

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5919751号
(P5919751)

(45) 発行日 平成28年5月18日 (2016. 5. 18)

(24) 登録日 平成28年4月22日 (2016. 4. 22)

(51) Int. Cl.

F I

H O 5 B 33/02 (2006. 01)

H O 5 B 33/02

G O 2 B 5/30 (2006. 01)

G O 2 B 5/30

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

H O 5 B 33/14

A

請求項の数 5 (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願2011-252165 (P2011-252165)
 (22) 出願日 平成23年11月18日 (2011. 11. 18)
 (65) 公開番号 特開2013-109869 (P2013-109869A)
 (43) 公開日 平成25年6月6日 (2013. 6. 6)
 審査請求日 平成26年5月16日 (2014. 5. 16)

(73) 特許権者 000001270
 コニカミノルタ株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
 (74) 代理人 110001254
 特許業務法人光陽国際特許事務所
 (72) 発明者 三島 賢治
 東京都八王子市石川町2970番地 コニ
 カミノルタオプト株式会社内
 (72) 発明者 れん 理英子
 東京都八王子市石川町2970番地 コニ
 カミノルタオプト株式会社内
 (72) 発明者 田代 耕二
 東京都八王子市石川町2970番地 コニ
 カミノルタオプト株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも構成要素として、保護フィルム、偏光子、 $\lambda/4$ 位相差フィルム、中間層、粘着剤層 A 及び有機エレクトロルミネッセンス素子をこの順に有する有機エレクトロルミネッセンス表示装置であって、前記中間層の平均屈折率が、前記粘着剤層 A の平均屈折率より 0.01 以上高く、前記 $\lambda/4$ 位相差フィルムの平均屈折率より 0.01 以上低く、かつ前記中間層が、活性線により硬化して形成された硬化層と粘着剤層 B を有し、当該硬化層が光酸発生剤を含有し、前記 $\lambda/4$ 位相差フィルム及び当該硬化層の間に、当該粘着剤層 B 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 $\lambda/4$ 位相差フィルムが、ポリカーボネート類を含有す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 3】

前記硬化層の平均屈折率が、1.54 ~ 1.60 の範囲内であることを特徴とする請求項 1 又は 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】

前記粘着剤層 B の平均屈折率が、1.50 ~ 1.56 の範囲内であることを特徴とする請求項 1 から 3 までのいずれか一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 5】

前記 $\lambda/4$ 位相差フィルム、前記粘着剤層 B、前記硬化層、前記粘着剤層 A 及び有機エ

10

20

レクトロルミネッセンス素子の構成要素がこの順で隣接して積層され、隣接する当該構成要素間の平均屈折率の差の絶対値が、いずれの層間においても、 $0.0 \sim 0.10$ の範囲内であることを特徴とする請求項1から4までのいずれか一項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】

本発明は有機エレクトロルミネッセンス表示装置に関し、特に円偏光板を備え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】

10

【0002】

樹脂フィルムを延伸してなる延伸フィルムは、その光学異方性を利用して、ディスプレイ装置の構成要素の光学材料として用いられている。例えば、液晶表示装置において、該延伸フィルムを着色防止、視野角拡大などの光学補償のための位相差フィルムとして用いたり、当該延伸フィルムと偏光子とを貼り合わせて偏光板として用いたりすることが知られている。

【0003】

そして近年、前記位相差フィルムは有機エレクトロルミネッセンス表示装置（有機EL表示装置ともいう。）の表示品質の向上のためにも必要とされてきている。

【0004】

20

有機EL表示装置においては、外光がセルの電極で反射され、画像が白っぽくなるといった問題があった。これを防止するため、可視光の波長の $1/4$ の位相差値を有する位相差フィルム（以後、 $\lambda/4$ 位相差フィルムと呼称する。）と偏光子を貼合させた円偏光板を鑑賞側に設けることが試みられている（特許文献1参照）。

【0005】

特許文献2には、前記 $\lambda/4$ 位相差フィルムとしてポリカーボネート類からなるフィルムを使用した円偏光板が記載されている。ポリカーボネート類は、屈折率異方性を付与させやすいため $\lambda/4$ 位相差フィルムの材料として用いることができる。

【0006】

しかし、特許文献2に記載されている円偏光板を有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子ともいう。）と粘着剤で接着して作製した有機EL表示装置は、ポリカーボネート類の屈折率が約 1.6 と高く、有機EL素子の表面層や粘着剤の屈折率が低いため、有機EL素子から発せられた光が $\lambda/4$ 位相差フィルムと粘着剤層の界面で反射し、後方散乱が増大し、光取り出し効率が低下するので、表示画像の輝度が低下してしまう。輝度を上昇させるには電力供給量を大きくせねばならないため、結果として有機EL表示装置の消費電力が小さいという利点を無くしてしまう。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平9-127885号公報

40

【特許文献2】特開2007-171756号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【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、外光反射が防止され、光取り出し効率を向上させて画面の明るさを向上し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である。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討する過程において

50

、 $\lambda/4$ 位相差フィルムとしてポリカーボネート類のような屈折率の高いフィルムを用いると、 $\lambda/4$ 位相差フィルムと屈折率の低い粘着剤層との界面で、有機EL素子から発せられた光が反射し後方散乱することにより、光取り出し効率が低下することを見出し本発明に至った。

【0010】

すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

【0011】

1．少なくとも構成要素として、保護フィルム、偏光子、 $\lambda/4$ 位相差フィルム、中間層、粘着剤層A及び有機エレクトロルミネッセンス素子をこの順に有する有機エレクトロルミネッセンス表示装置であって、前記中間層の平均屈折率が、前記粘着剤層Aの平均屈折率より0.01以上高く、前記 $\lambda/4$ 位相差フィルムの平均屈折率より0.01以上低く、かつ前記中間層が、活性線により硬化して形成された硬化層と粘着剤層Bを有し、当該硬化層が光酸発生剤を含有し、前記 $\lambda/4$ 位相差フィルム及び当該硬化層の間に、当該粘着剤層B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。

10

【0012】

2．前記 $\lambda/4$ 位相差フィルムが、ポリカーボネート類を含有することを特徴とする第1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【0014】

3．前記硬化層の平均屈折率が、1.54～1.60の範囲内であることを特徴とする第1項又は第2項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

20

【0016】

4．前記粘着剤層Bの平均屈折率が、1.50～1.56の範囲内であることを特徴とする第1項から第3項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【0018】

5．前記 $\lambda/4$ 位相差フィルム、前記粘着剤層B、前記硬化層、前記粘着剤層A及び有機エレクトロルミネッセンス素子の構成要素がこの順で隣接して積層され、隣接する当該構成要素間の平均屈折率の差の絶対値が、いずれの層間においても、0.0～0.10の範囲内であることを特徴とする第1項から第4項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

30

【発明の効果】

【0019】

本発明の上記手段により、外光反射が防止され、光取り出し効率を向上させて画面の明るさを向上し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ができる。また、有機EL表示装置の製造における貼合が容易で、画像ムラの無い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ができる。

【0020】

本発明の効果の発現機構ないし作用機構については、明確にはなっていないが、以下のように推察している。

【0021】

40

有機EL素子と偏光板は粘着剤を介して接着させるが、この粘着剤は屈折率が低い。これに対し偏光板の接着される面に使用されている $\lambda/4$ 位相差フィルムの屈折率が高いため、界面で光が反射しやすくなっていると推察している。本発明では、 $\lambda/4$ 位相差フィルムと粘着剤層の間に、両者の屈折率の中間の屈折率を有する中間層を設けることにより、隣接する層間の屈折率の差が小さくなり反射を低減できたと推察している。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】本発明の有機EL表示装置の一例を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

50

本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置は、少なくとも保護フィルム、偏光子、 $\lambda/4$ 位相差フィルム、中間層、粘着剤層A及び有機エレクトロルミネッセンス素子はこの順に有する有機エレクトロルミネッセンス表示装置であって、前記中間層の平均屈折率が、前記粘着剤層Aの平均屈折率より0.01以上高く、前記 $\lambda/4$ 位相差フィルムの平均屈折率より0.01以上低く、かつ前記中間層が、活性線により硬化して形成された硬化層と粘着剤層Bを有し、当該硬化層が光酸発生剤を含有し、前記 $\lambda/4$ 位相差フィルム及び当該硬化層の間に、当該粘着剤層Bを有することを特徴とする。この特徴は、請求項1から請求項5までの請求項に係る発明に共通する技術的特徴である。

【0024】

本発明の実施態様としては、大きな位相差が得られやすいことから、 $\lambda/4$ 位相差フィルムはポリカーボネート類を含有することが好ましい。

10

【0025】

さらに、前記硬化層の平均屈折率が1.54～1.60であることが、更に大きな本発明の効果が得られることから、好ましい。

【0026】

また、 $\lambda/4$ 位相差フィルムに中間層用のラジカル重合性組成物を塗布後、活性線により重合性組成物を硬化して $\lambda/4$ 位相差フィルムに中間層を積層した $\lambda/4$ 位相差フィルム積層体を形成する場合、重合性組成物の硬化収縮により、 $\lambda/4$ 位相差フィルム席層体に反りが生じる。該反りは、偏光板の反りを引き起こし、更に有機EL表示装置に反りを引き起こす。この反りは有機EL表示装置にとって致命的な欠陥ではないが、有機EL表示装置の外見としては反りが無いことが好ましい。

20

【0027】

これに対し、ラジカル重合性組成物の代わりに、光酸発生剤で重合可能な硬化収縮の小さな樹脂を使用することにより、反りが抑えられ、反りの無い有機EL表示装置が得られることを見出した。

【0028】

しかし、光酸発生剤を用いると、有機EL表示装置の発光時にムラが生じることが分かった。本発明者等は、この現象は、硬化時に発生した酸が $\lambda/4$ 位相差フィルムに拡散して、 $\lambda/4$ 位相差フィルムの光学性能を劣化させたためであることを見出し本発明に至った。

30

【0029】

本発明においては、前記中間層が硬化層と粘着剤層Bを有し、硬化層が光酸発生剤を含有し、前記 $\lambda/4$ 位相差フィルム及び前記硬化層の間に、粘着剤層Bを有する。これにより、有機EL表示装置に反りが無く、かつ表示ムラを生じないといった効果が得られる。

【0030】

また、高い透明性を保ちながら画像の明るさを向上させる観点から、前記粘着剤層Bの平均屈折率は1.50～1.56であることが好ましい。

【0031】

また、画像の明るさが一層向上することから、前記 $\lambda/4$ 位相差フィルムから有機エレクトロルミネッセンス素子の表面層までの各層において、隣接する層間の平均屈折率の差の絶対値が、いずれの層間においても、0.0～0.1の範囲内であることが好ましい。

40

【0032】

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。

【0033】

(中間層)

本発明に係る中間層は、有機エレクトロルミネッセンス表示装置において、 $\lambda/4$ 位相差フィルムと粘着剤層Aの間に配置され、粘着剤層Aの平均屈折率より0.01以上高く、 $\lambda/4$ 位相差フィルムの平均屈折率より0.01以上低く、かつ前記中間層が、活性線

50

により硬化して形成された硬化層と粘着剤層 B を有し、当該硬化層が光酸発生剤を含有し、前記 $\lambda / 4$ 位相差フィルム及び当該硬化層の間に、当該粘着剤層 B を有する。

【0034】

このことにより、有機 EL 素子から発した光の、有機 EL 素子と粘着剤層 A との界面又は $\lambda / 4$ 位相差フィルムと粘着剤層との界面での反射を低減し、後方散乱を低減し、光取り出し効率を増大させることができる。

【0035】

前記中間層は、界面反射による輝度低下を防止するために好適な屈折率とすることが好ましく、高い屈折率の層を得るために、層を形成後、活性線により硬化された硬化層である。該硬化層としては、アクリレート化合物を光ラジカル重合により硬化した層、エポキシ化合物やオキセタン化合物を光カチオン重合により硬化した層などが挙げられるが、酸素により重合障害が無く大気中で硬化すること及び効果収縮が小さく硬化後の反りが少ない点から、エポキシ化合物又はオキセタン化合物と光酸発生剤を含有する活性線硬化型樹脂から硬化された硬化層が好ましい。

【0036】

前記硬化層の平均屈折率は $1.54 \sim 1.60$ の範囲内であることが、界面における反射をより減少することができることから好ましい。

【0037】

(エポキシ化合物)

本発明に用いられるエポキシ化合物は、分子内に少なくとも一つのエポキシ基を有しているものであれば特に制限されるものではない。例えば、ビスフェノール型エポキシ化合物、ノボラック型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、脂肪族エポキシ化合物、芳香族エポキシ化合物、グリシジルアミン型エポキシ化合物、ハロゲン化エポキシ化合物等が挙げられる。

【0038】

具体的には、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、ビスフェノール F ジグリシジルエーテル、ビスフェノール S ジグリシジルエーテル等のビスフェノール型エポキシ化合物；フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物などのノボラック型エポキシ化合物；3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3', 4' - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル - 5, 5 - スピロ - 3, 4 - エポキシ)シクロヘキサン - メタ - ジオキサン、ビス(3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンオキサイド、4 - ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス(3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシル - 3', 4' - エポキシ - 6' - メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3, 4 - エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジエポキシサイド、エチレングリコールのジ(3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3, 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシ化テトラベンジルアルコール、ラクトン変性 3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3', 4' - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ラクトン変性エポキシ化テトラヒドロベンジルアルコール、シクロヘキセンオキサイド、水添ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、水添ビスフェノール F ジグリシジルエーテル、水添ビスフェノール A D ジグリシジルエーテルなどの脂環式エポキシ化合物類；1, 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6 - ヘキサジオールジ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、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルなどの脂肪族エポキシ化合物；臭素化ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノール F ジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノール S ジグリシジルエーテルなどのハロゲン化エポキシ化合物；テトラグリシジルアミノフェニルメタンなどのグリシジルアミン型エポキシ化合物が挙げられる。

【0039】

また、上記化合物以外に、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピ

10

20

30

40

50

レングリコールジグリシジルエーテル類；エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの脂肪族多価アルコールに１種又は２種以上のアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオール、のポリグリシジルエーテル類；脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジエステルの類；脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル類；フェノール、クレゾール、ブチルフェノール又はこれらにアルキレンオキサイドを付加して得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル類；高級脂肪酸のグリシジエステルの類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシ化アマニ油などが挙げられる。

【 0 0 4 0 】

これらエポキシ化合物の中で、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３’，４’－エポキシシクロヘキサノカルボキシレート、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル－５，５－スピロ－３，４－エポキシ）シクロヘキサン－メタ－ジオキサンといった硬化性に優れた脂環式エポキシ化合物が特に好ましい。

【 0 0 4 1 】

（光酸発生剤）

前記エポキシ化合物の硬化の際に光酸発生剤を用いることも好ましい。光酸発生剤の具体例としては、（４－*n*－デシロキシフェニル）フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、〔４－（２－ヒドロキシ－*n*－テトラデシロキシ）フェニル〕フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、〔４－（２－ヒドロキシ－*n*－テトラデシロキシ）フェニル〕フェニルヨードニウムトリフルオロスルホネート、〔４－（２－ヒドロキシ－*n*－テトラデシロキシ）フェニル〕フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、〔４－（２－ヒドロキシ－*n*－テトラデシロキシ）フェニル〕フェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ビス（４－*t*－ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス（４－*t*－ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス（４－*t*－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロスルホネート、ビス（４－*t*－ブチルフェニル）ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメチルスルホネート、ジフェニルジスルホン、ジトリシルジスルホン、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（クロルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（キシリルスルホニル）ジアゾメタン、フェニルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）メタン、１，８－ナフタレンジカルボン酸イミドメチルスルホネート、１，８－ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメチルスルホネート、１，８－ナフタレンジカルボン酸イミドカンファースルホネート、コハク酸イミドフェニルスルホネート、コハク酸イミドトリフルオロメチルスルホネート、コハク酸イミドカンファースルホネート、フタル酸イミドトリフルオロスルホネート、シス－５－ノルボルネン－エンド－２，３－ジカルボン酸イミドトリフルオロメチルスルホネート、ベンゾイントシラート、１，２－ジフェニル－２－ヒドロキシプロピルトシラート、１，２－ジ（４－メチルメルカプトフェニル）－２－ヒドロキシプロピルトシラート、ピロガロールメチルスルホネート、ピロガロールエチルスルホネート、２，６－ジニトロフェニルメチルトシラート、オルト－ニトロフェニルメチルトシラート、パラ－ニトロフェニルトシラートなどが挙げられる。これらの光酸発生剤は、１種単独で、又は２種以上を組み合わせ用いることができる。

【 0 0 4 2 】

酸発生剤の添加量は、十分に硬化反応が進行する量であれば特に制限されないが、エポキシ化合物１００質量部に対して、通常０．１～１５質量部、好ましくは１～１０質量部であることが望ましい。光酸発生剤の添加量が上記下限未満になると硬化反応が十分に進行せず、十分な硬度を有する位相差膜が得られないことがある。また、光酸発生剤の添加

10

20

30

40

50

量が上記上限を超えると、得られる位相差膜の耐候性や耐熱性が低下することがある。

【0043】

(アクリレート化合物)

前記硬化層に用いられるアクリレート化合物は、分子内に少なくとも一つの(メタ)アクリロイル基を有している。例えば、単官能(メタ)アクリレート化合物、多官能(メタ)アクリレート化合物が挙げられる。これらのうち、多官能(メタ)アクリレート化合物が好ましく、位相差膜形成用組成物の反応性を向上させることができる。

【0044】

単官能(メタ)アクリレート化合物の具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート類；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類；フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート等のフェノキシアルキル(メタ)アクリレート類；メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、プロポキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシブチル(メタ)アクリレート等のアルコキシアルキル(メタ)アクリレート類；ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等のポリエチレングリコール(メタ)アクリレート類；ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート等のポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート類；シクロヘキシル(メタ)アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート等のシクロアルキル(メタ)アクリレート類；ベンジル(メタ)アクリレート；テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの単官能(メタ)アクリレート化合物は、1種単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。

【0045】

また、多官能(メタ)アクリレート化合物の具体例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(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、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等のアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリヒドロキシエチルトリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントトラ(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、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、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレ

10

20

30

40

50

ト等の多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート類; イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート等のイソシアヌレートのポリ(メタ)アクリレート類; トリシクロデカンジイルジメチルジ(メタ)アクリレート等のシクロアルカンのポリ(メタ)アクリレート類; ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加体のジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加体のジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加体のジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加体のジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加体のジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加体のジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルと(メタ)アクリル酸とから得られる(メタ)アクリレート等のビスフェノールAの(メタ)アクリレート誘導体類; 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-オクタフルオロオクタジ(メタ)アクリレート、3-(2-パーフルオロヘキシル)エトキシ-1, 2-ジ(メタ)アクリロイルプロパン、N-n-プロピル-N-2, 3-ジ(メタ)アクリロイルプロピルパーフルオロオクチルスルホンアミド等の含フッ素(メタ)アクリレート類が挙げられる。これらの多官能(メタ)アクリレート化合物は、1種単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。

10

【0046】

これらの多官能(メタ)アクリレート化合物のうち、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートなど、1分子内に含まれるアクリロイル基の数が多く、架橋密度の向上が図れ、優れた膜硬度を与える多官能(メタ)アクリレート化合物が特に好ましい。

20

【0047】

(光重合開始剤)

前記アクリレート化合物を硬化させる際に光重合開始剤を用いることが好ましい。光重合開始剤(光ラジカル発生剤)の具体例としては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾイルプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オンなどが挙げられる。これらの光重合開始剤(光ラジカル発生剤)は、1種単独で、又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

30

40

【0048】

これらの光重合開始剤(光ラジカル発生剤)のうち、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンが好ましい。

【0049】

また、このような光重合開始剤(光ラジカル発生剤)は、市販品を用いることができる。例えば、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オンは、イルガキュア907(BASFジャパン(株)製)として、また、1-ヒ

50

ドロキシシクロヘキシルフェニルケトン)は、イルガキュア184(BASFジャパン(株)製)として入手することができる。

【0050】

光重合開始剤(光ラジカル発生剤)の添加量は、十分に硬化反応が進行する量であれば特に制限されないが、バインダー(B)100質量部に対して、通常0.1~20質量部、好ましくは0.5~10質量部であることが望ましい。光重合開始剤(光ラジカル発生剤)の添加量が上記下限未満になるとバインダー(B)の硬化反応が十分に進行せず、十分高い屈折率を有する位相差膜が得られないことがある。また、光重合開始剤(光ラジカル発生剤)の添加量が上記上限を超えると、位相差膜形成用組成物の保存安定性が低下することがある。

10

【0051】

(粘着剤層B)

本発明に係る中間層が酸発生剤を含有する硬化層を有する場合、中間層を構成する層として、λ/4位相差フィルムと硬化層の間に粘着剤層Bを設けることが、有機EL表示装置の表示ムラを防止できることから好ましい。

【0052】

粘着剤は一般的に、密度が低いために、屈折率が低く、本発明に係る中間層として適さないが、高屈折率の化合物を添加することにより、屈折率を向上し前記中間層として使用することができる。

【0053】

前記高屈折率の化合物は、高い透明性を得るために粘着剤層Bの樹脂に微細な状態で分散されることが好ましく、具体的には、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化スズ等が好ましく用いられる。

20

【0054】

樹脂と微粒子との質量比は、1:0.1~1:1であることが、粘着剤層Bが高い透明性と前記中間層として好適な屈折率を有することから好ましい。

【0055】

粘着剤層Bの樹脂としては、アクリル系樹脂を含有する粘着剤(アクリル系粘着剤)が好ましく用いられる。

【0056】

アクリル系粘着剤に含有されるアクリル系樹脂は、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソオクチル、及びアクリル酸2-エチルヘキシルのようなアクリル酸アルキルエステルを主要なモノマーとする樹脂である。このアクリル系樹脂には通常、極性モノマーが共重合されている。極性モノマーとは、重合性不飽和結合及び極性官能基を有する化合物であり、ここで重合性不飽和結合は、(メタ)アクリロイル基に由来するものとするのが一般的であり、また極性官能基は、カルボキシ基、水酸基、アミド基、アミノ基、エポキシ基などでありうる。極性モノマーの具体例を挙げると、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリルアミド、2-N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレートなどがある。

30

40

【0057】

またアクリル系粘着剤には、通常、アクリル系樹脂とともに架橋剤が配合されている。架橋剤の代表例として、分子内に少なくとも2個のイソシアナト基(-NCO)を有するイソシアネート化合物を挙げることができる。

【0058】

粘着剤層Bは、粘着剤成分が有機溶剤に溶解してなる粘着剤組成物を調製し、これをλ/4位相差フィルムに直接塗布し、溶剤を乾燥除去する直接塗工法によって、あるいは、離型処理が施された樹脂フィルムからなる基材フィルムの離型処理面に上記の粘着剤組成物を塗布し、溶剤を乾燥除去して粘着剤層とし、これをλ/4位相差フィルムに貼着する転写法によって形成できる。

50

【 0 0 5 9 】

前者の直接塗工法によって前記 $\lambda/4$ 位相差フィルム上に粘着剤層 B を形成した場合は、その表面に離型処理が施された樹脂フィルム（剥離シートとも呼ばれる）を貼合し、使用時まで粘着剤層 B 表面を仮着保護するのが通例である。有機溶剤溶液である粘着剤組成物の取扱い性の観点などから、後者の転写法が多く採用されており、この場合は、最初に粘着剤層の形成に用いる離型処理された基材フィルムが、 $\lambda/4$ 位相差フィルムに貼着した後そのまま剥離シートとなりうる点からも好都合である。

【 0 0 6 0 】

粘着剤層 B の屈折率は、前記粘着剤層 A の平均屈折率より 0.01 以上高く、前記 $\lambda/4$ 位相差フィルムの平均屈折率より 0.01 以上低い。好ましくは、1.50 ~ 1.56 の範囲である。

10

【 0 0 6 1 】

（平均屈折率）

アップ屈折率計（1T）と分光光源を用いて、23、55%RH の環境下、波長 550 nm においてフィルム試料の 25 点を測定し平均屈折率を測定する。フィルム試料の測定点は、フィルム試料から縦 40 mm、横 40 mm の正方形のフィルムを切り出し、更にこれを縦 8 mm、横 8 mm の正方形の形に 25 分割する。分割したフィルムを屈折率計の試料台に置き、屈折率を測定する。試料台を 180°回転させながら、1°ごとの面内屈折率を測定する。面内屈折率の中で最大値を n_x 、最小値を n_y とする。また試料の厚さ方向の屈折率 n_z も測定できるので、これら n_x 、 n_y 、 n_z の平均値を取ることで、平均屈折率計が求められる。25 分割したフィルムそれぞれの平均屈折率を上記のように求めて、25 個の値の平均値を、試料の平均屈折率とする。

20

【 0 0 6 2 】

硬化層及び粘着剤層の平均屈折率は、硬化層及び粘着剤層を剥離シート上で形成し、剥離した硬化層及び粘着剤層を上記と同様に測定して求める。

【 0 0 6 3 】

（ $\lambda/4$ 位相差フィルム）

本発明に係る $\lambda/4$ 位相差フィルムとは、23、55%RH 環境下、光波長 550 nm で測定した面内リターデーション値 R_o が、100 ~ 170 nm の範囲内であるフィルムであり、直線偏光を円偏光に変換し、円偏光を直線偏光に変換できる。また、前記 $\lambda/4$ 位相差フィルム及び偏光子を積層して形成した偏光板は、有機 EL 表示装置に用いることにより外光反射を防止する効果を有する。前記 $\lambda/4$ 位相差フィルムの R_o は、更に優れた外光反射の防止効果が得られることから、128 ~ 148 nm であることが好ましい。

30

【 0 0 6 4 】

前記 R_o は下記の式により求められる。

【 0 0 6 5 】

$$R_o = (n_x - n_y) \times d$$

式中、 n_x 、 n_y は、23、55%RH、光波長 550 nm で測定した屈折率 n_x （フィルムの面内の最大の屈折率、遅相軸方向の屈折率ともいう。）、 n_y （フィルム面内で遅相軸に直交する方向の屈折率）であり、 d はフィルムの厚さ（nm）である。

40

【 0 0 6 6 】

前記 R_o は自動複屈折率計を用いて測定することができる。自動複屈折率計 Axometric 社製の AxoScan を用いて、23、55%RH の環境下で、上記光波長での複屈折率測定により R_o を算出する。

【 0 0 6 7 】

本発明に係る $\lambda/4$ 位相差フィルムに用いる樹脂としては透明性に優れた配向フィルムを形成できる高分子を用いればよく、具体例としては、セルロースエステル、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類、ポリスチレンなどの芳香族ビニルポリマー類、ポリメチルメタクリレートなどのポリ（メタ）アクリル酸エステル類、ポリフェニル

50

ンオキサイド、ポリカーボネート類、ポリビニルクロライド、ポリエチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリエーテルスルホン、ポリエチレンナフタレート、ポリメチルペンテン - 1、脂環式ポリオレフィン類（例えばジシクロペンタジエン系ポリオレフィンやノルボルネン系ポリオレフィンなどの環状オレフィンの開環（共）重合体、その水素添加（共）重合体、環状オレフィンと不飽和二重結合含有化合物との飽和共重合体など）、などを挙げることができる。

【0068】

この中でも、耐熱性、機械特性、透明性等の様々な点において、特にポリカーボネート類が好ましい。このポリカーボネート類とは、炭酸とグリコール又は2価フェノールとのポリエステルであり、通常炭酸と2, 2' - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - プロパン（通称ビスフェノール - A）とを構造単位とする芳香族ポリカーボネートが多用されているが、本発明ではこれに限定されるわけではなく、例えば1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - アルキルシクロアルカン、1, 1 - ビス(3 - 置換 - 4 - ヒドロキシフェニル) - アルキルシクロアルカン、1, 1 - ビス(3, 5 - 置換 - 4 - ヒドロキシフェニル) - アルキルシクロアルカン、9, 9 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)フルオレン類からなる群から選択される少なくとも1種の2価フェノールをモノマー成分とするポリカーボネートのホモポリマー、これらの2価フェノールを1成分とする共重合ポリマー、上記2価フェノールとビスフェノール - Aとをモノマー成分とする共重合ポリカーボネート、これらのポリマーの混合物が挙げられる。

【0069】

1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - アルキルシクロアルカンの具体例としては、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3 - ジメチル - 5, 5 - ジメチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3 - ジメチル - 5 - メチルシクロペンタン等が挙げられる。

【0070】

1, 1 - ビス(3 - 置換 - 4 - ヒドロキシフェニル) - アルキルシクロアルカンとしては、炭素数1 ~ 12のアルキル基、ハロゲン基で置換された1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - アルキルシクロアルカン、例えば、1, 1 - ビス(3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス(3 - エチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3 - ジメチル - 5, 5 - ジメチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス(3 - クロロ - 4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3 - ジメチル - 4 - メチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス(3 - ブロモ - 4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3 - ジメチル - 5 - メチルシクロペンタン等が挙げられる。

【0071】

1, 1 - ビス(3, 5 - 置換 - 4 - ヒドロキシフェニル) - アルキルシクロアルカンとしては、炭素数1 ~ 12のアルキル基、ハロゲン基で置換された1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - アルキルシクロアルカン、例えば、1, 1 - ビス(3, 5 - ジクロロ - 4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3 - ジメチル - 5 - メチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス(3 - エチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス(3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス(3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス(3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3 - ジメチル - 5 - メチルシクロペンタン等が挙げられる。

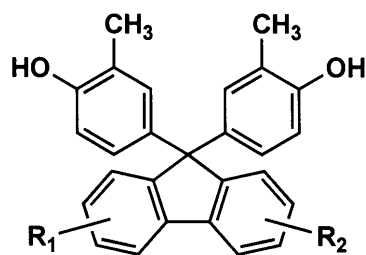
【0072】

9, 9 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)フルオレン類としては、例えば、下記式(I)で表される2価フェノール、例えば9, 9 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9 - ビス(3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9 - ビス(3 - エチル - 4 - ヒドロキシフェニル)フルオレン等が挙げられる。

【0073】

【化 1】

(I)



10

さらに、上記以外のビスフェノール成分として、例えば 2, 2' - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノール - A)、4, 4' - (α - メチルベンジリデン) ビスフェノール、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) メタン、2, 2' - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) ブタン、3, 3' - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) ペンタン、4, 4' - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) ヘプタン、4, 4' - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) 2, 5 - ジメチルヘプタン、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) メチルフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) ジフェニルメタン、2, 2' - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) オクタン、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) オクタン、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) 4 - フルオロフェニルメタン、2, 2' - ビス (3 - フルオロ - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) メタン、2, 2' - ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) フェニルエタン、ビス (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ジフェニルメタン等が挙げられる。これらは単独で又は 2 種類以上混合して用いることができる。

20

【0074】

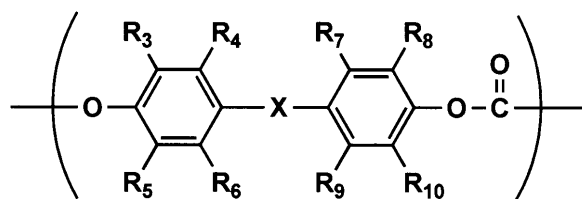
本発明に用いるポリカーボネート類としては、特に、下記式 (II) で表される繰り返し単位及び下記式 (III) で表される繰り返し単位からなるポリカーボネート類が好ましい。このポリカーボネート類は共重合体であっても混合物であってもよい。

【0075】

【化 2】

30

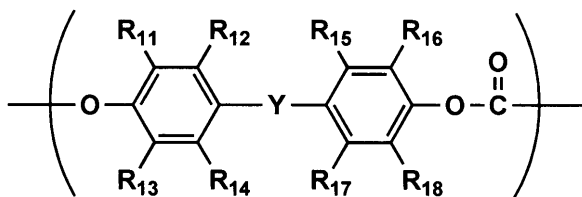
(II)



【化 3】

40

(III)

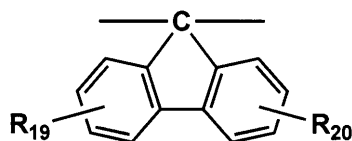


上記式 (II) において、 $R_3 \sim R_{10}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基から選ばれる少なくとも 1 種の基である。かかる炭化水素基としては、メチル基、エチル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基が挙げられる。X

50

は下記式

【化 4】



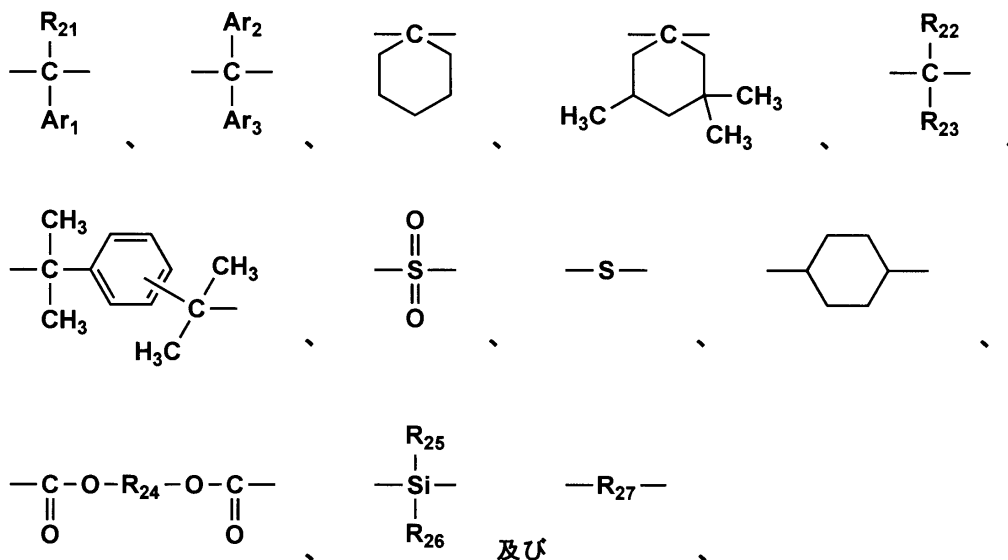
であり、 R_{19} 及び R_{20} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数 1 ~ 3 の炭化水素基から選ばれる少なくとも 1 種の基である。かかる炭化水素基としては、メチル基、エチル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基が挙げられる。

10

【0076】

上記式 (III) において、 $R_{11} \sim R_{18}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数 1 ~ 22 の炭化水素基から選ばれる少なくとも 1 種の基である。かかる炭化水素基としては、メチル基、エチル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基が挙げられる。Y は下記式群

【化 5】



20

30

から選ばれる少なくとも 1 種の基である。ここで $R_{21} \sim R_{23}$ 、 R_{25} 及び R_{26} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数 1 ~ 22 の炭化水素基から選ばれる少なくとも 1 種の基であり、 R_{24} 及び R_{27} は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基から選ばれる少なくとも 1 種の基である。炭素数 1 ~ 22 の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基が挙げられる。炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基としては、例えば、アルキレン基、アリーレン基が挙げられる。

【0077】

また、 $Ar_1 \sim Ar_3$ はそれぞれ独立に炭素数 6 ~ 10 のアリール基から選ばれる少なくとも 1 種の基である。かかるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等があげられる。

40

【0078】

上記式 (II) 及び (III) で表される繰り返し単位からなるポリカーボネート類においては、(II) の含有量が繰り返し単位全体の 50 ~ 70 モル%であることがおよその逆分散特性を有するために必要な組成比となる。

【0079】

この中でも、上記式 (III) においてビスフェノール - A が好適に用いられ、さらに、ビスフェノール - A と上記式 (1) で表される 9, 9 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)フルオレン類からなるポリカーボネート共重合体が耐熱性、寸法安定性、透明性において

50

優れている。さらに、ビスフェノール - A と 9, 9 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) フルオレン類との共重合体においては、9, 9 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) フルオレン類の含有量が 60 ~ 70 モル%であることが好ましく、より好ましくは 60 ~ 67.5 モル%、最も好ましくは 60 ~ 65 モル%である。

【0080】

十分大きなリターデーションが得られることと加工時のハンドリングのためにはフィルムはある程度厚いことが好ましく、表示装置の薄型化やコストの低減のためにはある程度フィルムは薄いことが好ましい。このため、フィルムの厚みとしては、20 μm 以上 70 μm 以下が良く、25 μm 以上 65 μm 以下がさらに好ましく、30 μm 以上 60 μm 以下が最も好ましい。

10

【0081】

($\lambda/4$ 位相差フィルムの製造法)

本発明に係る $\lambda/4$ 位相差フィルムの製造方法について説明する。このフィルムの製造は、フィルムの作製工程と、面方向に配向させる延伸工程により高分子配向フィルムを得る工程よりなる。フィルムの作製方法には、既存のいずれの作製方法を用いてもよい。例えば、溶剤に溶かしキャストする溶剤キャスト法、熔融状態で混練してダイなどから押し出しフィルムにする熔融押し出し成型法、プレスなどでフィルムにするプレス成型法などが挙げられる。これらの中でも、溶剤キャスト法又は押出成型法が好ましい。この中でも、厚み精度に優れている溶剤キャスト法がさらに好ましい。

【0082】

20

溶剤キャスト法における溶剤としては、高分子と添加剤とを十分溶解させ、フィルム化できるものであれば制限なく用いることができるが、例えば高分子としてポリカーボネート類、脂環式ポリオレフィン系重合体を用いる場合には、溶媒としてはメチレンクロライド、ジオキソラン等が好適に用いられる。溶液キャストにおける特定の無機化合物の添加は、均一混合の観点から、製膜溶液の作製時に行うことが好ましい。

【0083】

上記高分子配向フィルムは、ついで延伸等により高分子主鎖を配向させる。かかる延伸方法は、公知のいずれの方法を用いてもよい。例えば、テンター延伸法、ロール間圧縮延伸法などの方法が例示される。厚み方向の屈折率の制御性及びフィルム面内レターデーションの均一性等の点で、ロール間延伸法又は、テンター延伸法により 1 軸延伸する方法が望ましい。

30

【0084】

(偏光板)

電圧の印加によって発光する発光層の表面側に透明電極を備えるとともに、発光層の裏面側に金属電極を備えてなる有機 EL 素子を含む有機 EL 表示装置において、金属電極により外光が反射されて、反射光が視認されることを防止するために、本発明の有機 EL 表示装置は偏光板を有する。本発明に係る偏光板は、偏光子を保護フィルムと $\lambda/4$ 位相差フィルムで挟んだ構造を有し、偏光子に保護フィルムと $\lambda/4$ 位相差フィルムを接着して製造することができる。

【0085】

40

また、有機 EL 表示装置は、偏光板と有機 EL 素子を接着して製造することができ、保護フィルムが視認側、 $\lambda/4$ 位相差フィルムが有機 EL 素子側に配置される。

【0086】

このとき、 $\lambda/4$ 位相差フィルム及び偏光子は、外部から入射し、金属電極面で反射してきた光を遮蔽する作用を有するため、反射光を視認させないという効果がある。

【0087】

すなわち、この有機 EL 表示装置に入射する外部光は、偏光子により直線偏光成分のみが透過し、この直線偏光は $\lambda/4$ 位相差フィルムにより、偏光子と位相差板との偏光方向のなす角が $\pi/4$ のときには円偏光となる。

【0088】

50

この円偏光は、透明電極、有機薄膜を透過し、金属電極で反射して、再び有機薄膜、透明電極を透過して、 $\lambda/4$ 位相差フィルムにより再び直線偏光となる。そして、この直線偏光は、偏光子の偏光方向と直交しているので、偏光子を透過できない。その結果、金属電極の鏡面を完全に遮蔽することができる。

【0089】

前記偏光板は保護フィルム層、偏光子及び $\lambda/4$ 位相差フィルムがこの順に積層された構成を有し、該偏光板と有機EL素子が接着されて、有機EL表示装置が形成される。保護フィルムは、有機EL表示装置において、視認側に位置する光学フィルムである。

【0090】

(保護フィルム)

前記保護フィルムは、単一の層であっても良いし、複数の層から構成されていても良い。該保護フィルムが複数の層から構成される場合は、視認側の表面にハードコート層が設けられていることが好ましい。

【0091】

前記保護フィルムは、トリアセチルセルロースフィルム、セルロースアセテートプロピオネートフィルム、セルロースジアセテートフィルム、セルロースアセテートブチレートフィルム等のセルロースエステル系フィルム、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ポリアリレート系フィルム、ポリスルホン(ポリエーテルスルホンも含む)系フィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、セロファン、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、エチレンビニルアルコールフィルム、シンジオタクチックポリスチレン系フィルム、ノルボルネン樹脂系フィルム、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、ポリエーテルケトンイミドフィルム、ポリアミドフィルム、フッ素樹脂フィルム、ナイロンフィルム、シクロオレフィンポリマーフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム又はアクリルフィルム等を使用することができる。

【0092】

これらの内、セルロースエステルフィルム、ポリカーボネート系フィルム、シクロオレフィンポリマーフィルム、ポリエステルフィルムが好ましく、本発明においては、セルロースエステルフィルムが光学特性、生産性、コスト面から好ましい。

【0093】

前記保護フィルムに用いられるセルロースエステルは、アセチル基置換度が2.80~2.95であることが好ましく、更に、T1層用光学フィルムはポリエステル系可塑剤を含有することが好ましい。

【0094】

前記保護フィルムに用いられるセルロースエステルフィルムとしては、例えば、コニカミノルタタックKC8UX、KC4UX、KC4UA、KC6UA、KC4CZ、KC5UX、KC8UCR3、KC8UCR4、KC8UCR5、KC8UY、KC4UY、KC4UE、及びKC12UR(以上、コニカミノルタオプト(株)製)が使用できる。

【0095】

また、3D画像表示用の有機エレクトロルミネセンス表示装置の場合は、偏光子の両面に $\lambda/4$ 位相差フィルムを配置することが表示画像の品質向上に効果を有するため、本発明に係るT1層として本発明に係る $\lambda/4$ 位相差フィルムを用いることも好ましい。

【0096】

(ハードコート層)

前記保護フィルムはハードコート層を有することができる。ハードコート層は高硬度であることが、表示装置の表面における使用や円偏光板化工程において傷が付きにくいことから望まれおり、鉛筆硬度が3H以上であることが好ましく、より好ましくは4H以上である。

【0097】

鉛筆硬度は、作製したハードコート層付の保護フィルムを温度23、相対湿度55%

10

20

30

40

50

の条件で2時間以上調湿した後、J I S S 6 0 0 6 が規定する試験用鉛筆を用いて、J I S K 5 4 0 0 が規定する鉛筆硬度評価方法に従い測定した値である。

【 0 0 9 8 】

また、ハードコート層のマルテンス硬さ (H M s) が、 400 N/mm^2 以上、 800 N/mm^2 以下であることが好ましい。

【 0 0 9 9 】

マルテンス硬さ (ビッカース硬さ) とは、ビッカース圧子及び稜線同士の角度が 115° の三角錐圧子を用いた微小硬度計で、フィルムのハードコート表面を、ハードコート層の膜厚の略 $1/10$ の厚みまで圧子を押し込んだ時の負荷試験力 - 押し込み深さ曲線において、該負荷試験力 - 押し込み深さ曲線から求められる最大負荷試験力 (F m a x) の 50 % 値から 90 % 値までの押し込み深さが負荷試験力の平方根に比例する傾き (m) より、下記式で定義される値をいう。

【 0 1 0 0 】

$$1\text{ H M s} = 1 / (26.4\text{ m}^2)$$

前記ハードコート層は、公知のものがそのまま使用することができる。ハードコート層を形成する樹脂バインダーについて説明する。樹脂バインダーとしては、活性エネルギー線硬化樹脂が好ましい。活性エネルギー線硬化樹脂とは、紫外線や電子線のような活性線照射により架橋反応等を経て硬化する樹脂をいう。活性エネルギー線硬化樹脂としては、エチレン性不飽和二重結合を有するモノマーを含む成分が好ましく用いられ、紫外線や電子線のような活性線を照射することによって硬化させて活性エネルギー線硬化樹脂層が形成される。

【 0 1 0 1 】

活性エネルギー線硬化樹脂としては紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂等が代表的なものとして挙げられるが、特に、紫外線硬化樹脂が機械的膜強度 (耐擦性、鉛筆硬度) に優れる点から好ましい。

【 0 1 0 2 】

紫外線硬化樹脂としては、多官能アクリレートが好ましい。該多官能アクリレートとしては、ペンタエリスリトール多官能アクリレート、ジペンタエリスリトール多官能アクリレート、ペンタエリスリトール多官能メタクリレート、及びジペンタエリスリトール多官能メタクリレートよりなる群から選ばれることが好ましい。

【 0 1 0 3 】

ここで、多官能アクリレートとは、分子中に2個以上のアクリロイルオキシ基及び/又はメタクロイルオキシ基を有する化合物である。これらの化合物は、それぞれ単独又は2種以上を混合して用いられる。

【 0 1 0 4 】

また、上記モノマーの2量体、3量体等のオリゴマーであってもよい。エネルギー活性線硬化性樹脂の添加量は、ハードコート層形成組成物中では、固形分中の15質量%以上70質量%未満であることが好ましい。

【 0 1 0 5 】

また、ハードコート層にはエネルギー活性線硬化性樹脂の硬化促進のため、光重合開始剤を含有することが好ましい。光重合開始剤量としては、質量比で、光重合開始剤 ; エネルギー活性線硬化性樹脂 = 20 : 100 ~ 0.01 : 100 で含有することが好ましい。

【 0 1 0 6 】

光重合開始剤としては、具体的には、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ミヒラーケトン、 α -アミロキシムエステル、チオキサントン等及びこれらの誘導体を挙げることができるが、特にこれらに限定されるものではない。

【 0 1 0 7 】

ハードコート層には、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂又はゼラチン等の親水性樹脂等のバインダーを用いることもできる。また、ハードコート層には滑り性や屈折率を調整するために無機化合物又は有機化合物の粒子を含んでもよい。

【 0 1 0 8 】

前記ハードコート層の視認側には、さらに、反射防止層が設けられることが好ましい。該反射防止層は外光が保護フィルムやハードコート層の表面で反射されることにより画像のコントラストを低下することを防止することができる。

【 0 1 0 9 】

(偏光子)

前記偏光子としては、目的に応じて任意の適切な偏光子が採用され得る。例えば、ポリビニルアルコール系フィルム、部分ホルマール化ポリビニルアルコール系フィルム、エチレン・酢酸ビニル共重合体系部分ケン化フィルム等の親水性ポリマーフィルムに、ヨウ素や二色性染料等の二色性物質を吸着させて一軸延伸したもの、ポリビニルアルコールの脱水処理物やポリ塩化ビニルの脱塩酸処理物等ポリエン系配向フィルム等が挙げられる。これらのなかでも、ポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素などの二色性物質を吸着させて一軸延伸した偏光子が、偏光二色比が高く特に好ましい。これら偏光子の厚さは特に制限されないが、一般的に、 $1 \sim 80 \mu\text{m}$ 程度である。

【 0 1 1 0 】

ポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素を吸着させて一軸延伸した偏光子は、例えば、ポリビニルアルコールをヨウ素の水溶液に浸漬することによって染色し、元長の $3 \sim 7$ 倍に延伸することで作製することができる。必要に応じてホウ酸や硫酸亜鉛、塩化亜鉛等を含んでいても良いし、ヨウ化カリウムなどの水溶液に浸漬することもできる。さらに必要に応じて染色の前にポリビニルアルコール系フィルムを水に浸漬して水洗しても良い。

【 0 1 1 1 】

ポリビニルアルコール系フィルムを水洗することでポリビニルアルコール系フィルム表面の汚れやブロッキング防止剤を洗浄することができるだけでなく、ポリビニルアルコール系フィルムを膨潤させることで染色のムラなどの不均一を防止する効果もある。延伸はヨウ素で染色した後に行っても良いし、染色しながら延伸しても良いし、また延伸してからヨウ素で染色しても良い。ホウ酸やヨウ化カリウムなどの水溶液中や水浴中でも延伸することができる。

【 0 1 1 2 】

(有機エレクトロルミネッセンス表示装置)

図 1 に、本発明の有機 EL 表示装置の構成の一例を示すがこれに限定されるものではない。

【 0 1 1 3 】

ガラスやポリイミド等を用いた基板 1 上に順に TFT 2、金属電極 3、ITO 4、正孔輸送層 5、発光層 6、バッファ層 7、陰極 8、ITO 9、絶縁膜 10、粘着剤層 C 11 及び封止ガラス (表面層ともいう。) 12 を有する有機エレクトロルミネッセンス素子 (有機 EL 素子ともいう。) E 上に、 $\lambda / 4$ 位相差フィルム 16 に中間層である粘着層 B 15 及び硬化層 14 が積層された $\lambda / 4$ 位相差フィルム積層体、と保護フィルム 18 によって偏光子 17 を挟持して形成された偏光板 F を、粘着剤層 A 13 を介して接着し、有機 EL 表示装置 D を構成する。ここで、硬化層 14 が光酸発生剤によるカチオン重合で形成された層である場合は、粘着層 B 15 が、硬化層 14 から $\lambda / 4$ 位相差フィルム 16 に酸が拡散して $\lambda / 4$ 位相差フィルムが劣化するのを防止する。しかし、硬化層 14 が酸発生剤を用いずに形成された層である場合は、 $\lambda / 4$ 位相差フィルムと中間層との屈折率の差をより小さくできることから粘着剤層 B 15 は無い方が好ましい。

【 0 1 1 4 】

また、保護フィルム 18 にはハードコート層 19 が積層されていることが好ましい。ハードコート層 19 は、有機 EL 表示装置の表面のキズを防止するだけでなく、円偏光板による反りを防止する効果を有する。更に、ハードコート層 19 上には、反射防止層 20 を有していることが好ましい。上記有機 EL 素子自体の厚さは $1 \mu\text{m}$ 程度である。

【 0 1 1 5 】

一般に、有機 EL 表示装置は、透明基板上に金属電極と発光層と透明電極とを順に積層

して発光体である素子（有機EL素子）を形成している。ここで、発光層は、種々の有機薄膜の積層体であり、例えばトリフェニルアミン誘導体等からなる正孔注入層と、アントラセン等の蛍光性の有機固体からなる発光層との積層体や、あるいはこのような発光層とペリレン誘導体等からなる電子注入層の積層体や、またあるいはこれらの正孔注入層、発光層、及び電子注入層の積層体等、種々の組み合わせをもった構成が知られている。

【0116】

有機EL表示装置は、透明電極と金属電極とに電圧を印加することによって、発光層に正孔と電子とが注入され、これら正孔と電子との再結合によって生じるエネルギーが蛍光物質を励起し、励起された蛍光物質が基底状態に戻るときに光を放射する、という原理で発光する。途中の再結合というメカニズムは、一般のダイオードと同様であり、このことから予想できるように、電流と発光強度は印加電圧に対して整流性を伴う強い非線形性を示す。

10

【0117】

有機EL表示装置においては、発光層での発光を取り出すために、少なくとも一方の電極が透明でなくてはならず、通常酸化インジウムスズ（ITO）などの透明導電体で形成した透明電極を陽極として用いている。一方、電子注入を容易にして発光効率を上げるには、陰極に仕事関数の小さな物質を用いることが重要で、通常Mg-Ag、Al-Liなどの金属電極を用いている。

【0118】

一方、金属電極が陽極側に用いられる場合、金属電極は表面が酸化されることにより仕事関数が大きくなるモリブデン、クロム、バナジウム、タングステン、ニッケル、イリジウムを含有することが好ましい。

20

【0119】

このような構成の有機EL表示装置において、発光層は、厚さ10nm程度と極めて薄い膜で形成されている。このため、発光層も透明電極と同様、光をほぼ完全に透過する。その結果、非発光時に有機EL素子の表面層から入射し、透明電極と発光層とを透過して金属電極で反射した光が、再び表面層を透過して表面側へと出るため、外部から視認したとき、有機EL表示装置の表示面が鏡面のように見える。

【0120】

（表面層）

30

表面層とは有機EL素子の視認側の表面を形成する層をいう。有機EL素子の視認側の電極を覆うように絶縁層が設けられ、該絶縁層が有機EL素子の表面となる場合、絶縁層が本発明に係る表面層である。絶縁層を設ける方法としては、上記素材を蒸着やスパッタリング等の気相法により積層する方法が好ましい。

【0121】

前記絶縁層の厚さは、絶縁性、ガスバリア性及び可撓性を考慮し、50nm～600nmが好ましく、より好ましくは50nm～500nmである。

【0122】

前記有機EL素子の絶縁層に使用する素材は、金属酸化物、金属酸窒化物、金属窒化物が好ましく、具体的には、酸化珪素、酸化アルミニウム、窒化珪素、酸化窒化珪素、酸化窒化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化スズ等が好ましく挙げられる。より好ましくは、炭素含有量が1at%～30at%の金属化合物である金属酸化物、金属窒化物又はその複合化合物が好ましい。これらの中で、金属酸化物である酸化珪素（SiO_x）が特に好ましい。

40

【0123】

また、外部の衝撃やガスから有機EL素子を守るために、前記絶縁層上にガラス板を接着して、封止することが好ましい。この場合はガラス板が表面層となる。

【0124】

（基板）

図1に示した有機EL素子に用いることのできる基板1としては、ガラス、プラスチック

50

ク等の種類には特に限定はなく、また透明であっても不透明であってもよい。基板 1 側から光を取り出す場合には、基板 1 は透明であることが好ましい。好ましく用いられる透明な基板としては、ガラス、石英、透明樹脂フィルムを挙げることができる。

【0125】

樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN) 等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート (CAP)、セルロースアセテートフタレート (TAC)、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリルあるいはポリアリレート類、アートン (商品名 JSR 社製) あるいはアペル (商品名三井化学社製) といったシクロオレフィン系樹脂等を挙げられる。

【0126】

樹脂フィルムの表面には、無機物、有機物の被膜又はその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよく、JIS K 7129 - 1992 に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度 (25 ± 0.5 、相対湿度 (90 ± 2) % RH) が $0.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のバリア性フィルムであることが好ましく、更には、JIS K 7126 - 1987 に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度が、 $10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

【0127】

バリア膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等を用いることができる。更に該膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

【0128】

バリア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 CVD 法、熱 CVD 法、コーティング法等を用いることができるが、特開 2004 - 68143 号公報に記載されているような大気圧プラズマ重合法によるものが特に好ましい。

【0129】

不透明な基板としては、例えば、アルミ、ステンレス等の金属板、フィルムや不透明樹脂基板、セラミック製の基板等が挙げられる。

【0130】

(粘着剤層 A)

以上説明した偏光板の有機 EL 素子側となる前記中間層上には、粘着剤層 A が積層される。該粘着剤層 A は、前記有機 EL 素子の視認側に偏光板を貼合するために設けられる。

【0131】

前記粘着剤層 A を形成する粘着剤は、光学的な透明性に優れ、適度な濡れ性、凝集性、接着性などを包含する粘着特性に優れるものであればよいが、さらに耐久性などに優れるものが好ましく用いられる。具体的には、粘着剤層 A を形成する粘着剤として、アクリル系樹脂を含有する粘着剤 (アクリル系粘着剤) が好ましく用いられる。

【0132】

アクリル系粘着剤に含有されるアクリル系樹脂は、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソオクチル、及びアクリル酸 2 - エチルヘキシルのようなアクリル酸アルキルエステルを主要なモノマーとする樹脂である。このアクリル系樹脂には通常、極性モノマーが共重合されている。極性モノマーとは、重合性不飽和結合及び極性官能基を有する化合物であり、ここで重合性不飽和結合は、(メタ)アクリロイル基に由来するものとするのが一般的であり、また極性官能基は、カルボキシ基、水酸基、アミド基、アミノ基、エポキシ基などでありうる。極性モノマーの具体例を挙げると、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、(メタ)アクリルアミド、2 - N, N - ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレートなどがある。

10

【0133】

またアクリル系粘着剤には、通常、アクリル系樹脂とともに架橋剤が配合されている。架橋剤の代表例として、分子内に少なくとも 2 個のイソシアナト基(-NCO)を有するイソシアネート化合物を挙げることができる。

【0134】

粘着剤には、さらに各種の添加剤が配合されていてもよい。好適な添加剤として、シランカップリング剤や帯電防止剤などが挙げられる。シランカップリング剤は、ガラスとの接着力を高めるうえで有効である。帯電防止剤は、静電気の発生を低減又は防止するうえで有効である。一般に、粘着剤層を介して偏光板を有機 EL 素子に貼る際には、それまで粘着剤層を覆って仮着保護していた剥離シートを剥がしてから有機 EL 素子に貼り合わされるが、その表面保護フィルムを剥がすときに発生する静電気によって、有機 EL 表示装置の表示不良をもたらすことがある。このような静電気の発生を低減又は防止する手段として、粘着剤への帯電防止剤の配合は有効である。

20

【0135】

粘着剤層 A は、以上のような粘着剤成分が有機溶剤に溶解してなる粘着剤組成物を調製し、これを偏光板の前記中間層に直接塗布し、溶剤を乾燥除去する直接塗工法によって、あるいは、離型処理が施された樹脂フィルムからなる基材フィルムの離型処理面に上記の粘着剤組成物を塗布し、溶剤を乾燥除去して粘着剤層とし、これを偏光板の前記中間層上に貼着する転写法によって形成できる。

【0136】

前者の直接塗工法によって前記中間層上に粘着剤層 A を形成した場合は、その表面に離型処理が施された樹脂フィルム(剥離シートとも呼ばれる。)を貼合し、使用時まで粘着剤層 A 表面を仮着保護するのが通例である。有機溶剤溶液である粘着剤組成物の取扱い性の観点などから、後者の転写法が多く採用されており、この場合は、最初に粘着剤層の形成に用いる離型処理された基材フィルムが、偏光板に貼着した後そのまま剥離シートとなりうる点からも好都合である。

30

【0137】

粘着剤層 A の屈折率は、一般的に 1.45 ~ 1.50 の範囲内であり、ガラスやシリカの屈折率に近い。有機 EL 素子の表面層には、ガラスやシリカを用いることが好ましく、粘着剤層 A と前記表面層との界面では、反射が起こりにくいと考えられる。

40

【0138】

《有機 EL 表示装置の評価方法》

(外光反射)

外光反射は以下の方法によって評価することができる。

【0139】

有機 EL 表示装置を 23 ± 5.5 % RH の部屋に 48 時間保存後、電圧を印加せず、発光していない状態にして、照度 100 lx の環境下に置き、正面から反射色の赤味レベルを視感評価し、その差を比較する。

【0140】

(画像の明るさ)

50

本発明に係る中間層を有しない比較の有機ＥＬ表示装置及び中間層を有する本発明の有機ＥＬ表示装置について、駆動電圧１０Ｖを掛け白色発光させた画面を目視で観察し、比較することによって評価する。

【０１４１】

（表示ムラ）

有機ＥＬ表示装置に駆動電圧１０Ｖを掛け、全面を白色発光させ、ムラを目視で観察し、評価する。

【０１４２】

（反りの評価方法）

有機ＥＬ表示装置を６０ × ９５％ＲＨの条件下で２４０時間通電点灯した後、２３・５５％ＲＨの環境下で、画面を上に向け、上から直管型蛍光灯で照明し、蛍光灯の反射像を目視で観察し、その反射像の歪みから反りを評価した。

【実施例】

【０１４３】

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。なお、実施例において「部」あるいは「％」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量％」を表す。

【０１４４】

（保護フィルム１の作製）

（微粒子分散液１）

微粒子（アエロジル Ｒ９７２Ｖ 日本アエロジル（株）製） １１質量部

エタノール ８９質量部

以上をディゾルバーで５０分間攪拌混合した後、マントンゴーリンで分散を行い、微粒子分散液１を調製した。

【０１４５】

（微粒子添加液１）

メチレンクロライドを入れた溶解タンクに十分攪拌しながら、微粒子分散液１をゆっくりと添加した。さらに、二次粒子の粒径が所定の大きさとなるようにアトライターにて分散を行った。これを日本精線（株）製のファインメットＮＦで濾過し、微粒子添加液１を調製した。

【０１４６】

メチレンクロライド ９９質量部

微粒子分散液１ ５質量部。

【０１４７】

（エステル化合物１の調製）

１，２－プロピレングリコール２５１ｇ、無水フタル酸２７８ｇ、アジピン酸９１ｇ、安息香酸６１０ｇ、エステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート０．１９１ｇを、温度計、攪拌器、緩急冷却管を備えた２Ｌの四つ口フラスコに仕込み、窒素気流中２３０になるまで、攪拌しながら徐々に昇温する。１５時間脱水縮合反応させ、反応終了後２００で未反応の１，２－プロピレングリコールを減圧留去することにより、エステル化合物１を得た。酸価０．１０ｍｇＫＯＨ／ｇ、数平均分子量４５０であった。

【０１４８】

（保護フィルム１のドープ液の調製）

セルロースアセテート（アセチル基置換度２．８８、重量平均分子量１９，０００）

９０質量部

エステル化合物１ １０質量部

チヌピン９２８（ＢＡＳＦジャパン（株）製） ２．５質量部

微粒子添加液１ ４質量部

メチレンクロライド ４３２質量部

エタノール ３８質量部

10

20

30

40

50

以上を密閉容器に投入し、加熱し、攪拌しながら、完全に溶解し、安積濾紙（株）製の安積濾紙 No. 24 を使用して濾過し、保護フィルム 1 のドープ液を調製した。

【0149】

（保護フィルム 1 の製膜）

次に、ベルト流延装置を用い、ステンレスバンド支持体に均一に流延した。ステンレスバンド支持体で、残留溶剂量が 100% になるまで溶剤を蒸発させ、ステンレスバンド支持体上から剥離した。セルロースエステルフィルムのウェブを 35 で溶剤を蒸発させ、1.65 m 幅にスリットし、160 の熱をかけながらテンターで TD 方向（フィルムの幅手方向）に 30%、MD 方向の延伸倍率は 1% 延伸した。延伸を始めたときの残留溶剂量は 20% であった。その後、120 の乾燥装置内を多数のロールで搬送させながら 15 分間乾燥させた後、1.49 m 幅にスリットし、フィルム両端に幅 15 mm、高さ 10 μ m のナリング加工を施し、巻芯に巻き取り、保護フィルム 1 を作製した。

10

【0150】

上記保護フィルム 1 の残留溶剂量は 0.2% であり、膜厚は 40 μ m、巻数は 3900 m であった。フィルムの配向角 θ は、王子計測器社製 KOBRA-21ADH を用いて測定した結果、フィルム長手方向に対して $90^\circ \pm 1^\circ$ の範囲にあった。

【0151】

（保護フィルム 2 の作製）

次いで上記作製した保護フィルム 1 の表面にハードコート層として下記ハードコート層を積層し、さらにハードコート層上に反射防止層として反射防止層を積層して、保護フィルム 2 を作製した。

20

【0152】

（ハードコート層の形成）

上記フィルム保護フィルム 1 上に、下記ハードコート層塗布液をダイコートし、80 で乾燥した後、120 mJ/cm² の紫外線を高圧水銀灯で照射して、硬化後の膜厚が 110 nm となるようにハードコート層を設けた。

【0153】

粒子分散液 A の作製

メタノール分散アンチモン複酸化物コロイド（固形分 60%、日産化学工業（株）製アンチモン酸亜鉛ゾル、商品名：セルナックス CX-Z610M-F2）6.0 kg にイソプロピルアルコール 12.0 kg を攪拌しながら徐々に添加し、粒子分散液 A を調整した。

30

【0154】

ハードコート層塗布液組成

P G M E（プロピレングリコールモノメチルエーテル）	40 質量部	
イソプロピルアルコール	25 質量部	
メチルエチルケトン	25 質量部	
ペンタエリスリトールトリアクリレート	0.9 質量部	
ペンタエリスリトールテトラアクリレート	1.0 質量部	
ウレタンアクリレート（商品名：U-4HA 新中村化学工業社製）	0.6 質量部	40
粒子分散液 A	20 質量部	
1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン（イルガキュア 184、BASF ジャパン社製）	0.4 質量部	
2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モノフロリノプロパン-1-オン（イルガキュア 907、BASF ジャパン社製）	0.2 質量部	
10% FZ-2207、プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液（日本ユニカー社製）	0.4 質量部。	

【0155】

（反射防止層の塗布）

上記ハードコート層上に、下記の反射防止層塗布液をダイコートし、80 で乾燥した

50

後、 120 mJ/cm^2 の紫外線を高圧水銀灯で照射して膜厚が 92 nm になるように反射防止層を設け保護フィルム2を作製した。

【0156】

テトラエトキシシラン加水分解物Aの調製

テトラエトキシシラン 230 g （商品名：KBE04、信越化学工業社製）とエタノール 440 g を混合し、これに 2% 酢酸水溶液 120 g を添加した後に、室温（ 25 ）にて 26 時間攪拌することでテトラエトキシシラン加水分解物Aを調製した。

【0157】

（反射防止層塗布液）

プロピレングリコールモノメチルエーテル	430質量部	10
イソプロピルアルコール	430質量部	
テトラエトキシシラン加水分解物A	120質量部	
γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM503、信越化学工業社製）	3.0質量部	
イソプロピルアルコール分散中空シリカゾル（固形分 20% 、触媒化成工業社製シリカゾル、商品名：ELCOM V-8209）	40質量部	
アルミニウムエチルアセトアセテート・ジイソプロピレート（川研ファインケミカル社製）	3.0質量部	
10% FZ-2207、プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液（日本ユニカー社製）	3.0質量部。	20

【0158】

〔参考例1〕

（ $\lambda/4$ 位相差フィルム1の作製）

攪拌機、温度計及び還流冷却機を備えた反応装置に水酸化ナトリウム水溶液及びイオン交換水を仕込み、ビスフェノールAとビスクレゾールフルオレンを、 $36:64$ （ $\text{mol}\%$ ）の比率で溶解させ、少量のハイドロサルファイドを加えた。次に、これに塩化メチレンを加え、 20 でホスゲンを約 60 分かけて吹き込んだ。さらに、 p -tert-ブチルフェノールを加えて乳化させ、トリエチルアミンを加えて 30 で約 3 時間攪拌して反応を終了させた。反応終了後有機相分取して、塩化メチレンを蒸発させ共重合ポリカーボネートを得た。得られた共重合ポリカーボネートの組成比はモノマー仕込み量とほぼ同等であった。また、このポリマーのガラス転移点温度（ T_g ）は 223 、光弾性定数は 43 ブリュースターであった。

【0159】

この共重合ポリカーボネートを塩化メチレンに溶解させて 18 質量%のドープ溶液を作製した。このドープ溶液をスチールドラム上に流延し、それを連続的に剥ぎ取って乾燥させ、これをロール延伸機にて 228 で縦方向 2.2 倍の縦一軸延伸加工を行い、 $\lambda/4$ 位相差フィルム1を得た。得られた $\lambda/4$ 位相差フィルム1の厚さは $50\text{ }\mu\text{m}$ であり、残留溶媒量は、 0.2 質量%であった。また、フィルムの光学特性は、 $R_o(550)=138\text{ nm}$ 、 $R_{th}(550)=70\text{ nm}$ 、平均屈折率は 1.63 であった。

【0160】

< $\lambda/4$ 位相差フィルム積層体1の作製>

（硬化層塗布液1

P G M E（プロピレングリコールモノメチルエーテル）	40質量部	
イソプロピルアルコール	25質量部	
メチルエチルケトン	25質量部	
ペンタエリスリトールトリアクリレート	0.9質量部	
ペンタエリスリトールテトラアクリレート	1.0質量部	
ウレタンアクリレート（商品名：U-4HA 新中村化学工業社製）	0.6質量部	
粒子分散液A	20質量部	
1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン		50

(イルガキュア 184、BASF ジャパン社製) 0.4 質量部
2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モノフロノプロパン
- 1 - オン (イルガキュア 907、BASF ジャパン社製) 0.2 質量部
10% FZ - 2207、プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液
(日本ユニカー社製) 0.4 質量部

なお、上記粒子分散液 A は、前記 (ハードコート層の形成) で用いた粒子分散液 A と同様の分散液を用いた。

【0161】

以上を容器に投入し、撹拌しながら、完全に溶解し、安積濾紙 (株) 製の安積濾紙 No. 24 を使用して濾過し、硬化層塗布液 1 を作製した。

10

【0162】

上記硬化層塗布液 1 を $\lambda/4$ 位相差フィルム 1 にダイコートし、80 で乾燥した後、 120 mJ/cm^2 の紫外線を高圧水銀灯で照射して、硬化後の膜厚が 110 nm となるように硬化層を設け、 $\lambda/4$ 位相差フィルム積層体 1 を得た。硬化層の平均屈折率は 1.59 であった。

【0163】

偏光板 1 の作製

厚さ、 $120 \mu\text{m}$ のポリビニルアルコールフィルムを、一軸延伸 (温度 110、延伸倍率 5 倍) した。

【0164】

20

これをヨウ素 0.075 g、ヨウ化カリウム 5 g、水 100 g からなる水溶液に 60 秒間浸漬し、次いでヨウ化カリウム 6 g、ホウ酸 7.5 g、水 100 g からなる 68 の水溶液に浸漬した。これを水洗、乾燥し偏光子を得た。

【0165】

次いで、下記工程 1 ~ 6 に従って偏光子に上記 $\lambda/4$ 位相差フィルム積層体 1 及び上記保護フィルム 2 を貼り合わせて円偏光板を作製した。

【0166】

工程 1 : 前記保護フィルム 2 を、60 の 2 モル/L の水酸化ナトリウム溶液に 90 秒間浸漬し、次いで水洗し乾燥して、偏光子とハードコート層、H を設けていない側を鹼化した。

30

【0167】

工程 2 : 前記偏光子を固形分 2 質量% のポリビニルアルコール接着剤槽中に 1 ~ 2 秒浸漬した。

【0168】

工程 3 : 工程 2 で偏光子に付着した過剰の接着剤を軽く拭き除き、これを工程 1 で処理した保護フィルム 2 の鹼化した面上にのせて配置した。

【0169】

工程 4 : 工程 3 で積層した保護フィルムと偏光子とを圧力 $20 \sim 30 \text{ N/cm}^2$ で貼合した。

【0170】

40

工程 5 : 80 の乾燥機中に工程 4 で貼合した偏光子と保護フィルム 2 を投入し、2 分間乾燥し、偏光子 / 保護フィルム積層体を作製した。

【0171】

工程 6 : 上記 $\lambda/4$ 位相差フィルム積層体 1 の硬化層が積層されていない面に、下記粘着剤シート C を用いて、粘着剤層 C を転写、積層し、該粘着剤層 C に前記偏光子 / 保護フィルム積層体の偏光子の面を貼合し、硬化層 1、 $\lambda/4$ 位相差フィルム 1、粘着剤層 C、偏光子及び保護フィルム 1 がこの順に積層された偏光板 1 を得た。

【0172】

(粘着剤シート C の作製)

(酸化ジルコニウム透明分散液の作製)

50

オキシ塩化ジルコニウム 8 水塩 2 6 1 5 g を純水 4 0 L に溶解させたジルコニウム塩溶液に、2 8 % アンモニア水 3 4 4 g を純水 2 0 L に溶解させた希アンモニア水を攪拌しながら加え、酸化ジルコニウム前駆体スラリーを調整した。

【 0 1 7 3 】

次いで、このスラリーに、硫酸ナトリウム 3 0 0 g を 5 L の純水に溶解させた硫酸ナトリウム水溶液を攪拌しながら加え、混合物を作製した。このときの硫酸ナトリウムの添加量は、ジルコニウム塩溶液中のジルコニウムイオンの酸化ジルコニウム換算値に対して 3 0 質量%であった。

【 0 1 7 4 】

次いで、この混合物を、乾燥器を用いて、大気中、1 3 0 °C にて 2 4 時間、乾燥させ、固形物を作製した。

【 0 1 7 5 】

次いで、この固形物を自動乳鉢により粉碎した後、電気炉を用いて、大気中、5 0 0 °C にて 1 時間焼成した。

【 0 1 7 6 】

次いで、この焼成物を純水中に投入し、攪拌してスラリー状とした後、遠心分離器を用いて洗浄を行い、添加した硫酸ナトリウムを十分に除去した後、乾燥器にて乾燥させ、酸化ジルコニウム粒子を作製した。

【 0 1 7 7 】

次いで、この酸化ジルコニウム粒子 2 0 g に、分散媒としてトルエン 7 4 g、表面修飾剤としてメトキシ変性シリコン（信越化学工業社製、屈折率 1 . 5 ） 6 g を加え、次いで、超音波ホモジナイザーを用いて 6 0 °C に加温しながら表面修飾及び分散処理を行い、酸化ジルコニウム粒子を 2 0 質量% 含む酸化ジルコニウム透明分散液を作製した。

【 0 1 7 8 】

（粘着剤塗布液 C の作製）

2 - エチルヘキシルアクリレート 5 g、フェノキシエチルアクリレート 5 g、アクリル酸 1 g、及び A I B N 0 . 2 g に、イソシアネート系硬化剤 0 . 1 5 g 及び上記の酸化ジルコニウム透明分散液 4 0 . 0 g を混合攪拌し、酸化ジルコニウム粒子を含む粘着剤塗布液 C を作製した。

【 0 1 7 9 】

（塗布及び剥離シートの貼合）

この粘着剤塗布液 C をアプリケーションナーにて厚さ 3 8 μ m のシリコン処理ポリエチレンテレフタレートフィルム（剥離シート）上に塗布し、1 3 0 °C で 3 分間乾燥させて、厚さ 2 5 μ m の粘着剤層 C を形成し、該粘着剤層 C 上に厚さが 3 8 μ m のシリコン処理ポリエチレンテレフタレートフィルム（剥離シート）を接着して粘着剤シート C を得た。得られた粘着剤層 C の平均屈折率は 1 . 5 5 であった。

【 0 1 8 0 】

《有機 E L 表示装置 1 の作製》

次に、以下の手順で、有機 E L 素子を作製した。

【 0 1 8 1 】

本実施例の有機 E L 素子は、ガラス基板上に T F T を設け、その上にスパッタリング法によって厚さ 8 0 n m のクロムからなる反射電極、反射電極上に陽極として I T O をスパッタリング法で厚さ 4 0 n m に成膜し、陽極上に正孔輸送層としてポリ（3 , 4 - エチレンジオキシチオフェン） - ポリスチレンスルホネート（P E D O T : P S S）をスパッタリング法で厚さ 8 0 n m、正孔輸送層上にシャドーマスクを用いて、R G B それぞれの発光層を 1 0 0 n m の膜厚で形成した。赤色発光層としては、ホストとしてトリス（8 - ヒドロキシキノリナート）アルミニウム（A l q ₃）と発光性化合物 [4 - （d i c y a n o m e t h y l e n e） - 2 - m e t h y l - 6 （p - d i m e t h y l a m i n o s t y r y l） - 4 H - p y r a n] （D C M）とを共蒸着（質量比 9 9 : 1）して 1 0 0 n m の厚さで形成した。緑色発光層としては、ホストとして A l q ₃ と、発光性化合物クマ

10

20

30

40

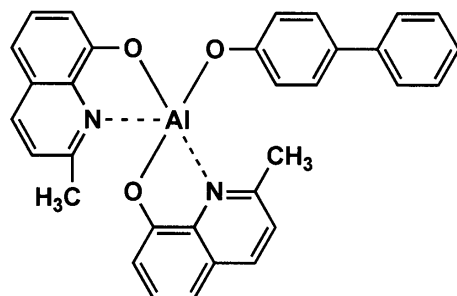
50

リン6 (Coumarin 6) とを共蒸着 (質量比 99 : 1) して 100 nm の厚さで形成した。青色発光層としては、ホストとして BAlq と発光性化合物 Perylene とを共蒸着 (質量比 90 : 10) して厚さ 100 nm で形成した。

【0182】

【化6】

BAlq



10

さらに、発光層上に電子が効率的に注入できるような仕事関数の低い第1の陰極 (バッファ層ともいう。) としてカルシウムを真空蒸着法により 4 nm の厚さで成膜し、第1の陰極上に第2の陰極 (単に陰極ともいう。) としてアルミニウムを 2 nm の厚さで成膜した。ここで、第2の陰極として用いたアルミニウムはその上に形成される透明電極をスパッタリング法により成膜する際に、第1の陰極であるカルシウムが化学的変質をすることを防ぐ役割がある。以上のようにして、有機発光層を得た。次に、陰極上にスパッタリング法によって透明導電膜を 80 nm の厚さで成膜した。ここで透明導電膜としてはITOを用いた。さらに、透明導電膜上にCVD法によってシリカを 200 nm 成膜することで絶縁膜を形成し、その上に、上記偏光板1の作製で用いた粘着剤シートCを用いて、封止ガラス (厚さ 1 mm) を接着し、封止ガラスを表面層とする有機EL素子を得た。封止ガラスの平均屈折率は 1.51 であった。

20

【0183】

上記作製した偏光板1の硬化層側に、下記粘着剤シートAを用いて粘着剤層Aを転写し、該粘着剤層Aに上記で製作した有機EL素子の表面層側を貼合し、有機EL表示装置1を作製した。

30

【0184】

(粘着剤シートAの作製)

(粘着剤塗布液Aの作製)

冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロート、攪拌装置を備えた反応容器に、2-エチルヘキシルアクリレート 49 部 (質量部、以下同じ)、フェノキシエチルアクリレート 50 部、アクリル酸 1 部及び AIBN 0.2 部を溶媒と共に入れて室温で窒素還流を 1 時間行った後、その窒素気流下、温度を 60 に昇温して 4 時間反応させついで 80 に昇温して 2 時間熟成させてアクリル系共重合体の溶液を得た。

【0185】

40

次に前記のアクリル系共重合体溶液からなる粘着剤に架橋剤としてトリメチロールプロパン/トリレンジイソシアネートアダクト体 (日本ポリウレタン社製、コロネートL) を 1 部 (固形) 添加して粘着剤塗布液Aとした。

【0186】

(塗布、剥離シートの貼合)

上記粘着剤塗布液2を、アプリケーションにて厚さ 38 μm のシリコン処理ポリエチレンテレフタレートフィルム (剥離シート) 上に塗布し、130 で 3 分間乾燥させて、厚さ 25 μm の粘着剤層Aを形成し、その粘着層上に厚さが 38 μm のシリコン処理ポリエチレンテレフタレートフィルム (剥離シート) を接着して粘着剤シートAを得た。粘着剤シートAの粘着剤層Aの平均屈折率は 1.48 であった。

50

【 0 1 8 7 】

《有機 E L 表示装置の評価》

上記作製した各有機 E L 表示装置について、下記の各評価を行った。

【 0 1 8 8 】

評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 8 9 】

(外光反射防止)

前記(外光反射)に記載の方法で評価を行い、下記の評価基準で判定した。

【 0 1 9 0 】

○：作製した E L 表示装置を見たときに、自分や背景の画像が余り見えない

10

×：作製した E L 表示装置を見たときに、表示装置の画像と共に自分や背景の画像がはっきり見える。

【 0 1 9 1 】

(画像の明るさ)

駆動電圧 1 0 V を掛け白色発光させた画面を目視で観察し、下記の評価基準で判定した。

【 0 1 9 2 】

：中間層を有しない後述の比較例 7 の有機 E L 表示装置 1 6 と同時に比較しなくても、比較例 9 の有機 E L 表示装置よりも明るさが向上しているのが分かる

○：中間層を有しない後述の比較例 7 の有機 E L 表示装置 1 6 を 1 m 以上離れた場所に置いて比較すると明るさの差が分からないが、4 0 c m 以上 1 m 未満の距離で明るさが向上しているのが分かる

20

：中間層を有しない後述の比較例 7 の有機 E L 表示装置 1 6 を 3 0 c m 以上離れた場所に置いて比較すると明るさの差が分からないが、隣に置いて比べると明るさが向上しているのが分かる

×：中間層を有しない後述の比較例 7 の有機 E L 表示装置 1 6 を隣に置いて比較しても、画像の明るさの差が分からない。

【 0 1 9 3 】

(表示ムラ)

駆動電圧 1 0 V で全面を白色発光させ、ムラを目視で観察し、下記の基準で判定した。

30

【 0 1 9 4 】

○：画面の正面から観察した場合も、画面の法線から 4 5 ° の角度で観察した場合もムラが無い

：画面の正面から観察したときにはムラが無いが、画面の法線から 4 5 ° の角度で観察したときにはムラが観察される

×：どの方向から観察してもムラがある。

【 0 1 9 5 】

(画面の反り)

前記(反りの評価方法)に記載の方法で観察し、下記の基準で判定した。

【 0 1 9 6 】

：蛍光灯の反射像が真っ直ぐに見えて反りが無い

○：蛍光灯の反射像が曲がって見えるが、間接光で観察すると反りが見られない

×：蛍光灯の反射像が曲がって見え、間接光で観察したときでも、反りが見られる。

40

【 0 1 9 7 】

〔参考例 2〕

参考例 1 において、 $\lambda / 4$ 位相差フィルム 1 に代えて、縦一軸延伸倍率を 2 . 6 倍に変更して作製し R o を 1 6 5 n m にした $\lambda / 4$ 位相差フィルム 2 を用いた以外は同様にして有機 E L 表示装置 2 を作製し評価した。 $\lambda / 4$ 位相差フィルム 2 の平均屈折率は 1 . 6 3 であった。

【 0 1 9 8 】

50

〔参考例 3〕

参考例 1 において、 $\lambda/4$ 位相差フィルム 1 に代えて、縦一軸延伸倍率を 1.6 倍に変更して作製し R_o を 100 nm にした $\lambda/4$ 位相差フィルム 3 を用いた以外は同様にして有機 EL 表示装置 3 を作製し評価した。 $\lambda/4$ 位相差フィルム 3 の平均屈折率は 1.63 であった。

【0199】

〔比較例 1〕

参考例 1 において、硬化層塗布液 1 を下記硬化層塗布液 2 に変更し、硬化層 1 に代えて硬化層 2 を形成する以外は、同様にして有機 EL 表示装置を作製し評価した。硬化層 2 の平均屈折率は 1.38 であった。

【0200】

作製した有機 EL 表示装置は、 $\lambda/4$ 位相差フィルムと硬化層 2 との屈折率差が大きい
ため、界面で表示画像の光が反射したことにより光取り出し効率が低下しており、結果として画像の明るさが低下していた。

【0201】

テトラエトキシシラン加水分解物 A の調製

テトラエトキシシラン 230 g (商品名: KBE04、信越化学工業社製) とエタノール 440 g を混合し、これに 2% 酢酸水溶液 120 g を添加した後に、室温 (25) にて 26 時間攪拌することでテトラエトキシシラン加水分解物 A を調製した。

【0202】

(硬化層塗布液 2)

プロピレングリコールモノメチルエーテル 430 質量部

イソプロピルアルコール 430 質量部

テトラエトキシシラン加水分解物 A 120 質量部

γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (商品名: KBM503、信越化学工業社製) 3.0 質量部

イソプロピルアルコール分散中空シリカゾル (固形分 20%、触媒化成工業社製シリカゾル、商品名: ELCOM V-8209) 40 質量部

アルミニウムエチルアセトアセテート・ジイソプロピレート (川研ファインケミカル社製) 3.0 質量部

10% FZ-2207、プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液 (日本ユニカー社製) 3.0 質量部。

【0203】

〔比較例 2〕

参考例 1 において、硬化層塗布液 1 を下記硬化層塗布液 3 に変更し、張り合わせた後の紫外線照射は、240 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 550 mW/cm²、照射量 600 mJ/cm² の照射とし、照射後の膜厚を 107 nm となるように調整して形成した硬化層 3 を設けた以外は、同様にして有機 EL 表示装置を作製し評価した。硬化層 3 の平均屈折率は 1.7 であった。

【0204】

作製した有機 EL 表示装置は、有機 EL 素子の封止ガラスと硬化層 3 との屈折率差が大きい
ため、界面で表示画像の光が反射することにより光取り出し効率が低下し、結果として画像の明るさが低下したと推定している。

【0205】

(硬化層塗布液 3 の調製)

(二酸化チタン微粒子分散液の調製)

二酸化チタン微粒子としては、コバルトを含有し、かつ水酸化アルミニウムと水酸化ジルコニウムを用いて表面処理を施した二酸化チタン微粒子 (MPT-129C、石原産業 (株) 製) を使用した。

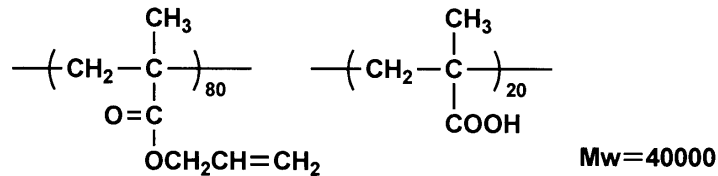
【0206】

この粒子 257.1 g に、常法により合成した下記分散剤 38.6 g、及びシクロヘキサノン 704.3 g を添加してダイノミルにより分散し、質量平均径 70 nm の二酸化チタン分散液を調製した。

【0207】

【化7】

分散剤



10

下記組成物をミキシングタンクに投入し、攪拌してその後、孔径 0.4 μm のポリプロピレン製フィルターでろ過して、硬化層塗布液 3 を調製した。

【0208】

(硬化層塗布液 3 塗布液組成)

二酸化チタン微粒子分散液	60 質量部
KAYARAD DPHA (UV 硬化性樹脂; 日本化薬(株)製)	8.2 質量部
イルガキュア 907 (光重合開始剤; BASF ジャパン製)	0.68 質量部
カヤキュア-DETX-S (光増感剤; 日本化薬(株)製)	0.22 質量部
メチルエチルケトン (MEK)	78 質量部
シクロヘキサノン	243 質量部。

20

【0209】

〔参考例 4〕

(硬化層転写シート 1 の作製)

厚さ 38 μm のシリコン処理ポリエチレンテレフタレートフィルム (剥離シート) 上に参考例 1 で用いた硬化層塗布液 1 をダイコートし、80 で乾燥した後、120 mJ/cm² の紫外線を高圧水銀灯で照射して、硬化後の膜厚が 110 nm となるように硬化層 4 を設け、硬化層転写シート 1 を作製した。硬化層 4 の平均屈折率は 1.59 であった。

【0210】

(有機 EL 表示装置 6 の作製)

参考例 1 において、硬化層を λ/4 位相差フィルム 1 に直接塗布する代わりに、λ/4 位相差フィルム 1 に、下記粘着剤シート B 1 を用いて粘着剤層 B 1 を転写し、該粘着剤層 B 1 上に上記硬化層転写シート 1 を用いて硬化層を転写した他は同様にして有機 EL 表示装置 6 を作製し評価した。

30

【0211】

作製した有機 EL 表示装置 6 は、硬化層 4 及び粘着剤層 B 1 の平均屈折率が粘着剤層 A より 0.01 以上高く、λ/4 位相差フィルム 1 より 0.01 以上低いため表示装置の光取り出し効率が向上し、結果として表示される画像の明るさが向上していたが、参考例 1 に比べ明るさが若干低下した。

40

【0212】

(粘着剤シート B 1 の作製)

実施例 1 と同様に、酸化ジルコニウム透明分散液を作製した。

【0213】

(粘着層塗布液 B 1 の作製)

屈折率 1.45、重量平均分子量 500,000 のアクリル系樹脂粘着剤 10 g に、イソシアネート系硬化剤 0.15 g 及び上記の酸化ジルコニウム透明分散液 40.0 g を混合攪拌し、酸化ジルコニウム粒子を含む透明な粘着層塗布液 B 1 を作製した。

【0214】

この粘着剤塗布液をアプリケーションターにて厚さ 38 μm のシリコン処理ポリエチレンテ

50

レフタレートフィルム（剥離シート）上に塗布し、130 で3分間乾燥させて、厚さ25 μm の粘着剤層を形成した。その粘着剤層上に厚さが38 μm のシリコン処理ポリエチレンレフタレートフィルム（剥離シート）を接着して粘着剤シートB1を得た。を形成した。得られた粘着層B1の平均屈折率は1.54であった。

【0215】

〔比較例3〕

参考例4において、 $\lambda/4$ 位相差フィルム1を用いる代わりに、 $\lambda/4$ 位相差フィルムの作製条件の縦一軸延伸倍率を1.5倍に変更し、Ro(550)を95nmとした $\lambda/4$ 位相差フィルム4を用いた以外は同様にして有機EL表示装置7を作製し評価した。 $\lambda/4$ 位相差フィルム4の平均屈折率は1.63であった。

10

【0216】

〔比較例4〕

参考例4において、 $\lambda/4$ 位相差フィルム1を用いる代わりに、 $\lambda/4$ 位相差フィルムの作製条件の縦一軸延伸倍率を2.8倍に変更し、Ro(550)を180nmとした $\lambda/4$ 位相差フィルム5を用いた以外は同様にして有機EL表示装置8を作製し評価した。 $\lambda/4$ 位相差フィルム5の平均屈折率は1.63であった。

【0217】

比較例3及び4で作製した有機EL表示装置を評価したところ、本来の画像に加えて外光による背景が見えた。これは、比較例3及び4で作製された $\lambda/4$ 位相差フィルムの面内位相差値が、可視光波長の $1/4$ の値からかけ離れているため、反射防止機能フィルムとして機能しなかったためと考えられる。

20

【0218】

〔参考例5〕

参考例4において、硬化層塗布液1に代えて、粒子分散液Aの添加量を20質量部から27質量部に変更して作製した硬化層塗布液4を用い、硬化層4を形成した以外は、参考例4と同様にして、有機EL表示装置9を作製し評価した。硬化層4の平均屈折率は1.62であった。

【0219】

〔参考例6〕

参考例4において、硬化層塗布液1に代えて、粒子分散液Aの添加量を20質量部から9質量部に変更して作製した硬化層塗布液5を用い、硬化層5を形成した以外は、参考例4と同様にして、有機EL表示装置10を作製し評価した。硬化層5の平均屈折率は1.52であった。

30

【0220】

〔参考例7〕

参考例4において、粘着層B1を有する粘着剤シートB1に代えて、下記粘着剤層B2を有する粘着剤シートB2を用いた以外は、参考例4と同様にして有機EL表示装置11を作製し評価した。

【0221】

（粘着剤シートB2の作製）

40

参考例4の粘着剤塗布液B1の作製において、重量平均分子量500,000のアクリル系樹脂粘着剤を重量平均分子量500,000の2-エチルヘキシルアクリレート重合体に代えたほかは参考例4に準じて粘着剤塗布液B2を得、それを用いて粘着剤層B2を有する粘着剤シートB2を作製した。B2の粘着剤層B2の平均屈折率は1.47であった。

【0222】

参考例7で作製された有機EL表示装置11は、中間層があるため明るさの改善は認められるが、粘着剤層B2の屈折率が低いため、明るさのレベルは参考例4には及ばなかった。

【0223】

50

〔比較例 5〕

参考例 4 において、硬化層塗布液 1 を比較例 1 で使用した硬化層塗布液 2 に変更する以外は参考例 4 と同様にして有機 EL 表示装置 1 2 を作製し評価した。

【0224】

作製した有機 EL 表示装置 1 2 は、光取り出し効率が低下しており、 $\lambda/4$ 位相差フィルムと硬化層 2 との屈折率差が大きいため、 $\lambda/4$ 位相差フィルムと硬化層 2 との間で光が反射することにより結果として画像の明るさが低下したと推定している。

【0225】

〔比較例 6〕

参考例 4 において、硬化層塗布液 1 を比較例 2 で使用した硬化層塗布液 3 に変更する以外は参考例 4 と同様にして有機 EL 表示装置 1 3 を作製し評価した。

10

【0226】

作製した有機 EL 表示装置 1 3 は、光取り出し効率が低下しており、有機 EL 素子表面層・粘着剤層 A と硬化層 3 との間の屈折率差が大きいため、有機 EL 素子表面層・粘着剤層 A と硬化層 2 との間で光が反射することにより結果として画像の明るさが低下したと推定している。

【0227】

〔参考例 8〕

参考例 1 において、硬化層塗布液 1 を下記の硬化層塗布液 4 に変更する以外は、同様にして有機 EL 表示装置 1 4 を作製し評価した。

20

【0228】

硬化層塗布液 4

P G M E (プロピレングリコールモノメチルエーテル)	4 0 質量部
イソプロピルアルコール	2 5 質量部
メチルエチルケトン	2 5 質量部
アデカオプトマー K R M - 2 1 1 0 (脂環式エポキシ、アデカ製)	2 . 5 質量部
アデカオプトマー S P - 1 7 0 (光酸発生剤、アデカ製)	0 . 2 質量部
粒子分散液 A	2 0 質量部

上記硬化層塗布液 4 により形成された硬化層 4 の平均屈折率は 1 . 5 9 であった。

【0229】

30

硬化層塗布液 4 を用い、参考例 8 で作製した有機 EL 表示装置 1 4 は、反りが見られなかったが、有機 EL 表示装置 1 4 の発光時に若干の表示ムラが生じた。

【0230】

〔実施例 9〕

参考例 4 において、前記硬化層塗布液 1 を上記硬化層塗布液 4 に代えたほかは同様にして、有機 EL 表示装置 1 5 を作製し評価した。粘着剤層 B 上に、光酸発生剤を含有する上記硬化層塗布液 4 を塗布して硬化層を形成した有機 EL 表示装置 1 5 は、表示ムラが全く見られず、反りも見られなかった。

【0231】

〔比較例 7〕

40

参考例 1 において、硬化層 1 を設けなかった他は同様にして、有機 EL 表示装置 1 6 を作製し評価した。有機 EL 表示装置 1 6 は、画像の明るさの評価の基準である。

【0232】

〔参考例 10〕

($\lambda/4$ 位相差フィルム 6 の作製)

攪拌機、温度計及び還流冷却器を備えた反応槽に水酸化ナトリウム水溶液及びイオン交換水を仕込み、これにビスフェノール A とビスクレゾールフルオレンを 3 2 : 6 8 のモル比で溶解させ、少量のヒドロサルファイトを加えた。次にこれに塩化メチレンを加え、2 0 でホスゲンを約 6 0 分かけて吹き込んだ。さらに、p - t e r t - ブチルフェノールを加えて乳化させた後、トリエチルアミンを加えて 3 0 で約 3 時間攪拌して反応を終

50

了させた。反応終了後有機相分取し、塩化メチレンを蒸発させてポリカーボネート共重合体を得た。得られた共重合体の組成比はモノマー仕込み量比とほぼ同様であった。

【 0 2 3 3 】

この共重合体をメチレンクロライドに溶解させ、固形分濃度 1 9 質量 % のドープ溶液を作製した。このドープ溶液からキャストフィルムを作製し、温度 2 3 0 で 2 倍に一軸延伸し $\lambda / 4$ 位相差フィルム 6 を得た。

【 0 2 3 4 】

$\lambda / 4$ 位相差フィルム 6 の膜厚は 5 0 μm であり、平均屈折率は 1 . 5 8 であり、 R_o は 1 3 8 nm であった。

【 0 2 3 5 】

参考例 1 において、 $\lambda / 4$ 位相差フィルム 1 に代えて、 $\lambda / 4$ 位相差フィルム 6 を用いた他は同様にして、有機 EL 表示装置 1 7 を作製し評価した。

【 0 2 3 6 】

$\lambda / 4$ 位相差フィルム 6 に積層した硬化層の屈折率を、粘着剤層 A の平均屈折率より 0 . 0 1 以上高く、 $\lambda / 4$ 位相差フィルム 6 の平均屈折率より 0 . 0 1 以上低くすることにより、比較例 7 及び 8 の有機 EL 表示装置 1 6 及び 1 8 に比べ明るさが改善された。

【 0 2 3 7 】

〔 比較例 8 〕

参考例 1 0 において、硬化層 1 を設けなかった他は同様にして、有機 EL 表示装置 1 8 を作製し評価した。

【 0 2 3 8 】

有機 EL 表示装置 1 8 は、比較例 7 の有機 EL 表示装置 1 6 と同じ明るさであった。

【 0 2 3 9 】

下記表 1 に上記有機 EL 表示装置の構成、各層の平均屈折率及び R_o を示す。

【 0 2 4 0 】

10

20

【表 1】

	試料番号				λ/4波長板		有機EL素子	中間層		
	有機EL表示装置	偏光板	λ/4位相差フィルム積層体	λ/4位相差フィルム	Ro [nm]	λ/4位相差フィルムの平均屈折率		硬化層の光酸発生剤	硬化層の平均屈折率	粘着剤層Bの平均屈折率
参考例 1	1	1	1	1	138	1.63	1.51	なし	1.59	—
参考例 2	2	2	2	2	165	1.63	1.51	なし	1.59	—
参考例 3	3	3	3	3	100	1.63	1.51	なし	1.59	—
比較例 1	4	4	4	1	138	1.63	1.51	なし	1.38	—
比較例 2	5	5	5	1	138	1.63	1.51	なし	1.70	—
参考例 4	6	6	6	1	138	1.63	1.51	なし	1.59	1.54
比較例 3	7	7	7	4	95	1.63	1.51	なし	1.59	1.54
比較例 4	8	8	8	5	180	1.63	1.51	なし	1.59	1.54
参考例 5	9	9	9	1	138	1.63	1.51	なし	1.62	1.54
参考例 6	10	10	10	1	138	1.63	1.51	なし	1.52	1.54
参考例 7	11	11	11	1	138	1.63	1.51	なし	1.59	1.47
比較例 5	12	12	12	1	138	1.63	1.51	なし	1.38	1.54
比較例 6	13	13	13	1	138	1.63	1.51	なし	1.70	1.54
参考例 8	14	14	14	1	138	1.63	1.51	あり	1.59	—
実施例 9	15	15	15	1	138	1.63	1.51	あり	1.59	1.54
比較例 7	16	16	16	1	138	1.63	1.51	—	—	—
参考例 10	17	17	15	6	138	1.58	1.51	なし	1.56	—
比較例 8	18	18	16	6	138	1.58	1.51	—	—	—

作製した有機EL表示装置14及び15は、硬化層に酸を発生する光カチオン重合開始剤が、エポキシ樹脂などの硬化収縮が小さい樹脂を使用できるため、反りを生じない。しかし、有機EL表示装置14は硬化層とλ/4位相差フィルムとが直接接しており、紫外光硬化させる際に発生する酸によってλ/4位相差フィルムの位相差値が変動してし、若干画像にムラが生じる。有機EL表示装置15は硬化層とλ/4位相差フィルムとは直接

10

20

30

40

50

接していないために画像ムラを生じなかったと推定している。

【 0 2 4 1 】

上記評価の結果を表 2 に示す。

【 0 2 4 2 】

【表 2】

	有機EL表示装置の評価			
	外光反射	画像の明るさ	画面の反り	表示ムラ
参考例 1	○	◎	○	○
参考例 2	○	◎	○	○
参考例 3	○	◎	○	○
比較例 1	○	×	○	○
比較例 2	○	×	○	○
参考例 4	○	○	○	○
比較例 3	×	○	○	○
比較例 4	×	○	○	○
参考例 5	○	○	○	○
参考例 6	○	○	○	○
参考例 7	○	△	○	○
比較例 5	○	×	○	○
比較例 6	○	×	○	○
参考例 8	○	◎	◎	△
実施例 9	○	○	◎	○
比較例 7	○	×	◎	○
参考例 10	○	○	○	○
比較例 8	○	×	○	○

表 2 より、本発明の有機 E L 表示装置は、外光反射が抑えられ、 $\lambda / 4$ 位相差フィルムに屈折率の高いポリカーボネート類を使用しても、画像が明るいことが分かる。また、硬化層の平均屈折率が、 $1.54 \sim 1.60$ の範囲内である場合は特に画面の明るさが向上することが分かる。

【 0 2 4 3 】

また、硬化層が、光酸発生剤で硬化したエポキシ樹脂で形成された場合には、画面の反りが改善されることが分かる。そして、 $\lambda / 4$ 位相差フィルム及び前記硬化層の間に、粘着剤層 B を有する場合は、表示ムラが改善されることが分かる。これは、粘着剤層 B が硬化層から $\lambda / 4$ 位相差フィルムに酸が拡散するのを防止したためと推定している。

【符号の説明】

【 0 2 4 4 】

D 有機 E L 表示装置

E 有機 E L 素子

F 偏光板

1 基板

2 T F T

3 金属電極

4 I T O

5 正孔輸送層

6 発光層

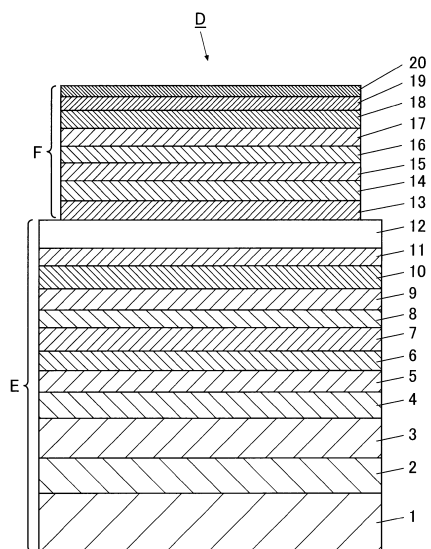
7 バッファ層

8 陰極

- 9 ITO
- 10 絶縁層
- 11 粘着剤層C
- 12 封止ガラス
- 13 粘着剤層A
- 14 硬化層(中間層)
- 15 粘着剤層B(中間層)
- 16 $\lambda/4$ 位相差フィルム
- 17 偏光子
- 18 保護フィルム
- 19 硬化層
- 20 反射防止層

10

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 中澤 幸仁

東京都八王子市石川町２９７０番地 コニカミノルタオプト株式会社内

審査官 高松 大

(56)参考文献 特開２０１０－２１２１８４（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－００４２７５（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－２８４０４０（ＪＰ，Ａ）
特表２００８－５２１１６５（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００８／１１１５８１（ＷＯ，Ａ１）
特開昭６２－１７２６９１（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－３２７６８７（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－１３９９３２（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－１５１８６６（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－２２６８４２（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－１３９８１２（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２００７／０１４５８８９（ＵＳ，Ａ１）
特開２００４－３４１１７３（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－３４４６０８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

H 0 5 B 3 3 / 0 2

G 0 2 B 5 / 3 0

H 0 1 L 5 1 / 5 0

专利名称(译)	有机电致发光显示装置		
公开(公告)号	JP5919751B2	公开(公告)日	2016-05-18
申请号	JP2011252165	申请日	2011-11-18
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达先进的层公司		
当前申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达有限公司		
[标]发明人	三島賢治 れん理英子 田代耕二 中澤幸仁		
发明人	三島 賢治 れん 理英子 田代 耕二 中澤 幸仁		
IPC分类号	H05B33/02 G02B5/30 H01L51/50		
FI分类号	H05B33/02 G02B5/30 H05B33/14.A		
F-TERM分类号	2H149/AA18 2H149/AB05 2H149/BA02 2H149/CA02 2H149/DA04 2H149/DA12 2H149/DB22 2H149/EA03 2H149/FA02X 2H149/FA03W 2H149/FA08Z 2H149/FA13Y 2H149/FA63 2H149/FA66 2H149/FC02 2H149/FC03 2H149/FD03 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC05 3K107/CC32 3K107/EE26 3K107/EE27 3K107/FF06		
其他公开文献	JP2013109869A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译) 要解决的问题：提供一种能够防止外部光反射并提高光提取效率以改善屏幕亮度的有机电致发光显示装置。溶剂：有机电致发光显示装置D至少具有保护膜18，偏振器17，λ/4相位差膜16，中间层14和15，粘合剂层A13和有机电致发光元件E依次作为组分。中间层14和15的平均折射率比有机电致发光元件E的表面层的平均折射率高0.01或更多，并且比λ/4相位差膜16的平均折射率低0.01或更多。	(19) 日本国特許庁 (JP)		(12) 特 許 公 報 (B2)		(11) 特許番号 特許第5919751号 (P5919751)	
	(45) 発行日 平成28年5月18日 (2016. 5. 18)		(24) 登録日 平成28年4月22日 (2016. 4. 22)			
	(51) Int. Cl. H05B 33/02 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)		F I H05B 33/02 G02B 5/30 H05B 33/14 A			
					請求項の数 5 (全 36 頁)	
	(21) 出願番号 特願2011-252165 (P2011-252165) (22) 出願日 平成23年11月18日 (2011.11.18) (65) 公開番号 特開2013-109869 (P2013-109869A) (43) 公開日 平成25年6月6日 (2013.6.6) 審査請求日 平成26年5月16日 (2014.5.16)		(73) 特許権者 000001270 コニカミノルタ株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 110001254 (74) 代理人 特許業務法人光陽国際特許事務所 三島 賢治 東京都八王子市石川町2970番地 コニ カミノルタオプト株式会社内 (72) 発明者 れん 理英子 東京都八王子市石川町2970番地 コニ カミノルタオプト株式会社内 (72) 発明者 田代 耕二 東京都八王子市石川町2970番地 コニ カミノルタオプト株式会社内		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス表示装置