

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-70814

(P2009-70814A)

(43) 公開日 平成21年4月2日(2009.4.2)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
H05B 33/02 (2006.01)	H05B 33/02	2 H042
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14	A 2 H048
H05B 33/12 (2006.01)	H05B 33/12	E 2 K009
G02B 5/02 (2006.01)	G02B 5/02	B 3 K107
G02B 5/20 (2006.01)	G02B 5/20	1 O 1 5 C094

審査請求 未請求 請求項の数 22 O L (全 40 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-211813 (P2008-211813)	(71) 出願人	306037311 富士フィルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成20年8月20日 (2008.8.20)	(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
(31) 優先権主張番号	特願2007-215278 (P2007-215278)	(74) 代理人	100132986 弁理士 矢澤 清純
(32) 優先日	平成19年8月21日 (2007.8.21)	(72) 発明者	実藤 竜二 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フィルム株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	矢内 雄二郎 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フィルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】散乱部材を有する有機エレクトロルミネッセンス表示装置

(57) 【要約】

【課題】高い光取り出し効率を有し、且つ、画像ボケが少ない有機エレクトロルミネッセンス表示装置を提供する。

【解決手段】基板上に形成された下部電極と、下部電極上に形成された有機エレクトロルミネッセンス層と、有機エレクトロルミネッセンス層上に形成された上部電極とを含む有機エレクトロルミネッセンス表示装置であって、上部電極上に散乱部材を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に形成された下部電極と、
下部電極上に形成された有機エレクトロルミネッセンス層と、
有機エレクトロルミネッセンス層上に形成された上部電極とを含む有機エレクトロルミネッセンス表示装置であって、
上部電極上に散乱部材を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項 2】

前記散乱部材が光拡散フィルムであることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。 10

【請求項 3】

前記光拡散フィルムが、透明基材フィルムと、透明基材フィルム上に形成された光拡散層とを含むフィルムであって、当該光拡散層が透明な樹脂組成物と屈折率の異なる光散乱粒子を含み、当該光拡散層に含まれる当該透明な樹脂組成物の屈折率が 1.6 以上であることを特徴とする請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項 4】

前記光拡散層の前記樹脂組成物に、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、及び ZnO の中から選択される少なくとも 1 種の無機微粒子が含まれることを特徴とする請求項 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。 20

【請求項 5】

前記光拡散層に含まれる前記光散乱粒子の屈折率が、1.55 以下であることを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項 6】

前記光拡散層に含まれる前記光散乱粒子の平均直径が、 $0.1 \mu m$ 以上、 $2.0 \mu m$ 以下であることを特徴とする請求項 3 から 5 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項 7】

前記光拡散フィルムが、透明基材フィルムと、透明基材フィルム上に形成された光拡散層とを含むフィルムであって、当該光拡散層が透明な樹脂組成物内に平均粒径 $50 nm$ ~ $300 nm$ の ZrO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、及び ZnO から選ばれる少なくとも一種の微粒子を含むことを特徴とする請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。 30

【請求項 8】

前記光拡散フィルムが、前記透明基材フィルムと前記光拡散層の間に低屈折率層を有することを特徴とする請求項 3 から 7 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項 9】

前記低屈折率層の屈折率が 1.45 以下であることを特徴とする請求項 8 に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。 40

【請求項 10】

前記低屈折率層に中空シリカが含有されることを特徴とする請求項 8 から 9 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項 11】

前記散乱部材がカラーフィルタであることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項 12】

前記カラーフィルタが着色剤と光散乱粒子を含有する硬化性組成物を硬化して得られることを特徴とする請求項 11 に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項 13】

10

20

30

40

50

前記硬化性組成物の前記硬化時の屈折率が1.6以上であることを特徴とする請求項12に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項14】

前記硬化性組成物に、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、及び ZnO の中から選択される少なくとも1種の無機微粒子が含まれることを特徴とする請求項12から13のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項15】

前記光散乱粒子の屈折率が1.55以下であることを特徴とする請求項12から14のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項16】

前記光散乱粒子の平均直径が、0.1 μm 以上、2.0 μm 以下であることを特徴とする請求項12から15のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項17】

前記光散乱粒子が平均粒径50nm~300nmの ZrO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、及び ZnO から選ばれる少なくとも一種の微粒子であることを特徴とする請求項12に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項18】

前記散乱部材が前記上部電極上に直接貼り付けられることを特徴とする請求項1から17のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項19】

前記散乱部材が前記上部電極上にバリア層を介してバリア層に直接貼り付けられることを特徴とする請求項1から17のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項20】

前記光拡散フィルムが、接着層を介して、前記上部電極上、又は前記上部電極上に設けられたバリア層上、に貼り付けられることを特徴とする請求項2から10のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項21】

前記接着層の屈折率が1.6以上であることを特徴とする請求項20に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項22】

前記接着層に、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、及び ZnO の中から選択される少なくとも1種の無機微粒子が含まれることを特徴とする請求項20または21に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、散乱部材を用いて発光効率を高めた有機エレクトロルミネッセンス表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス表示装置（有機EL表示装置）は自発光型の表示装置であり、ディスプレイや照明の用途に用いられる。有機ELディスプレイは、従来のCRTやLCDと比較して視認性が高い、視野角依存性がないといった表示性能の利点を有する。またディスプレイを軽量化、薄層化できるといった利点もある。一方、有機EL照明は軽量化、薄層化といった利点に加え、フレキシブルな基板を用いることでこれまで実現できなかった形状の照明を実現できる可能性を持っている。

【0003】

有機EL表示装置や無機EL表示装置は上記のように優れた特徴を有するが、一般に、発光層を含め表示装置を構成する各層の屈折率は空気より高い。例えば、有機EL表示装

10

20

30

40

50

置では、発光層など有機薄膜層の屈折率は1.6～2.1である。このため、発光した光は界面で全反射しやすく、その光取り出し効率は20%に満たず、大部分の光を損失している。

【0004】

この有機EL表示装置における光損失に関して、図1を参照にして概観する。

有機EL表示装置は基本的には、図1に示すように、TFT基板1の上に、背面電極2、発光層を含み2層又は3層からなる有機層3、及び透明電極4、透明基板5が積層された構成を有し、背面電極2から注入された正孔と透明電極4から注入された電子が有機層3で再結合し、蛍光性物質などを励起することにより発光するものである。そして、有機層3から発光した光は、直接、またはアルミニウムなどで形成される背面電極2で反射して、透明基板5から出射する。

しかしながら、図1に示すように、表示装置内部で発生した光は、屈折率の異なる隣接層界面に入射する角度によっては全反射を起こし、表示装置内部を導波してしまい外部に取り出すことができない（図1のLb、Lcの光）。この導波する光の割合は隣接層との相対屈折率で決まり、一般的な有機EL表示装置（空気（n=1.0）/透明基板（n=1.5）/透明電極（n=2.0）/有機層（n=1.7）/背面電極）の場合には、大気（空気）に放出されず表示装置内部を導波する光の割合は約81%となる。すなわち、発光量全体の約19%しか有效地に利用できることとなる。

【0005】

このため、光取り出し効率を向上させるには、（a）透明基板/空気界面で全反射し「有機層+透明電極+透明基板」を導波する光（図1のLb）を取り出す、（b）透明電極/透明基板界面で全反射し「有機層+透明電極」を導波する光（図1のLc）を取り出す施策が必須である。

これらのうち、（a）に関しては、透明基板表面に凹凸を形成し、透明基板/空気界面での全反射を防ぐ方法が提案されている（例えば、特許文献1を参照）。

また、（b）に関しては、透明電極/透明基板界面や発光層/隣接層界面を回折格子状に加工する方法（例えば、特許文献2や特許文献3を参照）が提案されている。さらに、積層された有機層間の界面を凹凸に加工して発光効率を増加させる方法（例えば、特許文献4を参照）も提案されている。そのうち、上記の発光層/隣接層界面に回折格子を形成する方法は、隣接層が導電性媒体からなり、回折格子の凹凸の深さは発光層の膜厚に対して40%程度で、凹凸のピッチと深さを特定の関係にすることで、導波光を取り出すものである。また、有機層間の界面に凹凸を形成する方法は、凹凸を挟んで隣接する層は導電性媒体からなり、発光層の膜厚に対する深さが20%程度、界面の傾斜角が30°程度の凹凸を有機層間の界面に形成し、有機層同士の接合界面を大きくすることで発光効率を増大させるものである。

しかしながら、上記方法は加工が難しく、また通電時に絶縁破壊を起こし易い等の問題があり、有用な光の取り出し方法の更なる開拓が表示装置の高効率化のために望まれている。

【0006】

これらの問題を解決する一つの手段として、例えば有機EL面発光体の表面に光散乱層を付与することで、取り出し効率を改善する手段が提案されている（例えば、特許文献5や特許文献6を参照）。しかし、表面で光散乱を起こすと、光の滲みが大きくなり、解像度が劣化するという問題があった。

これに対し、上部電極の直上に光拡散層を配置することで、光取り出し効率を改善しつつ、画像のボケを低減させる方法が提案されている（例えば、特許文献7を参照）。

ところが、この方法は光拡散層のベース材料として1.5～1.6を用いており、有機層+透明電極を導波する光を効率的に取り出すための屈折率としては不適当であった。

【0007】

【特許文献1】米国特許第4774435号明細書

【特許文献2】特開平11-283751号公報

【特許文献3】特開2002-313554号公報
 【特許文献4】特開2002-313567号公報
 【特許文献5】特開2003-109747号公報
 【特許文献6】特開2003-173877号公報
 【特許文献7】特開2006-107744号公報
 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

したがって本発明の課題は、発光部位の屈折率が空気の屈折率よりも高い自発光型の発光表示装置において、高い光取り出し効率を有し、且つ、画像ボケが少ない発光表示装置を提供することにある。特に、「有機層+透明電極」を導波する光の取り出し効率を高めた有機エレクトロルミネッセンス表示装置を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の課題は、下記(1)から(22)に記載した有機エレクトロルミネッセンス表示装置により達成された。

【0010】

(1) 基板上に形成された下部電極と、下部電極上に形成された有機エレクトロルミネッセンス層と、有機エレクトロルミネッセンス層上に形成された上部電極とを含む有機エレクトロルミネッセンス表示装置であって、上部電極上に散乱部材を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

20

(2) 前記散乱部材が光拡散フィルムであることを特徴とする(1)に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

(3) 前記光拡散フィルムが、透明基材フィルムと、透明基材フィルム上に形成された光拡散層とを含むフィルムであって、当該光拡散層が透明な樹脂組成物と屈折率の異なる光散乱粒子を含み、当該光拡散層に含まれる当該透明な樹脂組成物の屈折率が1.6以上であることを特徴とする(2)に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

(4) 前記光拡散層の前記樹脂組成物に、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、及び ZnO の中から選択される少なくとも1種の無機微粒子が含まれることを特徴とする(3)に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

30

(5) 前記光拡散層に含まれる前記光散乱粒子の屈折率が、1.55以下であることを特徴とする(3)又は(4)に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

(6) 前記光拡散層に分散された前記光散乱粒子の平均直径が、0.1μm以上、2.0μm以下であることを特徴とする(3)から(5)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

(7) 前記光拡散フィルムが、透明基材フィルムと、透明基材フィルム上に形成された光拡散層とを含むフィルムであって、当該光拡散層が透明な樹脂組成物内に平均粒径50nm～300nmの ZrO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、及び ZnO から選ばれる少なくとも一種の微粒子を含むことを特徴とする(2)に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

40

(8) 前記拡散フィルムが、前記透明基材フィルムと前記光拡散層の間に低屈折率層を有することを特徴とする(3)から(7)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

(9) 前記低屈折率層の屈折率が1.45以下であることを特徴とする(8)に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

(10) 前記低屈折率層に中空シリカが含有されることを特徴とする(8)から(9)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

(11) 前記散乱部材がカラーフィルタであることを特徴とする(1)に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

(12) 前記カラーフィルタが着色剤と光散乱粒子を含有する硬化性組成物を硬化して

50

得られることを特徴とする(11)に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

(13)前記硬化性組成物の前記硬化時の屈折率が1.6以上であることを特徴とする

(12)に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

(14)前記硬化性組成物に、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、及び ZnO の中から選択される少なくとも1種の無機微粒子が含まれることを特徴とする(12)から(13)に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

(15)前記光散乱粒子の屈折率が1.55以下であることを特徴とする(12)から

(14)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

(16)前記光散乱粒子の平均直径が、 $0.5\mu m$ 以上、 $2.0\mu m$ 以下であることを特徴とする(12)から(15)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。 10

(17)前記光散乱粒子が平均粒径 $50nm$ ~ $300nm$ の ZrO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、及び ZnO から選ばれる少なくとも一種の微粒子であることを特徴とする(12)に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

(18)前記散乱部材が上部電極上に直接貼り付けられることを特徴とする(1)から

(17)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

(19)前記散乱部材が上部電極上にバリア層を介してバリア層に直接貼り付けられることを特徴とする(1)から(17)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

(20)前記光拡散フィルムが、接着層を介して、前記上部電極上、又は前記上部電極上に設けられたバリア層上、に貼り付けられることを特徴とする(2)から(10)のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。 20

(21)前記接着層の屈折率が1.6以上であることを特徴とする(20)に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

(22)前記接着層に、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、及び ZnO の中から選択される少なくとも1種の無機微粒子が含まれることを特徴とする(20)または(21)に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【発明の効果】

【0011】

背景技術で述べたように、自発光表示装置の光取り出し効率が低い原因は、表示装置内部で発生した光が、屈折率の異なる隣接層界面に入射する角度が大きいときに全反射を起こし、表示装置内部を導波してしまい外部に取り出すことができないことによる。 30

これに対し、透明な樹脂組成物と、当該樹脂組成物と屈折率の異なる光散乱粒子で構成される光散乱層を有する散乱部材を有機EL表示装置中に導入することで、これらの光を外部に取り出すことができるようになる。これは、全反射により層内を導波していた光の進む方向を、光散乱の作用によって曲げることで実現される。

このとき、透明な樹脂組成物の屈折率を有機発光層の屈折率と同等以上の大きさにすることで、有機発光層を含む高屈折率層内で導波する光を取り出すことが可能となる。

さらに、上部電極の直上に光散乱層が形成されるように散乱部材を導入することで、発光点と散乱層の距離を近づけることができ、光散乱による画像の解像度の劣化を抑制することができる。また、光取り出し効率を、さらに上げるために、光散乱が起こる回数を増やすことが好ましい。このためには、有機発光層を含む高屈折率層での全反射の回数を増やすことが好ましく、この点については、有機発光層を含む高屈折率層を薄層化することによって実現することが可能となる。 40

【0012】

また、有機発光層を含む高屈折率層に接する層の屈折率を低屈折率とすることで、光取り出し効率をさらに、向上させることができる。

【0013】

そして、予め光散乱層を有する散乱部材を形成しておくことで、有機EL表示装置への光散乱層の組み込み加工が容易となる。さらに事前に、光散乱層を有する散乱部材を形成

することで、散乱層へ任意の散乱特性を付与することが容易となる。

このことにより、本発明である有機ELに最適な散乱部材を得ることが可能となる。従って、本発明である散乱部材、光拡散フィルム又はカラーフィルタ、及びこれらを貼り付ける方法は、加工適性及び光学特性の両観点から有用といえる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置は、基板上に形成された下部電極と、下部電極上に形成された有機エレクトロルミネッセンス層と、有機エレクトロルミネッセンス層上に形成された上部電極とを含み、上部電極上に散乱部材を有していることを特徴とする。

以下、本発明における散乱部材、有機エレクトロルミネッセンス表示装置、接着剤について詳細に説明する。

【0015】

<<散乱部材>>

散乱部材として、光拡散フィルム、及びカラーフィルタを選択することができる。以下、本発明における光拡散フィルム、及びカラーフィルタについて詳細に述べる。

【0016】

<光拡散フィルム>

図2は、光拡散フィルムの基本構成を示す断面模式図である。図2に示す光拡散フィルム(10)は、透明基材フィルム(20)と光拡散層(30)を積層してなる。光拡散層(30)は、透光性樹脂(31)中に、光散乱粒子(41)を含む。光拡散層(30)は複数の層からなっていてもよい。また2種類以上の光散乱粒子を用いてもよい。また図3に示す、透明基材フィルム(20)と光拡散層(30)の間に低屈折率層(50)を挿入する構成の光拡散フィルム(11)も、光取り出し効率を向上させることができる。

【0017】

<光拡散層>

光拡散層(30)は、光散乱粒子(41)と透光性樹脂(31)からなる。光散乱粒子(41)と透光性樹脂(31)それぞれの屈折率及び粒子サイズにより散乱光プロファイル及びヘイズ値を調整する。

【0018】

光拡散層(30)の光散乱粒子(41)の屈折率は、透光性樹脂層との屈折率差が0.05以上になり、十分な散乱量が得られるという理由で、1.55以下であることが好ましく、1.36～1.50であることがより好ましい。低屈折率層(50)の屈折率は、空気との屈折率差が0.45以下となり、全反射を抑制できるという理由で、1.45以下であることが好ましく、1.30～1.45であることがより好ましい。透明基材フィルム(20)として好ましく用いられるトリアセチルセルロースの屈折率は、1.48である。光拡散層(30)の屈折率を高くすることで、優れた光取り出し効率の向上効果が得られる。

【0019】

<光散乱粒子>

光散乱粒子(41)は、光拡散層(30)全体を構成する透光性樹脂(31)との屈折率の差が0.02以上であることが好ましい。屈折率差が0.02未満の場合は、両者の屈折率の差が小さすぎて、光拡散効果が得られない。本発明では、光取り出し効率を上げるために、界面で全反射する光を拡散させる事が必要である。拡散効果が大きければ大きい程、光取り出し効率は向上する。

【0020】

光散乱粒子(41)は一種類だけを用いても良く、また複数の種類の粒子を組み合わせて用いても良い。

【0021】

光散乱粒子(41)の種類は限定されず、有機微粒子であっても、無機微粒子であって

10

20

30

40

50

もよい。有機微粒子としては、ポリメチルメタクリレートビーズ、アクリル-スチレン共重合体ビーズ、メラミンビーズ、ポリカーボネートビーズ、スチレンビーズ、架橋ポリスチレンビーズ、ポリ塩化ビニルビーズ、ベンゾグアナミン-メラミンホルムアルデヒドビーズ等が用いられる。無機微粒子としては、 SiO_2 （例えば、アモルファスシリカ系ビーズ）、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、等が用いられる。

光散乱粒子（41）の平均直径（粒径）は、散乱量を十分に得られ、且つ光散乱の指向性がほぼ等方散乱になるという理由で、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。等方散乱に近い散乱指向性にすることで、より多くの光を取り出すことができる。

10

【0022】

上記のような光散乱粒子（41）の場合には、透光性樹脂（31）中で光散乱粒子が沈降し易いので、沈降防止のためにシリカ等の無機フィラーを添加してもよい。なお、無機フィラーは添加量が増す程、光散乱粒子の沈降防止に有効であるが、塗膜の透明性に悪影響を与える。従って、好ましくは、粒径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の無機フィラーを、透光性樹脂（31）に対して塗膜の透明性を損なわぬ程度に、 0.1 質量\% 未満程度含有させるとよい。

【0023】

<透光性樹脂>

透光性樹脂（31）としては、主として紫外線・電子線・熱のいずれかによって硬化する樹脂、即ち、光硬化型樹脂、電離放射線硬化型樹脂、熱硬化型樹脂の3種類が使用される。またこれらの硬化型樹脂に熱可塑性樹脂と溶剤を混合したのもも使用される。光拡散層（30）の厚さは通常 $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 程度とし、好ましくは $1\text{ }\mu\text{m} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $2\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 、最も好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 乃至 $7\text{ }\mu\text{m}$ とすると良い。

20

【0024】

透光性樹脂（31）に用いるバインダーは、飽和炭化水素また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さらに好ましい。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。架橋しているバインダーを得るためにには、二個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。

30

【0025】

二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの例には、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル（例、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ジクロヘキサンジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート）、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1,3,5-シクロヘキサントリオールトリメタクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート）、ビニルベンゼンの誘導体（例、1,4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1,4-ジビニルシクロヘキサン）、ビニルスルホン（例、ジビニルスルホン）、アクリルアミド（例、メチレンビスアクリルアミド）およびメタクリルアミドが含まれる。これらのなかでも、少なくとも3つの官能基を有するアクリレートもしくはメタアクリレートモノマー、さらには少なくとも5つの官能基を有するアクリレートモノマーが、膜硬度、即ち耐傷性の観点で好ましい。ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物が市販されており、特に好ましく用いられる。

40

【0026】

これらのエチレン性不飽和基を有するモノマーは、各種の重合開始剤その他添加剤と共に

50

に溶剤に溶解、塗布、乾燥後、光、電離放射線または熱による重合反応により硬化することができる。

【0027】

二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わりまたはそれに加えて、架橋性基の反応により、架橋構造をバインダーに導入してもよい。架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタン、テトラメトキシシランのような金属アルコキシドも、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。すなわち、本発明において架橋性官能基は、すぐには反応を示すものではなくとも、分解した結果反応性を示すものであってもよい。これら架橋性官能基を有するバインダーは塗布後、加熱することによって架橋構造を形成することができる。

10

【0028】

透光性樹脂(31)は、上記バインダポリマーに加えて、これに高屈折率を有するモノマーおよび/または高屈折率を有する金属酸化物超微粒子等から形成されることが好ましい。高屈折率モノマーの例には、ビス(4-メタクリロイルチオフェニル)スルフィド、ビニルナフタレン、ビニルフェニルスルフィド、4-メタクリロキシフェニル-4'-メトキシフェニルチオエーテル等が含まれる。高屈折率を有する金属酸化物超微粒子の例には、ジルコニウム、チタン、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、アンチモンのうちより選ばれる少なくとも一つの酸化物からなる粒径100nm以下、好ましくは50nm以下の微粒子を含有することが好ましい。高屈折率を有する金属酸化物超微粒子としてはAl、Zr、Zn、Ti、InおよびSnから選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物超微粒子が好ましく、具体例としては、ZrO₂、TiO₂、Al₂O₃、In₂O₃、ZnO、SnO₂、Sb₂O₃、ITO等が挙げられる。これらの中でも、特にZrO₂が好ましく用いられる。高屈折率のモノマーや金属酸化物超微粒子の添加量は、透光性樹脂(31)の全質量の10~90質量%であることが好ましく、20~80質量%であると更に好ましい。

20

【0029】

30

透光性樹脂(31)と透明基材フィルム(20)が接する場合、透光性樹脂(31)を形成するための塗布液の溶剤は、防眩性の発現および支持体と防眩層間との密着性の両立を図るために、透明基材フィルム(20)(例えばトリアセチルセルロース支持体)を溶解する少なくとも一種類以上の溶剤と、透明基材フィルム(20)を溶解しない少なくとも一種類以上の溶剤から構成する。より好ましくは、透明基材フィルム(20)を溶解しない溶剤のうちのすくなくとも一種類が、透明基材フィルム(20)を溶解する溶剤うちの少なくとも一種類よりも高沸点であることが好ましい。さらに好ましくは、透明基材フィルム(20)を溶解しない溶剤のうち最も沸点の高い溶剤と、透明基材フィルム(20)を溶解する溶剤のうち、最も沸点の高い溶剤との沸点温度差が30以上であることであり、最も好ましくは50以上であることである。

40

【0030】

透明基材フィルム(20)を溶解する溶剤として、炭表示装置数が3~12のエーテル類:具体的には、ジブチルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、プロピレンオキシド、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、1,3,5-トリオキサン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトール等、炭素数が3~12のケトン類:具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、およびメチルシクロヘキサン等、炭素数が3~12のエステル類:具体的には、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸n-ペンチル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン醸エチル、酢酸n-ペンチル、および-ブチロラクトン等、

50

2種類以上の官能基を有する有機溶媒：具体的には、2-メトキシ酢酸メチル、2-エトキシ酢酸メチル、2-エトキシ酢酸エチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシエタノール、2-プロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、1,2-ジアセトキシアセトン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、アセト酢酸メチル、およびアセト酢酸エチル等が挙げられる。これらは1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。透明基材を溶解する溶剤としてはケトン系溶剤が好ましい。

【0031】

透明基材フィルム(20)を溶解しない溶剤として、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、1-ペンタノール、2-メチル-2-ブタノール、シクロヘキサンノール、酢酸イソブチル、メチルイソブチルケトン、2-オクタノン、2-ペンタノン、2-ヘキサンノン、2-ヘプタノン、3-ペンタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノンが挙げられる。これらは1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

10

【0032】

透明基材フィルムを溶解する溶剤の総量(A)と透明基材フィルムを溶解しない溶剤の総量(B)の質量割合(A/B)は、5/95~50/50が好ましく、より好ましくは10/90~40/60であり、さらに好ましく15/85~30/70である。

【0033】

上記のような光硬化型樹脂組成物の硬化方法としては、前記光硬化型樹脂組成物の通常の硬化方法、即ち、紫外線の照射によって硬化することができる。また電離放射線型硬化型樹脂組成物の硬化方法としては、前記電離放射型硬化型樹脂組成物の通常の硬化方法、即ち、電子線の照射によって硬化することができる。

20

【0034】

例えば、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、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される50~1000keV、好ましくは100~300keVのエネルギーを有する電子線等が使用され、紫外線硬化の場合には超高压水銀灯、高圧水銀灯、低压水銀灯、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る。

30

【0035】

<低屈折率層>

低屈折率層(50)は、更なる光取り出し効率向上機能を付与する目的で、透明基材フィルム(20)と光拡散層(30)の間に設けられる(図3参照)。低屈折率層(50)による光取り出し効率向上効果は、光拡散層(30)と組み合わせることで得られる。低屈折率層の屈折率は、上述のとおり好ましくは1.30~1.45である。また低屈折率層の厚みは、/4程度よりも大きい方が好ましく、100nm以上である。

【0036】

本発明の低屈折率層(50)には、熱硬化性または光硬化型の架橋性含フッ素化合物が硬化した含フッ素樹脂が用いられる。これにより、フッ化マグネシウムやフッ化カルシウムを用いた低屈折率層に比べ、最外層として用いても耐傷性に優れている。熱硬化性または光硬化型の架橋性含フッ素化合物の屈折率としては1.30以上1.45以下が好ましい。硬化した含フッ素樹脂の動摩擦係数は、好ましくは0.03~0.15、水に対する接触角は好ましくは90~120度である。このような架橋性含フッ素化合物としては、パーカ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)等の他、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が挙げられる。

40

【0037】

含フッ素モノマー単位の具体例としては、例えばフルオロオレフィン類(例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーカルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソ-

50

ル等)、(メタ)アクリル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導体類(例えばビスコート6FM(大阪有機化学製)やM-2020(ダイキン製)等)、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類等である。

【0038】

架橋性基付与のためのモノマーとしてはグリシジルメタクリレートのように分子内にあらかじめ架橋性官能基を有する(メタ)アクリレートモノマーの他、カルボキシル基やヒドロキシル基、アミノ基、スルホン酸基等を有する(メタ)アクリレートモノマー(例えば(メタ)アクリル酸、メチロール(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、アリルアクリレート等)が挙げられる。後者は共重合の後、架橋構造を導入できることが特開平10-25388号公報および特開平10-147739号公報により開示されている。

10

【0039】

また、低屈折率層には、上記含フッ素モノマーと架橋性基付与のためのモノマーとの共重合体だけでなく、これにその他のモノマーが共重合したポリマーを用いてもよい。共重合してもよいその他のモノマーには特に限定はなく、例えばオレフィン類(エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等)、アクリル酸エステル類(アクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル)、メタクリル酸エステル類(メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート等)、スチレン誘導体(スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、-メチルスチレン等)、ビニルエーテル類(メチルビニルエーテル等)、ビニルエステル類(酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル等)、アクリルアミド類(N-tert-ブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド等)、メタクリルアミド類、アクリロニトリル誘導体等を挙げることができる。

20

【0040】

低屈折率層(50)に用いる含フッ素樹脂には、耐傷性を付与するために、平均粒径が好ましくは0.1μm以下、より好ましくは0.001~0.05μmのSiの酸化物超微粒子を添加して用いるのが好ましい。光取り出し効率向上の観点からは屈折率が低いほど好ましいが、含フッ素樹脂の屈折率を下げていくと堅牢性が悪化する。そこで、含フッ素樹脂の屈折率とSiの酸化物超微粒子の添加量を最適化することにより、耐傷性と低屈折率のバランスの最も良い点を見出すことができる。Siの酸化物超微粒子としては、市販の有機溶剤に分散されたシリカゾルをそのまま塗布液に添加しても、市販の各種シリカ紺体を有機溶剤に分散して使用してもよい。またSi微粒子中に気泡を含有する中空シリカ粒子を用いることで、更なる低屈折率化を実現することができる。

30

【0041】

以上に説明した光拡散フィルムの好ましい実施形態は、透明基材フィルム(20)と、透明基材フィルム上に形成された光拡散層とを有するフィルムであって、当該光拡散層が透明な樹脂組成物内に樹脂組成物と屈折率の異なる光散乱粒子を分散してなり、当該光拡散層の樹脂組成物の屈折率が1.6以上であり、これによって、有機EL発光層における全反射の量が半分以下となる。この形態においては、光拡散層の樹脂組成物に、ZrO₂、TiO₂、SnO₂、及びZnOの中から選択される少なくとも1種の無機微粒子が含まれるのが好ましく、これによって、透光性樹脂層が高屈折率となる。

40

【0042】

また、光拡散フィルムの別の好ましい実施形態においては、前記光拡散フィルムが、透明基材フィルムと、透明基材フィルム上に形成された光拡散層とを含むフィルムであって、当該光拡散層が透明な樹脂組成物内に平均粒径50nm~300nmのZrO₂、TiO₂、SnO₂、及びZnOから選ばれる少なくとも一種の微粒子を分散してなり、これによって、透光性樹脂が光散乱性を有する高屈折率層となる。

【0043】

<透明基材フィルム>

透明基材フィルム(20)の素材としては、透明樹脂フィルム、透明樹脂板、透明樹脂

50

シートがある。透明樹脂フィルムとしては、トリアセチルセルロース(T A C) フィルム(屈折率 1.48)、ポリエチレンテレフタレート(P E T) フィルム、ジアセチレンセルロースフィルム、アセテートブチレートセルロースフィルム、ポリエーテルサルホンフィルム、ポリアクリル系樹脂フィルム、ポリウレタン系樹脂フィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、(メタ)アクリルニトリルフィルム等が使用できる。又、厚さは通常 25 μm ~ 1000 μm 程度とする。

【 0044 】

<< カラーフィルタ >>

以下、本発明のカラーフィルタについて詳細に説明する。カラーフィルタは着色剤と光散乱粒子を含有する硬化性組成物を硬化して得ることができ、例えば、透明基板上、もしくはバリア層上に塗布し、マスクパターンを用いて紫外線硬化することで、RGB各色のパターンを形成することができる。また画素毎にインクジェット法を用いて形成することも可能である。

【 0045 】

< 硬化性組成物 >

本発明の硬化性組成物は、アルカリ可溶性樹脂、光散乱粒子、着色剤、感光性重合成分、および光重合開始剤を少なくとも含んでなり、一般には溶剤(以下、有機溶剤ともいう)を含んでなるものである。本発明の硬化性組成物は、上記の感光性重合成分および光重合開始剤を含有することでネガ型に構成することができ、更に膜の硬化度を向上させるための架橋剤や、他の成分を含有して構成することができる。

【 0046 】

< 着色剤 >

本発明において好ましく用いられる着色剤は、例えば、有機顔料、有機色素、フラーレン、ポリジアセチレン、ポリイミドなどの高分子有機材料、芳香族炭化水素もしくは脂肪族炭化水素(例えば、配向性を有する芳香族炭化水素もしくは脂肪族炭化水素、または昇華性を有する芳香族炭化水素もしくは脂肪族炭化水素)などからなる粒子が挙げられ、有機顔料、有機色素、または高分子有機材料が好ましく、有機顔料が特に好ましい。また、有機粒子は、単独で用いても、複数であっても、これらを組み合わせたものであってよい。

【 0047 】

有機剤は、色相的に限定されるものではなく、例えば、ペリレン、ペリノン、キナクリドン、キナクリドンキノン、アントラキノン、アントアントロン、ベンズイミダゾロン、ジスアゾ縮合、ジスアゾ、アゾ、インダントロン、フタロシアニン、トリアリールカルボニウム、ジオキサジン、アミノアントラキノン、ジケトピロロピロール、チオインジゴ、イソインドリン、イソインドリノン、ピラントロンもしくはイソビオラントロン化合物顔料、またはそれらの混合物などが挙げられる。

【 0048 】

更に詳しくは、たとえば、C. I. ピグメントレッド 190 (C. I. 番号 71140)、C. I. ピグメントレッド 224 (C. I. 番号 71127)、C. I. ピグメントバイオレット 29 (C. I. 番号 71129) 等のペリレン化合物顔料、C. I. ピグメントオレンジ 43 (C. I. 番号 71105)、もしくは C. I. ピグメントレッド 194 (C. I. 番号 71100) 等のペリノン化合物顔料、C. I. ピグメントバイオレット 19 (C. I. 番号 73900)、C. I. ピグメントバイオレット 42、C. I. ピグメントレッド 122 (C. I. 番号 73915)、C. I. ピグメントレッド 192、C. I. ピグメントレッド 202 (C. I. 番号 73907)、C. I. ピグメントレッド 207 (C. I. 番号 73900、73906)、もしくは C. I. ピグメントレッド 209 (C. I. 番号 73905) のキナクリドン化合物顔料、C. I. ピグメントレッド 206 (C. I. 番号 73900 / 73920)、C. I. ピグメントオレンジ 48 (C. I. 番号 73900 / 73920)、もしくは C. I. ピグメントオレンジ 49 (C. I. 番号 73900 / 73920)

10

20

30

40

50

. I . 番号 73900 / 73920) 等のキナクリドンキノン化合物顔料、 C . I . ピグメントイエロー-147 (C . I . 番号 60645) 等のアントラキノン化合物顔料、 C . I . ピグメントレッド 168 (C . I . 番号 59300) 等のアントアントロン化合物顔料、 C . I . ピグメントブラウン 25 (C . I . 番号 12510) 、 C . I . ピグメントバイオレット 32 (C . I . 番号 12517) 、 C . I . ピグメントイエロー-180 (C . I . 番号 21290) 、 C . I . ピグメントイエロー-181 (C . I . 番号 11777) 、 C . I . ピグメントオレンジ 62 (C . I . 番号 11775) 、もしくは C . I . ピグメントレッド 185 (C . I . 番号 12516) 等のベンズイミダゾロン化合物顔料、 C . I . ピグメントイエロー-93 (C . I . 番号 20710) 、 C . I . ピグメントイエロー-94 (C . I . 番号 20038) 、 C . I . ピグメントイエロー-95 (C . I . 番号 20034) 、 C . I . ピグメントイエロー-128 (C . I . 番号 20037) 、 C . I . ピグメントイエロー-166 (C . I . 番号 20035) 、 C . I . ピグメントオレンジ 34 (C . I . 番号 21115) 、 C . I . ピグメントオレンジ 13 (C . I . 番号 21110) 、 C . I . ピグメントオレンジ 31 (C . I . 番号 20050) 、 C . I . ピグメントレッド 144 (C . I . 番号 20735) 、 C . I . ピグメントレッド 166 (C . I . 番号 20730) 、 C . I . ピグメントレッド 220 (C . I . 番号 20055) 、 C . I . ピグメントレッド 221 (C . I . 番号 20065) 、 C . I . ピグメントレッド 242 (C . I . 番号 20067) 、 C . I . ピグメントレッド 248 、 C . I . ピグメントレッド 262 、もしくは C . I . ピグメントブラウン 23 (C . I . 番号 20060) 等のジスアゾ縮合化合物顔料、 C . I . ピグメントイエロー-13 (C . I . 番号 21100) 、 C . I . ピグメントイエロー-83 (C . I . 番号 21108) 、もしくは C . I . ピグメントイエロー-188 (C . I . 番号 21094) 等のジスアゾ化合物顔料、 C . I . ピグメントレッド 187 (C . I . 番号 12486) 、 C . I . ピグメントレッド 170 (C . I . 番号 12475) 、 C . I . ピグメントイエロー-74 (C . I . 番号 11714) 、 C . I . ピグメントイエロー-150 (C . I . 番号 48545) 、 C . I . ピグメントレッド 48 (C . I . 番号 15865) 、 C . I . ピグメントレッド 53 (C . I . 番号 15585) 、 C . I . ピグメントオレンジ 64 (C . I . 番号 12760) 、もしくは C . I . ピグメントレッド 247 (C . I . 番号 15915) 等のアゾ化合物顔料、 C . I . ピグメントブルー-60 (C . I . 番号 69800) 等のインダントロン化合物顔料、 C . I . ピグメントグリーン 7 (C . I . 番号 74260) 、 C . I . ピグメントグリーン 36 (C . I . 番号 74265) 、 C . I . ピグメントグリーン 37 (C . I . 番号 74255) 、 C . I . ピグメントブルー-16 (C . I . 番号 74100) 、 C . I . ピグメントブルー-75 (C . I . 番号 74160 : 2) 、 C . I . ピグメントブルー-15 : 6 (C . I . 番号 74160) 、もしくは C . I . ピグメントブルー-15 : 3 (C . I . 番号 74160) 等のフタロシアニン化合物顔料、 C . I . ピグメントブルー-56 (C . I . 番号 42800) 、もしくは C . I . ピグメントブルー-61 (C . I . 番号 42765 : 1) 等のトリアリールカルボニウム化合物顔料、 C . I . ピグメントバイオレット 23 (C . I . 番号 51319) 、もしくは C . I . ピグメントバイオレット 37 (C . I . 番号 51345) 等のジオキサジン化合物顔料、 C . I . ピグメントレッド 177 (C . I . 番号 65300) 等のアミノアントラキノン化合物顔料、 C . I . ピグメントレッド 254 (C . I . 番号 56110) 、 C . I . ピグメントレッド 255 (C . I . 番号 561050) 、 C . I . ピグメントレッド 264 、 C . I . ピグメントレッド 272 (C . I . 番号 561150) 、 C . I . ピグメントオレンジ 71 、もしくは C . I . ピグメントオレンジ 73 等のジケトピロロピロール化合物顔料、 C . I . ピグメントレッド 88 (C . I . 番号 73312) 等のチオインジゴ化合物顔料、 C . I . ピグメントイエロー-139 (C . I . 番号 56298) 、 C . I . ピグメントオレンジ 66 (C . I . 番号 48210) 等のイソインドリン化合物顔料、 C . I . ピグメントイエロー-109 (C . I . 番号 56284) 、 C . I . ピグメントイエロー-185 (C . I . 番号 56290) 、もしくは C . I . ピグメントオレンジ 61 (C . I . 番号 11295) 等のイソインドリノン化合物顔料、 C . I . ピグメントオレンジ 40 (C . I . 番号 5970) 50

0)、もしくはC.I.ピグメントレッド216(C.I.番号59710)等のピラントロン化合物顔料、C.I.ピグメントイエロー-138等のキノフタロン系顔料、またはC.I.ピグメントバイオレット31(60010)等のイソビオラントロン化合物顔料が挙げられる。なかでも、キナクリドン化合物顔料、ジケトピロロピロール化合物顔料、ジオキサジン化合物顔料、フタロシアニン化合物顔料、またはアゾ化合物顔料であることが好ましく、ジケトピロロピロール化合物顔料、ジオキサジン化合物顔料、フタロシアニン化合物顔料がより好ましい。

【0049】

本発明に係る着色剤の硬化性組成物中における総量としては、該組成物中の質量に対して、20~60質量%が好ましく、より好ましくは30~55質量%、更に好ましくは35~50質量%である。なお、着色剤を構成する材料の比率は、色相などの目的に応じて適宜選択することができる。

10

【0050】

上記の着色剤は、アクリル系樹脂、マレイン酸系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、エチルセルロース樹脂、等に微分散させた粉末状加工顔料として用いることによって、分散性および分散安定性を良好なものとすることができます。

【0051】

次に、顔料の処理法について説明する。本発明においては、顔料をあらかじめ種々の樹脂で処理しておくことが好ましい。すなわち、顔料は一般に合成後、種々の方法で乾燥が行なわれ、通常は水媒体から乾燥させて粉末体として供給されるが、水が乾燥するには大きな蒸発潜熱を必要とし、乾燥粉末とするには大きな熱エネルギーを与える。そのため、顔料は一次粒子が集合した凝集体(二次粒子)を形成しているのが普通であり、かかる凝集体を形成している顔料を微粒子に分散するのは容易ではないため、あらかじめ樹脂で処理しておくことが望ましい。ここでの樹脂としては、後述のアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

20

【0052】

処理の方法としては、フラッシング処理やニーダー、エクストルーダー、ボールミル、2本または3本ロールミル等による混練方法がある。このうち、フラッシング処理や2本または3本ロールミルによる混練法が微粒子化に好適である。

30

前記フラッシング処理は、通常顔料の水分散液と水と混和しない溶媒に溶解した樹脂溶液を混合し、水媒体中から有機媒体中に顔料を抽出し、顔料を樹脂で処理する方法である。この方法によれば、顔料の乾燥を経ることがないので、顔料の凝集を防ぐことができ、分散が容易となる。また、上記の2本または3本ロールミルによる混練では、顔料と樹脂または樹脂の溶液とを混合した後、高いシェア(せん断力)をかけながら、顔料と樹脂を混練することによって顔料表面に樹脂をコーティングすることにより顔料を処理する方法である。この過程で凝集していた顔料粒子はより低次の凝集体から一次粒子にまで分散される。

【0053】

また、あらかじめアクリル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル樹脂、マレイン酸樹脂、エチルセルロース樹脂、ニトロセルロース樹脂等で処理した加工顔料として用いることもできる。この加工顔料の形態としては、樹脂と顔料が均一に分散している粉末、ペースト状、ペレット状、ペースト状が好ましい。また、樹脂がゲル化した不均一な塊状のものは好ましくない。

40

【0054】

上記の顔料の分散性を向上させる目的で、従来公知の顔料分散剤や界面活性剤を併用することができる。顔料分散剤や界面活性剤としては、多種の化合物が挙げられるが、例えば、フタロシアニン誘導体(エフカ社製のE F K A - 745)、ソルスパークス5000(ゼネカ社製)；オルガノシロキサンポリマーK P 341(信越化学工業社製)、(メタ)アクリル酸系(共)重合体ポリフローN o. 75、N o. 90、N o. 95(共栄社油脂化学工業社製)、W 001(裕商社製)等のカチオン系界面活性剤；ポリオキシエチレン

50

ラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤；W004、W005、W017（裕商社製）等のアニオン系界面活性剤；EFKA-46、EFKA-47、EFKA-47EA、EFKAポリマー100、EFKAポリマー400、EFKAポリマー401、EFKAポリマー450（以上、森下産業社製）、ディスパースエイド6、ディスパースエイド8、ディスパースエイド15、ディスパースエイド9100（サンノプロコ社製）等の高分子分散剤；ソルスパース3000、同5000、同9000、同12000、同13240、同13940、同17000、同24000、同26000、同28000などの各種ソルスパース分散剤（ゼネカ社製）；アデカブルロニックL31、同F38、同L42、同L44、同L61、同L64、同F68、同L72、同P95、同F77、同P84、同F87、同P94、同L101、同P103、同F108、同L121、同P-123（旭電化社製）、およびイソネットS-20（三洋化成社製）、などが挙げられる。

10

【0055】

<アルカリ可溶性樹脂>

本発明の硬化性組成物は、アルカリ可溶性樹脂の少なくとも一種を含有する。アルカリ可溶性樹脂としては、特に限定されるものではなく、線状有機高分子重合体で、有機溶剤に可溶で弱アルカリ水溶液で現像できるものが好ましい。

20

【0056】

このような線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸を有するポリマー、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号の各公報に記載されているような、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等が挙げられ、また同様に側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導体が挙げられる。上記のほか、水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたもの等も有用である。

【0057】

これらの中でも特に、ベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸共重合体やベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸／他のモノマーからなる多元共重合体が好適である。このほか、水溶性ポリマーとして、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール等も有用である。また、硬化膜の強度をあげる点では、アルコール可溶性ナイロンや2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロルヒドリンのポリエーテルなども有用である。これらのポリマーは任意の量で混合して用いることができる。

30

【0058】

また、特開平7-140654号公報に記載の、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／メチルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体などが挙げられる。

40

【0059】

本発明において好ましいアルカリ可溶性樹脂は、カルボキシル基を、特に側鎖に有するものである。また、露光後の現像性および塗布性を良好に維持する観点から、酸価が30～200のものが好ましい。

【0060】

以上のように、アルカリ可溶性樹脂は一般にその多くはその共重合性モノマーに不飽和

50

カルボン酸を使用したアクリル系共重合体である。中でも、側鎖にポリアルキレンオキサイド鎖を有したアクリル系共重合体は、硬化性組成物を塗布液状に調製したときの液特性を改良し、塗布配管内での液残りの問題が少なく、また、薄膜でかつ均一な厚さの塗膜を得やすくなる点で好ましい。特に、広幅で大面積の基板への塗布に好適なスリット塗布に対して得率が高く良好な塗膜を得ることができる。

【0061】

前記アルカリ可溶性樹脂の硬化性組成物中における総量としては、全固形成分に対して5～80質量%が好ましく、より好ましくは20～60質量%である。該総量が、5質量%以上であると充分な膜強度が得られ、80質量%以下であると酸性分が多くなりすぎないために溶解性のコントロールが容易であり、また相対的に顔料量が多くなるので充分な画像濃度が得られる。

10

【0062】

また、本発明の硬化性組成物の架橋効率を向上させるために、重合性基をアルカリ可溶性樹脂の側鎖に有してもよく、アリル基、(メタ)アクリル基、アリルオキシアルキル基等を側鎖に含有したポリマー等も有用である。これら重合性基を含有するポリマーの例を示すが、COOH基、OH基、アンモニウム基等のアルカリ可溶性基と炭素間不飽和結合が含まれていれば下記に限定されない。

20

【0063】

具体例として、OH基を有する例えば2-ヒドロキシエチルアクリレートと、COOH基を含有する例えばメタクリル酸と、これらと共に重合可能なアクリル系若しくはビニル系化合物等のモノマーとの共重合体に、OH基に対し反応性を有するエポキシ環と炭素間不飽和結合基を有する化合物(例えばグリシジルアクリレートなどの化合物)を反応させて得られる化合物、等を使用できる。OH基との反応ではエポキシ環のほかに酸無水物、イソシアネート基、アクリロイル基を有する化合物も使用できる。また、特開平6-102669号公報、特開平6-1938号公報に記載のエポキシ環を有する化合物にアクリル酸のような不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物に、飽和若しくは不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られる反応物も使用できる。COOH基のようなアルカリ可溶化基と炭素間不飽和基とを併せ持つ化合物として、例えば、ダイヤナールNRシリーズ(三菱レイヨン(株)製)；Photomer 6173(COOH基含有Polyurethane acrylic oligomer、Diamond Shamrock Co. Ltd.、製)；ビスコートR-264、KSレジスト106(いずれも大阪有機化学工業(株)製)；サイクロマーPシリーズ、プラクセルCF200シリーズ(いずれもダイセル化学工業(株)製)；Ebecryl3800(ダイセルユーシービー(株)製)、などが挙げられる。

30

【0064】

<感光性重合成分>

本発明の硬化性組成物は、感光性重合成分の少なくとも一種を含有する。感光性重合成分としては、少なくとも1個の付加重合可能なエチレン性不飽和基を有し、常圧下で100以上の沸点を持つ化合物が好ましく、中でも4官能以上のアクリレート化合物がより好ましい。

40

【0065】

前記「少なくとも1個の付加重合可能なエチレン性不飽和基を有し、常圧下で100以上の沸点を持つ化合物」としては、例えば、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等の単官能のアクリレートやメタアクリレート；ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソ

50

シアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後（メタ）アクリレート化したもの、ペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールのポリ（メタ）アクリレート化したもの、特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号各公報に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載のポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸の反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレートを挙げることができる。更に、日本接着協会誌Vol.20、No.7、300~308頁に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用できる。

10

【0066】

また、上記した多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後（メタ）アクリレート化した化合物として、特開平10-62986号公報においてその具体例と共に一般式（1）又は（2）として記載されたものも感光性重合成分として用いることができる。

【0067】

中でも、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートおよびこれらのアクリロイル基が、エチレングリコール、プロピレングリコール残基を介している構造が好ましい。

20

【0068】

また、オリゴマータイプも好適であり、モノマーの繰り返し単位が3~20（好ましくは3~10）であるアクリル系オリゴマーが好ましい。

【0069】

感光性重合成分としてアクリル系オリゴマーを用いた場合には、露光感度が大きく、重合強度が大きくなるので、現像液で現像処理する際のパターンの剥離が起り難くなり、現像での適性時間が広がる、つまり現像ラチチュードを拡げることができる。

なお、上記した感光性重合成分は、一種単独のみならず二種以上を組合せて使用することができる。

【0070】

<光重合開始剤>

30

本発明の硬化性組成物は、光重合開始剤の少なくとも一種を含有する。光重合開始剤としては、ハロメチルオキサジアゾールやハロメチル-s-トリアジン等の活性ハロゲン化合物、3-アリール置換クマリン化合物、少なくとも一種のロフィン二量体等を挙げることができる。特にはハロメチル-s-トリアジン系化合物が好ましい。以下、これらの化合物について詳述する。

【0071】

ハロメチルオキサジアゾールやハロメチル-s-トリアジン等の活性ハロゲン化合物のうち、ハロメチルオキサジアゾール化合物としては、2-ハロメチル-5-ビニル-1,3,4-オキサジアゾール化合物が挙げられる。具体例としては、2-トリクロロメチル-5-スチリル-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-シアノスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-メトキシスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール、等が挙げられる。

40

【0072】

ハロメチル-s-トリアジン系化合物としては、特公昭59-1281号公報に記載のビニル-ハロメチル-s-トリアジン化合物、特開昭53-133428号公報に記載の2-(ナフト-1-イル)-4,6-ビス-ハロメチル-s-トリアジン化合物および4-(p-アミノフェニル)-2,6-ジ-ハロメチル-s-トリアジン化合物が挙げられる。

【0073】

前記ビニル-ハロメチル-s-トリアジン化合物の具体例としては、2,4-ビス(ト

50

リクロロメチル) - 6 - p - メトキシスチリル - s - トリアジン、2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - (1 - p - ジメチルアミノフェニル - 1, 3 - ブタジエニル) - s - トリアジン、2 - トリクロロメチル - 4 - アミノ - 6 - p - メトキシスチリル - s - トリアジン、等が挙げられる。

【0074】

前記2-(ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-ハロメチル-s-トリアジン化合物の具体例としては、2-(ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(4-メトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(4-エトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(4-ブトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-[4-(2-メトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-[4-(2-エトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-[4-(2-ブトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(2-メトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(6-メトキシ-5-メチル-ナフト-2-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(6-メトキシ-ナフト-2-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(5-メトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(4, 7-ジメトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(6-エトキシ-ナフト-2-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(4, 5-ジメトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、等が挙げられる。

【0075】

前記4-(p-アミノフェニル)-2, 6-ジ-ハロメチル-s-トリアジン化合物の具体例としては、4-[p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[o-メチル-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[p-N, N-ジ(クロロエチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[o-メチル-p-N, N-ジ(クロロエチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[p-N, N-ジ(フェニル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(p-N-クロロエチルカルボニルアミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[p-N-(p-メトキシフェニル)カルボニルアミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[m-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[m-ブロモ-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[m-クロロ-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[o-ブロモ-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[o-クロロ-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[o-ブロモ-p-N, N-ジ(クロロエチ

【0076】

4-[m-ブロモ-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[m-クロロ-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[m-フロロ-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[o-ブロモ-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[o-クロロ-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[o-ブロモ-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[o-ブロモ-p-N, N-ジ(クロロエチ

10

20

30

40

50

ル)アミノフェニル] - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [o - クロロ - p - N , N - ジ(クロロエチル)アミノフェニル] - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、

【0077】

4 - [o - フロロ - p - N , N - ジ(クロロエチル)アミノフェニル] - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [m - プロモ - p - N , N - ジ(クロロエチル)アミノフェニル] - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [m - クロロ - p - N , N - ジ(クロロエチル)アミノフェニル] - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [m - フロロ - p - N , N - ジ(クロロエチル)アミノフェニル] - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (m - プロモ - p - N - エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (m - クロロ - p - N - エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (m - フロロ - p - N - エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (o - プロモ - p - N - エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、

10

【0078】

4 - (o - クロロ - p - N - エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (o - フロロ - p - N - エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (m - プロモ - p - N - クロロエチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (m - クロロ - p - N - クロロエチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (m - フロロ - p - N - クロロエチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (o - プロモ - p - N - クロロエチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (o - クロロ - p - N - クロロエチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (o - フロロ - p - N - クロロエチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、等が挙げられる。

20

【0079】

上記の光重合開始剤には増感剤を併用することができる。その具体例として、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイン、9 - フルオレノン、2 - クロロ - 9 - フルオレノン、2 - メチル - 9 - フルオレノン、9 - アントロン、2 - プロモ - 9 - アントロン、2 - エチル - 9 - アントロン、9 , 10 - アントラキノン、2 - エチル - 9 , 10 - アントラキノン、2 - t - ブチル - 9 , 10 - アントラキノン、2 , 6 - ジクロロ - 9 , 10 - アントラキノン、キサントン、2 - メチルキサントン、2 - メトキシキサントン、2 - メトキシキサントン、チオキサントン、ベンジル、ジベンザルアセトン、p - (ジメチルアミノ)フェニルスチリルケトン、p - (ジメチルアミノ)フェニル - p - メチルスチリルケトン、ベンゾフェノン、p - (ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(またはミヒラーケトン)、p - (ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンゾアントロン等や、特公昭51 - 48516号公報に記載のベンゾチアゾール系化合物が挙げられる。

30

【0080】

光重合開始剤として挙げられる既述の3 - アリール置換クマリン化合物の特に好ましいものとしては、{ (s - トリアジン - 2 - イル)アミノ} - 3 - アリールクマリン化合物類が挙げられる。

【0081】

光重合開始剤として挙げられる既述のロフィン二量体は、2個のロフィン残基からなる2 , 4 , 5 - トリフェニルイミダゾリル二量体を意味し、その具体例としては、2 - (o - クロルフェニル) - 4 , 5 - ジフェニルイミダゾリル二量体、2 - (o - フルオロフェニル) - 4 , 5 - ジフェニルイミダゾリル二量体、2 - (o - メトキシフェニル) - 4 , 5 - ジフェニルイミダゾリル二量体、2 - (p - メトキシフェニル) - 4 , 5 - ジフェニ

40

50

ルイミダゾリル二量体、2-(p-ジメトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(2,4-ジメトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(p-メチルメルカプトフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体等が挙げられる。

【0082】

本発明では、以上の光重合開始剤以外の他の公知の化合物も使用することができる。例えば、米国特許第2,367,660号明細書に記載のビシナールポリケトルアルドニル化合物、米国特許第2,367,661号および第2,367,670号明細書に記載のカルボニル化合物、米国特許第2,448,828号明細書に記載のアシロインエーテル、米国特許第2,722,512号明細書に記載の-炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第3,046,127号および第2,951,758号明細書に記載の多核キノン化合物、米国特許第3,549,367号明細書に記載のトリアリルイミダゾールダイマー/p-アミノフェニルケトンの組合せ、特公昭51-48516号公報に記載のベンゾチアゾール系化合物/トリハロメチール-s-トリアジン系化合物等が挙げられる。また、旭電化(株)製のアデカオプトマー-SP-150、同151、同170、同171、同N-1717、同N1414等も重合開始剤として使用できる。

10

【0083】

前記光重合開始剤の硬化性組成物中における含有量としては、該組成物の全固形分に対して、0.1~10.0質量%が好ましく、より好ましくは0.5~5.0質量%である。該含有量が、0.1質量%以上であると重合が確実に進みやすく、10.0質量%以下であると充分な膜強度を得ることができる。

20

【0084】

<溶剤>

本発明の硬化性組成物の調製の際には一般に溶剤(本明細書において「有機溶剤」ともいう)を含有する。溶剤は、各成分の溶解性や硬化性組成物の塗布性を満足すれば基本的に特に限定されないが、特に着色剤、樹脂成分の溶解性、塗布性、安全性を考慮して選ばれることができが好ましい。

30

【0085】

前記溶剤としては、エステル類、例えば、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソブロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、アルキルエステル類、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、等；

40

【0086】

3-オキシプロピオン酸メチル、3-オキシプロピオン酸エチル等の3-オキシプロピオン酸アルキルエステル類、例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、等；2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル等の2-オキシプロピオン酸アルキルエステル類、例えば、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸ブロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、等；ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸ブロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル、等；

50

【0087】

エーテル類、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、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

50

ルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、等；

【0088】

ケトン類、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、等；芳香族炭化水素類、例えば、トルエン、キシレン、等が好ましい。

【0089】

これらのうち、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等がより好ましい。これらの溶剤は、単独で用いてもあるいは二種以上組合わせて用いてもよい。

10

【0090】

<各種添加物>

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて、各種添加物、例えば充填剤、上記以外の高分子化合物、界面活性剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤等を配合することができる。

【0091】

これらの添加物の具体例としては、ガラス、アルミナ等の充填剤；イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体、酸性セルロース誘導体、水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたもの、アルコール可溶性ナイロン、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンから形成されたフェノキシ樹脂などのアルカリ可溶の樹脂；ノニオン系、カチン系、アニオン系等の界面活性剤、具体的にはフタロシアニン誘導体（森下産業社製のE F K A - 7 4 5）；オルガノシロキサンポリマー-K P 3 4 1（信越化学工業社製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフロ-N o . 7 5、同N o . 9 0、同N o . 9 5（共栄社油脂化学工業社製）、W 0 0 1（裕商社製）等のカチオン系界面活性剤；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル（B A S F社製のプルロニックL 1 0、同L 3 1、同L 6 1、同L 6 2、同1 0 R 5、同1 7 R 2、同2 5 R 2、テトロニック3 0 4、同7 0 1、同7 0 4、同9 0 1、同9 0 4、同1 5 0 R 1等のノニオン系界面活性剤；エフトップE F 3 0 1、同E F 3 0 3、同E F 3 5 2（新秋田化成社製）、メガファックF - 1 4 1、同F - 1 4 2、同F - 1 4 3、同F - 1 4 4（大日本インキ化学工業（株）製）等のフッ素系界面活性剤；W 0 0 4、W 0 0 5、W 0 1 7（裕商社製）等のアニオン系界面活性剤；E F K A - 4 6、E F K A - 4 7、E F K A - 4 7 E A、E F K Aポリマー-1 0 0、E F K Aポリマー-4 0 0、E F K Aポリマー-4 0 1、E F K Aポリマー-4 5 0（以上、森下産業社製）、ディスパースエイド6、ディスパースエイド8、ディスパースエイド1 5、ディスパースエイド9 1 0 0（サンノブコ社製）等の高分子分散剤；ソルスパース3 0 0 0、同5 0 0 0、同9 0 0 0、同1 2 0 0 0、同1 3 2 4 0、同1 3 9 4 0、同1 7 0 0 0、同2 4 0 0 0、同2 6 0 0 0、同2 8 0 0 0などの各種ソルスパース分散剤（ゼネカ社製）；アデカブルロニックL 3 1、同F 3 8、同L 4 2、同L 4 4、同L 6 1、同L 6 4、同F 6 8、同L 7 2、同P 9 5、同F 7 7、同P 8 4、同F 8 7、同P 9 4、同L 1 0 1、同P 1 0 3、同F 1 0 8、同L 1 2 1、同P - 1 2 3（旭電化社製）、およびイソネットS - 2 0（三洋化成社製）；

20

【0092】

ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシ

30

40

40

50

ラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロ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メトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の密着促進剤；2,2-チオビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,6-ジ-t-ブチルフェノール等の酸化防止剤；2-(3-t-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノン等の紫外線吸収剤；およびポリアクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤を挙げることができる。

10

【0093】

また、非画像部のアルカリ溶解性を促進し、本発明の硬化性組成物の現像性の更なる向上を図る場合には、該組成物に有機カルボン酸、好ましくは分子量1000以下の低分子量有機カルボン酸の添加を行なうことができる。具体的には、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ピバル酸、カプロン酸、ジエチル酢酸、エナント酸、カブリル酸等の脂肪族モノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリソ酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ラシル酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、メチルコハク酸、テトラメチルコハク酸、シトラコン酸等の脂肪族ジカルボン酸；トリカルバリル酸、アコニット酸、カンホロン酸等の脂肪族トリカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、クミン酸、ヘメリト酸、メシチレン酸等の芳香族モノカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリト酸、トリメシン酸、メロファン酸、ピロメリト酸等の芳香族ポリカルボン酸；フェニル酢酸、ヒドロアトロパ酸、ヒドロケイ皮酸、マンデル酸、フェニルコハク酸、アトロパ酸、ケイ皮酸、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸ベンジル、シンナミリデン酢酸、クマル酸、ウンベル酸等のその他のカルボン酸が挙げられる。

20

【0094】

また、本発明の硬化性組成物には以上その他に、さらに熱重合防止剤を加えておくことが好ましく、例えば、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2-メルカプトベンゾイミダゾール等が有用である。

30

【0095】

<光散乱粒子>

本発明における硬化性組成物を構成する光散乱粒子の種類は限定されず、有機微粒子であっても、無機微粒子であってもよい。有機微粒子としては、ポリメチルメタクリレートビーズ、アクリル-スチレン共重合体ビーズ、メラミンビーズ、ポリカーボネートビーズ、スチレンビーズ、架橋ポリスチレンビーズ、ポリ塩化ビニルビーズ、ベンゾグアナミン-メラミンホルムアルデヒドビーズ等が用いられる。無機微粒子としては、SiO₂、ZrO₂、TiO₂、Al₂O₃、In₂O₃、ZnO、SnO₂、Sb₂O₃、等が用いられる。光散乱粒子は、平均粒径50nm～300nmのZrO₂、TiO₂、SnO₂、及びZnOから選ばれる少なくとも一種の微粒子であることが好ましく、これによって、透光性樹脂層が光散乱性を有する高屈折率層となる。

40

【0096】

以上に説明した本発明における硬化性組成物の硬化物は、1.6以上の屈折率を有するのが好ましく、これによって、有機EL発光層における全反射の量が半分以下となる。

また、上記硬化性組成物には、ZrO₂、TiO₂、SnO₂、及びZnOの中から選択される少なくとも1種の無機微粒子が含まれるのが好ましく、これによって、等光性樹脂層が高屈折率層となる。

また、上記硬化性組成物において、光散乱粒子の屈折率は1.55以下であることが好ましく、これによって、散乱量を十分に得られる。

50

また、上記硬化性組成物において、光散乱粒子の平均直径は、0.1 μm 以上、2.0 μm 以下であることが好ましく、これによって、散乱量を十分に得られ、且つ光散乱の指向性がほぼ等方散乱となる。等方散乱に近い散乱指向性にすることで、より多くの光を取り出すことができる。

【0097】

本発明の硬化性組成物は、光散乱粒子、着色剤、アルカリ可溶性樹脂、感光性重合成分、および光重合開始剤、並びに更に必要に応じて用いられる各種添加物を一般に溶剤と混合し、各種の混合機、分散機を使用して混合分散することによって調製することができる。

【0098】

例えば以下のようにして好適に製造することができる。すなわち、本発明の硬化性組成物は、着色剤に表面改質剤若しくは分散剤、アルカリ可溶性樹脂、および溶剤を混合して混練分散する。混練分散に用いる機器は、二本ロール、三本ロール、ボールミル、ディスパー、ニーダー、ホモジナイザー、ブレンダー等であり、強い剪断力を与えながら分散する。次いで、得られた混練分散物に感光性重合成分及び光重合開始剤、並びに必要に応じ更に溶剤、分散剤、アルカリ可溶性樹脂、光散乱粒子、及びその他成分を添加して、主としてサンドグラインダー、ピンミル、スリットミル、超音波分散機等を使用して0.1~10mmの粒径のガラス、ジルコニア等でできたビーズを分散メディアとして微分散する。なお、この混練分散処理を省くことも可能である。その場合には、着色剤と分散剤若しくは表面処理剤、アルカリ可溶性樹脂、および溶剤で微分散処理する。

10

20

30

40

50

【0099】

なお、混練・分散の詳細については、T. C. Patton著 "Paint Flow and Pigment Dispersion" (1964年 John Wiley and Sons社刊)等にも記載されている。

【0100】

<カラーフィルタの作成方法>

本発明のカラーフィルタは、前記硬化性組成物を透明基板上、もしくはバリア層上に塗布し、マスクパターンを用いて紫外線硬化することでRGB各色のパターンを形成することができる。また画素毎にインクジェット法を用いて形成することも可能である。以下では硬化組成物を基板上、もしくは有機ELの上部電極上、もしくは有機ELのバリア層上に塗布してカラーフィルタを作成する方法について詳細に述べる。

【0101】

本発明のカラーフィルタは、それぞれ着色剤の組成が異なる少なくとも3種の硬化性組成物を用いて作成される。前記3種の硬化性組成物のうち、いずれか一つを基板上に塗布後、マスクを通して露光し、現像して第一色目の画素を形成し、該第一色目の画素形成後、前記着色硬化性組成物から選択される前記第一色目の画素と色相の異なる他の一つを前記基板上に塗布後、マスクを通して露光し、現像して第二色目の画素を形成し、さらに該第二色目の画素形成後、前記着色硬化性組成物から選択される前記第一色および第二色と色相の異なる他の一つを前記基板上に塗布後、マスクを通して露光し、現像して第三色目の画素を形成することにより得られるものである。上記第一色から第三色(例えば緑色、赤色および青色)に加えて更に画素形成し4色以上になるように構成することもできる。

【0102】

すなわち、上記の本発明の少なくとも三種の硬化組成物を所望の色相順に、基板上に回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の塗布方法により塗布し、乾燥させることで感放射線層を形成し、これに更に所定のマスクパターンを介して露光を行ない、露光後現像液で現像して所望のパターンをなす画素を形成する工程を、着色組成物の数に合わせて少なくとも3回繰り返すことで得ることができる。このとき必要に応じて、形成された画素を加熱および/または露光により硬化させる工程を設けることができる。上記露光は放射線の照射により行なうことができ、該放射線としては、特にg線、h線、i線等の紫外線が好ましく用いられる。

【0103】

カラーフィルタを構成する基板としては、例えば、液晶表示素子等に用いられるソーダガラス、パイルックス（登録商標）（R）ガラス、石英ガラスおよびこれらに透明導電膜を付着させたものが挙げられる。またこれらの基板の上に、低屈折率層を予め形成した後、カラーフィルタを構成することも可能である。また、有機EL素子を構成する上部電極上、もしくはバリア層上にカラーフィルタを直接構成することも可能である。これらの基板は、各画素を隔離するブラックストライプが形成されている場合もある。

【0104】

前記現像液としては、本発明の硬化性組成物の未硬化部を溶解する一方、硬化部は溶解しない組成よりなるものであればいかなるものも用いることができる。具体的には、種々の有機溶剤の組み合わせやアルカリ性の水溶液を用いることができる。前記有機溶剤としては、本発明の硬化性組成物の調製に使用される既述の溶剤が挙げられる。

10

【0105】

前記アルカリ性の水溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン等のアルカリ性化合物を、濃度が0.001～10質量%、好ましくは0.01～1質量%となるように溶解したアルカリ性水溶液が好適である。なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合には、一般に、現像後水で洗浄する。

20

【0106】

<<有機エレクトロルミネッセンス表示装置>>

本発明の発光表示装置は陽極、陰極の一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄膜を形成した表示装置であり、発光層のほか正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層などを有してもよく、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよい。各層の形成にはそれぞれ種々の材料を用いることができる。

30

【0107】

陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層などに正孔を供給するものであり、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などを用いることができ、好ましくは仕事関数が4eV以上の材料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（ITO）等の導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、およびこれらとITOとの積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点からITOが好ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50nm～1μmであり、更に好ましくは100nm～500nmである。

40

【0108】

陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂基板などの上に層形成したものが用いられる。ガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートを施したものを用いることが好ましい。基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常0.2mm以上、好ましくは0.7mm以上のものを用いる。

【0109】

前記透明樹脂基板としてバリアフィルムを用いることもできる。バリアフィルムとはプラスチック支持体上にガス不透過性のバリア層を設置したフィルムである。バリアフィルムの例としては酸化ケイ素や酸化アルミニウムを蒸着したもの（特公昭53-12953

50

、特開昭58-217344)、有機無機ハイブリッドコーティング層を有するもの(特開2000-323273、特開2004-25732)、無機層状化合物を有するもの(特開2001-205743)、無機材料を積層したものの(特開2003-206361、特開2006-263989)、有機層と無機層を交互に積層したものの(特開2007-30387、米国特許6413645、Affinitoら著Thin Solid Films 1996年290-291頁)、有機層と無機層を連続的に積層したものの(米国特許2004-46497)などが挙げられる。

【0110】

陽極の作製には材料によって種々の方法が用いられるが、例えばITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法(ゾル-ゲル法など)、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で膜形成される。陽極は洗浄その他の処理により、表示装置の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めることも可能である。例えばITOの場合、UV-オゾン処理などが効果的である。

10

【0111】

陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層などに電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送層、発光層などの負極と隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選ばれる。陰極の材料としては金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物を用いることができ、具体例としてはアルカリ金属(例えばLi、Na、K等)またはそのフッ化物、アルカリ土類金属(例えばMg、Ca等)またはそのフッ化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム-カリウム合金またはそれらの混合金属、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属、インジウム、イッテリビウム等の希土類金属等が挙げられ、好ましくは仕事関数が4eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属等である。陰極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10nm~5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50nm~1μmであり、更に好ましくは100nm~1μmである。陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法などの方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することもできる。さらに、複数の金属を同時に蒸着して合金電極を形成することも可能であり、またあらかじめ調整した合金を蒸着させてもよい。

20

陽極及び陰極のシート抵抗は低い方が好ましく、数百/以下が好ましい。

30

【0112】

陰極上に前記バリアフィルムを貼り合せて、ガスの浸入を防ぐとともに、ディスプレイ表面に保護層を形成しても良い。

【0113】

発光層の材料は、電界印加時に陽極または正孔注入層、正孔輸送層から正孔を注入することができると共に陰極または電子注入層、電子輸送層から電子を注入することができる機能や、注入された電荷を移動させる機能、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成することができるものであれば何でもよい。好ましくは発光層に本発明の化合物を含有するものであるが、本発明の化合物の他の発光材料を用いることができる。例えばベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリディン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物等が挙げられる。発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm~5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm~1μ

40

50

mであり、更に好ましくは10nm～500nmである。

発光層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法（スピンドル法、キャスト法、ディップコート法など）、LB法などの方法が用いられ、好ましくは抵抗加熱蒸着、コーティング法である。

【0114】

正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有しているものであればよい。その具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ（N-ビニルカルバゾール）誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー等が挙げられる。正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm～1μmであり、更に好ましくは10nm～500nmである。正孔注入層、正孔輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

正孔注入層、正孔輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、前記正孔注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンドル法、キャスト法、ディップコート法など）が用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

【0115】

電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれかを有しているものであればよい。その具体例としては、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体等が挙げられる。電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm～1μmであり、更に好ましくは10nm～500nmである。電子注入層、電子輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

電子注入層、電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、前記電子注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンドル法、キャスト法、ディップコート法など）などが用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、正孔注入輸送層の場合に例示したものが適用できる。

【0116】

保護層の材料としては水分や酸素等の表示装置劣化を促進するものが表示装置内に入る

10

20

30

40

50

ことを抑止する機能を有しているものであればよい。その具体例としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等の金属酸化物、MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のコモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。

保護層の形成方法についても特に限定はなく、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、MBE(分子線エピタキシ)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(高周波励起イオンプレーティング法)、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法を適用できる。

【0117】

<光拡散フィルム貼り付け方法>

本発明の光拡散フィルムもしくはカラーフィルタを、有機ディスプレイ内に設けて使用する方法としては、有機ELの光取り出し側電極上もしくはバリア層上に、接着剤もしくは粘着剤を介して、直接貼合して使用する方法がある。すなわち、本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の一つの実施形態においては、前記散乱部材は上部電極上に直接貼り付けられる。

また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の別の実施形態においては、散乱部材が上部電極上にバリア層を介してバリア層に直接貼り付けられる。

散乱部材が光拡散フィルムである場合には、本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の好適な実施形態として、上部電極上に、又は、上部電極上に設けられたバリア層上に、接着層を介して、光拡散フィルムが貼り付けられる形態を挙げることができる。

【0118】

<接着剤>

接着剤からなる接着層の屈折率は有機層と同等以上が好ましい。また屈折率が大きすぎると、界面での反射により効率が低下するため、有機層との屈折率差は0.2以下が好ましい。すなわち接着層の屈折率は、有機EL発光層における全反射が半分以下になるという理由で、1.6以上のものを使用するのが好ましく、1.60~2.00のものを使用することがより好ましい。また界面での反射を抑制する別の方法として、接着層に屈折率のグラデーションを作り、接着剤と接着剤の両端の材料を屈折率の飛びなく結びつける方法も可能である。

【0119】

また、接着剤は、加熱または加圧により流動する接着剤であることが好ましく、特に、200以下の加熱または1kgf/cm²以上の加圧により流動性を示す接着剤であることが好ましい。このような接着剤を用いることにより、本発明の光拡散フィルムを被着体であるディスプレイやプラスチック板に接着剤を流動させて接着することができる。流動できるので光学フィルムを被着体にラミネートや加圧成形、特に加圧成形により、また曲面、複雑形状を有する被着体にも容易に接着することができる。このためには、接着剤の軟化温度が200以下であると好ましい。光学フィルムの用途から、使用される環境が通常80未満であるので接着層の軟化温度は、80以上が好ましく、加工性から80~120が最も好ましい。軟化温度は、粘度が10¹²ポイズ(10¹³Pa·s以下)以下になる温度のことで、通常その温度では1~10秒程度の時間のうちに流動が認められる。

【0120】

上記のような加熱または加圧により流動する接着剤としては、主に以下に示す熱可塑性

樹脂が代表的なものとしてあげられる。たとえば天然ゴム(屈折率 $n=1.52$)、ポリイソブレン($n=1.521$)、ポリ-1,2-ブタジエン($n=1.50$)、ポリイソブテン($n=1.505 \sim 1.51$)、ポリブテン($n=1.513$)、ポリ-2-ヘプチル-1,3-ブタジエン($n=1.50$)、ポリ-2-t-ブチル-1,3-ブタジエン($n=1.506$)、ポリ-1,3-ブタジエン($n=1.515$)などの(ジ)エン類、ポリオキシエチレン($n=1.456$)、ポリオキシプロピレン($n=1.450$)、ポリビニルエチルエーテル($n=1.454$)、ポリビニルヘキシルエーテル($n=1.459$)、ポリビニルブチルエーテル($n=1.456$)などのポリエーテル類、ポリビニルアセテート($n=1.467$)、ポリビニルプロピオネート($n=1.467$)などのポリエステル類、ポリウレタン($n=1.5 \sim 1.6$)、エチセルロース($n=1.479$)、ポリ塩化ビニル($n=1.54 \sim 1.55$)、ポリアクリロニトリル($n=1.52$)、ポリメタクリロニトリル($n=1.52$)、ポリスルホン($n=1.633$)、ポリスルフィド($n=1.6$)、フェノキシ樹脂($n=1.5 \sim 1.6$)、ポリエチルアクリレート($n=1.469$)、ポリブチルアクリレート($n=1.466$)、ポリ-2-エチルヘキシルアクリレート($n=1.463$)、ポリ-t-ブチルアクリレート($n=1.464$)、ポリ-3-エトキシプロピルアクリレート($n=1.465$)、ポリオキシカルボニルテトラメチレン($n=1.465$)、ポリメチルアクリレート($n=1.472 \sim 1.480$)、ポリイソプロピルメタクリレート($n=1.473$)、ポリドデシルメタクリレート($n=1.474$)、ポリテトラデシルメタクリレート($n=1.475$)、ポリ-n-プロピルメタクリレート($n=1.484$)、ポリ-3,3,5-トリメチルシクロヘキシルメタクリレート($n=1.484$)、ポリエチルメタクリレート($n=1.485$)、ポリ-2-ニトロ-2-メチルプロピルメタクリレート($n=1.487$)、ポリ-1,1-ジエチルプロピルメタクリレート($n=1.489$)、ポリメチルメタクリレート($n=1.489$)などのポリ(メタ)アクリル酸エステルが使用可能である。これらのアクリルポリマーは必要に応じて、2種以上共重合してもよいし、2種類以上をブレンドして使用することも可能である。さらにアクリル樹脂とアクリル以外との共重合樹脂としてはエポキシアクリレート($n=1.48 \sim 1.60$)、ウレタンアクリレート($n=1.5 \sim 1.6$)、ポリエーテルアクリレート($n=1.48 \sim 1.49$)、ポリエステルアクリレート($n=1.48 \sim 1.54$)なども使うこともできる。特に接着性の点から、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエーテルアクリレートが優れており、エポキシアクリレートとしては、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、アリルアルコールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ソルビトールテトラグリシジルエーテル等の(メタ)アクリル酸付加物が挙げられる。エポキシアクリレートのように分子内に水酸基を有するポリマーは接着性向上に有効である。これらの共重合樹脂は必要に応じて、2種以上併用することができる。これらの接着剤となるポリマーの軟化温度は、取扱い性から200以下が好適で、150以下がさらに好ましい。光拡散フィルムの用途から、使用される環境が通常80以下であるので接着層の軟化温度は、加工性から80~120が最も好ましい。一方、ポリマーの質量平均分子量(ゲルパーキューションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレンの検量線を用いて測定したもの、以下同様)は、500以上のものを使用することが好ましい。分子量が500以上であることにより、接着剤組成物の凝集力が充分に発現されるため、被着体への密着性を確実に得ることができる。本発明で使用する接着剤には必要に応じて、希釈剤、可塑剤、酸化防止剤、充填剤、着色剤、紫外線吸収剤や粘着付与剤などの添加剤を配合してもよい。接着剤の層の厚さは、5~80μmであることが好ましく、10~50μmとすることが特に好ましい。

【0121】

接着剤の材料としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂やビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、レゾルシン型エポキシ樹脂、ポリアルコール・ポリグリコール型エポキシ樹脂、ポリオレフィン型エポキシ樹脂、脂環式やハロゲン化ビスフェノールなどのエポキシ樹脂(いずれも屈折率が1.55~1.60)を使うことができる。エポキシ樹脂以外では天然ゴム($n=1.52$

10

20

30

40

50

)、ポリイソブレン ($n=1.521$)、ポリ 1, 2 - ブタジエン ($n=1.50$)、ポリイソブテン ($n=1.505 \sim 1.51$)、ポリブテン ($n=1.5125$)、ポリ - 2 - ヘプチル - 1, 3 - ブタジエン ($n=1.50$)、ポリ - 2 - t - ブチル - 1, 3 - ブタジエン ($n=1.506$)、ポリ - 1, 3 - ブタジエン ($n=1.515$)などの(ジ)エン類、ポリオキシエチレン ($n=1.4563$)、ポリオキシプロピレン ($n=1.4495$)、ポリビニルエチルエーテル ($n=1.454$)、ポリビニルヘキシルエーテル ($n=1.4591$)、ポリビニルブチルエーテル ($n=1.4563$)などのポリエーテル類、ポリビニルアセテート ($n=1.4665$)、ポリビニルプロピオネート ($n=1.4665$)などのポリエステル類、ポリウレタン ($n=1.5 \sim 1.6$)、エチルセルロース ($n=1.479$)、ポリ塩化ビニル ($n=1.54 \sim 1.55$)、ポリアクリロニトリル ($n=1.52$)、ポリメタクリロニトリル ($n=1.52$)、ポリスルホン ($n=1.633$)、ポリスルフィド ($n=1.6$)、フェノキシ樹脂 ($n=1.5 \sim 1.6$)などを挙げることができる。これらは、好適な可視光透過率を発現する。

10

【0122】

さらに上記の樹脂以外に、ポリエチルアクリレート ($n=1.4685$)、ポリブチルアクリレート ($n=1.466$)、ポリ - 2 - エチルヘキシルアクリレート ($n=1.463$)、ポリ - t - ブチルアクリレート ($n=1.4638$)、ポリ - 3 - エトキシプロピルアクリレート ($n=1.465$)、ポリオキシカルボニルテトラメタクリレート ($n=1.465$)、ポリメチルアクリレート ($n=1.472 \sim 1.480$)、ポリイソプロピルメタクリレート ($n=1.4728$)、ポリドデシルメタクリレート ($n=1.474$)、ポリテトラデシルメタクリレート ($n=1.4746$)、ポリ - n - プロピルメタクリレート ($n=1.484$)、ポリ - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキルメタクリレート ($n=1.484$)、ポリエチルメタクリレート ($n=1.485$)、ポリ - 2 - ニトロ - 2 - メチルプロピルメタクリレート ($n=1.4868$)、ポリテトラカルバニルメタクリレート ($n=1.4889$)、ポリ - 1, 1 - ジエチルプロピルメタクリレート ($n=1.4889$)、ポリメチルメタクリレート ($n=1.4893$)などのポリ(メタ)アクリル酸エステルが使用可能である。これらのアクリルポリマーは必要に応じて、2種以上共重合してもよいし、2種類以上をブレンドして使うこともできる。

20

さらにアクリル樹脂とアクリル以外との共重合樹脂としてはエポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリエステルアクリレートなども使うことができる。特に接着性の点から、エポキシアクリレート、ポリエーテルアクリレートが優れており、エポキシアクリレートとしては、1, 6 - ヘキサンジオールジグリジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリジルエーテル、アリルアルコールジグリジルエーテル、レゾルシノールジグリジルエーテル、アジピン酸ジグリジルエステル、フタル酸ジグリジルエステル、ポリエチレングリコールジグリジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリジルエーテル、グリセリントリグリジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリジルエーテル、ソルビトールテトラグリジルエーテル等の(メタ)アクリル酸付加物が挙げられる。エポキシアクリレートは分子内に水酸基を有するため接着性向上に有効であり、これらの共重合樹脂は必要に応じて、2種以上併用することができる。接着剤の主成分となるポリマーの質量平均分子量は、1, 000以上のものが使われる。分子量が1, 000以上であることにより、組成物の凝集力が充分に発現されるため、被着体への密着性を確実に得ることができる。

30

【0123】

接着剤は、上記材料に加えて、これに高屈折率を有するモノマーおよび/または高屈折率を有する金属酸化物超微粒子等を含有させてても良い。高屈折率モノマーの例には、ビス(4 - メタクリロイルチオフェニル)スルフィド、ビニルナフタレン、ビニルフェニルスルフィド、4 - メタクリロキシフェニル - 4' - メトキシフェニルチオエーテル等が含まれる。高屈折率を有する金属酸化物超微粒子の例には、ジルコニウム、チタン、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、アンチモンのうちより選ばれる少なくとも一つの酸化物からなる粒径100nm以下、好ましくは50nm以下の微粒子を含有することが好ましい。高屈折率を有する金属酸化物超微粒子としてはAl、Zr、Zn、Ti、InおよびSnから選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物超微粒子が好ましく、具体例としては、Z

40

50

rO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 ITO 等が挙げられる。特に、接着層は、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、及び ZnO の中から選択される少なくとも1種の無機微粒子を含むのが好ましく、これによって、接着層が高屈折率層となる。これらの中でも、特に ZrO_2 が好ましく用いられる。高屈折率のモノマーや金属酸化物超微粒子の添加量は、透光性樹脂(31)の全質量の10~90質量%であることが好ましく、20~80質量%であると更に好ましい。

【0124】

接着剤には硬化剤(架橋剤)を用いても良く、架橋剤としては、トリエチレンテトラミン、キシレンジアミン、ジアミノジフェニルメタンなどのアミン類、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水ドデシルコハク酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸などの酸無水物、ジアミノジフェニルスルホン、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、ポリアミド樹脂、ジシアンジアミド、エチルメチルイミダゾールなどを使うことができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。これらの架橋剤の添加量は上記ポリマー100質量部に対して0.1~50質量部、好ましくは1~30質量部の範囲で選択するのがよい。この添加量が、0.1質量部未満であると硬化が不十分となり、50質量部を越えると過剰架橋となり、接着性に悪影響を与える場合がある。本発明で使用する接着剤の樹脂組成物には必要に応じて、希釈剤、可塑剤、酸化防止剤、充填剤や粘着付与剤などの添加剤を配合してもよい。そして、この接着剤の樹脂組成物は、透明プラスチック基材の表面に導電性材料で描かれた幾何学図形を設けた構成材料の基材の一部または全面を被覆するために、塗布され、溶媒乾燥、加熱硬化工程をへたのち、本発明に係る接着フィルムにする。上記で得られた電磁波シルド性と透明性を有する接着フィルムは、該接着フィルムの接着剤によりCRT、PDP、液晶、ELなどのディスプレイに直接貼り付け使用したり、アクリル板、ガラス板等の板やシートに貼り付けてディスプレイに使用する。

【0125】

接着剤は透明であるものが好ましい。具体的には全光線透過率70%以上が好ましく、80%以上が更に好ましく、85~92%が最も好ましい。さらに、霞度が低いことが好ましい。具体的には、0~3%が好ましく、0~1.5%が更に好ましい。本発明で用いる接着剤は、ディスプレイ本来の表示色を変化させないために無色であることが好ましい。ただし、樹脂自体が有色であっても接着剤の厚みが薄い場合には実質的には無色とみなすことが可能である。また、後述のように意図的に着色を行なう場合も同様にこの範囲ではない。

【0126】

上記の特性を有する接着剤としては例えば、アクリル系樹脂、-オレフィン樹脂、酢酸ビニル系樹脂、アクリル共重合物系樹脂、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、エチレン-ビニルアセテート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂等が挙げられる。これらの内、アクリル系樹脂が好ましい。同じ樹脂を用いる場合でも、接着剤を重合法により合成する際に架橋剤の添加量を下げる、粘着性付与材を加える、分子の末端基を変化させるなどの方法によって、粘着性を向上させることも可能である。また、同じ接着剤を用いても、接着剤を貼り合わせる面、すなわち、透明プラスチックフィルムまたはガラス板の表面改質を行なうことにより密着性を向上させることも可能である。このような表面の改質方法としては、コロナ放電処理、プラスマグロー処理等の物理的手法、密着性を向上させるための下地層を形成するなどの方法が挙げられる。

【0127】

透明性、無色性、ハンドリング性の観点から、接着剤の厚みは、1~50 μm 程度であることが好ましい。具体的には1~20 μm 程度である。ただし、上記のようにディスプレイ自体の表示色を変化させず、透明性も上記の範囲に入っている場合には、厚みが上記範囲を超えてよい。

【実施例】

10

20

30

40

50

【0128】

<<光拡散フィルムの作製>>

【0129】

(光拡散層用塗布液(1)の調製)

光拡散層を構成する透光性樹脂としてのジルコニア超微粒子分散物含有ハードコート塗布液(デソライトKZ-7114A、JSR(株)製)(ジルコニア超微粒子の平均粒径は0.05μm)100質量部、及び、重合性モノマー(重合性化合物)(日本化薬製DPHA)57質量部を攪拌混合してメチルエチルケトン/メチルイソブチルケトン(20/80質量比)溶液に溶解した後、この溶液に光散乱粒子として、ポリメチルメタクリレート系ビーズ(総研化学製MX150、粒径1.5μm、屈折率1.49)を17質量部を混合してメチルエチルケトン/メチルイソブチルケトン(20/80質量比)により固形分50%になるように調整した。ここで、粒子を混合しない状態での透光性樹脂の屈折率を測定するため、別途粒子を混合しない塗布液を塗布し、紫外線硬化して塗膜を作成した。得られた塗膜の屈折率は1.61であった。

10

【0130】

(光拡散層用塗布液(2)~(4)の調製)

光拡散層を構成する透光性樹脂としてのジルコニア超微粒子分散物含有ハードコート塗布液(デソライトKZ-7114A、JSR(株)製)(ジルコニア超微粒子の平均粒径は0.05μm)100質量部、及び、重合性モノマー(重合性化合物)(日本化薬製DPHA)57質量部を攪拌混合してメチルエチルケトン/メチルイソブチルケトン(20/80質量比)溶液に溶解した後、この溶液に光散乱粒子として、アモルファスシリカ系ビーズを17質量部混合してメチルエチルケトン/メチルイソブチルケトン(20/80質量比)により固形分50%になるように調整した。ここでアモルファスシリカ系ビーズとして日本触媒製KE-P10, KE-P30, KE-P50の三種類を用い、三種類の光拡散層用塗布液(2)~(4)を作成した。アモルファスシリカ系ビーズKE-P10, KE-P30, KE-P50の粒径は、それぞれ、0.1μm、0.3μm、0.5μmであり、屈折率はいずれも1.43であった。ここで、粒子を混合しない状態での透光性樹脂の屈折率を測定するため、別途粒子を混合しない塗布液を塗布し、紫外線硬化して塗膜を作成した。得られた塗膜の屈折率は1.61であった。

20

【0131】

30

(光拡散層用塗布液(5)の調製)

光拡散層を構成する透光性樹脂としてのジルコニア超微粒子分散物含有ハードコート塗布液(デソライトKZ-7114A、JSR(株)製)を200質量部、及び、重合性モノマー(重合性化合物)(日本化薬製DPHA)を57質量部を攪拌混合してメチルエチルケトン/メチルイソブチルケトン(20/80質量比)溶液に溶解し、固形分50%になるように調整した。ここで用いた光散乱粒子としてのジルコニア超微粒子の平均粒径は0.05μmであり、屈折率は2.18であった。ここで透光性樹脂の屈折率を測定するため、本塗布液を塗布し、紫外線硬化して塗膜を作成した。得られた塗膜の屈折率は1.70であった。

40

【0132】

(低屈折率層用塗布液の調製)

屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマー(JN-7228、JSR(株)製)93質量部にMEK-ST(平均粒径10~20nm、固形分濃度30質量部のSiO₂ゾルのメチルエチルケトン(MEK)分散物、日産化学(株)製)8質量部、およびメチルエチルケトン100質量部を添加、攪拌の後、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液を調製した。

【0133】

<光拡散フィルム1>

トリアセチルセルロースフィルム(富士フィルム(株)製、TD-80U)上に、上記光拡散層用塗布液(1)を、1.5μmポリメチルメタクリレート系ビーズの塗布量が0

50

.4 g / m² になるように塗工、溶剤乾燥後、160 W / cm の空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度 400 mW / cm²、照射量 300 mJ / cm² の紫外線を照射して塗布層を硬化させ光拡散フィルム 1 を作製した。このフィルムの光拡散層乾燥膜厚は 3.0 μm であった。このフィルムのヘイズ値は 65 % であった。

【0134】

<光拡散フィルム 2>

トリアセチルセルロースフィルム（富士フィルム（株）製、TD-80U）上に、上記低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、80 で乾燥の後、さらに 120 で 10 分間熱架橋し、厚さ 3.0 μm の低屈折率層を形成した。次に、低屈折率層上に上記光拡散層用塗布液（1）を、1.5 μm ポリメチルメタクリレート系ビーズの塗布量が 0.4 g / m² になるように塗工、溶剤乾燥後、160 W / cm の空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度 400 mW / cm²、照射量 300 mJ / cm² の紫外線を照射して塗布層を硬化させ光拡散フィルム 2 を作製した。このフィルムの光拡散層乾燥膜厚は 3.0 μm であった。このフィルムのヘイズ値は 65 % であった。

10

【0135】

<光拡散フィルム a ~ c>

トリアセチルセルロースフィルム（富士フィルム（株）製、TD-80U）上に、上記光拡散層用塗布液（2）～（4）を、それぞれアモルファスシリカ系ビーズの塗布量が 0.4 g / m² になるように塗工、溶剤乾燥後、160 W / cm の空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度 400 mW / cm²、照射量 300 mJ / cm² の紫外線を照射して塗布層を硬化させ光拡散フィルム a ~ c を作製した。このフィルムの光拡散層乾燥膜厚は 3.0 μm であった。このフィルムのヘイズ値は a : 15 %、b : 65 %、c : 65 % であった。

20

【0136】

<光拡散フィルム d ~ f>

トリアセチルセルロースフィルム（富士フィルム（株）製、TD-80U）上に、上記低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、80 で乾燥の後、さらに 120 で 10 分間熱架橋し、厚さ 3.0 μm の低屈折率層を形成した。次に、低屈折率層上に上記光拡散層用塗布液（2）～（4）を、アモルファスシリカ系ビーズの塗布量が 0.4 g / m² になるように塗工、溶剤乾燥後、160 W / cm の空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度 400 mW / cm²、照射量 300 mJ / cm² の紫外線を照射して塗布層を硬化させ光拡散フィルム d ~ f を作製した。このフィルムの光拡散層乾燥膜厚は 3.0 μm であった。このフィルムのヘイズ値は d : 15 %、e : 65 %、f : 65 % であった。

30

【0137】

<光拡散フィルム g>

トリアセチルセルロースフィルム（富士フィルム（株）製、TD-80U）上に、上記光拡散層用塗布液（5）を、厚み 6 μm となるように塗工、溶剤乾燥後、160 W / cm の空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度 400 mW / cm²、照射量 300 mJ / cm² の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、ジルコニア微粒子を含有する光拡散フィルム g を作製した。このフィルムの光拡散層乾燥膜厚は 3.0 μm であった。このフィルムのヘイズ値は 10 % であった。

40

【0138】

<光拡散フィルム h>

トリアセチルセルロースフィルム（富士フィルム（株）製、TD-80U）上に、上記低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、80 で乾燥の後、さらに 120 で 10 分間熱架橋し、厚さ 3.0 μm の低屈折率層を形成した。次に、低屈折率層上に上記光拡散層用塗布液（5）を、厚み 6 μm となるように塗工、溶剤乾燥後、160 W / cm

50

mの空冷メタルハライドランプ(アイグラフィックス(株)製)を用いて、照度400mW/cm²、照射量300mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させジルコニア微粒子を含有する光拡散フィルムhを作製した。このフィルムの光拡散層乾燥膜厚は3.0μmであった。このフィルムのヘイズ値は10%であった。

【0139】

<カラーフィルタ>

まず下記3色の硬化性組成物を、サンドミルで一昼夜分散した。

(緑色)

・ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 ・・・ 80 質量部
(重量平均分子量30000、酸価120)

10

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ・・・ 500 質量部

・銅フタロシアニン顔料 ・・・ 33 質量部

・C.I.ピグメントイエロー-185 ・・・ 67 質量部

(赤色)

・ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 ・・・ 80 質量部
(重量平均分子量30000、酸価120)

20

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ・・・ 500 質量部

・ピグメントレッド254 ・・・ 50 質量部

・ピグメントレッドPR177 ・・・ 50 質量部

(青色)

・ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 ・・・ 80 質量部
(重量平均分子量30000、酸価120)

20

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ・・・ 500 質量部

・ピグメントブルー15:6 ・・・ 95 質量部

・ピグメントバイオレット23 ・・・ 5 質量部

【0140】

次いで、下記の成分を添加した。

・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA) ・・・ 80 質量部

・TiO₂(チタニア微粒子、平均粒径(平均直径)150nm、屈折率2.54)

30

・・・ 100 質量部

・4-[0-ブロモ-p-N,N-ジ(エトキシカルボニル)アミノフェニル]2,6

-ジ(トリクロロメチル)-S-トリアジン ・・・ 5 質量部

・7-[{4-クロロ-6-(ジエチルアミノ)-S-トリアジン-2-イル}アミノ]-3-フェニルクマリン ・・・ 2 質量部

・ハイドロキノンモノメチルエーテル ・・・ 0.01 質量部

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ・・・ 500 質量部

【0141】

上記の各成分を均一に混合した後、孔径5μmのフィルターで濾過し、本発明の3色の硬化性組成物を得た。このうち緑色の硬化性組成物をカラーフィルタ作製用のガラス基板の上にスピンドルコーターを用いて乾燥膜厚が2.0μmとなるように塗布し、120で2分間乾燥させて緑色の均一な塗膜を形成した。

40

【0142】

次に、露光装置を使用して、塗膜に365nmの波長で100μmのマスクを通して300mJ/cm²の露光量で照射した。照射後、10%CD(富士フィルムアーチ(株)製)現像液を使用して、26で60秒間現像した。引き続き、流水で20秒間リノンした後、エアナイフで乾燥させ、220で60分間熱処理を行なって緑色のパターン像(緑色画素)を形成した。この操作を赤色の硬化性組成物と青色の硬化性組成物についても同様に、同一のガラス基板に対して行ない、順次赤色のパターン像(赤色画素)および青色のパターン像(青色画素)を形成し、本発明のカラーフィルタを得た。緑色画素、赤色画素及び青色画素(硬化性組成物の硬化物)の屈折率は、それぞれ光を透過する波長55

50

0 nm、630 nm、450 nmにおいて、1.80、1.78及び1.82であった。

【0143】

<接着剤>

酸化ジルコニア超微粒子10質量部をアクリル酸エステル重合体による透明接着剤90質量部に含有させて、屈折率1.61を有する透明接着剤を得た。

【0144】

<<多色有機EL表示装置の作製>>

【0145】

次に、本発明のトップエミッション型有機EL表示装置を説明する。

まず、絶縁性基板上にバッファ層を介してTFTを形成し、次いで、全面にSiN膜からなる層間絶縁膜層を堆積させたのち、通常のフォトエッチング工程を用いてソース領域及びドレイン領域に達するコンタクトホールをそれぞれ形成する。

【0146】

次いで、全面にAl/Ti/Al多層構造導電層を堆積させたのち、通常のフォトエッチング工程を用いてパターニングすることによって、TFT部上にも延在するようにソース電極を形成するとともに、ドレイン電極を形成する。

なお、ソース電極は共通ソース線から4つの分岐線に分岐している。

【0147】

次いで、例えば、スピンドル法を用いて全面に感光性樹脂を塗布して層間絶縁膜とし、この層間絶縁膜を所定のマスクを用いて露光した後、所定の現像液を用いて現像することによって、ソース電極の分岐線に対するコンタクトホールを形成する。

【0148】

次いで、例えば、スパッタ法によりAl膜を全面に堆積させたのち、通常のフォトエッチング工程を用いて所定の形状にパターニングすることによって、コンタクトホールを介してソース電極の分岐線に接続する分割下部電極を形成する。

【0149】

次いで、マスク蒸着法を用いて画素開口部の底部に露出している分割下部電極を覆う有機EL層を形成したのち、再びマスク蒸着法を用いて有機EL層を覆う厚さが、例えば、10 nmのAl膜と厚さが、例えば、30 nmのITO膜を順次堆積させて共通上部電極を形成し、各分割下部電極に対応する領域がそれぞれ分割画素部となる。

【0150】

次いで、全面にCVD法によりSiN膜、SiON膜を順次堆積させて厚みが5 μmのバリア層を形成する。さらにバリア層上に、透明基板としてガラス板を貼り付ける。

【0151】

図4に簡略化した有機EL素子100の基本構成を示す。TFT基板上110に下部電極120を形成し、その上に順次有機EL層130、上部電極140、バリア層150、透明基板160を形成する。

【0152】

<実施例1>

実施例1の形態101を図5に示す。前記バリア層150上に前記接着剤を厚さ10 μmで塗布してなる接着層170を設け、その上に光拡散フィルム1(図中10)を光拡散層が接着層170に接するように貼り付ける。さらにその上に透明基板160を貼り付ける。

【0153】

<実施例2>

実施例2の形態102を図6に示す。前記バリア150層上に前記接着剤を厚さ10 μmで塗布してなる接着層170を設け、その上に光拡散フィルム2(図中11)を光拡散層が接着層170に接するように貼り付ける。さらにその上に透明基板160を貼り付ける。

【0154】

10

20

30

40

50

< 実施例 3 >

実施例 3 として、前記ガラス基板上に形成されたカラーフィルタの色材面を、前記 ZrO_2 を含有した接着層（厚さ $10 \mu m$ ）を介して有機 EL 表示装置のバリア層に貼り付けた。

【 0 1 5 5 】

< 実施例 4 - 6 >

実施例 4 - 6 の形態 101 は図 5 に示される。前記バリア層 150 上に前記接着剤を厚さ $10 \mu m$ で塗布してなる接着層 170 を設け、その上に光拡散フィルム（図中 10）を光拡散層が接着層 170 に接するように貼り付ける。さらにその上に透明基板 160 を貼り付ける。実施例 4 - 6 には光拡散フィルム a-c がそれぞれ対応する。

10

【 0 1 5 6 】

< 実施例 7 - 9 >

実施例 7 - 9 の形態 102 は図 6 に示される。前記バリア 150 層上に前記接着剤を厚さ $10 \mu m$ で塗布してなる接着層 170 を設け、その上に光拡散フィルム（図中 11）を光拡散層が接着層 170 に接するように貼り付ける。さらにその上に透明基板 160 を貼り付ける。実施例 7 - 9 には光拡散フィルム d-f がそれぞれ対応する。

【 0 1 5 7 】

< 実施例 10 >

実施例 10 の形態 101 は図 5 に示される。前記バリア層 150 上に前記接着剤を厚さ $10 \mu m$ で塗布してなる接着層 170 を設け、その上に光拡散フィルム（図中 10）を光拡散層が接着層 170 に接するように貼り付ける。さらにその上に透明基板 160 を貼り付ける。実施例 10 には光拡散フィルム g が対応する。

20

【 0 1 5 8 】

< 実施例 11 >

実施例 11 の形態 102 を図 6 は示される。前記バリア 150 層上に前記接着剤を厚さ $10 \mu m$ で塗布してなる接着層 170 を設け、その上に光拡散フィルム（図中 11）を光拡散層が接着層 170 に接するように貼り付ける。さらにその上に透明基板 160 を貼り付ける。実施例 11 には光拡散フィルム h が対応する。

30

【 0 1 5 9 】

< 比較例 1 >

図 4 の有機 EL 素子の基本構成を比較例 1 とする。前記バリア層 150 上に、前記接着剤を厚さ $10 \mu m$ で塗布し、透明基板 160 を貼り付ける。

【 0 1 6 0 】

< 比較例 2 >

図 4 における前記バリア層 150 上に、前記接着剤を厚さ $10 \mu m$ で塗布し、厚み 0.7 mm の透明基板 160 を貼り付ける。さらにその上に前記接着剤を厚さ $10 \mu m$ で塗布し、光拡散フィルム 1 を光拡散層が接着剤に接するように貼り付ける。

【 0 1 6 1 】

< 比較例 3 >

ジベンタエリスリトールヘキサクリレート、ジベンタエリスリトールペンタクリレートの混合物 { “ D P H A ” 、日本化薬（株）製 } 100 質量部をメチルイソブチルケトン 100 質量部で希釈した。更に、重合開始剤 { 「 イルガキュア 184 」 、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製 } を 5 質量部添加し、混合攪拌した。続いてフッ素系表面改質剤 (F P - 149) 0.1 質量部、シランカップリング剤 { “ K B M - 5103 ” 、信越化学工業（株）製 } 20 質量部を加えた。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は 1.520 であった。光拡散用塗布液の溶液組成に、光散乱粒子として平均粒径 300 nm の TiO_2 を 25 質量部含有させたスピンドル液を調製した。このスピンドル液を、図 4 における前記バリア層 150 上に厚さ $1.5 \mu m$ でスピンドルし、溶剤乾燥後、 160 W/cm^2 の空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度 400 mW/cm^2 、照射量 300 mJ/cm^2 の紫外線を照射して塗

40

50

布層を硬化させ光拡散層を形成した。さらに当該光拡散層の上に、前記接着剤を厚さ10 μm で塗布し、透明基板160を貼り付けた。

【0162】

以上、本発明の各実施例を説明してきたが、本発明は各実施例に記載した条件・構成に限られるものではなく、各種の変更が可能であり、例えば、上記の実施例において示した有機EL層を構成する材料及び層構造は単なる一例にすぎず、発光色に応じて有機層の材料は公知の有機EL材料の中から適宜選択するものである。

【0163】

有機EL表示装置に画像を表示させ、下記の3段階で輝度を官能評価した。

明るい： A

10

やや暗い： B

暗い： C

【0164】

また、有機EL表示装置に画像を表示させ、下記の3段階で画像の呆けを官能評価した。

画像の呆けが全く判らない： A

画像がわずかに呆ける： B

画像の呆けが認識できる： C

【0165】

完成したディスプレイの良し悪しを、輝度が向上し、且つ、画像ボケがないこと、という観点に基づいて、下記2段階の判定基準で評価した。

20

輝度A or B、且つ、画像ボケA or B：

輝度、画像ボケどちらかがC： ×

【0166】

実施例1～3、比較例1～3の結果を表1に示す。また実施例4～11の結果を表2に示す。

【0167】

【表1】

表1

30

	輝度	画像ボケ	判定
比較例1	C	A	×
比較例2	A	C	×
比較例3	C	A	×
実施例1	B	A	○
実施例2	A	A	○
実施例3	A	A	○

40

【0168】

【表2】

表2

	光散乱粒子	粒径 (μm)	輝度	画像ボケ	判定
実施例4	アモルファスシリカ系ビーズ	0.1	B	A	○
実施例5	アモルファスシリカ系ビーズ	0.3	B	A	○
実施例6	アモルファスシリカ系ビーズ	0.5	B	A	○
実施例7	アモルファスシリカ系ビーズ	0.1	A	A	○
実施例8	アモルファスシリカ系ビーズ	0.3	A	A	○
実施例9	アモルファスシリカ系ビーズ	0.5	A	A	○
実施例10	ジルコニア (ZrO ₂)	0.05	B	A	○
実施例11	ジルコニア (ZrO ₂)	0.05	A	A	○

10

20

30

40

50

【0169】

実施例10、11はZrO₂以外の屈折率1.8以上の光散乱粒子を用いたときでも同様の効果が得られた。

【図面の簡単な説明】

【0170】

【図1】自発光表示装置における光取り出し効率低下の原因を説明する図である。

【図2】本発明における透明基材フィルムと光拡散層からなる光拡散フィルムの断面図である。

【図3】本発明における透明基材フィルムと低屈折率層と光拡散層からなる光拡散フィルムの断面図である。

【図4】本発明における、有機EL表示装置の基本構成の概略図である。

【図5】本発明の実施例1、4~6及び10の構成を示す図である。

【図6】本発明の実施例2、7~9及び11の構成を示す図である。

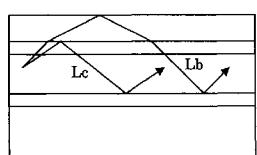
【符号の説明】

【0171】

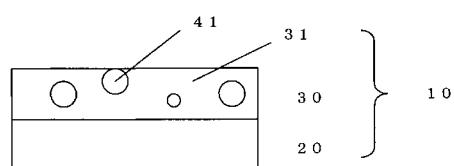
- 1 . . . TFT基板
- 2 . . . 背面電極
- 3 . . . 有機層
- 4 . . . 透明電極
- 5 . . . 透明基板
- 10 . . . 光拡散フィルム1
- 11 . . . 光拡散フィルム2
- 20 . . . 透明基材フィルム
- 30 . . . 光拡散層
- 31 . . . 透光性樹脂
- 41 . . . 光散乱粒子
- 50 . . . 低屈折率層
- 100 . . . 有機EL表示装置の基本構成
- 101 . . . 実施例1の素子構成
- 102 . . . 実施例2の素子構成
- 110 . . . TFT基板
- 120 . . . 下部電極
- 130 . . . 有機EL層
- 140 . . . 上部電極

150 . . . バリア層
 160 . . . 透明基板
 170 . . . 接着層

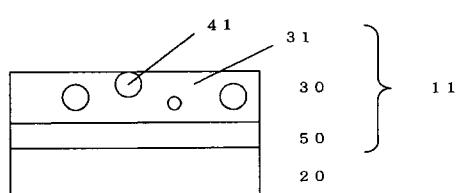
【図1】



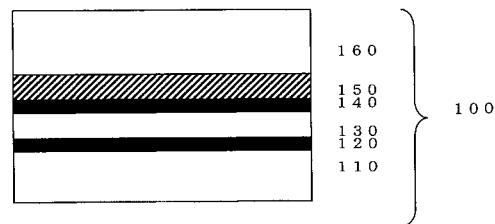
【図2】



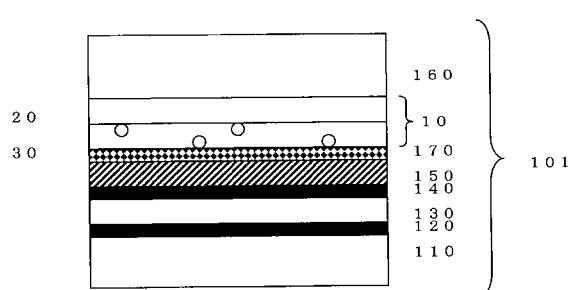
【図3】



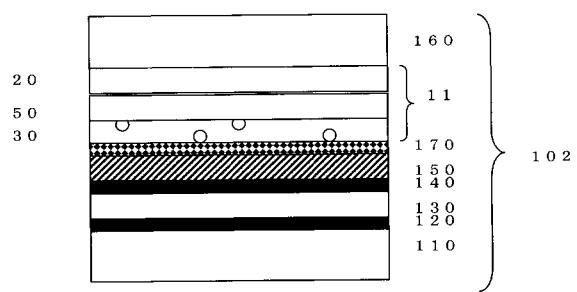
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
G 0 2 B 1/10 (2006.01)	G 0 2 B 1/10	Z
G 0 9 F 9/30 (2006.01)	G 0 9 F 9/30	3 3 9 Z
H 0 1 L 27/32 (2006.01)	G 0 9 F 9/30	3 6 5 Z

(72)発明者 齊藤 之人

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フィルム株式会社内

F ターム(参考) 2H042 BA02 BA11 BA13 BA18
2H048 BA47 BB02 BB10 BB15 BB26 BB41
2K009 AA04 AA12 CC03 CC09
3K107 AA01 BB01 CC05 DD03 EE21 EE22 EE23 EE28 EE46 EE55
FF06 FF15
5C094 AA02 BA27 DA20 ED13 JA08 JA13

专利名称(译)	一种具有散射构件的有机电致发光显示装置		
公开(公告)号	JP2009070814A	公开(公告)日	2009-04-02
申请号	JP2008211813	申请日	2008-08-20
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
[标]发明人	実藤竜二 矢内雄二郎 齊藤之人		
发明人	実藤 竜二 矢内 雄二郎 齊藤 之人		
IPC分类号	H05B33/02 H01L51/50 H05B33/12 G02B5/02 G02B5/20 G02B1/10 G09F9/30 H01L27/32		
CPC分类号	H01L22/12 H01L27/322 H01L31/022483 H01L51/442 H01L51/5012 H01L51/5268		
FI分类号	H05B33/02 H05B33/14.A H05B33/12.E G02B5/02.B G02B5/20.101 G02B1/10.Z G09F9/30.339.Z G09F9/30.365.Z G02B1/14 G09F9/30.365 H01L27/32		
F-TERM分类号	2H042/BA02 2H042/BA11 2H042/BA13 2H042/BA18 2H048/BA47 2H048/BB02 2H048/BB10 2H048/BB15 2H048/BB26 2H048/BB41 2K009/AA04 2K009/AA12 2K009/CC03 2K009/CC09 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC05 3K107/DD03 3K107/EE21 3K107/EE22 3K107/EE23 3K107/EE28 3K107/EE46 3K107/EE55 3K107/FF06 3K107/FF15 5C094/AA02 5C094/BA27 5C094/DA20 5C094/ED13 5C094/JA08 5C094/JA13 2H148/BE08 2H148/BG06 2H148/BH01		
优先权	2007215278 2007-08-21 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供具有高光提取效率和较少图像模糊的有机电致发光显示装置。ŽSOLUTION：这是有机电致发光显示装置，其包括形成在基板上的下部电极，形成在下部电极上的有机电致发光层，以及形成在有机电致发光层上的上电极，并且在其上具有分散构件。上电极。Ž

表 1

	輝度	画像ボケ	判定
比較例 1	C	A	×
比較例 2	A	C	×
比較例 3	C	A	×
実施例 1	B	A	○
実施例 2	A	A	○
実施例 3	A	A	○