

(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2018-516431

(P2018-516431A)

(43) 公表日 平成30年6月21日 (2018. 6. 21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/02 (2006.01)	H05B 33/02	3K107
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 A	4F100
H05B 33/28 (2006.01)	H05B 33/28	4K029
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/10	4K030
B32B 9/00 (2006.01)	B32B 9/00 A	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2017-553325 (P2017-553325)
 (86) (22) 出願日 平成28年3月23日 (2016. 3. 23)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年12月12日 (2017. 12. 12)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2016/056448
 (87) 国際公開番号 W02016/165921
 (87) 国際公開日 平成28年10月20日 (2016. 10. 20)
 (31) 優先権主張番号 15163911.9
 (32) 優先日 平成27年4月16日 (2015. 4. 16)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 500374146
 サンーゴバン グラス フランス
 フランス国, エフ-92400 クールブ
 ボワ, アベニュー ダルザス, 18
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100123582
 弁理士 三橋 真二
 (74) 代理人 100123593
 弁理士 関根 宣夫
 (74) 代理人 100173107
 弁理士 胡田 尚則
 (74) 代理人 100170874
 弁理士 塩川 和哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 O L E Dのための層状構造体及びそのような構造体の製造方法

(57) 【要約】

本発明は、有機発光デバイス (O L E D) のための支持体として適合する層状構造体に関するものであり、この層状構造体は、(i) 光透過性ガラス基材、(i i) 光透過性ガラス基材の一方の面上に形成され、少なくとも30質量%の $B i_2 O_3$ を含むガラスから作られた外側層を有する拡散性内部取り出し層 (I E L)、(i i i) I E L上に形成された耐酸性バリア層であって、I E Lと接触しているA L Dで被着された金属酸化物層 (5) と、A L Dで被着された金属酸化物層と接触しているスパッタ被着された $S i O_x N_y$ 層 (4) とから作られた二層構造を有し、前記金属酸化物が酸化アルミニウム ($A l_2 O_3$)、酸化チタン ($T i O_2$)、酸化ジルコニウム ($Z r O_2$) 及び酸化ハフニウム ($H f O_2$) からなる群より選ばれている、耐酸性バリア層、を含む。本発明はまた、O L E D基材として適合するかかる層状構造体の製造方法にも関する。

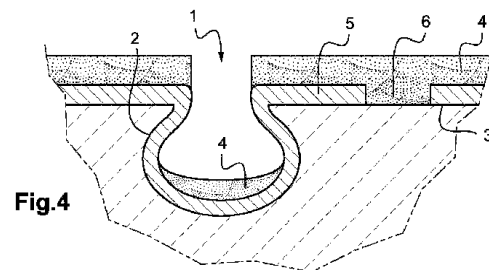


Fig.4

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機発光デバイス（OLED）のための支持体として適合する層状構造体であって、

（i）光透過性ガラス基材、

（ii）前記光透過性ガラス基材の一方の面上に形成され、少なくとも30質量%の Bi_2O_3 を含むガラスから作られた外側層を有する拡散性内部取り出し層（IEL）、

（iii）前記IEL上に形成された耐酸性バリア層であって、

・前記IELと接触しているALDで被着された金属酸化物層であり、該金属酸化物が酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）、酸化チタン（ TiO_2 ）、酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）及び酸化ハフニウム（ HfO_2 ）からなる群より選ばれる、ALDで被着された金属酸化物層、及び、

・前記ALDで被着された金属酸化物層と接触しているスパッタ被着された SiO_xN_y 層、

から作られた二層構造を有する耐酸性バリア層、

を含む、層状構造体。

【請求項 2】

前記耐酸性バリア層上に（iv）透明電極層をさらに含む、請求項1記載の層状構造体

。

【請求項 3】

前記透明電極層が透明導電性酸化物（TCO）層を含む、請求項2記載の層状構造体。

【請求項 4】

前記透明電極層が、前記透明導電性酸化物層と接触している金属層、好ましくはMo-Al-Mo層、をさらに含む、請求項3記載の層状構造体。

【請求項 5】

前記透明電極層が前記透明導電性酸化物層と接触している金属グリッドをさらに含む、請求項3記載の層状構造体。

【請求項 6】

前記ALDで被着された金属酸化物層が、5nmと100nmの間、好ましくは10nmと50nmの間に含まれる厚さを有する、請求項1～5のいずれか1つに記載の層状構造体。

【請求項 7】

前記 SiO_xN_y 層が、5nmと200nmの間、好ましくは10nmと100nmの間に含まれる厚さを有する、請求項1～6のいずれか1つに記載の層状構造体。

【請求項 8】

前記 SiO_xN_y 層が、少なくとも1.8、好ましくは少なくとも1.9の屈折率（550nmにおける）を有する、請求項1～7のいずれか1つに記載の層状構造体。

【請求項 9】

以下の一連の工程（a）～（d）を含む、請求項1～8のいずれか1つに記載の層状構造体の製造方法。

（a）光透過性ガラス基材であって、拡散性内部取り出し層（IEL）が該光透過性基材の一方の面上に形成されており、前記IELの外側層が少なくとも30質量%の Bi_2O_3 を含有するガラスから作られている、光透過性ガラス基材を提供する工程

（b）前記IELの表面上に、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）、酸化チタン（ TiO_2 ）、酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）及び酸化ハフニウム（ HfO_2 ）からなる群より選ばれる金属酸化物の層を原子層堆積（ALD）により被着させる工程

（c）その結果得られたALDでコーティングされた前記基材を洗浄する工程

（d）ALDでコーティングされ洗浄された前記基材上に SiO_xN_y 層をスパッタリングによって被着させる工程

【請求項 10】

前記 SiO_xN_y 層の上に透明導電性酸化物（TCO）層を被着させる追加の工程（e

10

20

30

40

50

）をさらに含む、請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

前記透明導電性酸化物層の上に金属層を被着させる追加の工程（f）をさらに含む、請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】

前記 TCO 層及び場合により存在する金属層をフォトリソグラフィー及び酸ウェットエッチングによってパターンニングする追加の工程をさらに含む、請求項 10 又は 11 記載の方法。

【請求項 13】

前記洗浄工程が、A DL でコーティングされた前記基材を洗浄剤溶液中に浸漬させ、水ですすぎ、そして乾燥させることを含む、請求項 9 ～ 12 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 14】

前記洗浄工程が、A LD でコーティングされた前記基材を、洗浄剤溶液への浸漬の間及び水によるすすぎの間、超音波にさらすことを含む、請求項 13 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機発光デバイス（OLED）用の光散乱性基材として好適な層状構造体及びそのような層状構造体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

OLED は、少なくとも 1 つが半透明である 2 つの電極の間に挟まれた蛍光又は燐光色素を含む有機層の積重体を含むオプトエレクトロニクス素子である。電極に電圧を印加すると、カソードから注入される電子とアノードから注入される正孔とが有機層内で再結合して、蛍光／燐光層から発光が生じる。

【0003】

従来の OLED からの光の取り出しはどちらかと言えば弱く、光の大部分は高屈折率の有機層及び透明な導電層（TCL）における全内部反射によって捕捉されることが一般に知られている。全内部反射は、高屈折率 TCL を下層のガラス基材（屈折率約 1.5）から分離する境界だけでなく、ガラスと空気との境界でも生じる。

【0004】

推定によれば、追加の光取り出し層を含まない従来の OLED では、有機層から放射される光の約 60% が TCL / ガラスの境界で捕捉され、さらに 20% の部分がガラス / 空気表面で捕捉され、そして約 20% のみが OLED から空气中に放出される。

【0005】

この問題を TCL とガラス基材との間の光散乱層によって軽減することが知られている。このような光散乱層は、TCL の屈折率に近い高い屈折率を有し、そして複数の光散乱性要素を含有している。

【0006】

OLED の高屈折率層とガラスとの界面をテクスチャ加工することによって、光のアウトカップリングを増加させることも知られている。

【0007】

一般に「内部取り出し層」（IEL）とも呼ばれるこれらの光取り出し手段の両方ともに、TCL 又は有機積重体を適用する前に平坦化する必要がある粗さが存在する。

【0008】

本出願人は、スクリーン印刷されたガラスフリットの溶融によって被着された Bi₂O₃ ベースの平坦化層を必要とする IEL 技術を開発した。この層は、有機積重体における漏れ電流又は電氣的短絡を避けるために、照明領域又は照明領域近傍で完璧な表面品質を有しなければならない。

【0009】

10

20

30

40

50

OLEDモジュールを構成する有機層とIELとの間には、有機層の全面を通して電流を流すために、透明なアノードが被着される。このアノードは、一般的には、ITO（インジウムスズ酸化物）の単一層、あるいは場合によっては、アノードの全体的な抵抗率を有意に低下させることに寄与する金属グリッドと組み合わせられたITOの層で構成される。金属グリッドの使用は、大型OLEDパネルの場合に大抵必要とされるが、実際には、比較的小型のOLEDパネルに対してもパネルメーカーによって時々使用されている。

【0010】

ITO層は一般に、100～180nmの厚さを有し、真空スパッタリングによって被着される。金属グリッドは一般に、やはり真空スパッタリング法によって被着される、Mo-Al-Mo（「MAM」）構造で作られた三層構造体であり、約700nm（100nmのMo/500nmのAl/100nmのMo）の一般的な合計厚さを有する。

10

【0011】

真空スパッタリングによってIEL平坦化層上にITO及び金属コーティングを被着させた後に、以下の2つのパターニング工程を行う。

- ・金属層のパターニング： OLEDの活性領域から金属の大きな表面を除去し、グリッド構造体のみを残す。

- ・ITO層のパターニング： 活性領域の近傍であるがその外側にあるITOコーティングに対してやはり設計されたアノード及びカソードコンタクトパッド間の電氣的接続の遮断のために、活性領域の縁でITOのラインを除去する。

20

【0012】

ITO層及び金属層のパターニングは一般に、フォトリソグラフィー法及びウェットエッチング法によって行われる。

【0013】

金属グリッドをITO層の「下」に形成する場合には、金属層のパターニングはもちろんITO層のスパッタリングの「前」に行われなければならない。

【0014】

TCOコーティングのウェットエッチングは、非常に強い酸性溶液を必要とすることがあり、TCOがその目的で使用される最も一般的な材料であるインジウムスズ酸化物（ITO）である場合には、現在一般的に $\text{Fe}_3\text{Cl}/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ 又は $\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ の混合物が使用されている。

30

【0015】

金属層は、より穏やかな酸性溶液でエッチングしてもよく、典型的には $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}$ の混合物が使用される。

【0016】

内部取り出し層の最上層（平坦化層）の高屈折率ガラスは、高いビスマス含有量のために、ITO及び金属層のウェットエッチングに使用されるこれらの酸性溶液に対して非常に低い耐薬品性を有する。したがって、何らかの理由でエッチング溶液がパターニング工程の間に内部取り出し層の上面と接触すると、それらはIEL中に浸透して、重大な損傷、例えば100μm以下の大きさのくぼみ、を生じさせ、最終的なOLEDパネルの信頼性に深刻な影響（短絡/大きな漏れ電流/デバイス故障）を及ぼす。

40

【0017】

この問題を防止するために、IELの上部に薄いバリアコーティングを被着させてエッチング溶液とIEL上面との接触を防ぐことができる。

【0018】

国際公開第2013/187735号では、約5～50nmの厚さを有するスパッタされた SiO_2 又は Si_3N_4 のバリア層を内部取り出し層の上部に、すなわち内部取り出し層と導電性電極層との間に形成している。

【0019】

しかしながら、このような真空スパッタされたバリア層は、以下の理由により完全に満足できるものではない。

50

【 0 0 2 0 】

I E L 最上層表面が垂直又は負の傾斜を有し、凝固した開放気泡などの表面欠陥を有する場合、スパッタ処理の方向性は、突き出した材料の「陰」内に位置する小さなゾーンをカバーせずに保護せず残す。図 2 はこの問題の概略図である。酸性のエッチング溶液がそのような小さくてうまく保護されていない表面欠陥と接触すると、より大きなくぼみが下層の I E L にエッチングされる。

【 0 0 2 1 】

図 1 は、高ビスマスガラス層で覆われ、S i O N バリア層をスパッタリングされ、その後希釈した王水などの強酸に暴露されたガラス基材の写真であり、バリア層の弱い箇所での化学的攻撃の結果として、多くの穴が生じている。

10

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 2 2 】

2 0 1 4 年 4 月 2 2 日に出願された未公開のフランス国特許出願第 1 4 5 3 5 8 4 号明細書において、出願人は、真空スパッタされたバリア層を原子層堆積 (A L D) によって形成した金属酸化物層で置き換えることによって、この特定の問題に対処しようと試みた。原子層堆積は、非常に緻密で、漏れのない、連続した、完全にコンフォーマルな表面層をもたらすという点で、スパッタリング以上に有利である。図 2 に示すような「陰」のゾーンは存在しない。

【 0 0 2 3 】

20

A L D バリアコーティングに使用される典型的な材料は、約 1 0 ~ 3 0 n m の厚さで被着される A l ₂ O ₃ である。

【 0 0 2 4 】

A L D コーティングは I E L 表面欠陥の弱点を保護するのに必要な望ましいコンフォーマル特性を有するとは言えるものの、単一の A l ₂ O ₃ 層が酸エッチングに、特に強酸による I T O のエッチングに、常に完全に耐えることができるわけではない。フランス国特許出願第 1 4 5 3 5 8 4 号明細書には、複数の A L D 層 (A l ₂ O ₃ を T i O ₂ 、 Z r O ₂ 、 H f O ₂ などの他の金属酸化物と交互にしたもの) の被着が提案されているが、このような複数の A L D 層は非常に長い被着時間を必要とする。

【 0 0 2 5 】

30

さらに、単一又は複数の A L D 層は、A L D コーティングの前及びその間に I E L 上にある小さなダスト粒子に起因するピンホールを含むことがある。このようなピンホールは、コーティングの間で洗浄工程を行うことなく同じ堆積設備で行われる複数の A L D コーティング工程では回避されない。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 2 6 】

酸でのウェットエッチングに耐える本発明の酸バリア層は、A L D 層とスパッタ被着された S i O N 層とを組み合わせたものであり、これらの 2 つの層の被着工程は洗浄工程によって切り離される。

【 0 0 2 7 】

40

内部取り出し層の上面を、金属酸化物層による原子層堆積によって最初にコーティングする。この A L D 層は好ましくは、単一の A l ₂ O ₃ 層である。次いで、金属酸化物をコーティングした基材を洗浄工程に付す。この洗浄工程では、A L D 工程の前に内部取り出し層上に存在していたダスト粒子を除去し、それにより生じるピンホールを露出させる。小さなピンホールがあるにもかかわらず、A L D 層は、例えば凝固した開放気泡から生じる表面欠陥のところでは I E L を完全に覆う。実際には、ダスト粒子によるピンホールはランダムに分布しており、ダスト粒子が I E L 表面欠陥の「陰」のゾーンにピンホールを生じさせる確率は極端に低い。

【 0 0 2 8 】

洗浄された A L D 層は、その後次の工程において、真空スパッタされた S i O N 層によ

50

って覆われる。このようなスパッタ層は完全にコンフォーマルではなく、表面欠陥のところの「陰」領域を覆わないが、下にあるALD層のピンホールを完全に覆う。

【0029】

このように、酸でのウェットエッチングに耐える本発明の複合耐酸性バリア層は二層構造を有し、すなわち、

- ・下にあるIELの外側層の表面凹凸構造及び表面欠陥と完全に一致するが、可能性としていくらかのピンホールを含む、第一のALDで被着した金属酸化物層、

- ・下にあるALDで被着した金属酸化物層のピンホールを覆うが、IELのより深い表面欠陥と可能性として完全には一致していない、第二のスパッタ被着されたSiON層、を有する。

10

【0030】

本出願人はさらに、国際公開第2013/187735号に記載されている高ビスマスIELとSiONバリア層との間に金属酸化物層を挿入することにより、追加の予想外の利点が得られることが観察しており、すなわち、それはSiONを高ビスマスIEL上にスパッタリングすることによる光の吸収をさらに0.5%実質的に低減させ、このことを出願人は、その結果に至るメカニズムを特定できてはいないが、経験的ではあってもはっきりと観察している。

【0031】

したがって、本発明の第一の主題は、有機発光デバイス(OLED)のための支持体として好適な層状構造体であって、

20

- (i) 光透過性ガラス基材、

- (ii) 前記光透過性ガラス基材の一方の面上に形成され、少なくとも30質量%のBi₂O₃を含むガラスから作られた外側層を有する拡散性内部取り出し層(IEL)、及び、

- (iii) IEL上に形成された耐酸性バリア層であって、

- ・前記IELと接触しているALDで被着された金属酸化物層であり、該金属酸化物が酸化アルミニウム(Al₂O₃)、酸化チタン(TiO₂)、酸化ジルコニウム(ZrO₂)及び酸化ハフニウム(HfO₂)からなる群より選ばれる、ALDで被着された金属酸化物層、及び、

- ・前記ALDで被着された金属酸化物層と接触しているスパッタ被着されたSiO_xN_y層、から製作された二層構造を有する耐酸性バリア層、を含む、層状構造体である。

30

【0032】

本発明の別の主題は、上記のとおり層状構造体を製造するための方法であって、以下の一連の工程、すなわち、

- (a) 光透過性ガラス基材であって、拡散性内部取り出し層(IEL)が該光透過性基材の一方の面上に形成され、該IELの外側層が少なくとも30質量%のBi₂O₃を含むガラスから作られている、光透過性ガラス基材を提供する工程、

- (b) 前記IELの表面上に、酸化アルミニウム(Al₂O₃)、酸化チタン(TiO₂)、酸化ジルコニウム(ZrO₂)及び酸化ハフニウム(HfO₂)からなる群より選ばれる金属酸化物、好ましくはAl₂O₃、の層を原子層堆積(ALD)により被着させる工程、

40

- (c) その結果得られたALDでコーティングされた前記基材を洗浄する工程、

- (d) ALDでコーティングされ洗浄された前記基材上にSiO_xN_y層をスパッタリングによって被着させる工程、を含む、層状構造体の製造方法である。

【0033】

光透過性ガラス基材のガラスは、アルカリガラス、無アルカリガラス、高歪点ガラス、石英ガラスなどの無機ガラスである。その屈折率(550nmにおける)は、一般に1.

50

5 と 1 . 6 の間に含まれる。

【 0 0 3 4 】

拡散性の、すなわち光散乱性の、内部取り出し層は、ガラス基材上に形成される。上述したように、光透過性基材の一方の面上に形成される内部取り出し層は、O L E D の発光有機層で発生した光が全内部反射によって失われないようにするために設けられる層である。

【 0 0 3 5 】

内部取り出し層は、光透過性基材の一方の面にフリットペーストを適用し、その結果得られた基材を焼成することによって形成される高屈折率ガラス材料から作られる。内部取り出し層は、 SiO_2 、 TiO_2 及び ZrO_2 粒子からなる群より選ばれる固体粒子又は細孔などの、散乱性要素を含むことができる。光散乱効果はまた、例えば本出願人名義の国際公開第 2 0 1 4 / 0 4 8 9 2 7 号に記載されているような、高屈折率ガラス層で平坦化された下層ガラス基材の適切な表面粗さによっても得ることができる。

【 0 0 3 6 】

本発明の内部取り出し層の最上層又は平坦化層は、少なくとも 3 0 質量 % の Bi_2O_3 を含有するガラスから作られる。この高い Bi_2O_3 含有量が、内部取り出し層に一般的には 1 . 8 と 2 . 0 の間の高屈折率をもたらすが、酸に対する耐薬品性を大きく低下させるもする。

【 0 0 3 7 】

内部取り出し層のガラスは、好ましくは少なくとも 5 0 w t % 、より好ましくは少なくとも 6 0 w t % の Bi_2O_3 を含む。

【 0 0 3 8 】

平坦化層は、好ましくは、ガラス粒子の水性又は有機懸濁液のスクリーン印刷、噴霧コーティング、バーコーティング、ロールコーティング、スロットダイコーティング、及び場合によってはスピンコーティングによって適用される。好適な高屈折率ガラスフリットならびにその塗布及び焼成のための方法の説明は、例えばヨーロッパ特許出願公開第 2 1 7 8 3 4 3 号明細書に見出すことができる。

【 0 0 3 9 】

ガラスフリットは、4 5 0 と 5 7 0 の間に含まれる融点を有するように選択されるべきであり、かつ 1 . 7 ~ 2 . 2 の屈折率を有するエナメルをもたらすべきである。

【 0 0 4 0 】

好ましいガラスフリットは以下の組成を有する。

Bi_2O_3 :	5 5 ~ 7 5 w t %
BaO :	0 ~ 2 0 w t %
ZnO :	0 ~ 2 0 w t %
Al_2O_3 :	1 ~ 7 w t %
SiO_2 :	5 ~ 1 5 w t %
B_2O_3 :	5 ~ 2 0 w t %
Na_2O :	0 . 1 ~ 1 w t %
CeO_2 :	0 ~ 0 . 1 w t %

【 0 0 4 1 】

典型的な実施形態では、ガラスフリット粒子 (7 0 ~ 8 0 w t %) を 2 0 ~ 3 0 w t % の有機ビヒクル (エチルセルロース及び有機溶媒) と混合する。次いで、その結果得られたフリットペーストを、テクスチャ加工されたガラス基材上にスクリーン印刷又はスロットコーティングによって適用する。その結果得られた層を 1 2 0 ~ 2 0 0 の温度で加熱することにより乾燥させる。有機バインダ (エチルセルロース) を 3 5 0 ~ 4 4 0 の温度で焼失させ、最終的なエナメルをもたらす焼成工程を 4 5 0 ~ 5 7 0 の温度で行う。

【 0 0 4 2 】

その結果得られた高屈折率エナメルは、1 0 μm × 1 0 μm の領域で A F M によって測

10

20

30

40

50

定したときに、0.5 nm未満の算術平均偏差の表面粗さRa (ISO 4287)を有することが示されている。

【0043】

しかしながら、前置き部分で説明したように、平坦化層は、スパッタされたSiONによってその後の酸エッチングに対して十分に保護されない、焼成したガラスフリットの冷却中に凝固した例えば開放気泡などの表面欠陥に悩まされることがある。

【0044】

少なくとも30質量%のBi₂O₃を含有するガラスで作られた外側層を有する内部取り出し層を支持する光透過性基材は、その後、原子層堆積によってコーティングされた第一の金属酸化物層及び真空スパッタリングによって被着された酸窒化ケイ素の第二の層を含む耐酸性二重層の形成に供される。

10

【0045】

原子層堆積は、完全にコンフォーマルな薄い金属酸化物層で基材をコーティングするための、どちらかと言うと新しいがよく知られた技術である(例えば、Markku Leskela et al. 《Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures》, Thin solid film, 409 (2002) 138-146、及び、Steven M. George “Atomic Layer Deposition: An Overview”, Chem. Rev. 2010, 110, 111-131を参照されたい)。

20

【0046】

気体の前駆体が、単層として基材上に吸着する。被着チャンバを排気後に、第二の気体化合物を吸着された第一の成分と反応させる。

【0047】

ALD層の金属酸化物は、酸化アルミニウム(Al₂O₃)、酸化チタン(TiO₂)、酸化ジルコニウム(ZrO₂)及び酸化ハフニウム(HfO₂)からなる群より選択される。これらの金属酸化物は、以下の前駆体及び反応種から被着させることができる。

【0048】

【表1】

金属酸化物	前駆体	反応種
Al ₂ O ₃	トリメチルアルミニウム	H ₂ O、O ₃ 、O ₂ 、プラズマ
TiO ₂	テトライソプロポキシド	
ZrO ₂	テトラキスージメチルアミノジルコニウム	
HfO ₂	テトラキスーエチルメチルアミノハフニウム	

30

【0049】

被着速度が大きいことから、Al₂O₃が好ましい。

【0050】

金属酸化物は、有利には、厚さが5 nmと100 nmの間、好ましくは10 nmと50 nmの間に含まれる層として被着される。

40

【0051】

原子層堆積の後に、基材を洗浄工程に付す。この洗浄工程は、本発明にとって必須であって、すなわち、ALDでのコーティング前にIEL層上に存在している可能性があるダスト粒子を取り除き、それにより薄いコンフォーマルALD層のピンホールを露出させる。

【0052】

洗浄は、有利には、基材を水性中性洗浄剤溶液中に浸漬させることを含む。この第一の工程は、有利には、超音波放射下で行われる。次に、基材を、純水を含む一連のすすぎ浴に、一般には室温で、数分間浸漬させる。ここでもやはり、すすぎは有利には超音波の作

50

用下で行われる。

【0053】

室温でのすすぎ工程後に、温水中でのすすぎ工程を有利に実施することができる。

【0054】

洗浄してすすいだ基材は、室温で、又は好ましくはフィルター処理した温かい空気の流れにより、乾燥させることができる。

【0055】

あるいはまた、違った洗浄工程を、コーティングされた基材と接触するブラシを（超音波の代わりに）用いる洗浄機にて、好ましくは水平位置で、実施することができる。

【0056】

次いで、ALDでコーティングし、洗浄し、乾燥した基材を、 SiO_xN_y 層の反応性真空スパッタリングに付す。「 SiO_xN_y 層」なる用語は、シリカ（ SiO_2 ）層及び化学量論的窒化ケイ素（ Si_3N_4 ）層、そして中間組成を有する任意の層を包含する。

【0057】

SiO_xN_y 層は、好ましくは1.8と2.0の間に含まれる、より好ましくは1.9と2.0の間に含まれる、屈折率（ $\lambda = 550\text{nm}$ での）を有する。

【0058】

その厚さは、好ましくは5nmと200nmの間、より好ましくは10nmと100nmの間に含まれる。

【0059】

光透過性ガラス基材、IEL、ALD金属酸化物層、及びスパッタされた SiO_xN_y 層を含む4層の層状構造体は、その後透明電極層を受け取る。

【0060】

本願の前置き部分で説明したように、この透明電極層は、単純な透明導電性酸化物（TCO）層であってもよく、あるいはそれは、金属グリッドと組み合わせたTCO層を含んでもよい。透明電極層の抵抗率を効果的に低減するために、金属グリッドはTCO層と接触しなければならない。

【0061】

金属グリッドは、TCO層の下に形成することができる。その場合には、金属層を SiO_xN_y 層上に最初にコーティングする。その後、フォトリソグラフィと、どちらかと言えば穏和な酸性溶液、一般的には $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}$ の混合物、を用いたウェットエッチングとによってそれをパターニングして、最後にTCO層でコーティングする。

【0062】

別の実施形態では、金属グリッドはTCO層の下ではなく、その上にある。その場合には、 SiO_xN_y 層を最初にTCO層でコーティングして、次にそれを金属層でコーティングする。この6層の層状構造体（基材/IEL/ALD金属酸化物層/TCO/金属層）は完全に安定であり、独自の所望の設計に従ってTCO及び金属のパターニングを進めることができるOLEDパネル製造業者に販売することができる。

【0063】

OLEDのためのアノードとして好適な透明導電層は、従来技術において周知である。最も一般的に用いられる材料はITO（インジウムスズ酸化物）である。透明導電層は、少なくとも80%の光透過率、及び1.7と2.2の間の屈折率を有するべきである。その総厚さは、一般的には50nmと200nmの間に含まれる。

【0064】

金属層と金属グリッドは、好ましくは、Mo-Al-Moなどの3層構造、又は高反射性Al層がIELに面しているAl-Moなどの2層構造を有する。国際公開第2014/013183号に記載された別の実施形態では、IELに面している金属グリッドの側に薄いAl又はAgコーティングが追加される。

【0065】

10

20

30

40

50

本発明の特徴及び利点は、添付図面を参照してその実例となる実施形態を詳細に説明することによって、より明らかになるう。

【図面の簡単な説明】

【0066】

【図1】高ビスマスガラス層で覆われ単純なSiONバリアを真空スパッタリングされたガラス基材の酸エッチング後に見える表面欠陥の写真であって、1aは約50倍の倍率のもの、1bは1000倍の倍率のものである。

【図2】平坦化層の上面に被着した真空スパッタ層の概略図である。

【図3】図2と同じ平坦化層の上面に原子層堆積(ALD)によって被着した金属酸化物層の概略図である。

【図4】図2及び図3と同じ平坦化層の上面にALD及び真空スパッタリングによって被着した本発明の耐酸性二重層の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0067】

図1a及び図1bは、本発明の根底にある技術的問題を説明するものである。高Bi₂O₃含有量を有するガラスをベースとした内部取り出し層は、透明導電性酸化物及び金属グリッドのウェットエッチングに使用される強酸によって容易に浸食されることが知られている。したがって、マグネトロンスパッタリングされたSiON層が、電極層のTCOのその後の酸エッチングに対する保護のためのバリア層として、そのようなIEL上に設けられる。しかしながら、100nm厚のスパッタSiONバリア層で保護されたこのようなBi₂O₃に富むガラス層を40の濃強酸(希釈王水)中に3分間浸漬すると、表面欠陥が見えるようになる。

【0068】

図1aは、そのような表面欠陥を約50倍の倍率で示している。図1bは、1000倍のはるかに高い倍率で単一の表面欠陥を示している。

【0069】

最終的なOLEDにおいて、このような表面欠陥は短絡及び漏洩電流の原因となりかねない。

【0070】

図2は、SiON層の浸透性の考えられる説明を示すものである。真空スパッタリングは指向性の被着技術であり、すなわち、スパッタリング源から引き出されたスパッタされた金属原子及び/又は酸化物のほとんどは、90°に近い角度でIELの表面3に突き当たる。完全に平らになる前のIEL表面で凝固した、開放気泡1による表面欠陥を、スパッタリングによって被覆すると、金属原子/酸化物は表面の凹凸のありとあらゆる点に到達することはできず、負の勾配の「陰」にある小さいゾーン2は覆われないままになる。これらの覆われていない陰のゾーンは、エッチング液が下層のIELと直接接触するSiONバリア4の弱点である。

【0071】

図3は、開放気泡欠陥1上の完全にコンフォーマルな非指向性様式でコーティングしたバリア層5を示している。このようなコンフォーマルコーティングは、原子層堆積によって得ることができることが知られている。それらは、陰のゾーン2を覆い、そしてそれらにコーティング前にIELの表面3に存在するダスト粒子による小さなピンホール6がなければ、完全なバリア層となる。

【0072】

図4は、IEL3をコンフォーマルALD層5で最初にコーティングし、次にALD層を洗浄して可能性のあるダスト粒子をなくして可能性のあるピンホール6を露出させ、洗浄したALD層を最後にマグネトロンスパッタリングされたSiON層4でコーティングすることによって得られる、本発明の複合バリア層を示している。こうして、以前はエッチング液が下にあるIELに漏れ込みかねなかった各層の弱点が、他の層によって覆われそして漏れが防止される。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0073】

〔実施例（本発明による）〕

高ビスマスガラスをベースとする内部取り出し層（IEL）を有する $200 \times 200 \times 0.7 \text{ mm}$ のソーダ石灰ガラス板を、原子層堆積（ALD）により厚さ 30 nm の Al_2O_3 層でコーティングする。

【0074】

次に、ALDでコーティングしたIELに以下の標準的な洗浄処理を施す：

- ・超音波放射を伴う中性洗浄剤溶液中への浸漬、
- ・超音波放射を伴う室温の純水の第一の浴への浸漬、
- ・超音波放射を伴う室温の純水の第二の浴への浸漬、
- ・超音波放射を伴う室温の純水の第三の浴への浸漬、
- ・超音波放射を伴わない温水の浴への浸漬、及び、
- ・フィルター処理された熱風の流れでの乾燥。

10

【0075】

次に、ALDでコーティングし洗浄したIELを、反応性真空スパッタリング（高温スパッタリング）により、最初に厚さ 100 nm のSiON層でコーティングし、次に厚さ 120 nm のITO層でコーティングする。

【0076】

次の工程において、上記の結果として得られた層状構造体を、以下の工程を含むITOのパターニングに付す：

20

- ・厚さ $1.5 \mu\text{m}$ のフォトレジストの塗布及び焼き付け、
- ・フォトリソグラフィーマスクを介するフォトレジストのUV露光とその後のフォトレジストの現像、
- ・HClを含む標準的な強酸ITOエッチング液への浸漬によるウェットエッチング、
- ・残りのフォトレジストの剥離。

【0077】

次に、パターニングしたサンプルを反射モードで動作する社内デバイス（自動光学検査（Automatic Optical Inspection）装置）を使用して表面欠陥について検査する。このAOI装置は、表面上又は表面近傍の 1 cm^2 当たりの（少なくとも $20 \mu\text{m}$ の）欠陥の総数を測定する。その後、エッチングの損傷（ビスマス塩の存在）を、表面のエッチングの損傷に至らなかった汚染物による表面欠陥及びIELの欠陥から区別するために、AOI装置によって検出された全ての欠陥を光学顕微鏡によって再検査する。

30

【0078】

2つの比較サンプルを作製した。

【0079】

〔比較例1（ALD層なし）〕

高ビスマスのIELを支持するソーダ石灰ガラス板を超音波を使用するアセトン浴に浸漬して洗浄し、超音波なしに水中ですすぎ、そして乾燥させる。

40

【0080】

洗浄したIEL上に反応性スパッタリングによって厚さ 100 nm のSiON層を直接被着させ、次に厚さ 120 nm のITO層をスパッタリングする。フォトリソグラフィー及びウェットエッチングによるITOのパターニングは上記のとおりである。

【0081】

〔比較例2（スパッタしたSiON層なし）〕

高ビスマスのIELを厚さ 30 nm の Al_2O_3 層でALDコーティングし、次いで上記の標準的な洗浄処理を行った後に、基材をそのままITO層（ 120 nm ）のスパッタリングに付す。フォトリソグラフィー及びウェットエッチングによるITOのパターニングは上記のとおりである。

50

【 0 0 8 2 】

下記の表は、自動光学検査装置によって検出された表面欠陥の総数と、A O I で検出された欠陥の光学顕微鏡検査によって個別に確認された I E L 表面のエッチングによる損傷を示している。

【 0 0 8 3 】

【 表 2 】

	A O I により検出された全欠陥の密度 (数/cm ²)	光学顕微鏡検査により確認された I E L 表面のエッチング損傷密度 (数/cm ²)
本発明による例 (基材/IEL/Al ₂ O ₃ /SiON/ITO)	0. 5 7	0. 0 2
比較例 1 (基材/IEL/SiON/ITO)	0. 3 8	0. 0 7
比較例 2 (基材/IEL/Al ₂ O ₃ /ITO)	0. 6 0	0. 1 1

10

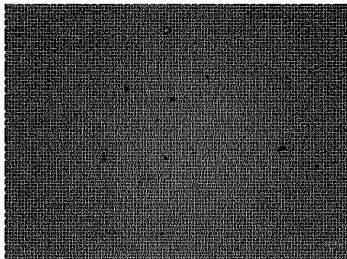
【 0 0 8 4 】

本発明による実施例は、エッチングでの損傷が各比較例よりも有意に少ないように見える。A L D 及びスパッタリングによって形成された二層バリアは、酸エッチングに対する下層の高ピスマス I E L のより効率的な保護を提供する。

20

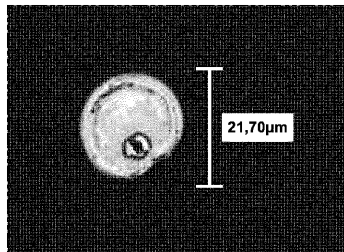
【 図 1 a 】

Fig.1a



【 図 1 b 】

Fig.1b



【 図 2 】

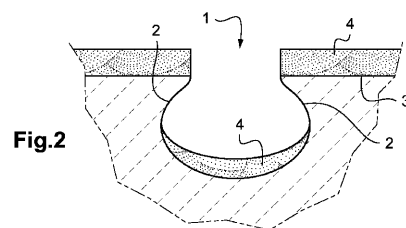


Fig.2

【 図 3 】

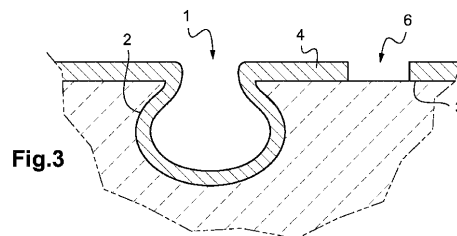
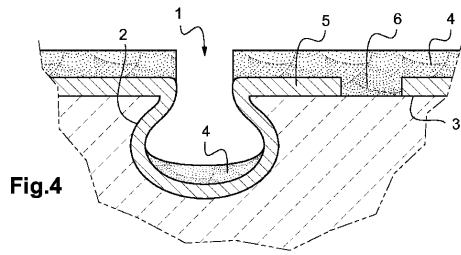


Fig.3

【 図 4 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/056448

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01L51/52

ADD. H01L51/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/187735 A1 (SAINT GOBAIN [KR]) 19 December 2013 (2013-12-19) cited in the application paragraphs [0053], [0054], [0076] - [0081], [0084], [0093], [0096] claim 11 figure 1	1-14
Y	WO 2012/093467 A1 (SHARP KK [JP]; HIRASE TAKESHI) 12 July 2012 (2012-07-12) paragraphs [0022] - [0025], [0095] - [0098] claims 2,8-10 figure 11	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 July 2016

Date of mailing of the international search report

26/07/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Laere, Ann

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/056448

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	W0 2014/013183 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 23 January 2014 (2014-01-23) cited in the application claims 1-3	4,5,11
A	----- W0 2011/089343 A1 (SAINT GOBAIN [FR]; VERMERSCH FRANCOIS-JULIEN [FR]; ABENSOUR SYLVIE [FR] 28 July 2011 (2011-07-28) paragraph [0077] - paragraph [0084] -----	13,14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/056448

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 2013187735 A1		19-12-2013	CN	104350629 A	11-02-2015
			CN	104364928 A	18-02-2015
			EA	201590012 A1	30-07-2015
			EA	201590015 A1	30-07-2015
			EP	2862212 A1	22-04-2015
			EP	2862213 A1	22-04-2015
			JP	2015523689 A	13-08-2015
			JP	2015523690 A	13-08-2015
			KR	20130140443 A	24-12-2013
			US	2015144900 A1	28-05-2015
			US	2015179979 A1	25-06-2015
			WO	2013187735 A1	19-12-2013
			WO	2013187736 A1	19-12-2013

WO 2012093467	A1	12-07-2012	NONE		

WO 2014013183	A1	23-01-2014	CN	104471738 A	25-03-2015
			EP	2875535 A1	27-05-2015
			FR	2993707 A1	24-01-2014
			JP	2015528186 A	24-09-2015
			KR	20150036069 A	07-04-2015
			US	2015155521 A1	04-06-2015
			WO	2014013183 A1	23-01-2014

WO 2011089343	A1	28-07-2011	CN	102762510 A	31-10-2012
			EA	201290679 A1	28-02-2013
			EP	2526071 A1	28-11-2012
			FR	2955575 A1	29-07-2011
			JP	2013518361 A	20-05-2013
			KR	20120128629 A	27-11-2012
			US	2012313134 A1	13-12-2012
WO	2011089343 A1	28-07-2011			

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)
B 3 2 B 17/06 (2006.01)	B 3 2 B	17/06	
C 2 3 C 14/06 (2006.01)	C 2 3 C	14/06	K
C 2 3 C 16/40 (2006.01)	C 2 3 C	16/40	
	C 2 3 C	14/06	M

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72) 発明者 リ ヨン ソン
大韓民国, ソウル, ソウル シティ, カンソ - ク, ヨムチャン - ドン, ヒル ステイト 1 0 2 -
1 5 0 4, 1 5 7 - 0 4 0

(72) 発明者 シモン ル モアル
中華人民共和国, シャンハイ 2 0 0 0 0, シャンハイ, シアンヤン サウス ロード 5 5 0
1 - 2 6 0 1

(72) 発明者 ハン チンウ
大韓民国, ソウル, ソウル シティ, カンソ ク, ワコク - 3 ドン, 1 0 4 8 - 4 3 3 エフ

F ターム (参考) 3K107 AA01 BB02 CC05 CC33 CC45 DD02 DD12 DD18 DD22 DD24
DD44X DD46X EE28 EE48 EE50 FF06 FF14 FF15 GG02 GG05
GG12 GG22 GG28
4F100 AA17B AA19C AA21C AA27C AA33C AA33D AB01E AB10E AB20E AG00A
AG00B BA03 BA04 BA05 BA07 EH662 EH66C EJ152 EJ852 EJ862
GB41 JB01C JG01D JN01A JN01D JN18C YY00C
4K029 AA09 AA24 BA41 BB02 BC07 CA06 DC39 EA01 FA04
4K030 AA11 AA14 AA24 BA10 BA22 BA42 BA43 BA46 BB12 CA06
CA17 DA02 DA08 FA01 HA01 HA03 JA01 LA18