

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6672152号
(P6672152)

(45) 発行日 令和2年3月25日 (2020.3.25)

(24) 登録日 令和2年3月6日 (2020.3.6)

(51) Int. Cl.	F I	
H05B 33/02 (2006.01)	H05B 33/02	
B32B 9/00 (2006.01)	B32B 9/00	A
G09F 9/30 (2006.01)	G09F 9/30	310
H05B 33/04 (2006.01)	G09F 9/30	365
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/04	

請求項の数 7 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-542656 (P2016-542656)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成26年9月30日 (2014.9.30)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2016-537793 (P2016-537793A)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
(43) 公表日	平成28年12月1日 (2016.12.1)		ンボーグ, ヨイーデロ 128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2014/009218	(74) 代理人	100110364
(87) 国際公開番号	W02015/047036		弁理士 実広 信哉
(87) 国際公開日	平成27年4月2日 (2015.4.2)	(74) 代理人	100122161
審査請求日	平成28年3月11日 (2016.3.11)		弁理士 渡部 崇
審判番号	不服2018-6160 (P2018-6160/J1)	(72) 発明者	チュン・ヒョン・イ
審判請求日	平成30年5月7日 (2018.5.7)		大韓民国・テジョン・ユソング・ムンジ
(31) 優先権主張番号	10-2013-0116188		ーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
(32) 優先日	平成25年9月30日 (2013.9.30)		・パーク
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電子素子用基板およびこの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ヘイズが3%～30%の範囲内にあり、550nm波長の光に対する屈折率が1.7以上であるフレキシブル基材フィルム；および前記基材フィルム上に存在し、それぞれの厚さが7nm以下である第1および第2サブ層の積層構造を含む無機物層を有する、有機電子素子用基板であって、

前記無機物層は、厚さが20nm～50nmの範囲内にあり、

前記無機物層は、4個以上45個以下のサブ層を含み、厚さが7nmを超過する層を含まず、

第1サブ層は550nm波長に対する屈折率が、1.4～1.9の範囲内にあり、第2サブ層は550nm波長に対する屈折率が2.0～2.6の範囲内にあり、

前記無機物層は、550nm波長に対する屈折率が1.8～2.2の範囲であり、

前記無機物層と前記基材フィルムの屈折率の差が1以下であり、

前記有機電子素子用基板のWVTR (Water Vapor Transmission Rate) が $10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{day} \sim 10^{-4} \text{ g/m}^2/\text{day}$ の範囲である、有機電子素子用基板、及び、

前記有機電子素子用基板の前記無機物層上に順次存在する第1電極層、有機物層および第2電極層を有する素子領域を含み、

前記第1電極層は透明電極層であり、前記第2電極層は反射電極層である、有機電子素子。

10

20

【請求項 2】

前記無機物層は、6 個以上 45 個以下のサブ層を含み、厚さが 6.3 nm を超過する層を含まず、前記有機電子素子用基板の WVTR (Water Vapor Transmission Rate) が $10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{day} \sim 10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{day}$ の範囲である、請求項 1 に記載の有機電子素子。

【請求項 3】

前記第 1 サブ層と前記第 2 サブ層は互いに接触した状態で積層されており、前記第 1 および第 2 サブ層はそれぞれ互いに異なる酸化物層、窒化物層または酸窒化物層である、請求項 1 に記載の有機電子素子。

【請求項 4】

前記第 1 サブ層は Al_2O_3 層であり、前記第 2 サブ層は、 TiO_2 層、 ZrO_2 層、 HfO_2 層、 La_2O_5 層または TaO_5 層である、請求項 1 に記載の有機電子素子。

【請求項 5】

前記第 1 サブ層の厚さが 3.8 nm 以上である、請求項 3 に記載の有機電子素子。

【請求項 6】

請求項 1 に記載された有機電子素子を含む、ディスプレイ用光源。

【請求項 7】

請求項 1 に記載された有機電子素子を含む、照明機器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は有機電子素子用基板、有機電子素子用基板の製造方法および有機電子素子用基板の用途に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機電子素子 (OED; Organic Electronic Device) は、例えば、電流を伝導することができる有機材料の層を一つ以上含む素子である。有機電子素子の種類には有機発光素子 (OLED)、有機太陽電池、有機感光体 (OPC) または有機トランジスターなどが含まれる。

【0003】

有機電子素子の代表的な一例である有機発光素子は、通常、基板、第 1 電極層、有機層および第 2 電極層を順に含む。前記有機発光素子は通常、上部発光型素子 (top emitting device)、下部発光型素子 (bottom emitting device) および両面発光型素子に分類することができる。いわゆる下部発光型素子 (bottom emitting device) と呼称される構造においては、第 1 電極層を透明電極層で形成し、第 2 電極層を反射電極層で形成することができ、いわゆる上部発光型素子 (top emitting device) と呼称される構造においては第 1 電極層を反射電極層で形成し、第 2 電極層を透明電極層で形成することができ、いわゆる両面発光型素子と呼称される構造においては第 1 電極層および第 2 電極層を透明電極層で形成することができる。電極層によって注入された電子 (electron) と正孔 (hole) が有機層に存在する発光層で再結合 (recombination) されて光が生成され得る。

【0004】

最近ではフレキシブル (flexible) 有機発光素子に対する関心が高まり、前記有機発光素子の構造においてガラス基板をプラスチック基板に代替しようとする技術に対する需要が増加している。

【0005】

しかしながら、プラスチック基板は水分および酸素の浸透に脆弱な短所を有している。特に、このプラスチック基板を利用して有機発光素子を含むディスプレイ装置を製造する場合、基板から水分および酸素の浸透がなされ、有機発光素子の寿命を短縮させる結果を

10

20

30

40

50

招く恐れがある問題点がある。

【0006】

従来には、このようなプラスチック基板の水分および酸素の浸透を防止するために、プラスチック基板の表面に単一の無機バリアー層を形成するか、無機層と有機層を積層する構造または無機バリアー層を粘着層を媒介として複数積層する構造などを通して前記問題を克服しようとした。しかし、このような構造にもかかわらず、バリアー層の局所的な結晶化によってバリアー層とプラスチック基板の接着力が低下したり、水分などが浸透してOLEDディスプレイで要求される透湿率（Water Vapor Transmission Rate、WVTR）を満足しないなどの問題点が存在した。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】米国特許第6,226,890号

【特許文献2】米国特許第6,808,828号

【特許文献3】日本公開特許第2000-145627号

【特許文献4】日本公開特許第2001-252505号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本出願は、有機電子素子用基板、その製造方法およびその用途を提供する。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

従来にはプラスチック基板上に単層の無機バリアー層を形成するか、無機層／有機層を積層するか、接着層などを利用して無機バリアー層を積層するなどの方法でプラスチック基板のガスバリアー性を確保した。

【0010】

しかし、バリアー層の局所的な結晶化によってバリアー層とプラスチック基板の接着力が低下したり、水分などが浸透して有機電子素子を含むディスプレイで要求される透湿度を満足しないなどの問題点が存在した。

【0011】

30

したがって、本出願は基材フィルム上に数nm以下の厚さを有するサブ層を含む無機物層を形成し、無機物層の結晶化を防止することによって、有機電子素子を含むディスプレイで要求される透湿率および透酸素率を満足する有機電子素子用基板を提供することができる。

【0012】

本出願の例示的な有機電子素子用基板は、フレキシブル基材フィルムおよび無機物層を含むことができる。図1は基材フィルム1の上部に無機物層2が形成されている場合を例示的に示している図面である。前記において無機物層は前記基材フィルムの一面上に形成することができる。本出願で適用される無機物層は、少なくとも2層以上の薄い厚さの層の多層構造を含み、形成過程にて結晶性が抑制されて優秀な物性、例えば、バリアー性を有することができる。また、前記多層構造の採用を通じてバリアー性を有する無機物層には付与することが困難であった物性、例えば高屈折率を兼ね備えた無機物層を形成することができる。

40

【0013】

本出願の基板に適用されるフレキシブル基材フィルムの種類は特に制限されない。例えば、基材フィルムとしてフレキシブル素子の具現に用いることができるものとして業界に知られているもの、例えば、0.05MPa～5,000MPaまたは0.5MPa～2,500MPa範囲の弾性係数を有するフレキシブル（Flexible）層であり得る。

【0014】

50

このような基材フィルムの代表的な例としては、高分子フィルムなどがある。高分子フィルムの例としては、トリアセチルセルロース、エチレンビニルアルコール、ポリビニリデンクロライド、ポリアクリロニトリル、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、ポリアミク酸、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリメタアクリレート、環状オレフィン共重合体、ポリスチレン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリノルボルネン、ポリアמידまたはポリスルホンなどを含むフィルムを例示できるが、これに制限されるものではない。

【0015】

基材フィルムとしては、無機物層との界面密着性の改善のために前記無機物層と反応できる官能基が導入されたものを用いることができる。例えば、ヒドロキシ基、アミノ基またはカルボキシル基などの官能基は後述するALD方式で形成される無機物層と化学的に反応することができ、これによって、前述した優秀な密着性を確保することができる。前記のような官能基を基材フィルムに導入する方式は特に制限されず、例えば、基材フィルムを形成する高分子自体が前記のような官能基を含むか、あるいは高分子が前記官能基を有していないか、あるいは有してもその比率が少ないものを用いる場合には基材フィルムの表面をコロナ放電またはプラズマ処理する方式でも前記官能基を導入することができる。適切な界面密着性の確保のために前記官能基を導入する比率を制御することができる。

10

【0016】

基材フィルムとしては、透光性フィルムを用いることができる。一例として、有機電子素子用基板が下部発光型素子(bottom emission device)に適用される場合には、透光性基材フィルム、例えば、可視光領域の光に対する透過率が50%以上、60%以上または70%以上である高分子フィルムを用いることができる。一方、有機電子素子用基板が上部発光型素子(Top emission device)に適用される場合には、基材フィルムが必ずしも透光性である必要はなく、必要であれば基材フィルム(A)の表面などにはアルミニウムなどの反射性物質を用いて反射層を形成していることもあり得る。基材フィルムは、駆動用TFT(Thin Film Transistor)が存在するTFT基材フィルムであり得る。

20

【0017】

前記基板が下部発光型素子(bottom emission device)に適用される場合には、ヘイズ(haze)があるものを用いることができる。ヘイズを有する場合には基材フィルムのヘイズは3%~90%の範囲内にあり得る。ヘイズの他の下限は、例えば、85%、80%、70%、70%、65%、60%、55%、45%、40%、35%または30%程度であり得る。すなわち、本出願の前記基板はヘイズが3%~30%の範囲内にあり得る。

30

【0018】

基材フィルムにヘイズを有するようにする方法は特に制限されず、ヘイズを発生させるために通常適用されている方式を適用することができる。例えば、基材フィルムが高分子フィルムである場合、周辺の高分子マトリックスとは異なる屈折率を有し、適切な平均粒径を有する散乱粒子を添加する方式や、高分子自体にヘイズを示すことができるようにする単量体、例えば、高分子の主鎖とは異なる範囲の屈折率を示す単量体を重合させ、この

40

【0019】

基材フィルムは熱膨張係数(CTE)が約5ppm/°C~70ppm/°Cの範囲内にあり得る。このような範囲は有機物層と無機物層とが混在されている構造で発生し得る層間剥離などの欠陥の防止に有利となり得る。

【0020】

基材フィルムはガラス転移温度が約200°C以上であり得る。このようなガラス転移温度は基材フィルム自体のガラス転移温度であるか、後述するバッファ層が形成されている基材フィルムのガラス転移温度であり得る。このような範囲は有機電子素子の製造過程での蒸着またはパターンのための高温工程に適合し得る。ガラス転移温度は、他の例示に

50

において約210℃以上、約220℃以上、約230℃以上、約240℃以上または約250℃以上であり得る。ガラス転移温度の上限は特に制限されず、例えば、400℃、350℃または300℃程度であり得る。

【0021】

基材フィルムは表面粗さ(RMS、Root Mean Square)が0.1nm～5nm範囲内で調節され得る。このような表面粗さは基材フィルム自体の表面に対するものか、後述するバッファ層が形成されている基材フィルムの前記バッファ層の表面に対するものであり得る。このような表面粗さの範囲は上部に形成される層の性能の改善に有利となり得る。例えば、上部無機物層がバリアー性を有するように形成される場合に前記範囲の表面粗さを有する表面に前記無機物層を形成すると、より優れた水分遮断性などを有する層を形成することができる。表面粗さは、他の例示において約4nm以下、約3nm以下、約2.5nm以下または約2nm以下であり得る。

10

【0022】

基材フィルムは、屈折率が約1.5以上、約1.6以上、約1.7以上、約1.75以上または約1.8以上であり得る。本明細書において用語、屈折率は、特に規定しない限り、約550nm波長の光で測定した屈折率である。有機発光素子で基材フィルムの前記屈折率の範囲は素子の光効率を上げることに有利となり得る。基材フィルムの屈折率の上限は特に制限されず、例えば、約2.0程度であり得る。

【0023】

このような基材フィルムの高屈折率は、高屈折率を有する高分子を通じて前記基材フィルムを製造するか、基材フィルムを製造する過程でフィルム内に高屈折率を有する成分を配合して達成することができる。

20

【0024】

基材フィルムの厚さは特に制限されず、目的とする性能、例えば、可撓性や光抽出効率またはバリアー性を考慮して適正範囲で選択することができる。例えば、基材フィルムの厚さは約10μm～約50μmの範囲内または約20μm～約30μmの範囲内であり得る。

【0025】

基材フィルム上には無機物層が存在する。本明細書において用語、無機物層は、例えば、重量を基準として無機物を50%以上または60%以上含む層であり得る。無機物層は、無機物だけを含むか、前記範囲内で無機物を含むのであれば有機物のような他の成分を含むこともできる。

30

【0026】

無機物層は、例えば、バリアー層であり得る。本明細書において用語、バリアー層は、水分または湿気のように有機物層などの素子の性能に悪い影響を与えることができる外部因子の浸透を遮断、抑制または緩和できる層であり得る。例えば、バリアー層は、WVTR(Water Vapor Transmission Rate)の範囲が 10^{-6} g/m²/day～ 10^{-3} g/m²/dayの層であり得る。本明細書においてWVTRは、40℃および90%の相対湿度条件で測定機(例えば、PERMATRAN-W3/W31、MOCON、Inc.)を用いて測定された数値であり得る。

40

【0027】

バリアー層は水分および酸素などの外部因子の浸透を緩和、防止または抑制できるものとして知られている素材を用いて形成することができる。このような素材としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Zr、Hf、Zn、Al、Si、La、TiまたはNiなどの金属；前記金属の酸化物；前記金属の窒化物；前記金属の酸窒化物または前記金属のふっ化物などやその他吸収率が1%以上である吸水性材料や吸収係数が0.1%以下である防湿性材料などで知られている材料が含まれ得る。

【0028】

無機物層を一般の蒸着方式で形成する場合に、材料の特性上、結晶化が進行される可能性が高く、無機物層の局所的な結晶化によって目的とするWVTRを達成できないなどの

50

問題点が発生する可能性がある。しかしながら、後述するように形成される無機物層を金属酸化物のような酸化物層にする方式、薄い厚さの層を複数回繰返し形成させる方式、前記複数回繰返し形成時に隣接する各サブ層の材料を異ならせて制御する方式および前記各サブ層の材料を互いに異ならせるものの、各サブ層がすべて金属酸化物のような酸化物層となるようにする方式のうちいずれか一つの方式を採用することによって、無機物層の結晶化を防止し、目的とする有機電子素子用基板を含む製品にて要求されるWVTRを達成できるようになる。

【0029】

無機物層は基材フィルムとの屈折率の差ができる限り小さいのが適切であり得る。このような場合は特に光抽出効率の優秀な基板を形成することに寄与することができる。例えば、無機物層と基材フィルムとの屈折率の差の絶対値は、約1以下、約0.7以下、約0.5以下または約0.3以下であり得る。したがって、基材フィルムが前述した通り、高屈折率を有する場合には無機物層にもそれと同等なレベルの屈折率を確保しなければならない。例えば、無機物層の屈折率は、約1.8以上、約1.85以上、約1.9以上または約2.0以上であり得る。本出願において、基板が適用される有機電子素子が有機発光素子の場合、基材フィルムの前記屈折率の範囲は素子の光効率を上げることに有利となり得る。無機物層の屈折率の上限は特に制限されず、例えば、約2.2程度であり得る。すなわち、本出願の無機物層の屈折率は1.8～2.2の範囲であり得る。

10

【0030】

無機物層の厚さは、目的用途による効果によって決定することができ、その範囲は特に制限されないが、一つの例示において、約10nm～100nm、10nm～90nm、10nm～80nm、10nm～70nm、10nm～60nm、10nm～50nmまたは20nm～50nmの範囲内であり得る。

20

【0031】

無機物層は単層または多層構造であり得るが、前述のような結晶化度を満足させるために多層構造であることが要求されることもある。多層構造は、同種または異種の無機物層が積層された構造を含むことができる。無機物層を多層構造で形成するのは前述した界面密着性を有し、前記言及した結晶化度を有する無機物層を形成することに寄与することができる。また、多層構造で無機物層を形成するのは前述した屈折率を有する無機物層の形成にも寄与することができる。

30

【0032】

多層構造である場合、無機物層は、少なくとも第1サブ層と第2サブ層の積層構造を含むことができる。無機物層に要求される界面密着性、結晶化度、バリアー性ないしは屈折率などを考慮して第1および第2サブ層の厚さを調節することができる。例えば、第1および第2サブ層の厚さはすべて7nm以下、6nm以下、5nm以下、4nm以下、3nm以下または2nm以下の範囲内で調節することができる。サブ層の厚さの下限は特に制限されない。前記サブ層は、その厚さが薄いほど界面密着性、結晶化度、バリアー性および屈折率の調節などに対する寄与度が増加するが、前記サブ層の厚さが薄くなると、目的の厚さに到達するために必要な工程数が増加する恐れがある。したがって、前記サブ層の厚さの下限は目的とする厚さなどを考慮して適正範囲に設定することができ、例えば、約0.1nm以上の範囲で調節することができる。

40

【0033】

界面密着性、結晶化度、バリアー性および屈折率などを考慮して、多層構造の無機物層に含まれるすべてのサブ層の厚さを前記範囲内で調節することができる。このような場合には無機物層は厚さが10nm、9nm、8nm、好ましくは7nmを超過するサブ層は含まないこともある。

【0034】

無機物層内に含まれるサブ層の数は特に制限されない。前記サブ層の厚さと目的とする無機物層の厚さにより決定され得る。一つの例示において、前記無機物層は、2個～50個のサブ層を含むことができる。前記範囲でサブ層は4個以上、6個以上、8個以上また

50

は10個以上含むことができる。また、前記範囲内でサブ層は45個以下、40個以下、35個以下、30個以下、25個以下、20個以下、または15個以下で含まれ得る。無機物層が3個以上のサブ層を含む場合に、各サブ層はすべて前記第1および第2サブ層であることがあり、その他に第3サブ層またはそれ以上のサブ層を含むこともできる。

【0035】

サブ層は多様な材料で形成することができるが、界面密着性、結晶化度、バリアー性および屈折率などに寄与する側面から無機物層を形成することができる前述したIn、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Zr、Hf、Zn、Al、Si、La、TiまたはNiなどの金属；前記金属の酸化物；前記金属の窒化物；前記金属の酸窒化物または前記金属のふっ化物などで形成することができる。したがって、前記第1および第2サブ層は酸化物層、窒化物層または酸窒化物層であり得る。必要であれば、無機物層に含まれるすべてのサブ層は前記酸化物で形成してもよい。このような場合に使用できる酸化物の種類は特に制限されず、前記言及したバリアー層の形成が可能な酸化物のうち適正に選択することができる。サブ層の中で互いに接触しているサブ層はそれぞれ異なる材料で形成されるものであれば、界面密着性、結晶化度、バリアー性および屈折率などに寄与することができる。したがって、前記第1および第2サブ層が互いに接触しているのであれば、前記互いに異なる材料、例えば、互いに異なる酸化物、窒化物または酸窒化物で形成することができる。無機物層が前記の通り、第3サブ層、第4サブ層またはそれ以上のサブ層を含む場合にも、互いに接触しているサブ層は他の材料、例えば他の酸化物で形成することができる。

【0036】

第1サブ層は第1屈折率を有し、第2サブ層は前記第1屈折率とは異なる第2屈折率を有することができる。このような層を積層すると、前述した効果を確保しながらも無機物層の屈折率を前記言及した範囲で調節することに有利となり得る。第1屈折率と第2屈折率の差の絶対値は、例えば、0.1以上であり得る。前記絶対値は他の例示において、0.2以上、0.3以上、0.4以上、0.5以上または0.6以上であり得る。また、前記絶対値は他の例示において、2以下、1.8以下、1.6以下、1.4以下または1.2以下の範囲内にあり得る。第1および第2屈折率のそれぞれの範囲は前記屈折率の範囲が確保されるのであれば特に制限されないが、例えば、第1サブ層の屈折率は、1.4～1.9の範囲内であり、第2サブ層の屈折率は2.0～2.6の範囲内であり得る。前記のような第1および第2サブ層は、それぞれ金属酸化物層であり得る。

【0037】

より具体的には、前記材料および形態を含むバリアー層は、例えば、基材フィルム上に第1サブ層として、 Al_2O_3 層および第2サブ層として、 TiO_2 層を順に形成することを繰返し遂行し、前記 Al_2O_3 層および TiO_2 層が交互に積層されている構造を含むものであり得る。また、前記第2サブ層として、 TiO_2 層の代わりに ZrO_2 、 HfO_2 、 La_2O_5 または TaO_5 などの、屈折率が前述した範囲を満足する層を形成することもできる。

【0038】

無機物層または各サブ層は、公知の方式を通じて形成することができるが、界面密着性の確保などの観点からALD(Atomic Layer Deposition)方式で形成した方が有利である。ALD方式は、例えば、有機金属のような前駆体と水のような前駆体を交互に被着表面上に蒸着させる過程を含み、この過程で前記各前駆体の単層(monolayer)が交互に形成されることを意味することがあり、より具体的な説明は後述する。このようなALD方式によって形成される層は、基材フィルムに所定官能基、例えば、前述したヒドロキシ基などが存在する場合にその官能基と形成過程にて反応することもあり、したがって、目的とする界面密着性を確保することができる。本明細書において特に規定しない限り、用語ALD層はALD方式で形成された無機物層を意味する。

【0039】

ALD方式の他に適用できる無機物層またはサブ層の形成方式としては、スパッタリン

10

20

30

40

50

グ (sputtering)、PLD (Pulsed Laser Deposition)、電子ビーム蒸着 (Electron beam evaporation)、熱蒸着 (thermal evaporation) または L-MBE (Laser Molecular Beam Epitaxy) などのような PVD (physical Vapor Deposition) または MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition)、HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy)、iCVD (initiated chemical vapor deposition)、PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) などの CVD (Chemical Vapor Deposition) などの方式を例示することができる。10
必要な場合に前記方式の中で使用素材に応じて適切な方式を選択することによって無機物層の性能を最大化することができる。

【0040】

本出願は前記のような有機電子素子用基板を含む有機電子素子に関するものであり得る。

【0041】

前記有機電子素子は、例えば、基材フィルムおよび無機物層を含む有機電子素子用基板；前記有機電子素子用基板の無機物層上に存在する第1電極層、有機物層および第2電極層を有する素子領域を含むことができる。

【0042】

第1および第2電極層としては、有機電子素子で通常用いられる正孔注入性または電子注入性電極層を用いることができる。前記電極層は透明電極層であるか、反射電極層であり得る。

【0043】

正孔注入性である電極層は、例えば、相対的に高い仕事関数 (work function) を有する材料を用いて形成でき、必要な場合に透明または反射材料を用いて形成することができる。例えば、正孔注入性電極層は、仕事関数が約 4.0 eV 以上の金属、合金、電気伝導性化合物またはそれらの2種以上の混合物を含むことができる。このような材料としては、金などの金属、CuI、ITO (Indium Tin Oxide)、IZO (Indium Zinc Oxide)、ZTO (Zinc Tin Oxide)、アルミニウムまたはインジウムがドーブされた亜鉛オキシド、マグネシウムインジウムオキシド、ニッケルタングステンオキシド、ZnO、SnO₂ または In₂O₃ などの酸化物材料や、ガリウムニトライドのような金属ニトライド、亜鉛セレニドなどのような金属セレニド、亜鉛スルフィドのような金属スルフィドなどが挙げられる。透明な正孔注入性電極層は、また、Au、Ag または Cu などの金属薄膜と ZnS、TiO₂ または ITO などのような高屈折の透明物質の積層体などを用いても形成することができる。

【0044】

正孔注入性電極層は、蒸着、スパッタリング、化学蒸着または電気化学的手段などの任意の手段で形成することができる。また、必要に応じて形成された電極層は公知されたフォトリソグラフィやシャドーマスクなどを用いた工程を通じてパターン化することもできる。

【0045】

電子注入性電極層は、例えば、相対的に小さい仕事関数を有する材料を用いて形成することができ、例えば、前記正孔注入性電極層の形成のために用いられる素材の中で適切な透明または反射素材を用いて形成することができるが、これに制限されるものではない。電子注入性電極層も、例えば、蒸着法またはスパッタリング法などを用いて形成することができ、必要な場合に適切にパターンニングされ得る。

【0046】

電極層の厚さは、例えば、約 90 nm ~ 200 nm、90 nm ~ 180 nm または約 90 nm ~ 150 nm 程度の厚さを有するように形成することができる。

【0047】

前記有機電子素子に含まれる基板は、さらに前記電極層と前記無機物層の間、前記無機物層と前記基材フィルムの間または無機物層が多層構造である場合、所定サブ層の間に中間層をさらに含むことができる。このような中間層は、例えば、23℃の温度で弾性係数 (Modulus of Elasticity) が20GPa以上であり得る。前記弾性係数は他の例示において、30GPa以上、40GPa以上または50GPa以上であり得る。前記弾性係数の上限は特に制限されないが、例えば、約200GPa以下、約180GPa以下、約140GPa以下、約120GPa以下または100GPa以下であり得る。このような中間層は、無機物層と電極層との間に発生し得る応力を緩和する役割をして耐久性などに寄与することができる。

10

【0048】

中間層は前記のような弾性係数を有する無機素材、有機素材または有機無機複合素材で形成することができる。中間層の形成に用いることができる素材としては、 TiO_2 、 Si_3N_4 、 MgO 、 Al_2O_3 、 ZnO または ZrO_2 などが挙げられる。

【0049】

このような中間層は多様な方式で形成することができる。しかし、前述した弾性係数への到達容易性、膜の品質、界面密着性、屈折率の調節などの側面で、前記中間層は前述したALD方式で形成するか、あるいはMLDまたはiCVD方式で形成することができる。したがって、前記中間層は、ALD層、MLD層またはiCVD層であり得る。前述した通り、ALD層はALD方式で形成された層を意味し、MLD層またはiCVD層はそれぞれMLD方式またはiCVD方式で形成された層を意味する。前記においてMLD方式はALD方式と非常に類似の方式であり、この過程で有機素材または無機素材を含む分子フラグメント (molecular fragment) が蒸着され得る。例えば、MLD方式で無機成分を形成することができる素材とエチレングリコールのような液体類または酸素源 (Oxygen source) を交互に蒸着させることによって有機無機複合物質を形成して効率的に弾性係数を調節することができる。iCVD方式は開始剤を利用した気相蒸着工程であり、素材によってはこの方式の適用を通じて優秀な中間層の形成が可能である。

20

【0050】

前記中間層の厚さは目的とする効果、例えば、弾性係数などを考慮して定めることができるもので、特に限定されるものではない。

30

【0051】

中間層は、例えば、約1.47～1.7の範囲内の低屈折率を有する素材であるか、1.8以上の高屈折率を有する素材であり得る。中間層が低屈折率素材からなる場合、前記無機物層は高屈折率、例えば、1.8以上程度の屈折率を有した方が光抽出効率などに寄与することができる。

【0052】

例示的な有機電子素子は、上部方向に順次存在する前記基材フィルムと無機物層を含む前記基板、第1電極層、有機物層、第2電極層、第2無機物層およびカバーフィルムを含むことができる。前記各層は隣接する層との間に他の層が存在しない状態で直接積層されているか、あるいは他の層を媒介として積層されていることもあり得る。

40

【0053】

本明細書において用語、上部方向は特に規定しない限り、第1電極層から第2電極層に向かう方向を意味し、用語、下部方向は特に規定しない限り、第2電極層から第1電極層に向かう方向を意味する。

【0054】

以下、明細書においては説明の便宜上、前記構造で第1電極層の下部に存在するすべての要素 (第1電極層は除外) を含む領域を基板領域と呼び、第1電極層と第2電極層およびその間に存在するすべての要素を含む領域を素子領域と呼び、第2電極層の上部に存在するすべての要素 (第2電極層は除外) を含む領域を上部領域と呼ぶ。

50

【0055】

基板領域は、ヘイズが3%~90%、3%~85%、3%~50%または3%~30%の範囲内にあり得る。このようなヘイズ範囲は、例えば、光抽出効率を上げることに有利となり得る。必要であれば、より高い光抽出効率のために、後述するように発光層の電極層との間隔などの他の要素も調節することができる。ただし、有機層での光が上部方向に放出される構造を設計する場合には基板領域のヘイズが必ずしも前述した範囲に属しない。基板領域のヘイズを調節するために、基板領域の基材フィルムのヘイズを調節するか、後述する散乱層や散乱接着剤などを適用することができる。

【0056】

基板領域は、追加的な層を含むことができる。基板領域に追加的に存在することができる層としては、散乱層、バッファー層、キャリア基板、バリアーフィルムまたは接着層などが挙げられる。

【0057】

バッファー層は、層間密着性を確保したり、前述した基材フィルムの表面粗さの調節のために形成することができる。バッファー層は、例えば、基材フィルムの上部、散乱層が形成される場合にはその上部またはバリアー層と第1電極層の間などに形成することができるが、これに制限されるものではない。後述するように、必要な場合には上部領域もバッファー層を形成することができ、本明細書では区別の便宜上、基板領域に形成されるバッファー層を第1バッファー層と呼び、上部領域に形成されるバッファー層を第2バッファー層と呼ぶことができる。

【0058】

バッファー層は高屈折層で形成することができる。本明細書において用語、高屈折層は、屈折率が約1.6以上、約1.65以上、約1.7以上または約1.75以上である層を意味し得る。高屈折層の屈折率の上限は特に制限されず、例えば、約2.5または約2.0程度であり得る。このような屈折率は、例えば光抽出効率を改善することに有利となり得る。

【0059】

バッファー層は、効率的な形成が可能で、層間密着性や平坦度を適切に確保することができる素材であれば特に制限されず、適切な素材を用いて形成することができる。バッファー層は、例えば、Alなどの金属、SiO_x、SiO_xN_y、SiN_x、AlO_x、ZnSnO_x、ITO、ZnO、IZO、ZnS、MgOまたはSnO_xなどの無機素材、ポリイミド、フルオレン環を有するカルド系樹脂(caldoresin)、ウレタン、エポキシド、ポリエステル、ポリアミク酸、ポリイミド、ポリエチレンイミン、ポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリチオール、ポリ((メタ)アクリレート)または有機シリコンなどのような有機素材などを用いて形成することができる。前記において、有機シリコンとしては、前記無機層の項目で言及した化合物またはそれを重合単位で含む高分子が挙げられる。他の例示において、バッファー層は、ジルコニウム、チタンまたはセリウムなどの金属のアルコキシドまたはアシレート(acylate)などの化合物をカルボキシル基またはヒドロキシ基などの極性基を有するバインダーと配合した素材を用いて形成することもできる。前記アルコキシドまたはアシレートなどの化合物はバインダーにある極性基と縮合反応し、バインダーの骨格内に前記金属を含ませて高屈折率を具現することができる。前記アルコキシドまたはアシレート化合物の例としては、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-*n*-プロポキシチタンまたはテトラエトキシチタンなどのチタンアルコキシド、チタンステアレート(stearate)などのチタンアシレート、チタンキレート類、テトラ-*n*-ブトキシジルコニウム、テトラ-*n*-プロポキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウムまたはテトラエトキシジルコニウムなどのジルコニウムアルコキシド、ジルコニウムトリブトキシステアレートなどのジルコニウムアシレート、ジルコニウムキレート類などが挙げられる。

【0060】

バッファー層を前述した素材の中で適切な素材を選択して形成することができる。バッ

10

20

30

40

50

ファースト層が高屈折率を有することが要求される場合に、前述した素材の中で素材自体の屈折率が高いものを選択するか、あるいは前記において選択された適切な素材と高屈折粒子を配合するか、あるいは素材中にTi前駆体(Ti precursor)などのような高屈折物質を導入した素材を用いることができる。本明細書において用語、「高屈折粒子」とは、例えば、屈折率が1.5以上、2.0以上2.5以上、2.6以上または2.7以上であることを意味し得る。高屈折粒子の屈折率の上限は、例えば、目的とする屈折率を満足させることができる範囲で選択することができる。高屈折粒子は、例えば、1nm~100nm、10nm~90nm、10nm~80nm、10nm~70nm、10nm~60nm、10nm~50nmまたは10nm~45nm程度の平均粒径を有することができる。高屈折粒子としては、アルミナ、アルミノシリケート、酸化チタンまたは酸化ジルコニウムなどが挙げられる。高屈折粒子としては、例えば、屈折率が2.5以上である粒子であって、ルチル型酸化チタンを用いることができる。ルチル型の酸化チタンはその他の粒子と比べて高屈折率を有し、したがって相対的に少ない比率でも目的とする屈折率への調節が可能であり得る。

10

【0061】

バッファ層を形成する方式は特に制限されず、例えば、前述したPVDまたはCVDの中で適切な方式を適用することができ、特にiCVD方式が適合し得る。他の例示において、バッファ層は、チタンアルコキシドまたはジルコニウムアルコキシドなどの金属アルコキシドおよびアルコールまたは水などの溶媒を配合してコーティング液を製造し、これを塗布した後、適正な温度で焼成するゾールゲルコーティング方式などを含む多様な湿式または乾式コーティング方式で形成することもできる。

20

【0062】

バッファ層の厚さは特に制限されず、バッファ層が形成される位置およびその要求機能などを考慮して適切に選択することができる。例えば、バッファ層が平坦面を確保するために散乱層上に形成される場合には、平坦面の確保のために基材フィルム上に形成される場合と比べて多少高い厚さが要求され得る。

【0063】

基板領域は適切なヘイズを確保するために散乱層をさらに含むことができる。本明細書において用語、散乱層は、例えば、その層に入射される光を散乱、屈折または回折させることができるように形成されるすべての種類の層を意味し得る。散乱層は前記のような機能を示すように具現される限り具現の形態は特に制限されない。

30

【0064】

例えば、散乱層は、マトリックス物質および散乱性領域を含む層であり得る。本明細書において用語、「散乱性領域」は、例えば、マトリックス物質または前記バッファ層などのような周囲物質とは異なる屈折率を有し、また、適切な大きさを有して入射される光を散乱、屈折または回折させることができる領域を意味し得る。散乱性領域は、例えば、粒子、あるいは空いた空間であり得る。例えば、周囲物質とは異なりながらも周囲物質と比べて高いか低い屈折率を有する粒子を用いて散乱性領域を形成することができる。散乱性粒子の屈折率は、周囲物質、例えば、前記マトリックス物質および／またはバッファ層との屈折率の差が0.3を超過するかまたは0.3以上であり得る。例えば、散乱性粒子は、1.0~3.5または1.0~3.0程度の屈折率を有することができる。散乱性粒子の屈折率は、例えば、1.0~1.6または1.0~1.3であり得る。他の例示において、散乱性粒子の屈折率は、2.0~3.5または2.2~3.0程度であり得る。散乱性粒子としては、例えば、平均粒径が50nm以上、100nm以上、500nm以上または1,000nm以上の粒子が挙げられる。散乱性粒子の平均粒径は、例えば、10,000nm以下であり得る。散乱性領域は、また、前記のような大きさを有する空いた空間であって、空気が充填されている空間によっても形成され得る。

40

【0065】

散乱性粒子または領域は、球形、楕円形、多面体または無定形のような形状を有し得るが、前記形態は特に制限されるものではない。散乱性粒子としては、例えば、ポリスチレ

50

ンまたはその誘導体、アクリル樹脂またはその誘導体、シリコン樹脂またはその誘導体、またはノボラック樹脂またはその誘導体などのような有機材料、またはシリカ、アルミナ、酸化チタンまたは酸化ジルコニウムのような無機材料を含む粒子などが挙げられる。散乱性粒子は、前記材料のうち、いずれか一つの材料だけを含むか、それらの2種以上の材料を含んで形成され得る。例えば、散乱性粒子として中空シリカ(hollow silica)などのような中空粒子またはコア／セル構造の粒子も用いることができる。散乱層は散乱性粒子などの散乱性領域を維持するマトリックス物質をさらに含むことができる。用いることのできるマトリックス物質の種類は特に制限されず、例えば、前記バッファ層の形成に用いることができるものとして言及された素材の中で適切な素材を選択して用いることができる。

10

【0066】

他の例示において、散乱層は、凹凸構造を有する層であり得る。散乱層の凹凸構造を適切に調節し、必要な場合にその上部に適切な屈折率を有するバッファ層を形成する場合に入射される光を散乱させることができる。凹凸構造を有する散乱層は、例えば、熱または光硬化性材料を硬化させる過程で、目的とする形状の凹凸構造を転写できる金型と接触させた状態で前記材料を硬化させるか、散乱層を形成する材料の層をあらかじめ形成した後でエッチング工程などを通して凹凸構造を形成して製造することができる。他の方式としては、散乱層を形成するバインダー内に適切な大きさおよび形状を有する粒子を配合する方式で形成することもできる。このような場合に前記粒子は必ずしも散乱機能を有する粒子である必要はないが、散乱機能を有する粒子を用いてもかまわない。

20

【0067】

散乱層も、例えば、湿式または乾式コーティングなどのようなコーティング方式、あるいはPVDまたはCVDのような蒸着方式で形成することができ、他の方法としては、ナノインプリンティングまたはマイクロエンボシング方式なども適用することができる。

【0068】

基板領域に含まれ得る他の層としては、バリアーフィルムが挙げられる。ガラス基板などのように材料属性上バリアー性が優秀な基板が用いられるリジッド構造と比べてフレキシブル構造ではバリアー性が相対的に低い基材フィルムが適用され、これによってバリアー性の補完のために追加的なバリアーフィルムが例えば基材フィルムの下部に存在することができる。バリアーフィルムとしては、特に制限されず、適切なバリアー性と必要な場合に透光性を確保できるものを用いることができる。

30

【0069】

バリアーフィルムは例えば、接着層によって基材フィルムに付着されていることがある。本明細書において用語、接着層は、通常的に接着剤と呼称されている物質はもちろんいわず粘着剤と呼称される素材または粘接着剤と呼称される素材などを用いて形成された層も包括する用語である。前記接着層を形成する素材は特に制限されず、例えば、アクリルポリマー、シリコンポリマー、ゴム系ポリマー、EVA(Ethylene vinyl acetate)ポリマーまたはPIB(polyisobutylene)などのようなオレフィンポリマーなどのような公知の粘／接着素材を用いて形成することができる。

40

【0070】

接着層には適切な水分遮断素材を配合することができる。以下、本明細書において水分遮断素材が配合された接着層は遮断性接着層と呼称され得る。本明細書において用語、「水分遮断素材」は物理的または化学的反応などを通して、外部から流入する水分または湿気などを吸着または除去できる成分を総称する意味で用いられ得る。接着層に配合できる水分遮断素材の具体的な種類は特に制限されず、例えば、金属酸化物、有機金属酸化物、金属塩または五酸化磷(P_2O_5)などの一種または二種以上の混合物が挙げられる。前記において金属酸化物の具体的な例としては、酸化リチウム(Li_2O)、酸化ナトリウム(Na_2O)、酸化バリウム(BaO)、酸化カルシウム(CaO)または酸化マグネシウム(MgO)などが挙げられ、金属塩の例としては、硫酸リチウム(Li_2SO_4)

50

、硫酸ナトリウム (Na_2SO_4)、硫酸カルシウム (CaSO_4)、硫酸マグネシウム (MgSO_4)、硫酸コバルト (CoSO_4)、硫酸ガリウム ($\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$)、硫酸チタン ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$) または硫酸ニッケル (NiSO_4) などのような硫酸塩、塩化カルシウム (CaCl_2)、塩化マグネシウム (MgCl_2)、塩化ストロンチウム (SrCl_2)、塩化イットリウム (YCl_3)、塩化銅 (CuCl_2)、フッ化セシウム (CsF)、フッ化タンタリウム (TaF_5)、フッ化ニオブウム (NbF_5)、臭化リチウム (LiBr)、臭化カルシウム (CaBr_2)、臭化セシウム (CsBr)、臭化セレンウム (SeBr_4)、臭化バナジウム (VBr_3)、臭化マグネシウム (MgBr_2)、ヨウ化バリウムまたはヨウ化マグネシウム (MgI_2) などのような金属ハロゲン化物；または過塩素酸バリウム ($\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$) または過塩素酸マグネシウム ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$) などのような金属塩素酸塩などが挙げられるが、これに制限されるものではない。

10

【0071】

接着層には適切な散乱粒子を配合することができ、これにより、接着層自体が適切なヘイズを示すこともできる。接着層にヘイズを示すようにする場合に光抽出効率が改善され得る。接着層に配合できる散乱粒子の種類は特に制限されず、接着層を形成する樹脂の屈折率を考慮して前記散乱層に含まれる散乱粒子の中で適切な種類を選択して用いることができる。

【0072】

基板領域に存在できる他の層としては、また前記基材フィルムの下部に一時的または永久的に付着していることができるキャリア基板が挙げられる。通常、キャリア基板としてはガラス基板のような剛性基板を適用することができる。

20

【0073】

基板領域は、多様な構造で形成することができる。例えば、基板領域は、下部方向に第1無機層と基材フィルムが順次形成された構造、前記第1無機層と基材フィルムの間にバッファ層および／または散乱層が形成されている構造、前記基材フィルムの下部にキャリアフィルムまたはバリアーフィルムが必要であれば接着剤層によって付着している構造などを有することができる。

【0074】

第1および第2電極層の間には有機物層が存在する。前記有機物層は少なくとも1個または2個以上の発光ユニットを含むことができる。このような構造において、発光ユニットで発生した光は反射電極層によって反射する過程などを経て透明電極層に放出され得る。

30

【0075】

発光ユニットが2個以上存在する場合には適切な発光のために前記複数の発光ユニットの間に中間電極層または電荷発生層がさらに存在し得る。したがって発光ユニットは電荷発生特性を有する中間電極層や電荷発生層などによって分割されている構造を有することもできる。

【0076】

発光ユニットを構成する材料は特に制限されない。業界では多様な発光中心波長を有する蛍光または燐光有機材料が公知されており、このような公知の材料の中で適切な種類を選択して前記発光ユニットを形成することができる。発光ユニットの材料としては、トリス(4-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム ($\text{tris}(4\text{-methyl-8-quinolinolate})\text{aluminum}$ (III)) (Alq_3)、4-MA1q3またはGa1q3などのAlq系列の材料、C-545T ($\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$)、DSA-アミン、TBSA、BTP、PAP-NPA、スピロ-FPA、Ph₃Si(PhTDAOXD)、PPCP(1, 2, 3, 4, 5-pentaphenyl-1, 3-cyclopentadiene) などのようなシクロペナジエン(cycloopenadiene)誘導体、DPVBi(4, 4'-bis(2, 2'-diphenyl)vinyl)-1, 1'-biphenyl)、ジスチリルベンゼンまたはその

40

50

誘導体またはDCJTB (4-(Dicyanomethylene)-2-tert-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran)、DDP、AAP、NPAMI、;またはFirpic、m-Firpic、N-Firpic、 $\text{bon}_2\text{Ir}(\text{acac})$ 、 $(\text{C}_6)_2\text{Ir}(\text{acac})$ 、 $\text{bt}_2\text{Ir}(\text{acac})$ 、 $\text{dp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ 、 $\text{bzq}_2\text{Ir}(\text{acac})$ 、 $\text{bo}_2\text{Ir}(\text{acac})$ 、 $\text{F}_2\text{Ir}(\text{bpy})$ 、 $\text{F}_2\text{Ir}(\text{acac})$ 、 $\text{op}_2\text{Ir}(\text{acac})$ 、 $\text{ppy}_2\text{Ir}(\text{acac})$ 、 $\text{tpy}_2\text{Ir}(\text{acac})$ 、 $\text{FIrppy}(\text{fac-tris}[2-(4,5'\text{-difluorophenyl})\text{pyridine-C}'2, \text{N}]\text{iridium}(\text{III}))$ または $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ (bis(2-(2'-benzo[4,5-a]thienyl)pyridinato-N, C3'))iridium(acetylactonate))などのような燐光材料などが挙げられるが、これに制限されるものではない。発光層は、前記材料をホスト(host)として含み、またペリレン(perylen)、ジスチリルビフェニル(distyrylbiphenyl)、DPT、キナクリドン(quinacridone)、ルブレン(rubrene)、BTX、ABTXまたはDCJTBなどをドーパントで含むホストドーパントシステム(Host-Dopant system)を有することもできる。

10

【0077】

発光ユニットはまた後述する電子受容性有機化合物または電子供与性有機化合物の中で発光特性を示す種類を適切に採用して形成することもできる。

20

【0078】

有機物層は、発光ユニットを含む限り、この分野に公知された他の多様な機能性層をさらに含む多様な構造で形成することができる。有機物層に含むことができる層としては、電子注入層、正孔阻止層、電子輸送層、正孔輸送層および正孔注入層などが使用できる。電子注入層または電子輸送層は、例えば、電子受容性有機化合物(electron accepting organic compound)を用いて形成することができる。前記において電子受容性有機化合物としては、特に制限されず、公知された任意の化合物を用いることができる。このような有機化合物としては、p-ターフェニル(p-terphenyl)またはクアテルフェニル(quarterphenyl)などのような多環化合物またはその誘導体、ナフタレン(naphthalene)、テトラセン(tetracene)、ピレン(pyrene)、コロネン(coronene)、クリセン(chrysene)、アントラセン(anthracene)、ジフェニルアントラセン(diphenylanthracene)、ナフタセン(naphthacene)またはフェナントレン(phenanthrene)などのような多環炭化水素化合物またはその誘導体、フェナントロリン(phenanthroline)、バソフェナントロリン(bathophenanthroline)、フェナントリジン(phenanthridine)、アクリジン(acridine)、キノリン(quinoline)、キノキサリン(quinoxaline)またはフェナジン(phenazine)などの複素環化合物またはその誘導体などが挙げられる。また、フルオレセイン(fluoroceine)、ペリレン(perylen)、フタロペリレン(phthaloperylene)、ナフタロペリレン(naphthaloperylene)、ペリノン(perynone)、プタロペリノン、ナプタロペリノン、ジフェニルプタジエン(diphenylbutadiene)、テトラフェニルプタジエン(tetraphenylbutadiene)、オキサジアゾール(oxadiazole)、アルダジン(aldazine)、ビスベンゾオキサゾリン(bisbenzoxazoline)、ピスチリル(bisstyryl)、ピラジン(pyrazine)、シクロペンタジエン(cyclopentadiene)、オキシシ(oxine)、アミノキノリン(aminoquinoline)、イミン(imine)、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール(diaminocarbazole)、ピラン(pyrane)、チオピラン(thiopyrane)、ポリメチン(polyme

30

40

50

thine)、メロシアニン(merocyanine)、キナクリドン(quinacridone)またはルブレン(rubrene)などやその誘導体、日本特許公開第1988-295695号、日本特許公開第1996-22557号、日本特許公開第1996-81472号、日本特許公開第1993-009470号または日本特許公開第1993-017764号などの公報で開示する金属キレート錯体化合物、例えば、金属キレート化オキサノイド化合物であるトリス(8-キノリノラト)アルミニウム[tris(8-quinolinolato)aluminium]、ビス(8-キノリノラト)マグネシウム、ビス[ベンゾ(エフ)-8-キノリノラト]亜鉛{bis[benzo(f)-8-quinolinolato]zinc}、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、トリス(8-キノリノラト)インジウム[tris(8-quinolinolato)indium]、トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノラト)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラト)カルシウムなどの8-キノリノラトまたはその誘導体を配位子で一つ以上有する金属錯体、日本特許公開第1993-202011号、日本特許公開第1995-179394号、日本特許公開第1995-278124号または日本特許公開第1995-228579号などの公報に開示されたオキサジアゾール(oxadiazole)化合物、日本特許公開第1995-157473号公報などに開示されたトリアジン(triazine)化合物、日本特許公開第1994-203963号公報などに開示されたスチルベン(stilbene)誘導体や、ジスチリルアリーレン(distyrylarylene)誘導体、日本特許公開第1994-132080号または日本特許公開第1994-88072号公報などに開示されたスティリル誘導体、日本特許公開第1994-100857号や日本特許公開第1994-207170号公報などに開示されたジオレフィン誘導体；ベンゾオキサゾール(benzooxazole)化合物、ベンゾチアゾール(benzothiazole)化合物またはベンゾイミダゾール(benzimidazole)化合物などの蛍光増白剤；1、4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、1、4-ビス(3-メチルスチリル)ベンゼン、1、4-ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン、ジスチリルベンゼン、1、4-ビス(2-エチルスチリル)ベンジル、1、4-ビス(3-エチルスチリル)ベンゼン、1、4-ビス(2-メチルスチリル)-2-メチルベンゼンまたは1、4-ビス(2-メチルスチリル)-2-エチルベンゼンなどのようなジスチリルベンゼン(distyrylbenzene)化合物；2、5-ビス(4-メチルスチリル)ピラジン、2、5-ビス(4-エチルスチリル)ピラジン、2、5-ビス[2-(1-ナフチル)ビニル]ピラジン、2、5-ビス(4-メトキシスチリル)ピラジン、2、5-ビス[2-(4-ビフェニル)ビニル]ピラジンまたは2、5-ビス[2-(1-ピレニル)ビニル]ピラジンなどのジスチリルピラジン(distyrylpyrazine)化合物、1、4-フェニレンジメチリジン、4、4'-フェニレンジメチリジン、2、5-キシレンジメチリジン、2、6-ナフチレンジメチリジン、1、4-ビフェニレンジメチリジン、1、4-パラ-テルフェニレンジメチリジン、9、10-アントラセンジイルジメチリジン(9、10-anthracenediylldimethylidine)または4、4'-(2、2-ジブチルフェニルビニル)ビフェニル、4、4'-(2、2-ジフェニルビニル)ビフェニルなどのようなジメチリジン(dimethylidine)化合物またはその誘導体、日本特許公開第1994-49079号または日本特許公開第1994-293778号公報などに開示されたシラナミン(silaname)誘導体、日本特許公開第1994-279322号または日本特許公開第1994-279323号公報などに開示された多官能スチリル化合物、日本特許公開第1994-107648号または日本特許公開第1994-092947号公報などに開示されているオキサジアゾール誘導体、日本特許公開第1994-206865号公報などに開示されたアントラセン化合物、日本特許公開第1994-145146号公報などに開示されたオキシネート(oxynate)誘導体、日本特許公開第1992-96990号公報などに開示されたテトラフェニルブタジエン化合物、日本特許公開第1991-296595号公報などに開示された

10

20

30

40

50

有機三官能化合物、日本特許公開第1990-191694号公報などに開示されたクマリン (coumarin) 誘導体、日本特許公開第1990-196885号公報などに開示されたペリレン (perylene) 誘導体、日本特許公開第1990-255789号公報などに開示されたナフタレン誘導体、日本特許公開第1990-289676号や日本特許公開第1990-88689号公報などに開示されたフタロペリノン (phthaloperynone) 誘導体または日本特許公開第1990-250292号公報などに開示されたスチリルアミン誘導体なども低屈折層に含まれる電子受容性有機化合物として用いることができる。また、前記において電子注入層は、例えば、LiFまたはCsFなどのような材料を用いて形成することもできる。

【0079】

正孔阻止層は、注入された正孔が発光層を通して電子注入性電極層に進入することを防止して素子の寿命と効率を向上させることができる層であり、必要な場合に公知の材料を用いて発光層と電子注入性電極層の間に適切な部分に形成することができる。

【0080】

正孔注入層または正孔輸送層は、例えば、電子供与性有機化合物 (electron donating organic compound) を含むことができる。電子供与性有機化合物としては、N、N'、N'-テトラフェニル-4、4'-ジアミノフェニル、N、N'-ジフェニル-N、N'-チ (3-メチルフェニル)-4、4'-ジアミノビフェニル、2、2-ビス (4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル) プロパン、N、N、N'、N'-テトラ-*p*-トリル-4、4'-ジアミノビフェニル、ビス (4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル) フェニルメタン、N、N'-ジフェニル-N、N'-ジ (4-メトキシフェニル)-4、4'-ジアミノビフェニル、N、N、N'、N'-テトラフェニル-4、4'-ジアミノフェニルエーテル、4、4'-ビス (ジフェニルアミノ) クアドリフェニル [4、4'-bis (diphenylamino) quadruphenyl]、4-N、N-ジフェニルアミノ- (2-ジフェニルビニル) ベンゼン、3-メトキシ-4'-N、N-ジフェニルアミノスチルベンゼン、N-フェニルカルバゾール、1、1-ビス (4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル) シクロヘキサン、1、1-ビス (4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、ビス (4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル) フェニルメタン、N、N、N-トリ (p-トリル) アミン、4- (ジ-*p*-トリルアミノ)-4'- [4- (ジ-*p*-トリルアミノ) スチリル] スチルベン、N、N、N'、N'-テトラフェニル-4、4'-ジアミノビフェニルN-フェニルカルバゾール、4、4'-ビス [N- (1-ナフチル)-N-フェニルアミノ] ビフェニル、4、4'-ビス [N- (1-ナフチル)-N-フェニルアミノ] *p*-ターフェニル、4、4'-ビス [N- (2-ナフチル)-N-フェニルアミノ] ビフェニル、4、4'-ビス [N- (3-ジ-*p*-トリルアミノ)-N-フェニルアミノ] ビフェニル、1、5-ビス [N- (1-ナフチル)-N-フェニルアミノ] ナフタレン、4、4'-ビス [N- (9-アントリル)-N-フェニルアミノ] ビフェニルフェニルアミノ] ビフェニル、4、4'-ビス [N- (1-アントリル)-N-フェニルアミノ] -*p*-ターフェニル、4、4'-ビス [N- (2-フェナントリル)-N-フェニルアミノ] ビフェニル、4、4'-ビス [N- (8-フルオランテニル)-N-フェニルアミノ] ビフェニル、4、4'-ビス [N- (2-ピレニル)-N-フェニルアミノ] ビフェニル、4、4'-ビス [N- (2-ペリレニル)-N-フェニルアミノ] ビフェニル、4、4'-ビス [N- (1-コロネニル)-N-フェニルアミノ] ビフェニル (4、4'-bis [N- (1-corononyl)-N-phenylamino] biphenyl)、2、6-ビス (ジ-*p*-トリルアミノ) ナフタレン、2、6-ビス [ジ- (1-ナフチル) アミノ] ナフタレン、2、6-ビス [N- (1-ナフチル)-N- (2-ナフチル) アミノ] ナフタレン、4、4'-ビス [N、N-ジ (2-ナフチル) アミノ] ターフェニル、4、4'-ビス {N-フェニル-N- [4- (1-ナフチル) フェニル] アミノ} ビフェニル、4、4'-ビス [N-フェニル-N- (2-ピレニル) アミノ] ビフェニル、2、6-ビス [N、N-ジ- (2-ナフチル) アミノ] フルオレンまたは4、4'-ビス (N、N-ジ-

10

20

30

40

50

p-トリルアミノ)ターフェニル、およびビス(N-1-ナフチル)(N-2-ナフチル)アミンなどのようなアリルアミン化合物が代表的に挙げられるが、これに制限されるものではない。

【0081】

正孔注入層や正孔輸送層は、有機化合物を高分子中に分散させるか、前記有機化合物から由来した高分子を用いて形成することもできる。また、ポリパラフェニレンビニレンおよびその誘導体などのように、いわゆる π -共役高分子(π -conjugated polymers)、ポリ(N-ビニルカルバゾール)などの正孔輸送性非共役高分子またはポリシランの σ -共役高分子なども用いることができる。

【0082】

正孔注入層は、銅フタロシアニンのような金属フタロシアニンや非金属フタロシアニン、カーボン膜およびポリアニリンなどの電氣的に伝導性である高分子を用いて形成するか、前記アリルアミン化合物を酸化剤としてルイス酸(Lewis acid)と反応させて形成することもできる。

【0083】

有機層の具体的な構造は特に制限されない。この分野では正孔または電子注入電極層と有機層、例えば、発光層、電子注入または輸送層、正孔注入または輸送層を形成するための多様な素材およびその形成方法が公知されており、前記有機電子装置の製造には前記のような方式をすべて適用することができる。

【0084】

有機電子素子の上部領域は上部方向に順次形成された無機物層とカバーフィルムを含むことができる。前記有機電子素子用基板で無機物層と区分するために前記上部領域に含まれる無機物層を以下では第2無機物層と呼び、基板に含まれる無機物層は第1無機物層と呼ぶことができる。

【0085】

第2無機物層は、外部物質の浸透を遮断、抑制または緩和して耐久性を確保するために存在し、具体的な素材および形成方式は前記第1無機物層の項目で言及したものと類似し得る。ただし、光が基板領域側に放出されるように設計される場合に第2無機物層は第1無機物層のような高屈折率を有するように形成する必要はない。

【0086】

第2無機物層の上部に存在するカバーフィルムは、有機電子素子を保護する構造として、例えば、公知のバリアーフィルム、金属シートまたは伝導性フィルムなどであるか、前記中の2種以上の積層構造であり得る。上部領域でカバーフィルムは、接着層、例えば、前述した遮断性接着層を通じて第2無機物層の上部に付着していることができる。

【0087】

本出願はまた、前記有機電子素子、例えば、有機発光素子の用途に関するものである。前記有機発光素子は、例えば、液晶表示装置(LCD; Liquid Crystal Display)のバックライト、照明各種センサ、プリンタ、コピー機などの光源、車両用計器光源、信号灯、表示灯、表示装置、面状発光体の光源、ディスプレイ、装飾または各種ライトなどに効果的に適用することができる。

【0088】

一つの例示において、本出願は、前記有機発光素子を含む照明装置に関するものである。前記照明装置またはその他の用途に前記有機発光素子が適用される場合に、前記装置などを構成する他の部品やその装置の構成方法は特に制限されず、前記有機発光素子が用いられる限り、該当分野に公知されている任意の材料や方式をすべて採用できる。

【0089】

本出願は前記のような有機電子素子用基板の製造方法に関するものであり得る。

【0090】

すなわち、基材フィルム上に厚さが7nm以下である第1および第2サブ層の積層構造を形成して無機物層を形成することを含む有機電子素子用基板の製造方法に関するもので

10

20

30

40

50

あり得る。前記有機電子素子用基板は7 nm以下のサブ層を形成することによって、無機物層の結晶化を防止し、目的とするWVTR、例えば、 $10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{day} \sim 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ の範囲のWVTRを確保することができる。

【0091】

前記無機物層を構成するサブ層は前述した有機電子素子で言及したすべての物質から製造することができ、無機物層の部分的な結晶化を防止することができるようにする厚さ範囲で、多層膜を形成できる前述したALD法を含む公知のすべての方法を制限なく含むことができる。

【0092】

すなわち、本出願の無機物層は、前述した無機物層の形成方法のうち選択されるいずれか一つまたは二つ以上の方法を複数適用して形成することができる。例えば、前述したサブ層の形成材料およびALD法を利用して第1サブ層を形成した後、第1サブ層と異なる材料およびALD法を利用して第2サブ層を形成する工程を繰り返し遂行し、無機物層を形成することができる。

10

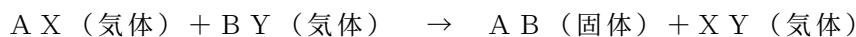
【0093】

前記無機物層の形成方法の一例である、ALD法の原理はAXとBYという気体形態の物質を原料に利用してABという固体物質からなる薄膜を蒸着し、副産物で気体形態のXYを生成する場合を例にして説明することができ、化学反応式を簡単に表示すると下記の化学反応式1の通りである。

【0094】

20

[化学反応式1]



すなわち、ALD法は気体状のAX物質を供給し、基板の表面に吸着させた後、余分のAXをアルゴンガスなどの不活性物質を利用して除去し、気体状のBY物質を供給し、基板に吸着されているAXと反応させる。その後、余分のBYと副産物XYを除去する工程を繰り返し遂行する。

【0095】

前記のようなALD法を通じて、基材フィルム上に目的とする厚さ範囲で無機物層を形成することができ、無機物層の部分的な結晶化を防止することができる。

【0096】

30

具体的には、本出願の無機物層の第1および第2サブ層は7 nm以下の厚さを有するようにALD法を利用して形成することができる。前記のような厚さで、目的とする無機物層の部分的な結晶化を防止することができる。

【0097】

また、第1および第2サブ層を交互に形成し、多層構造を含む無機物層を形成することができる。

【0098】

無機物層の550 nm波長に対する屈折率は前述した第1電極層および基材フィルムなどの屈折率範囲を考慮して適切に選択することができ、一例として、無機物層の屈折率は1.8~2.2の範囲を有することができる。前記屈折率の範囲は基材フィルムの屈折率、サブ層の厚さおよびサブ層を形成する物質の種類などによって設定され得る。

40

【0099】

本出願の有機電子素子用基板の製造方法により製造された有機電子素子用基板は有機電子素子を含むディスプレイに適合したWVTRを達成することができ、公知の無機バリア層の単層構造または接着剤層を媒介として無機バリア層を複数積層する構造と比べて、WVTRが優秀で、光特性が優れ、耐久性が向上した有機電子素子用基板を提供することができる。

【発明の効果】

【0100】

本出願においては、有機電子素子用基板、その製造方法およびその用途を提供すること

50

ができる。本出願の基板はフレキシブル基材フィルムと無機物層を含み、前記無機物層は少なくとも2層以上の薄い厚さの層の多層構造を含む。このような無機物層は結晶性が抑制されて優秀な物性、例えば、バリアー性を有することができる。また、前記多層構造の採用を通じて前記のようなバリアー性と共に従来の無機物層では具現することが困難であった物性、例えば高屈折率を兼ね備えた無機物層を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【0101】

【図1】例示的な有機電子素子用基板を示す模式図。

【図2】実施例の無機物層の写真。

【図3】比較例の無機物層の写真。

10

【発明を実施するための形態】

【0102】

以下、本出願に従う実施例および本出願に従わない比較例を通じて本出願をより具体的に説明するが、本出願の範囲は下記に提示された実施例によって制限されるものではない。

【0103】

1. WVTR (Water Vapor Transmission Rate) の測定方法

有機電子素子用基板のWVTRは無機物層を含む基板の試片(10cm×10cm)を40℃および90%の相対湿度条件でPERMATRAN-W3/31(MOC CON, Inc製品)のマニュアルにより作動して測定した。

20

【0104】

[実施例1]

フレキシブル基材フィルムであるPI(polyimide)フィルムに次の方式でバリアー層である無機物層を形成した。まず、PI(polyimide)フィルムをキャリア基板である有機基板上に位置させ、ALD方式で無機物層を形成した。無機物層は、単独蒸着時に屈折率が約1.6~1.8程度の範囲内である Al_2O_3 の層と単独蒸着時に屈折率が約2.0~2.4程度の範囲内である TiO_2 層を交互に蒸着し、最終的に屈折率が約1.8~2.2の範囲となるように無機物層を形成した。 Al_2O_3 の層は公知のALD方式にしたがって約200℃の温度で前駆体としてトリメチルアルミニウム層と水(H_2O)層を交互に吸着させて形成し、 TiO_2 の層も公知されたALD方式により約200℃の温度で前駆体として $TiCl_4$ の層と水(H_2O)層を交互に吸着させて形成した。形成された無機物層の構造は Al_2O_3 層(厚さ4.5nm)/ TiO_2 層(厚さ:6.3nm)/ Al_2O_3 層(厚さ:3.9nm)/ TiO_2 層(厚さ:5.8nm)/ Al_2O_3 層(厚さ:3.8nm)/ TiO_2 層(厚さ5.8nm)を含む。前記無機物層のTEM写真は図2に示されており、基板のWVTRおよび結晶化形成の有無は下記の表1の通りである。

30

【0105】

[実施例2]

無機物層を2層(Al_2O_3 / TiO_2 / Al_2O_3 / TiO_2)に形成したことを除いては実施例1と同じ方式で基板を製造した。

40

【0106】

[比較例1]

実施例1で用いたものと同じPIフィルムにスパッタリング方式で Al_2O_3 層を約36nm厚さで形成した。製造された前記無機物層の写真は図3に示されており、基板のWVTRおよび結晶化形成の有無は下記の表1の通りである。

【0107】

【表 1】

〔表 1〕

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
結晶化有無	結晶化なし	結晶化なし	結晶が観測される
WVTR	10^{-5} g/m ² /day	10^{-4} g/m ² /day	10^{-1} g/m ² /day

【符号の説明】

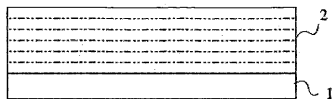
10

【0108】

1. フレキシブル基材フィルム
2. 無機物層

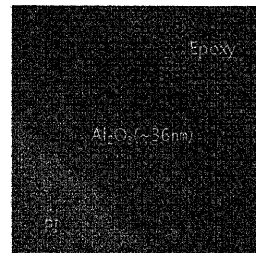
【図 1】

[Fig. 1]



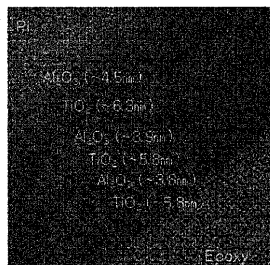
【図 3】

[Fig. 3]



【図 2】

[Fig. 2]



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 5 B 33/14 A

(31)優先権主張番号 10-2014-0131579

(32)優先日 平成26年9月30日(2014.9.30)

(33)優先権主張国・地域又は機関
韓国(KR)

合議体

審判長 里村 利光

審判官 関根 洋之

審判官 河原 正

(56)参考文献 米国特許出願公開第2012/0132953 (US, A1)

特表2013-504866 (JP, A)

特開2004-1296 (JP, A)

特開2004-79432 (JP, A)

特開2014-141055 (JP, A)

特表2010-511267 (JP, A)

特開2011-150803 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H05B 33/02

H05B 33/04

H05B 33/10

H01L 51/50

B32B 9/00

G09F 9/30