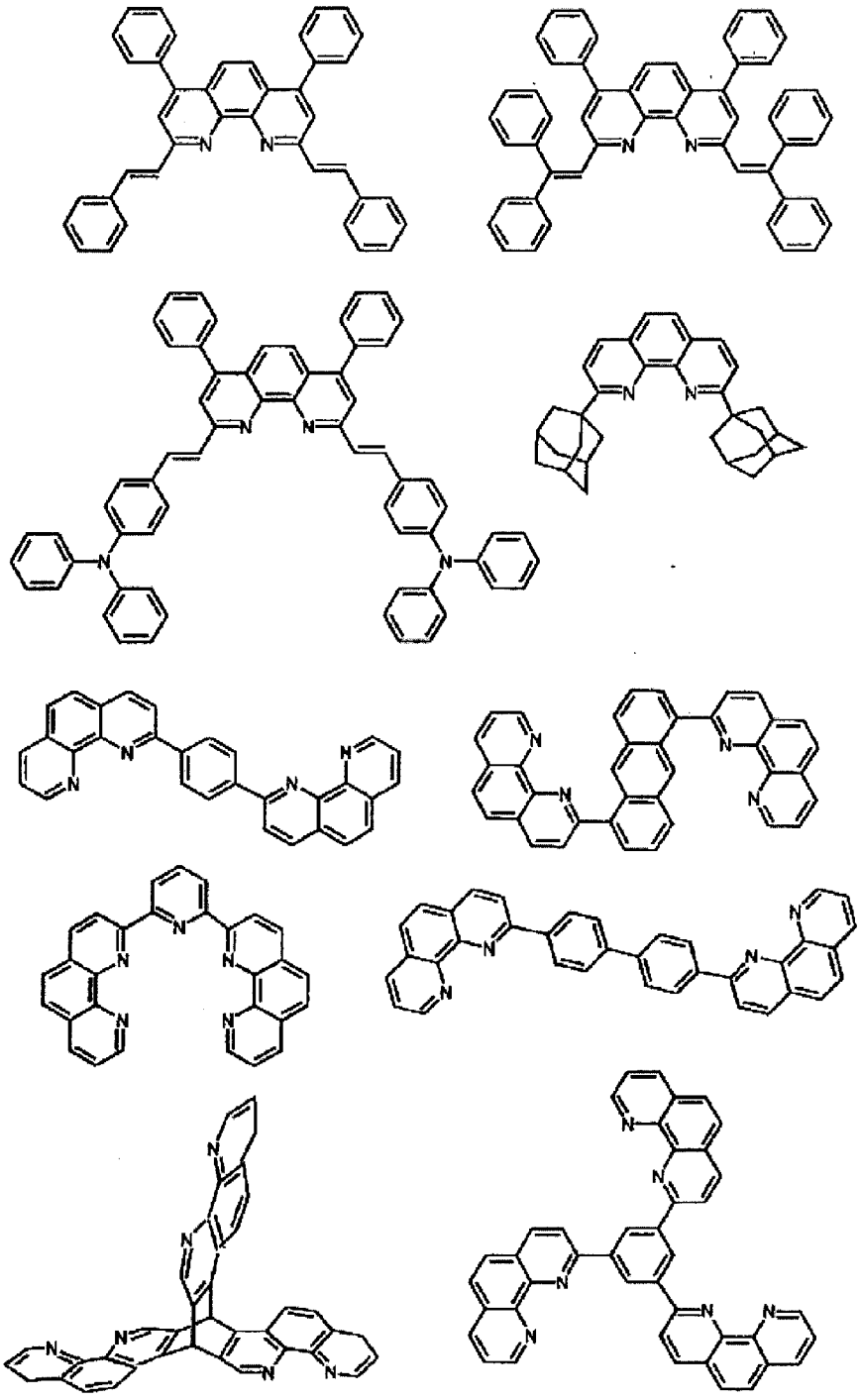
[0150] 本発明における一般式（１）のフェナントロリン骨格を有する化合物の中

では、フェナントロリン骨格の２、４、７、９位に置換基を導入することがさらに好適である。これらの置換基については、上述したものと同様である。上記のフェナントロリン骨格を有する化合物として、具体的には下記のような構造があげられるが、これに限定されるものではない。

[0151] [化9]

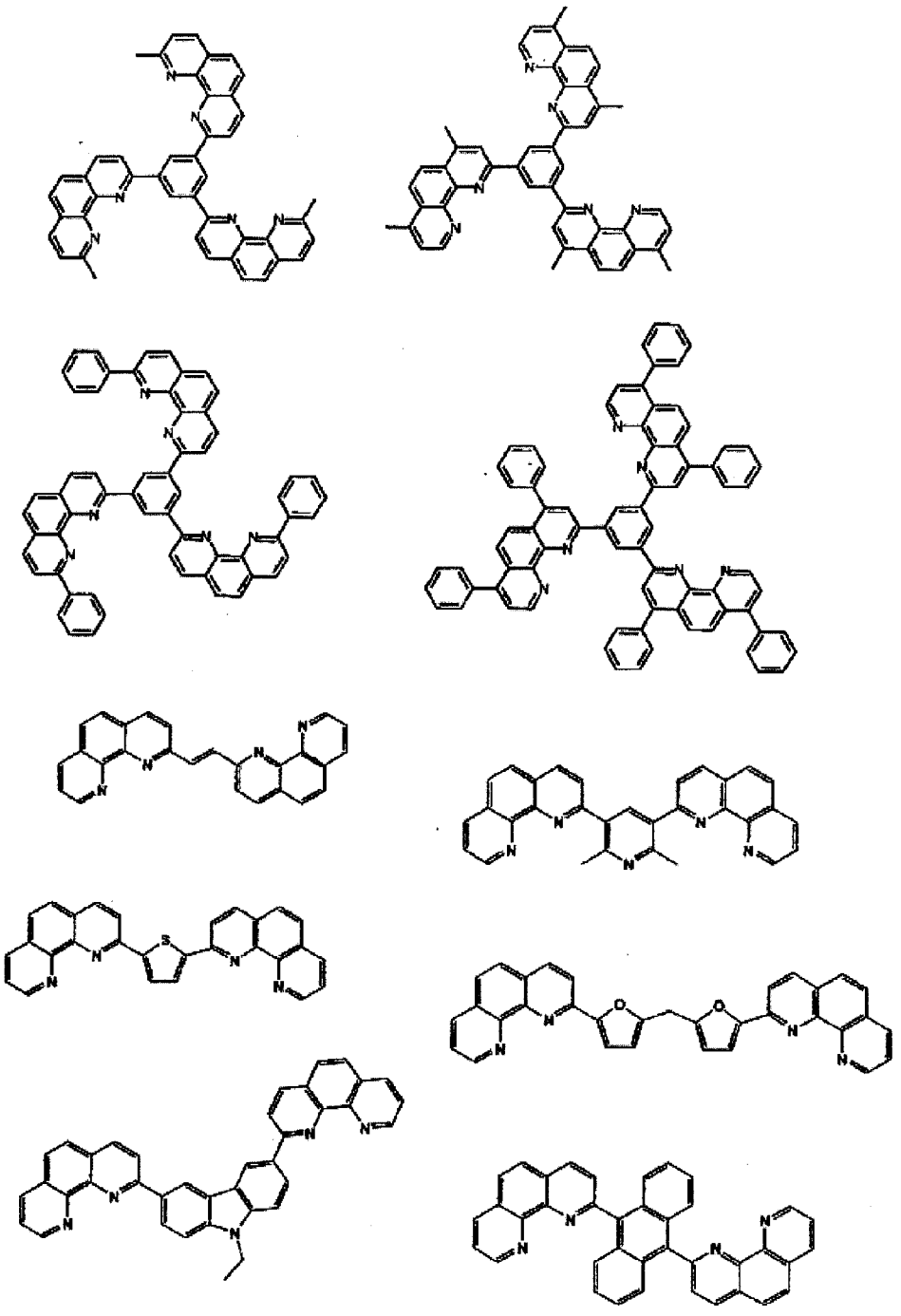


[0152] [化10]



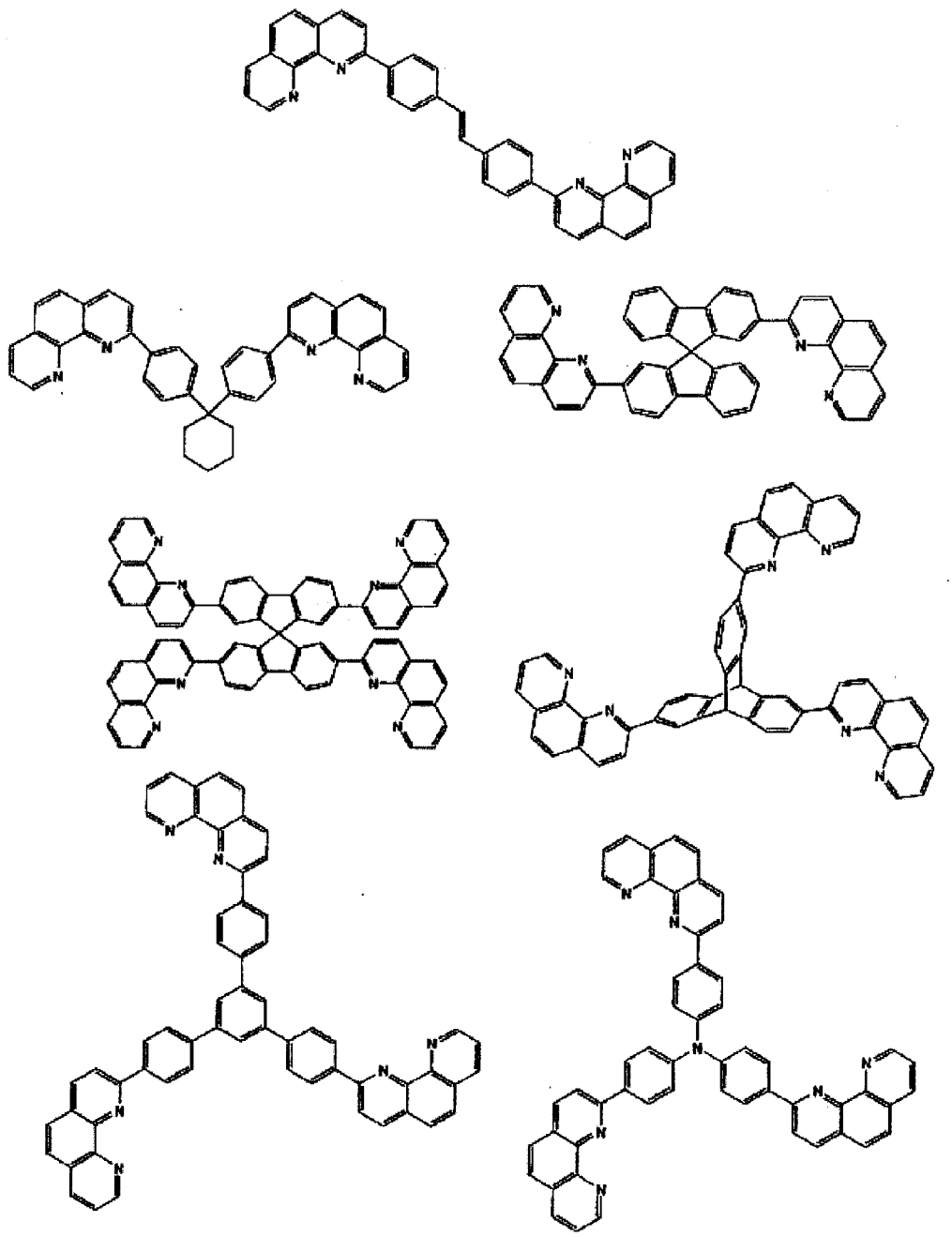
[0153]

[化11]



[0154]

[化12]



[0155] 電子輸送層および／または電荷発生層のホスト材料はフェナントロリン骨格を有する化合物一種のみに限る必要はなく、複数のフェナントロリン骨格を有する化合物を混合して用いたり、既知のホスト材料の一種類以上をフェナントロリン骨格を有する化合物と混合して用いてもよい。既知のホスト材料としては特に限定されるものではないが、以前から知られていたアントラ

セン、フェナンスレン、ピレン、ペリレン、クリセンなどの縮合環誘導体、トリス（８－キノリノラト）アルミニウムを始めとするキノリノール誘導体の金属錯体、ベンズオキサゾール誘導体、スチルベン誘導体、ベンズチアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、チオフェン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体やジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、キノリノール誘導体と異なる配位子を組み合わせた金属錯体、オキサジアゾール誘導体金属錯体、ベンズアゾール誘導体金属錯体、クマリン誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、そして、ポリチオフェン誘導体などが使用できる。

[0156] また、フェナントロリン骨格を有する化合物はドーパント材料として用いても構わないが、優れた電子輸送能を有することから、ホスト材料として用いることが好ましい。

[0157] ＜第二電極＞

本発明において第二電極６は、ボトムエミッション型の場合には光反射性の電極、トップエミッション型の場合には光透過性の電極である必要がある。

[0158] ボトムエミッション型であれば、ある膜厚以上で可視光の高い反射率を示し、かつ低い電気抵抗を示す材料が好ましく、ＡｇまたはＡｇを主体として含むＡｇ合金膜が、反射率が高いため有用である。Ａｇ合金膜は、主成分をＡｇとしたＭｇＡｇ合金などを用いることができる。また、ＡｌまたはＡｌを主体として含むＡｌ合金膜もボトムエミッション用の第二電極として良好である。Ｃｒを含有するＡｌＣｒ合金膜やＮｉを含有するＡｌＮｉ合金膜は、純Ａｌ並みの高い反射率を有し、且つ、低い電気抵抗を実現できるため好ましい。

[0159] トップエミッション型であれば、例えば、透明な酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム（ＩＴＯ）などの導電性金属酸化物、を用いることがで

きるが、有機ＥＬ層へのダメージを避けるためにも蒸着で作製できるＭｇＡｇ合金の薄膜が好ましい。

[0160] 第二電極の抵抗は、第一電極同様、発光素子の発光に十分な電流が供給できればよいので限定されないが、発光素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが望ましい。電極の厚みは透過率や抵抗値などの特性に合わせて任意に選ぶ事ができるが、ボトムエミッション型であれば、１００～３００ｎｍ、トップエミッション型であれば、１０～３０ｎｍの間で用いることができる。

[0161] ＜配線、ＴＦＴ＞

本発明においては、上述のとおり、基材１に含まれるものとして配線やＴＦＴ７などの駆動回路が設けられる場合がある。

[0162] 有機ＥＬ表示装置がアクティブ駆動型トップエミッション方式である場合、パターニング加工されたアイランド型の第一電極２が、予め基材１の一部として形成されているＴＦＴ７と接続される場合が多い。

[0163] ＴＦＴの半導体層としては、ａ－Ｓｉ（非晶質シリコン）、ｐ－Ｓｉ（多結晶シリコン）、マイクロクリスタルシリコン、Ｉｎ－Ｇａ－Ｚｎ－Ｏなどに代表される酸化物、ｐ－Ｓｉと酸化物を併用したＬＴＰＯ（Ｌｏｗ Ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ Ｐｏｌｙｃｒｙｓｔａｌｌｉｎｅ Ｏｘｉｄｅ）などがあるが、一般的にａ－ＳｉＴＦＴ、ｐ－ＳｉＴＦＴの２種類が用いられる。ａ－ＳｉＴＦＴは、電子の動き易さを示す指標である移動度が低い半面、比較的製造プロセスが短く、大型基板にも製造できるため、小型～大型ディスプレイまで幅広く用いることができる。一方、ｐ－ＳｉＴＦＴは、移動度が高く、基板上にドライバー回路などを形成できる。製造工程はａ－Ｓｉより長く、大型基板では製造の難易度が高いため、中小型のディスプレイに主に用いることが好ましい。特にｐ－ＳｉＴＦＴにおけるｐ－Ｓｉは、一般的にａ－Ｓｉをスタート膜としてレーザ光を照射し、瞬間的に溶融、結晶化を行うことで形成できる。また、ａ－ＳｉＴＦＴの製造工程では使用しない、リンやボロンをＳｉ中に注入するドーピングという工程があり、Ｓｉ膜への

不純物ドーピングによりＴＦＴ特性の閾値制御をしてもよい。

[0164] ＴＦＴを構造面から大別すると、ボトムゲート型とトップゲート型に分類できる。ａ－ＳｉＴＦＴではボトムゲート型、ｐ－ＳｉＴＦＴではトップゲート型とすることが好ましい。例えばトップゲート型であれば、半導体層にドレイン側の電極、ソース側の電極が接続し、半導体層上方にゲート電極が設けられる。ＴＦＴは、薄膜形成、パターニング、エッチング、洗浄の要素工程を数回繰り返すことで基材に形成される。ＴＦＴの形成方法は公知の方法を用いることができる。また、ボトムゲート型ではゲート電極を最下層に配置し、その上層に半導体層／絶縁膜があり、さらに上層にソース電極、ドレイン電極が形成される。ゲート電極とソース電極およびドレイン電極を直線で結ぶと逆三角形になり、「逆スタガ構造」とも呼ばれる構造でもよい。

[0165] ＜平坦化層＞

特にアクティブ駆動型のように、例えば図２に示されるように基材１の内部に配線やＴＦＴ７が設けられる場合、平坦化層８を用いることが好ましい。平坦化層８を設けることにより、配線やＴＦＴ７の凹凸を覆い、平坦化することができる。この場合、平坦化層上に第一電極２が設けられるため、第一電極２と配線やＴＦＴ７とは、平坦化層８に形成されたコンタクトホールを介して接続することが好ましい。平坦化層８としては、公知の有機物または無機物のどちらにも限定されないが、加工性の面から感光性樹脂組成物の硬化膜を含むことが好ましい。平坦化層８は、大判基板に薄い膜を均一に形成することができるスピンコート法、スリットコート法、ディップコート法、スプレーコート法、印刷法などのウェットコーティング法で塗布することができる。

[0166] 感光性樹脂組成物は、（Ａ）アルカリ可溶性樹脂、（Ｂ）感光剤および（Ｃ）有機溶剤を含有することが好ましく、さらに（Ｄ）着色材料を含んでも良い。感光性樹脂組成物として（Ａ）アルカリ可溶性樹脂と（Ｂ）感光剤を組み合わせて含有させることにより、感光性を利用したパターン加工が可能となる。また、（Ｃ）有機溶剤を含有することにより、ワニスの状態にする

ことができ、塗布性を向上させることができる場合がある。さらに、感光性樹脂組成物が（Ｄ）着色材料を含有することにより、平坦化層を黒色化することができる。感光性樹脂組成物は、さらに他の成分を含有してもよい。

[0167] （Ａ）アルカリ可溶性樹脂の材料としては、例えば、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、シロキサン樹脂、およびこれら樹脂の前駆体などが挙げられ、膜厚は凹凸を覆うのに十分であれば特に限定されない。遮光性や反射防止の観点から着色が必要になった場合には、適宜着色材料を含有することが好ましい。

[0168] ＜封止層＞

第二電極を形成後、例えば図５に示されるように封止層９により封止をおこなうことが好ましい。有機ＥＬの発光素子が酸素や水分に弱いとされるためであり、信頼性の高い表示装置を得るためにはできるだけ酸素と水分の少ない雰囲気下で封止をおこなうことが好ましい。封止層９に使用する部材についても、ガスバリア性の高いものを選定することが好ましく、基材１同様にガラス、樹脂フィルム、ガスバリア膜などから適宜選択する。例えば、ガスバリア膜の一例として、SiO_2（酸化シリコン）、ＳｉＮ（窒化シリコン）、ＳｉＯＮ（酸窒化シリコン）などの材料が挙げられる。また、SiO_2（酸化シリコン）、ＳｉＮ（窒化シリコン）、ＳｉＯＮ（酸窒化シリコン）などの材料を用い形成された層の上に、アクリル樹脂、シリコーン樹脂などの樹脂材料からなる封止層９を設けてもよい。トップエミッション型である表示装置の場合においては、光透過性の材料で形成されることが好ましい。

[0169] また接着が必要な場合に用いる接着剤にもガスバリア性の高いものが必要となるが、二液エポキシ接着剤（ＸＮＲ、ナガセケムテックス（株）製）や有機デバイス用封止材（モイスチャーカット、（株）ＭＯＲＥＳＣＯ製）などの一般的に知られているものから選択すればよいし、表示装置の周辺部においてフリットガラスをレーザーで溶融する方法でもよい。

[0170] さらに水分への配慮として、封止工程で乾燥剤を導入することも有効である。乾燥剤としては酸化バリウムや酸化カルシウムなどが知られているが、

水分の吸着性能が高ければ良く、特に限定されない。

[0171] ＜偏光層＞

本発明の有機ＥＬ表示装置は、例えば図５に示されるようにさらに偏光層１０を有することが好ましい。具体的には直線偏光層とλ／４位相差層とが積層され、表示装置に外部から入射した光の反射を抑制する。直線偏光層としては、特に限定されないが、例えば、ポリビニルアルコール系フィルムをヨウ素で染色し一軸延伸して得られるフィルムが多く用いられている。λ／４位相差層を構成する材料としても、特に限定されないが、耐熱性を有するポリイミド系樹脂などが好ましい。

[0172] ＜紫外線吸収層＞

本発明の有機ＥＬ表示装置は、例えば図５に示されるようにさらに紫外線吸収層１１を有することが好ましい。紫外線吸収層１１を有することにより、紫外線による基板や有機ＥＬ層５の劣化を抑制し、表示装置の信頼性を向上させることができる。紫外線吸収層１１としては、波長３２０ｎｍ以下の光を吸収する層が好ましく、波長３６０ｎｍ以下の光を吸収する層がより好ましく、波長４２０ｎｍ以下の光を吸収する層がさらに好ましい。ただし、波長４２０ｎｍ以上の光は表示に用いる青色の発光波長と重複するため、紫外線吸収層１１は、波長４２０ｎｍ以上の領域において高い透過率を有することが好ましい。このことは、本発明の有機ＥＬ表示装置が屋外で使用される場合において特に有効である。

[0173] 紫外線吸収層１１は、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、脂環式オレフィンポリマー樹脂、アクリル系ポリマー樹脂、セルロースエステル樹脂等の樹脂を含有することが好ましい。これらを２種以上含有してもよい。これらの中でも、ポリイミド樹脂やポリアミド樹脂がより好ましい。

[0174] 紫外線吸収層１１は、紫外線吸収剤を含有してもよい。紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系化合物、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サルチレート系化合物、サリチル酸エステル系化合物、アクリルニトリル系化合物、シアノアクリレート系化合物、ヒンダードアミン系化合物、トリアジン系化合物、ニッケル錯塩系化合物、超微粒子酸化チタン、金属錯塩系化合物、その他公知の高分子紫外線吸収剤等を挙げることができる。これらを２種以上含有してもよい。紫外線吸収剤は、透明性に優れることから、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物が好ましく、ベンゾトリアゾール系化合物がより好ましい。

[0175] 高分子紫外線吸収剤としては、例えば、大塚化学（株）製の反応型紫外線吸収剤ＲＵＶＡ－９３をアクリル系モノマーと共重合させたものを挙げることができる。

[0176] ＜有機ＥＬ表示装置の製造方法＞

本発明の有機ＥＬ表示装置の製造方法は、基材１上に第一電極２、画素分割層３、スペーサ４を有する基板、さらに、有機ＥＬ層５および第二電極６を有する有機ＥＬ表示装置の製造方法であって、画素分割層３とスペーサ４を一括加工する工程を有し、一括加工のためのフォトマスクが、透光部、遮光部および半透光部を有するハーフトーンフォトマスクである。

[0177] 本発明の有機ＥＬ表示装置の製造方法の一例について、図５のトップエミッション型有機ＥＬ表示装置を製造する場合を例として用いて説明する。

[0178] まず、樹脂フィルムである基材上に配線とＴＦＴ７を設ける。工程としては、「ゲート電極形成工程」、「ゲート絶縁膜形成工程」、「Ｓｉ膜形成工程」、「ソース、ドレイン電極形成工程」などのＴＦＴ形成工程に加えて、電気的な接続を確保するための配線を配置するが、全て公知の方法を用いて形成することができる。

[0179] 次に、平坦化層８を、スリットコート法で塗布して成膜、加熱硬化させる。この際に、第一電極２との接続を目的としたコンタクトホールを設けておくが、平坦化層８として用いる材料が感光性であればフォトリソ加工で、非

感光であればレジスト材料をマスクとした一般的なエッチング加工で対応することができる。このようにして、基材１が完成する。

[0180] 続いて、基材上に第一電極２として、ＡｇＰｄＣｕとＩＴＯを順に成膜し、パターニング加工を施して第一電極２とする。

[0181] 本発明の有機ＥＬ表示装置の製造方法は、第一電極２の空隙に画素分割層３を、さらに画素分割層上にスペーサ４を形成する。工程としては、感光性樹脂を全面塗布した後に、フォトリソ加工で第一電極上に開口部を設け、開口部が表示画素となる。

[0182] 本発明の有機ＥＬ表示装置の製造方法は、画素分割層３と画素分割層上にスペーサ４を形成する工程を一括加工で行い、画素分割層３とスペーサ４を一括加工するためのフォトマスクが、透光部、遮光部および半透光部を有するハーフトーンフォトマスクである必要がある。一般的に、感光性を利用した加工をおこなう場合は、遮光部と透光部で構成されるフルトーンマスクを用いるが、本発明で用いるハーフトーンフォトマスクとは、例えば図６のように、透光部１２および遮光部１４を含むパターンを有することに加え、透光部１２と遮光部１４の間に、透過率が透光部１２の値より低く、かつ透過率が遮光部１４の値より高い、半透光部１３を有するフォトマスクをいう。ハーフトーンフォトマスクを用いて露光することで、現像後および加熱硬化後に段差形状を有するパターンを形成することが可能となる。なお、感光性樹脂組成物がポジ型の場合、前記透光部によって活性化学線を照射された露光部がアルカリ可溶性を発現し開口部となり、前記遮光部によって活性化学線を照射しない未露光部が厚膜となり、スペーサ４に相当し、前記半透光部を介して活性化学線を照射したハーフトーン露光部は、スペーサ４より膜厚が小さい前記画素分割層３に相当する。逆に、感光性樹脂組成物がネガ型の場合、前記透光部を介して活性化学線を照射した硬化部は、前記スペーサ４に相当し、前記半透光部を介して活性化学線を照射したハーフトーン露光部は、前記画素分割層３に相当する。

[0183] 後述するように、本発明において用いられるハーフトーンフォトマスクと

しては、半透光部の透過率が、透光部の透過率の１５～５０％であることが好ましい。前記透光部の透過率を（％ＴＦＴ）とした場合、前記半透光部の透過率（％ＴＨＴ）は、（％ＴＦＴ）の１５％以上が好ましく、２０％以上がさらに好ましい。半透光部の透過率（％ＴＨＴ）が上記範囲内であると、段差形状を有する硬化パターン形成時の露光量を低減できることで、タクトタイム短縮が可能となる。一方、半透光部の透過率（％ＴＨＴ）は、（％ＴＦＴ）の５０％以下が好ましく、４５％以下がさらに好ましい。半透光部の透過率（％ＴＨＴ）が上記範囲内であると、スペーサ４と画素分割層３の膜厚差を十分に大きくできることで、表示装置の信頼性を向上させることができる。さらに、半透過部の透過率が上記範囲にあれば、感光性樹脂組成物のパターニング加工において、半透光部で十分な活性化学線の露光量を得られないことになり、活性化学線の照射後におこなう現像工程の後、画素分割層３とスペーサ４の表面粗さに違いが生まれることになる。このようにして、画素分割層３の表面粗さＲａ１とスペーサ４の表面粗さＲａ２との差の絶対値に差を付けることにより、上述したように２種類のアンカー効果を得て、密着性の向上を達成する。アンカー効果を効果的に得るためにも、Ｒａ１とＲａ２の差は１．０ｎｍ以上確保することが好ましい。半透光部の透過率に加えて、感光性樹脂組成物に着色材料や撥液材料を含有することなど、樹脂組成の調整によっても、Ｒａ１、Ｒａ２共に調整が可能である。

[0184] また、上述のハーフトーンフォトマスクを用いた工程に加えて、研磨材を用いる機械研磨や、研磨材を噴射するショットブラストやウェットブラスト、プラズマ処理やＲＩＥなどのドライエッチング処理など、いくつかの方法を組み合わせて表面粗さを調整することも可能であるが、本発明においては、Ｒａ１とＲａ２との差の絶対値が、１．０ｎｍ以上になるようにするためにも、ハーフトーンフォトマスクを用いることが必要となる。

[0185] 本発明の有機ＥＬ表示装置の製造方法においては、後述する有機ＥＬ層５を形成する工程の前に、洗浄を行う工程を有してもよい。一般的に、第一電極表面にはフォトリソ加工など前工程の汚染が残存している場合も多いため

、ウエットやドライの洗浄を行うことは有効である。ウエット洗浄であれば、有機溶剤や界面活性剤、水、酸液、アルカリ液等を用いて浸漬、超音波洗浄、煮沸洗浄等から選択することができる。また、ドライ洗浄であれば、グロー放電処理、プラズマ放電処理、ＵＶ／オゾン処理等から選択することができる。酸素雰囲気を用いたドライ洗浄であると、汚染物質の除去や仕事関数の調整が可能である。第一電極２の特性を調整することで、第一電極２から隣接する有機ＥＬ層５へのキャリア注入効率が高くなり、結果的に発光効率や信頼性など表示装置としての特性が向上しやすくなる。

[0186] 続いて、本発明の有機ＥＬ表示装置の製造方法は、有機ＥＬ層５を形成する工程を有する。有機ＥＬ層５を構成する正孔輸送層や発光層、電子輸送層など各層は、公知の方法で形成することができ、例えば、マスク蒸着法やインクジェット法によって形成することができる。

[0187] マスク蒸着法とは、蒸着マスクを用いて有機化合物を蒸着してパターニングする方法であり、例えば、所望のパターンを開口部とした蒸着マスクを基板の蒸着源側に配置して蒸着を行う方法が挙げられる。高精度の蒸着パターンを得るためには、平坦性の高い蒸着マスクを基板に密着させることが重要であり、一般的に、蒸着マスクに張力をかける技術や、基板背面に配置した磁石によって蒸着マスクを基板に密着させる技術などを用いることができる。ただし、基板と蒸着マスクの接触によるパーティクルの発生は、パネルの歩留まり低下や、発光素子の劣化につながるため、蒸着マスクと接触するスペーサ４を、できるだけ小さく、且つ少なくすることが好ましい。

[0188] 蒸着マスクの製造方法としては、エッチング法や機械的研磨、サンドブラスト法、焼結法、レーザー加工法、感光性樹脂の利用、電鋳法などが挙げられるが、微細なパターンが必要な場合は、加工精度に優れるエッチング法や電鋳法を用いることが好ましい。

[0189] マスク蒸着法やインクジェット法は、パターンが精細になるほど難易度が高いため、例えば、発光色を決定する発光層など必要最小限に採用することが求められる。この場合、例えば発光層以外の正孔輸送層や電子輸送層など

を各色共通とすることで、全面に成膜することが許容され、パネルの歩留まり向上やコストダウンを達成することができる。

[0190] 本発明の有機ＥＬ表示装置の製造方法は、さらに第二電極６を形成する工程を有する。形成方法は公知の方法を用いることができるが、下地となる有機ＥＬ層５の劣化やダメージを避けやすいため、真空蒸着法が好ましい。

[0191] 図５の有機ＥＬ表示装置を製造する方法においては、第二電極６を形成する工程の後、封止層９、偏光層１０、紫外線吸収層１１を順に積層形成する。各層とも、公知の方法で形成することができ、以上のようにして図５の有機ＥＬ表示装置が完成する。

実施例

[0192] 以下、実施例等をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

[0193] 以下の各評価において、試験ｎ数が記載されていないものについては、ｎ＝１で評価を行った。

[0194] ＜画素分割層とスペーサの膜厚測定、テーパー観察＞

各実施例および比較例における画素分割層とスペーサの膜厚は、パターン付き基板（１００ｍｍ×１００ｍｍ）の画素分割層とスペーサの段差より、表面粗さ測定機（サーフコム１４００Ｄ、（株）東京精密製）を使用して測定した。テーパーの様子は、パターン付き基板を切断した断面を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ、Ｓ－３０００Ｎ、日立ハイテクノロジーズ社製）で観察した。

[0195] ＜画素分割層とスペーサの表面粗さ＞

各実施例および比較例における画素分割層とスペーサの表面粗さは、パターン付き基板（１００ｍｍ×１００ｍｍ）の画素分離層とスペーサ上を、原子間力顕微鏡（ＡＦＭ、Ｄｉｍｅｎｓｉｏｎ　Ｉｃｏｎ、ブルカー社製）で観察した結果のうち、算術平均粗さ（Ｒａ）を採用した。観察条件としては、ＲＴＥＳＰ－３００プローブ、タッピングモード、スキャンサイズ５μｍ□、スキャンレート０．１Ｈｚ、サンプルライン数１０２４本とした。

[0196] ＜画素分割層に含まれるシリカ粒子の観察＞

各実施例および比較例における画素分割層に含まれるシリカ粒子は、透過型電子顕微鏡－エネルギー分散型Ｘ線分光法（ＴＥＭ－ＥＤＸ）により倍率５００００倍の条件で観測した撮像を、画像解析式粒度分布測定機（Ｍａｃ－Ｖｉｅｗ、ＭＯＵＮＴＥＣＨ社製）を用いて、測定した。すなわち、パターン付き基板（１００ｍｍ×１００ｍｍ）の画素分割層の断面においてＴＥＭの撮像上のシリカ粒子を無作為に３０個選び（試験ｎ数３０）、それぞれについてＴＥＭの撮像上の長径、短径およびアスペクト比を測定し、長径（ｎｍ）が５～３０ｎｍであり、かつアスペクト比が１．０～１．５の範囲にあるシリカ粒子を（ａ）成分と定義した。なお、１個のシリカ粒子についてＴＥＭの撮像上の短径と長径が等しい場合、すなわち真円であった場合は、その直径を長径とみなした。（ａ）成分に該当するシリカ粒子の特徴を示す代表値としては、一次粒子径の平均値、すなわち、長径の平均値を算出し、小数点第一位を四捨五入した値、および、アスペクト比の平均値、すなわち、（ａ）成分に該当する個々のシリカ粒子のアスペクト比の平均値を算出し、小数点第二位を四捨五入した値を用いた。

[0197] 各実施例および比較例における（ａ）成分の有無を、（ａ）成分有りをＡ、（ａ）成分無しをＢとして表１０に、（ａ）成分が存在した実施例２３、２４、２５の断面解析結果を表１１に示す。

[0198] ＜拡散反射光測定＞

各実施例および比較例における基板の拡散反射光測定は、パターン付き基板（１００ｍｍ×１００ｍｍ）の、画素分離層とスペーサが形成された面を、分光測色計（ＣＭ－２６００ｄ、コニカミノルタジャパン社製）で測定し、正反射光除去であるＳＣＥモードにおける波長５５０ｎｍの拡散反射率を採用した。拡散反射率が高いほど正反射光を抑制できているとして、特性良好と判定した。

[0199] ＜密着性試験＞

各実施例および比較例における有機ＥＬ表示装置の密着性試験は、図７に

示すように、発光素子が形成された基板（１００ｍｍ×１００ｍｍ）の、発光素子が形成された面と反対面の中央部に直径５ｍｍの金属円柱を固定し、この円柱に沿って、円柱の抱き角０°（基板が平面の状態）から、円柱への抱き角が１８０°（円柱で折り返した状態）となる範囲で、繰り返し折り曲げ動作を行った後、折り曲げ部を光学顕微鏡で観察した。剥離発生が、折り曲げ動作１～１００回であったものは密着性が低く特性（Ｃ）、１０１～１０００回であったものを特性（Ｂ）、１００１回以上であったものは密着性が高く特性（Ａ）と判定した。なお、試験は１０回行い（試験ｎ数１０）、剥離発生までの回数が最も小さい結果を採用した。

[0200] ＜耐候信頼性試験＞

各実施例および比較例における有機ＥＬ表示装置の耐候信頼性試験は、後述する各実施例および比較例で作製した有機ＥＬ表示装置の、室温２３℃湿度４５％で２４時間放置後の様子を確認した。試験には表示装置を１０個投入し（試験ｎ数１０）、第二電極に腐食が観察されなかった場合は、耐候信頼性良好として（Ａ）、一つでも腐食が観察された場合は、第二電極にピンホール有りとして（Ｂ）の判定とした。

[0201] ＜電気信頼性試験＞

各実施例および比較例における有機ＥＬ表示装置の電気信頼性試験は、後述する各実施例および比較例で作製した有機ＥＬ表示装置において、隣接する２本のストライプ状第一電極間に電圧５Ｖを印加した際の電流値を測定した。測定には、ソースメータ（２４００、ケースレーインスツルメンツ（株）製）を使用し、電流値が小さいほど漏れ電流が少なく特性良好と判定した。なお、試験は２０か所で行い（試験ｎ数２０）、測定結果の大小５つずつを除いた１０回分の平均値を採用した。

[0202] ＜発光特性試験＞

各実施例および比較例における有機ＥＬ表示装置の発光特性試験は、後述する各実施例および比較例で作製した有機ＥＬ表示装置において、交差する第一電極と第二電極を１対選択した１つの発光素子に、１０ｍＡ／ｃｍ^{2}の電

流を流した際の電圧と輝度を測定した。電圧の測定にはソースメータ（２４００、ケースレーインスツルメンツ（株）製）を使用し、輝度の測定には分光放射輝度計（ＣＳ－１０００、コニカミノルタ社製）を使用した。

[0203] ＜第一電極とハーフトーンフォトマスクの設計＞

各実施例および比較例における第一電極とハーフトーンフォトマスクの設計を、図６に示す。図６ａのように、第一電極２は、基材１（１００ｍｍ×１００ｍｍ）の中央部に、線幅６０μｍ、１００μｍピッチ、長さ１０ｍｍ、１００本をストライプ状に作製した。すなわち基材１の露出部分は４０μｍ幅となる。これに対して、ポジ型用ハーフトーンフォトマスクｂは、遮光部１４がスペーサ、半透光部１３が画素分割層となるように、１００μｍピッチで各線幅を調整した。ネガ型用ハーフトーンフォトマスクｃは透光部１２がスペーサ、半透光部１３が画素分割層となるように、各線幅ＩとＩＩを調整した。いずれの場合も、画素分割層とスペーサが第一電極の空隙に配置されるよう図６のように位置合わせをおこなった。完成した基板においては、線幅Ｉが画素分割層と有機ＥＬ層の接する界面、線幅ＩＩがスペーサと有機ＥＬ層の接する界面に相当する。

[0204] ＜感光性樹脂組成物の調製＞

各実施例および比較例で用いた感光性樹脂組成物Ｒ－１～Ｒ－１５は、次のようにして調製した。なお、用いた化合物のうち略語を使用しているものについて、名称を以下に示す。

ＢＡＨＦ：２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン

ＢＦＥ：１，２－ビス（４－ホルミルフェニル）エタン

ＢＩＰ－ＰＨＢＺ：４，４’，４”－メチリデントリスフェノール（旭有機材（株）製）

ＢＹＫ－３３３：シリコーン系界面活性剤“ＢＹＫ”（登録商標）３３３（ビックケミー社製）

ＤＡＥ：ジアミノジフェニルエーテル

ＤＦＡ：Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドジメチルアセタール

ＤＭＡＡ：Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド

ＤＰＣＡ－６０：カプロラクトン６モル変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（ペンチレンオキシ鎖を６個有する６官能アクリレート、日本化薬（株）製）

ＥＬ：乳酸エチル

ＦＡＭＡＣ－６：２－（パーフルオロヘキシル）エチルメタクリレート

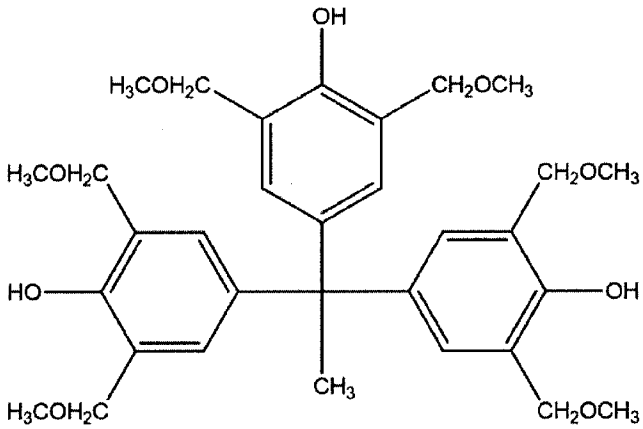
ＧＢＬ：γ－ブチロラクトン

ＧＭＡ：グリシジルメタクリレート

ＨＡ：ヒドロキシ基含有ジアミン化合物

ＨＭＯＭ－ＴＰＨＡＰ：フェノール性水酸基を有し、かつフェノール性水酸基の両オルト位に分子量４０以上の置換基を有する、下記化学式に示す化合物（本州化学工業（株）製）

[0205] [化13]



[0206] ＫＢＭ－４０３：３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（株）製）

ＭＡＰ：３－アミノフェノール；メタアミノフェノール

ＭＢＡ：３－メトキシ－ｎ－ブチルアセテート

ＭＥＫ－ＳＴ－４０：シリカ粒子分散液（日産化学工業（株）製）。溶剤種

はメチルエチルケトンである

ＭＥＫ－ＳＴ－Ｌ：シリカ粒子分散液（日産化学工業（株）製）。溶剤種はメチルエチルケトンである

ＭｅＴＭＳ：メチルトリメトキシシラン

ＮＡ：５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物；ナジック酸無水物

ＴＭＯＳ：テトラメトキシシラン

ＮＣＩ－８３１：”アデカアークルズ”（登録商標）ＮＣＩ－８３１（（株）ＡＤＥＫＡ製）

ＮＭＰ：Ｎ－メチル－２－ピロリドン

ＯＤＰＡ：ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物；オキシジフタル酸二無水物

ＯＳＣＡＬ－１４２１：シリカ粒子分散液（日揮触媒化成工業（株）製）。溶剤種はイソプロピルアルコールである

ＰＧＭＥ：プロピレングリコールモノメチルエーテル

ＰＧＭＥＡ：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

ＰｈＴＭＳ：フェニルトリメトキシシラン

Ｓ０１００ＣＦ：Ｉｒｇａｐｈｏｒ　Ｂｌａｃｋ（登録商標）Ｓ０１００ＣＦ

ＳｉＤＡ：１，３－ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン

Ｓ－２００００：“ＳＯＬＳＰＥＲＳＥ”（登録商標）　２００００（ポリエーテル系分散剤、Ｌｕｂｒｉｚｏｌ製）

ＴＭＳＳｕｃＡ：３－トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物

ＴｒｉｓＰ－ＰＡ：１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１－［４－［１－（４－ヒドロキシフェニル）－１－メチルエチル］フェニル］エタン（本州化学工業（株）製）

ＷＲ－３０１：“ＡＤＥＫＡ　ＡＲＫＬＳ”（登録商標）ＷＲ－３０１（（株）ＡＤＥＫＡ製）

カレンズＭＯＩ－ＢＭ：メタクリル酸２－（０－［１’－メチルプロピリデ

ンアミノ］カルボキシアミノ）エチル

ビスフェノールＡＦ：２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン（セントラル硝子（株）製）

６ＦＤＡ：２，２－（３，４－ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン二無水物；４，４’－ヘキサフルオロプロパン－２，２－ジイル－ビス（１，２－フタル酸無水物）

顔料分散剤１：特開２０２０／７０３５２号の合成例２で開示された顔料分散剤１（固形分１００重量％）。直鎖状ポリアルキレンアミン構造とポリエーテル系高分子鎖とを有するポリマー型分散剤。

[0207] ＜合成例１　ポリイミド樹脂（ＰＩ－１）の合成＞

乾燥窒素気流下、三口フラスコに、ＢＡＨＦを３１．１３ｇ（０．０８５ｍｏｌ；全アミンおよびその誘導体に由来する構造単位に対して７７．３ｍｏｌ％）、ＳｉＤＡを１．２４ｇ（０．００５０ｍｏｌ；全アミンおよびその誘導体に由来する構造単位に対して４．５ｍｏｌ％）、末端封止剤として、ＭＡＰを２．１８ｇ（０．０２０ｍｏｌ；全アミンおよびその誘導体に由来する構造単位に対して１８．２ｍｏｌ％）、ＮＭＰを１５０．００ｇ秤量して溶解させた。ここに、ＮＭＰ５０．００ｇにＯＤＰＡを３１．０２ｇ（０．１０ｍｏｌ；全カルボン酸およびその誘導体に由来する構造単位に対して１００ｍｏｌ％）溶かした溶液を添加し、２０℃で１時間攪拌し、次いで５０℃で４時間攪拌した。その後、キシレン１５ｇを添加し、水をキシレンとともに共沸しながら、１５０℃で５時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水３Ｌに投入し、析出した固体沈殿を濾過して得た。得られた固体を水で３回洗浄した後、８０℃の真空乾燥機で２４時間乾燥し、ポリイミド樹脂（ＰＩ－１）を得た。得られたポリイミド樹脂（ＰＩ－１）の重量平均分子量（Ｍｗ）は２７，０００、酸当量は３５０であった。

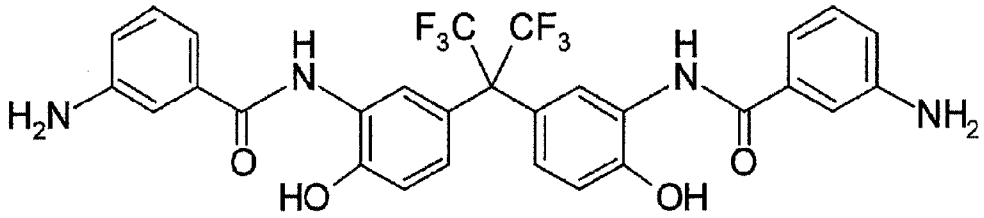
[0208] ＜合成例２　ＨＡの合成＞

三口フラスコに、ＢＡＨＦを１８．３１ｇ（０．０５ｍｏｌ）、プロピレンオキシドを１７．４２ｇ（０．３ｍｏｌ）、アセトンを１００ｍＬ秤量し

て溶解させた。ここに、アセトン１０ｍＬに塩化３－ニトロベンゾイルを２０．４１ｇ（０．１１ｍｏｌ）溶かした溶液を滴下した。滴下終了後、－１５℃で４時間反応させ、その後室温に戻した。析出した白色固体を濾取し、５０℃で真空乾燥させた。得られた固体３０ｇを、３００ｍＬのステンレスオートクレーブに入れ、２－メトキシエタノール２５０ｍＬに分散させ、５％パ

ラジウム－炭素を２ｇ加えた。ここに水素を風船で導入して、室温で２時間反応させた。２時間後、風船がこれ以上しぼまないことを確認した。反応終了後、濾過して触媒であるパラジウム化合物を除去し、減圧留去させて濃縮し、下記構造のヒドロキシ基含有ジアミン化合物（ＨＡ）を得た。

[0209] [化14]



[0210] ＜合成例３　ポリイミド前駆体樹脂（ＰＩＰ－１）の合成＞

乾燥窒素気流下、三口フラスコに、６ＦＤＡを４４．４２ｇ（０．１０ｍｏｌ；全カルボン酸およびその誘導体に由来する構造単位に対して１００ｍｏｌ％）、ＮＭＰを１５０ｇ秤量して溶解させた。ここに、ＮＭＰ５０ｇにＢＡＨＦを１４．６５ｇ（０．０４０ｍｏｌ；全アミンおよびその誘導体に由来する構造単位に対して３２．０ｍｏｌ％）、ＨＡを１８．１４ｇ（０．０３０ｍｏｌ；全アミンおよびその誘導体に由来する構造単位に対して２４．０ｍｏｌ％）、ＳｉＤＡを１．２４ｇ（０．００５０ｍｏｌ；全アミンおよびその誘導体に由来する構造単位に対して４．０ｍｏｌ％）溶かした溶液を添加し、２０℃で１時間攪拌し、次いで５０℃で２時間攪拌した。次に、末端封止剤として、ＮＭＰ１５ｇにＭＡＰを５．４６ｇ（０．０５０ｍｏｌ

；全アミンおよびその誘導体に由来する構造単位に対して４０．０ｍｏｌ％）溶かした溶液を添加し、５０℃で２時間攪拌した。その後、ＮＭＰ１５ｇにＤＦＡを２３．８３ｇ（０．２０ｍｏｌ）溶かした溶液を投入した。投入終了後、５０℃で３時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を室温に冷却した後、反応溶液を水３Ｌに投入し、析出した固体沈殿を濾過して得た。得られた固体を水で３回洗浄した後、８０℃の真空乾燥機で２４時間乾燥し、ポリイミド前駆体樹脂（ＰＩＰ－１）を得た。得られたポリイミド前駆体樹脂（ＰＩＰ－１）の重量平均分子量（Ｍｗ）は２０，０００、酸当量は４５０であった。

[0211] ＜合成例４　ポリイミド前駆体樹脂（ＰＩＰ－２）の合成＞

乾燥窒素気流下、合成例２で得られたＨＡを２１．２ｇ（０．０３５ｍｏｌ）、ＤＡＥを７．０ｇ（０．０３５ｍｏｌ）、ＳｉＤＡを１．２ｇ（０．００５ｍｏｌ）をＮＭＰ４００ｇに溶解した。ここに、ＯＤＰＡ３１．０ｇ（０．１０ｍｏｌ）をＮＭＰ５０ｇとともに加えて、４０℃で１時間撹拌した。その後、ＭＡＰ５．５ｇ（０．０５０ｍｏｌ）を加えて４０℃で１時間撹拌した。さらに、ＮＭＰ１０ｇにＤＦＡを８．３ｇ（０．０７ｍｏｌ）を溶かした溶液を投入した。投入終了後、４０℃で３時間攪拌した。撹拌終了後、溶液を室温まで冷却した後、溶液を水３Ｌに投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で３回洗浄した後、５０℃の真空乾燥機で７２時間乾燥し、酸当量２７５ｇ／ｍｏｌのポリイミド前駆体樹脂からなるアルカリ可溶性樹脂（ＰＩＰ－２）を得た。

[0212] ＜合成例５　ポリイミド前駆体樹脂（ＰＩＰ－３）の合成＞

合成例４と同様の方法で投入するＤＦＡの量を１３．１ｇ（０．１１ｍｏｌ）とすることで酸当量３２９ｇ／ｍｏｌのポリイミド前駆体樹脂からなるアルカリ可溶性樹脂（ＰＩＰ－３）を得た。

[0213] ＜合成例６　ポリイミド前駆体樹脂（ＰＩＰ－４）の合成＞

合成例４と同様の方法で投入するＤＦＡの量を１６．７ｇ（０．１４ｍｏｌ）とすることで酸当量３６６ｇ／ｍｏｌのポリイミド前駆体樹脂からなる

アルカリ可溶性樹脂（ＰＩＰ－４）を得た。

[0214] ＜合成例７　ポリベンゾオキサゾール樹脂（ＰＢＯ－１）の合成＞

トルエンを満たしたディーンスターク水分離器および冷却管を付けた５００ｍＬ丸底フラスコに、ＢＡＨＦを３４．７９ｇ（０．０９５ｍｏｌ；全アミンおよびその誘導体に由来する構造単位に対して９５．０ｍｏｌ％）、ＳｉＤＡを１．２４ｇ（０．００５０ｍｏｌ；全アミンおよびその誘導体に由来する構造単位に対して５．０ｍｏｌ％）、ＮＭＰを７５．００ｇ秤量して、溶解させた。ここに、ＮＭＰ２５．００ｇに、ＢＦＥを１９．０６ｇ（０．０８０ｍｏｌ；全カルボン酸およびその誘導体に由来する構造単位に対し６６．７ｍｏｌ％）、末端封止剤として、ＮＡを６．５７ｇ（０．０４０ｍｏｌ；全カルボン酸およびその誘導体に由来する構造単位に対し３３．３ｍｏｌ％）溶かした溶液を添加し、２０℃で１時間攪拌し、次いで５０℃で１時間攪拌した。その後、窒素雰囲気下、２００℃以上で１０時間加熱攪拌し、脱水反応を行った。反応終了後、反応溶液を水３Ｌに投入し、析出した固体沈殿を濾過して得た。得られた固体を水で３回洗浄した後、８０℃の真空乾燥機で２４時間乾燥し、ポリベンゾオキサゾール樹脂（ＰＢＯ－１）を得た。得られたポリベンゾオキサゾール樹脂（ＰＢＯ－１）の重量平均分子量（Ｍｗ）は２５，０００、酸当量は３３０であった。

[0215] ＜合成例８　ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂（ＰＢＯＰ－１）の合成＞

トルエンを満たしたディーンスターク水分離器および冷却管を付けた５００ｍＬ丸底フラスコに、ＢＡＨＦを３４．７９ｇ（０．０９５ｍｏｌ；全アミンおよびその誘導体に由来する構造単位に対して９５．０ｍｏｌ％）、ＳｉＤＡを１．２４ｇ（０．００５０ｍｏｌ；全アミンおよびその誘導体に由来する構造単位に対して５．０ｍｏｌ％）、ＮＭＰを７０．００ｇ秤量して、溶解させた。ここに、ＮＭＰ２０．００ｇに、ＢＦＥを１９．０６ｇ（０．０８０ｍｏｌ；全カルボン酸およびその誘導体に由来する構造単位に対し６６．７ｍｏｌ％）溶かした溶液を添加し、２０℃で１時間攪拌し、次いで

５０℃で２時間攪拌した。

[0216] 次に、末端封止剤として、ＮＭＰ１０ｇにＮＡを６．５７ｇ（０．０４０ｍｏｌ；全カルボン酸およびその誘導体に由来する構造単位に対し３３．３ｍｏｌ％）溶かした溶液を添加し、５０℃で２時間攪拌した。その後、窒素雰囲気下、１００℃で２時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水３Ｌに投入し、析出した固体沈殿を濾過して得た。得られた固体を水で３回洗浄した後、８０℃の真空乾燥機で２４時間乾燥し、ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂（ＰＢＯＰ－１）を得た。得られたポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂（ＰＢＯＰ－１）の重量平均分子量（Ｍｗ）は２０，０００、酸当量は３３０であった。

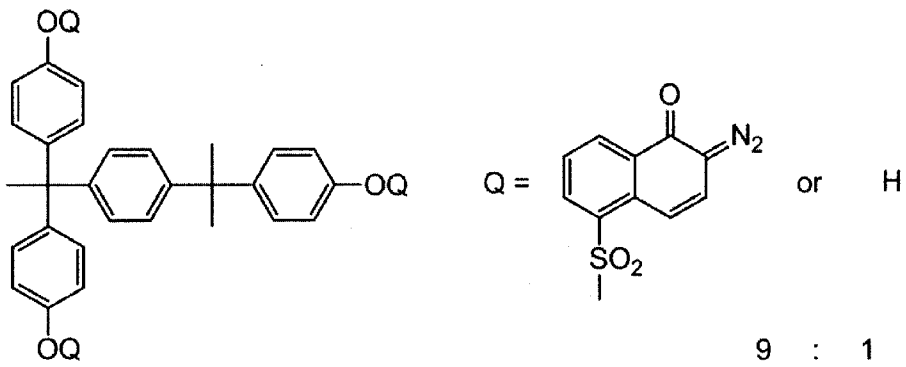
[0217] ＜合成例９　ポリシロキサン樹脂溶液（ＰＳ－１）の合成＞

三口フラスコに、ＭｅＴＭＳを２３．８４ｇ（３５ｍｏｌ％）、ＰｈＴＭＳを４９．５７ｇ（５０ｍｏｌ％）、ＴＭＯＳを３．８１ｇ（５ｍｏｌ％）、ＰＧＭＥＡを７６．３６ｇ仕込んだ。フラスコ内に空気を０．０５Ｌ／分で流し、混合溶液を攪拌しながらオイルバスで４０℃に加熱した。混合溶液をさらに攪拌しながら、水２８．３８ｇにリン酸０．２７１ｇを溶かしたリン酸水溶液を１０分かけて滴下した。滴下終了後、４０℃で３０分間攪拌して、シラン化合物を加水分解させた。加水分解終了後、ＰＧＭＥＡ８．４８ｇにＴＭＳＳｕｃＡ１３．１２ｇ（１０ｍｏｌ％）を溶かした溶液を添加した。その後、バス温を７０℃にして１時間攪拌した後、続いてバス温を１１５℃まで昇温した。昇温開始後、約１時間後に溶液の内温が１００℃に到達し、そこから２時間加熱攪拌した（内温は１００～１１０℃）。２時間加熱攪拌して得られた樹脂溶液を氷浴にて冷却した後、陰イオン交換樹脂および陽イオン交換樹脂を、それぞれ樹脂溶液に対して２重量％加えて１２時間攪拌した。攪拌後、陰イオン交換樹脂および陽イオン交換樹脂を濾過して除去し、ポリシロキサン樹脂溶液（ＰＳ－１）を得た。得られたポリシロキサン樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）は４，２００であり、カルボン酸当量（酸当量）は７００ｇ／ｍｏｌであった。

[0218] ＜合成例１０　感光剤（キノンジアジド化合物ｂ－１）の合成＞

乾燥窒素気流下、ＴｒｉｓＰ－ＰＡ（商品名、本州化学工業（株）製）２１．２２ｇ（０．０５モル）と５－ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリド３６．２７ｇ（０．１３５モル）を１，４－ジオキサン４５０ｇに溶解させ、室温にした。ここに、１，４－ジオキサン５０ｇと混合したトリエチルアミン１５．１８ｇを、系内が３５℃以上にならないように滴下した。滴下後３０℃で２時間撹拌した。トリエチルアミン塩を濾過し、ろ液を水に投入した。その後、析出した沈殿を濾過で集めた。この沈殿を真空乾燥機で乾燥させ、下記構造の感光剤（キノンジアジド化合物ｂ－１）を得た。

[0219] [化15]



9 : 1

[0220] ＜造塩化合物ｄ－１の調製＞

セパラブルフラスコに塩基性染料としてＣ．Ｉ．ベーシックブルー７　９．２５ｇ（０．０１８モル）、純水２００ｇを投入し、６０℃にて３０分撹拌した。酸性染料としてＣ．Ｉ．アシッドレッド５２　１１．５０ｇ（０．０１９．８モル）を純水１２０ｇに溶解させた水溶液を投入後、６０℃にて６０分攪拌した。その後、加熱を停止し室温まで攪拌冷却した。室温まで冷却後、反応液を濾過し、紫色の固体を得た。この固体を減圧下６０℃で８時間乾燥させ、造塩化合物ｄ－１を得た。

[0221] ＜造塩化合物ｄ－２の調製＞

ｄ－１と同様の手法で、塩基性染料としてＣ．Ｉ．ベーシックブルー７の代わりにＣ．Ｉ．ベーシックブルー２６を用いて、造塩化合物ｄ－２を得た

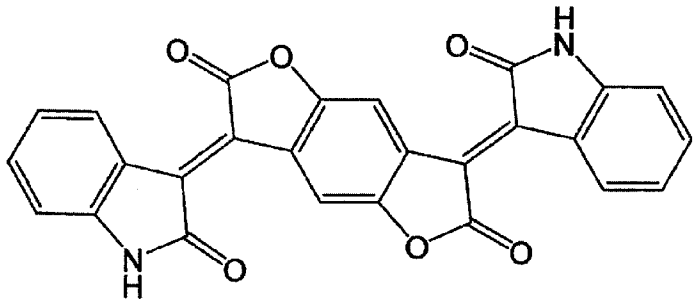
。

[0222] ＜顔料分散液１の調製＞

溶剤成分である７４２．３９ｇのＰＧＭＥＡ中に、塩基性基を有する顔料分散剤である１５．００ｇのＳ－２００００を添加した後に、４－メチルベンゼンスルホン酸を１．００重量％含有するＰＧＭＥＡ溶液を２．７０ｇ添加した。次いで、大気圧下／液温２５℃で１時間撹拌後、さらに６時間静置させることにより、Ｓ－２００００が有する塩基性基と、４－メチルベンゼンスルホン酸が有するスルホ基とを、予め塩形成させた。さらに、１４９．９１ｇのアルカリ可溶性樹脂溶液（上記ＰＩＰ－１を、固形分３０重量％となるようにＰＧＭＥＡを用いて溶解して得られた樹脂溶液（固形分３０．０重量％））を加え、３０分間撹拌した後に、９０．００ｇの下記の構造で表されるベンゾジフラノン系黒色顔料を混合して２０分間撹拌し、予備分散液を得た。分散用メディアとして、０．４ｍｍφのジルコニアビーズ（“トレセラム”（登録商標）、東レ（株）製）が７５体積％充填されたビーズミルに予備分散液を送液して分散処理を１回行い、次いで、循環式で湿式メディア分散処理を行った。３０分間を経過して以降、分散処理時間が１０分間経過するごとに分散機の吐出口からガラス瓶容器の中へ適量抜き出してサンプリングした顔料分散液を、レーザー回折・散乱法粒度分布測定装置（ＵＰＡ１５０、Ｍｉｃｒｏｔｒａｃ社製）にセットして平均分散粒子径を測定した。サンプリングしてから３０分間経過した時点での平均分散粒子径が、メジアン径Ｄ５０（累積５０％体積平均径）として１５０±１０ｎｍであり、かつメジアン径Ｄ９０（累積９０％体積平均径）として３００±３０ｎｍの範囲内となった顔料分散液を、「顔料分散液１」とした。

[0223]

[化16]



[0224] ＜顔料分散液２の調製＞

「顔料分散液１」と同様の手順で、ＰＩＰ－１の溶解をＰＧＭＥＡに替えてＭＢＡを用いて、「顔料分散液２」を調製した。

[0225] ＜顔料分散液３の調製＞

熱プラズマ法により製造した窒化ジルコニウム粒子（ＺｒＮ、日清エンジニアリング（株）製）２００ｇ、ポリイミド前駆体樹脂（ＰＩＰ－１）５０ｇ、およびγ－ブチロラクトン（ＧＢＬ）１０００ｇをタンクに仕込み、ホモミキサーで２０分撹拌し、予備分散液を得た。０．０５ｍｍφジルコニアビーズを７５体積%充填した遠心分離セパレーターを具備した分散機（ウルトラアペックスミル、（株）広島メタル＆マシナリー製）に、得られた予備分散液を供給し、回転速度１０ｍ／ｓで３時間分散を行い、固形分濃度２０重量%、着色材／樹脂（重量比）＝８０／２０の顔料分散液３を得た。組成を表１に示す。

[0226]

[表1]

【表１】

顔料分散液	黒色分散液（重量比率）		
	着色材料	アルカリ可溶性樹脂	溶剤
顔料分散液３	ZrN (16)	PIP-1 (4)	GBL (80)
顔料分散液４	ZrN (16)	PIP-2 (4)	GBL (80)
顔料分散液５	ZrN (16)	PIP-3 (4)	GBL (80)
顔料分散液６	ZrN (16)	PIP-4 (4)	GBL (80)

[0227] ＜顔料分散液４の調製＞

顔料分散液３と同様の方法で、投入するアルカリ可溶性樹脂をＰＩＰ－２とすることで顔料分散液４を得た。

[0228] ＜顔料分散液５の調製＞

顔料分散液３と同様の方法で、投入するアルカリ可溶性樹脂をＰＩＰ－３とすることで顔料分散液５を得た。

[0229] ＜顔料分散液６の調製＞

顔料分散液３と同様の方法で、投入するアルカリ可溶性樹脂をＰＩＰ－４とすることで顔料分散液６を得た。

[0230] ＜顔料分散液７の調製＞

溶剤である７７０．００ｇのＰＧＭＥＡに、３０．００ｇの顔料分散剤１を添加し、５分間攪拌した後に、１００．００ｇのＺＣＲ－１５６９Ｈを添

加して３０分間撹拌した。さらに、（ｂ）成分として、１００．００ｇのＳ０１００ＣＦを添加した後、３０分間撹拌して予備攪拌液を得た。０．４ｍｍφの複合酸化物からなる粉砕メディア（酸化ジルコニウム：酸化ハフニウム：酸化イットリウム：酸化アルミニウム＝重量比９３．３：１．５：４．９：０．３、東レ（株）製）が充填率７５体積％でベッセル内に充填された縦型ビーズミルに予備攪拌液を送液し、循環方式で第一の湿式メディア分散処理を周速８ｍ／ｓで３時間行った。さらに、０．０５ｍｍφの複合酸化物からなる粉砕メディア（酸化ジルコニウム：酸化ハフニウム：酸化イットリウム：酸化アルミニウム＝重量比９３．３：１．５：４．９：０．３、東レ（株）製）が充填率７５体積％でベッセル内に充填された縦型ビーズミルに送液し、循環方式で第二の湿式メディア分散処理を周速９ｍ／ｓで６時間行った後、口径０．８μｍのフィルタで濾過を行い、固形分２０．００重量％の顔料分散液１を調製した。各原料の配合重量を表２に示す。

[0231]

[表2]

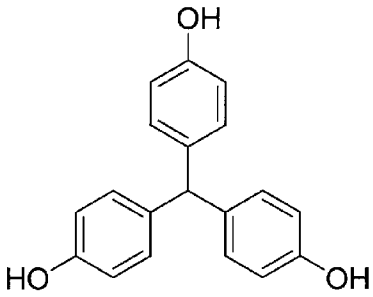
[表2]

顔料分散液	配合重量（g）				合計（g）	顔料分散液の固形分（重量%）
	（b）顔料	分散剤	樹脂	溶剤		
	S0100CF	顔料分散剤1	ZCR-1569H	PGMEA		
顔料分散液7	100.00	30.00	100.00	770.00	1000.00	20.00

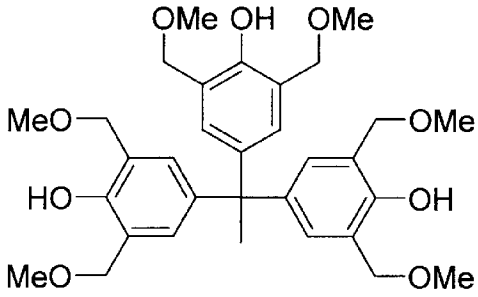
[0232] ＜感光性樹脂組成物Ｒ－１の調製＞

黄色灯下、１：１の重量比率であるγ－ブチロラクトン（ＧＢＬ）および乳酸エチル（ＥＬ）の（Ｃ）溶剤に、（Ａ）アルカリ可溶性樹脂として合成例１で得たポリイミド前駆体樹脂ＰＩ－１、（Ｂ）感光剤として合成例１０で得た化合物ｂ－１、（Ｄ）着色材料のうち、酸性染料と塩基性染料からなる造塩化合物として化合物ｄ－１、非イオン性染料ｄ－３としてＣ．Ｉ．ソルベントブルー４５、下記構造で表される熱発色性化合物ｆ－１（ＢＩＰ－ＰＨＢＺ）、その他添加剤として熱架橋剤ｇ－１（ＨＭＯＭ－ＴＰＨＡＰ）、フェノール性水酸基を有する化合物ｈ－１（ビスフェノールＡＦ）、密着改良剤ｉ－１（ＫＢＭ－４０３）を、表３に示す量を添加し、撹拌して溶解させ、ポジ型感光性樹脂組成物Ｒ－１を調製した。

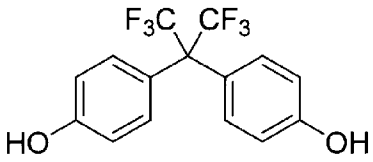
[0233] [化17]



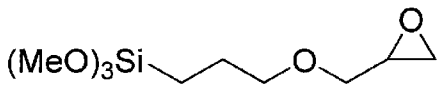
f－1



g－1



h－1



i－1

[0234]

[表3]

[表３]

感光性樹脂組成物	配合重量（ｇ）					
	（Ａ）アルカリ可溶性樹脂	（Ｂ）感光剤	（Ｄ）着色材料		熱発色性化合物	その他	（Ｃ）溶剤
			（Ｄ１）造塩化合物	（Ｄ２）非イオン性染料			
R-1	PI-1(3.5g)	b-1(1.0g)	d-1(0.1g)	d-3(0.27g)	f-1(0.7g)	g-1(0.6g) h-1(0.4g) i-1(0.1g)	GBL(10.0g) EL(10.0g)
R-2	PI-1(3.5g)	b-1(1.0g)	d-2(0.35g)	d-3(0.9g)			
R-3	PIP-1(3.5g)	b-1(1.0g)	d-2(0.35g)	d-3(0.9g)			
R-4	PBO-1(3.5g)	b-1(1.0g)	d-2(0.35g)	d-3(0.9g)			
R-5	PBOP-1(3.5g)	b-1(1.0g)	d-2(0.35g)	d-3(0.9g)			
R-6	PI-1(2.7g) PS-1(0.8g)	b-1(1.0g)	d-2(0.35g)	d-3(0.9g)			

[0235] ＜感光性樹脂組成物Ｒ－２～Ｒ－６の調製＞

Ｒ－１の調製と同様に、Ｒ－２～６を表３に記載の組成にて調製した。

[0236] ＜感光性樹脂組成物Ｒ－７の調製＞

黄色灯下、感光剤である、０．２０ｇのＮＣＩ－８３１を、１３．０１ｇのＰＧＭＥＡに添加して３分間攪拌して溶解させた。これに、４．２８ｇのアルカリ可溶性ポリイミド樹脂溶液Ａ（ＰＩ－１を、固形分３０重量％となるようにＰＧＭＥＡを用いて溶解して得られた樹脂溶液）と、１．０２ｇのアルカリ可溶性カルド樹脂溶液Ａ（アミン価０（ｍｇＫＯＨ／ｇ）であり、樹脂酸価９０（ｍｇＫＯＨ／ｇ）であり、固形分４４．２重量％であり、アルカリ可溶性基としてカルボキシル基を有するアルカリ可溶性カルド樹脂のＰＧＭＥＡ溶液である、“ＡＤＥＫＡ　ＡＲＫＬＳ”（登録商標）ＷＲ－３０１（（株）ＡＤＥＫＡ製））を添加し、２つ以上のラジカル重合性基を有する化合物である、０．９９ｇのＤＰＣＡ－６０を添加して攪拌して調合液を得た。この調合液と、ガラス瓶容器の上澄み液からサンプリングした１０．５０ｇの顔料分散液１とを混合して３０分間撹拌し、ネガ型感光性樹脂組成物Ｒ－７を得た。原料の配合量を表４に示す。

[0237]

[表4]

【表４】

感光性樹脂組成物	配合重量（ｇ）				
	（Ａ）アルカリ可溶性樹脂		（Ｂ）感光剤	（Ｄ）着色材料	２つ以上のラジカル重合性基を有する化合物	（Ｃ）溶剤
R-7	アルカリ可溶性ポリイミド樹脂溶液Ａ（4.28g）	アルカリ可溶性カルド樹脂溶液Ａ（1.02g）	NCI-831（0.2g）	顔料分散液１（10.5g）	DPCA-60（0.99g）	PGMEA（13.01g）
R-8	アルカリ可溶性ポリイミド樹脂溶液Ｂ（4.28g）	アルカリ可溶性カルド樹脂溶液Ａ（1.02g）	NCI-831（0.2g）	顔料分散液２（10.5g）	DPCA-60（0.99g）	MBA（13.01g）

[0238] ＜感光性樹脂組成物Ｒ－８の調製＞

アルカリ可溶性ポリイミド樹脂溶液Ａに替えてアルカリ可溶性ポリイミド樹脂溶液Ｂ（ＰＩ－１を、固形分３０重量％となるようにＭＢＡを用いて溶解して得られた樹脂溶液）を用いて、さらに顔料分散液１に替えて顔料分散液２を用いて、Ｒ－７と同様の手順で、ネガ型感光性樹脂組成物Ｒ－８を調製した。原料の配合量を表４に示す。

[0239] ＜合成例１１　撥液材料（ｅ－１）および（ｅ－２）の合成＞

撹拌装置、還流冷却管、滴下ロート、温度計および窒素ガス吹き込み口を備えた１０００ｍＬの反応容器に、シクロヘキサノンを１００重量部加えて、窒素ガス雰囲気下で１１０℃に昇温した。シクロヘキサノンの温度を１１０℃に維持し、表５に示すモノマー混合溶液を滴下ロートにより２時間で等速滴下して、各モノマー溶液を調製した。滴下終了後、モノマー溶液を、１１５℃まで昇温させ、２時間反応させて撥液材料（ｅ－１）および（ｅ－２）を得た。

[0240]

[表5]

【表５】

（Ｅ）撥液材料（分子量）		モノマー					重合開始剤	連鎖移動剤	溶媒
		アクリルアミド類	パーフルオロ基を有する	エポキシ基を有する	その他				
		ＤＭＡＡ	ＦＡＭＡＣ－６	ＧＭＡ	3-フェノキシベンジルアクリレート				
e-1(4000)	重量部	65	7	25	3		1	2	200
e-2(3500)	重量部	82	4	14	－		1	2	200

[0241] ＜合成例１２　フェノール樹脂（ｊ－１）の合成＞

乾燥窒素気流下、ｍ－クレゾール１０８．０ｇ（１．００モル）、３７重量％ホルムアルデヒド水溶液７５．５ｇ（ホルムアルデヒド０．９３モル）、シュウ酸二水和物０．６３ｇ（０．００５モル）、メチルイソブチルケトン２６４ｇを仕込んだ後、油浴中に浸し、反応液を還流させながら、４時間重縮合反応を行った。その後、油浴の温度を３時間かけて昇温し、その後に、フラスコ内の圧力を４．０ｋＰａ～６．７ｋＰａまで減圧し、揮発分を除去し、溶解している樹脂を室温まで冷却して、ノボラック型フェノール樹脂（ｊ－１）を得た。ＧＰＣから重量平均分子量は３，５００であった。

[0242] ＜感光性樹脂組成物Ｒ－９、Ｒ－１０の調製＞

黄色灯下、表６に示す配合比で各成分を混合し、室温にて十分攪拌を行い溶解させた。その後、得られた溶液を孔径１μｍのフィルターで濾過し、ポジ型感光性樹脂組成物Ｒ－９、Ｒ－１０を得た。

[0243]

[表6]

【表6】

感光性樹脂組成物		(E) 撥液材料	(A) アルカリ可溶性樹脂	フェノール樹脂	架橋剤	(B) 感光剤	(C) 有機溶剤	
R-9	名称	e-1	PIP-1	j-1	HMOM-TPHAP	b-1	PGMEA	PGME
	重量部	1	100	35	20	30	400	400
R-10	名称	e-2	PI-1	j-1	HMOM-TPHAP	b-1	PGMEA	PGME
	重量部	5	100	35	20	30	400	400

[0244] ＜感光性樹脂組成物Ｒ－１１の調製＞

９３．８ｇの顔料分散液３に、アルカリ可溶性樹脂（ＰＩＰ－１）を５０．５ｇ、光酸発生剤としてキノンジアジド化合物（ｂ－１）を１７．０ｇ、フェノール化合物（ｈ－１、ビスフェノールＡＦ）を１３．６ｇ、シリコーン系界面活性剤（ＢＹＫ－３３３）を０．２ｇ、ＧＢＬを１０５．０ｇ、ＰＧＭＥを７２０．０ｇ添加して、全固形分濃度１０重量％、顔料／樹脂（重量比）＝１５／８５のポジ型感光性樹脂組成物Ｒ－１１を得た。組成を表７に示す。

[0245]

[表7]

【表7】

感光性樹脂組成物	組成物										
	(D) 着色材料		(A) アルカリ可溶性樹脂			(C) 溶剤				(B) 感光剤	界面活性剤
	顔料分散液	着色材料	種類	酸当量	(c-1) 成分	(C) 成分中の(C-1)成分含有量	(c-2) 成分	W_{C2}/W_{C1}			
R-11	顔料分散液3	ZrN	PIP-1	220g/mol	GBL	20重量%	PGME	4.0		b-1	BYK-333
R-12	顔料分散液4	ZrN	PIP-2	275g/mol	GBL	20重量%	PGME	4.0		b-1	BYK-333
R-13	顔料分散液5	ZrN	PIP-3	329g/mol	GBL	20重量%	PGME	4.0		b-1	BYK-333
R-14	顔料分散液6	ZrN	PIP-4	366g/mol	GBL	20重量%	PGME	4.0		b-1	BYK-333

[0246] ＜感光性樹脂組成物Ｒ－１２の調製＞

Ｒ－１１と同様の方法で、投入する顔料分散液として顔料分散液３を顔料分散液４に、アルカリ可溶性樹脂としてＰＩＰ－１をＰＩＰ－２に替えて、ポジ型感光性樹脂組成物Ｒ－１２を得た。組成を表７に示す。

[0247] ＜感光性樹脂組成物Ｒ－１３の調製＞

Ｒ－１１と同様の方法で、投入する顔料分散液として顔料分散液３を顔料分散液５に、アルカリ可溶性樹脂としてＰＩＰ－１をＰＩＰ－３に替えて、ポジ型感光性樹脂組成物Ｒ－１３を得た。組成を表７に示す。

[0248] ＜感光性樹脂組成物Ｒ－１４の調製＞

Ｒ－１１と同様の方法で、投入する顔料分散液として顔料分散液３を顔料分散液６に、アルカリ可溶性樹脂としてＰＩＰ－１をＰＩＰ－４に替えて、ポジ型感光性樹脂組成物Ｒ－１４を得た。組成を表７に示す。

[0249] ＜感光性樹脂組成物Ｒ－１５の調製＞

黄色灯下、（Ａ）アルカリ可溶性樹脂としてポリイミド前駆体樹脂（ＰＩＰ－１）（１０．０ｇ）、（Ｂ）感光剤としてｆ－１（１．２ｇ）を（Ｃ）有機溶剤であるＰＧＭＥ（３２．０ｇ）とＧＢＬ（８．０ｇ）に加えた。その後、得られた溶液を０．４５μｍφのフィルターで濾過し、ポジ型感光性樹脂組成物Ｒ－１５を得た。

[0250] ＜感光性樹脂組成物Ｒ－１６の調製＞

黄色灯下、８．５０ｇのＭＢＡと、１６．１６ｇのＰＧＭＥＡとの混合溶剤中に、光重合開始剤として、０．３８ｇのＯＸＥ０３を添加して１０分間攪拌して溶解させた。そこに、シリカ粒子分散液である（ａ）成分として、１．８８ｇのＭＥＫ－ＳＴ－４０を添加し１０分間攪拌して溶解させた。次いで、４．６１ｇのＺＡＨ－１０６と、０．４５ｇのＴＲ４０２０Ｇと、０．３８ｇのＤＰＣＡ－６０と、０．９７ｇのＧＡ－５０６０Ｐとを添加して３０分間攪拌し、透明の調合液を得た。この調合液に１６．６９ｇの顔料分散液７を混合して３０分間撹拌して、固形分１５．００重量％であるネガ型感光性樹脂組成物Ｒ－１６を調製した。各原料の配合重量を表８に示す。

[0251]

[表8]

【表8】

感光性樹脂組成物	配合重量（g）												合計（g）	感光性組成物の固形分（重量%）
	顔料分散液		メタクリル系ポリオール樹脂	（d）成分	（a）成分			ラジカル重合性基を分子内に2つ以上する化合物		光重合開始剤	溶剤			
	顔料分散液7		ZAH-106	TR4020G	MEK-ST-40	OSCAL-1421	MEK-ST-L	DPCA-60	GA-5060P	OXE03	MBA	PGMEA		
R－16	16.69		4.61	0.45	1.88	-	-	0.38	0.97	0.38	8.50	16.16	50.00	15.00
R－17	16.69		4.61	0.45	-	3.75	-	0.38	0.97	0.38	8.50	14.29	50.00	15.00
R－18	16.69		4.61	0.45	-	-	2.50	0.38	0.97	0.38	8.50	15.54	50.00	15.00

[0252] ＜感光性樹脂組成物Ｒ－１７の調製＞

Ｒ－１６の調製と同様に、ＭＥＫ－ＳＴ－４０に替えて、ＯＳＣＡＬ－１４２１を用いて、表８に示す配合量で、ネガ型感光性樹脂組成物Ｒ－１７を調製した。各原料の配合重量を表８に示す。

[0253] ＜感光性樹脂組成物Ｒ－１８の調製＞

Ｒ－１６の調製と同様に、ＭＥＫ－ＳＴ－４０に替えて、ＭＥＫ－ＳＴ－Ｌを用いて、表８に示す配合量で、ネガ型感光性樹脂組成物Ｒ－１８を調製した。各原料の配合重量を表８に示す。

[0254] ＜実施例１～２５、比較例１～３＞

各実施例および比較例における画素分割層とスペーサの表面粗さ、基板の拡散反射光、有機ＥＬ表示装置の密着性、耐候信頼性、電気信頼性、発光特性は、次のように評価した。

[0255] まず、１００ｍｍ×１００ｍｍのＰＥＴ基材中央部に、第一電極としてＡｇＰｄＣｕ（１００ｎｍ）と結晶性ＩＴＯ（１０ｎｍ）を順に真空スパッタ法で成膜し、線幅６０μｍ、１００μｍピッチ、長さ１０ｍｍ、１００本のストライプ状にエッチングした。すなわち基材の露出部分は４０μｍ幅となる。ここに、表９に示した各実施例および比較例に即した感光性樹脂組成物をスピンコート法で塗布し、その後、１００℃のホットプレート上で２分間プリベークして膜を形成した。

[0256] この膜に表９に示したハーフトーンフォトマスクを介してＵＶ露光した後、２．３８％ＴＭＡＨ水溶液で現像し、ネガ型であれば未露光部分のみを溶解、ポジ型であれば露光部のみを溶解させた後、純水でリンスし、パターンを得た。その後、２５０℃、窒素雰囲気下のオーブン中で６０分間キュアして、画素分割層とスペーサのパターン付き基板を得た。なお、スピンコート法での回転数を調整することで、全ての実施例と比較例において、画素分割層の膜厚は１．５ｕｍ、スペーサの膜厚は１．５ｕｍとした。

[0257] なお、比較例１においては、半透過部のない一般的にフルトーンマスクと呼ばれるフォトマスクを用いて、画素分割層とスペーサを個別に作製した。すなわち、画素分割層の塗布、プリベーク、露光、現像、キュアの後、スペ

ーサの塗布、プリベーク、露光、現像、キュアの工程を経ることになる。また、比較例３においては、キュア後にプラズマ処理装置（ＳＰＣ－１００Ｂ＋Ｈ、日立ハイテクノロジーズ社製）を用いて、ＲＩＥモード、酸素ガス、１０００Ｗ、６０秒の粗化処理をおこなった。

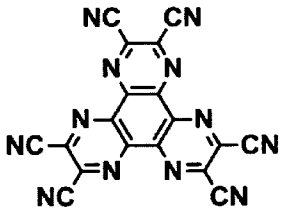
[0258] この状態で、画素分割層とスペーサの表面粗さと基板の拡散反射光を評価した結果を表１０に示す。

[0259] 次に、このパターン付き基板に対して、真空蒸着法により有機ＥＬ層を全面に形成した。なお、蒸着時の真空度は１×１０$^{-3}$Ｐａ以下とし、蒸着中は蒸着源に対して基板を回転させた。まず、正孔注入層として化合物（ＨＴ－１）を１０ｎｍ、正孔輸送層として化合物（ＨＴ－２）を５０ｎｍ蒸着した。次に発光層として、ホスト材料としての化合物（ＧＨ－１）とドーパント材料としての化合物（ＧＤ－１）を、ドープ濃度が体積比１０％になるようにして４０ｎｍの厚さに蒸着した。次に、電子輸送層として化合物（ＥＴ－１）とＬｉＱを体積比１：１で４０ｎｍの厚さに積層した。ここまでの正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層を第一の発光ユニットと呼ぶ。

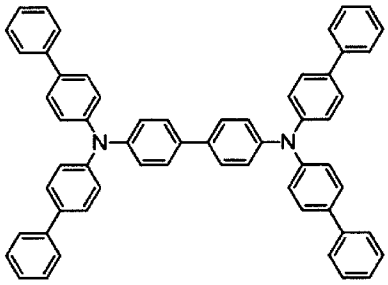
[0260] その後、電子注入層としてＬｉＱを２ｎｍ蒸着した。有機ＥＬ層として用いた化合物の構造を以下に示す。

[0261]

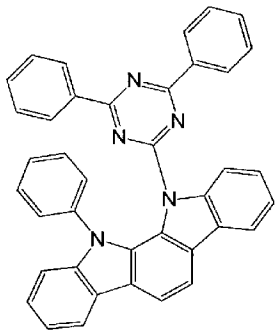
[化18]



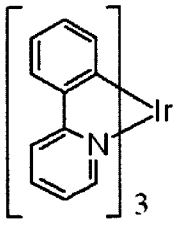
HT−1



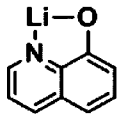
HT−2



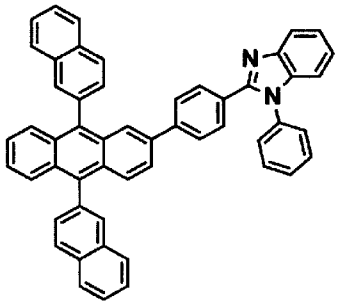
GH−1



GD−1



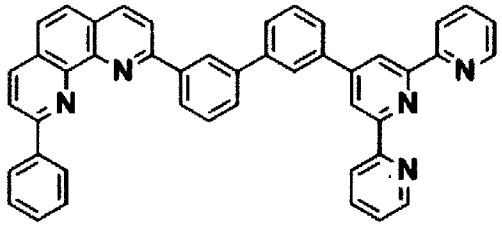
LiQ



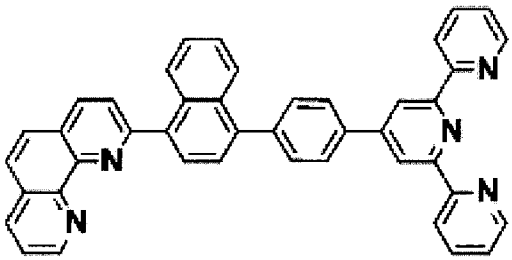
ET−1

[0262]

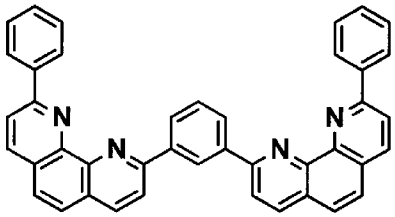
[化19]



ET－2



ET－3



ET－4

[0263] さらに、第一電極と交差するように、線幅４００μｍ、５００μｍピッチ、長さ１０ｍｍ、２０本のストライプ状第二電極を、ＭｇとＡｇを体積比１０：１で１０ｎｍ蒸着した。なお、ここで言う膜厚は水晶発振式膜厚モニター表示値である。

[0264] このようにして、第一電極１００本、第二電極２０本、それらが交差する２００個の発光素子を持つ、有機ＥＬ表示装置を完成させた。本実施例の有

機ＥＬ表示装置の概略図を図８に、有機ＥＬ層を省略した発光素子の概略図を図９示す。その後、有機ＥＬ表示装置の密着性、耐候信頼性、電気信頼性を評価した。結果を、表１０に示す。

[0265]

[表9-1]

[表9－1]

		感光性樹脂組成物（名称）	感光性樹脂組成物（感光性）	透光部透過率（%）	%THT透過率（%）	遮光部透過率（%）	HTフォトマスクI線幅（μm）	画素分離層面積率（%）	HTフォトマスクII線幅（μm）	スペーサ面積率（%）	開口部面積率（%）
実施例	1	R-1	ポジ	100	10	0	30	60	20	20	20
	2	R-1	ポジ	100	20	0	30	60	20	20	20
	3	R-1	ポジ	100	30	0	30	60	20	20	20
	4	R-1	ポジ	100	40	0	30	60	20	20	20
	5	R-1	ポジ	100	50	0	30	60	20	20	20
	6	R-1	ポジ	100	60	0	30	60	20	20	20
	7	R-1	ポジ	100	30	0	15	30	50	50	20
	8	R-1	ポジ	100	30	0	10	20	60	60	20
	9	R-1	ポジ	100	30	0	5	10	70	70	20
	10	R-2	ポジ	100	30	0	30	60	20	20	20
	11	R-3	ポジ	100	30	0	30	60	20	20	20
	12	R-4	ポジ	100	30	0	30	60	20	20	20
	13	R-5	ポジ	100	30	0	30	60	20	20	20
	14	R-6	ポジ	100	30	0	30	60	20	20	20
	15	R-7	ネガ	100	30	0	30	60	20	20	20
	16	R-8	ネガ	100	30	0	30	60	20	20	20
	17	R-9	ポジ	100	30	0	30	60	20	20	20
	18	R-10	ポジ	100	30	0	30	60	20	20	20

[0266]

[表9-2]

【表９－２】

		感光性樹脂組成物（名称）	感光性樹脂組成物（感光性）	透光部透過率（%）	%THT透過率（%）	遮光部透過率（%）	HTフォトマスクI線幅（μm）	画素分離層面積率（%）	HTフォトマスクII線幅（μm）	スペーサ面積率（%）	開口部面積率（%）
実施例	19	R-11	ポジ	100	30	0	30	60	20	20	20
	20	R-12	ポジ	100	30	0	30	60	20	20	20
	21	R-13	ポジ	100	30	0	30	60	20	20	20
	22	R-14	ポジ	100	30	0	30	60	20	20	20
	23	R-16	ネガ	100	30	0	30	60	20	20	20
	24	R-17	ネガ	100	30	0	30	60	20	20	20
	25	R-18	ネガ	100	30	0	30	60	20	20	20
	26	R-1	ポジ	100	30	0	30	60	20	20	20
	27	R-1	ポジ	100	30	0	30	60	20	20	20
	28	R-1	ポジ	100	30	0	30	60	20	20	20
	29	R-1	ポジ	100	30	0	30	60	20	20	20
	30	R-1	ポジ	100	30	0	30	60	20	20	20
	31	R-1	ポジ	100	30	0	30	60	20	20	20
	32	R-1	ポジ	100	30	0	30	60	20	20	20
	33	R-1	ポジ	100	30	0	30	60	20	20	20
比較例	1	R-15	ポジ	100	-	0	30	60	20	20	20
	2	R-15	ポジ	100	30	0	30	60	20	20	20
	3	R-15	ポジ	100	30	0	30	60	20	20	20

[0267]

[表10-1]

【表１０－１】

		Ra1 (nm)	Ra2 (nm)	Ra1-Ra2 (nm)	Ramax (nm)	テーパー角 (度)	シリカ粒子	拡散反射率 (%)	密着性	耐候信頼性	電気信頼性 (mA)	発光特性電圧 (mV)	発光特性輝度 (cd/A)
実施例	1	15.5	15	0.5	15.5	40	B	13	B	A	9.0E-06	12	30
	2	20	15	5	20	40	B	14	A	A	7.0E-06	12	30
	3	30	15	15	30	40	B	15	A	A	5.0E-06	12	30
	4	35	15	20	35	40	B	16	A	A	4.0E-06	12	30
	5	40	15	25	40	40	B	17	A	A	3.0E-06	12	30
	6	45	15	30	45	40	B	18	A	A	2.0E-06	12	30
	7	30	15	15	30	40	B	14	A	A	5.0E-06	12	30
	8	30	15	15	30	40	B	12	A	A	5.0E-06	12	30
	9	30	15	15	30	40	B	10	B	A	5.0E-06	12	30
	10	30	15	15	30	40	B	15	A	A	5.0E-06	12	30
	11	30	15	15	30	40	B	15	A	A	5.0E-06	12	30
	12	30	15	15	30	40	B	15	A	A	5.0E-06	12	30
	13	30	15	15	30	40	B	15	A	A	5.0E-06	12	30
	14	30	15	15	30	40	B	15	A	A	5.0E-06	12	30
	15	45	20	25	45	45	B	20	A	A	1.0E-06	12	30
	16	45	20	25	45	45	B	20	A	A	1.0E-06	12	30
	17	30	15	15	30	40	B	15	A	A	5.0E-06	12	30
	18	30	15	15	30	40	B	15	A	A	5.0E-06	12	30

[0268]

[表10-2]

【表１０－２】

		Ra1 (nm)	Ra2 (nm)	Ra1-Ra2 (nm)	Ramax (nm)	テーパー角 (度)	シリカ粒子	拡散反射率 (%)	密着性	耐候信頼性	電気信頼性 (mA)	発光特性電圧 (mV)	発光特性輝度 (cd/A)
実施例	19	40	15	25	40	30	B	17	A	A	3.0E-06	12	30
	20	40	15	25	40	30	B	17	A	A	3.0E-06	12	30
	21	40	15	25	40	30	B	17	A	A	3.0E-06	12	30
	22	40	15	25	40	30	B	17	A	A	3.0E-06	12	30
	23	48	18	30	48	45	A	23	A	A	1.0E-06	12	30
	24	48	18	30	48	45	A	23	A	A	1.0E-06	12	30
	25	48	18	30	48	45	A	23	A	A	1.0E-06	12	30
	26	30	15	15	30	40	B	15	A	A	5.0E-06	20	25
	27	30	15	15	30	40	B	15	A	A	5.0E-06	10	35
	28	30	15	15	30	40	B	15	A	A	5.0E-06	10	35
	29	30	15	15	30	40	B	15	A	A	5.0E-06	8	35
	30	30	15	15	30	40	B	15	A	A	5.0E-06	30	40
	31	30	15	15	30	40	B	15	A	A	5.0E-06	20	70
	32	30	15	15	30	40	B	15	A	A	5.0E-06	20	70
	33	30	15	15	30	40	B	15	A	A	5.0E-06	16	70
比較例	1	0.3	0.3	0	0.3	30	B	5	C	A	5.0E-05	12	30
	2	0.5	0.3	0.2	0.5	30	B	5	C	A	5.0E-05	12	30
	3	60	60	0	60	40	B	20	A	B	2.0E-06	12	30

[0269]

[表11]

[表１１]

実施例			23	24	25
樹脂組成物（名称）			R－１６	R－１７	R－１８
（ａ）成分を含有するシリカ粒子分散液			MEK-ST-40	OSCAL-1421	MEK-ST-L
シリカ粒子分散液中のシリカ粒子の含有量（重量%）			40.00	20.00	30.00
実施例、比較例における画素分割層の断面解析結果	シリカ粒子のうち、（ａ）成分に該当する成分	一次粒子径の分布範囲（ｎｍ）	－	10～20	20～30
		一次粒子径（ｎｍ）（長径の平均値）	12	15	26
		アスペクト比の分布範囲	1.0～1.1	1.2～1.3	1.0～1.2
		アスペクト比（アスペクト比の平均値）	1.1	1.3	1.2
		ナトリウム原子	有する	有する	有する
	シリカ粒子（（ａ）成分に該当しないものも含む）	一次粒子径の分布範囲（ｎｍ）	10～15	10～20	20～60
		平均一次粒子径（ｎｍ）	12	15	40
		平均アスペクト比	1.1	1.3	1.2

[0270] ＜実施例２６＞

第一の発光ユニットのうち、電子輸送層にＬｉＱを使わず化合物（ＥＴ－１）のみとした以外は実施例１と同様に有機ＥＬ表示装置を作製し、有機ＥＬ表示装置の密着性、耐候信頼性、電気信頼性、発光特性を評価した。感光性樹脂組成物とフォトマスクの条件を表９、評価結果を表１０に示す。

[0271] ＜実施例２７＞

第一の発光ユニットのうち、電子輸送層にＬｉＱを使わず化合物（ＥＴ－２）のみとした以外は実施例１と同様に有機ＥＬ表示装置を作製し、有機ＥＬ表示装置の密着性、耐候信頼性、電気信頼性、発光特性を評価した。感光性樹脂組成物とフォトマスクの条件を表９、評価結果を表１０に示す。

[0272] ＜実施例２８＞

第一の発光ユニットのうち、電子輸送層にＬｉＱを使わず化合物（ＥＴ－３）のみとした以外は実施例１と同様に有機ＥＬ表示装置を作製し、有機ＥＬ表示装置の密着性、耐候信頼性、電気信頼性、発光特性を評価した。感光性樹脂組成物とフォトマスクの条件を表９、評価結果を表１０に示す。

[0273] ＜実施例２９＞

第一の発光ユニットのうち、電子輸送層にＬｉＱを使わず化合物（ＥＴ－４）のみとした以外は実施例１と同様に有機ＥＬ表示装置を作製し、有機ＥＬ表示装置の密着性、耐候信頼性、電気信頼性、発光特性を評価した。感光性樹脂組成物とフォトマスクの条件を表９、評価結果を表１０に示す。

[0274] ＜実施例３０＞

実施例１と同様に、パターン付き基板を得た後、有機ＥＬ層として第一の発光ユニットを積層した。その後、第一の発光ユニット上に、ｎ型電荷発生層として、化合物（ＥＴ－１）と、ドーパント材料である金属Ｌｉとを、蒸着速度比が化合物（ＥＴ－１）：Ｌｉ＝９９：１となるように１０ｎｍ蒸着し、次に、ｐ型電荷発生層として、化合物（ＨＴ－１）を１０ｎｍ蒸着した。

[0275] 電荷発生層に続いて、第一の発光ユニットと同様の有機ＥＬ層を再度形成して、タンデム型とした。その後、電子注入層としてＬｉＱを２ｎｍ蒸着し

た。さらに、第一電極と交差するように、線幅４００μｍ、５００μｍピッチ、長さ１０ｍｍ、２０本のストライプ状第二電極を、ＭｇとＡｇを体積比１０：１で１０ｎｍ蒸着した。なお、ここで言う膜厚は水晶発振式膜厚モニター表示値である。

[0276] このようにして、第一電極１００本、第二電極２０本、それらが交差する２００個の発光素子を持つ、有機ＥＬ表示装置を完成させた。その後、有機ＥＬ表示装置の密着性、耐候信頼性、電気信頼性、発光特性を評価した。感光性樹脂組成物とフォトマスクの条件を表９、評価結果を表１０に示す。

[0277] ＜実施例３１＞

ｎ型電荷発生層のうち、化合物（ＥＴ－１）を化合物（ＥＴ－２）とした以外は実施例３０と同様に有機ＥＬ表示装置を作製し、有機ＥＬ表示装置の密着性、耐候信頼性、電気信頼性、発光特性を評価した。感光性樹脂組成物とフォトマスクの条件を表９、評価結果を表１０に示す。

[0278] ＜実施例３２＞

ｎ型電荷発生層のうち、化合物（ＥＴ－１）を化合物（ＥＴ－３）とした以外は実施例３０と同様に有機ＥＬ表示装置を作製し、有機ＥＬ表示装置の密着性、耐候信頼性、電気信頼性、発光特性を評価した。感光性樹脂組成物とフォトマスクの条件を表９、評価結果を表１０に示す。

[0279] ＜実施例３３＞

ｎ型電荷発生層のうち、化合物（ＥＴ－１）を化合物（ＥＴ－４）とした以外は実施例３０と同様に有機ＥＬ表示装置を作製し、有機ＥＬ表示装置の密着性、耐候信頼性、電気信頼性、発光特性を評価した。感光性樹脂組成物とフォトマスクの条件を表９、評価結果を表１０に示す。

符号の説明

[0280] １ 基材

２ 第一電極

３ 画素分割層

４ スペーサ

５　有機ＥＬ層

６　第二電極

７　ＴＦＴ

８　平坦化層

９　封止層

１０　偏光層

１１　紫外線吸収層

１２　透光部

１３　半透光部

１４　遮光部

１５　円柱

１６　Ｒａ１の測定対象範囲

１７　Ｒａ２の測定対象範囲

１８　有機ＥＬ表示装置

１９　発光素子

請求の範囲

[請求項1] 基材上に第一電極、画素分割層、スペーサを有する基板、さらに、有機ＥＬ層および第二電極を有する有機ＥＬ表示装置であって、該画素分割層の表面粗さ（Ｒａ１）と該スペーサの表面粗さ（Ｒａ２）における最大値をＲａｍａｘとしたときに、Ｒａｍａｘが１．０ｎｍ以上５０ｎｍ以下である、有機ＥＬ表示装置。

[請求項2] 前記Ｒａ１がＲａｍａｘとなる、請求項１に記載の有機ＥＬ表示装置。

[請求項3] 前記基板と前記有機ＥＬ層が接する界面の面積のうち、前記画素分割層と前記有機ＥＬ層が接する界面の面積が、５０％以上である、請求項２に記載の有機ＥＬ表示装置。

[請求項4] 前記Ｒａ２がＲａｍａｘとなる、請求項１に記載の有機ＥＬ表示装置。

[請求項5] 前記基板と前記有機ＥＬ層が接する界面の面積のうち、前記スペーサと前記有機ＥＬ層が接する界面の面積が、５０％以上である、請求項４に記載の有機ＥＬ表示装置

[請求項6] 前記Ｒａ１とＲａ２との差の絶対値が、１．０ｎｍ以上である、請求項１～５のいずれかに記載の有機ＥＬ表示装置。

[請求項7] 前記画素分割層が、一次粒子径５～３０ｎｍのシリカ粒子を含む、請求項１～６のいずれかに記載の有機ＥＬ表示装置。

[請求項8] 前記画素分割層が、アルカリ可溶性樹脂を含有する感光性樹脂組成物の硬化膜を含む、請求項１～７のいずれかに記載の有機ＥＬ表示装置。

[請求項9] 前記アルカリ可溶性樹脂が、アクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリシロキサン樹脂、カルド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリイミド前駆体樹脂、ポリベンゾオキサゾール樹脂、およびポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂からなる群より選択される１種以上のものを含有する、請求項８に記載の有機ＥＬ表示装置。

[請求項10] 前記感光性樹脂組成物が着色材料を含む、請求項８または９に記載の有機ＥＬ表示装置。

[請求項11] 前記感光性樹脂組成物が撥液材料を含む、請求項８～１０のいずれかに記載の有機ＥＬ表示装置。

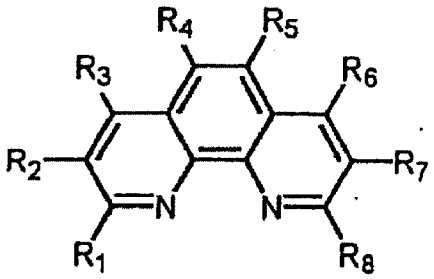
[請求項12] 前記有機ＥＬ層が、電子輸送層および／または電荷発生層を含む、請求項１～１１のいずれかに記載の有機ＥＬ表示装置。

[請求項13] 前記電子輸送層および／または電荷発生層が、ドナー性ドーパントを含む、請求項１２に記載の有機ＥＬ表示装置。

[請求項14] 前記ドナー性ドーパントが、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、該金属類の無機塩、該金属類と有機物との錯体からなる群より選択される１種以上のものを含有する、請求項１３に記載の有機ＥＬ表示装置。

[請求項15] 前記電子輸送層および／または電荷発生層が、下記一般式（１）で表されるフェナントロリン骨格を有する化合物を含む、請求項１２～１４のいずれかに記載の有機ＥＬ表示装置。

[化1]



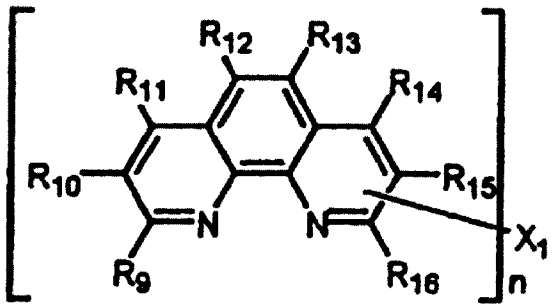
（1）

（ここでR_1～R_8はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基、複素環基の中から選ばれる。但し、R_1、R_3、R_6、R_8の内の少なくとも１つはアダマンチル基、ノルボルニル基、フェニルビニル基、β－ナフチル基、フェナンス

レン基、ピレニル基から選ばれる。）

[請求項16] 前記電子輸送層および／または電荷発生層が、下記一般式（２）で表されるフェナントロリン骨格を有する化合物を含む、請求項１２～１４のいずれかに記載の有機ＥＬ表示装置。

[化2]



（２）

（ここでR_9～R_{16}はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基、複素環基、X_1の中から選ばれる。但し、R_9～R_{16}の内の少なくとも１つはX_1である。ｎは２～６の自然数を表す。X_1は単結合、あるいはベンゼン、アントラセン、ピリジン、エチレン、チオフェン、フラン、メチレン、カルバゾール、シクロヘキサン、スピロビフルオレン、トリフェニルアミン、トリプチセンおよびこれらを組み合わせてなる構造のいずれかに由来するｎ価の、複数のフェナントロリン骨格を連結する連結ユニットである。）

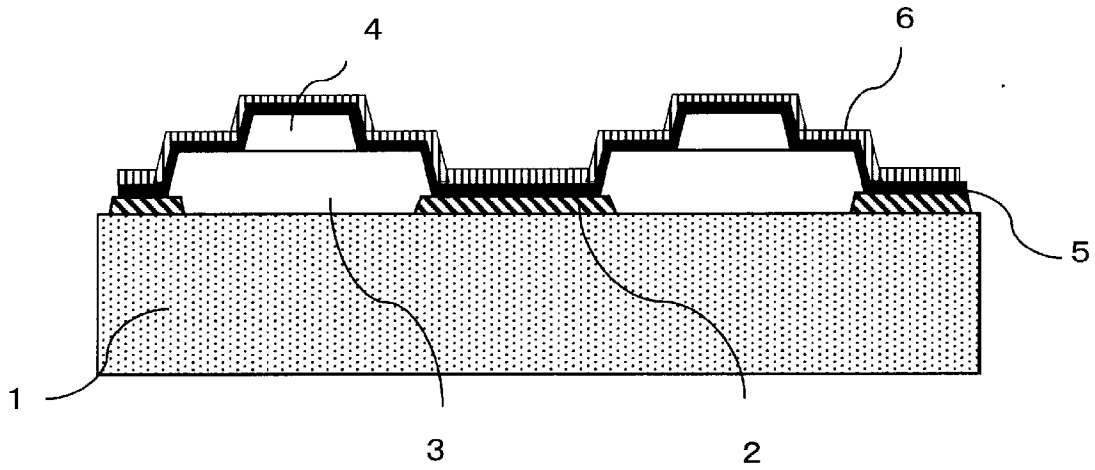
[請求項17] 基材上に第一電極、画素分割層、スペーサを有する基板、さらに、有機ＥＬ層および第二電極を有する有機ＥＬ表示装置の製造方法であって、画素分割層とスペーサを一括加工する工程を有し、一括加工のためのフォトマスクが、透光部、遮光部および半透光部を有するハーフトーンフォトマスクである、有機ＥＬ表示装置の製造方法。

[請求項18] 前記半透光部の透過率が、前記透光部の透過率の１５～５０％である

、請求項１７に記載の有機ＥＬ表示装置の製造方法。

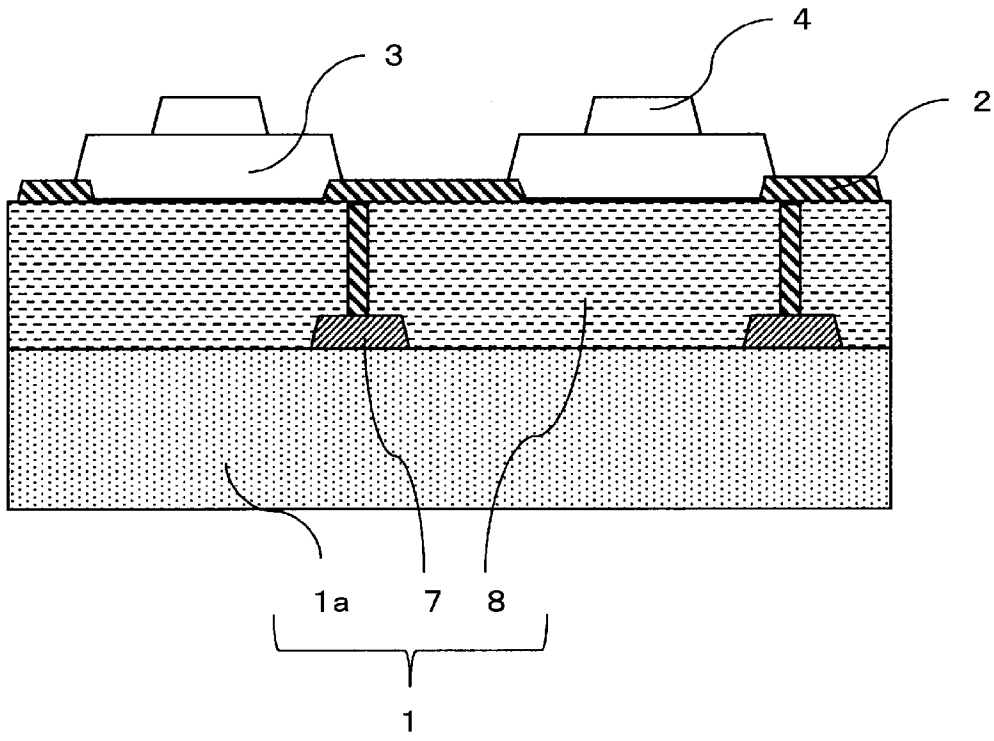
[図1]

【図1】



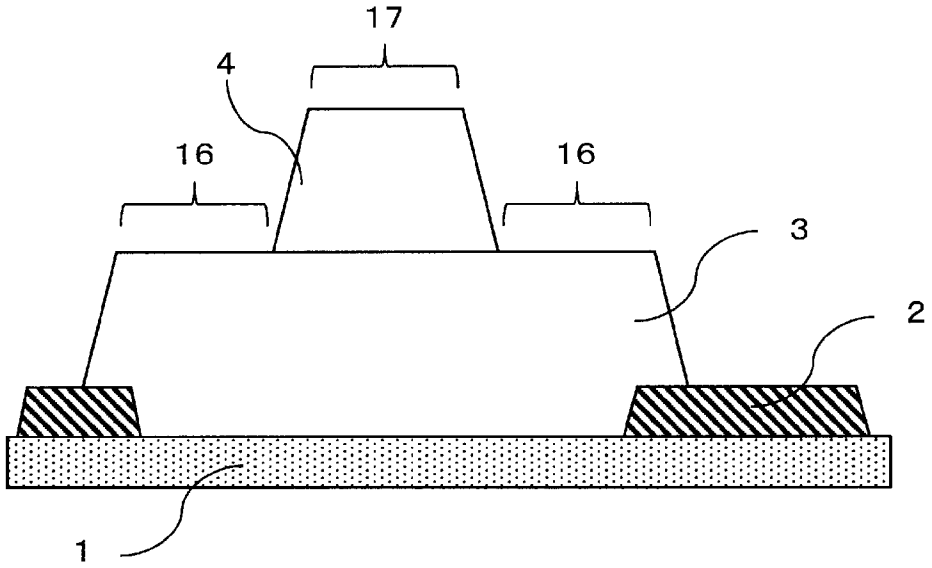
[図2]

【図2】



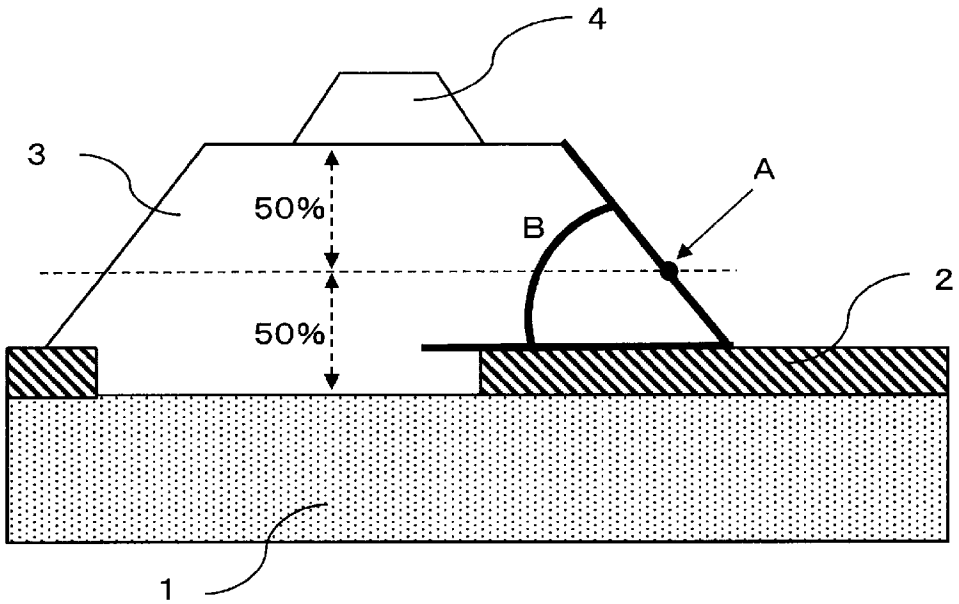
[図3]

【図3】



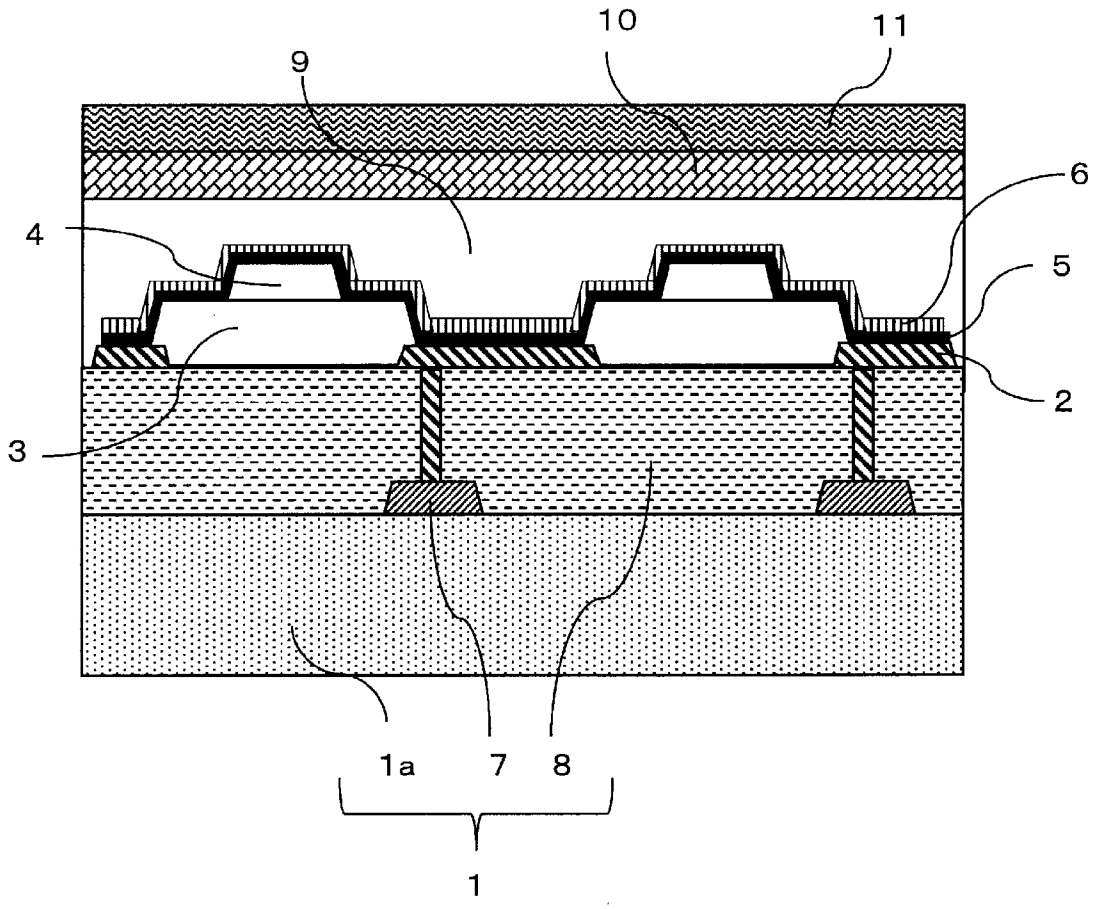
[図4]

【図4】



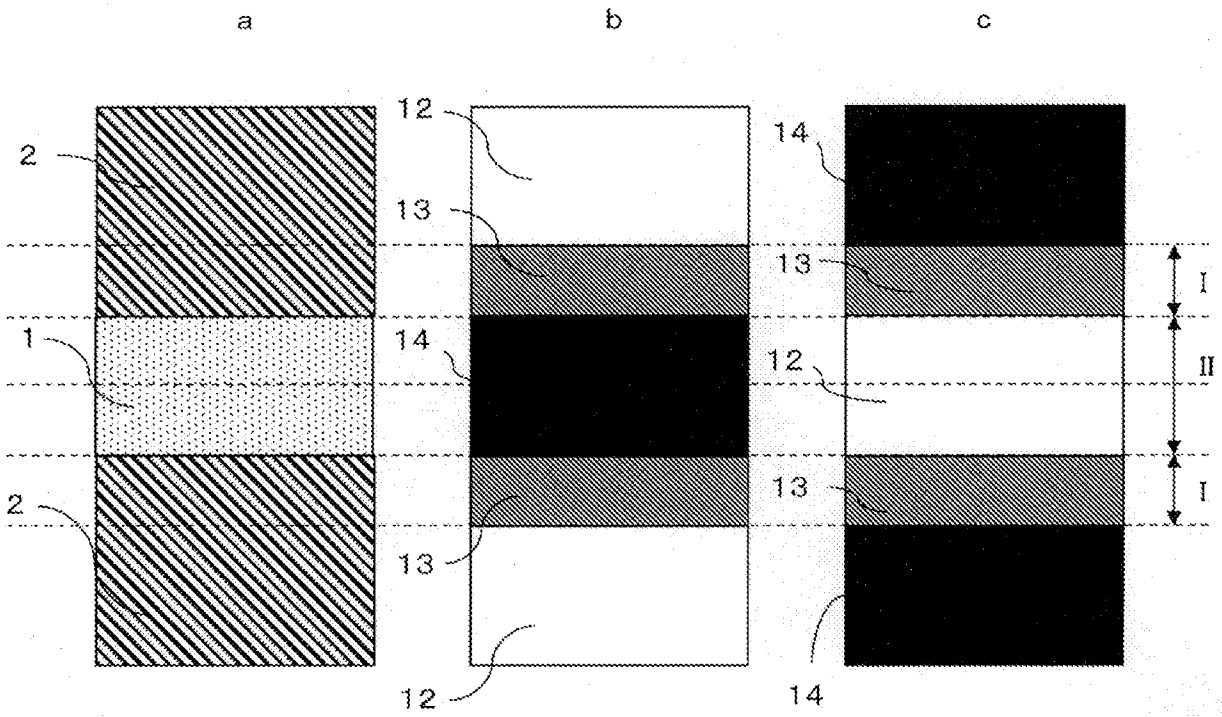
[図5]

【図5】



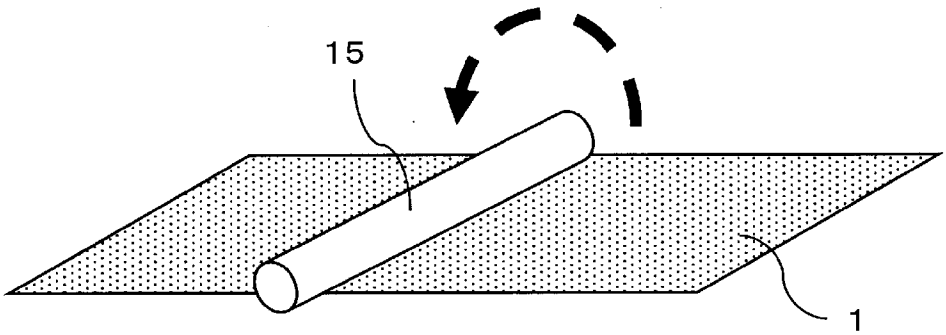
[図6]

【図6】



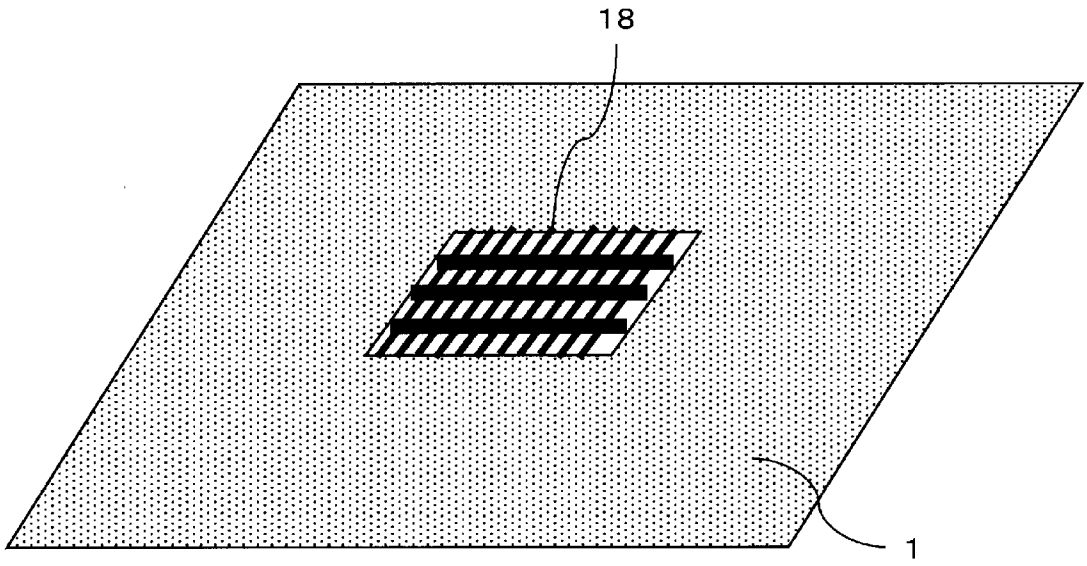
[図7]

【図7】



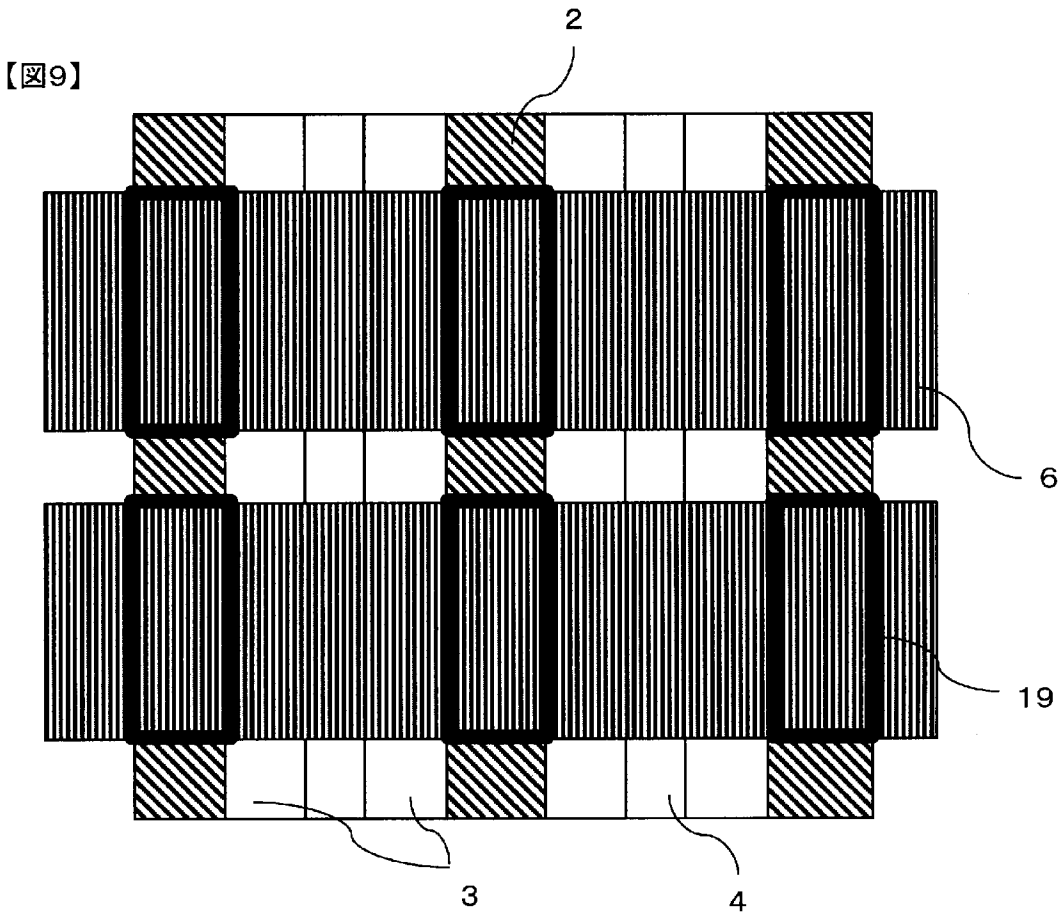
[図8]

【図8】



[図9]

【図9】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/013062

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B 33/22(2006.01)i; ***G09F 9/30***(2006.01)i; ***H01L 27/32***(2006.01)i; ***H01L 51/50***(2006.01)i; ***H05B 33/04***(2006.01)i; ***H05B 33/10***(2006.01)i; ***H05B 33/12***(2006.01)i

FI: H05B33/22 Z; H01L27/32; H05B33/14 A; H05B33/12 B; H05B33/04; G09F9/30 365; G09F9/30 349Z; G09F9/30 320; H05B33/10; H05B33/12 C

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)

H05B33/22; G09F9/30; H01L27/32; H01L51/50; H05B33/04; H05B33/10; H05B33/12

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2020/0091257 A1 (BOE TECHNOLOGY GROUP CO., LTD.) 19 March 2020 (2020-03-19) claims, paragraphs [0039], [0061], fig. 4	1-16
A		17-18
Y	JP 2008-218421 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP.) 18 September 2008 (2008-09-18) paragraph [0058]	1-16
A		17-18
Y	WO 2012/086610 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 28 June 2012 (2012-06-28) paragraphs [0148], [0224], [0226]-[0228]	7-11
Y	JP 2013-506984 A (OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH) 28 February 2013 (2013-02-28) claims	12-16

☑ 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	Date of mailing of the international search report
27 May 2022	**14 June 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6319319 B2 (KONICA MINOLTA, INC.) 09 May 2018 (2018-05-09) paragraphs [0118]-[0120], [0270], [0274]	12-16
Y	KR 10-2019-0053606 A (JINWOONG INDUSTRIAL CO., LTD.) 20 May 2019 (2019-05-20) claim 3, paragraph [0094]	12-16
Y	WO 2020/120791 A1 (NOVALED GMBH) 18 June 2020 (2020-06-18) table 2 (example 4)	12-16
X	US 2020/0235172 A1 (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.) 23 July 2020 (2020-07-23) paragraphs [0243]-[0247], fig. 15, 22	17-18
A		1-16
X	KR 10-2017-0112304 A (LG DISPLAY CO., LTD.) 12 October 2017 (2017-10-12) paragraphs [0096]-[0104], fig. 5a-5f	17-18
A		1-16
A	JP 2001-267080 A (TORAY IND., INC.) 28 September 2001 (2001-09-28) paragraphs [0031]-[0034]	15-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/013062

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2020/0091257 A1	19 March 2020	CN 208622729 U	
JP 2008-218421 A	18 September 2008	(Family: none)	
WO 2012/086610 A1	28 June 2012	CN 103261968 A KR 10-2014-0001915 A TW 201232178 A	
JP 2013-506984 A	28 February 2013	US 2012/0286253 A1 claims WO 2011/039323 A2 EP 2483945 B1 DE 102009047880 A1 CN 102576823 A KR 10-2012-0091133 A	
JP 6319319 B2	09 May 2018	US 2016/0285008 A1 paragraph [0170], tables 1, 2 CN 105706261 A	
KR 10-2019-0053606 A	20 May 2019	(Family: none)	
WO 2020/120791 A1	18 June 2020	EP 3667755 A1 table 2 (example 4) KR 10-2021-0104788 A	
US 2020/0235172 A1	23 July 2020	KR 10-2020-0091059 A CN 111463238 A	
KR 10-2017-0112304 A	12 October 2017	(Family: none)	
JP 2001-267080 A	28 September 2001	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/013062

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H05B 33/22(2006.01)i; G09F 9/30(2006.01)i; H01L 27/32(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i; H05B 33/04(2006.01)i; H05B 33/10(2006.01)i; H05B 33/12(2006.01)i
FI: H05B33/22 Z; H01L27/32; H05B33/14 A; H05B33/12 B; H05B33/04; G09F9/30 365; G09F9/30 349Z; G09F9/30 320; H05B33/10; H05B33/12 C

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（ＩＰＣ））

H05B33/22; G09F9/30; H01L27/32; H01L51/50; H05B33/04; H05B33/10; H05B33/12

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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
Y	US 2020/0091257 A1 (BOE TECHNOLOGY GROUP CO., LTD.) 19.03.2020 (2020-03-19) 特許請求の範囲，段落 [0039],[0061]，図4	1-16
A		17-18
Y	JP 2008-218421 A (三菱化学株式会社) 18.09.2008 (2008-09-18) 段落 [0058]	1-16
A		17-18
Y	WO 2012/086610 A1 (旭硝子株式会社) 28.06.2012 (2012-06-28) 段落 [0148],[0224],[0226]-[0228]	7-11
Y	JP 2013-506984 A (オスラム オプト セミコンダクターズ ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 28.02.2013 (2013-02-28) 特許請求の範囲	12-16
Y	JP 6319319 B2 (コニカミノルタ株式会社) 09.05.2018 (2018-05-09) 段落 [0118]-[0120],[0270],[0274]	12-16

☑ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
27.05.2022	14.06.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
辻本　寛司 20 3908
電話番号 03-3581-1101 内線 3271

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
Y	KR 10-2019-0053606 A (JINWOONG INDUSTRIAL CO., LTD.) 20.05.2019 (2019-05-20) 請求項3, 段落 [0094]	12-16
Y	WO 2020/120791 A1 (NOVALED GMBH) 18.06.2020 (2020-06-18) 表２(実施例４)	12-16
X	US 2020/0235172 A1 (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.) 23.07.2020 (2020-07-23) 段落 [0243]-[0247], 図15,22	17-18
A		1-16
X	KR 10-2017-0112304 A (LG DISPLAY CO., LTD.) 12.10.2017 (2017-10-12) 段落 [0096]-[0104], 図5a-5f	17-18
A		1-16
A	JP 2001-267080 A (東レ株式会社) 28.09.2001 (2001-09-28) 段落 [0031]-[0034]	15-16

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/013062

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 2020/0091257 A1	19.03.2020	CN 208622729 U	
JP 2008-218421 A	18.09.2008	（ファミリーなし）	
WO 2012/086610 A1	28.06.2012	CN 103261968 A KR 10-2014-0001915 A TW 201232178 A	
JP 2013-506984 A	28.02.2013	US 2012/0286253 A1 claims WO 2011/039323 A2 EP 2483945 B1 DE 102009047880 A1 CN 102576823 A KR 10-2012-0091133 A	
JP 6319319 B2	09.05.2018	US 2016/0285008 A1 para. [0170], Tables 1-2 CN 105706261 A	
KR 10-2019-0053606 A	20.05.2019	（ファミリーなし）	
WO 2020/120791 A1	18.06.2020	EP 3667755 A1 Table 2 (Example 4) KR 10-2021-0104788 A	
US 2020/0235172 A1	23.07.2020	KR 10-2020-0091059 A CN 111463238 A	
KR 10-2017-0112304 A	12.10.2017	（ファミリーなし）	
JP 2001-267080 A	28.09.2001	（ファミリーなし）	