

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6233401号
(P6233401)

(45) 発行日 平成29年11月22日 (2017.11.22)

(24) 登録日 平成29年11月2日 (2017.11.2)

(51) Int. Cl.	F I	
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/10	
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14	A
H05B 33/02 (2006.01)	H05B 33/02	
H05B 33/28 (2006.01)	H05B 33/28	
H05B 33/26 (2006.01)	H05B 33/26	Z

請求項の数 10 (全 56 頁)

(21) 出願番号	特願2015-501492 (P2015-501492)	(73) 特許権者	000001270
(86) (22) 出願日	平成26年2月20日 (2014.2.20)		コニカミノルタ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/054015		東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(87) 国際公開番号	W02014/129536	(74) 代理人	110001254
(87) 国際公開日	平成26年8月28日 (2014.8.28)		特許業務法人光陽国際特許事務所
審査請求日	平成28年6月24日 (2016.6.24)	(72) 発明者	黒木 孝彰
(31) 優先権主張番号	特願2013-33199 (P2013-33199)		東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ
(32) 優先日	平成25年2月22日 (2013.2.22)		ニカミノルタ株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
		審査官	大竹 秀紀

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機発光素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

透明基板、内部光取り出し層及び透明金属電極を備える有機発光素子の製造方法において、

前記透明基板上に前記内部光取り出し層を形成する工程と、

前記内部光取り出し層上に前記透明金属電極を形成する工程とを備え、

前記内部光取り出し層を形成する工程では、

平均粒径が0.2 μm以上1 μm未満でかつ屈折率が1.7以上3.0未満の光散乱粒子と、ヒドロキシ基を有する溶媒とを含む塗布液を、前記透明基板上に塗布・パターンニングする工程と、

波長3.0 μmの分光放射輝度に対する波長5.8 μmの分光放射輝度の割合が5%以下である赤外線を、塗布・パターンニング後の前記塗布液に照射し乾燥させる工程とを、

有することを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【請求項2】

請求項1に記載の有機発光素子の製造方法において、

前記内部光取り出し層を形成する工程では、

紫外線又は電子線を照射して乾燥後の前記塗布液を硬化させる工程を有することを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【請求項3】

請求項2に記載の有機発光素子の製造方法において、

前記塗布液を硬化させる工程では、
前記紫外線として波長が150nm以上230nm以下のエキシマー光を照射することを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【請求項4】

請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の有機発光素子の製造方法において、
前記塗布液を塗布・パターンニングする工程では、
前記塗布液をインクジェット方式により塗布・パターンニングすることを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【請求項5】

請求項1から請求項4のいずれか一項に記載の有機発光素子の製造方法において、
前記透明金属電極上に有機機能層を形成する工程を備え、
前記有機機能層を形成する工程では、
平面視したときに、前記有機機能層を、前記内部光取り出し層と重なる位置に形成することを特徴とする有機発光素子の製造方法。 10

【請求項6】

請求項1から請求項5のいずれか一項に記載の有機発光素子の製造方法において、
前記内部光取り出し層を形成する工程では、
ロール・トゥ・ロール方式により、元巻きロールに巻かれた前記透明基板を巻取りロールで巻き取り、その巻取り搬送の途中で、前記透明基板上に前記内部光取り出し層を形成することを特徴とする有機発光素子の製造方法。 20

【請求項7】

請求項1から請求項6のいずれか一項に記載の有機発光素子の製造方法において、
前記内部光取り出し層は、前記透明基板上に形成される、光散乱層と平滑層とを、この順に有しており、
前記内部光取り出し層は（i）屈折率が1.7以上2.5未満であり、（ii）波長450～700nmの範囲内の光に対する吸収率が15%未満であり、（iii）ヘイズ値が30%以上であることを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【請求項8】

請求項1から請求項7のいずれか一項に記載の有機発光素子の製造方法において、
前記透明基板は、可撓性を有する透明基材と、屈折率が1.4以上1.7以下の1層以上のバリア層とを、有していることを特徴とする有機発光素子の製造方法。 30

【請求項9】

請求項7に記載の有機発光素子の製造方法において、
前記光散乱層の層厚をTと、前記光散乱層に含有される光散乱粒子の平均粒径をDとしたとき、 T/D の値が0.75以上3.0以下であることを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【請求項10】

請求項7又は請求項9に記載の有機発光素子の製造方法において、
前記光散乱層に含有される光散乱粒子の前記光散乱層における面内占有率が30%以上であることを特徴とする有機発光素子の製造方法。 40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は有機発光素子の製造方法に関し、特に発光効率や耐久性を向上させながら大量生産に適した有機発光素子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、薄型の発光材料として有機発光素子が注目されている。

有機材料のエレクトロルミネッセンス（Electro Luminescence：EL）を利用した有機発光素子（いわゆる有機EL素子）は、数V～数十V程度の低電圧で発光が可能な薄膜型 50

の完全固体素子であり、高輝度、高発光効率、薄型、軽量といった多くの優れた特徴を有している。このため、各種ディスプレイのバックライト、看板や非常灯等の表示板、照明光源等の面発光体として近年注目されている。

【0003】

このような有機発光素子は、2枚の電極間に有機材料からなる発光層が配置された構成であり、発光層で生じた発光光は電極を透過して外部に取り出される。このため、2枚の電極のうちの少なくとも一方は透明電極として構成され、透明電極側から発光光は取り出される。

有機発光素子は、低電力で高い輝度を得ることができ、視認性、応答速度、寿命、消費電力の点で優れている。一方、有機発光素子の光の利用効率は20%程度であり、素子内での損失が大きいという問題も有している。

10

【0004】

図19は、従来の有機発光素子の概略断面図である。

有機発光素子100は、図中の下層から順に、金属電極101、屈折率が約1.8の有機発光層102、屈折率が約1.8の透明電極103、屈折率が約1.5の透明基板104が積層されて構成されている。図中の符号110a~110eの矢印は有機発光層102から発生した光のうち特徴的なものを示している。

光110aは、発光面である有機発光層102に対して垂直方向の光であり、透明基板104を透過して光取り出し側（空気側）に取り出される。

光110bは、透明基板104と空気との界面に臨界角以下の浅い角度で入射した光であり、透明基板104と空気との界面で屈折して光取り出し側に取り出される。

20

光110cは、透明基板104と空気との界面に臨界角より深い角度で入射した光であり、透明基板104と空気との界面で全反射して光取り出し側に取り出せない光である。これによる損失を「基板損失」と呼び、通常20%程度の損失がある。

光110dは、透明電極103と透明基板104との界面に臨界角より深い角度で入射した光のうち共振条件を満たした光であり、透明電極103と透明基板104との界面で全反射して導波モードが発生し、有機発光層102及び透明電極103内に閉じ込められる光である。これによる損失を「導波損失」と呼び、通常20~25%程度の損失がある。

光110eは、金属電極101へ入射して金属電極101内の自由電子と作用し、導波モードの一種であるプラズモンモードが発生して金属電極101の表面近傍に閉じ込められる光である。これによる損失を「プラズモン損失」と呼び、通常30~40%程度の損失がある。

30

【0005】

このように、従来の有機発光素子100においては、基板損失、導波損失及びプラズモン損失があるので、それらの損失を少なくし、より多くの光を取り出すことが課題となっている。

例えば、特許文献1には、光取り出し面側にレンズシートからなる光散乱部を設けた有機EL (Electro Luminescence) 装置が開示されている。

また、特許文献2には、少なくとも一方の基板表面に、屈折率が1.6以上で、表面の平均粗さが10nm以上である高屈折率凸凹層と、一層以上の、屈折率が1.55以上の基材層からなる、発光装置の発光面側に使用される発光装置用基板及び発光装置が開示されている。

40

【0006】

かかる課題を抱える一方で、有機発光素子は従来の発光体と異なる薄膜面発光が特徴であり、その特徴を生かす可撓性の透明基板（支持体）上での素子形成が要望されている。このような要望に対し、可撓性の透明基板の耐熱性向上からの改善も検討されているが、広く市場で用いられているPETフィルムのような汎用の可撓性の透明基板で良好な有機発光素子を形成する技術の要望は大きい。

しかし、かかる透明基板は耐熱性が低いため、その技術難易度が大きいのが現状である

50

。最近有機発光素子の発光効率や耐久性向上の観点で注目を集めている内部光取り出し（導波モード光）構造に対しても、PETフィルムのような耐熱性の低い可撓性の透明基板で良好な性能を達成できる素材開発・プロセス開発が必要とされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特許第2931211号公報

【特許文献2】特開2004-20746号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0008】

本発明は上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は発光効率や耐久性を向上させながら大量生産に適した有機発光素子の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明に係る上記課題は以下の手段により解決される。

特に本発明に係る有機発光素子の製造方法では、一定の組成を有する内部光取り出し層（光散乱層及び平滑層）を本発明のプロセスにより形成することにより本発明の目的が達成され、本発明のプロセスを、本発明者らは光散乱層・平滑層の低温高速生産プロセス手段と位置付け鋭意検討したところ、本発明の処方、特にヒドロキシ基（-OH基）含有溶媒を用いたインク処方に、赤外線照射による乾燥プロセス工程を組み合わせることにより、従来の熱乾燥プロセスに対し、有意に光取り出し効率・耐久性が向上することを見出した。

20

作用メカニズムは解明できていないが、ヒドロキシ基含有溶媒と光散乱粒子・バインダーとの相溶性・混和性が非常に良好と想定しており、加えて赤外線照射による乾燥での溶媒揮発は伝熱乾燥時の対流揮発現象とは異なる速度で、赤外線吸収一瞬間気化蒸発していると想定され、光散乱層・平滑層中のミクロな層質、例えば結晶性や層密度の向上に寄与し光取り出し効率が向上しているものと推定される。

【0010】

更に赤外線照射後の短波長光（紫外線又は電子線）照射に、光硬化型バインダーを加えたインク処方により、層強度が改善できることは勿論、更に光取り出し効率・耐久性が改善できることが判明し、本発明に至ったものである。

30

この短波長光（紫外線又は電子線）硬化のメカニズムに関しても解明できていないが、バインダーネットワークに取り込まれた高屈折率粒子間の距離を硬化収縮等の作用によりÅオーダーで接近させる効果で層密度が向上している可能性があると考えている。

さらに好ましいエキシマー光源での光照射に関しては、高E（エネルギー）線特有のその反応効率の高さ、着色成分の脱色等の作用も見られ、複雑多岐にわたる反応により、光散乱層・平滑層の性能向上に寄与すると考えられる。

【0011】

本発明の処方・生産プロセスは、従来高温処理が必須であったMie散乱型内部光取り出し構造を低温生産プロセスで実現できるものであり、将来のフレキシブル基板（可撓性を有する透明基板）を用いた有機EL素子にも適用可能な技術の可能性もある。さらに上記技術を、フレキシブル基板を用いた有機EL素子に適用するには、パターンニング技術が重要であり、上記の観点で、IJ（インクジェット）パターンニングが最も生産適用の観点で好ましい。

40

これらを組み合わせることで、フレキシブル基板上に内部散乱型光取り出し層を設けた高効率OLED（有機発光素子）を実証し本発明に至ったものである。

【0012】

1. 透明基板、内部光取り出し層及び透明金属電極を備える有機発光素子の製造方法において、

50

前記透明基板上に前記内部光取り出し層を形成する工程と、
前記内部光取り出し層上に前記透明金属電極を形成する工程とを備え、
前記内部光取り出し層を形成する工程では、
平均粒径が $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $1\ \mu\text{m}$ 未満でかつ屈折率が 1.7 以上 3.0 未満の光散乱粒子と、ヒドロキシ基を有する溶媒とを含む塗布液を、前記透明基板上に塗布・パターンニングする工程と、
波長 $3.0\ \mu\text{m}$ の分光放射輝度に対する波長 $5.8\ \mu\text{m}$ の分光放射輝度の割合が 5% 以下である赤外線、塗布・パターンニング後の前記塗布液に照射し乾燥させる工程とを、
有することを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【0013】

10

2. 第1項に記載の有機発光素子の製造方法において、
前記内部光取り出し層を形成する工程では、
紫外線又は電子線を照射して乾燥後の前記塗布液を硬化させる工程を有することを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【0014】

3. 第2項に記載の有機発光素子の製造方法において、
前記塗布液を硬化させる工程では、
前記紫外線として波長が 150nm 以上 230nm 以下のエキシマー光を照射することを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【0015】

20

4. 第1項から第3項のいずれか一項に記載の有機発光素子の製造方法において、
前記塗布液を塗布・パターンニングする工程では、
前記塗布液をインクジェット方式により塗布・パターンニングすることを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【0016】

5. 第1項から第4項のいずれか一項に記載の有機発光素子の製造方法において、
前記透明金属電極上に有機機能層を形成する工程を備え、
前記有機機能層を形成する工程では、
平面視したときに、前記有機機能層を、前記内部光取り出し層と重なる位置に形成することを特徴とする有機発光素子の製造方法。

30

【0017】

6. 第1項から第5項のいずれか一項に記載の有機発光素子の製造方法において、
前記内部光取り出し層を形成する工程では、
ロール・トゥ・ロール方式により、元巻きロールに巻かれた前記透明基板を巻取りロールで巻き取り、その巻取り搬送の途中で、前記透明基板上に前記内部光取り出し層を形成することを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【0018】

7. 第1項から第6項のいずれか一項に記載の有機発光素子の製造方法において、
前記内部光取り出し層は、前記透明基板上に形成される、光散乱層と平滑層とを、この順に有しており、
前記内部光取り出し層は (i) 屈折率が 1.7 以上 2.5 未満であり、(ii) 波長 $450\sim 700\text{nm}$ の範囲内の光に対する吸収率が 15% 未満であり、(iii) ヘイズ値が 30% 以上であることを特徴とする有機発光素子の製造方法。

40

【0020】

8. 第1項から第7項のいずれか一項に記載の有機発光素子の製造方法において、
前記透明基板は、可撓性を有する透明基材と、屈折率が 1.4 以上 1.7 以下の1層以上のバリア層とを、有していることを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【0021】

9. 第7項に記載の有機発光素子の製造方法において、
前記光散乱層の層厚を T と、前記光散乱層に含有される光散乱粒子の平均粒径を D とし

50

たとき、 T/D の値が0.75以上3.0以下であることを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【0022】

10. 第7項又は第9項に記載の有機発光素子の製造方法において、

前記光散乱層に含有される光散乱粒子の前記光散乱層における面内占有率が30%以上であることを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、発光効率や耐久性を向上させながら大量生産に適した有機発光素子の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】図1は有機発光素子の概略構成を示す断面図である。

【図2】図2は光散乱層と平滑層との積層体の断面の顕微鏡写真であって、光散乱層の層厚 T と光散乱粒子の平均粒径 D との T/D の値が0.6であるときの一例を示すものである。

【図3】図3は光散乱層と平滑層との積層体の断面の顕微鏡写真であって、光散乱層の層厚 T と光散乱粒子の平均粒径 D との T/D の値が4であるときの一例を示すものである。

【図4】図4は光散乱層と平滑層との積層体の断面の顕微鏡写真であって、光散乱層の層厚 T と光散乱粒子の平均粒径 D との T/D の値が0.8であるときの一例を示すものである。

【図5】図5は光散乱層と平滑層との積層体の断面の顕微鏡写真であって、光散乱層の層厚 T と光散乱粒子の平均粒径 D との T/D の値が1.2であるときの一例を示すものである。

【図6】図6は光散乱層と平滑層との積層体の断面の顕微鏡写真であって、光散乱層の層厚 T と光散乱粒子の平均粒径 D との T/D の値が2であるときの一例を示すものである。

【図7】図7は光散乱層を平面視・透視した状態を示す顕微鏡写真であって、光散乱粒子の光散乱層における面内占有率が30%未満であるときの一例を示すものである。

【図8】図8は光散乱層を平面視・透視した状態を示す顕微鏡写真であって、光散乱粒子の光散乱層における面内占有率が30%であるときの一例を示すものである。

【図9】図9は光散乱層を平面視・透視した状態を示す顕微鏡写真であって、光散乱粒子の光散乱層における面内占有率が50%であるときの一例を示すものである。

【図10】図10は光散乱層を平面視・透視した状態を示す顕微鏡写真であって、光散乱粒子の光散乱層における面内占有率が70%であるときの一例を示すものである。

【図11】図11はAFMにて測定された散乱層と平滑層との積層体の平均粗さの測定結果の一例を示す図である。

【図12】図12は内部光取り出し層の製造装置の概略構成を示す図である。

【図13】図13は赤外線ヒーターの概略構成を示す断面図である。

【図14】図14は図13の赤外線ヒーターの変形例を示す断面図である。

【図15】図15はインクジェットの吐出安定性の評価において吐出が良好であるときの様子の一例を示す図である。

【図16】図16はインクジェットの吐出安定性の評価において吐出が良好でないときの様子の一例を示す図である。

【図17】図17は吐出物の濡れ性の評価において1ライン描画した画像を光学顕微鏡で観察した場合に、濡れ性が良好であるときの画像の一例を示す図である。

【図18】図18は吐出物の濡れ性の評価において1ライン描画した画像を光学顕微鏡で観察した場合に、濡れ性が良好でないときの画像の一例を示す図である。

【図19】図19は従来の有機発光素子の構成と光伝播の様子を概略的に示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

【0025】

基本的に、本発明は、透明基板、内部光取り出し層及び透明金属電極を備える有機発光素子の製造方法において、

前記透明基板上に前記内部光取り出し層を形成する工程と、

前記内部光取り出し層上に前記透明金属電極を形成する工程とを備え、

前記内部光取り出し層を形成する工程では、

平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 未満でかつ屈折率が 1.7 以上 3.0 未満の光散乱粒子と、ヒドロキシ基を有する溶媒とを含む塗布液を、前記透明基板上に塗布・パターンニングする工程と、

波長 $3.0\mu\text{m}$ の分光放射輝度に対する波長 $5.8\mu\text{m}$ の分光放射輝度の割合が 5% 以下である赤外線を、塗布・パターンニング後の前記塗布液に照射し乾燥させる工程とを、

有することを特徴としている。

かかる製造方法によれば、有機発光素子の発光効率や耐久性を向上させながら有機発光素子の大量生産を実現することができる。

【0026】

前記内部光取り出し層を形成する工程では、

紫外線又は電子線を照射して乾燥後の前記塗布液を硬化させる工程を有することが好ましい。

これにより、内部光取り出し層の層密度が向上すると考えられ、光取り出し効率・耐久性を向上させることができる。

前記塗布液を硬化させる工程では、

前記紫外線として波長が 150nm 以上 230nm 以下のエキシマー光を照射することが好ましい。

【0027】

前記塗布液を塗布・パターンニングする工程では、

版を使用する印刷方式よりも版を使用しなくても済むという観点で、

前記塗布液をインクジェット方式により塗布・パターンニングすることが好ましい。

【0028】

前記有機発光素子の製造方法では、

前記透明金属電極上に有機機能層を形成する工程を備え、

前記有機機能層を形成する工程では、

平面視したときに、前記有機機能層を、前記内部光取り出し層と重なる位置に形成することが好ましい。

これにより、有機機能層で生じた発光光を内部光取り出し層で有効に取り出すことができる。

【0029】

前記内部光取り出し層を形成する工程では、

ロール・トゥ・ロール方式により、元巻きロールに巻かれた前記透明基板を巻取りロールで巻き取り、その巻取り搬送の途中で、前記透明基板上に前記内部光取り出し層を形成することが好ましい。

これにより、有機発光素子を大量生産することができる。

【0030】

以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。

なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

【0031】

<有機発光素子(10)>

図1に示すとおり、本発明に係る有機発光素子10は、透明基板13上に設けられており、透明基板13側から順に、内部光取り出し層2、透明金属電極1、有機材料等を用い

10

20

30

40

50

て構成された発光機能層 3、及び対向電極 5 aをこの順に積層して構成されている。透明金属電極 1（電極層 1 b）の端部には、取り出し電極 1 6 が設けられている。透明金属電極 1 と外部電源（図示略）とは、取り出し電極 1 6 を介して、電氣的に接続される。有機発光素子 1 0 は、発生させた光（発光光 h）を、少なくとも透明基板 1 3 側から取り出すように構成されている。

【0032】

また、有機発光素子 1 0 の層構造が限定されることはなく、一般的な層構造であってよい。ここでは、透明金属電極 1 がアノード（すなわち陽極）として機能し、対向電極 5 a がカソード（すなわち陰極）として機能することとする。この場合、例えば、発光機能層 3 は、アノードである透明金属電極 1 側から順に正孔注入層 3 a／正孔輸送層 3 b／発光層 3 c／電子輸送層 3 d／電子注入層 3 e を積層した構成が例示されるが、このうち、少なくとも有機材料を用いて構成された発光層 3 c を有することが必須である。正孔注入層 3 a 及び正孔輸送層 3 b は、正孔輸送注入層として設けられてもよい。電子輸送層 3 d 及び電子注入層 3 e は、電子輸送注入層として設けられてもよい。また、これらの発光機能層 3 のうち、例えば、電子注入層 3 e は無機材料で構成されている場合もある。

【0033】

また、発光機能層 3 は、これらの層の他にも正孔阻止層や電子阻止層等が必要に応じて必要箇所に積層されていてもよい。さらに、発光層 3 c は、各波長領域の発光光を発生させる各色発光層を有し、これらの各色発光層を、非発光性の中間層を介して積層させた構造としてもよい。中間層は、正孔阻止層、電子阻止層として機能してもよい。さらに、カソードである対向電極 5 a も、必要に応じた積層構造であってもよい。このような構成において、透明金属電極 1 と対向電極 5 a とで発光機能層 3 が挟持された部分のみが、有機発光素子 1 0 における発光領域となる。

【0034】

また、以上のような層構成においては、透明金属電極 1 の低抵抗化を図ることを目的とし、透明金属電極 1 の電極層 1 b に接して補助電極 1 5 が設けられていてもよい。

【0035】

以上のような構成の有機発光素子 1 0 は、有機材料等を用いて構成された発光機能層 3 の劣化を防止することを目的として、透明基板 1 3 上において後述する封止材 1 7 で封止されている。この封止材 1 7 は、接着剤 1 9 を介して透明基板 1 3 側に固定されている。ただし、透明金属電極 1（取り出し電極 1 6）及び対向電極 5 a の端子部分は、透明基板 1 3 上において発光機能層 3 によって互いに絶縁性を保った状態で封止材 1 7 から露出させた状態で設けられていることとする。

【0036】

以下、上述した有機発光素子 1 0 を構成するための主要各層の詳細とその製造方法について説明する。

【0037】

<透明基板（13）>

透明基板は基本的に、支持体としての透明基材と、屈折率が 1.4 以上 1.7 以下の 1 層以上のバリア層とで、構成されていることが好ましい。

（1）透明基材

本発明の透明基材は、従来公知のガラス基材／フィルム基材を特に制限なく使用でき、本発明の光散乱層／平滑層の構造は当然基材にかかわらず作用するものである。本発明で好ましく用いられる透明基材は、有機発光素子に必要な耐湿性／耐気体透過性等のガスバリア性能を有することが好ましく、フィルム基材においては、バリア性能向上の層を設けることが好ましい。

本発明の「透明基材」とは、透過率 70% 以上の基材をいい、その透過率が好ましくは 80% 以上、更に好ましくは 90% 以上、特に好ましくは 95% 以上である。

本発明の「透明基材」は可撓性を有するのが好ましい。ここでいう「可撓性」とは、φ（直径）50 mm ロールに巻き付け、一定の張力で巻取る前後で割れ等が生じることの無

10

20

30

40

50

い基材をいい、より好ましくはφ 30 mm ロールに巻き付け可能な基材をいう。

【0038】

上記のようなロールに巻き付け可能な透明基材は、従来公知の基材であり、例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリカーボネート（PC）、ポリアリレート、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、ナイロン（Ny）、芳香族ポリアミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド等の各樹脂フィルム、有機無機ハイブリッド構造を有するシルセスキオキサンを基本骨格とした耐熱透明フィルム（製品名 Sila-DEC、チッソ株式会社製）、更に

10

【0039】

コストや入手の容易性の点では、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリカーボネート（PC）等が好ましく用いられ、また光学的透明性、耐熱性、無機層、ガスバリア性層との密着性の点においては、有機無機ハイブリッド構造を有するシルセスキオキサンを基本骨格とした耐熱透明フィルムが好ましく用いることができる。

中でも透明性、耐熱性、取り扱いやすさ、強度及びコストの点から、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリエーテルサルホンフィルム、ポリカーボネートフィルムが好ましく、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルムがより好ましい。

20

更に熱膨張時の収縮を最大限抑えるため、熱アニール等の処理を行った低熱収処理品が最も好ましい。

【0040】

透明基材の厚さは10～500 μmが好ましく、より好ましくは20～250 μmであり、さらに好ましくは30～150 μmである。透明基材の厚さが10～500 μmの範囲にあることで、安定したガスバリア性を得られ、また、ロール・トゥ・ロール方式の搬送に適したものになる。

【0041】

（2）バリア層

30

（2.1）特性及び形成方法

本発明の透明基材がフィルム基材である場合には、屈折率が1.4以上1.7以内の1層以上のバリア層（低屈折率層）を設けることが重要である。このようなバリア層としては、公知の素材を特に制限なく使用できるが、例えば以下のような素材を好ましく使用できる。

【0042】

バリア層は無機前駆体化合物を含有する層であって、透明基材上に少なくとも1層の無機前駆体化合物を含有する塗布液を塗布することにより形成される。

【0043】

塗布方法としては、任意の適切な方法が採用され得る。

40

具体例としては、ロールコート法、フローコート法、インクジェット法、スプレーコート法、プリント法、ディップコート法、流延成膜法、バーコート法、グラビア印刷法等が挙げられる。

塗布厚さは、目的に応じて適切に設定され得る。例えば、塗布厚さは、乾燥後の厚さが好ましくは1 nm～10 μm程度、さらに好ましくは10 nm～10 μm程度、最も好ましくは30 nm～1 μm程度となるように設定され得る。

【0044】

（2.2）無機前駆体化合物

本発明に用いられる無機前駆体化合物とは、特定の雰囲気下で真空紫外線照射によって金属酸化物や金属窒化物や金属酸化窒化物を形成しうる化合物であれば特に限定されない

50

が、本発明の製造方法に適する化合物としては、特開平 8-112879 号公報に記載されているように比較的低温で改質処理され得る化合物が好ましい。

【0045】

具体的には、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を有するポリシロキサン（ポリシルセスキオキサンを含む）、 $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ 結合を有するポリシラザン、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合と $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ 結合の両方を含むポリシロキサザン等を上げることができる。これらは 2 種以上を混合して使用することができる。また、異なる化合物を逐次積層したり、同時積層したりしても使用可能である。

【0046】

(2. 2. 1) ポリシロキサン

本発明で用いられるポリシロキサンとしては、一般構造単位としての $[\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}]$ 、 $[\text{R}_2\text{SiO}]$ 、 $[\text{RSiO}_{3/2}]$ 、及び $[\text{SiO}_2]$ を含むことができる。ここで R は、水素原子、1~20 の炭素原子を含むアルキル基の例えばメチル、エチル及びプロピルなど、アリール基の例えばフェニル、不飽和アルキル基の例えばビニルからなる群より独立して選択される。特定のポリシロキサン基の例には、 $[\text{PhSiO}_{3/2}]$ 、 $[\text{MeSiO}_{3/2}]$ 、 $[\text{HSiO}_{3/2}]$ 、 $[\text{MePhSiO}]$ 、 $[\text{Ph}_2\text{SiO}]$ 、 $[\text{PhViSiO}]$ 、 $[\text{ViSiO}_{3/2}]$ 、 $[\text{MeHSiO}]$ 、 $[\text{MeViSiO}]$ 、 $[\text{Me}_2\text{SiO}]$ 及び $[\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}]$ などが挙げられる。また、ポリシロキサンの混合物やコポリマーも使用可能である。

【0047】

(2. 2. 2) ポリシルセスキオキサン

本発明においては、上述のポリシロキサンの中でもポリシルセスキオキサンを用いることが好ましい。ポリシルセスキオキサンはシルセスキオキサンを構造単位に含む化合物である。「シルセスキオキサン」とは、 $[\text{RSiO}_{3/2}]$ で表される化合物であり、通常、 RSiX_3 (R は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラアルキル基等であり、X は、ハロゲン及びアルコキシ基等である) 型化合物が加水分解-重縮合して合成されるポリシロキサンである。シスセスキオキサンの分子配列の形状としては、代表的には無定形構造、ラダー状構造、籠型構造又はその部分開裂構造体（籠型構造からケイ素原子が一原子欠けた構造や籠状構造の一部ケイ素-酸素結合が切断された構造）等が知られている。

【0048】

これらのポリシルセスキオキサンの中でも、いわゆる水素シルセスキオキサンポリマーを用いることが好ましい。水素シルセスキオキサンポリマーには、式： $\text{HSi}(\text{OH})_x(\text{OR})_y\text{O}_{z/2}$ のヒドリドシロキサンポリマーが挙げられ、各々の R は有機基又は置換された有機基であり、酸素原子によってケイ素に結合した場合、加水分解性置換基を形成し、 $x=0\sim 2$ 、 $y=0\sim 2$ 、 $z=1\sim 3$ 、 $x+y+z=3$ である。R の例には、アルキル基の例えばメチル、エチル、プロピル及びブチルなど、アリール基の例えばフェニル、アルケニル基の例えばアリル及びビニルが挙げられる。そのようなものとして、これらの樹脂は、完全に縮合され $(\text{HSiO}_{3/2})_n$ 、あるいは部分的にのみ加水分解され（即ち、一部の $\text{Si}-\text{OR}$ を含む）及び／又は部分的に縮合される（即ち、一部の $\text{Si}-\text{OH}$ を含む）ことができる。

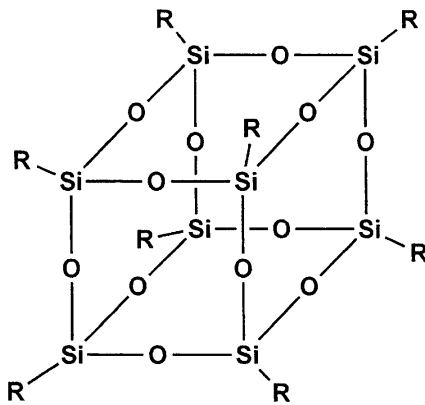
【0049】

籠型シルセスキオキサンの例としては、 $[\text{RSiO}_{3/2}]_8$ の化学式で表される下記一般式 (1) のシルセスキオキサン、 $[\text{RSiO}_{3/2}]_{10}$ の化学式で表される下記一般式 (2) のシルセスキオキサン、 $[\text{RSiO}_{3/2}]_{12}$ の化学式で表される下記一般式 (3) のシルセスキオキサン、 $[\text{RSiO}_{3/2}]_{14}$ の化学式で表される下記一般式 (4) のシルセスキオキサン及び $[\text{RSiO}_{3/2}]_{16}$ の化学式で表される下記一般式 (5) のシルセスキオキサンが挙げられる。

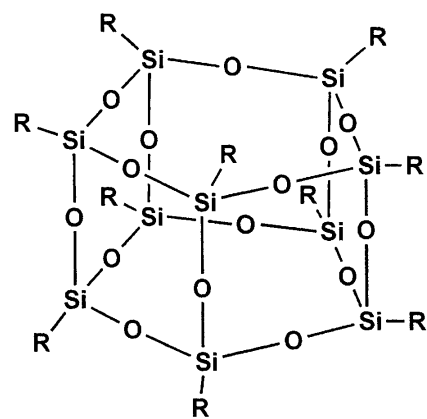
【0050】

【化 1】

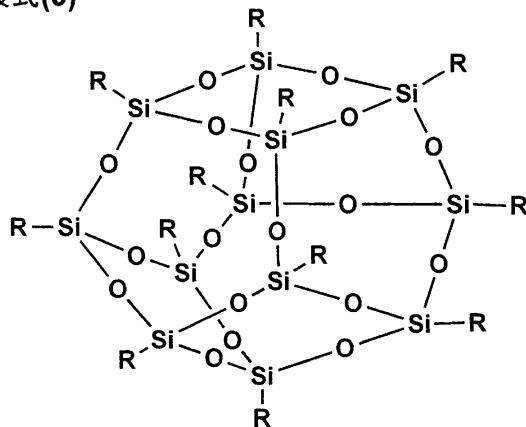
一般式(1)



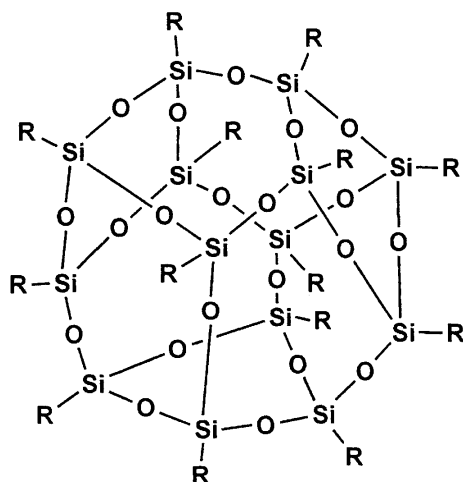
一般式(2)



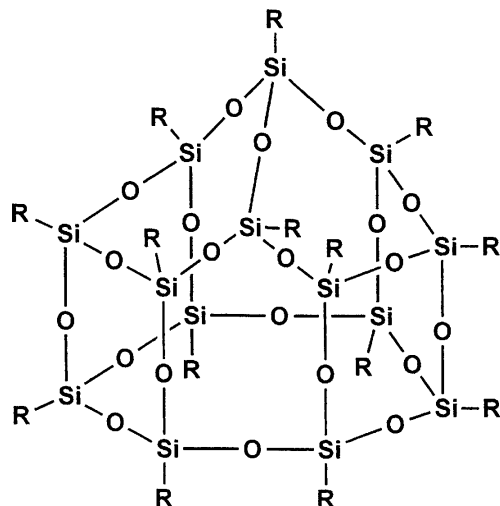
一般式(3)



一般式(4)



一般式(5)



【0051】

$[\text{R Si O}_{3/2}]_n$ で表される籠型シルセスキオキサンにおける n の値としては、6 から 20 の整数であり、好ましくは 8、10 又は 12 であり、特に好ましくは 8 又は 8、10 及び 12 の混合物である。また、籠型シルセスキオキサンの一部のケイ素-酸素結合が部分的に開裂した $[\text{R Si O}_{3/2}]_{n-m} (\text{O}_{1/2}\text{H})_{2+m}$ (n は 6 ~ 20 の整数であり、 m は 0 又は 1 である。) で表される籠型シルセスキオキサンの好ましい例としては、一般式 (1) の一部が開裂したトリシラノール体、 $[\text{R Si O}_{3/2}]_7 (\text{O}_{1/2}\text{H})_3$ で表される下記一般式 (6) のシルセスキオキサン、 $[\text{R Si O}_{3/2}]_8 (\text{O}_{1/2}\text{H})_2$ の化学式で表される下

10

20

30

40

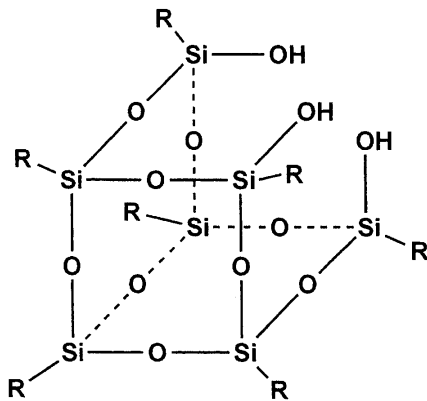
50

記一般式(7)のシルセスキオキサン及び $[R Si O_{3/2}]_8 (O_{1/2}H)_2$ の化学式で表される下記一般式(8)のシルセスキオキサンが挙げられる。

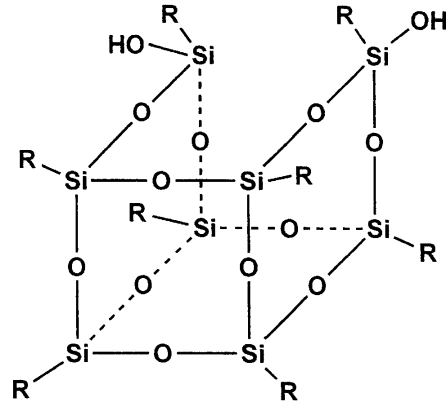
【0052】

【化2】

一般式(6)

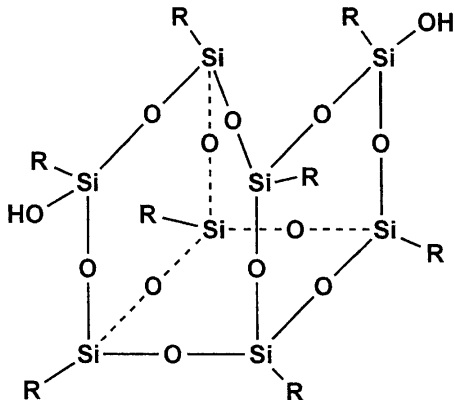


一般式(7)



10

一般式(8)



20

【0053】

上記一般式(1)～(8)におけるRとしては、水素原子、炭素数1～20の飽和炭化水素基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数7～20のアラルキル基及び炭素数6～20のアリール基が挙げられる。中でもRは重合反応が可能な重合性官能基であることが好ましい。

30

【0054】

炭素数1～20の飽和炭化水素基の例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、ブチル基(n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、sec-ブチル基等)、ペンチル基(n-ペンチル基、i-ペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基等)、ヘキシル基(n-ヘキシル基、i-ヘキシル基、シクロヘキシル基等)、ヘプチル基(n-ヘプチル基、i-ヘプチル基等)、オクチル基(n-オクチル基、i-オクチル基、t-オクチル基等)、ノニル基(n-ノニル基、i-ノニル基等)、デシル基(n-デシル基、i-デシル基等)、ウンデシル基(n-ウンデシル基、i-ウンデシル基等)及びドデシル基(n-ドデシル基、i-ドデシル基等)などが挙げられる。成形時の溶融流動性、難燃性及び操作性のバランスを考慮すると、好ましくは炭素数1～16の飽和炭化水素であり、特に好ましくは炭素数1～12の飽和炭化水素である。

40

【0055】

炭素数2～20のアルケニル基としては、非環式アルケニル基及び環式アルケニル基が挙げられる。その例としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、シクロヘキセニルエチル基、ノルボルネニルエチル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基及びドデセニ

50

ル基などが挙げられる。成形時の溶融流動性、難燃性及び操作性のバランスを考慮すると、好ましくは炭素数 2 ～ 16 のアルケニル基であり、特に好ましくは炭素数 2 ～ 12 のアルケニル基である。

【0056】

炭素数 7 ～ 20 のアラアルキル基の例としては、ベンジル基及びフェネチル基又は炭素数 1 ～ 13、好ましくは炭素数 1 ～ 8 のアルキル基のうち 1 置換又は複数置換されたベンジル基及びフェネチル基等が挙げられる。

【0057】

炭素数 6 ～ 20 のアリール基の例としては、フェニル基及びトリル基又は炭素数 1 ～ 14、好ましくは炭素数 1 ～ 8 のアルキル基で置換されたフェニル基、トリル基及びキシリル基等が挙げられる。

10

【0058】

上記の籠型シルセスキオキサン類は、Aldrich 社、Hybrid Plastic 社、チッソ株式会社、アヅマックス社等から市販されている化合物をそのまま用いてもよく、また、Journal of American Chemical Society 誌、第 111 巻、1741 頁（1989 年）等に基づいて合成された化合物を用いてもよい。

【0059】

ポリシルセスキオキサンの籠型構造の部分開裂構造体とは、 $[\text{RSiO}_{3/2}]_8$ の化学式で表される一つの籠型ユニットから Si-O-Si 結合が開裂して生成した Si-OH が 3 個以下の化合物、又は $[\text{RSiO}_{3/2}]_8$ の化学式で表される閉じた籠型構造の中から Si 原子の欠損が一つ以下の化合物を示す。

20

【0060】

籠型シルセスキオキサンにおいても、 $[\text{HSiO}_{3/2}]_8$ 等の水素シルセスキオキサンを好ましく用いることができる。

【0061】

(2. 2. 3) ポリシラザン

本発明で用いられるポリシラザンとは、ケイ素-窒素結合を持つポリマーで、Si-N、Si-H、N-H 等からなる SiO_2 、 Si_3N_4 及び両方の中間固溶体 SiO_xN_y ($x: 0.1 \sim 1.9$, $y: 0.1 \sim 1.3$) 等の無機前駆体ポリマーである。

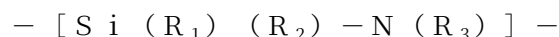
30

【0062】

本発明に好ましく用いられるポリシラザンとしては、下記一般式 (A) で表される。

【0063】

一般式 (A)



式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基を表す。

【0064】

本発明では、得られるバリア層としての緻密性の観点からは、 R_1 、 R_2 及び R_3 の全てが水素原子であるパーヒドロポリシラザンが特に好ましい。

40

【0065】

一方、その Si と結合する水素部分が一部アルキル基等で置換されたオルガノポリシラザンは、メチル基等のアルキル基を有することにより下地基材との接着性が改善され、かつ硬くてもろいポリシラザンによるセラミック層に韌性を持たせることができるため、より層厚を厚くした場合でもクラックの発生が抑えられる利点がある。用途に応じて適宜、これらパーヒドロポリシラザンとオルガノポリシラザンを選択してよく、混合して使用することもできる。

【0066】

パーヒドロポリシラザンは直鎖構造と 6 及び 8 員環を中心とする環構造が存在した構造と推定されている。その分子量は数平均分子量 (Mn) で約 600 ～ 2000 程度 (ポリ

50

スチレン換算)であり、液体又は固体の物質であり、分子量により異なる。これらは有機溶媒に溶解した溶液状態で市販されており、市販品をそのままポリシラザン含有塗布液として使用することができる。

【0067】

低温でセラミック化するポリシラザンの別の例としては、上記ポリシラザンにケイ素アルコキシドを反応させて得られるケイ素アルコキシド付加ポリシラザン(特開平5-238827号公報)、グリシドールを反応させて得られるグリシドール付加ポリシラザン(特開平6-122852号公報)、アルコールを反応させて得られるアルコール付加ポリシラザン(特開平6-240208号公報)、金属カルボン酸塩を反応させて得られる金属カルボン酸塩付加ポリシラザン(特開平6-299118号公報)、金属を含むアセチルアセトナート錯体を反応させて得られるアセチルアセトナート錯体付加ポリシラザン(特開平6-306329号公報)及び金属微粒子を添加して得られる金属微粒子添加ポリシラザン(特開平7-196986号公報)等が挙げられる。

10

【0068】

ポリシラザンを含有する液体を調製する有機溶媒としては、ポリシラザンと容易に反応してしまうようなアルコール系や水分を含有するものを用いることは好ましくない。具体的には、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素及び芳香族炭化水素等の炭化水素溶媒、ハロゲン化炭化水素溶媒、脂肪族エーテル及び脂環式エーテル等のエーテル類が使用できる。具体的には、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、ソルベッソ及びターペン等の炭化水素、塩化メチレン及びトリクロロエタン等のハロゲン炭化水素、ジブチルエーテル、ジオキサン及びテトラヒドロフラン等のエーテル類等がある。これらの溶剤は、ポリシラザンの溶解度や溶剤の蒸発速度、等目的にあわせて選択し、複数の溶剤を混合しても良い。

20

【0069】

ポリシラザン含有塗布液中のポリシラザン濃度は目的とするシリカ層厚や塗布液のポットライフによっても異なるが、0.2~35質量%程度である。

【0070】

有機ポリシラザンは、そのSiと結合する水素部分が一部アルキル基等で置換された誘導体であってもよい。アルキル基、特に最も分子量の少ないメチル基を有することにより下地基材との接着性が改善され、かつ硬くてもろいシリカ層に韌性を持たせることができ、より層厚を厚くした場合でもクラックの発生が抑えられる。

30

【0071】

酸化ケイ素化合物への改質処理を促進するために、アミンや金属の触媒を添加することもできる。具体的には、AZエレクトロニックマテリアルズ(株)製 アクアミカ NA X120-20、NN110、NN310、NN320、NL110A、NL120A、NL150A、NP110、NP140、SP140などが挙げられる。

【0072】

(2.2.4) ポリシロキサザン

本発明に係るポリシロキサザンは、主たる繰返し単位が $-(SiH_2)_n(NH)_r-$ と $-(SiH_2)_mO-$ (式中n、m、rは1、2又は3)で示される化合物である。

40

【0073】

(2.2.5) 触媒

本発明に係る無機前駆体を含有する溶液(塗布液ともいう)中には、必要に応じて、触媒を添加することができる。

【0074】

具体的に示すと、1-メチルピペラジン、1-メチルピペリジン、4,4'-トリメチレンジピペリジン、4,4'-トリメチレンビス(1-メチルピペリジン)、ジアザビシクロ-[2,2,2]オクタン、シス-2,6-ジメチルピペラジン、4-(4-メチルピペリジン)ピリジン、ピリジン、ジピリジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコ

50

リン、ピペリジン、ルチジン、ピリミジン、ピリダジン、4, 4'-トリメチレンジピリジン、2-(メチルアミノ)ピリジン、ピラジン、キノリン、キノキサリン、トリアジン、ピロール、3-ピロリン、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール及び1-メチルピロリジンなどのN-ヘテロ環状化合物；メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、トリプロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、ペンチルアミン、ジペンチルアミン、トリペンチルアミン、ヘキシルアミン、ジヘキシルアミン、トリヘキシルアミン、ヘプチルアミン、ジヘプチルアミン、オクチルアミン、ジオクチルアミン、トリオクチルアミン、フェニルアミン、ジフェニルアミン及びトリフェニルアミンなどのアミン類；更にDBU（1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]7-ウンデセン）、DBN（1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]5-ノネン）、1, 5, 9-トリアザシクロドデカン及び1, 4, 7-トリアザシクロノナンなどが挙げられる。

10

【0075】

また、有機酸、無機酸、金属カルボン酸塩、アセチルアセトナ錯体及び金属微粒子も好ましい触媒として挙げられる。有機酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、マレイン酸及びステアリン酸などが、また無機酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、過酸化水素、塩素酸及び次亜塩素酸などが挙げられる。金属カルボン酸塩としては、式： $(RCOO)_nM$ 〔式中、Rは脂肪族基、又は脂環族基で、炭素数1~22のものを表し、MはNi、Ti、Pt、Rh、Co、Fe、Ru、Os、Pd、Ir及びAlからなる群より選択された少なくとも1種の金属を表し、nはMの原子価である。〕で表される化合物である。金属カルボン酸塩は無水物でも水和物でもよい。アセチルアセトナ錯体としては、アセチルアセトン（2, 4-ペンタジオン）から酸解離により生じた陰イオン $acac^-$ が金属原子に配位した錯体であり、一般的には、式 $(CH_3COCHCOCH_3)_nM$ 〔式中、Mはイオン価nの金属を表す。〕好適な金属Mとしては、例えば、ニッケル、白金、パラジウム、アルミニウム及びロジウムなどが挙げられる。金属微粒子としては、Au、Ag、Pd及びNiが好ましく、特にAgが好ましい。金属微粒子の粒径は、0.5 μm より小さいことが好ましく、0.1 μm 以下がより好ましく、0.05 μm より小さいことがさらに好ましい。これら以外にも、過酸化物、メタルクロライド、フェロセン、ジルコノセンなどの有機金属化合物なども用いることができる。また、シリコーンポリマーの硬化剤として用いられる白金ビニルシロキサンも用いることができる。

20

30

【0076】

これら触媒は、無機前駆体化合物に対して0.01~10質量%配合することが好ましく、0.05~2質量%配合することがより好ましい。

【0077】

<内部光取り出し層（2）>

（1）構成及び特性

内部光取り出し層2は、透明基板13と透明金属電極1との間に配設されており、透明基板13側から順に、光散乱層2aと平滑層2bとが積層され、構成されている。

内部光取り出し層2の波長550nmにおける屈折率は、1.7以上2.5未満の範囲内である。

40

有機発光素子の発光層内に閉じ込められる導波モード光や陰極から反射されるプラズモンモード光は特異な光学モードの光であり、これらの光を取り出すためには少なくとも1.7以上の屈折率が必要である。一方、最も高次側のモードであっても屈折率2.5以上の領域の光はほぼ存在せず、これ以上の屈折率としても取り出せる光の量が増えることはない。

実際には、光散乱層2a及び平滑層2bの屈折率が、それぞれ1.7以上2.5未満の範囲内であることが好ましいが、各層の屈折率を個別に測定することは困難である場合が多いことから、内部光取り出し層2全体として、屈折率が上記範囲を満たしていればよい。

なお、屈折率の測定は、25℃の雰囲気下で発光ユニットからの発光光の発光極大波長

50

のうち最も短い発光極大波長の光線を照射し、アッペ屈折率計（ＡＴＡＧＡ社製、ＤＲ－Ｍ２）を用いて行う（光散乱層及び平滑層の屈折率の測定も同様である。）。

【００７８】

また、内部光取り出し層２のヘイズ値（全光線透過率に対する散乱透過率の割合）は３０％以上である。ヘイズ値が３０％以上であれば、発光効率を向上させることができる。

なお、ヘイズ値とは、（ｉ）層中の組成物の屈折率差による影響と、（ii）表面形状による影響とを受けて算出される物性値である。本発明においては、光散乱層２a上に平滑層２bを積層した内部光取り出し層２としてのヘイズ値を測定する。すなわち、表面粗さを一定程度未満に抑えてヘイズ値を測定することにより、上記（ii）による影響を排除したヘイズ値が測定されることとなる。

10

【００７９】

また、本発明の内部光取り出し層２は、透過率が５０％以上であることが好ましく、５５％以上であることがより好ましく、６０％以上であることが特に好ましい。

内部光取り出し層２の透過率は高い方が好ましいが、実際上は８０％未満の数値にとどまると想定される。内部光取り出し層２の透過率は、より好ましくは８５％未満であり、特に好ましくは９０％未満である。

【００８０】

（２）光散乱層

（２．１）屈折率

光散乱層２aは、屈折率が１．７以上３．０未満の範囲内である高屈折率層であることが好ましい。この場合、光散乱層２aは、屈折率１．７以上３．０未満を有する単独の素材で層を形成してもよいし、２種類以上の化合物と混合して屈折率１．７以上３．０未満の層を形成してもよい。このような混合系の場合、光散乱層２aの屈折率は、各々の素材固有の屈折率に混合比率を乗じた合算値により算出される計算屈折率でも代用可能である。また、この場合、各々の素材の屈折率は、１．７未満若しくは３．０以上であってもよく、混合した層の屈折率として１．７以上３．０未満を満たしていればよい。

20

【００８１】

また、本発明の光散乱層２aは、層媒体と光散乱粒子との混合物による屈折率差を利用した混合光散乱層（散乱膜）である。

【００８２】

光散乱層２aは、光取り出し効率を向上させる層であり、透明基板１３の透明金属電極１側の最表面に形成される。

30

光散乱層２aは、層媒体と該層媒体に含有される光散乱粒子とから構成されている。

層媒体である後述の樹脂材料（モノマー又はバインダー）と含有される光散乱粒子との屈折率差は、０．０３以上であり、好ましくは０．１以上であり、より好ましくは０．２以上であり、特に好ましくは０．３以上である。層媒体と光散乱粒子との屈折率差が０．０３以上であれば、層媒体と光散乱粒子との界面で散乱効果が発生する。屈折率差が大きいほど、界面での屈折が大きくなり、散乱効果が向上するため好ましい。

【００８３】

（２．２）光散乱粒子の平均粒径

40

光散乱層２aは、上記のように、層媒体と光散乱粒子との屈折率の違いにより光を散乱させる層である。そのため、含有される光散乱粒子としては、可視光域のＭｉｅ散乱を生じさせる領域以上の粒径を有する透明な粒子であることが好ましく、その平均粒径は０．２μm以上である。

一方、平均粒径の上限としては、粒径がより大きい場合、光散乱粒子を含有した光散乱層２aの粗さを平坦化する平滑層２bの層厚も厚くする必要があり、工程の負荷、層の吸収の観点で不利な点があることから、１μm未満である。

ここで、高屈折率粒子（光散乱粒子）の平均粒径は、透過型電子顕微鏡写真（ＴＥＭ断面）の画像処理により測定することができる。

【００８４】

50

(2.3) 光散乱粒子の種類など

光散乱粒子としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、有機微粒子であっても、無機微粒子であってもよいが、中でも高屈折率を有する無機微粒子であることが好ましい。

【0085】

高屈折率を有する有機微粒子としては、例えば、ポリメチルメタクリレートビーズ、アクリルスチレン共重合体ビーズ、メラミンビーズ、ポリカーボネートビーズ、スチレンビーズ、架橋ポリスチレンビーズ、ポリ塩化ビニルビーズ及びベンゾグアナミン-メラミンホルムアルデヒドビーズ等が挙げられる。

【0086】

高屈折率を有する無機微粒子としては、例えば、ジルコニウム、チタン、インジウム、亜鉛、アンチモン、セリウム、ニオブ及びタングステン等の中から選ばれる少なくとも1つの酸化物からなる無機酸化物粒子が挙げられる。無機酸化物粒子としては、具体的には、 ZrO_2 、 TiO_2 、 $BaTiO_3$ 、 In_2O_3 、 ZnO 、 Sb_2O_3 、 ITO 、 CeO_2 、 Nb_2O_5 及び WO_3 等が挙げられ、中でも、 TiO_2 、 $BaTiO_3$ 、 ZrO_2 、 CeO_2 及び Nb_2O_5 が好ましく、 TiO_2 が最も好ましい。また、 TiO_2 の中でも、アナターゼ型よりルチル型の方が、触媒活性が低いため高屈折率層や隣接した層の耐候性が高くなり、さらに屈折率が高いことから好ましい。

【0087】

また、これらの粒子は、高屈折率の光散乱層2aに含有させるために、後述の分散液とした場合の分散性や安定性向上の観点から、表面処理を施したものをを用いるか、あるいは表面処理を施さないものをを用いるかを選択することができる。

【0088】

表面処理を行う場合、表面処理の具体的な材料としては、酸化ケイ素や酸化ジルコニウム等の異種無機酸化物、水酸化アルミニウム等の金属水酸化物、オルガノシロキサン、ステアリン酸等の有機酸等が挙げられる。これら表面処理材は、1種を単独で用いてもよく、複数種を組み合わせて用いてもよい。中でも、分散液の安定性の観点から、表面処理材としては、異種無機酸化物及び／又は金属水酸化物が好ましく、金属水酸化物がより好ましい。

【0089】

無機酸化物粒子が、表面処理材で表面被覆処理されている場合、その被覆量（一般的に、この被覆量は、粒子の質量に対する当該粒子の表面に用いた表面処理材の質量割合で示される。）は、0.01～99質量％であることが好ましい。表面処理材の被覆量が0.01質量％以上であると、表面処理による分散性や安定性の向上効果を十分に得ることができ、また、99質量％以内であると高屈折率の光散乱層2aの屈折率が低下するのを抑制することができる。

【0090】

その他、高屈折率材料として、国際公開第2009/014707号や米国特許第6608439号明細書等に記載の量子ドットも好適に用いることができる。

【0091】

上記高屈折率粒子は、その屈折率が1.7以上であり、1.85以上が好ましく、2.0以上が特に好ましい。屈折率が1.7以上であると、バインダーとの屈折率差が大きくなるため散乱量が増大し、光取り出し効率の向上効果が得られる。

一方で、高屈折率粒子の屈折率の上限は3.0未満である。バインダーとの屈折率差が大きければ十分な散乱量を得ることができ、光取り出し効率の向上効果が得られる。

【0092】

上記高屈折率粒子の配置は、光散乱粒子が光散乱層2aと平滑層2bとの界面に接触又は近接するように平均粒径の厚さ程度で配置されるのが好ましい。これにより、平滑層2b内で全反射が起きたときに光散乱層2aに染み出してくるエバネッセント光を粒子で散乱させることができ、光取り出し効率が向上する。

10

20

30

40

50

【0093】

高屈折率粒子の光散乱層2aにおける含有量は、体積充填率で、1.0～70%の範囲内であることが好ましく、5～50%の範囲内であることがより好ましい。これにより、光散乱層2aと平滑層2bとの界面に屈折率分布の粗密を作ることができ、光散乱量を増加させて光取り出し効率を向上させることができる。

【0094】

(2.4) 層厚と粒子の平均粒径との関係

光散乱層の層厚をTと、光散乱層に含有される光散乱粒子の平均粒径をDとしたとき、 T/D の値が0.75以上3.0以下であることが好ましく、より好ましくは1.0以上2.5以下であり、さらに好ましくは1.25以上2.0以下である。

10

図2～図6は光散乱層（大粒子部）と平滑層との積層体の断面の顕微鏡写真であって、光散乱層（大粒子部）の層厚と光散乱粒子の平均粒径との関係の一例を示すものである。

T/D の値が0.75未満であると、光散乱粒子に光が衝突する確率が低くなり好ましくなく（図2参照）、 T/D の値が3.0を超えると、光散乱粒子による吸収が大きくなり、光の吸収損が大きくなり好ましくない（図3参照）。これに対し、 T/D の値が0.75以上3.0以下であって、その値が良好であるときは、図4～図6のような形態を有している。

【0095】

(2.5) 光散乱層における光散乱粒子の面内占有率

光散乱層に含有される光散乱粒子の当該光散乱層における面内占有率は30%以上であり、より好ましくは50%以上であり、特に好ましくは70%以上である。

20

「光散乱粒子の光散乱層における面内占有率」とは、光散乱層を平面視してこれを透視したときに、その面内における光散乱粒子の面積占有率をいう。

図7～図10は光散乱層を平面視・透視した状態を示す顕微鏡写真であって、面内占有率を変動させたときの状態を示すものである。

面内占有率が30%未満であると、光散乱粒子間の空隙が多く図7のような形態を有する。これに対し、面内占有率が30%であると図8のような形態を、面内占有率が50%であると図9のような形態を、面内占有率が70%以上であると図10のような形態をそれぞれ有しており、光散乱層における光の散乱が最適なものとなる。

【0096】

30

(3) 平滑層

本発明に係る平滑層2bは、屈折率が1.7以上2.5未満の高屈折率層であることが好ましい。屈折率が1.7以上2.5未満であれば、単独の素材で形成されていてもよいし、混合物で形成されていてもよい。混合物で形成する際の屈折率の考え方は、上記光散乱層2aの場合と同様である。

【0097】

平滑層2bは、この上に透明金属電極1を良好に形成させる平坦性を有することが重要であり、その表面性は平均面粗さRaが100nm未満、好ましくは30nm未満、特に好ましくは10nm未満、最も好ましくは5nm未満である。図11に、本発明に係る平滑層2bの平均面粗さRaの測定結果の一例を示す。

40

なお、ここでいう「平均面粗さRa」とは、JIS B0601-2001に準拠した算術平均粗さを表している。

かかる平均面粗さRaは、原子間力顕微鏡法（Atomic Force Microscopy; AFM）を用い、極小の先端半径の触針をもつ検出器で連続測定した凹凸の断面曲線から算出され、極小の先端半径の触針により測定方向が10μmの区間内を3回測定し、微細な凹凸の振幅に関する平均の粗さから求める。

【0098】

平滑層2bに用いられる樹脂（バインダー）としては、光散乱層2aと同様の樹脂（後述参照）が挙げられる。

平滑層2bに含有される高屈折材料としては、微粒子ゾルが好ましく、特に金属酸化物

50

微粒子ゾルが好ましい。

【0099】

高屈折率の平滑層2bに含まれる金属酸化物微粒子の屈折率の下限としては、バルクの状態で1.7以上であることが好ましく、1.85以上であることがより好ましく、2.0以上であることがさらに好ましく、2.5以上であることが特に好ましい。また、金属酸化物微粒子の屈折率の上限としては、3.0以下であることが好ましい。金属酸化物微粒子の屈折率が1.7以上であると本願の目的効果が向上し好ましい。金属酸化物微粒子の屈折率が3.0以下であると平滑層中での多重散乱が減少し、透明性が向上するため好ましい。

【0100】

高屈折率の平滑層2bに含まれる金属酸化物微粒子（無機粒子）の粒径の下限としては、通常5nm以上であることが好ましく、10nm以上であることがより好ましく、15nm以上であることがさらに好ましい。また、金属酸化物微粒子の粒径の上限としては、70nm以下であることが好ましく、60nm以下であることがより好ましく、50nm以下であることがさらに好ましい。金属酸化物微粒子の粒径が5nm以上であると、金属酸化物微粒子の凝集を抑えられ、透明性が向上するため好ましい。また、粒径が大きいと表面積が小さくなり、触媒活性が低下し、平滑層2bや隣接した層の劣化が遅延する可能性があり好ましい。金属酸化物微粒子の粒径が70nm以下であると平滑層2bの透明性が向上し好ましい。本発明の効果を損なわない限り、粒径の分布は制限されず、広くても狭くても複数の分布を持っていたてもよい。

【0101】

平滑層2bにおける金属酸化物微粒子の含有量の下限としては、全体質量に対して、70質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、85質量%以上であることがさらに好ましい。また、金属酸化物微粒子の含有量の上限としては、97質量%以下であることが好ましく、95質量%以下であることがより好ましい。平滑層2bの金属酸化物微粒子の含有量が70質量%以上であると平滑層2bの屈折率を1.80以上とすることが実質的に容易になる。平滑層2bの金属酸化物微粒子の含有量が95質量%以下であると平滑層2bの塗布が容易となり、乾燥後の層の脆性も小さくなって、耐屈曲性が向上し好ましい。

【0102】

本発明の平滑層2bに含有される金属酸化物微粒子としては、安定性の観点から、TiO₂（二酸化チタンゾル）であることがより好ましい。また、TiO₂の中でも、特にアナターゼ型よりルチル型の方が触媒活性が低いため、平滑層2bや隣接した層の耐候性が高くなり、さらに屈折率が高いことから好ましい。

【0103】

本発明で用いることのできる二酸化チタンゾルの調製方法としては、例えば、特開昭63-17221号公報、特開平7-819号公報、特開平9-165218号公報、特開平11-43327号公報等を参照することができる。

【0104】

二酸化チタン微粒子の特に好ましい一次粒子径は、5～15nmの範囲内であり、最も好ましくは6～10nmの範囲内である。

【0105】

（4）光散乱層／平滑層

上記の光散乱層と平滑層とを積層した内部光取り出し層は、屈折率が1.7以上2.5未満である。

内部光取り出し層は波長450～700nmの範囲内の光に対する吸収率が15%未満であることが好ましく、より好ましくは12%未満、更に好ましくは10%未満、特に好ましくは8%未満である。吸収率が15%未満であると、発光効率の観点で好ましい。吸収率は少ない側に制約は無く、工業上使用可能な範囲で透明性の高い素材を適時使用することが好ましい。

10

20

30

40

50

また波長450～700nmの範囲内の光に対する吸収率は、各波長の吸収最大値(max値)と吸収最小値(min値)の変動が小さい方が好ましく、min値/max値の比が0.5以上であることが好ましく、0.6以上であることがより好ましく、0.7以上であることが更に好ましく、0.8以上で特に好ましい。min値/max値の比が0.5以上であると、内部光取り出し層が着色し、有機発光素子本来の発光スペクトルと異なる発色となり、極端には白色の光を取り出すことができなくなる、といった現象を回避することができる。min値/max値の比は1であることが理想であり、1に近い程好ましいが、工業上使用可能な範囲で可視光透明性の素材を適時使用することが好ましい。

上記のようにして形成される光散乱層/平滑層の積層体としての内部光取り出し層において、ヘイズ値が30%以上90%未満であることが好ましい。かかるヘイズ値はより好ましくは35%以上85%未満、更に好ましくは40%以上80%未満、特に好ましくは45%以上75%未満である。上記のヘイズ値は、表面形状に拠っても変動するものであり、ここでいう「ヘイズ値」は、AFM(原子間力顕微鏡)で測定される1μmのRaが5nm未満の層に対して測定した値である。

【0106】

<内部光取り出し層(2)の製造装置と製造方法>

(1) 製造装置

図12に示すとおり、製造装置200は、いわゆるロール・トゥ・ロール方式により、ロール状に巻かれた透明基板を、元巻きロール202から巻取りロール204で巻き取り、その巻取り搬送の途中で、透明基板上に内部光取り出し層を形成する装置である。

製造装置200は主に搬送部210、IJ塗布部220、IR乾燥部230、光硬化部240、IJ塗布部250、IR乾燥部260、光硬化部270、搬送部280から構成されている。

【0107】

搬送部210には複数の搬送ローラー212が設置されている。搬送部210では、搬送ローラー212により元巻きローラー202から透明基板が引き出されながら、透明基板の張力調整などが行われる。

搬送部210にはアキュムレーターを設置することが可能である。搬送部210にアキュムレーターを設置した場合には、連続搬送、間欠搬送の選択が可能となり、搬送部210にアキュムレーターを設置することは好ましい態様である。

【0108】

IJ塗布部220には搬送ローラー222、プラテン224、IJヘッド226が設置されている。IJ塗布部220では、搬送ローラー222により透明基板が搬送され、その途中で透明基板がプラテン224により支持されながら透明基板に対しIJヘッド226から塗布液が塗布・パターンニングされる。

【0109】

IR乾燥部230には搬送ローラー232、赤外線ヒーター20が設置されている。IR乾燥部230では、搬送ローラー232により透明基板が搬送され、その途中で塗布・パターンニング後の塗布液に対し赤外線ヒーター20により赤外線が照射され、塗布液が乾燥させられる。

【0110】

赤外線ヒーター20は外観が円柱状を有しており、図13に示すとおり、主にフィラメント22、保護管24及びフィルター26、28がこの順に同心円状に配置された構成を有している。フィルター26、28は波長3.5μm以上の赤外線を吸収する機能を有し、フィルター26、28の材質としては石英ガラス、ホウ珪酸クラウンガラスなどがある。フィルター26、28は耐熱性、耐熱衝撃性の点から、好ましくは石英ガラスで構成される。

赤外線ヒーター20は、波長3.5μm以上の赤外線を吸収する機能を有している。詳しくは、フィルター26、28自体は、波長3.5μm以上の赤外線を吸収するため、フィラメント22により加熱され高温となって自身が赤外線の放射体となり、フィラメント

22が発する赤外線より、長波長の赤外線を放射する。しかし、赤外線ヒーター20では、フィルター26、28の間の中空部30で冷媒（例えば冷却空気）が流通するようになっており、その冷却機能によりフィルター26、28の表面温度を低下させ、フィルター26、28が発する2次放射を抑制することができるようになっている。その結果、波長3.5 μm 以上の赤外線放射が減少し、主に透明基板に吸収領域のある波長5.8 μm 以上の遠赤外線放射を大幅に低減することができる。そして、被乾燥物には、ヒドロキシ基を含有する溶媒の吸収領域である波長3.0 μm の赤外線を選択的に照射することで、透明基板を变形させることなく塗布液を乾燥させることができる。

【0111】

フィルター26、28の厚さ及び枚数は、必要な赤外線スペクトルにより、適宜選択・変更することができる。

10

冷却機能としては、上記のとおり、フィルターを中空で二重又は多重積層し、フィルター間の中空部分に空気を流すことで冷却できる。

フィルター26、28の形状は、上記のとおり、円柱状のフィラメント22全体を同心円状に覆ってもよいし、図14に示すとおり、フィラメント22（及び保護管24）の3方向を反射板32で被覆し、赤外線の放射面側にフィルター26、28を平行板状に配置してもよい。

フィルター26、28に加えさらに別のフィルターを配置する多重構造とする場合、冷却用の空気を、フィルター間の中空部同士で互いに逆方向に流すことが冷却効率の点から好ましい。また、排出側の冷却用空気は、系外に排出してもよいし、乾燥工程で使用する熱風の一部として利用してもよい。

20

【0112】

塗布液の乾燥性と透明基板の变形防止との両立の観点から、赤外線ヒーター20のフィラメント22の温度は600℃以上が好ましく、フィラメント22の耐熱性の点から300℃以下とすることが好ましい。

本実施形態によれば、フィラメント温度に応じて、ヒドロキシ基を含有する溶媒の吸収に相当する波長域の輻射エネルギーを増加させることができる。

フィラメント温度は所望の塗布、乾燥条件によって、適宜選択・変更することができる。フィラメント温度は、例えば、放射温度計を用いて測定することができる。

被乾燥物側に配置される最外側のフィルター（図13、図14の例ではフィルター28）の表面温度は、自身の赤外線吸収による2次放射を抑制する観点から、200℃以下とすることが好ましく、150℃以下とすることがさらに好ましい。かかる最外側のフィルターの表面温度は、二重又は多重に積層されたフィルター間に空気を流すことで調整できる。

30

また、IR乾燥部230では、その乾燥ゾーンを赤外線反射性の高い材料で構成（被覆）することにより、被乾燥物に吸収されなかった赤外線を高効率で利用できる。

【0113】

なお、図13及び図14に示すとおり、赤外線ヒーター20には中空部30で冷媒を流通（循環）させるための冷却機構40が接続され、さらに冷却機構40とフィラメント22とは制御装置50が接続されている。かかる制御回路において、制御装置50により、冷却機構40による中空部30への冷媒の流通量やフィラメント22の発熱温度などが制御される。

40

【0114】

図12に示すとおり、光硬化部240には搬送ローラー242、紫外線照射装置244が設置されている。光硬化部240では、搬送ローラー242により透明基板が搬送され、その途中で赤外線照射後の塗布液に対し紫外線照射装置244により紫外線が照射され、塗布液が硬化させられる。

光硬化部240では、紫外線照射装置244に代えて、電子線照射装置も好ましく使用できる。

【0115】

50

「紫外線」には、波長150nm以上230nm以下の紫外線（UV光）が特に好ましく用いられる。

【0116】

紫外線の照射は、照射される塗布物を担持している基材がダメージを受けない範囲で照射強度及び／又は照射時間を設定する。基材としてプラスチックフィルムを用いた場合を例にとると、基材表面の強度が10～300mW/cm²になるように基材－ランプ間距離を設定し、0.1秒～10分間、好ましくは0.5秒～3分の照射を行うことが好ましい。

【0117】

紫外線照射装置は、市販のランプ（例えば、ウシオ電機製）を使用することが可能である。

10

【0118】

紫外線は、ほとんどの物質の原子間結合より大きいため、原子の結合を光量子プロセスと呼ばれる光子のみによる作用により、直接切断することが可能であるため好ましく用いることができる。この作用を用いることにより、加水分解を必要とせず低温でかつ効率的に改質処理が可能となる。

【0119】

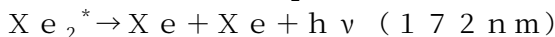
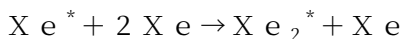
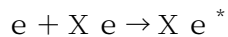
これに必要な紫外線照射装置244の紫外線光源としては、具体的には、100～230nmの範囲内の紫外線を発する希ガスエキシマランプが挙げられる。

Xe, Kr, Ar, Ne等の希ガスの原子は、化学的に結合して分子を作らないため、不活性ガスと呼ばれる。しかし、放電などによりエネルギーを得た希ガスの原子（励起原子）は、他の原子と結合して分子を作ることができる。

20

例えば、希ガスがXe（キセノン）の場合には、下記反応式で示されるように、励起されたエキシマ分子であるXe₂^{*}が基底状態に遷移するときに、172nmのエキシマ光を発光する。

【0120】



【0121】

エキシマランプの特徴としては、放射が一つの波長に集中し、必要な光以外がほとんど放射されないのが効率が上がることが挙げられる。また、余分な光が放射されないのが、対象物の温度を比較的低温に保つことができる。さらには、始動・再始動に時間を要さないのが、瞬時の点灯点滅が可能である。

30

【0122】

エキシマ光を効率よく照射する光源としては、誘電体バリア放電ランプが挙げられる。

誘電体バリア放電ランプの構成としては、電極間に誘電体を介して放電を起こすものであり、一般的には、誘電体からなる放電容器とその外部とに少なくとも一方の電極が配置されていればよい。誘電体バリア放電ランプとして、例えば、石英ガラスで構成された太い管と細い管とからなる二重円筒状の放電容器中にキセノン等の希ガスが封入され、該放電容器の外部に網状の第1の電極を設け、内管の内側に他の電極を設けたものがある。誘電体バリア放電ランプは、電極間に高周波電圧等を加えることによって放電容器内部に誘電体バリア放電を発生させ、該放電により生成されたキセノン等のエキシマ分子が解離する際にエキシマ光を発生させる。

40

【0123】

エキシマランプは、光の発生効率が高いため、低い電力の投入で点灯させることが可能である。また、温度上昇の要因となる波長の長い光は発せず、紫外線領域の単一波長でエネルギーを照射するため、照射光自体による照射対象物の温度上昇を抑えられる特徴を持っている。

50

【0124】

エキシマー発光を得るには誘電体バリア放電を用いる方法が知られている。誘電体バリア放電とは両電極間に誘電体（エキシマーランプの場合は透明石英）を介してガス空間を配し、電極に数10kHzの高周波高電圧を印加することによりガス空間に生じる、雷に似た非常に細いmicro dischargeと呼ばれる放電で、micro dischargeのストリーマが管壁（誘電体）に達すると誘電体表面に電荷が溜まるため、micro dischargeは消滅する。

【0125】

このmicro dischargeが管壁全体に広がり、生成・消滅を繰り返している放電である。このため肉眼でも分かる光のチラツキを生じる。また、非常に温度の高いストリーマが局所的に直接管壁に達するため、管壁の劣化を早める可能性もある。

10

【0126】

効率よくエキシマー発光を得る方法としては、誘電体バリア放電以外に無電極電界放電でも可能である。容量性結合による無電極電界放電で、別名RF放電とも呼ばれる。ランプと電極及びその配置は基本的には誘電体バリア放電と同じで良いが、両極間に印加される高周波は数MHzで点灯される。無電極電界放電はこのように空間的にまた時間的に一様な放電が得られるため、チラツキが無い長寿命のランプが得られる。

【0127】

誘電体バリア放電の場合はmicro dischargeが電極間のみで生じるため、放電空間全体で放電を行わせるには外側の電極は外表面全体を覆い、かつ外部に光を取り出すために光を透過するものでなければならない。

20

【0128】

このため細い金属線を網状にした電極が用いられる。この電極は光を遮らないようにできるだけ細い線が用いられるため、酸素雰囲気中では紫外線により発生するオゾンなどにより損傷しやすい。

【0129】

これを防ぐためにはランプの周囲、すなわち照射装置内を窒素などの不活性ガスの雰囲気にし、合成石英の窓を設けて照射光を取り出す必要が生じる。合成石英の窓は高価な消耗品であるばかりでなく、光の損失も生じる。

【0130】

30

二重円筒型ランプは外径が25mm程度であるため、ランプ軸の直下とランプ側面では照射面までの距離の差が無視できず、照度に大きな差を生じる。したがって仮にランプを密着して並べても、一様な照度分布が得られない。合成石英の窓を設けた照射装置にすれば酸素雰囲気中の距離を一様にでき、一様な照度分布が得られる。

【0131】

無電極電界放電を用いた場合には外部電極を網状にする必要は無い。ランプ外面の一部に外部電極を設けるだけでグロー放電は放電空間全体に広がる。外部電極には通常アルミのブロックで作られた光の反射板を兼ねた電極がランプ背面に使用される。しかし、ランプの外径は誘電体バリア放電の場合と同様に大きい一様な照度分布にするためには合成石英が必要となる。

40

【0132】

細管エキシマーランプの最大の特徴は構造がシンプルなことである。石英管の両端を閉じ、内部にエキシマー発光を行うためのガスを封入しているだけである。

【0133】

細管ランプの管の外径は6nm～12mm程度で、余り太いと始動に高い電圧が必要になる。

【0134】

放電の形態は誘電体バリア放電でも無電極電界放電のいずれでも使用できる。電極の形状はランプに接する面が平面であっても良いが、ランプの曲面に合わせた形状にすればランプをしっかり固定できるとともに、電極がランプに密着することにより放電がより安定

50

する。また、アルミで曲面を鏡面にすれば光の反射板にもなる。

【0135】

Xeエキシマーランプは波長の短い172nmの紫外線を単一波長で放射することから発光効率に優れている。この光は、酸素の吸収係数が大きいので、微量な酸素でラジカルな酸素原子種やオゾンを高濃度で発生することができる。

【0136】

また、有機物の結合を解離させる波長の短い172nmの光のエネルギーは能力が高いことが知られている。

【0137】

この活性酸素やオゾンと紫外線放射が持つ高いエネルギーによって、短時間での反応を実現できる。

10

【0138】

したがって、波長185nm、254nmの光を発する低圧水銀ランプやプラズマと比べて高スループットに伴うプロセス時間の短縮や設備面積の縮小、熱によるダメージを受けやすい有機材料やプラスチック基板などへの照射を可能としている。

【0139】

エキシマーランプは光の発生効率が高いため低い電力の投入で点灯させることが可能である。また、光による温度上昇の要因となる波長の長い光は発せず、紫外線領域で単一波長でエネルギーを照射するため、解射対象物の表面温度の上昇が抑えられる特徴を持っている。このため、熱の影響を受けやすいとされるPETなどのフレキシブルフィルム材料に適している。

20

【0140】

照射強度が高ければ、光子と塗布液内の化学結合が衝突する確率が増え、改質反応を短時間化することができる。また、内部まで侵入する光子の数も増加するため改質層厚も増加及び／又は層質の良化（高密度化）が可能である。

【0141】

ただし、照射時間を長くしすぎると平面性の劣化や他の材料にダメージを与える場合がある。一般的には、照射強度と照射時間の積で表される積算光量で反応進行具合を考えるが、酸化シリコンのように組成は同一でも、様々な構造形態をとること材料においては、照射強度の絶対値が重要になる場合もある。

30

【0142】

《紫外線の照射強度》

したがって、光硬化部240では、基材のダメージ、ランプやランプユニットの部材のダメージを抑制する観点から、少なくとも1回は100～200mW/cm²の最大照射強度を与える改質処理を行うことが好ましい。

【0143】

《紫外線の照射時間》

紫外線の照射時間は、任意に設定可能であるが、基材ダメージや層欠陥生成の観点から高照度工程での照射時間は0.1秒～3分間が好ましく、更に好ましくは、0.5秒～1分である。

40

【0144】

《紫外線照射時の酸素濃度》

紫外線として真空紫外線(VUV)を使用するとき、真空紫外線照射時の酸素濃度は500～10000ppm(1%)とすることが好ましく、更に好ましくは、1000～5000ppmである。

【0145】

前記の酸素濃度の範囲に調整することにより、大気との置換時間が不必要に長くなるのを防ぎ、同時に、ロール・トゥ・ロールのような連続生産を行う場合にウェーブ搬送によって真空紫外線(VUV)照射庫内に巻き込む空気量(酸素を含む。)の増大を防ぎ、酸素濃度の調整不能になることを防ぐことができる。

50

【0146】

また、本発明者らの検討によると、塗布液中には、塗布時に酸素及び微量の水分が混入し、更には塗布液以外の透明基板にも吸着酸素や吸着水があり、照射庫内に敢えて酸素を導入しなくとも改質反応に要する酸素を供給する酸素源は十分にあることが分かった。

【0147】

むしろ、酸素ガスが多く（数％レベル）含まれる雰囲気中でVUV光を照射した場合、塗布液が酸素過多の構造となる。

【0148】

また、前述したように172nmの真空紫外線（VUV）が、酸素により吸収され塗布液の表面に到達する172nmの光量が減少してしまい、光による処理の効率を低下しやすい。

10

【0149】

すなわち、真空紫外線（VUV）照射時には、できるだけ酸素濃度の低い状態で、VUV光が効率よく塗布物まで到達する状態で処理することが好ましい。

【0150】

この点はCVD等の原子堆積法のように、あらかじめ制御された組成比の層を堆積して作製する方法と、塗布による前駆体層作製及び改質処理という方法との大きく異なる点であり、大気圧下の塗布法に独特な点である。

【0151】

真空紫外線（VUV）照射時にこれら酸素以外のガスとしては乾燥不活性ガスとすることが好ましく、特にコストの観点から乾燥窒素ガスにすることが好ましい。酸素濃度の調整は照射庫内へ導入する酸素ガス、不活性ガスの流量を計測し、流量比を変えることで調整可能である。

20

【0152】

図12に示すとおり、IJ塗布部250も、IJ塗布部220と同様の構成・作用を有しており、搬送ローラー252により透明基板が搬送され、その途中で透明基板がプラテン254により支持されながら透明基板に対しIJヘッド256から塗布液が塗布・パターンニングされる。

IR乾燥部260も、IR乾燥部230と同様の構成・作用を有しており、搬送ローラー262により透明基板が搬送され、その途中で塗布・パターンニング後の塗布液に対し赤外線ヒーター264により赤外線が照射され、塗布液が乾燥させられる。赤外線ヒーター264は赤外線ヒーター20と同様のものである。

30

光硬化部270も、光硬化部240と同様の構成・作用を有しており、搬送ローラー272により透明基板が搬送され、その途中で赤外線照射後の塗布液に対し紫外線照射装置274により紫外線が照射され、塗布液が硬化させられる。紫外線照射装置274は紫外線照射装置244と同様のものである。

搬送部280も、搬送部210と同様の構成・作用を有しており、搬送ローラー282により透明基板が搬送されながら透明基板の張力調整などが行われ、透明基板が元巻きロール204に巻き取られる。

【0153】

40

(2) 製造方法

まず、透明基板13上に光散乱層2aを形成し、その後に光散乱層2a上に平滑層2bを形成する。

(2.1) 光散乱層

光散乱層2aを形成する工程では、主に下記(i)～(iii)の工程を経て、光散乱層2aを形成する。

(i) 一定の塗布液を透明基板13上に塗布・パターンニングする

(ii) 塗布・パターンニング後の塗布液を乾燥させる

(iii) 乾燥後の塗布液を硬化させる

【0154】

50

(i) の塗布・パターニング工程では、平均粒径が $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $1\ \mu\text{m}$ 未満でかつ屈折率が 1.7 以上 3.0 未満の光散乱粒子を、ヒドロキシ基含有溶媒に分散させた樹脂材料溶液を調製し、これを塗布液として透明基板 13 上に塗布する。

かかる場合に、IJ 塗布部 220 において、一定のパターン形状を形成しながら塗布液を IJ 塗布しパターニングする。

【0155】

《塗布液》

媒体となる樹脂材料（ポリマー）溶液（溶媒としては、光散乱粒子の溶解しないものを用いる。）に上記光散乱粒子を分散させ、これを塗布液とする。

光散乱粒子は、実際には、多分散粒子であることや規則的に配置することが難しいことから、局部的には回折効果を有するものの、多くは散乱により光の方向を変化させ光取り出し効率を向上させる。

【0156】

本発明のバインダーとしては、公知の樹脂（バインダー）が特に制限なく使用可能であり、例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリカーボネート（PC）、ポリアリレート、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、ナイロン（Ny）、芳香族ポリアミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド及びポリエーテルイミド等の樹脂フィルム、有機無機ハイブリッド構造を有するシルセスキオキサンを基本骨格とした耐熱透明フィルム（製品名 Sila-DEC、チッソ株式会社製）、パーフルオロアルキル基含有シラン化合物（例えば、（ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラデシル）トリエトキシシラン）の他、含フッ素モノマーと架橋性基付与のためのモノマーを構成単位とする含フッ素共重合体等が挙げられる。これら樹脂は、2 種以上混合して使用することができる。これらの中でも、有機無機ハイブリッド構造を有するものが好ましい。

【0157】

また、以下の親水性樹脂を使うことも可能である。親水性樹脂としては水溶性の樹脂、水分散性の樹脂、コロイド分散樹脂又はそれらの混合物が挙げられる。親水性樹脂としては、アクリル系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリウレタン系及びフッ素系等の樹脂が挙げられ、例えば、ポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、カゼイン、デンプン、寒天、カラギーナン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリスチレンスルホン酸、セルロース、ヒドロキシセルロース、カルボキシセルロース、ヒドロキシセルロース、デキストラン、デキストリン、プルラン及び水溶性ポリビニルブチラル等ポリマーを挙げることができるが、これらの中でも、ポリビニルアルコールが好ましい。

バインダー樹脂として用いられるポリマーは、1 種類を単独で用いてもよいし、必要に応じて 2 種類以上を混合して使用してもよい。

【0158】

また、同様に、従来公知の樹脂粒子（エマルジョン）等も好適に使用可能である。

【0159】

また、バインダーとしては、主として紫外線・電子線によって硬化する樹脂、すなわち、電離放射線硬化型樹脂に熱可塑性樹脂と溶媒とを混合したものや熱硬化型樹脂も好適に使用できる。

このようなバインダー樹脂としては、飽和炭化水素又はポリエーテルを主鎖として有するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーであることがより好ましい。

また、バインダーは架橋していることが好ましい。飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーは、エチレン性不飽和モノマーの重合反応により得ることが好ましい。架橋してい

10

20

30

40

50

るバインダーを得るためには、2つ以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーを用いることが好ましい。

【0160】

また、本発明では、特定の雰囲気下で紫外線照射によって、金属酸化物、金属窒化物又は金属酸化窒化物を形成しうる化合物が特に好適に使用される。本発明に適する化合物としては、特開平8-112879号公報に記載されている比較的低温で改質処理され得る化合物が好ましい。

具体的には、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を有するポリシロキサン（ポリシルセスキオキサンを含む）、 $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ 結合を有するポリシラザン及び $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合と $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ 結合の両方を含むポリシロキサザン等を挙げることができる。これらは、2種以上を混合して使用することができる。また、異なる化合物を逐次積層したり、同時積層したりしても使用可能である。

これらポリシロキサン（ポリシルセスキオキサンを含む）、ポリシラザン及びポリシロキサザンは、前述の透明基板のバリア層において説明したものと同様である。

【0161】

塗布液に使用される溶媒はヒドロキシ基（ $-\text{OH}$ 基）を含有することが重要である。

$-\text{OH}$ 基を含有する溶媒により光散乱粒子（高屈折率粒子）の分散性が非常に良好となり、上述の透明基板との密着性、塗れ性も良好となり、理由ははっきりしないが、光取り出し効率が向上する。また本発明では、可撓性の透明基材の吸収が低い赤外波長域を効率よく吸収する溶媒により、可撓性の透明基材上での高速乾燥をも実現できる。

本発明では、 $-\text{OH}$ 基含有溶媒を含有してなることを1つの特徴とし、 $-\text{OH}$ 基含有溶媒を少なくとも10%以上含有することが好ましいが、 $-\text{OH}$ 基含有の溶媒を50%以上含有することがより好ましく、更に好ましくは60%以上、特に好ましくは70%以上含有する。

また本発明では沸点120～250℃の溶媒を少なくとも1種以上含有することが好ましく、より好ましくは、沸点150～200℃の溶媒を少なくとも1種以上含有することが好ましい。中でも特に沸点150～200℃の溶媒が $-\text{OH}$ 基を含有することが非常に好ましい。沸点150℃以上において $-\text{OH}$ 基を有しない溶媒は含有しない方が好ましく、このような溶媒は30%未満、より好ましくは20%未満、特に好ましくは10%未満に抑えることが重要である。

$-\text{OH}$ 基を含有する溶媒としては、水、メタノール、エタノール、 n -プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、 n -アミルアルコール、 sec -アミルアルコール： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 、3-ペンタノール： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、2-メチル-1-ブタノール： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 、3-メチル-1-ブタノール（イソアミルアルコール）： $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、2-メチル-2-ブタノール（ $tert$ -アミルアルコール）： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 、3-メチル-2-ブタノール： $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 及び2, 2-ジメチル-1-プロパノールなどが挙げられ、エチレングリコールモノメチルエーテル（メチセロ）、エチレングリコールモノエチルエーテル（エチセロ）、エチレングリコールモノブチルエーテル（ブチセロ）、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル及びプロピレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコール誘導体などを挙げることができる。

また溶媒として、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメトキシメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコール、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテ

ル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコール、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオール、ポリプロピレングリコールモノメチルエーテル、グリセリン、モノアセチン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン及び2-フェノキシエタノールを用いることができる。

10

さらに溶媒として、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-ペンタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、n-ノニルアルコール、トリデシルアルコール、n-ウンデシルアルコール、ステアシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、4-ヒドロキシ-2-ブタノール、ジアセトンアルコール、モノエタノールアミン、2-アミノエタノール、N-メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、N-n-ブチルエタノールアミン、2-ジブチルアミノエタノール、2-ジイソプロピルアミノエタノール、N-メチル-ジエタノールアミン、ジエタノールアミン、2, 2'- (n-エチル) イミノジエタノール、2, 2'- (n-ブチル) イミノジエタノール、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール及び3-アミノ-1-プロパノールを用いることもできる。

20

【0162】

なお、(i) の塗布・パターンニング工程では、パターンニング方法として、公知の印刷方法を広く用いることができる。例えばグラビア、フレキソ、スクリーン、マイクロコンタクト、インクジェット等各種方式が好適に使用できるが、版を用いないインクジェットが最も好ましい方法である。

30

【0163】

(ii) の乾燥工程では、IR乾燥部230において、赤外線ヒーター20を用いて、塗布・パターンニング後の塗布液に対し、波長3.0 μm の分光放射輝度に対する波長5.8 μm の分光放射輝度の割合が5%以下である赤外線を照射して塗布液を乾燥させる。

一般に、「赤外線」とは可視放射の波長より長い光放射のことをいう。

本実施形態にかかる赤外線では、波長3.0 μm の分光放射輝度に対する波長5.8 μm の分光放射輝度の割合が5%以下であり、好ましくは3%以下であり、より好ましくは1%以下であり、最も好ましくは0.5%以下である。

40

塗布液の溶媒として好ましく用いられる-OH基含有溶媒は、約3.0 μm 付近にOH伸縮振動による強い吸収波長を有している。

他方、透明基板に好ましく用いられる透明基材は、3.0 μm 付近の赤外線波長域には殆ど吸収波長を有していないが、5.8 μm 以上の赤外線波長域に強い吸収波長を有している。

そこで本実施形態では、上記赤外線を照射することにより、透明基板にダメージを与えることなく塗布液を乾燥させ、当該塗布液において、層厚分布の均一性、表面平滑性、パターンニング精度を向上させている。

乾燥処理の条件として特に制限はないが、フィラメント22及びフィルター26, 28の表面温度により、照射時間を調節することができる。例えば、フィラメント22の温度

50

が450～2600℃（好ましくは600～1200℃）で、フィルター26, 28の表面温度が200℃未満（好ましくは150℃未満）で、照射時間が10秒～30分の乾燥処理をすることができる。これにより、層厚分布の高い均一性、高いパターンニング精度を有する光散乱層2aを得ることができる。

【0164】

なお、透明基板の変形が生じない程度であれば、赤外線照射工程前に、別途、予備加熱処理を実行していてもよい。

予備加熱処理方法としては、特に限定はなく、ホットプレート、ボックス炉、コンベア炉のような電気炉や、近赤外線ヒータ、中赤外線ヒータ、遠赤外線ヒータ、温風、熱風、マイクロ波等を用いた処理が挙げられ、これらを単独で使用してもよいし組み合わせて使用してもよい。

10

また(ii)の乾燥工程では、その乾燥ゾーン(IR乾燥部230)を赤外線反射性の高い材料で構成(被覆)することにより、被乾燥物に吸収されなかった赤外線を高効率で利用することもできる。

【0165】

本実施形態にかかる赤外線において、波長3.0μmの分光放射輝度に対する波長5.8μmの分光放射輝度の割合は、例えば、以下の方法により求めることができる。

まず、非特許文献1（平成17年度遠赤外ヒータの放射エネルギーを簡易的に評価する方法の調査研究報告書（社団法人 日本機械工業連合会、社団法人 遠赤外線協会著））、非特許文献2（FTIR TALK LETTER vol. 13（株式会社 島津製作所著））等に記載の方法を参考にして、赤外線ヒーターからの放射出力と、赤外線ヒーターのフィラメント温度と同温度にした標準黒体炉からの放射出力とを、FT-IR（フーリエ変換赤外分光光度計）で測定することで赤外線ヒータの分光放射率を求める。

20

次いで、プランクの放射則に従って計算した黒体放射スペクトルに、赤外線ヒーターの分光放射率を乗ずることで、赤外線ヒーターの分光放射スペクトルが得られる。得られた分光放射スペクトルから、波長3.0μmにおける分光放射輝度の値と、波長5.8μmにおける分光放射輝度の値とを読み取り、波長3.0μmの分光放射輝度に対する波長5.8μmの分光放射輝度の割合を百分率で計算し、求めることができる。

【0166】

(iii)の硬化工程では、光硬化部240において、乾燥後の塗布液に対し、光を照射して塗布液を硬化させる。

30

塗布液中のバインダーとしての電離放射線硬化型樹脂組成物の硬化方法としては、電離放射線硬化型樹脂組成物の通常の硬化方法、すなわち、電子線又は紫外線の照射によって硬化することができる。

電子線硬化の場合には、コックロフワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミترون型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される10～1000keV、好ましくは30～300keVのエネルギーを有する電子線等が使用される。これらの中でも特に電子線強度の弱い物が好ましく、浜松ホトニクス社製の電子線光源『EBエンジン』等が特に好ましく適用できる。

紫外線硬化の場合には、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光線から発する紫外線等が利用でき、好ましくは上記のとおりエキシマーランプによる紫外線が使用される。

40

【0167】

(2.2) 平滑層

平滑層2bを形成する工程でも、光散乱層2aを形成する場合と同様に、上記(iv)～(vi)の工程を経て、平滑層2bを形成する。

(iv) IJ塗布部250において、一定の塗布液を透明基板13上に塗布・パターンニングする

(v) IR乾燥部260において、塗布・パターンニング後の塗布液を乾燥させる

(vi) 光硬化部270において、乾燥後の塗布液を硬化させる

50

【0168】

なお、(iv)の塗布・パターニング工程では、塗布液として、(i)の塗布・パターニング工程で説明したものと同様のものを使用することができ、(i)と(iv)との各工程で同じ組成の塗布液を使用してもよいし、異なる組成の塗布液を使用してもよい。

また、内部光取り出し層の製造方法においては、(iii)の硬化工程と(vi)の硬化工程とは必ずしも必須ではなく、(iii)と(vi)との工程のうち、いずれか一方の工程が省略されてもよいし、双方の工程が省略されてもよい。

【0169】

<透明金属電極(1)>

図1に示すとおり、透明金属電極1は、透明基板13側から、下地層1aと、この上部に成膜された電極層1bとを順に積層した2層構造である。このうち、電極層1bは、銀又は銀を主成分とする合金を用いて構成された層であり、下地層1aは、例えば、窒素原子を含んだ化合物を用いて構成された層である。

なお、透明金属電極1の透明とは、波長550nmでの光透過率が50%以上であることをいう。

【0170】

(1) 下地層

下地層1aは、電極層1bの透明基板13側に設けられる層である。下地層1aを構成する材料としては、特に限定されるものではなく、銀又は銀を主成分とする合金からなる電極層1bの成膜に際し、銀の凝集を抑制できるものであればよく、例えば、窒素原子を含んだ化合物等が挙げられる。

【0171】

下地層1aが、低屈折率材料(屈折率1.7未満)からなる場合、その膜厚の上限としては、50nm未満である必要があり、30nm未満であることが好ましく、10nm未満であることがさらに好ましく、5nm未満であることが特に好ましい。膜厚を50nm未満とすることにより、光学的ロスを最小限に抑えられる。一方、膜厚の下限としては、0.05nm以上が必要であり、0.1nm以上であることが好ましくは、0.3nm以上であることが特に好ましい。膜厚を0.05nm以上とすることにより、下地層1aの成膜を均一とし、その効果(銀の凝集抑制)を均一とすることができる。

下地層1aが、高屈折率材料(屈折率1.7以上)からなる場合、その膜厚の上限としては特に制限はなく、膜厚の下限としては上記低屈折率材料からなる場合と同様である。

ただし、単なる下地層1aの機能としては、均一な成膜が得られる必要膜厚で形成されれば十分である。

【0172】

また、下地層1aが平滑層1bを兼ねる構成も好ましい態様であり、この場合、平滑層1bとして必要な表面平滑性を確保できるように設計すること、電極材の下地層1aとして機能を発揮できることの両立が必要である。

この場合の内部光取り出し層2及び透明金属電極1の構成としては、透明基板13側から順に、平滑層2bを有しない、光散乱層2a、下地層1a、電極層1bとする構成や、光散乱層2a、平滑層2b、電極層1b、下地層1aとする構成とすることもできる(図示略)。

下地層1aが単層で平滑層1bとして機能する場合は、平滑層1bに準じた膜厚であることが好ましい。

【0173】

下地層1aの成膜方法としては、塗布法、インクジェット法、コーティング法、ディップ法などのウェットプロセスを用いる方法や、蒸着法(抵抗加熱、EB法など)、スパッタ法、CVD法等のドライプロセスを用いる方法等が挙げられる。中でも、蒸着法が好ましく適用される。

【0174】

下地層1aを構成する窒素原子を含んだ化合物としては、分子内に窒素原子を含んでい

10

20

30

40

50

る化合物であれば特に限定されないが、窒素原子をヘテロ原子とした複素環を有する化合物であることが好ましい。窒素原子をヘテロ原子とした複素環としては、アジリジン、アジリン、アゼチジン、アゼト、アゾリジン、アゾール、アジナン、ピリジン、アゼパン、アゼピン、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、チアゾール、イミダゾリン、ピラジン、モルホリン、チアジン、インドール、イソインドール、ベンゾイミダゾール、プリン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、カルバゾール、ベンゾ-C-シンノリン、ポルフィリン、クロリン、コリン等が挙げられる。

【0175】

(2) 電極層

電極層1bは、銀又は銀を主成分とした合金を用いて構成された層であって、下地層1a上に成膜された層である。

このような電極層1bの成膜方法としては、塗布法、インクジェット法、コーティング法、ディップ法等のウェットプロセスを用いる方法や、蒸着法（抵抗加熱、EB法など）、スパッタ法、CVD法等のドライプロセスを用いる方法等が挙げられる。中でも、蒸着法が好ましく適用される。

また、電極層1bは、下地層1a上に成膜されることにより、電極層1b成膜後の高温アニール処理等がなくても十分に導電性を有することを特徴とするが、必要に応じて、成膜後に高温アニール処理等を行ったものであってもよい。

【0176】

電極層1bを構成する銀(Ag)を主成分とする合金としては、例えば、銀マグネシウム(AgMg)、銀銅(AgCu)、銀パラジウム(AgPd)、銀パラジウム銅(AgPdCu)、銀インジウム(AgIn)等が挙げられる。

【0177】

以上のような電極層1bは、銀又は銀を主成分とした合金の層が、必要に応じて複数の層に分けて積層された構成であってよい。

【0178】

さらに、この電極層1bは、膜厚が4～9nmの範囲内にあることが好ましい。膜厚が9nmより薄い場合には、層の吸収成分又は反射成分が少なく、透明金属電極の透過率が大きくなる。また、膜厚が4nmより厚い場合には、層の導電性を十分に確保することができる。

【0179】

なお、以上のような下地層1aとこの上部に成膜された電極層1bとからなる積層構造の透明金属電極1は、電極層1bの上部が保護膜で覆われていたり、別の電極層が積層されていてもよい。この場合、透明金属電極1の光透過性を損なうことのないように、保護膜及び別の電極層が光透過性を有することが好ましい。

【0180】

(3) 透明金属電極の効果

以上のような構成の透明金属電極1は、例えば、窒素原子を含んだ化合物を用いて構成された下地層1a上に、銀又は銀を主成分とする合金からなる電極層1bを設けた構成である。これにより、下地層1aの上部に電極層1bを成膜する際には、電極層1bを構成する銀原子が下地層1aを構成する窒素原子を含んだ化合物と相互作用し、銀原子の下地層1a表面における拡散距離が減少し、銀の凝集が抑えられる。

【0181】

ここで、一般的に銀を主成分とした電極層1bの成膜においては、核成長型(Volmer-Weber: VW型)で薄膜成長するため、銀粒子が島状に孤立しやすく、膜厚が薄いときは導電性を得ることが困難であり、シート抵抗値が高くなる。したがって、導電性を確保するには膜厚を厚くする必要があるが、膜厚を厚くすると光透過率が下がるため、透明金属電極としては不適であった。

【0182】

しかしながら、透明金属電極 1 によれば、上述したように下地層 1 a 上において銀の凝集が抑えられるため、銀又は銀を主成分とする合金からなる電極層 1 b の成膜においては、単層成長型 (Frank-van der Merwe: FM 型) で薄膜成長するようになる。

【0183】

また、ここで、透明金属電極 1 の透明とは、波長 550 nm での光透過率が 50 % 以上であることをいうが、下地層 1 a として用いられる上述した各材料は、銀又は銀を主成分とする合金からなる電極層 1 b と比較して十分に光透過性の良好な膜である。一方、透明金属電極 1 の導電性は、主に、電極層 1 b によって確保される。したがって、上述のように、銀又は銀を主成分とする合金からなる電極層 1 b が、より薄い膜厚で導電性が確保されたものとなることにより、透明金属電極 1 の導電性の向上と光透過性の向上との両立を図ることが可能になるのである。

10

【0184】

< 発光機能層 (3) >

発光機能層 3 には少なくとも発光層 3 c が含まれる。

本発明に用いられる発光層 3 c には、発光材料としてリン光発光化合物が含有されている。発光材料として、蛍光材料が使用されてもよいし、リン光発光化合物と蛍光材料とを併用してもよい。

【0185】

この発光層 3 c は、電極又は電子輸送層 3 d から注入された電子と、正孔輸送層 3 b から注入された正孔とが再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層 3 c の層内であっても発光層 3 c と隣接する層との界面であってもよい。

20

【0186】

このような発光層 3 c としては、含まれる発光材料が発光要件を満たしていれば、その構成には特に制限はない。また、同一の発光スペクトルや発光極大波長を有する層が複数層あってもよい。この場合、各発光層 3 c 間には、非発光性の中間層 (図示略) を有していることが好ましい。

【0187】

発光層 3 c の膜厚の総和は 1 ~ 100 nm の範囲内にあることが好ましく、より低い駆動電圧を得ることができることから 1 ~ 30 nm の範囲内であることがより好ましい。

30

なお、発光層 3 c の膜厚の総和とは、発光層 3 c 間に非発光性の中間層が存在する場合には、当該中間層も含む膜厚である。

【0188】

複数層を積層した構成の発光層 3 c の場合、個々の発光層の膜厚としては、1 ~ 50 nm の範囲内に調整することが好ましく、さらに好ましくは 1 ~ 20 nm の範囲内に調整することがより好ましい。積層された複数の発光層が、青、緑、赤のそれぞれの発光色に対応する場合、青、緑、赤の各発光層の膜厚の関係については、特に制限はない。

【0189】

以上のような発光層 3 c は、公知の発光材料やホスト化合物を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB 法、インクジェット法等の公知の薄膜形成方法により成膜して形成することができる。

40

【0190】

また、発光層 3 c は、複数の発光材料を混合してもよく、またリン光発光材料と蛍光発光材料 (蛍光ドーパント、蛍光性化合物ともいう) とを同一発光層 3 c 中に混合して用いてもよい。

【0191】

発光層 3 c の構成として、ホスト化合物 (発光ホスト等ともいう)、発光材料 (発光ドーパントともいう) を含有し、発光材料より発光させることが好ましい。

【0192】

< 対向電極 (5 a) >

50

対向電極 5 a は、発光機能層 3 に電子を供給するカソードとして機能する電極膜であり、金属、合金、有機又は無機の導電性化合物、及びこれらの混合物が用いられる。具体的には、アルミニウム、銀、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／銅混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属、ITO、ZnO、TiO₂、SnO₂等の酸化物半導体等が挙げられる。

【0193】

対向電極 5 a は、これらの導電性材料を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより作製することができる。また、対向電極 5 a としてのシート抵抗は、数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常 5 nm～5 μm の範囲内、好ましくは 5～200 nm の範囲内で選ばれる。

【0194】

なお、この有機発光素子 10 が、対向電極 5 a 側からも発光光 h を取り出すものである場合であれば、上述した導電性材料のうち光透過性の良好な導電性材料を選択して対向電極 5 a を構成すればよい。

【0195】

<取り出し電極 (16)>

取り出し電極 16 は、透明金属電極 1 と外部電源とを電氣的に接続するものであって、その材料としては特に限定されるものではなく公知の素材を好適に使用できるが、例えば、3層構造からなるMAM電極(Mo/Al・Nd合金/Mo)等の金属膜を用いることができる。

【0196】

<補助電極 (15)>

補助電極 15 は、透明金属電極 1 の抵抗を下げる目的で設けるものであって、透明金属電極 1 の電極層 1 b に接して設けられる。補助電極 15 を形成する材料は、金、白金、銀、銅、アルミニウム等の抵抗が低い金属が好ましい。これらの金属は光透過性が低いため、光取り出し面 13 a からの発光光 h の取り出しの影響のない範囲でパターン形成される。

【0197】

このような補助電極 15 の形成方法としては、蒸着法、スパッタリング法、印刷法、インクジェット法、エアロゾルジェット法等が挙げられる。補助電極 15 の線幅は、光を取り出す開口率の観点から 50 μm 以下であることが好ましく、補助電極 15 の厚さは、導電性の観点から 1 μm 以上であることが好ましい。

【0198】

<封止材 (17)>

封止材 17 は、有機発光素子 10 を覆うものであって、板状(フィルム状)の封止部材で接着剤 19 によって透明基板 13 側に固定されるものであってよく、また、封止膜であってもよい。このような封止材 17 は、有機発光素子 10 における透明金属電極 1 及び対向電極 5 a の端子部分を露出させ、少なくとも発光機能層 3 を覆う状態で設けられている。また、封止材 17 に電極を設け、有機発光素子 10 の透明金属電極 1 及び対向電極 5 a の端子部分と、この電極とを導通させるように構成されていてもよい。

【0199】

板状(フィルム状)の封止材 17 としては、具体的には、ガラス基板、ポリマー基板、金属基板等が挙げられ、これらの基板材料をさらに薄型のフィルム状にして用いてもよい。ガラス基板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を挙げることができる。また、ポリマー基板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。金属基板としては、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、亜鉛、クロム、チタン、モリブデン、シリコン、ゲルマニウム及びタンタルから

なる群から選ばれる１種以上の金属又は合金からなるものが挙げられる。

【０２００】

なかでも、素子を薄膜化できるということから、封止材としてポリマー基板や金属基板を薄型のフィルム状にしたものを好ましく使用することができる。

【０２０１】

さらには、フィルム状としたポリマー基板は、J I S K 7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、J I S K 7129-1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度 $(25 \pm 0.5^\circ \text{C}$ 、相対湿度 $(90 \pm 2) \% \text{RH}$) が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のものであることが好ましい。

10

【０２０２】

また、以上のような基板材料は、凹板状に加工して封止材１７として用いてもよい。この場合、上述した基板部材に対して、サンドブラスト加工、化学エッチング加工等の加工が施され、凹状が形成される。

【０２０３】

また、このような板状の封止材１７を透明基板１３側に固定するための接着剤１９は、封止材１７と透明基板１３との間に挟持された有機発光素子１０を封止するためのシール剤として用いられる。このような接着剤１９は、具体的には、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化及び熱硬化型接着剤、２－シアノアクリル酸エステル等の湿気硬化型等の接着剤を挙げることができる。

20

【０２０４】

また、このような接着剤１９としては、エポキシ系等の熱及び化学硬化型（二液混合）を挙げることができる。また、ホットメルト型のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンを挙げることができる。また、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を挙げることができる。

【０２０５】

なお、有機発光素子１０を構成する有機材料は、熱処理により劣化する場合がある。このため、接着剤１９は、室温から 80°C までに接着硬化できるものが好ましい。また、接着剤１９中に乾燥剤を分散させておいてもよい。

【０２０６】

封止材１７と透明基板１３との接着部分への接着剤１９の塗布は、市販のディスペンサーを使ってもよいし、スクリーン印刷のように印刷してもよい。

30

【０２０７】

また、板状の封止材１７と透明基板１３と接着剤１９との間に隙間が形成される場合、この隙間には、気相及び液相では、窒素、アルゴン等の不活性気体やフッ化炭化水素、シリコンオイルのような不活性液体を注入することが好ましい。また、真空とすることも可能である。また、内部に吸湿性化合物を封入することもできる。

【０２０８】

吸湿性化合物としては、例えば、金属酸化物（例えば、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等）、硫酸塩（例えば、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸コバルト等）、金属ハロゲン化物（例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、フッ化セシウム、フッ化タンタル、臭化セリウム、臭化マグネシウム、ヨウ化バリウム、ヨウ化マグネシウム等）、過塩素酸類（例えば、過塩素酸バリウム、過塩素酸マグネシウム等）等が挙げられ、硫酸塩、金属ハロゲン化物及び過塩素酸類においては無水塩が好適に用いられる。

40

【０２０９】

一方、封止材１７として封止膜を用いる場合、有機発光素子１０における発光機能層３を完全に覆い、かつ有機発光素子１０における透明金属電極１及び対向電極５aの端子部分を露出させる状態で、透明基板１３上に封止膜が設けられる。

【０２１０】

50

このような封止膜は、無機材料や有機材料を用いて構成される。特に、水分や酸素等、有機発光素子 10 における発光機能層 3 の劣化をもたらす物質の浸入を抑制する機能を有する材料で構成されることとする。このような材料として、例えば、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素等の無機材料が用いられる。さらに、封止膜の脆弱性を改良するために、これら無機材料からなる膜とともに、有機材料からなる膜を用いて積層構造としてもよい。

【0211】

これらの膜の形成方法については、特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマ CVD 法、レーザー CVD 法、熱 CVD 法、コーティング法等を用いることができる。

10

【0212】

<保護膜、保護板>

なお、ここでの図示は省略したが、透明基板 13 との間に有機発光素子 10 及び封止材 17 を挟んで保護膜若しくは保護板を設けてもよい。この保護膜若しくは保護板は、有機発光素子 10 を機械的に保護するためのものであり、特に封止材 17 が封止膜である場合には、有機発光素子 10 に対する機械的な保護が十分ではないため、このような保護膜若しくは保護板を設けることが好ましい。

【0213】

以上のような保護膜若しくは保護板は、ガラス板、ポリマー板、これよりも薄型のポリマーフィルム、金属板、これよりも薄型の金属フィルム、又はポリマー材料膜や金属材料膜が適用される。このうち、特に、軽量かつ薄膜化ということからポリマーフィルムを用いることが好ましい。

20

【0214】

<有機発光素子の製造方法>

ここでは、一例として、図 1 に示す有機発光素子 10 の製造方法を説明する。

まず、内部光取り出し層 2 を形成した透明基板 13 を準備し、内部光取り出し層 2（平滑層 2b）上に、例えば、窒素原子を含んだ化合物からなる下地層 1a を、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim 100\text{ nm}$ の範囲内の層厚になるように蒸着法等の適宜の方法により形成する。

30

次に、銀（又は銀を主成分とする合金）からなる電極層 1b を、 12 nm 以下、好ましくは $4\sim 9\text{ nm}$ の層厚になるように、蒸着法等の適宜の方法により下地層 1a 上に形成し、アノードとなる透明金属電極 1 を作製する。同時に、透明金属電極 1 端部に、外部電源と接続される取り出し電極 16 を蒸着法等の適宜の方法に形成する。

【0215】

次に、この上に、正孔注入層 3a、正孔輸送層 3b、発光層 3c、電子輸送層 3d、電子注入層 3e の順に積層し、発光機能層 3 を形成する。

これらの各層の形成は、スピコート法、キャスト法、インクジェット法、蒸着法、印刷法等があるが、均質な層が得られやすく、かつ、ピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法又はスピコート法が特に好ましい。さらに層ごとに異なる形成法を適用してもよい。これらの各層の形成に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類等により異なるが、一般にポート加熱温度 $50\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $1\times 10^{-6}\sim 1\times 10^{-2}\text{ Pa}$ 、蒸着速度 $0.01\sim 50\text{ nm/秒}$ 、基板温度 $-50\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、層厚 $0.1\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内で、各条件を適宜選択することが望ましい。

40

好ましくは、発光機能層 3 の形成では、その形成領域を、断面視した場合に、内部光取り出し層 2 が形成された位置（領域）とほぼ完全に重ならせ、発光機能層 3 で生じた発光光 h が内部光取り出し層 2 で有効に取り出されるようにするのがよい。

【0216】

以上のようにして発光機能層 3 を形成した後、この上部にカソードとなる対向電極 5a を、蒸着法やスパッタ法などの適宜の形成法によって形成する。この際、対向電極 5a は

50

、発光機能層 3 によって透明金属電極 1 に対して絶縁状態を保ちつつ、発光機能層 3 の上方から透明基板 1 3 の周縁に端子部分を引き出した形状にパターン形成する。これにより、有機発光素子 1 0 が得られる。また、その後は、有機発光素子 1 0 における透明金属電極 1 (取り出し電極 1 6) 及び対向電極 5 a の端子部分を露出させた状態で、少なくとも発光機能層 3 を覆う封止材 1 7 を設ける。

【0 2 1 7】

以上により、透明基板 1 3 上に所望の有機発光素子 1 0 が得られる。このような有機発光素子 1 0 の作製においては、1 回の真空引きで一貫して発光機能層 3 から対向電極 5 a まで作製するのが好ましいが、途中で真空雰囲気から透明基板 1 3 を取り出して異なる形成法を施しても構わない。その際、作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行う等の配慮が必要となる。

10

【0 2 1 8】

このようにして得られた有機発光素子 1 0 に直流電圧を印加する場合には、アノードである透明金属電極 1 を+の極性とし、カソードである対向電極 5 a を-の極性として、電圧 2 ~ 4 0 V 程度を印加すると発光が観測できる。また、交流電圧を印加してもよい。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0 2 1 9】

<有機発光素子の効果>

以上説明した本発明の有機発光素子 1 0 は、導電性と光透過性とを兼ね備えた透明金属電極 1 と透明基板 1 3 との間に、内部光取り出し層 2 を設けた構成である。これにより、透明金属電極 1 と透明基板 1 3 との間の全反射ロスを低減し、発光効率を向上させることができる。

20

また、有機発光素子 1 0 は、透明金属電極 1 をアノードとして用い、この上部に発光機能層 3 とカソードとなる対向電極 5 a とを設けた構成である。このため、透明金属電極 1 と対向電極 5 a との間に十分な電圧を印加して有機発光素子 1 0 での高輝度発光を実現しつつ、透明金属電極 1 側からの発光光 h の取り出し効率が向上することによる高輝度化を図ることが可能である。さらに、所定輝度を得るための駆動電圧の低減による発光寿命の向上を図ることも可能になる。

【0 2 2 0】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

30

【実施例】

【0 2 2 1】

<内部光取り出し層サンプルの作製>

(1) 透明基板の準備

透明基材としての P E T 基板 (厚さ 1 2 5 μ m) 上に、特開 2 0 1 2 - 1 1 6 1 0 1 号公報の実施例 1 を参照にして、ガスバリア層を形成した。

【0 2 2 2】

具体的には、両面に易接着加工された幅 5 0 0 mm、厚さ 1 2 5 μ m のポリエステルフィルム (帝人デュポンフィルム株式会社製、極低熱収 P E T Q 8 3) の片面に、J S R 株式会社製 U V 硬化型有機/無機ハイブリッドハードコート材 O P S T A R Z 7 5 3 5 を、塗布・乾燥後の層厚が 4 μ m になるように塗布した後、硬化条件; 1 . 0 J / c m²、空気雰囲気下、高圧水銀ランプ使用、乾燥条件; 8 0 °C、3 分で硬化を行い、ブリードアウト防止層を形成した。

40

【0 2 2 3】

続けて、上記樹脂基材の反対面に、J S R 株式会社製 U V 硬化型有機/無機ハイブリッドハードコート材 O P S T A R Z 7 5 0 1 を、塗布・乾燥後の層厚が 4 μ m になるように塗布した後、乾燥条件; 8 0 °C、3 分で乾燥後、空気雰囲気下、高圧水銀ランプ使用、硬化条件; 1 . 0 J / c m²で硬化を行い、平坦層を形成した。

得られた平坦層の最大断面高さ R t (p) は、J I S B 0 6 0 1 で規定される表面

50

粗さで、16 nmであった。

なお、表面粗さは、SII社製のAFM（原子間力顕微鏡）SPI3800 DFMを用いて測定した。1回の測定範囲は10 μm×10 μmとし、測定箇所を変えて3回の測定を行い、それぞれの測定で得られたRtの値を平均したものを測定値とした。

【0224】

上記のように作製した樹脂基材の厚さは、133 μmであった。

【0225】

次いで、樹脂基材の平坦層表面に、無機前駆体化合物を含有する塗布液を、減圧押し出し方式のコーターを用いて、乾燥層厚が150 nmとなるように、1層目のガスバリア層を塗布した。

無機前駆体化合物を含有する塗布液は、無触媒のパーヒドロポリシラザン20質量%ジブチルエーテル溶液（AZエレクトロニックマテリアルズ（株）製アクアミカ NN120-20）とアミン触媒を固形分の5質量%含有するパーヒドロポリシラザン20質量%ジブチルエーテル溶液（AZエレクトロニックマテリアルズ（株）製アクアミカ NAX120-20）とを混合して用い、アミン触媒を固形分の1質量%に調整した後、さらに、ジブチルエーテルで希釈することにより5質量%ジブチルエーテル溶液として作製した。

【0226】

塗布後、乾燥温度80℃、乾燥時間300秒、乾燥雰囲気露点5℃の条件下で乾燥させた。

【0227】

乾燥後、樹脂基材を25℃まで徐冷し、真空紫外線照射装置内で、塗布面に真空紫外線照射による改質処理を行った。真空紫外線照射装置の光源としては、172 nmの真空紫外線を照射する二重管構造を有するXeエキシマーランプを用いた。

【0228】

《改質処理装置》

株式会社エム・ディ・コム製エキシマー照射装置MODEL:MECL-M-1-200、波長172 nm、ランプ封入ガス Xe

《改質処理条件》

エキシマー光強度 3 J/cm² (172 nm)

ステージ加熱温度 100℃

照射装置内の酸素濃度 1000 ppm

【0229】

改質処理後、ガスバリア層を形成した基板を、上記と同様にして乾燥させ、さらに、同条件にて2回目の改質処理を行い、乾燥層厚150 nmのガスバリア層を形成した。

次いで、1層目のガスバリア層と同様にして、1層目のガスバリア層上に2層目のガスバリア層を形成し、ガスバリア性を有するPETフィルムを作製した。

【0230】

(2) 内部光取り出し層の作製

(2.1) サンプル1（比較例：熱）

光散乱層調液（表1中、組成物A参照）として、屈折率2.4、平均粒径0.25 μmのTiO₂粒子（テイカ（株）製 JR600A）と樹脂溶液（APM社製 ED230 AL（有機無機ハイブリッド樹脂））との固形分比率が70体積%/30体積%、n-ブロピルアセテートとシクロヘキサノンとの溶媒比が10質量%/90質量%、固形分濃度が15質量%となるように、10 ml量の比率で処方設計した。

【0231】

具体的には、上記TiO₂粒子と溶媒とを混合し、常温で冷却しながら、超音波分散機（エスエムテー社製 UH-50）に、マイクロチップステップ（エスエムテー社製 MS-3 3 mmφ）の標準条件で10分間分散を加え、TiO₂の分散液を作製した。

次いで、TiO₂分散液を100 rpmで攪拌しながら、樹脂を少量ずつ混合添加し、

10

20

30

40

50

添加完了後、500rpmまで攪拌速度を上げ、10分間混合し、光散乱層塗布液を得た。

その後、疎水性PVDF 0.45μmフィルター（ワットマン社製）にて濾過し、目的の分散液を得た。

上記分散液をスピン塗布（500rpm、30秒）にて透明基板上に回転塗布した後、簡易乾燥（80℃、2分）し、さらに、ホットプレートによる乾燥（120℃、60分）を行い、層厚0.5μmの光散乱層を形成した。

【0232】

次いで、平滑層調液（表1中、組成物A参照）として、屈折率2.4、平均粒径0.02μmのナノTiO₂分散液（テイカ（株）製 HDT-760T）と樹脂溶液（APM社製 ED230AL（有機無機ハイブリッド樹脂））との固形分比率が45体積%/55体積%、n-プロピルアセテートとシクロヘキサノンとトルエンとの溶媒比が20質量%/30質量%/50質量%、固形分濃度が15質量%となるように、10ml量の比率で処方設計した。

【0233】

具体的には、上記ナノTiO₂分散液と溶媒を混合し、100rpmで攪拌しながら、樹脂を少量ずつ混合添加し、添加完了後、500rpmまで攪拌速度を上げ、10分間混合し、平滑層塗布液を得た。

その後、疎水性PVDF 0.45μmフィルター（ワットマン社製）にて濾過し、目的の分散液を得た。

上記分散液をスピン塗布（500rpm、30秒）にて光散乱層上に回転塗布した後、簡易乾燥（80℃、2分）し、さらに、ホットプレートによる乾燥（120℃、30分）を行い、層厚0.7μmの平滑層を形成し、内部光取り出し層を作製した。

【0234】

なお、平滑層単層での屈折率は1.85であった。

上記のようにして作製した内部光取り出し層の透過率Tは67%、ヘイズ値Hzは50%であった。

また、D542に基づきソブラ社のエリプソメーターを用いて、内部光取り出し層全体の波長550nmにおける屈折率を測定したところ、1.85であった。

【0235】

上記において、乾燥温度を上げることで緩やかに乾燥時間の短縮は実現可能であるが、下記に記載のような劇的な乾燥時間の低減は図れないばかりか、乾燥温度をこれ以上に上げることで、有機発光素子用の基板としての平面性が損なわれ商品価値が下がるばかりか、透明基材の熱収縮の影響と思われるバリアフィルムへの影響によりバリア特性自体にもダメージを与えてしまう。実際にバリアフィルムを用いた有機発光素子の作製工程においては、熱以外に張力も加わることになるため、この影響はより顕著で深刻であり、現実的では無い。

【0236】

（2.2）サンプル2（比較例：熱）

光散乱層調液（表1中、組成物B参照）として、屈折率2.4、平均粒径0.25μmのTiO₂粒子（テイカ（株）製 JR600A）と樹脂溶液（APM社製 ED230AL（有機無機ハイブリッド樹脂））との固形分比率が70vol%/30vol%、ヘキシレングリコールとプロピレングリコールモノメチルエーテルとイソプロピルアルコールの溶媒比が30質量%/50質量%/20質量%、固形分濃度が15質量%となるように、10ml量の比率で処方設計した。

平滑層調液（表1中、組成物B参照）として、屈折率2.4、平均粒径0.02μmのナノTiO₂分散液（テイカ（株）製 HDT-710T）と樹脂溶液（APM社製 ED230AL（有機無機ハイブリッド樹脂））との固形分比率が45vol%/55vol%、ヘキシレングリコールとプロピレングリコールモノメチルエーテルとイソプロピルアルコールの溶媒比が30質量%/50質量%/20質量%、固形分濃度が15質量%と

10

20

30

40

50

なるように、10 ml 量の比率で処方設計した。

上記以外は、内部取り出し層1と同様にして作製した。

【0237】

(2. 3) 組成物A、Bの特性評価

(2. 3. 1) 分散性

調液分散直後の液と、3日間常温静置後の液とを、スターラー300 rpmで1時間攪拌し、再分散した液の粒度変化を測定した。

測定結果を表1に示す。

粒度変化の変動が5%以内である場合を良好(○)と、5%を超える場合を不良(NG)と、それぞれ判断した。

10

【0238】

(2. 3. 2) インクジェット吐出安定性

組成物A、Bに関して、スピン塗布に代えてインクジェットでの吐出安定性の評価を行った。

評価結果を表1に示す。

吐出安定性が良好である場合を「○(図15参照)」と、良好でない場合を「NG(図16参照)」と、それぞれ判断した。

なお、組成比は変更すること無く、全溶媒を同一比率で希釈し、ウェット層厚10 μmで所望のドライ層厚を得るように調整した。

インクジェット吐出の際は、インクジェットヘッドKM1024 LHB(コニカミノルタI J社製)を取り付けた卓上型ロボット Shotmaster-300(武蔵エンジニアリング社製)を用い、インクジェット評価装置EB150(コニカミノルタI J社製)にて制御した。吐出条件は下記のとおりとした。

20

《吐出条件》

ヘッド 42 pl

駆動周波数 7.6 kHz

駆動電圧 10 V

液粘度 2-5 cP

【0239】

(2. 3. 3) 濡れ性

30

上記インクジェット吐出安定性の評価と同様に、組成物A、Bに関して、スピン塗布に代えて上記吐出条件にてインクジェット吐出し、その1ライン(line)描画した画像を、光学顕微鏡で確認し濡れ性を評価した。

評価結果を表1に示す。

濡れ性が良好である場合を「○(図17参照)」と、良好でない場合を「NG(図18参照)」と、それぞれ判断した。

【0240】

【表 1】

組成物 No.		含有粒子の 平均粒径 (μm)	溶媒 (質量%)		
A	光散乱層	0.25	n-プロピル アセテート (10)	シクロヘキサノン (90)	—
	平滑層	0.02	n-プロピル アセテート (20)	シクロヘキサノン (30)	トルエン (50)
B	光散乱層	0.25	ヘキシレン グリコール (30)	PGM (50)	IPA (20)
	平滑層	0.02	ヘキシレン グリコール (30)	PGM (50)	IPA (20)

組成物 No.		分散性		インクジェット 吐出安定性	濡れ性
		初期	3日後 再攪拌時		
A	光散乱層	○	沈降 凝集 アリ	○	NG
	平滑層	○	○	NG	NG
B	光散乱層	○	○	○	○
	平滑層	○	○	○	○

【0241】

(2. 4) サンプル 3 (実施例: IR)

サンプル 2 の作製方法において、ホットプレートによる乾燥に代えて、波長制御赤外線ヒーター（赤外線照射）による乾燥処理を実行した。赤外線ヒーターとしては、ウシオ電機株式会社製の赤外線ヒーター（1000W/色温度2500K）に対し、特許第4790092号公報を参考に、石英ガラス製の2重管フィルターを設置し、その内部に空冷機構を配したものを使用した（図13参照）。

サンプルと赤外線ヒーターとの距離は100mmとした。

それ以外はサンプル 2 と同様にしてサンプル 3 を作製した。

なお、乾燥温度（フィラメント温度及びフィルター温度）や波長 $3.0\ \mu\text{m}$ の分光放射輝度に対する波長 $5.8\ \mu\text{m}$ の分光放射輝度の割合（％）、乾燥時間を変動させ、その条件に応じてサンプル 3-1～3-5 とした。

【0242】

（2.5）サンプル 4（比較例：IR）

サンプル 1 の作製方法において、ホットプレートによる乾燥に代えて、サンプル 3 と同様に赤外線照射による乾燥処理を実行した。

それ以外はサンプル 1 と同様にしてサンプル 4 を作製した。

なお、サンプル 3、4 において、フィラメント温度を $700\sim1500\ ^\circ\text{C}$ に設定し、フィルターを設置しない場合は、波長 $3.0\ \mu\text{m}$ の分光放射輝度に対する波長 $5.8\ \mu\text{m}$ の分光放射輝度の割合（％）が 5％を超え、いずれの場合でも、輻射熱により透明基材としての PET 基板に変形が生じ、有機発光素子の素子化は不能であると判断した。

10

【0243】

（2.6）サンプル 5～7（実施例：光照射）

サンプル 3-3 の作製方法において、赤外線照射による乾燥処理の後に光照射処理を実行した。

それ以外はサンプル 3-3 と同様にしてサンプル 5～7 を作製した。

なお、光照射の対象層（光散乱層・平滑層のいずれの層）やその光照射方式を変動させ、その条件に応じてサンプル 5-1～5-7、6-1～6-7、7-1～7-7 とした。

【0244】

20

[光照射方式（装置及び条件）]

P1：通常の赤外線ヒーターによる輻射伝熱乾燥（IR照射装置，アルティメットヒーター／カーボン，明々工業株式会社製）

サンプルと赤外線ヒーターとの距離は 100 mm とした。

P2：メタルハライドランプ

サンプルとランプとの距離は 100 mm とした。

P3： 172 nm Xeエキシマー 酸素 1000 ppm

サンプルとランプとの距離は 2 mm とした。

P4： 172 nm Xeエキシマー 大気

サンプルとランプとの距離は 2 mm とした。

30

P5： 222 nm KrClエキシマー 酸素 1000 ppm

サンプルとランプとの距離は 20 mm とした。

P6： 222 nm KrClエキシマー 大気

サンプルとランプとの距離は 20 mm とした。

P7：浜松ホトニクス社製 低エネルギーEB

サンプルとランプとの距離は 2 mm とした。

【0245】

以上の内部光取り出し層サンプル 1～7 の製造方法や製造条件などを、表 2～表 4 に示す。

なお、サンプル 3～7 において、D542 に基づきソプラ社のエリプソメーターを用いて、内部光取り出し層全体の波長 550 nm における屈折率を測定したところ、 1.85 であった。

40

【0246】

【表 2】

内部光 取り出し層 サンプル No.		光散乱層					
		組成物	塗布 方式	方式/機器	乾燥		
					温度 (°C)		分光放射 輝度の割合 (%)
					HP	フレイメント フィルター	時間 (sec)
0		—	—	—	—	—	—
1		A	スピン	ホットプレート	120	—	3600
2		B	スピン	ホットプレート	120	—	3600
3-1		B	スピン	赤外線照射	—	700	300
3-2						1000	120
3-3						1300	60
3-4						1500	20
3-5						1500	300
4		A	スピン	赤外線照射	—	1500	300

【 0 2 4 7 】

10

20

30

【表 3】

平滑層																					
内部光 取り出し層 サンプル No.	組成物	塗布 方式	方式/機器	乾燥					時間 (sec)												
				温度 (°C)			分光放射 輝度の割合 (%)	時間													
				HP	フィラメント	フィルター															
0	—	—	—	—	—	—	—	—	—												
1	A	スピソ	ホットプレート	120	—	—	—	—	3600												
2	B	スピソ	ホットプレート	120	—	—	—	—	3600												
3-1	B	スピソ	赤外線照射	—	700	120	4.9	300	120												
3-2										1000	125	2.8	120								
3-3														1300	130	1.5	60				
3-4																		1500	140	0.9	20
3-5																					
4	—	1500	140	0.9	300																

【 0 2 4 8 】

10

20

30

40

【表 4】

内部光 取り出し層 サンプルNo.	光散乱層				平滑層			
	塗布 乾燥	光照射			塗布 乾燥	光照射		
		有無	方式	エネルギー (J/cm ²)		有無	方式	エネルギー (J/cm ²)
5-1	3-3	有	P1	1.5	3-3	—		
5-2			P2					
5-3			P3					
5-4			P4					
5-5			P5					
5-6			P6					
5-7			P7					
6-1	3-3	—			3-3	有	P1	1.5
6-2							P2	
6-3							P3	
6-4							P4	
6-5							P5	
6-6							P6	
6-7							P7	
7-1	3-3	有	P1	1.5	3-3	有	P1	1.5
7-2			P2				P2	
7-3			P3				P3	
7-4			P4				P4	
7-5			P5				P5	
7-6			P6				P6	
7-7			P7				P7	

【0249】

表2、表3中の乾燥方式は下記のとおりである。

ホットプレート（HP）：ホットプレートによる伝導伝熱乾燥（MH-180CS，アズワン株式会社製）

赤外線照射：波長制御赤外線ヒーターによる輻射電熱乾燥（ウシオ電機株式会社製の赤外線ヒーター（1000W／色温度2500K）に対し、特許第4790092号公報を参考に、石英ガラス製の2重管フィルターを設置し、その内部に空冷機構を配したもの。図13参照）

【0250】

表2、表3中のHP温度（℃）は、ホットプレートの加熱温度（設定温度）である。

表2、表3中のフィラメント温度（℃）は、非接触式温度計（IR-AHS 株式会社チノー製）にて、タングステンフィラメントの放射率を0.39として測定した。

表2、表3中のフィルター温度（℃）は、前述の石英ガラスフィルターの表面温度を接触式温度計（HFT-60 安立計器社製）にて測定し、表2、表3に記載の温度となるように冷却空気の流量を調整した。

表2、表3中の、波長3.0μmの分光放射輝度に対する波長5.8μmの「分光放射

10

20

30

40

50

輝度の割合（％）」は、以下の方法により求めた。

標準黒体炉（M390, Mikron社製）の温度を、測定した赤外線ヒーターのフィラメント温度に合わせ、FT-IR（FT/IR-4100, 日本分光株式会社製）を用いて、標準黒体炉および赤外線ヒーターの放射出力を、測定波数 $7800\sim350\text{ cm}^{-1}$ 、分解能 4 cm^{-1} 、積算回数32回で測定し、赤外線ヒーターの分光放射率を求めた。

次いで、プランクの放射測に従い、標準黒体炉と同温度における黒体放射スペクトルを求め、赤外線ヒーターの分光放射率を乗じて、赤外線ヒーターの分光放射スペクトルを得た。

得られた赤外線ヒーターの分光放射スペクトルから、波長 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ における分光放射輝度の値と、波長 $5.8\text{ }\mu\text{m}$ における分光放射輝度の値とを読み取り、波長 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ の分光放射輝度に対する波長 $5.8\text{ }\mu\text{m}$ の分光放射輝度の割合を、百分率で計算した。

10

【0251】

（3）内部光取り出し層の特性評価

（3.1）触診性

内部光取り出し層の層表面を触診し、下記基準で評価した。

評価結果を後述の表5に示す。

○：べたつきが無く、さらさらしている

NG：べたつきがあり、溶媒が残っている

【0252】

（3.2）ヘイズ値の測定

JIS K 7361-1：1997に準拠して、東京電色社製HAZE METER NDH5000を用いて、ヘイズ値（％）を測定した。

測定結果を後述の表5に示す。

20

【0253】

（3.3）光吸収率の測定

分光光度計日立計測社製U3300に $150\text{ mm}\phi$ 積分球ユニットU3310を搭載し、透過率、反射率を測定し、内部光取り出し層における波長 $450\sim700\text{ nm}$ の範囲内の光に対する吸収率（最大値（max）と最小値（min））（％）を求めた。

求めた吸収率を表5に示す。

【0254】

<有機発光素子サンプルの作製>

（1）透明金属電極の作製

内部光取り出し層が形成されたPET基板を、市販の真空蒸着装置の基材ホルダーに固定し、下記例示化合物10をタンタル製抵抗加熱ボートに入れ、これらの基板ホルダーと加熱ボートとを真空蒸着装置の第1真空槽に取り付けた。また、タングステン製の抵抗加熱ボートに銀（Ag）を入れ、第2真空槽内に取り付けた。

【0255】

この状態で、まず、第1真空槽を $4\times10^{-4}\text{ Pa}$ まで減圧した後、下記例示化合物10の入った加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度 $0.1\sim0.2\text{ nm/秒}$ の範囲内で基材（平滑層）上に層厚 25 nm の下記例示化合物10からなる下地層を設けた。

40

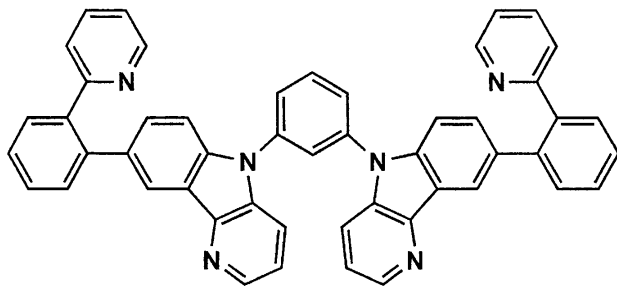
【0256】

次いで、下地層まで形成した基材を真空のまま第2真空槽に移し、第2真空槽を $4\times10^{-4}\text{ Pa}$ まで減圧した後、銀の入った加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度 $0.1\sim0.2\text{ nm/秒}$ の範囲内で、基材（下地層）上に層厚 8 nm の銀からなる電極層を形成し、下地層と電極層との積層構造からなる透明金属電極を作製した。

【0257】

【化 3】

10



【0258】

10

(2) 発光機能層の形成

内部光取り出し層及び透明金属電極が形成された透明基板を、中央部に幅 30 mm × 30 mm の開口部があるマスクと重ねて市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。また真空蒸着装置内の加熱ボートの各々に、発光機能層を構成する各材料を、それぞれの層の形成に最適な量で充填した。

なお、加熱ボートはタングステン製抵抗加熱用材料で作製されたものを用いた。

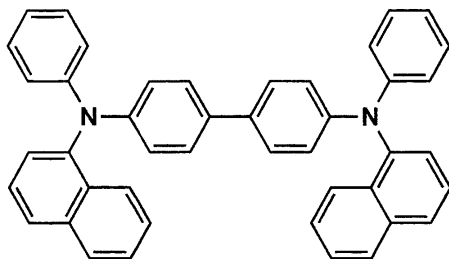
次いで、真空蒸着装置の蒸着室内を真空度 4×10^{-4} Pa まで減圧し、各材料が入った加熱ボートを順次通電して加熱することにより、以下のように各層を形成した。

まず、正孔輸送注入材料として下記構造式に示す α -NPD が入った加熱ボートに通電して加熱し、 α -NPD よりなる正孔注入層と正孔輸送層とを兼ねた正孔輸送注入層を、透明金属電極を構成する電極層上に形成した。この際、蒸着速度 0.1 ~ 0.2 nm/秒、層厚 140 nm とした。

20

【0259】

【化 4】

 α -NPD

30

【0260】

次に、下記構造式に示すホスト材料 H4 の入った加熱ボートと、下記構造式に示すリン光発光性化合物 Ir-4 の入った加熱ボートとを、それぞれ独立に通電し、ホスト材料 H4 とリン光発光性化合物 Ir-4 とよりなる発光層を、正孔輸送注入層上に形成した。この際、蒸着速度がホスト材料 H4 : リン光発光性化合物 Ir-4 = 100 : 6 となるように、加熱ボートの通電を調節した。また層厚 30 nm とした。

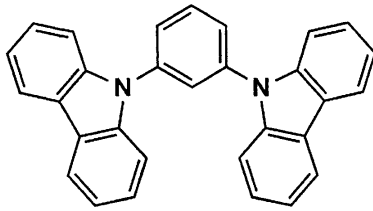
次いで、正孔阻止材料として下記構造式に示す BAlq が入った加熱ボートに通電して加熱し、BAlq よりなる正孔阻止層を、発光層上に形成した。この際、蒸着速度 0.1 ~ 0.2 nm/秒、層厚 10 nm とした。

40

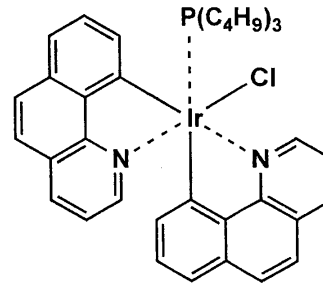
【0261】

【化 5】

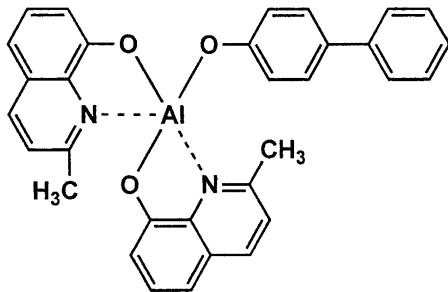
H4



Ir-4



BAIq



10

【0262】

20

その後、電子輸送材料として先に構造式を示した例示化合物10の入った加熱ポートと、フッ化カリウムの入った加熱ポートとを、それぞれ独立に通電し、例示化合物10とフッ化カリウムとよりなる電子輸送層を、正孔阻止層上に形成した。この際、蒸着速度が例示化合物10：フッ化カリウム＝75：25になるように、加熱ポートの通電を調節した。また層厚30nmとした。

次に、電子注入材料としてフッ化カリウムの入った加熱ポートに通電して加熱し、フッ化カリウムよりなる電子注入層を、電子輸送層上に形成した。この際、蒸着速度0.01～0.02nm/秒、層厚1nmとした。

【0263】

(3) 対向電極の形成及び封止

30

その後、電子注入層まで形成した透明基板を、アルミニウム(A1)を入れたタングステン製の抵抗加熱ポートが取り付けられた第2真空槽へ真空状態を保持したまま移送した。アノードと直行するように配置された幅20mm×50mmの開口部があるマスクと重ねて固定した。次いで、処理室内において、成膜速度0.3～0.5nm/秒で、膜厚100nmのA1からなる反射性の対向電極をカソードとして成膜した。

その後、かかる有機発光体を、大きさ40mm×40mm、厚さ700μmのガラス基板であって、中央部34mm×34mmを深さ350μmでザクったガラス基板からなる封止材で覆い、有機発光体を囲む状態で、封止材と透明基板との間に接着剤(シール材)を充填した。接着剤としては、エポキシ系光硬化型接着剤(東亜合成社製ラックストラックLC0629B)を用いた。

40

その後、封止材と透明基板との間に充填した接着剤に対して、ガラス基板(封止材)側からUV光を照射し、接着剤を硬化させて有機発光体を封止した。

なお、有機発光体の形成においては、各層の形成に蒸着マスクを使用し、5cm×5cmの透明基板における中央の2.0cm×2.0cmの領域を発光領域Aとし、発光領域Aの全周に幅1.5cmの非発光領域Bを設けた。

また、アノードである透明金属電極とカソードである対向電極に関し、正孔輸送注入層～電子輸送層までの発光機能層によって絶縁された状態で、透明基板の周縁に端子部分を引き出した。

以上のようにして、光取り出し層サンプルの種類に応じて有機発光素子のサンプル0、10、20、31～35、40、51～57、61～67、71～77を作製した。

50

【0264】

<有機発光素子サンプルの評価>

(1) 駆動電圧及び発光効率の測定

各サンプルに対し、室温（約23～25℃の範囲内）で、 2.5 mA/cm^2 の定電流密度条件下による点灯を行い、分光放射輝度計CS-2000（コニカミノルタオプティクス社製）を用いて、各サンプルの発光輝度を測定し、当該電流値における発光効率（外部取り出し効率）を求めた。

測定結果を表5に示す。

なお、発光効率は、有機発光素子のサンプル0（基準：内部光取り出し層の無い有機発光素子）の発光効率を100とする相対値で表した。

10

【0265】

(2) 保存性の評価

各サンプルについて、85℃サーモに投入し、投入前後の輝度変動を測定した。測定では、投入前1000cd相当の電流値で追跡し、Δ5%変動までの時間を確認した。

確認結果を表5に示す。

【0266】

(3) UV耐候性の評価

サンシャインウェザーメーター（S80HB スガ社製）放射照度 255 W/m^2 （300～700nm）に48時間投入した前後のダークスポット（非発光部）面積率を測定した。測定時の電流密度は 2.5 mA/dm^2 として実施した。

20

ダークスポットの面積率（%）とは、全発光部に対する非発光部の面積比である。

測定結果を表5に示す。

【0267】

【表 5】

有機発光 素子 サンプルNo.	内部光取り出し層					発光 効率	耐久性	
	サンプル No.	触診性	ヘイズ値 (%)	吸収率 (%)			保存性 (hr)	UV 耐候性 (%)
				max	min			
0	0	—	0.2	—	—	100	—	—
10	1	○	50	17	8	130	24	10
20	2	NG	—	—	—	—	—	—
31	3-1	○	55	13	8	135	72	2
32	3-2			13		140	72	1.50
33	3-3			12		145	72	1.50
34	3-4			13		145	72	1.50
35	3-5			13		145	96	1
40	4	NG	—	—	—	—	—	—
51	5-1	○	55	12	8	140	72	1.50
52	5-2					145	72	1.50
53	5-3					145	72	1
54	5-4					145	72	1
55	5-5					145	72	1
56	5-6					145	72	1
57	5-7					145	72	1
61	6-1	○	55	12	8	140	72	1
62	6-2					150	96	0.75
63	6-3					155	120	0.50
64	6-4					155	120	0.50
65	6-5					155	120	0.50
66	6-6					155	120	0.50
67	6-7					150	96	0.75
71	7-1	○	55	12	8	140	72	1
72	7-2					150	96	0.75
73	7-3					155	120	0.50
74	7-4					155	120	0.50
75	7-5					155	120	0.50
76	7-6					155	120	0.50
77	7-7					150	96	0.75

【0268】

(4) まとめ

表5に示すとおり、有機発光素子のサンプル31～35、51～57、61～67、71～77は、サンプル0、10、20、40よりも、結果が良好である。

以上から、一定の光散乱粒子をヒドロキシ基含有溶媒に分散させた塗布液を透明基板上に塗布し、これを赤外線照射により乾燥させることが、有機発光素子の発光効率や耐久性

10

20

30

40

50

の向上に有用であることがわかる。

なお、本発明の目的は、ロール・トゥ・ロール（RtoR）で大量生産を可能とする実現プロセスを目指すことである。この点、従来のホットプレート乾燥では、乾燥の能力が低く、乾燥可能な組成物では経時安定性良くパターンニングできず、逆に、経時安定性良くパターンニングできる組成物では乾燥できない。これに対し、本願では、波長制御型IR乾燥と経時安定性良くパターンニングできる組成物の組合せにより、フィルム基材のような低温プロセスにおいて、大量生産可能な光取出し構造の形成が可能であるばかりか、その光取出し構造の膜の吸収、擦過性、熱、UV耐久性の観点でも、改善することを見出し、本発明に至ったものである。

【産業上の利用可能性】

10

【0269】

本発明は、発光効率や耐久性を向上させながら大量生産に適した有機発光素子を製造するのに特に好適に利用することができる。

【符号の説明】

【0270】

- 1 透明金属電極
- 1 a 下地層
- 1 b 電極層
- 2 内部光取り出し層
- 2 a 光散乱層
- 2 b 平滑層
- 3 発光機能層
- 3 a 正孔注入層
- 3 b 正孔輸送層
- 3 c 発光層
- 3 d 電子輸送層
- 3 e 電子注入層
- 5 a 対向電極
- 10 有機発光素子
- 13 透明基板
- 13 a 光取り出し面
- 15 補助電極
- 16 取り出し電極
- 17 封止材
- 19 接着剤
- 20 赤外線ヒーター
- 22 フィラメント
- 24 保護管
- 26, 28 フィルター
- 30 中空部
- 32 反射板
- 40 冷却機構
- 50 制御装置
- h 発光光
- 100 有機発光素子
- 101 金属電極
- 102 有機発光層
- 103 透明電極
- 104 透明基板
- 110 a ~ 110 e 光

20

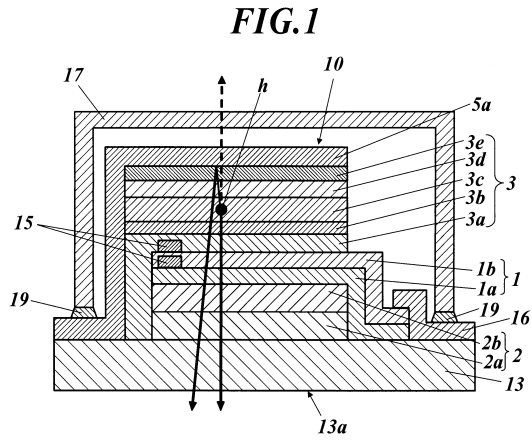
30

40

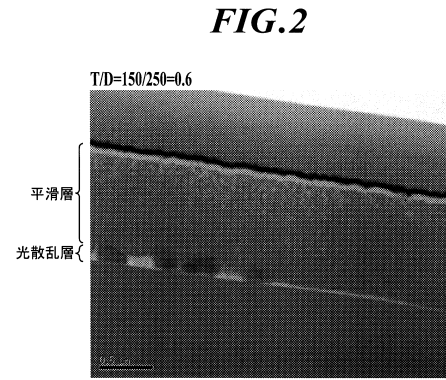
50

2 0 0	製造装置	
2 0 2	元巻きロール	
2 0 4	巻取りロール	
2 1 0	搬送部	
2 1 2	搬送ローラー	
2 2 0	I J 塗布部	
2 2 2	搬送ローラー	
2 2 4	プラテン	
2 2 6	I J ヘッド	
2 3 0	I R 乾燥部	10
2 3 2	搬送ローラー	
2 4 0	光硬化部	
2 4 2	搬送ローラー	
2 4 4	紫外線照射装置	
2 5 0	I J 塗布部	
2 5 2	搬送ローラー	
2 5 4	プラテン	
2 5 6	I J ヘッド	
2 6 0	I R 乾燥部	
2 6 2	搬送ローラー	20
2 6 4	赤外線ヒーター	
2 7 0	光硬化部	
2 7 2	搬送ローラー	
2 7 4	紫外線照射装置	
2 8 0	搬送部	
2 8 2	搬送ローラー	

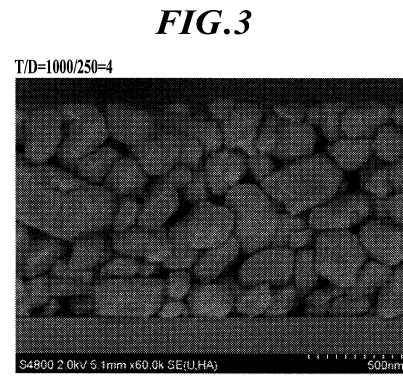
【図 1】



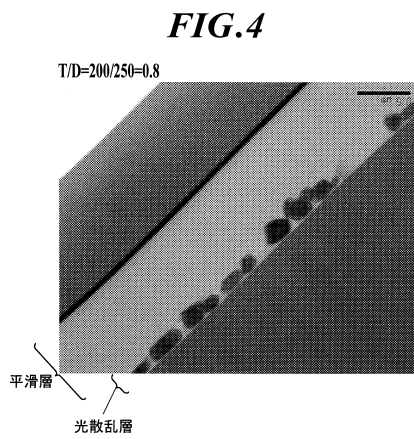
【図 2】



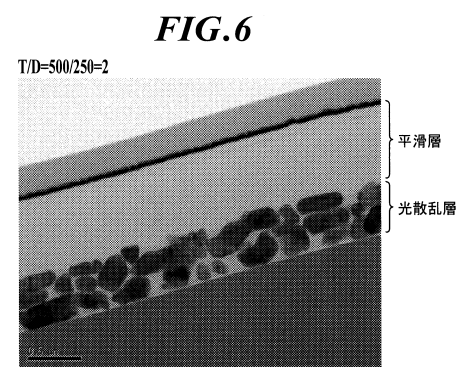
【図 3】



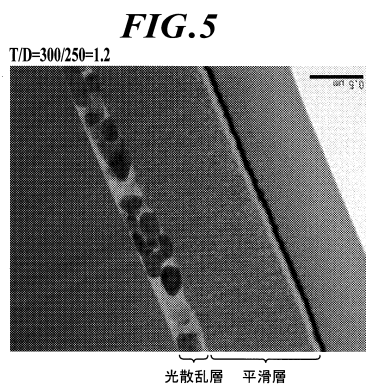
【図 4】



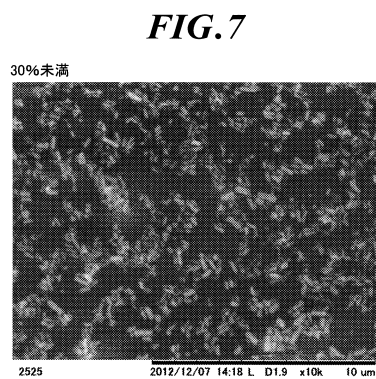
【図 6】



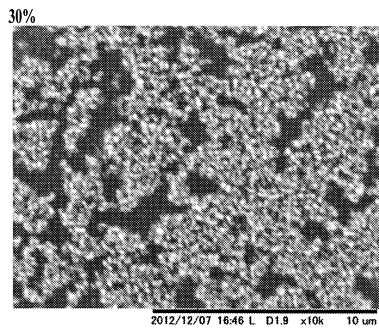
【図 5】



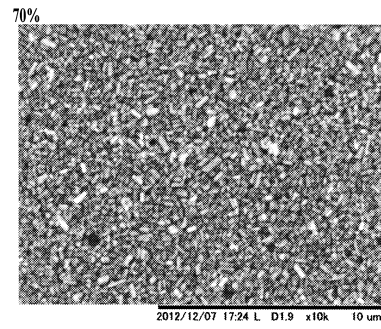
【図 7】



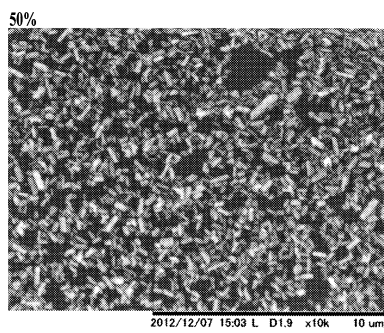
【図 8】

FIG.8

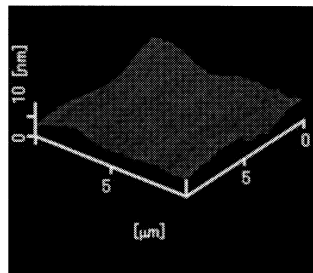
【図 10】

FIG.10

【図 9】

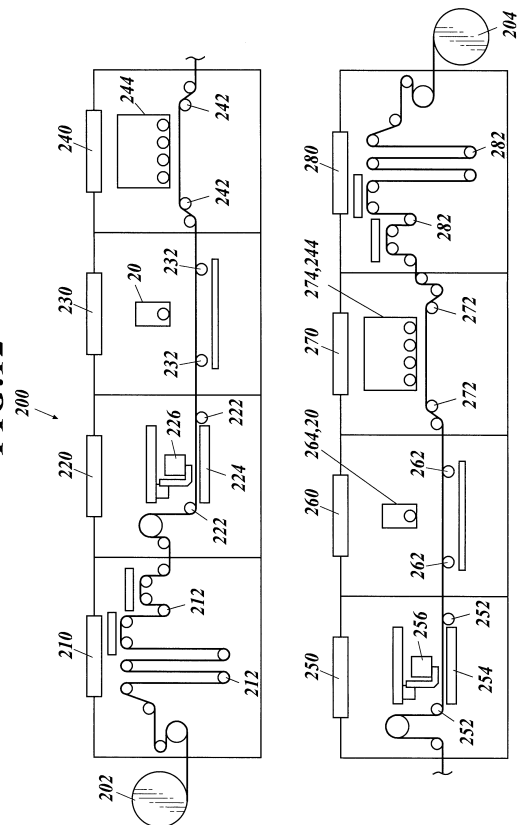
FIG.9

【図 11】

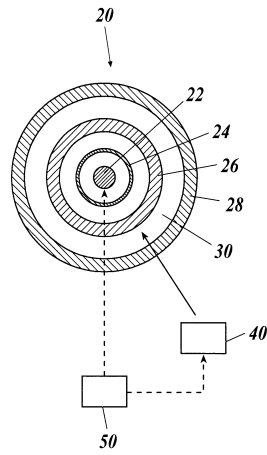
FIG.11

平均面粗さ [Ra]	:1.398E+00 nm
最大高低差 [P-V]	:1.669E+01 nm
最大山 [Rp]	:7.200E+00 nm
最大谷 [Rv]	:-9.494E+00 nm
自乗平均面粗さ [RMS]	:1.788E+00 nm
n点平均粗さ [Rz]	:1.023E+01 nm
	[10 Points]
表面積 [S]	:9.972E+07 nm ²
表面積率 [S ratio]	:1.001E+00

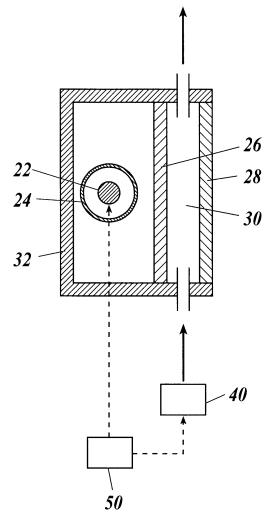
【図 12】

FIG.12

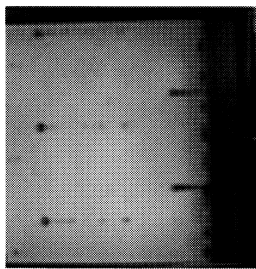
【図 13】

FIG.13

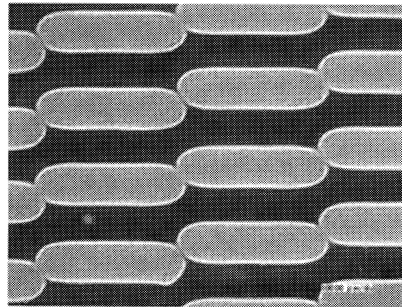
【図 14】

FIG.14

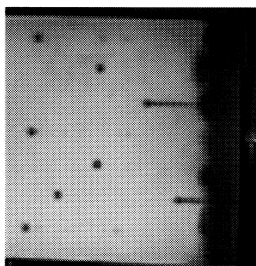
【図 15】

FIG.15

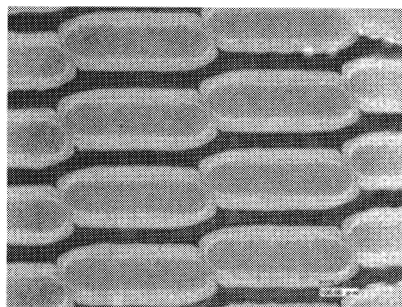
【図 17】

FIG.17

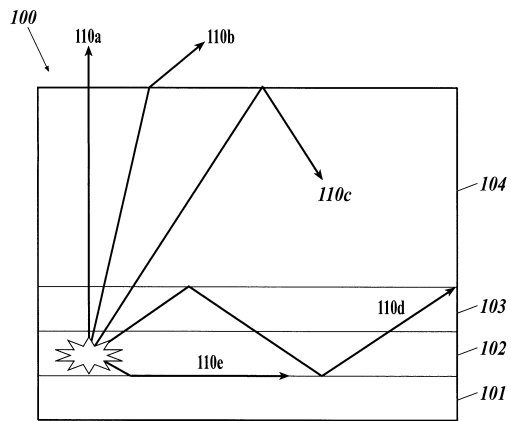
【図 16】

FIG.16

【図 18】

FIG.18

【図 19】

FIG.19

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2009-004275 (JP, A)
特開2007-035550 (JP, A)
特開2012-089313 (JP, A)
特開2010-170969 (JP, A)
特開2008-016348 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H05B 33/10
H05B 33/02
H01L 51/50