

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-507831

(P2012-507831A)

(43) 公表日 平成24年3月29日 (2012.3.29)

|                             |            |             |
|-----------------------------|------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                | F I        | テーマコード (参考) |
| <b>H05B 33/02 (2006.01)</b> | H05B 33/02 | 3K107       |
| <b>H05B 33/10 (2006.01)</b> | H05B 33/10 |             |
| <b>H01L 51/50 (2006.01)</b> | H05B 33/14 | A           |
| <b>H05B 33/22 (2006.01)</b> | H05B 33/22 | Z           |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁)

|               |                              |          |                       |
|---------------|------------------------------|----------|-----------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2011-534643 (P2011-534643) | (71) 出願人 | 505005049             |
| (86) (22) 出願日 | 平成21年10月23日 (2009.10.23)     |          | スリーエム イノベイティブ プロパティ   |
| (85) 翻訳文提出日   | 平成23年6月23日 (2011.6.23)       |          | ズ カンパニー               |
| (86) 国際出願番号   | PCT/US2009/061819            |          | アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133  |
| (87) 国際公開番号   | W02010/051229                |          | -3427, セント ポール, ポスト オ |
| (87) 国際公開日    | 平成22年5月6日 (2010.5.6)         |          | フィス ボックス 33427, スリーエ  |
| (31) 優先権主張番号  | 12/262, 393                  |          | ム センター                |
| (32) 優先日      | 平成20年10月31日 (2008.10.31)     | (74) 代理人 | 100099759             |
| (33) 優先権主張国   | 米国 (US)                      |          | 弁理士 青木 篤              |
|               |                              | (74) 代理人 | 100092624             |
|               |                              |          | 弁理士 鶴田 準一             |
|               |                              | (74) 代理人 | 100114018             |
|               |                              |          | 弁理士 南山 知広             |
|               |                              | (74) 代理人 | 100160716             |
|               |                              |          | 弁理士 遠藤 力              |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高屈折率の充填材層及びパッシベーション層を備える光抽出フィルム

## (57) 【要約】

光抽出を強化するための本願の多機能光学フィルムは、可撓性基板、構造化層、高屈折率の充填材層、及び任意のパッシベーション層を含む。構造化層は、光生成領域の十分近くに配置された、マイクロ複製した回折又は散乱ナノ構造を効果的に使用し、有機発光ダイオード (OLED) 装置からのエバネセント波の抽出を可能にする。充填材層は、構造化層の屈折率と異なる屈折率を有する材料を有する。充填材層はまた、光抽出フィルムを OLED ディスプレイ装置の層に合わせるために、構造化層の上に平坦化層を供給する。光抽出効率の改善を超えた追加の機能性をもたらすために、フィルムは、それに追加され又はその中に組み込まれた追加層を放射表面に有してもよい。

【選択図】 図 1

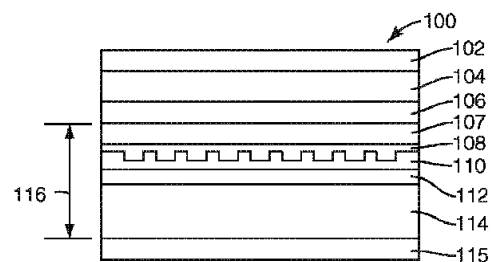


Fig. 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

自発光型光源からの光抽出を強化するための多機能光学フィルムであって、  
可撓性基板と、

第 1 の屈折率を有する抽出要素の構造化層であって、前記光学フィルムが前記自発光型光源に対置されたとき、前記抽出要素の相当な部分が、前記自発光型光源の発光領域と光連通する、構造化層と、

前記第 1 の屈折率とは異なる第 2 の屈折率を有する材料を含む充填材層であって、前記充填材層が前記抽出要素の上に平坦化層を形成し、前記構造化層の屈折率と前記充填材層の屈折率との差が 0.3 以上である、充填材層と、を含む多機能光学フィルム。

10

## 【請求項 2】

前記充填材層の屈折率が 1.8 超である、請求項 1 に記載の多機能光学フィルム。

## 【請求項 3】

前記構造化層の屈折率が 1.5 以下である、請求項 1 に記載の多機能光学フィルム。

## 【請求項 4】

前記抽出要素が、ナノ構造化機能を含む、請求項 1 に記載の多機能光学フィルム。

## 【請求項 5】

前記充填材層の材料がナノ粒子で充填されたポリマー材料を含む、請求項 1 に記載の多機能光学フィルム。

## 【請求項 6】

20

前記基板が、ポリマーフィルム、実質的に光透過性である材料、又はバリア材料のいずれか 1 つを含む、請求項 1 に記載の多機能光学フィルム。

## 【請求項 7】

前記構造化層の反対面の前記充填材層に隣接して配置されたパッシベーション層を更に含む、請求項 1 に記載の多機能光学フィルム。

## 【請求項 8】

前記パッシベーション層が、低透過性の光学的に透明な高屈折材料を含む、請求項 7 に記載の多機能光学フィルム。

## 【請求項 9】

30

光抽出を強化するための光学フィルムを作製する方法であって、  
可撓性基板の上に第 1 の屈折率を有する有機材料の層をコーティングする工程と、  
前記有機材料の中にナノ構造化形状を付与してナノ構造化表面を作製する工程と、  
前記ナノ構造化表面に充填材層を適用して前記ナノ構造化表面上に平坦化層を形成する工程と、を含む、

前記充填材層が、前記第 1 の屈折率とは異なる第 2 の屈折率を有する材料を含み、前記ナノ構造化形状の屈折率と前記充填材層の屈折率との差が 0.3 以上であり、

前記光学フィルムが自発光型光源に対置されたとき、前記ナノ構造化形状の相当な部分が、自発光型光源の発光領域と光連通する、方法。

## 【請求項 10】

前記充填材層の屈折率が 1.8 超である、請求項 9 に記載の方法。

40

## 【請求項 11】

前記ナノ構造化形状の屈折率が 1.5 以下である、請求項 9 に記載の方法。

## 【請求項 12】

前記付与する工程が、  
ナノ構造化形状を有するマスターツールを供給することと、  
前記有機材料が前記ツールに対して当てられた状態で、前記有機材料の前記層を有する前記可撓性基板を前記ツールに適用し、前記有機材料の中に前記ナノ構造を付与することと、を含む、請求項 9 に記載の方法。

## 【請求項 13】

前記付与する工程が、前記ナノ構造化形状を前記有機材料の上に印刷することを含む、

50

請求項 9 に記載の方法。

【請求項 14】

前記付与する工程が、前記ナノ構造化形状を前記有機材料の中にエンボス加工することを含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 15】

前記充填材層を適用して前記平坦化層を形成するために、液体コーティング、蒸着コーティング、粉体コーティング、ラミネーション、ディップコーティング、又はロールツーロールコーティングのいずれか 1 つの方法を使用することを更に含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 16】

前記構造化層の反対面の前記充填材層にパッシベーション層を適用することを更に含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 17】

前記パッシベーション層が、低透過性の光学的に透明な高屈折材料を含む、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

光抽出を強化するための光学フィルムを作製する方法であって、

第 1 の屈折率を有するナノ粒子を可撓性基板の上に適用する工程であって、前記光学フィルムが自発光型光源に対置されたとき、前記ナノ粒子の相当な部分が、前記自発光型光源の発光領域と光連通する、適用工程と、

前記ナノ粒子の上に充填材層をオーバーコーティングして、前記ナノ粒子の上に平坦化層を形成する工程であって、前記充填材層が、前記第 1 の屈折率とは異なる第 2 の屈折率を有し、前記ナノ粒子の屈折率と前記充填材層の屈折率との差が 0.3 以上である、オーバーコーティング工程と、を含む方法。

【請求項 19】

前記充填材層の屈折率が 1.8 超である、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

前記ナノ粒子の屈折率が 1.5 以下である、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 21】

前記適用する工程が、

前記可撓性基板の上に、溶媒内に分散した前記ナノ粒子をコーティングすることと、前記充填材層をオーバーコーティングする前に、前記溶媒を蒸発させることと、を含む、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 22】

前記適用する工程が、前記ナノ粒子を乾燥形態で前記可撓性基板に適用することを含む、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 23】

前記構造化層の反対面の前記充填材層にパッシベーション層を適用する工程を更に含む、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 24】

前記パッシベーション層が、低透過性の光学的に透明な高屈折材料を含む、請求項 23 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

有機発光ダイオード (OLED) は、新しいディスプレイ及び照明技術のための基本であり、高解像度又は高画素数の高精細ディスプレイのアプリケーション並びに、高効率で広い面積の、可撓性の照明アプリケーションに良好に適合する。OLED 装置は、カソードとアノードとの間に挟まれたエレクトロルミネセント有機材料の薄膜を含み、これらの電極の一方又は両方は透明な伝導体である。電圧が OLED 装置に印加されると、電子及

10

20

30

40

50

び正孔は、それぞれ対応する電極から注入されて、放射性励起子の中間生成物を介してエレクトロルミネセント有機材料内に再結合する。

#### 【0002】

OLED装置において、生成した光の70%以上が装置構造体内のプロセスのために典型的には失われる。より高い屈折率の有機層及び酸化インジウムスズ(ITO)層とより低い屈折率の基板層との間のインターフェース(interfaces)での光の捕捉が、この低い抽出効率の主な原因である。放射された光の比較的少量のみが、透明な電極を通して「有用な光」として現われる。光の大半は内部反射し、内部反射する光は、装置の端部からの光の放射となるか、又は装置内で捕捉されるか、あるいはパスを繰り返した後で、装置内で吸収されて最終的に消滅する。

10

#### 【0003】

蛍光染料若しくはリン光性材料を使用して、電荷注入層又は輸送層の改質などの方法によって、又は多層構造体(例えば、K. Meerholz, Adv. Funct. Materials v. 11, no. 4, p 251 (2001))を参照)を使用することによって、OLEDの内部量子効率(注入された電子1個当たりの生成される光子の数)を改善する努力がなされてきた。光抽出効率(内部で生成される光子の数に対しての、構造体から現われる光子の数)は、発光層自体に対する外部の要因によって影響を受ける場合がある。

#### 【0004】

ボトムエミッション型(bottom emitting) OLEDは、高屈折率層(光生成、キャリア移動、注入又はブロックのための有機層並びに典型的に、透明な導電性酸化物層)並びに低屈折率の基板材料(典型的にガラス、しかしポリマーフィルムの場合もある)を含有するコアからなると考えられることがある。したがって、コア内で生成される光は、2つの高屈折率と低屈折率とのインターフェースに衝突する場合があり、その場合には光が内部反射する場合がある。第1のインターフェースでの衝突の結果、コアから逃げることのできない光は、導波路モードに制限され、その一方で、第1のインターフェースを通過するが、基板から空中へのインターフェースでの反射の結果、基板から逃げることのできない光は、インターフェースに制限される。同様な光学的喪失が、トップエミッション型(top emitting) OLED内のインターフェースにより発生する。

20

#### 【0005】

様々な解決策が提案されており、そのインターフェース(例えば、マイクロレンズ又は粗面)を阻害することにより、基板と空気とのインターフェースに到達する光に影響を与えようとする提案もあった。別の案は、基板の中に又は接着剤の中に散乱要素を導入する(PC T出願国際公開第2002037580 A1号(Chou)参照)ことで、これにより基板モードを遮断して装置の外に光を向け直すものである。いくつかの予備実験的試みさえもあり、そのインターフェースに散乱要素又は回折要素を導入することにより、コアと基板とのインターフェースを阻害する試みもあった。散乱構造又は回折構造がこのインターフェースに配置されたとき、光抽出において最も効果的であるということを、詳細な解析が示している(M. Fujitaら、Jpn. J. Appl. Phys. 44(6A), pp. 3669~77(2005))。散乱要素又は回折要素と充填材料との間の屈折率差が大きいとき、及び屈折率差変動の長さスケールが光の波長に同程度であるとき、散乱効率は最大となる(例えば、F. J. P. Schuurmansら、Science 284(5411), pp. 141~143(1999)を参照)。

30

40

#### 【0006】

この光抽出層と接触する、欠陥のないOLED装置の製造は、滑らかで平坦な表面を必要とし、よって光抽出フィルムの上面の平坦性が重要である。しかしながら、OLEDの外に光を結合するために、電極構造体に波形を付けるいくつかの研究がなされている(M. Fujita, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 44(6A), pp. 3669~77(2005))。これにより装置内の電界に対して得られる結果は、悪影響を有すると見込まれる。よって、このインターフェースの阻害の一方で、装置の電気

50

的動作に悪影響を与えないように、多大な注意が払われなければならない。これらの相対する課題のバランスをとるための実用的な解決策はまだ提案されていない。

【0007】

無機発光ダイオード（LED）での外部効率において同様な問題が存在し、ここでは、活性物質のとても高い屈折率が、内部で生成した光の抽出を厳しく制限する場合がある。これらの場合において、フォトニック結晶（PC）材料を利用し、抽出効果を改善するいくつかの試みがなされている（S. Fan, Phys. Rev. Letters v. 78, no. 17, p. 3294 (1997); H. Ichikawa, Appl. Phys. Letters V. 84, p. 457 (2004)）。OLED効率改善に関連した、PCの利用における同様な報告（M. Fujita, Appl. Phys. Letters v. 85, p. 5769 (2004); Y. Lee, Appl. Phys. Letters v. 82, p. 3779 (2003)）が登場し始めているが、既に報告された結果は、既存のOLED製造プロセスの中にそれらを組み入れるのを促進せず、時間がかかりコストのかかる手順である。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

したがって、これらの装置の製造プロセスに適合する、OLEDからの光抽出を強化することができる製品に対する必要性が存在する。

【課題を解決するための手段】

20

【0009】

本発明に従う、光抽出を強化するための多機能光学フィルムは、可撓性基板、構造化層及び充填材層を含む。抽出要素の構造化層は第1の屈折率を有し、この抽出要素の相当な部分は、光学フィルムが自発光型光源に対置されたとき、自発光型光源の発光領域と光連通（optical communication）する。充填材層は、第1の屈折率とは異なる第2の屈折率を有する材料を有し、構造化層の屈折率と充填材層の屈折率との差は、0.3以上である。充填材層はまた、抽出要素の上に平坦化層を形成する。フィルムは、所望により、構造化層の反対側の充填材層に隣接して配置されるパッシベーション層を有してよい。

【0010】

光抽出を強化するための多機能な光学フィルムを作製する、本発明に従う方法は、可撓性基板の上に、第1の屈折率を有する材料の層をコーティングする工程を含む。ナノ構造化形状は、有機材料の中に付与されてナノ構造化表面を作製する。ナノ構造化形状を有する有機材料は硬化される。充填材層は次いで、ナノ構造化表面に適用され、ナノ構造化表面上に平坦化層を形成する。充填材層は、第1の屈折率とは異なる第2の屈折率を有する材料を含み、ナノ構造化形状の屈折率と充填材層の屈折率との差は、0.3以上である。この方法は、所望により、充填材層をナノ構造化表面の上に適用した後で、充填材層の上にパッシベーション層を適用する工程を含んでよい。

30

【図面の簡単な説明】

【0011】

添付図面は本明細書の一部に組み込まれ、構成するものであって、該明細書の記載と共に本明細書の利点と原則を説明する。添付図面は、下記である。

40

【図1】光抽出フィルムを有するボトムエミッション型OLEDディスプレイ装置の図。

【図2】光抽出フィルムを有するトップエミッション型OLEDディスプレイ装置の図。

【図3】固体照明要素のために特に調節されたOLEDの図。

【図4】光抽出フィルムを有するOLEDバックライトユニットの図。

【図5】LCDのバックライトユニットとして使用されるOLEDを示す図。

【図6】抽出要素の可能な空間的構成を示す図。

【図7】抽出要素の可能な空間的構成を示す図。

【図8】抽出要素の可能な空間的構成を示す図。

【図9】抽出要素の可能な表面構成を示す図。

50

【図 1 0】抽出要素の可能な表面構成を示す図。

【図 1 1】抽出要素の可能な表面構成を示す図。

【図 1 2】抽出要素の可能な表面構成を示す図。

【図 1 3】抽出要素の可能な表面構成を示す図。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本願の実施形態は、ポリマー複製プロセスにおいて、光を抽出するナノ構造体又は他のナノ構造体を形成する方法を含み、O L E D 装置のための光抽出フィルムを形成するためのナノ粒子の直接成膜 (direct deposition) 又は他のプロセスを含む。多機能フィルム製品は、光抽出を強化することに加えて、基板、封止材、バリア層、フィルタ、偏光板又は色変換器などの追加の機能の役割を果たすことができ、O L E D 装置の製造中又は製造後に用いてもよい。フィルムの構造は、装置内の高屈折率の層と低屈折率の層との間のインターフェースを改質することによる装置からの光抽出の改善された効率に関して、フォトリソニック結晶又は他のナノ構造体に基づいている。

【0013】

本発明の要素は、制御される光の波長と同程度又は波長未満の寸法の構造体の提供と、構造体を囲む領域に充填し、また O L E D 構造体と接触するようになる、実質的に滑らかな表面を提示するために構造体を平坦化するための、対照的な屈折率を有する材料の提供と、対策をしなければ同領域に捕捉されてしまうであろう光を効果的に抽出するために発光領域から十分短い距離内の、この対照的な屈折率のナノ構造化層の配置と、を含む。高屈折率材料を使用して得られた平坦化は、光抽出フィルムを使用して製造された O L E D 装置及び光抽出フィルムを使用せずに製造された O L E D 装置に類似の電流電圧動作を示させるために十分である。

【0014】

高屈折率材料から低屈折率媒質を有するインターフェースへ入射する光は、臨界角度  $\theta_c$  を超える全ての入射角度に関して全反射 (T I R) する ( $\theta_c = \sin^{-1} (n_2 / n_1)$  ) によって定義され、式中、 $n_1$  は高屈折率領域の屈折率であり、 $n_2$  は低屈折率領域の屈折率である)。T I R によって反射されたこの光に関する電磁場は、エバネセント定在波内のより低い屈折率の領域の中に延在するが、この電磁場の強度はインターフェースからの距離に伴い急激に減少する。このエバネセント区域内に配置された吸収又は分散体 (entities) は、典型的に約 1 波長の厚さで、T I R を妨害し、光にインターフェースを通過させることができる。したがって、それが分散又は回折によって放射領域からの光の抽出を生じさせることにおいて最も効果的であるためには、ナノ構造化された屈折率差のある層がエバネセント区域内に位置されることが好ましい。代替のナノ構造化された屈折率差のある層は、光学フィルムが自発光型光源に対置されたときに、自発光型光源の発光領域と光連通しているだけでよい。用語「光連通 (optical communication)」は、光源から生じた光場の相当な部分が、散乱粒子又はナノ構造体に達することができることを意味する。

【0015】

複製マスターツールは、次第に大きくなる面積の上に、光抽出のために要求される平均周期である 200 ナノメートル (nm) ~ 2000 ナノメートル (nm) の規則的又はランダムな構造体で、製造することができる。連続鋳造及び硬化 (3 C : continuous cast and cure) などの、マイクロ複製プロセス (microreplication process) と、このツールの能力との組み合わせは、フィルム基板の表面上の、フォトリソニック結晶構造体又は他のナノ構造体の形成を可能にする。3 C プロセスの実施例は、以下の特許：米国特許第 4, 374, 077 号、同第 4, 576, 850 号、同第 5, 175, 030 号、同第 5, 271, 968 号、同第 5, 558, 740 号及び同第 5, 995, 690 号に記載されており、これらの全ては参照により本明細書に組み込まれる。

【0016】

用語「ナノ構造体」又は「ナノ構造体 (複数)」は 2 マイクロメートル未満、より好ま

10

20

30

40

50

しくは1マイクロメートル未満の、少なくとも1つの寸法（例えば、高さ、長さ、幅、又は直径）を有する構造体を指す。ナノ構造体は、粒子及び設計された形状を含むが、これらに必ずしも限定されない。粒子及び設計された形状は、例えば規則的又は不規則的な形状を有することができる。かかる粒子は、ナノ粒子とも呼ばれる。

【0017】

用語「ナノ構造化」は、ナノ構造体を有する材料又は層を指す。

【0018】

用語「フォトニック結晶構造体」は、材料内で可能な電磁場モードのスペクトラム内で、構造体がギャップを作るのを可能にする、十分に異なる屈折率の材料が散在された周期的又は準周期的光学ナノ構造体を指す。

10

【0019】

用語「屈折率」は、屈折の率を指す。

【0020】

用語「充填材」は、構造体内の隙間を充填するか、又は構造体を平坦化するために、構造体の中に組み込まれる材料、又は構造体とは異なる屈折率の材料を指す。

【0021】

用語「抽出要素」は、自発光型光源からの光抽出を強化するナノ構造体の任意のタイプ及び配置を示す。抽出要素は好ましくは、体積分布内に含有されない。

【0022】

ボトムエミッション型OLEDディスプレイ装置

20

図1は、光抽出フィルムを有するフィルム基板を有する、ボトムエミッション型OLED装置100の構造体を示す。ボトムエミッション型OLED装置は、基板を介して発光するOLED装置として定義されている。表1は、図1に示される参照番号によって識別される、装置100の例示の要素及びこれらの要素の構成を示す。装置100の各層は、下層の上にコーティングされるか、ないしは別の方法で下層に適用される。

【0023】

【表1】

| 表1－光抽出フィルムを有するボトムエミッション型OLED装置 |           |
|--------------------------------|-----------|
| 参照番号                           | 要素のタイプ    |
| 102                            | 電極1       |
| 104                            | 有機層       |
| 106                            | 電極2       |
| 107                            | パッシベーション層 |
| 108                            | 高屈折率構造体   |
| 110                            | 低屈折率構造体   |
| 112                            | 任意のバリア層   |
| 114                            | 基板        |
| 115                            | 任意の機能層    |
| 116                            | 光抽出フィルム   |

30

40

【0024】

基板114は、所望の放射された波長に実質的に透明（透過性）であり、装置に対して十分な機械的支持及び熱安定性をもたらす材料からなる。基板114は、好ましくは可撓性材料を含む。基板材料の例には、ガラス、可撓性ガラス、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」）、又は他の半透明若しくは透明材料が挙げられる。基板114は、所望によりバリア層として機能することもできる。また、基板114は所望により染料又は粒子を含有することができ、それはテンターに張

50

られ又はプリズム構造体を含むことができる。

#### 【0025】

任意のバリア層112は、装置の層への、特に有機層への酸素及び水の浸透を効果的に阻止するか又は防ぐのを助ける。バリア層の実施例は、米国特許出願公開第2006/0063015号（無機バリア層を有する酸化ホウ素層を記載している）及び同第2007/0020451号（ダイヤモンド様ガラス（DLG）及びダイヤモンド様カーボン（DLC）を記載している）に記載されており、これらの両方とも参照により本明細書に組み込まれる。

#### 【0026】

電極102及び106は、例えば、酸化インジウムスズ（ITO）などの透明な導電性酸化物（TCO）又は、カルシウム、アルミニウム、金若しくは銀などの、電荷キャリアの注入を行うために好適な仕事関数を有する金属で実施することができる。

#### 【0027】

有機層104は、光放射ポリマーなどの任意の有機エレクトロルミネセント材料で実施することができ、これらの実施例は米国特許第6,605,483号に記載され、これは参照により本明細書に組み込まれる。好適な発光材料の他の実施例には、蒸着した小分子材料、発光 dendrimer、分子分散型（molecularly doped）ポリマー及び発光電気化学セルが挙げられる。

#### 【0028】

この実施形態の光抽出フィルム116は、基板114、任意のバリア層112、低屈折率構造体110、及び高屈折率構造体108からなる。光抽出フィルムを十分に平面的にしてOLEDの製造を可能にするために、高屈折率構造体は、充填材媒質を用いて低屈折率構造体の上に平坦下層を効果的にもたす。充填材層はあるいは、他の光学的特性を有することができる。また、充填材層の材料は、水分若しくは酸素に対するバリアとして機能することができ、又はおそらくバリア特性に追加して、使用される材料のタイプに応じて、電気伝導をもたすことができる。充填材層は、あるいは光学的に透明な接着剤によって実施することができ、その場合、抽出フィルムは、例えばトップエミッション型OLED装置に適用することができる。

#### 【0029】

いくつかの実施形態においては、充填材層は、超高屈折率（RI）コーティング（RI > 1.8）の組成物で実装されてよく、屈折率差ベースのOLED光抽出ナノ構造化フィルム用の平坦化充填材料としての用途であってよい。高屈折率充填材層では、構造化層（又はナノ粒子）の屈折率と充填材層の屈折率との差は、好ましくは0.3以上である。かかる屈折率差の場合、構造化層（又はナノ粒子）は、好ましくは1.5以下の屈折率を有する。

#### 【0030】

本仕様に記載のこれらの高屈折率充填材組成物は、OLED装置の光出力を倍増させることを示してきた。これらの実施形態は、例えば高解像度OLEDディスプレイ用の効率的な内部ナノ構造ベースの光抽出フィルム、OLED照明装置用の効率的な内部ナノ構造ベースの光抽出フィルム、並びにOLEDディスプレイ及び照明用のナノ構造ベースの光抽出フィルムの低コストのロールツーロール製造などの特性をもたすことができる。

#### 【0031】

低屈折率構造体110は、下層に、典型的には基板に、実質的に適合する屈折率を有する材料を有する。低屈折率構造体110は、ナノ構造化層からなり、これは、フォトリソグラフィ結晶構造体などの、周期的、準周期的若しくはランダムな分布又はパターンを有することができる。それは別個のナノ粒子を含むことができる。ナノ粒子は、有機材料又は他の材料からなることができ、それらは任意の粒子形状を有することができる。ナノ粒子は、あるいは多孔質粒子で実施することができる。ナノ構造体の分布は、様々なピッチ及び形状寸法を有することもできる。抽出要素又はナノ構造体の少なくとも一部分は、好ましくは可撓性基板と接触し、抽出要素は、その下に隙間を有してもよい。ナノ粒子層は、単層

10

20

30

40

50

内にナノ粒子で、又はナノ粒子の凝集体を有する層で実施することができる。

#### 【0032】

有機層からのエバネセント波と同程度のナノ構造体の厚さを使用することにより、装置からの追加の光の抽出のために、エバネセント波のナノ構造体への結合をもたらしすることができる。この結合は好ましくは、光抽出フィルムが自発光型光源の発光領域に隣接するとき、発生する。充填材層が構造化層よりも低屈折率を有する場合には、充填材層は好ましくは抽出要素と実質的に等しい厚さを有する。充填材層が構造化層よりも高屈折率を有する場合には、それでもエバネセント波と相互作用することができるのであれば、充填材層は、抽出要素よりも厚くてよい。いずれの場合においても、構造化層及び充填材層は好ましくは、少なくとも部分的に光出力表面からの光の抽出を生じさせるために、光出力表面に十分に近接している。

10

#### 【0033】

層110内のナノ構造体形状は、圧痕形成、エンボス加工、ナノインプリント、熱若しくは光ナノインプリントリソグラフィ、射出成形、又はナノ転写プリントなどの、サブミクロン形状の複製のための任意の印刷技術を使用して製造することができる。抽出要素を製造するための別の技法は、米国特許6,217,984号の実施例18に記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。

#### 【0034】

高屈折率構造体108は、隣接する低屈折率ナノ構造化層に屈折率差をもたらし、高屈折率材料であり、同層に効果的な平坦層をもたらし。発光波長におけるナノ構造化層110と充填材媒質108との屈折率の不一致は $\Delta n$ で示され、一般に、 $\Delta n$ の値が大きいほど、より良好な光抽出がもたらされる。 $\Delta n$ の値は、好ましくは、0.3、0.4、0.5、又は1.0以上である。抽出要素と充填材媒質との屈折率の不一致はいずれも、光抽出をもたらしが、不一致が大きいほど、光抽出が増大する傾向にあり、したがって、不一致が大きいことが好ましい。充填材媒質108に好適な材料の例としては、高屈折率無機材料、高屈折率有機材料、ナノ粒子で充填されたポリマー材料、窒化ケイ素、高屈折率無機材料で充填されたポリマー、及び高屈折率の共役ポリマーが挙げられる。高屈折率ポリマー及びモノマーの例は、C. Yangら、Chem. Mater. 7, 1276 (1995) 及びR. Burzynskiら、Polymer 31, 627 (1990)、並びに米国特許第6,005,137号に記載されており、これらの全ては参照により本明細書に組み込まれる。高屈折率の無機材料で充填されたポリマーの実施例は、米国特許第6,329,058号に記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。ナノ粒子で充填されたポリマー材料のナノ粒子の例としては、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、又は他の無機材料などの高屈折率材料が挙げられる。充填材層は、例えば、液体コーティング、蒸着コーティング、粉体コーティング、ラミネーション、ディップコーティング、又はロールツーロールコーティングのいずれか1つの方法を使用して適用し、平坦化層を形成できる。

20

30

#### 【0035】

パッシベーション層107は、光抽出フィルムを組み込むOLEDに更なる安定性をもたらしすることができる。パッシベーション層107は、図1に示すように、高屈折率のポリマー充填材層の上に窒化ケイ素の薄層（例えば60nm厚）で実装できる。パッシベーション層は、OLED発光層がナノ粒子ベースの高屈折率充填材と直接接触しているときに見られる劣化プロセスを克服する。パッシベーション層は、ナノ構造化光抽出フィルム内の高屈折率充填材と酸化インジウムスズ（ITO）などのOLED電極材料とのインターフェースに組み込まれる。パッシベーション層は、充填材とITOとのインターフェースで発生する減衰プロセスを大幅に低減させ、それによりOLED装置全体の安定性を向上させると考えられる。パッシベーション層107は、例えば $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、並びにこれらのケイ酸塩など低透過性の光学的に透明な高屈折率材料で実装できる。

40

#### 【0036】

50

OLED装置のためのアノードとして働くための機能性は、ITO (n = 1.9 ~ 2.1) などの高屈折率で、高透過性及び低シート抵抗を有する透明な電極をその上に成膜 (deposit) することによって構造に付加され得る。層が、光学的又は電気的特性に悪影響を与えず、構造体を充填し滑らかな層へと形成することができる場合、ITOは更に、構造体のための充填材として使用してもよい。あるいは、充填及び平滑化の後、代替の金属及び有機層が、米国特許出願公開第2004/0033369号 (参照により本明細書に組み込まれる) に記載の方法で透明な伝導性被覆層を形成するために成膜されてもよい。

#### 【0037】

フォトリソグラフィ構造体又はナノ構造体の抽出パターンの機能性における更なる可撓性は、フォトリソグラフィ準結晶構造体の使用によって得ることができる。これらの準結晶構造体は、タイルリング法 (tiling rules) を使用して設計され、それらは真の周期性又は並進対称性のいずれも有さないが、長期的秩序の準周期性及び配向対称性を有し、それらの実施例は以下の参照: Zhang et al., "Effects of the Artificial Ga-Nitride/Air Periodic Nanostructures on Current Injected GaN-Based Light Emitters," Phys. Stat. Sol. (c) 2(7), 2858-61 (2005) が、挙げられ、これらは参照により本明細書に組み込まれる。フォトリソグラフィ準結晶構造体は、全ての伝播方向に擬ギャップの可能性をもたらし、一意の光散乱挙動を示す。具体的には、フォトリソグラフィ準結晶構造体のこれらのパターンは、従来のフォトリソグラフィ結晶構造体の規則性に起因するアーティファクトを除去でき、また、一意の発光プロファイルの作製に使用でき、場合によってはブロードバンドOLEDエミッタとの連携時に望ましくないクロミック効果を除去できる。フォトリソグラフィ結晶構造体は、以下の特許: 米国特許第6,640,034号、同第6,901,194号、同第6,778,746号、同第6,888,994号、同第6,775,448号及び同第6,959,127号に記載され、これらの全ては参照により本明細書に組み込まれる。

#### 【0038】

実施形態は、回折又は散乱ナノ構造体のフィルム製品の中への組み込みを含むことができ、これは例えば、3C複製プロセスに供給されるポリマーフィルム又は超バリア (ultrabARRIER) コーティングされたフィルム基板を有するウェブライン上で連続的に製造することができ、高屈折率充填材媒質の成膜が後続する。フィルムの中に回折又は分散ナノ粒子を組み込む代替的な方法は、粒子の分散をコーティングする溶液を含む。このフィルムは、その上にボトムエミッション型OLEDが製造される基板として直接使用されるために設計されてもよく、光抽出の強化に加えて、多くの使用が可能であるフィルムの製造を可能にする。

#### 【0039】

任意の超バリアフィルム上の抽出構造を形成することによって、追加の機能性を光抽出フィルム製品の中に組み込むことができ、これは優れた水分及び酸素バリア特性をもたらす。超バリアフィルムは、例えば、米国特許第5,440,446号、同第5,877,895号及び同第6,010,751号 (これらの全ては参照により本明細書に組み込まれる) に記載されているように、ガラス又は他の好適な基板上の多数の層内に連続的に2つの無機誘電性材料を真空蒸着することにより、あるいは無機材料の層と有機ポリマーの層とを交互に並べることにより、作製された多層フィルムを含む。

#### 【0040】

分散を介して光抽出を強化するため又は光をフィルタリングする、カラーシフトさせる又は偏光させるための材料をフィルム内に組み込んでもよい。最後に、表面コーティング又は構造体、例えば機能層115は、光抽出フィルムの機能性及びおそらく価値を更に増加させるために、光抽出フィルムの空気表面に適用することができる。かかる表面コーティングは、例えば光学的、機械的、化学的又は電気的機能を有することができる。かかるコーティング又は構造体の実施例は以下の機能又は特性: 防曇、帯電防止、感光防止、反射防止、耐摩耗 (耐引掻)、防汚、疎水性、親水性、接着促進、屈折要素、カラーフィル

タ、紫外線（UV）フィルタ、スペクトルフィルタ、色ずれ、色修正、偏光修正（線形若しくは円形）、光再指向、拡散又は光学回転、を有するものが挙げられる。空気表面に適用される、他の可能な層には、バリア層又は透明な導電性材料が挙げられる。

#### 【0041】

トップエミッション型OLEDディスプレイ装置

図2は光抽出フィルムを有するフィルム基板を有する、トップエミッション型OLED装置120の構造を示す。表2は、図2に示される参照番号によって識別される装置120の例示の要素及びこれらの要素の構成を示す。装置の各層は、下層の上にコーティングされるか、ないしは別の方法で下層に適用される。図1及び2に示される構成は、例示目的のためにのみ提供され、ボトムエミッション型及びトップエミッション型OLEDディスプレイ装置の他の構成も可能である。

10

#### 【0042】

##### 【表2】

| 表2－光抽出フィルムを有するトップエミッション型OLED装置 |           |
|--------------------------------|-----------|
| 参照番号                           | 要素のタイプ    |
| 121                            | 任意の機能層    |
| 122                            | 基板1       |
| 124                            | 任意のバリア層   |
| 126                            | 低屈折率構造体   |
| 128                            | 高屈折率構造体   |
| 129                            | パッシベーション層 |
| 130                            | 光学的結合層    |
| 132                            | 電極1       |
| 134                            | 任意の薄膜封止材層 |
| 136                            | 有機層       |
| 138                            | 電極2       |
| 140                            | 基板2       |
| 142                            | 光抽出フィルム   |

20

30

#### 【0043】

この実施形態の光抽出フィルム142は、基板122、任意のバリア層124、低屈折率構造体126、及び高屈折率構造体128からなる。低屈折率構造体126及び高屈折率構造体128は、上記の例示の材料及び構造で実装することができ、高屈折率構造体128は、好ましくは、上記の高屈折率充填材料である。層128及び130は所望により単一層で実施することができる。基板122及び140、任意のバリア層124、電極132及び138、有機層136は、並びにパッシベーション層129は、上記の例示の材料で実装できる。

40

#### 【0044】

任意の薄膜封止材134は、例えば、水分及び酸素から有機層を保護するための任意の好適な材料で実施することができる。OLED装置の封止材の実施例は、米国特許第5,952,778号及び米国特許出願第11/424,997号（2006年6月19日出願）に記載されており、これらは両方とも参照により本明細書に組み込まれる。

#### 【0045】

OLED装置、特に図2に示されるようなトップエミッション型OLED装置は、所望により、典型的には反透明な電極上に、薄膜封止材を成膜することにより完成される。OLED装置のこの構造は、利点をもたらす、特に装置の製造の完成後に臨界高屈折

50

率の装置から空中のインターフェースへのアクセスを作り、光抽出フィルムのアプリケーションのための積層プロセスを可能にする。トップエミッション型OLED装置に関して、実施形態はボトムエミッション型OLED装置に関して上記のように、光抽出フィルムを含む。あるいは、OLED装置を光抽出層に光学的に結合するために、好適な高屈折率接着剤と組み合わせられて光学層130として機能するとき、フィルムはトップエミッション型OLED構造体上のキャップ(capping)層であるように設計することができる。封止材の材料それ自体は、光抽出層を形成するためのナノ構造体を充填する屈折率差のある材料として機能してもよい。

#### 【0046】

OLED固体(solid state)照明要素

10

トップエミッション型OLED装置120又はボトムエミッション型OLED装置100は、OLED固体照明要素を実施するために使用することもできる。上記に示した基板に加えて、トップエミッション型OLED固体照明装置に有用な、可撓性金属箔を含む基板の実施例は、以下の論文：D. U. Jinら、「5.6-inch Flexible Full Color Top Emission AMOLED Display on Stainless Steel Foil,」SID 06 DIGEST, pp. 1855~1857(2006)及びA. Chwangら、「Full Color 100 dpi AMOLED Displays on Flexible Stainless Steel Substrates,」SID 06 DIGEST, pp. 1858~1861(2006)に記載されており、これらの全ては参照により本明細書に組み込まれる。

20

#### 【0047】

図3は、固体照明装置における使用のために、空間的に調節されたOLED装置を有する装置220を示す図である。装置220は、複数のOLED装置223、224、225及び226を支持する基板222を含み、これらのそれぞれは、ボトム又はトップエミッション型OLEDディスプレイ装置に関して上記の構造体に対応することができる。OLEDデバイス223~226の各々は、線228及び230によって表されるように、個々に制御され得、これらの線はデバイス223~226中のアノード及びカソードへの電気接続を提供する。デバイス220は、電気接続を有するOLEDデバイス223~226のいずれかの数を包含することができ、及び基材222は、それらを収容するような大きさにすることができる。装置223~226の個々の制御は、接続部228及び230を介して、それらが個々に又はグループで特定のシーケンス又はパターンで点灯されるように、それらの空間的調節を提供してよい。装置220は固体照明において、例えば剛性又は可撓性基板222上で使用することができる。

30

#### 【0048】

OLEDバックライトユニット

図4は光抽出フィルムを有するトップエミッション型OLEDバックライトユニット180の図である。表3は、図4に示される参照番号によって識別される、バックライトユニット180の例示の要素及びこれらの要素の構成を示す。バックライトユニット180の各層は、下層の上にコーティングされるか、ないしは別の方法で下層に適用される。あるいは、ボトムエミッション型OLEDはバックライトユニットのために使用することもできる。

40

#### 【0049】

【表 3】

| 表3－光抽出フィルムを有するOLEDバックライトユニット |              |
|------------------------------|--------------|
| 参照番号                         | 要素のタイプ       |
| 182                          | 偏光子          |
| 184                          | 任意のプリズム層     |
| 186                          | 任意の非対称反射フィルム |
| 188                          | 任意のディフューザー   |
| 189                          | 基板1          |
| 190                          | 低屈折率構造体      |
| 192                          | 高屈折率構造体      |
| 194                          | 光学的結合層       |
| 195                          | 任意の薄膜封止材層    |
| 197                          | 電極1          |
| 200                          | 有機層          |
| 202                          | 電極2          |
| 204                          | 基板2          |
| 206                          | 補助光学フィルム     |
| 208                          | 光抽出フィルム      |

## 【0050】

この実施形態の光抽出フィルム208は、任意のプリズム層184、任意のディフューザー188、低屈折率構造体190、及び高屈折率構造体192からなる。低屈折率構造体190及び高屈折率構造体192は、上記の例示の材料及び構造で実装できる。本実施形態の他の要素は、表3に提供されているとおり、上に記した例示の材料で実施することができる。層192及び194は、あるいは、単一層で実施することができる。

## 【0051】

図5は、液晶ディスプレイ（LCD）パネル240のLCDバックライトユニット242として使用されるOLED装置を示す図である。バックライトユニット242は、構造体180に相当してよい。バックライトユニット242は、図3に示される空間変調された光パネルにより別の方法で実施されることができる。LCDパネル240は、典型的には、バックライト及びドライブエレクトロニクスを除いてLCDデバイスの全体を包含する。例えば、LCDパネル240は、典型的には、バックプレーン（サブピクセル電極）、フロント及びバックプレート、液晶層、カラーフィルタ層、偏光フィルタ、並びに場合によっては他のタイプのフィルムを包む。バックライトとしてのOLED装置の使用は、LCDのための薄くて、低消費電力のバックライトを提供することができる。LCDパネル部品及びバックライトユニットの実施例は、米国特許第6,857,759号に記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。

## 【0052】

高屈折率／低屈折率領域及び表面の構成

図6～8は抽出要素の、可能な空間的構成を示す図である。図6は、ナノ構造体の規則的なパターンを有する低屈折立構造体250を、ナノ構造体の上に平坦化層を供給する高屈折率構造体251と共に示す。構造体250及び251は、低屈折率基板246とOLED装置領域247との間に配置されている。図7は、ナノ構造体の不規則的なパターンを有する低屈折率構造体252を、ナノ構造体の上に平坦化層をもたらし高屈折率構造体253と共に示す。構造体252及び253は、低屈折率基板248とOLED装置領域249との間に配置されている。図6及び7では、低屈折率構造体及び高屈折率構造体は

、基板とOLED装置（発光）領域との間に配置されている。

#### 【0053】

図8は、高屈折率充填材領域256内の低屈折率抽出要素257を、平坦化層をもたらし高屈折領域256と共に示す。抽出要素257及び充填材256は、低屈折率基板261とOLED装置領域262との間に配置されている。図8に示されている実施形態では、抽出要素は、エバネセント区域内に集中している。図6～8に示されている層は、上記の低屈折率構造体及び高屈折率構造体のパターン及びインターフェースを示す。

#### 【0054】

図9～13は抽出要素の可能な表面構成を示す平面図である。図9及び10は、抽出要素の規則的な周期的アレイを示す。図11は、抽出要素のランダムな分布を示す。図12は、抽出要素のパターン形成された領域を示す。具体的には、図12は、形状263内の異なる分布内に組み入れられている形状の一部（場合によっては規則的なパターン264又は不規則的なパターン265内で）を示す。異なる分布263を伴う規則的なパターン264及び不規則的なパターン265は、それぞれ周期的、準周期的、又はランダムな抽出要素の分布を有してよい。かかるパターンの領域は、これらの領域での光の特定の波長（例えば赤、緑及び青の光に対応する波長）の抽出を最適化するのに有用であることができる。その場合、抽出領域は、ディスプレイ装置のピクセルを含む赤、緑及び青の領域に対応して整列することができ、各抽出領域は、対応する赤、緑及び青の領域から光を抽出するためにそれぞれ最適化することができる。図13は抽出要素の準結晶（傾斜したパターン）を示す。

#### 【0055】

抽出要素の作製のための技法の実施例は、米国特許出願第11／556719号（2006年11月6日出願）に記載され、これは参照により本明細書に組み込まれる。図9～13は、上記のナノ構造体又は他の抽出要素の可能な表面構成を、ナノ構造体の上に平坦化層を供給する充填材媒質と共に示す。

#### 【0056】

追加の技法は、ナノスケール領域を、可撓性ポリマーウェブ上に成膜された感光性ポリマーに露光させるためのリソグラフィ又は干渉リソグラフィの使用を含むことができる。露光及び現像工程の後、残った感光性ポリマーは、次いでナノ構造化表面を画定する。あるいは、このナノ構造化感光性ポリマー表面は、エッチングプロセスにおいて表面の露光のためのエッチングマスク（etch mask）として機能することができる。このエッチング技法は、ナノスケールのパターンを、下層のポリマーウェブの表面の中に又は酸化ケイ素などの更に硬質な材料の層（これはリソグラフィの工程の前にポリマーウェブ上にすでに成膜されている）の中に転写する。これらの方法のいずれかで画定されたナノスケール表面は、次いで、屈折率差のある媒質と共に充填され、光散乱又は回折層を形成することができる。

#### 【0057】

光抽出のためのナノ粒子の分布

本実施形態は、例えば、ITO、窒化ケイ素（ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、本明細書において $\text{SiN}$ と示される）、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ATO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{GaN}$ 、 $\text{TiN}$ 又は任意の他の高屈折率材料などのナノ粒子を、OLED製造又は封止において使用される基板上にコーティングし、次いで低屈折率コーティング、例えば $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、DLG、DLC又はポリマー材料をナノ粒子の上にコーティングして、散乱又は回折効率のために必要となる屈折率差を提供し、表面を平坦化することによって作製された、ランダムに分布された高屈折率のナノ構造を含む、屈折率差のあるフィルムを使用して、OLEDからの強化された光抽出を提供する。ランダムに分布したナノ構造は、基板と接触する、基板と近接する、共に所々に群をなす、又は基板に近接する任意のランダムな構成であり得る。潜在的に同様の有効性をもたらす逆の構造は、 $\text{SiO}_2$ 、多孔質 $\text{SiO}_2$ 、ホウケイ酸（BK）、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}$ 、 $\text{LiF}$ 、DLG、DLC、ポリ（メチ

ルメタクリレート) (PMMA)、ポリカーボネート、PET、低屈折率ポリマーなどの低屈折率ナノ粒子若しくはナノ構造、又は、真空蒸着された $\text{Si}_3\text{N}_4$ 又は溶剤がコーティングされた粒子充填ポリマー若しくは高屈折率ポリマーなどの対照的な高屈折率フィルタ材料を有する任意の他の低屈折率材料の、ランダムな分布を含むことができる。

#### 【0058】

スピンコーティング、ディップコーティング及びナイフコーティングなどのコーティングプロセスは、表面上のナノ粒子を分布させるために使用してもよく、同様なプロセスが、充填材／平坦化層をコーティングするために使用されてもよい。かかる技法の使用は、プロセスを簡易で、製造規模への移行が容易で、ウェブライン又はロールツーロールプロセスを介して製造されたフィルム製品への組み込みに適したものにすべきである。

10

#### 【0059】

ある特定の方法は、第1の屈折率を有するナノ粒子を可撓性基板の上に適用する工程と、ナノ粒子上に充填材層をオーバーコーティングしてそれらの上に平坦化層を形成する、オーバーコーティング工程とを含む。充填材層は、第1の屈折率と異なる第2の屈折率を有する材料を含む。好ましくは、光学フィルムが、自発光型光源に対して配置されたとき、ナノ粒子の相当な部分が自発光型光源の発光領域に隣接するエバネセント区域内にある。例えば、ナノ粒子の相当な部分が、基板と接触し、エバネセント区域内であることができるが、いくつかの実施形態においては、エバネセント区域内のナノ粒子の相当な部分が基板と接触する必要はない。

#### 【0060】

20

ナノ粒子を適用する工程は、溶媒内に分散されたナノ粒子を可撓性基板の上にコーティングし、充填材層をオーバーコーティングする前に溶液を蒸発させることを含んでもよい。ナノ粒子を適用する工程は、それらを乾燥状態で可撓性基板に適用し、次いで充填材層でそれらをオーバーコーティングすることを含んでもよい。この方法の代替は、剥離剤付きの基板を使用することを含み、ここでは、粒子は剥離剤付きの基板に適用され、粒子を有する基板は、それと接触する粒子と共に装置基板に適用され、次いで基板は、装置基板に粒子を移動させるために剥離される。

#### 【0061】

##### 複製方法

ナノ構造を有するマスターツールを形成するための1つの解決方法は、干渉リソグラフィの使用を含む。100nm～150nmほど小さい規則的な周期的形状は、この方法を使用して急速に描画することができる。利点はこれらのパターンを広い面積にわたって描画できることを含み、これは製造に対してプロセスをより受け入れやすくすることができる。

30

#### 【0062】

パターンの複製のためのマスターツールの製造は以下を含むことができる。基板はフォトレジストの被覆層でコーティングされ、次いで、1つ以上のUV干渉パターンで照射され、所望の形状寸法を有する規則的なパターンにレジストを露光する。レジストの現像は次いで、ホール(hole)又はポスト(post)のアレイを残す。このパターンはエッチングプロセスを介して下層の基板の中に実質的に転写することができる。もし基板材料が複製ツールとして使用するのに適していない場合、マスターツールは標準的な電鍍プロセスを使用して作製することができる。この金属複製は、次いでマスターツールになる。

40

#### 【0063】

別の方法は、ランダムに分布したナノ構造を有するマスターツールを形成することを含む適切な寸法の、かつ凝集を防止するのに適切な表面改質が施されたナノ粒子を含む溶液が調製される。かかる溶液を調製するための方法は一般に、分散される特定のナノ粒子に特有であり、一般的な方法は他の文献、例えば、米国特許第6,936,100号及びMolecular Crystals and Liquid Crystals, 444(2006)247-255に記載されており、これらの両方は参照により本明細書に組み込まれる。溶液は次いで、ナイフコーティング、ディップコーティング又は噴射コー

50

ティングを含む様々な溶液コーティング技法の1つを使用して、可撓性基板の上にコーティングされる。プラズマエッチングなどの方法を使用する基板の前処理は、溶液コーティングの均一性を保証するために必要とされ得る。溶液の蒸発の後、ナノ粒子は顕微鏡的にはランダムに、しかし肉眼的には均一になるように分布させるべきである。上記の、均一なツール製造プロセスでの場合のように、このパターンは次いで、エッチング又はエンボスプロセスを介して下層の基板材料に移動させることができ、あるいは金属ツールは標準的な電鍍プロセスを使用して作製することができる。

#### 【0064】

これらの場合のいずれかにおいて、平坦なマスターツールが製造された場合、そのマスターツール又はその複製は、米国特許第6,322,652号（これは参照により本明細書に組み込まれる）に記載のように大きなツールを形成するために一緒に組み合わせられてもよく、又はロールツーロール複製プロセスに適合するために円筒状のツールに形成されてもよい。

10

#### 【0065】

いったんマスターツールが製造されると、ポリマーの中への構造体の複製は、3Cプロセスなどの様々な複製プロセスの1つを使用して行うことができる。この複製のための基板は、選択された複製プロセスと適合性のある任意のポリマーシートであることができ、それは上記の超バリアフィルムで既にコーティングされていてもよい。次いで、充填は、例えば、SiN又はITOなどの高屈折率材料を成膜することができる化学蒸着（CVD）又はスパッタリングプロセスにて下流で実施され、これは構造体を充填し、次いで平坦にして滑らかな層にすることができる。SiNが使用される場合、導電性の上層が要求されるならば、ITO成膜プロセスがこの後に続いてよい。あるいは下流の充填は、適切な材料を使用する溶液コーティングプロセスで実施されてもよい。

20

#### 【実施例】

#### 【0066】

実施例1～5の化学物質

Solplus（登録商標）D510及びD520は、Lubrizol（Cleveland, OH）から入手したポリマー分散剤である。

#### 【0067】

VP Aeroperl P25/20は、Evonik Degussa Co.（Theodore, AL）から入手した微細粒状の二酸化チタンである。

30

#### 【0068】

γ-（ポリアルキレンオキシド）プロピルトリメトキシシランは、Momentive Performance Materials, Inc.（Friendly, West Virginia）からSilquest A1230として入手可能であった。

#### 【0069】

Irgacure 184光開始剤（1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン）は、Ciba Specialty Chemicals（Tarrytown, NY）から入手した。

#### 【0070】

NTB-1は、15重量%の水性ブルックイト型二酸化チタンゾル（pHは、それぞれ4及び7～9）であり、Showa Denko Corporation（Japan）から市販されている。

40

#### 【0071】

ジベンタエリスリトールペンタアクリレート（SR399）及びエトキシ化（4）ビスフェノールAジアクリレート（SR601）は、Sartomer Company（Exton, PA）から入手した。OLED材料のAlqは、Sensient Imaging Technologies GmbH（ドイツ）から入手する。

#### 【0072】

実施例1～5の試験方法

50

屈折率の測定：光学コーティングの屈折率は、Met r i c o n M O D E L 2 0 1 0 プリズムカップラー（Met r i c o n C o r p o r a t i o n I n c . ( P e n n i n g t o n , N J ) ）を使用して、6 3 2 . 8 n m を計測した。測定対象の光学コーティングは、ルチルプリズムの基底と接触させ、約 0 . 1 μ m の空隙を残す。レーザーからの光線はプリズムに入射し、プリズムの基底に衝突する。したがって、光はプリズムの基底で完全に光検出器へと反射する。全反射により、空隙内のエバネセント場だけが残される。プリズムからの光波は、このエバネセント場を通して、導波路に結合される。プリズム、試料、及び光検出器は、レーザー光の入射角を相応に変更できるように回転テーブルに載置する。結合は、次の位相整合条件が満たされたときに最も強くなる。

【0 0 7 3】

10

【数 1】

$$\beta_m = \kappa_o n_p \sin(\theta_m)$$

【0 0 7 4】

（式中、 $\beta_m$  は伝播定数、 $\kappa_o = \omega / c$ 、 $n_p$  はプリズムの屈折率、及び  $m$  は結合角度である。）

20

一定の入射角度では、導波モードの励起に対応するスペクトルで鋭い反射率ディップが発生する。この特性はダークモードラインスペクトルとして知られており、このディップは「ダーク」 $m$  ラインとして知られる。 $\beta_m$  では、光は導波路に結合され、したがってプリズムの基底で反射光が欠如し、その結果として、ダークモードラインスペクトルが形成される。 $\beta_m$  の位置から、モードの実効屈折率、導波路厚、及び導波路の屈折率 ( $n$ ) を決定できる。

【0 0 7 5】

実施例 1 ～ 5 で使用する、Z r O <sub>2</sub> ベースの高屈折率ハードコートコーティング（Z r O <sub>2</sub> - H I H C）の調製

Z r O <sub>2</sub> - H I H C は、米国特許出願公開第 2 0 0 6 / 0 1 4 7 6 7 4 号及び P C T 出願公開第 2 0 0 7 / 1 4 6 6 8 6 号に記載の手順に従って調製した。つまり、2 7 4 g の 2 - ブタノン、4 7 . 0 5 g の S R 3 9 9、4 7 . 0 5 g の S R 6 0 1、及び 1 6 . 1 g の I r g a c u r e 1 8 4 を 2 L アンバージャーに添加した。均質になるまで混合物を振とうさせた。7 3 5 . 1 g の Z r O <sub>2</sub> - S M（2 - メトキシ - 1 - プロパノール中の 5 9 . 2 % 固体）をゆっくり混合物に添加し、均質になるまで静かに混合した。4 5 固形分重量 % を含有する組成物を得た。最終混合物を 0 . 5 ミクロンのフィルターでろ過した。

30

【0 0 7 6】

次に、1 0 番の巻線ロッド（R D S p e c i a l t i e s ( W e b s t e r , N Y ) から入手）を使用して、H I C 溶液を P E T フィルムの上に適用した。次に、得られたフィルムを 8 5 ° C のオープン内にて 1 ～ 2 分乾燥させ、次に F u s i o n U V - S y s t e m s I n c . 製の L i g h t - H a m m e r 6 U V ( G a i t h e r s b u r g , M a r y l a n d ) プロセッサ（窒素雰囲気下、ランプ出力 1 0 0 % にて稼動する H バルブを装着した 3 0 フィート / 分（9 . 1 メートル / 分）のラインスピード）にて 1 回通過させて硬化させた。得られた透明コーティングの屈折率（reflective index）は、M e t r i c o n P r i s m C o u p l e r を使用して 1 . 6 8 9 と計測した。

40

【0 0 7 7】

実施例 1 ～ 5 で使用する、5 0 n m の T i O <sub>2</sub> ナノ粒子分散系の調製

T i O <sub>2</sub> ナノ粒子分散系は、P 2 5 / 2 0 二酸化チタン粉末、S o l p l u s（登録商標）D 5 1 0、D 5 2 0、及び 1 - メトキシ - 2 - プロパノール（5 3 固形分重量 %）からなった。二酸化チタンの重量に基づいて 2 5 重量 % の量の分散剤を添加した。分散系は

50

、最初にBYK-Gardner Dispermat 実験室用溶解機を使用して10分間混合し、次に、Netzsch MiniCer 媒体ミル及び0.2mmのToray ceram イットリア安定化ミリング媒体を使用して、250mL/分の分散循環速度で分散させた。4時間のミリング後、1-メトキシ-2-プロパノール中に白色ペースト様のTiO<sub>2</sub>分散系が得られた。粒径は、Malvern Instruments Zetasizer Nano ZSを使用して50nmと計測した(ISO13321に規定される調和強度平均粒径で示される粒径)。

#### 【0078】

実施例1～5で使用する、10nmのTiO<sub>2</sub> ナノ粒子分散系の調製

42.8gの水性分散液の二酸化チタンゾル(NTB-01、15固形分重量%、pH=4)を250mL三口フラスコに添加し、15gの追加の水、45gの1-メトキシ(mehtoxy)-2-プロパノールを急速に攪拌しながら添加した。5gの1-メトキシ-2-プロパノール中の1.432gのSilquest A-174及び0.318gのSilquest A1230の混合物をゆっくり添加した。混合物を80℃まで加熱し、急速に攪拌しながらこの状態を16時間保った。大部分の溶媒は、ロータリーエバポレーターを使用して除去した。得られた白色/淡色様の材料は、1-メトキシ-2-プロパノール/MEKの1:1混合物で希釈した。溶液は、より透明度が高くなり、次にロータリーエバポレーターを使用して溶媒を更に除去し、47固形分重量%の半透明な安定ナノ分散系を得た。

#### 【0079】

実施例1:50nmのTiO<sub>2</sub> 及びZrO<sub>2</sub> ナノ粒子を使用した、超高RIコーティングの調製

ガラスジャーに、上記のとおり調製した4.5gのZrO<sub>2</sub> H1HC、6.78gの50nmのTiO<sub>2</sub> 分散系、14.4gの2-ブタノン、9.6gの1-メトキシ-2-プロパノールを合わせて混合した。均質の白色溶液を形成するまで混合物を攪拌した。4000rpmでの30秒間のスピンコーティングを使用して(Suss MicroTec, Inc. から入手したKarl Suss スピンコーター、スピンコーターモデルCT62)、コーティング溶液をガラス及びフォトニック結晶がパターン形成されたポリマー基板上に適用し、透明な高屈折率コーティングを得た。コーティングをFusion UV-Systems Inc. 製のLight-Hammer 6 UV(Gaithersburg, Maryland) プロセッサ(窒素雰囲気下、ランプ出力100%にて稼動するHバルブを装着した30フィート/分(9.1メートル/分)のラインスピード)にて2回通過させて硬化させた。

#### 【0080】

高屈折率コーティングの厚さは、約250nmと計測した。屈折率の測定では、12番の巻線ロッド(RD Specialties (Webster, NY) から入手)を使用して高屈折率コーティングをPETフィルムの表面に適用した。次に、得られたフィルムを85℃のオーブン内にて1～2分乾燥させ、次にFusion UV-Systems Inc. 製のLight-Hammer 6 UV(Gaithersburg, Maryland) プロセッサ(窒素雰囲気下、ランプ出力100%にて稼動するHバルブを装着した30フィート/分(9.1メートル/分)のラインスピード)にて1回通過させて硬化させた。高屈折率コーティングの屈折率は、Metricon Prism Couplerを使用して1.85と計測される。

#### 【0081】

実施例2:50nmのTiO<sub>2</sub> 及びZrO<sub>2</sub> ナノ粒子を使用した、超高RI薄膜コーティングの調製

ガラスジャーに、上記のとおり調製した4.5gのZrO<sub>2</sub> H1HC、6.78gの50nmのTiO<sub>2</sub> 分散系、24.4gの2-ブタノン、16.62gの1-メトキシ-2-プロパノールを合わせて混合した。均質の白色溶液を形成するまで混合物を攪拌した。4000rpmでの30秒間のスピンコーティングを使用して(Suss Micro

Tec, Inc. から入手した Karl Suss スピンコーター、スピンコーターモデル CT 62)、コーティング溶液をガラス上に適用し、透明な高屈折率コーティングを得た。コーティングを Fusion UV-Systems Inc. 製の Light-Hammer 6 UV (Gaithersburg, Maryland) プロセッサ (窒素雰囲気下、ランプ出力 100% にて稼動する H バルブを装着した 30 フィート/分 (9.1 メートル/分) のラインスピード) にて 2 回通過させて硬化させた。高屈折率コーティングの厚さは、約 150~250 nm と計測される。

#### 【0082】

実施例 3: 10~20 nm の  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子を使用した、超高 RI コーティングの調製

$\text{TiO}_2$ -HIC (表面処理済みの  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の 85 重量%) を次のように調製した。つまり、1.0 g の 2-ブタノン、0.2643 g の SR399、0.2643 g の SR601、及び 0.056 g の Irgacure 184 を褐色容器に添加した。樹脂及び光開始剤を超音波浴下で溶解させた。次に、5.313 g の表面処理済みの  $\text{TiO}_2$  溶液 (47 固形分重量%) を添加した。混合物は、15 分間の超音波処理下で更に混合した。最終溶液は、0.5 マイクロメートルのフィルターでろ過した。

#### 【0083】

次に、10 番の巻線ロッド (RD Specialties (Webster, NY) から入手) を使用して、HIC 溶液を PET フィルムの上に適用した。次に、得られたフィルムを 85 °C のオープン内にて 1~2 分乾燥させ、次に Fusion UV-Systems Inc. 製の Light-Hammer 6 UV (Gaithersburg, Maryland) プロセッサ (窒素雰囲気下、ランプ出力 100% にて稼動する H バルブを装着した 30 フィート/分 (9.1 メートル/分) のラインスピード) にて 1 回通過させて硬化させた。得られた透明コーティングの屈折率は、Metriticon Prism Coupler を使用して 1.882 と計測される。

#### 【0084】

例 4: フォトニック結晶の複製の製造

プラズマ強化化学蒸着法を使用して、 $\text{SiO}_2$  の >300 nm 厚の層をガラスに成膜させた。Brewer Science 製の反射防止 (AR) コーティング DU V-112 を  $\text{SiO}_2$  層上に 65 nm 厚でスピンコーティングした。次に、Rohm & Haas 製のネガティブフォトレジスト UVN30 をパターンニングに使用した。UVN30 は、1:0.35 の割合で Rohm & Haas 製の Thinner P で希釈してから、ガラス上の AR コーティング層の上にスピンコーティングした。次に干渉リソグラフィを使用して、希釈した UVN30 でパターン形成した。曝露間に試料を 90 度回転させた 2 回の曝露後、孔パターンが生成された。次に反応性イオンエッチング (RIE) 法を使用して、UVN30 から  $\text{SiO}_2$  層へと孔パターンを移動させた。RIE の完了後、次に酸素プラズマを使用して、残った UVN30 及び DU V-112 を除去した。上部に孔パターンを有する  $\text{SiO}_2$  / ガラス鑄型が生成された。複数滴のアクリレート (Sartomer Inc. から入手した Photomer 6210 (75%) 及び SR238 (24%)、並びに BASF から入手した光開始剤 TPO-L (1%) の混合物) をパターン領域に適用し、構造化領域全体の上部を被覆した。次に、 $\text{SiO}_2$  / ガラス鑄型を 100 °C まで加熱した真空オープンに入れ、鑄型の孔に閉じ込められた残りの空気を排出させるために、5 分間の真空化を行った。複製の支持フィルムとして、PEN フィルム Q65F を使用した。PEN フィルムは、プラズマクリーナーで 10 分間超処理して、フィルムの付着力を向上させた。アクリレートで被覆された  $\text{SiO}_2$  / ガラス鑄型の上に PEN フィルムを積層させ、PEN フィルムの下に気泡が閉じ込められないように注意した。次に PEN フィルムが積層された  $\text{SiO}_2$  / ガラス鑄型を窒素バージ式 UV チャンバに入れ、9 分間硬化させた。UV 硬化の完了後、アクリレート複製を有する PEN フィルムを  $\text{SiO}_2$  / ガラス鑄型から分離し、ポスト構造体のフォトニック結晶の複製を得た。

#### 【0085】

実施例 5：標準ナノ構造体に超高屈折率  $\text{TiO}_2$  充填コーティングを施した OLED 500 nm のピッチで離隔した深さ 220 nm の円柱ポスト配列を有するフォトニック結晶ナノ構造体のポジティブパターンを実施例 4 に記載した PEN フィルムの上に製造した。実施例 2 に記載した手順を使用して、実施例 1 に従って調製した充填材の分散系を事前に  $50 \times 50 \text{ mm}$  の寸法に切断した試料を含有するナノ構造体上にスピncーティングした。

#### 【0086】

アノード形状を画定する  $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  画素で構成されたシャドーマスクを使用して、充填コーティングを施したナノ構造体上に 110 nm の酸化インジウムスズ (ITO) を成膜させた。その後、単一の緑の有機放射層及びカソードを成膜させて OLED を完成させた。OLED は、基準圧約  $10^{-6}$  トール ( $1.3 \times 10^{-7} \text{ kPa}$ ) の真空システム内での標準的な熱蒸着によって製造した。OLED 構成体 (HIL (300 nm) / HTL (40 nm) / EML (30 nm、6%) / Alq (20 nm) / LiF (1 nm) / Al (200 nm)) を成膜させた。

#### 【0087】

0 ~ 20 mA /  $\text{cm}^2$  電流密度範囲における装置の軸上の輝度-電流-電圧 (LIV) 特性は、PR650 明視カメラ及び Keithley 2400 Sourcemeter を使用して記録した。軸上の LIV 測定値は、パターン化画素からの約 2.0 ~ 2.2 倍の OLED 光抽出を示した。パターン化画素及び制御画素によって調製された装置の電流密度-電圧特性は非常に類似しており、パターン形成された装置と制御装置との差が最低限又はごくわずかであることを示した。これは、観察された 2 倍の増大に対する電氣的な寄与がごくわずかであることを示唆した。

#### 【0088】

同一の収集システムを使用して 20 mA /  $\text{cm}^2$  の電流密度で行った、 $\pm 65^\circ$  の角度間隔での角度 LIV 測定では、幅広い試験角度で向上した輝度及び改善された発光色の均一性を示した。輝度の向上は、 $0^\circ$  及び  $\pm (40 \sim 45)^\circ$  の角度でより高い光抽出効率を有する特定のパターンを明確に示した。

#### 【0089】

実施例 6 ~ 11 で使用する、 $\text{ZrO}_2$  ベースの高屈折率ハードコートコーティング ( $\text{ZrO}_2$ -HIHC) の調製

$\text{ZrO}_2$ -HIHC は、米国特許出願公開第 2006 / 0147674 号及び PCT 出願公開第 2007 / 146686 号に記載の手順に従って調製した。つまり、274 g の 2-ブタノン、47.05 g の SR399、47.05 g の SR601、及び 16.1 g の Irgacure 184 を 2 L アンバージャーに添加した。均質になるまで混合物を振とうさせた。735.1 g の  $\text{ZrO}_2$ -SM (2-メトキシ-1-プロパノール中の 59.2% 固体) をゆっくり混合物に添加し、均質になるまで静かに混合した。この結果、固形分 45 重量% を含有する組成物が得られた。最終混合物を 0.5 ミクロンのフィルターでろ過した。

#### 【0090】

次に、10 番の巻線ロッド (RD Specialties (Webster, NY) から入手) を使用して、HIHC 溶液を PET フィルムの上に適用した。次に、得られたフィルムを  $85^\circ\text{C}$  のオープン内にて 1 ~ 2 分乾燥させ、次に Fusion UV-Systems Inc. 製の Light-Hammer 6 UV (Gaithersburg, Maryland) プロセッサ (窒素雰囲気下、ランプ出力 100% にて稼動する H バルブを装着した 30 フィート / 分 (9.1 メートル / 分) のラインスピード) にて 1 回通過させて硬化させた。得られた透明コーティングの屈折率は、MetriCon プリズムカップラー (MetriCon Corporation Inc. (Pennington, NJ) から入手した MetriCon MODEL 2010 プリズムカップラー) を使用して、1.689 と計測した。

#### 【0091】

実施例 6～11 で使用する、50 nm の  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子分散系の調製

$\text{TiO}_2$  ナノ粒子分散系は、P25/20 二酸化チタン粉末、Solplus（登録商標）D510、D520、及び 1-メトキシ-2-プロパノール（53 固形分重量%）からなった。二酸化チタンの重量に基づいて 25 重量%の量の分散剤を添加した。分散系は、最初に BYK-Gardner Dispermat 実験室用溶解機を使用して 10 分間混合し、次に、Netzsch MiniCer 媒体ミル及び 0.2 mm の Toray ceram イットリア安定化ミリング媒体を使用して、250 mL/分の分散循環速度で分散させた。4 時間のミリング後、1-メトキシ-2-プロパノール中に白色ペースト様の  $\text{TiO}_2$  分散系が得られた。粒径は、Malvern Instruments Zetasizer Nano ZS を使用して 50 nm と計測した（ISO 13321 に規定される調和強度平均粒径で示される粒径）。 10

#### 【0092】

実施例 6：50 nm の  $\text{TiO}_2$  及び  $\text{ZrO}_2$  ナノ粒子を使用した、超高 RI コーティングの調製

ガラスジャーに、上記のとおり調製した 4.5 g の  $\text{ZrO}_2$  H I H C、6.78 g の 50 nm の  $\text{TiO}_2$  分散系、14.4 g の 2-ブタノン、9.6 g の 1-メトキシ-2-プロパノールを合わせて混合した。均質の白色コーティング溶液が形成されるまで混合物を攪拌した。4000 rpm で 40 秒間のスピンコーティングを使用して、コーティング溶液をガラス及びパターン形成された基板上に適用し、透明な高屈折率コーティングを得た。コーティングを Fusion UV-Systems Inc. 製の Light-Hammer 6 UV (Gaithersburg, Maryland) プロセッサ（窒素雰囲気下、ランプ出力 100% にて稼動する H バルブを装着した 30 フィート/分（9.1 メートル/分）のラインスピード）にて 2 回通過させて硬化させた。高屈折率コーティングの厚さは、約 250 nm と計測した。 20

#### 【0093】

屈折率の測定では、12 番の巻線ロッド（RD Specialties (Webster, NY) から入手）を使用して、高屈折率コーティングを PET フィルムの表面に適用した。得られたフィルムを 85℃ のオープン内にて 1～2 分乾燥させ、次に Fusion UV-Systems Inc. 製の Light-Hammer 6 UV (Gaithersburg, Maryland) プロセッサ（窒素雰囲気下、ランプ出力 100% にて稼動する H バルブを装着した 30 フィート/分（9.1 メートル/分）のラインスピード）にて 1 回通過させて硬化させた。高屈折率コーティングの屈折率は、Metricon Prism Coupler を使用して 1.85 と計測した。 30

#### 【0094】

実施例 7：50 nm の  $\text{TiO}_2$  及び  $\text{ZrO}_2$  ナノ粒子を使用した、超高 RI 薄膜コーティングの調製

ガラスジャーに、上記のとおり調製した 4.5 g の  $\text{ZrO}_2$  H I H C、6.78 g の 50 nm の  $\text{TiO}_2$  分散系、24.4 g の 2-ブタノン、16.62 g の 1-メトキシ-2-プロパノールを合わせて混合した。均質の白色コーティング溶液が形成されるまで混合物を攪拌した。4000 rpm で 40 秒間のスピンコーティングを使用して（Sus MicroTec, Inc. から入手した Karl Susss スピンコーター、スピナーモデル CT62）、コーティング溶液をガラス上に適用し、透明な高屈折率コーティングを得た。コーティングを Fusion UV-Systems Inc. 製の Light-Hammer 6 UV (Gaithersburg, Maryland) プロセッサ（窒素雰囲気下、ランプ出力 100% にて稼動する H バルブを装着した 30 フィート/分（9.1 メートル/分）のラインスピード）にて 2 回通過させて硬化させた。高屈折率コーティングの厚さは、約 150～250 nm と計測した。 40

#### 【0095】

実施例 8：SiN パッシベーション層を有さない、ナノ粒子に超高屈折率  $\text{TiO}_2$  充填コーティングを施した OLED（比較例） 50

93 nmのシリカナノ粒子の分散系は、Nalco社から入手した。ポリビニルアルコール（PVA、モル加水分解率98 %、MW 78000）はPolysciences, Inc. から入手し、関連実験用に水で希釈した（固体含有率0.5 %）。ドデシルベンゼンスルホンナトリウム塩（DS-10）界面活性剤は、Aldrichから入手した。

#### 【0096】

シリカナノ粒子分散溶液（93 nm、0.5重量%、0.1～1重量%のDS-10）は、速度65 mm/分のディップコーティング法により、PETフィルム（6～8ミル（0.15 mm～0.20 mm）厚）上にコーティングを施した。得られたコーティングは室温で乾燥させ、その後、100℃で5分間更に乾燥させた。次に、シリカナノ粒子でコーティングを施したフィルムは、ナノ粒子を安定化させるためにプラズマ強化化学蒸着法（PECVD, Oxford Instruments (Yatton, UK) から入手したModel PlasmaLab（登録商標）System100）によって窒化ケイ素の60 nm厚の層でオーバーコーティングした。PECVD法に使用したパラメータを表4に記載する。

#### 【0097】

#### 【表4】

| 表4－SiN層の成膜のために使用された条件 |                   |
|-----------------------|-------------------|
| 反応体／条件                | 値                 |
| SiH <sub>4</sub>      | 400 sccm          |
| NH <sub>3</sub>       | 20 sccm           |
| N <sub>2</sub>        | 600 sccm          |
| 圧力                    | 650ミリトル（86.65 Pa） |
| 温度                    | 100℃              |
| 高周波（HF）電源             | 20W               |
| 低周波（LF）電源             | 20W               |

#### 【0098】

SiNコア層の屈折率はメトリコン（Metricon）モデル2010プリズムカプラー（Prism Coupler）を使って計測され、1.7と計測された。実施例6に従って調製した充填材の分散系を、実施例7に記載した手順を使用して、事前に50×50 mmの寸法に切断したナノ粒子でコーティングを施した試料上にスピンコーティングした。TiO<sub>2</sub> ポリマー充填コーティングの完了時に、高屈折率充填材で平坦化された低屈折率の散乱ナノ構造体を含む光抽出層が製造された。

#### 【0099】

アノード形状を画定する5 mm×5 mm画素で構成されたシャドーマスクを使用して、充填コーティングを施したナノ粒子構造体上に約110 nm厚のITOを成膜させた。

#### 【0100】

その後、単一の緑の有機放射層及びカソードを成膜させてOLEDを完成させた。OLEDは、基準圧約10<sup>-6</sup> トール（1.3×10<sup>-7</sup> kPa）の真空システム内での標準的な熱蒸着によって製造した。次のOLED構成体（HIL（300 nm）／HTL（40 nm）／EML（30 nm、6 %）／Alq（20 nm）／LiF（1 nm）／Al（200 nm））を成膜させた。完了後、OLEDは、封入フィルムとOLEDカソードとの間に乾燥剤及び脱酸素剤としてSAESゲッターを使用して、封入バリアフィルム（3M Company）で封入した。

#### 【0101】

OLED画素は、周囲条件下での数日の保管後でも相当の減衰を示し、画素発光パターンは3週間の保管でほぼ完全に劣化した。

#### 【0102】

実施例9：SiNパッシベーション層を有するナノ粒子に超高屈折率TiO<sub>2</sub>充填コーティングを施したOLED

シリカナノ粒子の分散系（93nm、0.5重量%、0.1~1重量%のDS-10）は、実施例8に記載のディップコーティング法によりPETフィルム（6~8ミル（0.15mm~0.20mm）厚）上にコーティングを施した。次に、ナノ粒子でコーティングを施したフィルムは、実施例8のようにナノ粒子を安定化させるためにPECVDによって窒化ケイ素の60nmの層でコーティングを施した。実施例6に従って調製した充填材の分散系を、実施例7に記載した手順を使用して、事前に50×50mmの寸法に切断したナノ粒子を含有する試料上にスピンコーティングした。

#### 【0103】

ITOアノードを成膜させる前に、追加の60nm厚のSiNパッシベーション層をTiO<sub>2</sub>ポリマー充填材の上に成膜させ、TiO<sub>2</sub>ポリマーとITOアノードとの反応を回避させた。SiN成膜パラメーターは、（表4に記載される）実施例8と同じであった。

#### 【0104】

次に、アノード形状を画定する5mm×5mm画素で構成されたシャドーマスクを使用して、充填コーティングを施したナノ粒子構造体の上にアノード用の約110nmのITOを成膜させた。その後、単一の緑の有機放射層及びカソードを成膜させてOLEDを完成させた。OLEDは、基準圧約10<sup>-6</sup>トル（1.3×10<sup>-7</sup>kPa）の真空システム内での標準的な熱蒸着によって製造した。OLED構成体（HIL（300nm）/HTL（40nm）/EML（30nm、6%）/Alq（20nm）/LiF（1nm）/Al（200nm））を成膜させた。完了後、OLEDは、封入フィルムとOLEDカソードとの間に乾燥剤及び脱酸素剤としてSAESゲッターを使用して、封入バリアフィルム（3M Company）で封入した。

#### 【0105】

高屈折率TiO<sub>2</sub>ポリマーとITOとのインターフェースに存在するこの非常に薄いSiN（60nm）パッシベーション層は、画素収縮及び画素劣化を大幅に低減させることが示された。この特性は、ITOアノードと反応するTiO<sub>2</sub>ポリマー製剤内の構成要素によるものであり得る。LIV測定値から、SiNパッシベーション層の導入は、抽出効率における大幅な変化をもたらさなかったことも示された。

#### 【0106】

実施例10：SiNパッシベーション層を有さない、複製されたフォトニック結晶に超高屈折率TiO<sub>2</sub>充填コーティングを施したOLED（比較例）

複製したポリマーフォトニック結晶を実施例4に記載した方法で調製した。高屈折率TiO<sub>2</sub>ベースの充填材層、ITOアノード層、及びOLED構造体も実施例5に記載の手順に従って製造した。これにより、OLED装置の構造体（HIL（300nm）/HTL（40nm）/EML（30nm、6%）/Alq（20nm）/LiF（1nm）/Al（200nm））を製造した。この装置は、高屈折率充填材とITOとのインターフェースにSiNパッシベーション層を用いなかった。実施例3及び4に記載の調査と類似した、時間ベースのEL顕微鏡調査を実行した。EL顕微鏡写真は、TiO<sub>2</sub>充填材で充填されたナノ粒子ベースの抽出フィルムと同様に、フォトニック結晶ベースのフィルムでもOLED画素の急速な画素収縮劣化が発生することを明らかにした。

#### 【0107】

実施例11：SiNパッシベーション層を用いる、複製されたフォトニック結晶に超高屈折率TiO<sub>2</sub>充填コーティングを施したOLED

複製したポリマーフォトニック結晶を実施例4に記載した手順に従って調製した。高屈折率TiO<sub>2</sub>ベースの充填材層、ITOアノード層、及びOLED構造体も実施例5に記載の手順に従って製造した。ITO成膜の前後、及びTiO<sub>2</sub>ベースの高屈折率充填材層

の硬化後に、追加の 60 nm 厚の SiN パッシベーション層を TiO<sub>2</sub> ポリマー充填材の上に成膜させ、TiO<sub>2</sub> ポリマーと ITO アノードとの反応を回避させた。SiN 成膜パラメーターは、(表 4 に記載される) 実施例 8 と同じであった。これにより、OLED 装置の構造体 (HIL (300 nm) / HTL (40 nm) / EML (30 nm、6 %) / Alq (20 nm) / LiF (1 nm) / Al (200 nm)) を製造した。今回 OLED 装置は、高屈折率充填材と ITO とのインターフェースに SiN パッシベーション層を組み込んだ。実施例 3 及び 4 に記載の調査と類似した、時間ベースの EL 顕微鏡調査を実行した。ナノ粒子ベースの抽出層 (実施例 9) に見られるように、パッシベーション層は、実験時間中に OLED 装置の画素収縮劣化を効果的に低減させることを示した。

#### 【0108】

更に、TiO<sub>2</sub> ベースの充填材層よりも SiN パッシベーション層の屈折率がやや低いにもかかわらず、パッシベーション層を用いる装置の軸上の輝度-電流-電圧特性も、角度の輝度-電流-電圧特性も影響を受けなかった。パッシベーション層は、低透過性の他の高屈折率材料、例えば ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> などを実装できると考えられる。

10

【図 1】

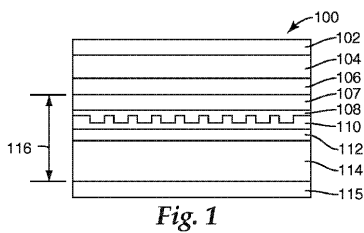


Fig. 1

【図 2】

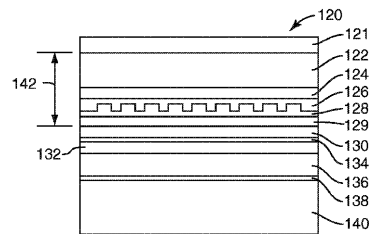


Fig. 2

【図 3】

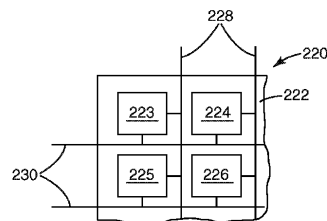


Fig. 3

【図 4】

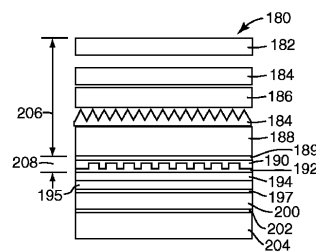
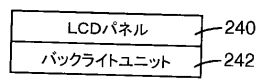
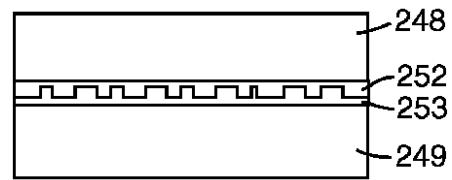


Fig. 4

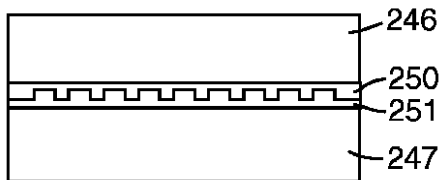
【図 5】

*Fig. 5*

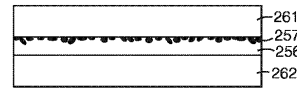
【図 7】

*Fig. 7*

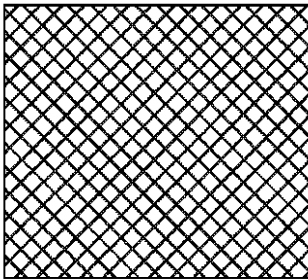
【図 6】

*Fig. 6*

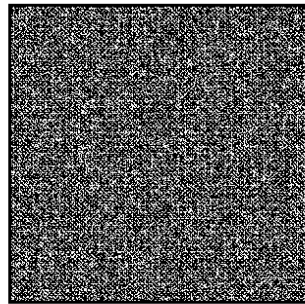
【図 8】

*Fig. 8*

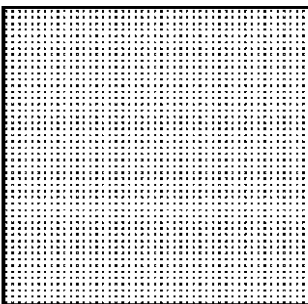
【図 9】

*Fig. 9*

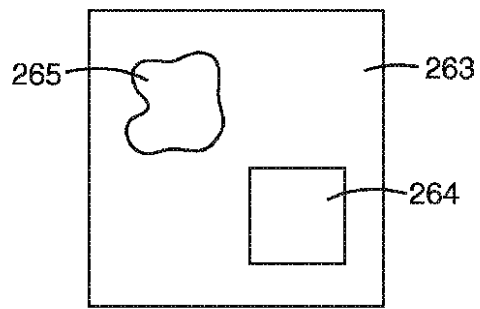
【図 1 1】

*Fig. 11*

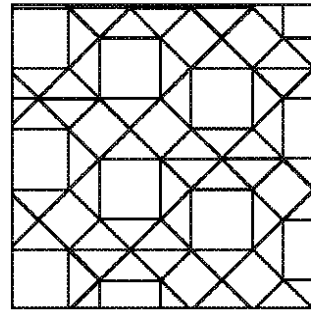
【図 1 0】

*Fig. 10*

【図 1 2】

*Fig. 12*

【図 1 3】

*Fig. 13*

## 【国際調査報告】

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                             |                                                                                                                                                               |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                             | International application No.<br><b>PCT/US2009/061819</b>                                                                                                     |
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                             |                                                                                                                                                               |
| <b>G02B 5/00(2006.01)i, H05B 33/10(2006.01)i</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                             |                                                                                                                                                               |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                             |                                                                                                                                                               |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                             |                                                                                                                                                               |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>G02B 5/00; G02B 5/12; G02B 6/10; G02B 6/26; H01L 33/00                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                             |                                                                                                                                                               |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Korean utility models and applications for utility models<br>Japanese utility models and applications for utility models                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                             |                                                                                                                                                               |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: optical film, extraction, flexible substrate                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                             |                                                                                                                                                               |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                             |                                                                                                                                                               |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                          | Relevant to claim No.                                                                                                                                         |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | WO 2006-134218 A1 (BRAGGONE OY et al.) 21 December 2006<br>See abstract, page 5, lines 26-32, claims 1,3,28,32, figures 3-4 | 1-8                                                                                                                                                           |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | US 2008-0121903 A1 (HIRAMATSU YUUJI et al.) 29 May 2008<br>See abstract, figures 1, 12                                      | 1-24                                                                                                                                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | US 5995690 A1 (KOTZ; ARTHUR L. et al.) 30 November 1999<br>See abstract, figures 1-2                                        | 1-24                                                                                                                                                          |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                             |                                                                                                                                                               |
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> |                                                                                                                             |                                                                                                                                                               |
| Date of the actual completion of the international search<br>28 MAY 2010 (28.05.2010)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                             | Date of mailing of the international search report<br><b>31 MAY 2010 (31.05.2010)</b>                                                                         |
| Name and mailing address of the ISA/KR<br> Korean Intellectual Property Office<br>Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea<br>Facsimile No. 82-42-472-7140                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                             | Authorized officer<br>JEONG, So Yeon<br>Telephone No. 82-42-481-5656<br> |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

**PCT/US2009/061819**

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 2006-134218 A1                         | 21.12.2006          | US 2008-0284320 A1         | 20.11.2008          |
| US 2008-0121903 A1                        | 29.05.2008          | JP 2008-153634 A           | 03.07.2008          |
| US 5995690 A1                             | 30.11.1999          | EP 1025388 A1              | 09.08.2000          |
|                                           |                     | JP 2001-504598 A           | 03.04.2001          |
|                                           |                     | KR 10-2000-0053350 A       | 25.08.2000          |
|                                           |                     | WO 98-22749 A1             | 28.05.1998          |

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100165191

弁理士 河合 章

(72)発明者 ラマンスキー, セルゲイ エー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 ハオ, エンカイ

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 レ, ハ ティー. ティー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 ステガル, デイビッド ビー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 ワン, ディン

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 ル, イ

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 スミス, テリー エル.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 チェン, ジュンイー

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 ウ, ジュンイー

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 ソーソン, ジェイムズ イー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC05 DD02 DD03 DD19 EE28 EE31 FF06

GG28