

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5261397号  
(P5261397)

(45) 発行日 平成25年8月14日(2013.8.14)

(24) 登録日 平成25年5月2日(2013.5.2)

(51) Int. Cl.	F I
<b>H05B 33/26 (2006.01)</b>	H05B 33/26 Z
<b>H01L 51/50 (2006.01)</b>	H05B 33/14 A
<b>H05B 33/28 (2006.01)</b>	H05B 33/28

請求項の数 26 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2009-536779 (P2009-536779)	(73) 特許権者	500374146
(86) (22) 出願日	平成19年11月16日(2007.11.16)		サンゴバン グラス フランス
(65) 公表番号	特表2010-510618 (P2010-510618A)		フランス国, エフ-92400 クールブ
(43) 公表日	平成22年4月2日(2010.4.2)		ボワ, アベニュー ダルザス, 18
(86) 国際出願番号	PCT/FR2007/052360	(74) 代理人	110001173
(87) 国際公開番号	W02008/059185		特許業務法人川口国際特許事務所
(87) 国際公開日	平成20年5月22日(2008.5.22)	(74) 代理人	100114188
審査請求日	平成22年11月15日(2010.11.15)		弁理士 小野 誠
(31) 優先権主張番号	0654952	(74) 代理人	100140523
(32) 優先日	平成18年11月17日(2006.11.17)		弁理士 渡邊 千尋
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100119253
			弁理士 金山 賢教
		(74) 代理人	100103920
			弁理士 大崎 勝真

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機発光素子用の電極、その酸エッチング、及び、それを組み込んだ有機発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の主面(11)上に底面電極と称される多層電極(3)を支持する有機発光素子(10、10')用の基板(1)であって、電極が、連続的に、  
金属酸化物及び/又は金属窒化物を主成分とする密着層(31)と称される層と、  
固有の導電率特性及び3から20nmの厚みを有する、銀を主成分とする金属機能層(32)と、

薄いブロッキング層(32')と、

仕事関数調整層を形成する金属酸化物を主成分とする誘電材料(34)から形成された被覆層を含むフィルム(33、34)とを備え、

薄いブロッキング層(32')は、機能層(32)真上にあり、

薄いブロッキング層が、

Ti、V、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Zr、Hf、Al、Nb、Ni、Cr、Mo、Ta、及び、Wからなるグループから選択された任意に部分的に酸化された少なくとも1つの金属を主成分とする、5nm以下の厚みを有する薄い金属ブロッキング層、及び

半化学量論的金属酸化物、半化学量論的金属酸窒化物、又は、半化学量論的金属窒化物を主成分とする10nm以下の厚みを有する層であって、前記金属がTi、V、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Zr、Hf、Al、Nb、Ni、Cr、Mo、Ta、及び、Wのうち少なくとも1つから選択された層の少なくとも一方を含むことを特徴とする、基板(1)。

## 【請求項 2】

薄いブロッキング層(32')の前記金属が、ニオブ、タンタル、チタン、クロム、若しくは、ニッケルから選択され、又は、薄いブロッキング層(32')が前記金属のうちの少なくとも2つから得られる合金の層であることを特徴とする、請求項1に記載の基板(1)。

## 【請求項 3】

被覆層(34)が、

任意に、Sbドープ酸化スズ又はAl、Gaでドープされた酸化亜鉛、任意に混合酸化物、特に、混合酸化インジウムスズ、混合酸化インジウム亜鉛、若しくは、混合亜鉛スズ等の酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズから選択される表面上の混合及び/又はドープされた及び/又は半化学量論的導電性酸化物、及び/又は、

酸化モリブデン、酸化ニッケル、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、酸化シリコン、酸化銀、酸化金、酸化白金、酸化パラジウムから選択される半化学量論的酸化物、任意に、好ましくは10nm以下の厚みを有するドープ又は混合された半化学量論的酸化物被覆層

の金属酸化物のうちの少なくとも1つを主成分としていることを特徴とする、請求項1又は2に記載の基板(1)。

## 【請求項 4】

フィルム(33、34)が、薄いブロッキング層(32')と被覆層(34)との間に、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、酸化シリコンの金属酸化物のうちの少なくとも1つを主成分とする水及び/又は酸素障壁層(33)を含み、この層が、任意に、Sbドープ酸化スズ、又は、Al若しくはGaでドープされた酸化亜鉛等のようにドープされており、及び/又は、任意に、混合酸化物、特に、混合酸化インジウムスズ、混合酸化インジウム亜鉛、若しくは、混合酸化亜鉛スズであることを特徴とする、請求項1から3のいずれか一項に記載の基板(1)。

## 【請求項 5】

フィルム(33、34)が、20nm以上の厚みを有し、好ましくは金属酸化物を主成分としていることを特徴とする、請求項1から4のいずれか一項に記載の基板(1)。

## 【請求項 6】

密着層(31)、及び、水及び/又は酸素障壁層(33)が、同一の性質からなり、特に任意にAlドープ酸化亜鉛を主成分としており、好ましくは被覆層(34)が混合酸化インジウムスズであることを特徴とする、請求項1から5のいずれか一項に記載の基板(1)。

## 【請求項 7】

電極(3)が、70%以上の光透過率 $T_L$ と、6nm以上の厚みの機能層について10 / 以下、好ましくは10nm以上の厚みの機能層について5 / 以下のシート抵抗とを有し、又は、70%以上の光反射率 $R_L$ を有し、又は、20nm以上の厚みの機能層について3 / 以下、好ましくは1.8 / 以下のシート抵抗を有し、好ましくは、0.1から0.7の $T_L / R_L$ 比と組み合わせられることを特徴とする、請求項1から6のいずれか一項に記載の基板(1)。

## 【請求項 8】

銀を主成分とする機能層(32)が、Au、Pd、Al、Pt、Cu、Zn、Cd、In、Si、Zr、Mo、Ni、Cr、Mg、Mn、Co、又は、Snで合金化又はドープされていることを特徴とする、請求項1から7のいずれか一項に記載の基板(1)。

## 【請求項 9】

銀を主成分とする機能層(32)の厚みが、5nmから15nmであることを特徴とする、請求項1から8のいずれか一項に記載の基板(1)。

## 【請求項 10】

密着層(31)が、任意にF若しくはSbでドープされた酸化物スズ等のようにドープ

10

20

30

40

50

された、酸化クロム、酸化インジウム、任意に半化学量論的な酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化モリブデン、酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化タンタル、酸化シリコン、又は、ドーブされた酸化亜鉛、任意に混合酸化物、特に、混合酸化インジウムスズ、混合酸化インジウム亜鉛、若しくは、混合酸化亜鉛スズの金属酸化物のうち少なくとも1つを主成分としており、好ましくは、3 nmから30 nmの厚みを有することを特徴とする、請求項1から9のいずれか一項に記載の基板(1)。

【請求項11】

密着層(31)が、酸化亜鉛を主成分としており、インジウムを含まないことを特徴とする、請求項1から10のいずれか一項に記載の基板(1)。

【請求項12】

電極が、密着層及び金属機能層と直接的に接触し、且つ、10 nm以下の厚みを有する半化学量論的な金属酸化物、窒化物、又は、酸窒化物を主成分とする下側層と称される薄いブロッキング層、及び/又は、5 nm以下の厚みを有する金属層を含むことを特徴とする、請求項1から11のいずれか一項に記載の基板(1)。

【請求項13】

第1の主面(11)が、電極(3)の下方に、アルカリ金属に対する障壁を形成することが可能なベース層(2)を含み、ベース層(2)が、任意に、好ましくは10 nmから150 nmの厚みを有し、酸化シリコン若しくは酸炭化シリコンを主成分とする、又は、窒化シリコン、酸窒化シリコン、若しくは、酸炭窒化シリコンを主成分とする層から選択されるドーブされた層であることを特徴とする、請求項1から12のいずれか一項に記載の基板(1)。

【請求項14】

第1の主面(11)が、ベース層と密着層との間に特に酸化スズを主成分とするウェットエッチング停止層を含み、又は、エッチング停止層(2)が、ベース層の一部である若しくはベース層を形成しており、好ましくは窒化シリコンを主成分としている、又は、スズを有する酸化シリコン若しくは酸炭化シリコンを主成分としていることを特徴とする、請求項13に記載の基板(1)。

【請求項15】

ベース層及び好ましくは任意のウェットエッチング停止層(2)が、選択された平坦なガラス基板の第1の主面の略全部を被覆しており、密着層(31)、薄い任意の下側ブロッキング層、機能層(32)、薄いブロッキング層(32')、及び、フィルム(33)が、同一のエッチングパターンで且つ好ましくは単一のウェットエッチング作業でエッチングされていることを特徴とする、請求項13又は14に記載の基板(1)。

【請求項16】

密着層、任意に薄い下側ブロッキング層、機能層、薄いブロッキング層、及び、任意に水及び/又は酸素障壁層からなる構造体が、任意のベース層及び/又はウェットエッチング停止層上に、1以上の整数であるn回配置されており、構造体が、密着層、機能層、薄いブロッキング層、任意に水及び/又は酸素障壁層を含む前記フィルム、及び、前記被覆層を含む連続物を載置していることを特徴とする、請求項1から15のいずれか一項に記載の基板(1)。

【請求項17】

被覆層(34)の境界が、Mo、Al、Crの金属、若しくは、MoCr等の合金のうちの一つの単層の形態で、又は、MoCr/Al/MoCr等の多層の形態で、好ましくは0.5 µmから10 µmの厚みを有する金属電流供給ストリップ(61、61'、62')を載置していることを特徴とする、請求項1から16のいずれか一項に記載の基板(1)。

【請求項18】

基板が、平坦であり、ソーダ-石灰-シリコンガラス(1)、好ましくは透明又は特別に透明なガラスから形成されていることを特徴とする、請求項1から17のいずれか一項に記載の基板(1)。

10

20

30

40

50

## 【請求項 19】

第2の主面(12)が、反射防止多層、曇り防止若しくは汚れ防止層、紫外線フィルタ、特に、酸化チタン層、蛍光体層、ミラー層、及び、光抽出散乱領域(73)から選択される機能性フィルムを含むことを特徴とする、請求項1から18のいずれか一項に記載の基板(1)。

## 【請求項 20】

好ましくは窒化シリコンを主成分とするエッチング停止層と、エッチング停止層上の底面電極と称される電極とを主面に含む基板(1)、特にガラス基板上の多層電極(3)の酸エッチングプロセスであって、前記電極が、

酸化亜鉛、混合酸化スズ亜鉛、混合酸化インジウムスズ、又は、混合酸化インジウム亜鉛から選択される、ドーパされた又は非ドーパの金属酸化物から形成された密着層と、

任意に、5nm以下の厚みを有する金属層、又は、半化学量論的金属酸化物若しくは金属酸窒化物若しくは金属窒化物を主成分とする10nm以下の厚みを有する層を含む、機能層の直下にある薄い下側ブロッキング層と、

銀を主成分とする3から20nmの厚みを有する固有の導電率特性を有する、ドーパされた又は非ドーパの金属機能層と、

Ti、V、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Zr、Hf、Al、Nb、Ni、Cr、Mo、Ta、及び、Wからなるグループから選択された任意に部分的に酸化された少なくとも1つの金属を主成分とする、5nm以下の厚みを有する薄い金属ブロッキング層、及び、半化学量論的金属酸化物若しくは金属酸窒化物若しくは金属窒化物を主成分とする10nm以下の厚みを有する層であって、前記金属がTi、V、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Zr、Hf、Al、Nb、Ni、Cr、Mo、Ta、及び、Wのうちの少なくとも1つから選択された層の少なくとも一方を含む、金属機能層真上にある薄いブロッキング層と、

任意に、酸化亜鉛、混合酸化スズ亜鉛、又は、混合酸化インジウム亜鉛から選択される、ドーパされた又は非ドーパの金属酸化物障壁層と、

酸化インジウム、酸化亜鉛、及び、酸化スズから選択される混合導電性酸化物から任意に形成された被覆層、及び/又は、酸化モリブデン、酸化ニッケル、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、酸化シリコン、若しくは、酸化銀、酸化金、酸化白金、若しくは、酸化パラジウムから選択される半化学量論的酸化物から形成された10nm以下の厚みを有する被覆層とを含み、

エッチングが、純硝酸HNO<sub>3</sub>若しくは塩酸HClが混合された硝酸、又は、純塩酸若しくは塩化第二鉄FeCl<sub>3</sub>が混合された塩酸から選択される酸溶液を使用した1ステップでの実施される、多層電極(3)の酸エッチングプロセス。

## 【請求項 21】

エッチングが、好ましくは、Mo、Al、Crの金属、若しくは、MoCr等の合金のうちの1つを主成分とする単層の形態、又は、MoCr/Al/MoCr等の多層形態である少なくとも1つの金属電流供給ストリップの存在下で実施されることを特徴とする、請求項19に記載の多層電極(3)のエッチングプロセス。

## 【請求項 22】

請求項1から19のいずれか一項に記載の底面電極を有する少なくとも1つの基板、特にガラス基板を備える有機発光素子(10、10')であって、底面電極といわゆる上面電極と称されるものとの間に配置された少なくとも1つの有機発光層を備える、有機発光素子(10、10')。

## 【請求項 23】

素子が、単一グレーディングユニット、二重グレーディングユニット、又は、積層グレーディングユニットであることを特徴とする、請求項22に記載の有機発光素子(10、10')。

## 【請求項 24】

それぞれが白色光を発光する、又は、一連の3つのシステムにより、赤色光、緑色光、

10

20

30

40

50

及び、青色光を発光し、直列に接続されている、複数の隣接する有機発光システムを備えることを特徴とする、請求項 2 2 又は 2 3 に記載の有機発光素子 ( 1 0、1 0 ' )。

【請求項 2 5】

1 つ以上の反射及び / 又は透明発光表面、特に、照明、装飾、若しくは、建築システム、又は、例えば、図面、ロゴ若しくは英数字表示タイプの表示ディスプレイパネルを形成し、システムが、均一光若しくは特にガラス基板内を案内された光を抽出することによって異なる照明領域を作り出すことを特徴とする、請求項 2 2 から 2 4 のいずれか一項に記載の有機発光素子 ( 1 0、1 0 ' )。

【請求項 2 6】

屋外照明グレージング、内部照明間仕切り、又は、照明グレージングドア ( 若しくはドアの一部 )、特に引き戸等の建造物用を対象としており、

発光ルーフ、発光サイドウィンドウ ( 若しくはウィンドウの一部 )、陸上、水上若しくは空中車両の内部発光間仕切り等の運搬車両用を対象としており、

バス待合所パネル、陳列カウンターの壁、宝石陳列台若しくは店舗窓、温室壁、又は、照明タイル等の都市若しくは専門的な備品用を対象としており、

柵若しくは飾り戸柵要素、飾り戸柵のファサード、照明タイル、天井、照明冷蔵庫柵、水槽壁等の屋内設備用を対象としており、

電子機器、特に、ディスプレイスクリーン、任意にテレビジョンスクリーン若しくはコンピュータスクリーン等の二重スクリーン、タッチセンサー式スクリーンのバックライティング用を対象としており、

特に、浴室壁若しくは台所調理台、又は、天井を照明する照明ミラーであることを特徴とする、請求項 2 2 から 2 5 のいずれか一項に記載の有機発光素子 ( 1 0、1 0 ' )。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の主題は、有機発光素子用の多層電極、その酸エッチング、及び、それを組み込んだ有機発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

知られている有機発光システム又は OLED は、その側面に位置している 2 つの導電層の形態で一般に電極によって電気が供給される有機発光材料又は有機発光材料の多層コーティングを備える。

【0003】

これらの導電層は、通常、酸化インジウムを主成分とする層を含み、一般に、スズドーパされた酸化インジウムは、省略形 ITO によってより知られている。ITO 層は、特に綿密に研究されている。それらは、酸化物ターゲットを使用するか ( 非反応性スパッタリング )、又は、インジウム及びスズを主成分とするターゲットを使用して ( 酸素タイプの酸化剤の存在下での反応性スパッタリング )、マグネトロンスパッタリングによって容易に蒸着され得、それらの厚みは、約 100 から 150 nm である。しかしながら、この ITO 層は、多数の欠点を有する。第 1 に、伝導率を改善するための材料及び高温 ( 350 ) 蒸着プロセスは、さらなるコストを発生させる。シート抵抗は、層の厚みが 150 nm を超えて大きくならない限り、( 10 / のオーダーの ) 比較的高いままであり、透過性の低減及び表面粗さの増加をもたらすことになる。

【0004】

したがって、新たな電極構造体が開発されている。例えば、特開 2005 - 038642 号公報は、アクティブマトリクスを形成するために、赤色光、緑色光、及び、青色光をそれぞれ発生する平面発光有機発光システムを備える TFT ( 薄膜トランジスタ ) 駆動の発光フラットスクリーンを教示している。

【0005】

各有機発光素子は、

10

20

30

40

50

- 例えば、ITOから形成された密着層と、
  - 特に、少なくとも50nmの厚みを有する、銀若しくはアルミニウムを主成分とするか、又は、銀含有アルミニウムから形成された(半)反射金属層と、
  - 例えば、ITOから形成された仕事関数調整被覆層と
- を含む背面又は底面電極と称されるものが設けられている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、その導電特性又はその光学的品質、及び、それを組み込んだ素子の性能を犠牲にすることなく、さらに、製造の困難を発生させることなく、(特に安定性及び / 又は機械的及び熱的抵抗に関して)頑強な信頼性のある電極を形成するために、導電層からなるアセンブリを得るのを可能とすることである。

10

【0007】

本発明の目的は、特に、その導電特性、その光学的品質、及び、OLEDの光学的性能を犠牲にすることなく、さらに、製造の困難を発生させることなく、信頼性のある頑強な発光システムの底面電極を形成するために、導電層からなるアセンブリを得るのを可能とすることである。

【0008】

用語「底面電極」は、支持基板とOLEDシステムとの間に挿入された基板に最も近い電極を指すように本発明の文脈の範囲内で理解されるべきである。

20

【0009】

さらに、この目的は、本発明に関する有機発光システムの知られている構成を変えることなく、低コストで実現することである。

【0010】

これは、略透過性、半透過性(透過及び反射の双方)、又は、反射性の電極であって、アクティブマトリクス及びパッシブマトリクスOLEDスクリーンを形成するOLED用によく適しており、又は、(建築及び/又は装飾)照明用途若しくは指示用途、さらには他の電子的用途に一般に使用される電極の開発を含む。

【課題を解決するための手段】

【0011】

この目的のために、本発明の1つの主題は、第1の主面上に底面電極と称される多層電極を支持する有機発光素子用の基板であって、電極が、連続的に、

30

- 金属酸化物及び/又は金属窒化物タイプの誘電材料から形成された密着層と称される層と、

- 固有の導電率特性を有する金属機能層と、

- 金属機能層真上にあり、5nm以下、好ましくは0.5nmから2nmの厚みを有する金属層、及び/又は、半化学量論的金属酸化物、半化学量論的金属酸窒化物、又は、半化学量論的金属窒化物を主成分とする10nm以下、好ましくは0.5nmから2nmの厚みを有する層を含む薄いブロック層と、

- 仕事関数調整層を形成する金属酸化物を主成分とする誘電材料から形成された被覆層を含むフィルムと

40

を備える基板である。

【0012】

薄いブロック層は、

- 例えば、機能層上にある酸化物層がスパッタリングによって蒸着される場合等、機能層上にある層が反応性(酸素、窒素等)プラズマを使用して蒸着される場合、

- 機能層上にある層の成分が工業的製造中に変動(蒸着条件やターゲットの摩耗タイプの変動等)しやすい場合、特に化学量論的酸化物及び/又は窒化物タイプの層が変動し、したがって、機能層の品質及びこれにともなって電極の特性(表面抵抗、光透過率等)を変える場合、

50

- 電極が蒸着後に熱処理される場合、

の構成の1つ以上において、特に純物である及び/又は薄層としての機能性金属の損傷を防止する保護層又はさらには「犠牲」層を形成している。

【0013】

この保護層又は犠牲層は、電極の電氣的且つ光学的特性の再現性を著しく改善する。これは、電極の特性における小さい分散のみが受け入れられる工業的アプローチのために、非常に重要である。

【0014】

選択される薄い金属ブロッキング層は、好ましくは、Ti、V、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Zr、Hf、Al、Nb、Ni、Cr、Mo、Ta、及び、Wのうちの少なくとも1つの金属、又は、これらの材料のうちの少なくとも1つを主成分とする合金から選択される材料からなることができる。

10

【0015】

ニオブNb、タンタルTa、チタンTi、クロムCr、及び、ニッケルNiから選択される金属を主成分とする、又は、これらの金属のうちの少なくとも2つから形成される合金、特に、ニオブ/タンタル(Nb/Ta)合金、ニオブ/クロム(Nb/Cr)合金、タンタル/クロム(Ta/Cr)合金、若しくは、ニッケル/クロム(Ni/Cr)合金を主成分とする薄いブロッキング層が、特に好ましい。少なくとも1つの金属を主成分とするこのタイプの層は、特に強いゲッターリング効果を有する。

【0016】

20

薄い金属ブロッキング層は、機能層を損傷することなく容易に製造され得る。この金属層は、好ましくは、希ガス(He、Ne、Xe、Ar、Kr)からなる不活性雰囲気内で(すなわち、酸素又は窒素が意図的に導入されないで)蒸着され得る。金属酸化物を主成分とする層のその後の蒸着中に表面が酸化されることになるこの金属層についての問題は除外されもせず問題を含みもしない。

【0017】

そのような薄い金属ブロッキング層はまた、優れた機械的性質(特に摩耗及び傷に対する耐性)を提供する。これは、熱処理されて酸素又は窒素の多量の拡散を被る多層コーティングについて特にそうである。

【0018】

30

しかしながら、金属ブロッキング層の使用に関して、十分な光透過率を保持するために、金属層の厚み、したがって、光吸収を制限することが必要である。

【0019】

薄いブロッキング層は、部分的に酸化され得る。この層は、非金属形態で蒸着され、したがって、 $MO_x$ タイプからなる化学量論的形態ではなく半化学量論的形態で蒸着される。ここで、Mは材料を示し、xは、材料の酸化物からなる、又は、2つの材料M、N(若しくは2つ以上)からなる酸化物についての $MNO_x$ タイプからなる化学量論についてのものよりも小さい数である。例えば、 $TiO_x$ 、 $NiCrO_x$ が挙げられる。

【0020】

好ましくは、xは、酸化物の通常の化学量論についての数の0.75倍から0.99倍である。一酸化物に関して、xは、特に0.5から0.98であるように選択され得、二酸化物に関して、xは、1.5から1.98であり得る。

40

【0021】

1つの特定の变形例において、薄いブロッキング層は、xが特に1.5  $\leq$  x  $\leq$  1.98、又は、1.5 < x < 1.7、又は、さらには1.7  $\leq$  x  $\leq$  1.95であり得るような $TiO_x$ を主成分としている。

【0022】

薄いブロッキング層は、部分的に窒化され得る。したがって、それは、 $MN_y$ タイプからなる化学量論的形態ではなく半化学量論的形態で蒸着される。ここで、Mは材料を示し、yは、材料の窒化物からなる化学量論についてのものよりも小さい数であり、好ましく

50

は、窒化物の通常の化学量論についての数の0.75倍から0.99倍である。

【0023】

同様に、薄いブロッキング層はまた、部分的に酸窒化され得る。

【0024】

この薄い酸化及び/又は窒化されたブロッキング層は、機能層を損傷することなく容易に製造され得る。それは、好ましくは、希ガス(He、Ne、Xe、Ar、又は、Kr)から好ましくはなる非酸化雰囲気内でセラミックターゲットを使用して蒸着される。

【0025】

薄いブロッキング層は、好ましくは、電極の電氣的且つ光学的特性の再現性をさらに高めるために、半化学量論的窒化物及び/又は酸化物から形成され得る。

10

【0026】

選択される薄い半化学量論的酸化物及び/又は窒化物ブロッキング層は、好ましくは、Ti、V、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Zr、Hf、Al、Nb、Ni、Cr、Mo、Ta、Wのうちの少なくとも1つから選択される金属、又は、これらの材料のうちの少なくとも1つを主成分とする半化学量論的合金の酸化物を主成分としてもよい。

【0027】

特に好ましいのは、ニオブNb、タンタルTa、チタンTi、クロムCr、若しくは、ニッケルNiから選択される金属の酸化物若しくは酸窒化物を主成分とする、又は、これらの金属のうちの少なくとも2つから形成された合金、特に、ニオブ/タンタル(Nb/Ta)合金、ニオブ/クロム(Nb/Cr)合金、タンタル/クロム(Ta/Cr)合金、若しくは、ニッケル/クロム(Ni/Cr)合金を主成分とする層である。

20

【0028】

半化学量論的金属窒化物として、窒化ケイ素SiN<sub>x</sub>若しくは窒化アルミニウムAlN<sub>x</sub>、又は、クロム窒化物CrN<sub>x</sub>若しくは窒化チタンTiN<sub>x</sub>、又は、NiCrN<sub>x</sub>等のいくつかの金属の窒化物から形成された層を選択することもまた可能である。

【0029】

薄いブロッキング層は、特定の蒸着雰囲気を使用して、機能層と接触するブロッキング層の一部が、機能層から最も離れたこの層の一部よりも酸化されない例えば、変動するx<sub>i</sub>を有するM(N)O<sub>x<sub>i</sub></sub>等の酸化勾配を有してもよい。

【0030】

薄いブロッキング層はまた、多層であってもよく、特に、  
- 一方に、上述したもののような非化学量論的金属酸化物、窒化物、又は、酸窒化物を主成分とする材料から形成された、上記機能層と直接接触する「界面」層と、  
- 他方に、上述したもののような金属材料から形成され且つ上記「界面」層と直接接触している少なくとも1つの層と、を含む。

30

【0031】

界面層は、任意の隣接した金属層に存在する単一金属若しくは複数金属の酸化物、窒化物、又は、酸窒化物であり得る。

【0032】

本発明に係る電極は、特に金属機能層若しくはさらに他の層の厚み、及び/又は蒸着条件を変動させることによって、適宜調整可能な導電率、及び/又は透過率又は反射率特性を有するのと同様の有機発光システムに特に適合した表面特性を有する。

40

【0033】

OLED素子の所定の有機構造体に関して、本発明の電極は、1m/WでのOLEDの効率が、ITO電極と比較して、500cd/m<sup>2</sup>を上回る輝度について少なくとも5%から10%まで改善されるのを可能とする。

【0034】

本発明に係る電極は、例えば、0.02m<sup>2</sup>以上、又は、さらに0.5m<sup>2</sup>若しくは1m<sup>2</sup>の面積等の大面積を有することができる。

【0035】

50

好ましくは、フィルムは、酸素及び／又は水障壁を形成し、且つ、より吸収性及び／又は絶縁性がある窒化物層よりもむしろ、単一金属酸化物又はドーパされた若しくは非ドーパの混合金属酸化物の単層又は多層であるように、20 nm以上の厚みを有することができる。

【0036】

好ましくは、 $10^{-6}$  S/cmを超える又は $10^{-4}$  S/cmさえも超える導電率を有する被覆層が選択され、被覆層は、容易に及び／又は迅速に製造され、透明で安価である。

【0037】

被覆層は、好ましくは、以下の透明導電性の金属酸化物のうちの少なくとも1つを主成分とすることができる：

- 酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、及び、それらの混合物、特に一般に非化学量論的であって非晶相である混合酸化スズ亜鉛 $S_n x Z_n y O_z$ 、又は、混合酸化インジウムスズ(ITO)若しくは混合酸化インジウム亜鉛(IZO)。

【0038】

このタイプの金属酸化物は、一般に、0.5%から5%でドーパされ得、特に、蒸着プロセスのより良好な安定性のために、及び／又は、導電率をさらに高めるために、Sドーパ酸化スズ、又は、Alドーパ酸化亜鉛(AZO)、Gaドーパ酸化亜鉛(GZO)、若しくは、B、Sc、Sbドーパ酸化亜鉛である。

【0039】

これらの透明導電性の金属酸化物は、仕事関数を高めるために、表面で超化学量論的であつてもよい。

【0040】

フィルムは、酸素及び／又は水障壁を同時に形成するために、例えば、20 nmから150 nm等、15 nm以上の厚みを有する、この被覆層のみからなることができる。

【0041】

この被覆層が最終層であるのが好ましいことから、安定であつて製造についての既存の技術及びOLED有機構造体の最適化を保持するのをさらに可能とするITOから形成された被覆層を有するのが特に最も好ましい。

【0042】

経済的な理由のために、ITO被覆層が選択される場合、これに関しては、30 nm以下、特に3 nmから20 nmの厚みを有し、且つ、例えば、30 nmから150 nm等、15 nm又は30 nm以上の結合した総厚のために、さらなる酸素障壁層を下方に追加するのが好ましい。

【0043】

代わりに、又は、それに加えて、被覆層は、以下の半化学量論的金属酸化物、すなわち、酸化モリブデン、酸化ニッケル、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、酸化シリコン、酸化銀、酸化金、酸化白金、又は、酸化パラジウムのうちの少なくとも1つを主成分としてもよく、好ましくは、例えば、1 nmから5 nm等、10 nm以下の厚みを有してもよい。

【0044】

これらの金属酸化物は、十分に導電性であるために半化学量論的であり、且つ、十分に透明であるために薄いように選択される。

【0045】

被覆層は、真空蒸着技術、特に、大気温度での蒸発又はマグネトロンスパッタリングによって蒸着され得る。

【0046】

さらにより好ましくは、密着層と同じエッチング液を用いて好ましくはエッチングされ得る被覆層が選択される。

【0047】

10

20

30

40

50

本発明の1つの設計において、機能層が腐食するのを防止するために、電極は、ブロッキング層と被覆層との間に、最も特には、ITO（又は、IZO-ITO、又は、IZO）被覆層又は上述したNiO<sub>x</sub>タイプの材料から形成されたもの等、被覆層が薄い（厚みが20nm以下）場合に、金属酸化物を主成分とする酸素及び/又は水障壁層を含むことができる。

【0048】

障壁層は、好ましくは、被覆層の材料とは異なる以下の金属酸化物、すなわち、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化スズ、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、及び、酸化シリコンのうちの少なくとも1つを主成分としてもよい。

【0049】

金属酸化物は、一般に、2%から5%でドーブされ得、特に、より良好な安定性のために、Sドーブ酸化スズ、又は、Alドーブ酸化亜鉛(AZO)、又は、導電率を高めるために、Gaドーブ酸化亜鉛(GZO)、あるいは、B、Sc、Sbドーブ酸化亜鉛ZnO<sub>x</sub>である。

【0050】

障壁層は、特に一般に非化学量論的であって非晶相である混合酸化スズ亜鉛Sn<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>等の混合酸化物を主成分としてもよく、又は、混合酸化インジウムスズ(ITO)若しくは混合酸化インジウム亜鉛(IZO)を主成分としてもよい。

【0051】

障壁層は、単層又は多層とすることができる。この障壁層は、好ましくは、3nmから150nm、さらにより好ましくは、5nmから100nmの厚み（総厚）を有する。

【0052】

当然のことながら、保護にささげられるこの層の追加は、単に最適表面特性を有するように、特にOLEDの場合には仕事関数に適合するように選択される被覆層の選択について、より大きな選択自由度を与える。

【0053】

好ましくは、容易に及び/又は迅速に製造される透明障壁層、特に、ITO、IZO、Sn<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>、又は、ZnO<sub>x</sub>を主成分とするドーブされた又は非ドーブの層が選択される。

【0054】

エッチングされ得る障壁層を選択することはさらにより好ましく、密着層のものと同一エッチング液を用いてエッチングされるものが好ましい。

【0055】

障壁層は、真空蒸着技術、特に、大気温度での蒸発又は好ましくはマグネトロンスパッタリングによって蒸着され得る。

【0056】

本発明の好ましい実施形態において、密着層及び障壁層は、特に、純物、ドーブされた又はさらには合金化された酸化亜鉛から形成されて同一の性質からなり、好ましくは、被覆層は、最も外側の層としてITOを含む。

【0057】

薄いブロッキング層の性質にしたがって、薄いブロッキング層上にある層（障壁層又は被覆層）の酸化状態及び/又は製造条件を適応させるのが好ましい。

【0058】

したがって、薄いブロッキング層が金属層である場合には、超化学量論的な上方にある層を選択すること、及び/又は、その吸収を低減するために金属層を酸化させるように高い反応性のプラズマを使用することが可能である。

【0059】

逆に、薄いブロッキング層が半化学量論的金属酸化物及び/又は金属酸化物を主成分としている場合には、純金属酸化物層又はドーブされた金属酸化物M(N)O<sub>x</sub>が蒸着される。ここで、x'は、薄いブロッキング層の過酸化を制限するために1未満であり、こ

10

20

30

40

50

のより厚い上方にある層の極端に高い吸収を回避するために僅かに1未満である。特に、 $x'$ が1未満、好ましくは0.88から0.98、特に0.90から0.95である酸化亜鉛 $ZnO_x$ を主成分とする層が好ましい。

【0060】

有利には、本発明に係る電極は、以下の特性の1つ以上を有することができる。すなわち、

- シート抵抗が、6nm以上の厚みの機能層について $10 \Omega / \square$ 以下、好ましくは10nm以上の厚みの機能層について $5 \Omega / \square$ 以下であり、好ましくは70%以上、さらにより好ましくは、80%を超える光透過率 $T_L$ と組み合わせられ、これによって特に満足な透明電極としての使用をなす。

- シート抵抗が、50nm以上の厚みの機能層について $1 \Omega / \square$ 以下、好ましくは $0.6 \Omega / \square$ 以下であり、好ましくは70%以上、さらにより好ましくは、80%を超える光反射率 $R_L$ と組み合わせられ、これによって特に満足な反射電極としての使用をなす。

- シート抵抗が、20nm以上の厚みの機能層について $3 \Omega / \square$ 以下、好ましくは $1.8 \Omega / \square$ 以下であり、好ましくは0.1から0.7の $T_L / R_L$ 比と組み合わせられ、これによって特に満足な半透明電極としての使用をなす。

- 特にOLEDの耐用年数及び信頼性を大幅に低減するスパイク欠陥を回避するように、被覆層の表面が、3nm以下、好ましくは2nm以下、さらにより好ましくは、 $1.5 \text{ nm}$ 以下のRMS粗さ( $R_q$ とも称される)を有することができる。

【0061】

RMS粗さは、二乗平均粗さを意味する。これは、粗さのRMS偏差の尺度である。したがって、このRMS粗さは、特に平均高さに対する粗さの山と谷の高さを平均化して定量化する。したがって、2nmのRMS粗さは、2倍のピーク振幅を意味する。

【0062】

それは、例えば、原子間力顕微鏡検査によって、(例えば、商品名DEKTAKのものでVEECO社によって販売された計測器を使用した)機械的スタイラスシステムによって、及び、光干渉法によって等、様々な方法で測定され得る。測定は、一般に、原子間力顕微鏡検査によって1平方ミクロンの領域にわたって、そして、機械的スタイラスシステムによって約50ミクロンから2ミリメートルのより大きい領域にわたって実施される。

【0063】

機能層は、銀Ag、Au、Cu、若しくは、Alから選択される純粋な材料を主成分としているか、又は、Ag、Au、Al、Pt、Cu、Zn、In、Si、Zr、Mo、Ni、Cr、Mg、Co、Sn、及び、Pdを用いて合金化若しくはドーブされた上記材料を主成分としている。例えば、Pdドーブされた銀又は金/銅合金若しくは銀/金合金が挙げられる。

【0064】

機能層は、真空蒸着技術、特に、大気温度での蒸発又は好ましくはマグネトロンスパッタリングによって蒸着され得る。

【0065】

高い導電率が特に求められる場合には、純粋な材料を選択するのが好ましい可能性がある。顕著な機械的特性が特に求められる場合には、ドーブされた又は合金化された材料を選択するのが好ましい可能性がある。

【0066】

好ましくは、銀を主成分とする層が、その導電率及びその透過率のために選択される。

【0067】

選択される銀を主成分とする機能層の厚みは、3nmから20nmとすることができ、好ましくは、5nmから15nmとすることができる。この厚み範囲において、電極は、透明なままである。

【0068】

しかしながら、特に有機発光システムが反射動作する場合に、大幅により厚い層を有す

10

20

30

40

50

ることは除外されない。選択される銀を主成分とする機能層の厚みは、50 nmから150 nmとすることができ、好ましくは、80 nmから100 nmとすることができる。

【0069】

選択される銀を主成分とする機能層の厚みは、主に透過動作から主に反射動作へと切り替えるために、さらにまた、20 nmから50 nmとすることができる。

【0070】

密着層は、好ましくは、以下の化学量論的又は非化学量論的金属酸化物、すなわち、酸化クロム、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化モリブデン、酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、酸化タンタル、酸化シリコン、又は、さらに酸化スズのうちの少なくとも1つを主成分とすることができる。

10

【0071】

一般に、金属酸化物は、0.5%から5%でドーブされ得る。特に、それは、Alドーブ酸化亜鉛(AZO)、Gaドーブ酸化亜鉛(GZO)、又は、蒸着プロセスのより良好な安定性のために、さらにBドーブ、Scドーブ、若しくは、Sbドーブ酸化亜鉛、又は、Fドーブ若しくはSドーブ酸化スズであり得る。

【0072】

密着層は、混合酸化物、特に、一般に非晶相としての非化学量論的混合酸化スズ亜鉛 $Sn_xZn_yO_z$ 、又は、混合酸化インジウムスズ(ITO)若しくは混合酸化インジウム亜鉛(IZO)を主成分としてもよい。

【0073】

密着層は、単層又は多層とすることができる。この層は、好ましくは、3 nmから30 nm、さらにより好ましくは、5 nmから20 nmの厚み(総厚)を有する。

20

【0074】

好ましくは、有毒でない層、容易に及び/又は迅速に製造されて必要に応じて任意に透明である層、特に、ITO、IZO、 $Sn_xZn_yO_z$ 、又は、 $ZnO_x$ を主成分とするドーブされた又は非ドーブの層が選択される。

【0075】

金属機能層のヘテロエピキタシーを促進するために、優先成長方位における結晶性質の層を選択するのがさらにより好ましい。この層は、最も特にRIE(反応性イオンエッチング)によって、又は、さらにより好ましくは、(容易に製造段階に組み込まれ得、大気圧で実施され得る)ウェットエッチングによってエッチング可能とされる。好ましくは、被覆層に関しては同じエッチング液(酸性溶液、Ar、CF<sub>4</sub>、SF<sub>6</sub>、及び、O<sub>2</sub>タイプの反応性プラズマ等)が使用される。

30

【0076】

したがって、好ましくはxが1未満、さらにより好ましくは0.88から0.98、特に0.90から0.95である酸化亜鉛 $ZnO_x$ の層が好ましい。この層は、既に示されたように、純物であってもよく、又は、Al若しくはGaでドーブされてもよい。

【0077】

本出願人は、特に機能層が比較的多孔質である場合には、(選択される濃度及びエッチング液に応じて)例えば、30 nmから70 nmの厚みを有する等、機能層が比較的厚い場合であっても、1ステップでの電極のウェットエッチングが可能であることを見出した。蒸着パラメータを変更することにより、この機能層の所定の多孔性を得ることは可能である。したがって、比較的高圧を選択することが可能である。プロセスの温度やプロセス中に使用されるガスの混合物等の他のパラメータもまた、変動可能である。

40

【0078】

本発明の文脈の範囲内で、材料が溶液内で溶解し又は溶液によって十分に腐食する場合、上記材料はエッチング液によってエッチング可能であり、少なくとも、僅かな機械的作用(特に低圧噴流を用いたリンス)が材料を除去するのに十分であるように、上記材料の付着が十分に弱められる。

【0079】

50

密着層は、様々な技術によって蒸着され得る。例えば、それは、特に気相において熱分解技術によって蒸着され得る（技術は、多くの場合、化学気相成長を表す省略形CVDによって表示される）。

【0080】

導電層は、真空蒸着技術、特に、大気温度での蒸発又は好ましくはマグネトロンスパッタリングによって蒸着され得る。スパッタリングは、（酸化雰囲気内で金属若しくは半酸化ターゲットを使用した）反応性スパッタリング、又は、（不活性雰囲気内でセラミックターゲットを使用した）非反応性スパッタリングであってもよい。

【0081】

特に密着層が金属酸化物を主成分としている場合には、例えば、ブロッキング層についての上述した材料を主成分とする、5nm以下、好ましくは0.5nmから2nmの厚みを有する金属、及び/又は、10nm以下、好ましくは0.5nmから2nmの厚みを有する金属酸化物、窒化物、若しくは、窒化物を主成分とする下側ブロッキング層と称される薄いブロッキング層を密着層と機能層との間に挿入することが可能である。

10

【0082】

この薄い下側ブロッキング層（単層であろうと多層であろうと）は、蒸着後に実施される任意の熱処理中に、結合、核形成、及び/又は、保護層としての機能を果たす。

【0083】

本発明に係る電極は、さらにまた、特に密着層が酸化物を主成分としている場合に、アルカリ金属障壁を形成することができるベース層に付随してもよい。

20

【0084】

ベース層は、本発明に係る電極に多くの効果を与える。第1に、ベース層は、電極の下方のアルカリ金属に対する障壁であり得る。それは、（汚れが層間剥離等の機械的欠陥をもたらすことがある）いかなる汚れからも密着層を保護する。それはまた、金属機能層の導電率を保持する。それはまた、実際にOLEDの耐用年数を大幅に短縮するアルカリ金属によってOLED素子の有機構造体が汚染されるのを防止する。

【0085】

アルカリ金属の移動が素子の製造中に生じることがあり、信頼性の欠如を生じさせ、及び/又は、その後に耐用年数を短縮する。

【0086】

ベース層は、アセンブリの粗さをかなり増加させることなく密着層の結合特性を改善する。

30

【0087】

当然ながら、本発明は、特に、透明又は特別に透明なソーダ-石灰-シリカガラス等、支持基板がアルカリ金属を放出しやすい場合に、最も特に有利である。

【0088】

さらに、この特定の多層コーティング構造体のために、さらにまた、信頼性のある電極が得られ、大幅な生産性上昇が実現されるのを可能とする。

【0089】

ベース層は、様々な技術を使用して蒸着するために頑強で容易で迅速である。例えば、それは、特に気相において熱分解技術によって蒸着され得る（この技術は、多くの場合、化学気相成長を表す省略形CVDによって表示される）。蒸着パラメータの適切な調整は、非常に密度の高い層が改善された障壁について得られるのを可能とすることから、この技術は、本発明の場合に有益である。

40

【0090】

ベース層は、真空蒸着技術、特に、大気温度での蒸発又はマグネトロンスパッタリングによって蒸着され得る。

【0091】

ベース層は、その真空蒸着をより安定にするために、任意にアルミニウムでドーブされてもよい。

50

## 【0092】

ベース層（単層であろうと多層であろうと、そして任意にドーブされていようとなかろうと）は、10 nmから150 nm、さらにより好ましくは20 nmから100 nmの厚みを有することができる。

## 【0093】

ベース層は、好ましくは、以下のとおりであり得る。すなわち、

- 酸化シリコン又は酸炭化シリコンを主成分とし、この層が一般式  $SiOC$  を有する、又は、

- 窒化シリコン、酸窒化シリコン、又は、酸炭窒化シリコンを主成分とし、この層が一般式  $SiNOC$ 、特に  $SiN$ 、さらに特に  $Si_3N_4$  を有する。

10

## 【0094】

電極は、好ましくは、ベース層と密着層との間に、特に酸化スズを主成分とし、特に10 nmから100 nm、さらにより好ましくは20 nmから60 nmの厚みを有するウェットエッチング停止層を含むことができる。最も特に、簡便化のために、ウェットエッチング停止層は、ベース層の一部又はベース層であってもよく、好ましくは、窒化シリコンを主成分としてもよく、又は、反ウェットエッチング特性によって強化するためにスズを有する酸化シリコン若しくは酸炭化シリコンを主成分とする層（一般式  $SnSiOCN$  の層）であってもよい。

## 【0095】

ウェットエッチング停止層は、化学的エッチング又は反応性プラズマエッチングの場合に基板を保護する機能を果たす。

20

## 【0096】

エッチング停止（ドライ又はウェット）のために、ベース層は、エッチングされた又はパターン化された領域にさえも存在するままである。したがって、エッチングされた領域内の基板と隣接する電極部分（又はさらには有機構造体）との間のエッジ効果により、アルカリ金属の移動は停止され得る。

## 【0097】

ドーブされた又は非ドーブの窒化シリコン  $Si_3N_4$  から（基本的に）形成されたベース/エッチング停止層が最も特に好ましい。窒化シリコンは、非常に迅速に蒸着され、アルカリ金属に対する優れた障壁を形成する。さらにまた、支持基板に対するその高い光インデックスのために、電極の光学的特性が、好ましくはこのベース層の厚みを変化させることによって適応させられ得る。したがって、例えば、電極が透明である場合には透過の色、又は、支持基板の対向面がミラーである場合には反射の色を調整することが可能である。

30

## 【0098】

有利には、ベース層及び好ましくは任意のウェットエッチング停止層は、平坦なガラス基板の主面のおおよそ全て（又は殆ど全て）を被覆してもよい。

## 【0099】

そして、さらにより好ましくは、密着層、任意の下側ブロッキング層、機能層、薄いブロッキング層、及び、フィルムは、全く同一のエッチングパターンで、且つ、好ましくは単一のウェットエッチング作業によって構築される。これは、本出願において後に詳細に説明される。

40

## 【0100】

エッチング停止層は、それがあある場合には好ましくは無傷であるが、例えば、その当りの厚みの1割にわたって僅かにエッチングされてもよい。好ましくは、エッチング停止層がない場合には、同じことがベース層に適用される。

## 【0101】

電極は、より容易に電氣的に接触するために、有機構造体又は表面上の他の要素よりも広くてもよい。

## 【0102】

50

さらにまた、被覆層の境界は、好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ から $10\ \mu\text{m}$ の厚みを有し且つMo、Al、Cr、Nd、又は、MoCr、AlNd等の金属の合金、又は、MoCr/Al/MoCr等の多層金属のうちの1つから形成された単層金属の形態である電流供給ストリップ（これは、連続的であっても不連続であってもよく、コレクタ又は電流分配器の一部を形成する）を載置してもよい。

【0103】

このストリップは、エッチング段階中に設計され得る。

【0104】

電気供給手段はまた、エッチング作業後に追加されてもよく、例えば、導電性エナメルから形成されてもよく、銀を主成分としてもよく、スクリーン印刷されてもよい。

10

【0105】

本発明の好ましい実施形態において、以下の構成の1つ以上が任意にさらにまた採用され得る。すなわち、

- 電極におけるITO又はさらにはインジウムの総厚が、 $30\ \text{nm}$ 以下であり、又は、さらには $20\ \text{nm}$ 未満であってもよい。

- (ベース層を有する) 総厚が、 $30\ \text{nm}$ から $250\ \text{nm}$ である。

【0106】

本発明は、単一の「機能」層のみを有する多層コーティングのみならず、複数の機能層、特に2つ又は3つのフィルムと交互に2つの機能層を含む多層コーティングにも適用する。

20

【0107】

複数の機能層を有する多層コーティングの場合には、少なくとも1つ及び好ましくはそれぞれの機能層には、本発明に係る「オーバーブロッカー(over blocker)」層と称されるブロッキング層(又は、「アンダーブロッカー(under blocker)」層と称されるブロッキング層)が設けられている。

【0108】

したがって、電極は、任意のベース層及び/又はウェットエッチング停止層が、1よりも大きい整数である $n$ 回載置された以下の構造体、すなわち、密着層、任意に薄い下側ブロッキング層、機能層、薄いブロッキング層、及び、任意に水及び/又は酸素障壁層を含み、構造体は、密着層、機能層、薄いブロッキング層、任意に水及び/又は酸素障壁層、及び、上記被覆層を含む連続物を載置している。

30

【0109】

平坦な基板は、(特に基板を介した放射のために)透明であってもよい。平坦な基板は、リジッドであっても、フレキシブルであっても、セミフレキシブルであってもよい。

【0110】

その主面は、矩形であっても、正方形であっても、さらには他の任意の形状(円形、楕円形、多角形等)であってもよい。この基板は、例えば、 $0.02\ \text{m}^2$ 、さらには $0.5\ \text{m}^2$ 又は $1\ \text{m}^2$ よりも大きい面積を有し且つ(構造領域から離れて)略全面積を占めている下側電極を有する大きいサイズからなってもよい。

【0111】

平坦な基板は、好ましくはガラス、特にソーダ-石灰-シリカガラスから形成されている。有利には、基板は、OLED放射の波長において、 $2.5\ \text{m}^{-1}$ 未満、好ましくは $0.7\ \text{m}^{-1}$ 未満の吸収係数を有するガラスであってもよい。

40

【0112】

例えば、 $0.05\%$ 未満のFe(III)又は $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を有するソーダ-石灰-シリカガラス、特に、Saint-Gobain Glass社からのガラスDIAMANT、Pilkington社からのガラスOPTIWHITE、又は、Schott社からのガラスB270が選択される。国際公開第04/025334号パンフレットに記載されている全ての特別に透明なガラス組成物が選択され得る。

【0113】

50

透明基板の厚みを介したO L E Dシステムの放射のために選択される構成において、発光された放射の一部は、基板内に案内される。

【 0 1 1 4 】

さらに、本発明の有利な設計において、選択されるガラス基板の厚みは、例えば、少なくとも1 mm、好ましくは少なくとも5 mmとすることができる。これは、内部反射の数が低減されるのを可能とし、したがって、ガラス内に案内される放射のより多くが抽出されるのを可能とし、これにより、発光領域の輝度を高める。

【 0 1 1 5 】

パネルの端部はまた、案内された放射の再利用の最適化のために、反射してもよく、好ましくはミラーを有する。そして、端部は、より広い抽出領域にわたって放射の方向を変えるために、O L E Dシステムにかかわる主面を用いて、外角を45°以上、好ましくは80°以上であるが90°未満とする。したがって、パネルは、傾けられ得る。

10

【 0 1 1 6 】

特開2005-038642号公報において、電極が電氣的に分離されるために、底面電極は、様々な酸をとともういくつかのエッチング工程において様々なエッチング速度で構築される。したがって、まず、仕事関数調整層、その後に金属層、最後に密着層がエッチングされる。

【 0 1 1 7 】

本発明の1つの目的は、その導電特性及びその光学品質も、それを組み込んだ素子の性能も犠牲にすることなく、特にウェットエッチング中に製造の困難も発生させることなく、(特に熱的且つ機械的安定性及び/又は抵抗に関して)頑強な信頼性のある電極を形成するために、導電層のアセンブリを得ることができることである。

20

【 0 1 1 8 】

したがって、本発明は、酸エッチング停止層、好ましくは窒化シリコンを主成分とするものを含む、基板(特にガラス基板)上の多層電極の酸エッチングについてのプロセスであって、電極が、

- 酸化亜鉛、混合酸化スズ亜鉛、混合酸化インジウムスズ、又は、混合酸化インジウム亜鉛( $ZnO_x$ 、 $ZnO_x$ 、 $Sn_xZn_yO_z$ 、ITO、又は、IZO)から選択される、ドーパされた又は非ドーパの金属酸化物から形成された密着層と、

- 任意に、5 nm以下の厚みを有する金属層、及び/又は、半化学量論的金属酸化物若しくは金属酸窒化物若しくは金属窒化物を主成分とする10 nm以下の厚みを有する層を含む、機能層の直下の薄い下側ブロック層と、

30

- 銀及び/又は金から選択される、70 nm以下の厚みを有して固有の導電率特性を有するドーパされた又は非ドーパの金属機能層と、

- 5 nm以下の厚みを有する金属層、及び/又は、半化学量論的金属酸化物若しくは金属酸窒化物若しくは金属窒化物を主成分とする10 nm以下の厚みを有する層を含む、機能層の直上の薄いブロック層と、

- 任意に、酸化亜鉛、混合酸化スズ亜鉛、混合酸化インジウムスズ、又は、混合酸化インジウム亜鉛から選択される、ドーパされた又は非ドーパの金属酸化物障壁層と、

- 酸化インジウム、酸化亜鉛、及び、酸化スズから選択される任意に混合導電性のある酸化物から形成された被覆層、及び/又は、酸化モリブデン、酸化ニッケル、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、酸化シリコン、若しくは、酸化銀、酸化金、酸化白金、若しくは、酸化パラジウムから選択される半化学量論的酸化物から形成された10 nm以下の厚みを有する被覆層とを含み、

40

純硝酸 $HNO_3$ 若しくは塩酸 $HCl$ が混合された硝酸、又は、純塩酸若しくは塩化第二鉄 $FeCl_3$ (別名塩化鉄(III))として知られている)が混合された塩酸から選択される酸溶液を使用した1ステップでのエッチングが実施される、プロセスを提供する。

【 0 1 1 9 】

当然ながら、エッチング停止層は、既に上述したベース層であってもよい。

【 0 1 2 0 】

50

したがって、エッチングパターンは、幅及び間隔が用途に応じて変化するようにエッチングされ得る。

【0121】

エッチングは、好ましくは以下の金属、すなわち、Mo、Al、Cr、Nd、若しくは、MoCr、AlNd等の合金のうちの1つを主成分とする単層の形態、又は、MoCr/Al/MoCr等の多層形態である少なくとも1つの金属電流供給ストリップの存在下で実施され得る。

【0122】

本発明はまた、上述したような底面電極と上面電極と称されるものとの間に配置された少なくとも1つの有機発光層が設けられた、少なくとも1つの支持基板、特にガラス基板を備える有機発光素子に関する。

10

【0123】

OLED素子は、単色光、特に青色光及び/又は緑色光及び/又は赤色光を作り出すことができ、又は、白色光を作り出すように適応させられ得る。

【0124】

白色光を作り出すために、以下のいくつかの方法が可能である。すなわち、単層における化合物(赤色、緑色、青色放射)の混合、3つの有機構造体(赤色、緑色、青色放射)又は2つの有機構造体(黄色及び青色)の電極面上の積層体、電極面上に1色の1つの有機構造体があり且つ他面上に適切な蛍光体層があるような一連の3つの隣接する有機構造体(赤色、緑色、青色放射)。

20

【0125】

OLED素子は、それぞれが白色光を発光する、又は、一連の3つのシステムにより、赤色光、緑色光、及び、青色光を発光し、例えば、直列に接続されている、複数の隣接する有機発光システムを備えることができる。

【0126】

素子は、複数のグレーディングユニット、特に真空グレーディングユニット又は空気層若しくは他のガスの層を有するものの一部を形成してもよい。素子はまた、より小型及び/又はより軽量とするように、モノリシック構造であってモノリシックグレーディングユニットを備えてもよい。

【0127】

OLEDシステムは、積層中間層、特に特別に透明な中間層を使用して、好ましくはガラス等の透明なカバーと称される他の平坦な基板に結合され得る、又は、好ましくは積層され得る。

30

【0128】

積層グレーディングユニットは、通常、熱可塑性ポリマシート又はそのようなシートの重ね合わせが間に配置された2つのリジッド基板から構成される。本発明はまた、特にガラスタイプのリジッド支持基板と、カバー基板としての1つ以上の保護ポリマシートとを使用した「非対称」積層グレーディングユニットと称されるものを含む。

【0129】

本発明はまた、エラストマタイプの片面又は両面粘着性ポリマを主成分とする少なくとも1つの中間層シートを有する積層グレーディングユニットを含む(すなわち、一般的な用語の意味における積層作業を必要としないもの、すなわち熱可塑性の中間層シートを軟化してそれを粘着するために、一般に加圧下での加熱を必要とする積層)。

40

【0130】

この構成において、カバーを支持基板に固定する手段は、その結果、積層中間層、特に、例えば、ポリウレタン(PU)、ポリビニルブチラール(PVB)、若しくは、エチレン/酢酸ビニル(EVA)等の熱可塑性シート、又は、熱硬化性の単一成分若しくは複数成分樹脂(エポキシ、PU)、又は、紫外線硬化性の単一成分若しくは複数成分樹脂(エポキシ、アクリル樹脂)であり得る。好ましくは、シートは、カバー及び基板と(略)同一寸法を有する。

50

## 【0131】

積層中間層は、特に、例えば、 $0.5\text{ m}^2$ を超える面積を有する大きな素子について、カバーが屈曲するのを防止することができる。

## 【0132】

特に、EVAは、以下の多くの効果を示す：

- 容積に殆ど水を含まない、
- それを処理するために必ずしも高圧を必要としない。

## 【0133】

熱可塑性の積層中間層は、実装がより容易であって且つより経済的であり、おそらくより不浸透性であることから、注型樹脂から形成されたカバーにとって好ましい。

10

## 【0134】

中間層は、任意に、上面電極に面する内面と称されるものの内部に配置された導電性ワイヤのレイ、及び/又は、カバーの内面上の導電層若しくは導電性ストリップを含む。

## 【0135】

OLEDシステムは、好ましくは、ガス、特に希ガス（例えば、アルゴン）の層を有する二重グレーティングユニットの内部に配置され得る。

## 【0136】

上面電極は、有利には金属酸化物、特に以下の材料から選択される導電層とすることができる：

- ドープされた酸化亜鉛、特にアルミニウムでドープされた酸化亜鉛  $\text{ZnO} : \text{Al}$  又はガリウムでドープされた酸化亜鉛  $\text{ZnO} : \text{Ga}$ 、
- あるいは、ドープされた酸化インジウム、特にスズでドープされた酸化インジウム（ITO）又は亜鉛でドープされた酸化インジウム（IZO）。

20

## 【0137】

さらに一般的にいえば、例えば、 $20\text{ nm}$ から $1000\text{ nm}$ の厚みを有するTCO（透明導電性酸化物）層等、任意のタイプの透明導電層を使用することが可能である。

## 【0138】

例えば、所望の光透過率/反射率に応じて、一般に $5\text{ nm}$ から $150\text{ nm}$ の厚みを有するAg、Al、Pd、Cu、Pd、Pt、In、Mo、Auから形成されたTCC（透明導電性コーティング）と称される薄い金属層を使用することもまた可能である。

30

## 【0139】

電極は、必ずしも連続的ではない。上面電極は、複数の導体ストリップ又は導体ワイヤ（メッシュ）を含んでもよい。

## 【0140】

さらにまた、本発明に係る電極を支持する基板から対向する面上又は追加の基板上の所定の機能性を有するフィルムを追加することが有利である。これは、（親水層を使用した）曇り防止層、汚染防止層（アナターゼ形態において少なくとも部分的に結晶化した $\text{TiO}_2$ を含む光触媒コーティング）、あるいは、例えば、 $\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{SiO}_2 / \text{Si}_3\text{N}_4 / \text{SiO}_2$ タイプからなる反射防止多層コーティング、あるいは、例えば、酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）層等のUVフィルタとすることができる。それはまた、1つ以上の蛍光体層、ミラー層、又は、少なくとも1つの散乱光抽出領域であってもよい。

40

## 【0141】

本発明はまた、これらのOLED素子が置かれ得る様々な用途にも関し、上記素子は、透過型及び/又は反射型（ミラー機能）である1つ以上の発光表面を形成し、屋外及び屋内の双方の用途のために配置される。

## 【0142】

代わりに、又は、組み合わせられて、素子は、照明、装飾、建築等のシステム、又は、例えば、図面、ロゴ若しくは英数字表示タイプ、特に非常口パネル等の表示ディスプレイパネルを形成することができる。

## 【0143】

50

OLED素子は、特に均質照明のために均一光を作り出すように、又は、同じ強度若しくは異なる強度の様々な発光領域を作り出すように配置され得る。

【0144】

逆にいえば、異なる照明が求められてもよい。有機発光システム(OLED)は、直接光領域を作り出し、他の発光領域は、ガラスから形成されているように選択された基板の厚みにおける全反射によって案内されたOLED放射の抽出によって得られる。

【0145】

この他の発光領域を形成するために、抽出領域が、OLEDシステムに隣接して又は基板から反対側にあってもよい。単一の抽出領域又は複数の抽出領域は、特に、建築照明のために、あるいは、発光パネルを表示するために、例えば、直接光領域によって与えられる照明を増やす機能を果たすことができる。単一の抽出領域又は複数の抽出領域は、好ましくは、特に均一な1つ以上の光帯の形態であり、これらは、好ましくは面のうちの1つの周囲に配置される。これらの帯は、例えば、高い発光フレームを形成することができる。

10

【0146】

抽出は、抽出領域に配置される以下の手段、すなわち、好ましくは無機粒子を主成分とし且つ好ましくは無機バインダを有する拡散層、拡散するように形成された基板、特にざらつきのある又は粗い基板のうちの少なくとも1つによって実現される。

【0147】

2つの主面は、それぞれ直接光領域を有してもよい。

20

【0148】

OLEDシステムの電極及び有機構造体が透明であるように選択された場合、特に照明窓が製造され得る。そして、部屋の照明の改善は、光透過率を損なうほどではない。特に照明窓の外側における光反射を制限することによっても、例えば、建造物の壁について輝き防止基準を有効に満たすように、反射レベルを制御することも可能である。

【0149】

より広く、素子、特に部分的に又は全体的に透明素子は、  
 - 屋外照明グレーディング、内部照明間仕切り、又は、照明グレーディングドア(若しくはドアの一部)、特に引き戸等の建造物用を対象としてもよく、  
 - 発光ルーフ、発光サイドウィンドウ(若しくはウィンドウの一部)、陸上、水上若しくは空中車両(自動車、トラック、電車、飛行機、ボート等)の内部発光間仕切り等の運搬車両用を対象としてもよく、  
 - バス待合所パネル、陳列カウンターの壁、宝石陳列台若しくは店舗窓、温室壁、又は、照明タイル等の都市若しくは専門的な備品用を対象としてもよく、  
 - 棚若しくは飾り戸棚要素、飾り戸棚のファサード、照明タイル、天井、照明冷蔵庫棚、水槽壁等の屋内設備用を対象としてもよく、  
 - 電子機器、特に、ディスプレイスクリーン、任意にテレビジョンスクリーン若しくはコンピュータスクリーン等の二重スクリーン、タッチセンサー式スクリーンのバックライティング用を対象としてもよい。

30

【0150】

例えば、異なる大きさを有する両画面用のバックライティングを想定することは可能であり、小さいスクリーンは、好ましくは光を集光するためにフレネルレンズを付随する。

40

【0151】

照明ミラーを形成するために、電極のうちの1つは、反射型であってもよく、又は、直接光領域の片面のみに優先的に照明することが求められる場合には、ミラーは、OLEDシステムに対向する面に配置されてもよい。

【0152】

それはまた、ミラーであってもよい。照明パネルは、浴室壁若しくは台所調理台を照明する機能を果たしてもよく、又は、天井であってもよい。

【0153】

50

OLEDは、一般に、使用される有機材料に応じて2つの広い分類に分けられる。

【0154】

発光層が小さい分子から形成される場合には、素子は、SM-OLED (Small-Molecule Organic Light-Emitting Diodes) と称される。薄層の有機発光材料は、例えば、複合AlQ<sub>3</sub> (トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム)、DPVBi (4,4'-(ジフェニルビニレン)ビフェニル)、DMQA (ジメチルキナクリドン)、又は、DCM (4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(4-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン) 等の蒸発分子から構成される。発光層はまた、例えば、fac-トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム (Ir(ppy)<sub>3</sub>) でドーブされた4,4',4''-トリ(N-カルバゾリル)トリフェニルアミン (TC TA) の層であってもよい。

10

【0155】

一般に、SM-OLEDの構造体は、HIL (正孔注入層)、HTL (正孔輸送層)、発光層、及び、ETL (電子輸送層) の積層体からなる。

【0156】

正孔注入層の例は、銅フタロシアニン (CuPC) であり、正孔輸送層は、例えば、N,N'-ビス(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ビス(フェニル)ベンジジン (NPB) とすることができる。

【0157】

電子輸送層は、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム (AlQ<sub>3</sub>) 又はバソ-フェナントロリン (BPhen) から構成され得る。

20

【0158】

上面電極は、Mg/Al又はLiF/Al層とすることができる。

【0159】

有機発光積層体の例は、例えば、米国特許第6,645,645号明細書に記載されている。

【0160】

有機発光層がポリマである場合には、素子は、PLED (ポリマ発光ダイオード) と称される。

【0161】

薄層の有機発光材料は、例えば、ポリ(パラ-フェニルエンビニレン)を表すPPV、PPP (ポリ(パラ-フェニレン))、DO-PPP (ポリ(2-デシルオキシ-1,4-フェニレン))、MEH-PPV (ポリ[2-(2'-エチルヘキシルオキシ)-5-メトキシ-1,4-フェニレンビニレン])、CN-PPV (ポリ[2,5-ビス(ヘキシルオキシ)-1,4-フェニレン-(1-シアノビニレン)])、又は、PDAF (ポリジアルキルフルオレン) 等のCESポリマ (PLED) からなり、ポリマ層はまた、例えば、PEDT/PSS (ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)/ポリ(4-スチレンスルホン酸塩)) から構成された正孔注入を促進する層 (HIL) を付随する。

30

【0162】

PLEDの1つの例は、以下の積層体、すなわち、  
 - 50nmの厚みを有する、ポリ(スチレンスルホン酸塩)でドーブされたポリ(2,4-エチレンジオキシチオフエン) (PEDOT:PSS) の層、  
 - 50nmの厚みを有するフェニルポリ(p-フェニレンビニレン) Ph-PPVの層からなる。上面電極は、Caの層であってもよい。

40

【0163】

本発明は、限定されない例及び図面を用いることによってさらに詳細にここに記載される。

【図面の簡単な説明】

【0164】

【図1】第1の実施形態における本発明に係る底面電極を含む均一な(バック)ライティ

50

ングの有機発光素子の概略的な断面図である。

【図2】この底面電極をさらに詳細に示す部分図である。

【図3】この電極を製造してエッチングするためのプロセスを示す図である。

【図4】いくつかの領域に配設されて第2の実施形態における本発明に係る底面電極を含む均一な(バック)ライティングの有機発光素子の概略的な断面図を示している。

【図5】第2の実施形態において使用されるものと同様の電極を電氣的に接続するための略図を示す概略的な上面図を示している。

【図6】第2の実施形態において使用されるものと同様の電極を電氣的に接続するための略図を示す概略的な上面図を示している。

【図7】異なる照明について使用される有機発光素子の概略的な横断面図を示している。

10

【発明を実施するための形態】

【0165】

明確化のために、(角度を含む)示される物体の様々な要素が必ずしも縮尺どおりに描かれていないことが指摘されるべきである。

【0166】

図1は、意図的に極めて概略的である。それは、第1及び第2の主面11、12を含む2.1mmの厚みの透明又は特別に透明なソーダ-石灰-シリカガラス1からなる平坦な基板を備える有機発光素子10(底面発光素子、すなわち、基板を介して発光する)を横断面において示している。第1の主面11は、

- 10nmから80nmの厚みを有する窒化シリコンから形成され且つ第1の主面11の略全てを被覆する、第1の主面11上に直接蒸着されてウェットエッチング停止層としても機能するベース層2と、

20

- 多層コーティング(図2を参照)を含み、ベース層2上に直接蒸着されて透明であるように選択された、エッチングされた底面電極3と、

- 構造体からなるSM-OLEDである有機発光システム4と、

- 特に銀又はアルミニウムを主成分とする特に金属からなる、反射する上面電極5とを備え、

前記底面電極3の多層コーティングは、

- ドープされた若しくは非ドープの $ZnO_x$ 、 $Sn_xZn_yO_z$ 、ITO、又は、IZOから選択される密着層31と、

30

- 密着層31上に直接あり、銀、好ましくは純銀から形成された機能層32と、

- 好ましくは中性プラズマを有する金属ターゲットによって得られた金属層、又は、Ti、Ni、Cr等の1つ以上の金属の窒化物及び/又は酸化物から形成され、好ましくは中性プラズマを有するセラミックターゲットによって得られた層である、機能層32真上にある薄いブロッキング層32'と、

・密着層と水及び/又は酸素障壁層とが同一の性質からなり、 $ZnO_x$ 、 $Sn_xZn_yO_z$ 、ITO、若しくは、IZOから選択される保護層33、及び、

・好ましくは、 $ZnO:Al$ が5nmから20nmの厚みを有し、銀が5nmから15nmの厚みを有し、 $TiO_x$ 、Ti、若しくは、NiCrが0.5nmから2nmの厚みを有し、 $ZnO:Al$ が5nmから20nmの厚みを有し、及び、ITOが5nmから20nmの厚みを有する、多層コーティング $ZnO:Al/Ag/Ti$ 、 $TiO_x$ 、又は、NiCr/ $ZnO:Al/ITO$ である仕事関数調整被覆層34

40

から形成されたフィルムとを含むタイプであり、

- 前記有機発光システム4の構造体は、例えば

- ・ - NPD層、
- ・ TCTA + Ir(ppy)<sub>3</sub>層、
- ・ BPhen層、及び
- ・ LiF層である。

【0167】

層2から層5までの結合は、大気温度でのマグネトロンスパッタリングによって蒸着さ

50

れた。

【0168】

底面電極3は、以下の特性を有する。

- 5 / 以下のシート抵抗。
- (構造化の前に全部の層上で測定された) 70%以上の光透過率 $T_L$ と、20%以下の光反射率 $R_L$ 。
- 原子間力顕微鏡検査による1平方ミクロンの領域にわたる光干渉法による3nm以下のRMS粗さ(または $R_q$ )。

【0169】

$Si_3N_4$  (25nm) /  $ZnO:Al$  (10nm) /  $Ag$  (12nm) /  $Ti$  (1nm) /  $ZnO:Al$  (20nm)、ITO (20nm) について、83%の $T_L$ 、安定したシート抵抗、及び、1.3nmのRMS粗さが得られる。 $Ti$ 層は、希ガス(He、Ne、Xe、Ar、又は、Kr)からなる不活性雰囲気内で(すなわち、酸素又は窒素が意図的に導入されないで)スパッタリングによって蒸着される。

10

【0170】

各層についての蒸着条件は、好ましくは以下の通りである：

- ・ $Si_3N_4$ を主成分とする層は、アルゴン/窒素雰囲気内で0.8Paの圧力でアルミニウムドーブされたシリコンターゲットを使用した反応性スパッタリングによって蒸着される。
- ・銀を主成分とする層は、純粋なアルゴン雰囲気内で0.8Paの圧力で銀ターゲットを使用して蒸着される。
- ・ $Ti$ 層は、純粋なアルゴン雰囲気内で0.8Paの圧力でチタンターゲットを使用して蒸着される。
- ・ $ZnO$ を主成分とする層は、0.3Paの圧力でアルゴン/酸素雰囲気内でアルミニウムドーブされた亜鉛ターゲットを使用した反応性スパッタリングによって蒸着される。
- ・ITOを主成分とする層は、アルゴン/酸素雰囲気内でセラミックターゲットを使用して蒸着される。

20

【0171】

上記多層コーティング $Si_3N_4$  (25nm) /  $ZnO:Al$  (10nm) /  $Ag$  (12nm) /  $Ti$  (1nm) /  $ZnO:Al$  (20nm) / ITO (20nm)をそれぞれ支持する一連の3つの試料に関して、4.35 / 、4.37 / 、及び、4.44 / のシート抵抗がそれぞれ得られる。すなわち、最大偏差が0.11であり、平均シート抵抗が4.39 / である。

30

【0172】

薄いブロッキング層なしでこの多層コーティングをそれぞれ支持する一連の3つの比較の試料に関して、4.4 / 、4.75 / 、及び、4.71 / のシート抵抗がそれぞれ得られる。すなわち、最大偏差が3倍よりも大きい0.35であり、平均シート抵抗が4.62 / である。

【0173】

この有機構造体に関して、本発明の電極は、1m/WでのOLEDの効率が、ITO電極と比較して、500cd/m<sup>2</sup>を上回る輝度について少なくとも5%から10%まで改善されるのを可能とする。

40

【0174】

変形例として、第1の電極は、薄い下側ブロッキング層、特に、好ましくは不活性プラズマを有する金属ターゲットを使用して得られる金属層、又は、好ましくは不活性プラズマを有するセラミックターゲットを使用して得られるTi、Ni、及び、Cr等の1つ以上の金属の窒化物及び/又は酸化物から形成された層を含んでもよい。

【0175】

変形例としてまた、第1の電極は、半透明電極であってもよい。 $Si_3N_4$  (20nm) /  $ZnO:Al$  (20nm) /  $Ag$  (30nm) /  $TiO_x$  (1nm)、又は、NiC

50

$r(1\text{ nm}) / \text{ZnO} : \text{Al}(40\text{ nm}) / \text{ITO}(20\text{ nm})$  に関して、約15%の $T_L$ 、約80%の $R_L$ 、及び、 $0.9 /$  のシート抵抗が得られる。

【0176】

第1の電極はまた、反射電極であってもよい。

【0177】

底面電極3は、ガラス1の片面に沿って延在している。したがって、被覆層34の境界は、好ましくは $0.5\text{ }\mu\text{m}$ から $10\text{ }\mu\text{m}$ 、例えば、 $5\text{ }\mu\text{m}$ の厚みを有し且つMo、Al、Cr、Nd、又は、MoCr、AlNd等の合金、又は、MoCr/Al/MoCr等の多層の金属のうちの1つから形成された層の形態である第1の金属電流供給ストリップ61を載置している。

【0178】

底面電極3は、変形例として、ベース層を含み、1以上の整数である $n$ 回反復された構造体を有してもよく、この構造体は、密着層/機能層/薄いブロッキング層/任意に水及び/又は酸素障壁層である。

【0179】

この構造体は、密着層/機能層/任意に水及び/又は酸素障壁層/上記被覆層を含む連続物を載置している。

【0180】

例えば、白色光を作り出すために、赤色、緑色、及び、青色で発光する有機構造体の積層体の場合には、全ての要素3、4、5を3回反復することもまた可能であり、あるいは、追加の底面電極について、Al/ITO、又は、Ag/任意に薄い同様のブロッキング層/ITO、又は、Ag/任意に薄い同様のブロッキング層/ZnO/ITOを含む多層を単に使用することも可能である。

【0181】

上面電極は、ガラス1から対向する面に沿って延在している。この上面電極5の境界は、任意に、好ましくは第1の金属ストリップと同様の第2の金属電流供給ストリップを載置している。この第2のストリップは、上面電極が $50\text{ nm}$ 以下の厚みを有する場合に好ましい。

【0182】

第2の電極は、実際には、変形例として、透明又は半透明電極であってもよく、例えば、第1の電極と同一であってもよい。この場合には任意に、例えば、 $150\text{ nm}$ の厚みの金属層である反射体が第2の面12に追加される。

【0183】

EVAシートは、好ましくはガラス1と同じ特性を有する他のガラス板にガラス1を積層するために使用され得る。任意に、EVAシートに向けられるガラスの面12には、後述する所定の機能性の多層コーティングが設けられる。

【0184】

底面電極3は、例えば、線である構造領域310によって分離される2つの部分に形成されている。

【0185】

ウェットエッチングは、底面電極3を素子10の上面電極から電氣的に分離するために使用される。

【0186】

同一のエッチングパターンで且つ1つの作業で底面電極の全体(密着層、機能層、ブロッキング層、保護層、及び、被覆層)をエッチングするために、耐酸性粘着テープを使用して、又は、変形例としてフォトリソグラフィーマスクを使用して予め部分的にマスクされた層は、以下の酸溶液のうちの1つに露出される:

- HCl (例えば、40%濃度)、
- 又は、HCl (例えば、4%濃度)、
- 又は、HCl (例えば、4%濃度) /  $\text{HNO}_3$  (例えば、7%濃度) 混合物、

10

20

30

40

50

- 又は、 $\text{HCl} / \text{FeCl}_3$  混合物、
- 又は、10%から18%の濃度を有する $\text{HNO}_3$ 。

【0187】

塩酸を用いたエッチングは、非常に均一なエッチング輪郭をもたらす。硝酸/塩酸混合物もまた、有益な結果を与える。 $\text{HCl} / \text{FeCl}_3$  混合物は、従来はITOの場合に使用される。

【0188】

エッチング輪郭、エッチング時間、及び、解像度は、2つの酸の混合物を使用して且つ濃度を変化させることによって適応させられ得る。

【0189】

したがって、用途に応じて変動する幅及び間隔を有するエッチングすることが可能である。

【0190】

(携帯電話機、ディスプレイ、携帯端末機、MP3プレーヤー等の電子機器のディスプレイ用の)小さいパッシブマトリクスOLEDスクリーンに関して、各エッチングされた領域の幅は、一般に、 $10\ \mu\text{m}$ から $20\ \mu\text{m}$ とすることができ、各エッチングされた領域は、(各電極領域の幅に対応して) $10\ \mu\text{m}$ から $50\ \mu\text{m}$ 、例えば、 $35\ \mu\text{m}$ の間隔があいている。

【0191】

例えば、広告又は表示ディスプレイ用の大きいパッシブマトリクスのOLEDスクリーンの場合には、各エッチングされた領域の幅は、約 $0.5\ \text{mm}$ とすることができ、各電極領域の幅は、数 $\text{mm}$ 、数 $\text{cm}$ 以上等とすることができる。

【0192】

均一な照明のために、各エッチングされた領域の幅は、スクリーンの大きさにかかわらず、 $100\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $50\ \mu\text{m}$ 以下とすることができる。

【0193】

図3は、この電極を製造してエッチングするためのプロセスを示している。

【0194】

(単層であろうと多層であろうと)ベース層2、電極3、及び、金属電流供給層6が蒸着された後、この層6は、例えば、水酸化ナトリウム等の電極をエッチングしない溶液を用いてエッチングされ(ステップE1)、その後、底面電極3は、上述したように単一ステップでエッチングされ(ステップE2)、例えば、Alから形成された、OLEDシステム4及び上面電極5の蒸着が後に続く(ステップE3)。

【0195】

図4は、いくつかの領域に配設されて第2の実施形態における本発明に係る底面電極を含む均一な(バック)ライティングの有機発光素子10'の概略的な横断面図を示している。

【0196】

この第2の素子10'は、後述する要素によって第1の素子10とは異なる。

【0197】

素子10'は、2つの隣接する有機発光システム4a、4bを備え、それぞれは、好ましくは、白色光を発光し、又は、変形例として、赤色光、緑色光、及び、青色光の一連の3つを発光する。システム4a、4bは、直列に接続されている。底面電極は、主に、それぞれ片側(図においては左側)に延在する約 $10\ \text{cm}$ の側辺を有する2つの矩形又は正方形3a、3bに分割されている。これらの電極領域は、エッチング領域310によって分離されている。第2の電極領域3bは、「残りの」底面電極領域(図においては右側)からエッチング領域320によって分離されている。第1の底面電極部分3aは、部分的に、バスバー61を形成する第1の金属ストリップで被覆されている。

【0198】

上面電極もまた分割されている。第1の上面電極部分5aは、右側の方に延在しており

10

20

30

40

50

、第2の底面電極部分3 bの左端部を被覆している。第2の上面電極部分5 bは、右側の方に延在しており、残りの底面電極部分の左端部を被覆し、バスバー6 2を形成する第2の金属ストリップによって被覆されている。

【0199】

エッチング領域3 10、3 20は、例えば、肉眼では殆ど見えないように20 μmから50 μmの幅のストリップである。

【0200】

図5及び図6は、第2の実施形態において使用されるものと同様の電極20、20'を電氣的に接続するための2つの案を示す概略的な上面図を示している。

【0201】

図5において、3つの有機発光システム4 aから4 cが直列に接続されている。エッチング領域3 10、3 20は、肉眼では殆ど見えないように20 μmから50 μmの幅のストリップである。

【0202】

底面電極は、それぞれ片側(図においては左側)に延在する幅がそれぞれ約10 cmの3つの矩形に分割される。それらは、エッチング領域3 10、3 20によって分離されている。上面電極5 aから5 cもまた3つに分割されている。第1の底面電極部分は、バスバー6 1を形成する第1の金属ストリップによって部分的に被覆されている。

【0203】

第1の2つの上面電極部分5 a、5 bは、右側の方に延在しており、隣接する底面電極部分の左端部を被覆している。第3の上面電極部分5 cは、右側の方に延在しており、残りの底面電極部分の左端部を被覆し、バスバー6 2を形成する第2の金属ストリップによって部分的に被覆されている。

【0204】

図6において、6つの有機発光システム4 aから4 c、4' aから4' cが直列に接続されている(3つの上側のものと3つの下側のもの)。エッチング領域3 10から3 30は、横向き3 10、3 20及び縦向き3 30であり、肉眼では殆ど見えないように20 μmから50 μmの幅のストリップである。

【0205】

底面電極は、それぞれ片側(図においては左側)に延在する約10 cmの側辺を有する6つの正方形に分割されている。底面電極部分は、エッチング領域3 10から3 30'によって分離されている。バスバーを形成する第1のストリップは、図の左側における2つのストリップ6 1'、6 2'を用いて電流コレクタを形成するように切断されている。

【0206】

上面電極5 aから5 c、5' aから5' cもまた6つに分割されている。(図の左上における)第1の2つの上側の上面電極部分5 a、5 bは、右側の方に延在しており、隣接する底面電極の第3の部分の左端部を被覆している。

【0207】

第3の上側の上面電極部分5 cは、右側の方に延在しており、残りの底面電極部分の左端部を被覆し、(図における右側の)第3の下側電極部分との電氣的相互接続6 10を形成する金属ストリップによって被覆されている。

【0208】

第1の2つの下側の上面電極部分5' a、5' b(図における左下)は、右側の方に延在しており、隣接する底面電極の第3の下側部分の左端部を被覆している。

【0209】

図7は、異なる照明のために使用される有機発光素子10の概略的な横断面図を示している。

【0210】

この素子10は、まず、平坦な透明基板、好ましくは、 $2.5 \text{ m}^{-1}$ 以下の可視における吸収係数を有する例えば、4 mm又は6 mmの厚みを有する厚いガラスから形成された

10

20

30

40

50

好ましくはガラスシート 1 を備える。0.7 m<sup>-1</sup> 未満の可視における吸収係数を有する特別に透明なソーダ - 石灰 - ガラスを選択するのが好ましい。このガラスシート 1 は、第 1 及び第 2 の平行な主面 1 2、1 1 及び端面 1 3 を有する。素子は、(ここでは図示しない) カバーによってその下部において閉塞されている。

【0211】

OLEDタイプの発光素子 1 0 は、第 1 の主面 1 1 上に配置された 25 nm の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ベース層上にある ZnO : Al (20 nm) / Ag (12 nm) / Ti (1 nm) / ZnO : Al (20 nm) / ITO (20 nm) のタイプからなる底面電極上に配置された OLED システム 4 を含む。ガラス板 1 の両側に第 1 の直接光領域 7 1、7 2 が画定されている。

10

【0212】

基板 1 に対して OLED システム 4 から対向する面上において、第 1 の直接光領域 7 1 は、第 1 の主面 1 2 の中央部を被覆している。OLED システム 4 と同一面上の第 2 の直接光領域 7 2 は、第 2 の主面 1 1 の全体にわたって延在している。

【0213】

素子 1 0 の特性は、(太矢印 F 1 及び細矢印 F 2 によって象徴的に示されるように) 第 1 の直接光領域 7 1 の輝度 L 1 が、好ましくは、第 2 の直接光領域 7 2 の輝度 L 2 よりも大きいように適応させられる。

【0214】

L 2 よりも大きい L 1 を有するために、素子 1 0 は、したがって、底面電極を介して主に発光している。視覚的快適性のために、例えば、L 1 は約 1000 cd/m<sup>2</sup> に等しく、且つ、L 2 は約 500 cd/m<sup>2</sup> に等しいように選択される。

20

【0215】

素子 1 0 はまた、全内部反射によってガラス 1 の厚みにおいて案内される放射源である。案内された放射は、例えば、無機バインダ内に分散された無機散乱粒子を主成分とする拡散層 7 を用いて第 1 の面 1 1 の端部から抽出される。したがって、周囲の発光フレームを形成する第 3 の光領域 7 3 が画定される。変形例として、拡散層 7 は、横方向帯のみ又は周囲の縦方向帯のみを形成する。

【0216】

案内された放射の抽出を促進するために、端面 1 3 を形成する端部のそれぞれは、光源 1 0 に付随する第 2 の主面 1 1 と 80° を超える外角をなし、例えば、金属銀又は銅層であるミラー 1 4 を含む。

30

【0217】

素子 1 0 は、照明窓、照明ドア、温室壁、又は、ガラスルーフ、あるいは、車両サイドウィンドウ又は照明ルーフとして、建造物用を対象とすることができる。第 2 の面 1 2 は、内面(最も照明する面)である。

【0218】

素子 1 0 が照明された場合に、直接光領域 7 1、7 2 は、夜間又は暗い環境において部屋又は車室の内部の人のプライバシーを保護することができる。これを行うために、必要とされる全てのものは、グレーディングユニットによって伝達される光束について、部屋を介して反射して戻るものと少なくとも等しいことである。

40

【0219】

素子 1 0 は、二重グレーディングユニットを形成することができ、ガラス 1 と任意のより薄い追加のガラス板との間における内部のガス充填空間に好ましくは配置されている。

【0220】

このように設計される素子 1 0 はまた、照明透明棚、照明冷蔵庫棚、2つの部屋の間の照明透明間仕切り、又は、水槽壁として機能することができる。したがって、素子 1 0 の特性は、第 1 の直接光領域 7 1 の輝度 L 1 が第 2 の直接光領域 7 2 の輝度 L 2 と略等しいように適応させられ得る。

【0221】

50

光領域 7 1、7 2 は均一である。変形例として、素子 1 0 はまた、不連続であり、及び / 又は、デザイン、ロゴ、若しくは、表示を形成する、少なくとも 1 つの直接光領域を有することができる。

【 0 2 2 2 】

追加機能

既に述べたように、支持基板 1 の第 2 の面（有機発光システムから対向する面上）を機能的にすることは賢明であり得る。

【 0 2 2 3 】

したがって、例えば、環境の攻撃にかかわらず、基板ができる限りきれいなままであるのを可能とすることにある、すなわち、表面の性質及び外観を長時間維持するのを目的として、特に、基板の表面にこれを組み立てるのにもない徐々に、汚れ、特に指紋や大気内の揮発性有機物等の有機物由来の汚れ又は汗や汚染塵埃タイプの汚れでさえもその除去を継続的に行うことによって特にクリーニング作業がさらに間隔をあけることを可能とする等、特定の性質をそれらに与えることを意図して、薄い層が表面上に蒸着される。

10

【 0 2 2 4 】

ここで、適切な波長の放射の影響のもとで、有機物の酸化を引き起こすラジカル反応を始めるのを可能とする金属酸化物を主成分とする所定の半導体材料があることは知られている。すなわち、これらの材料は、「光触媒」又は「光反応性」材料と一般に称される。

【 0 2 2 5 】

グレージング機能を有する基板の分野において、顕著な「汚れ防止」効果を有し且つ工業規模で製造され得る光触媒フィルムを基板上に使用することは知られている。これらの光触媒フィルムは、一般に、アナターゼ又はアナターゼ / ルチールの形態で基本的に結晶化されている、特に数（3 若しくは 4）nm から 1 0 0 nm、好ましくは約 5 0 nm の大きさを有する粒子の形態で上記フィルム内に組み込まれた結晶酸化チタンを少なくとも部分的に含む。

20

【 0 2 2 6 】

これは、酸化チタンが、可視又は紫外線範囲の光の作用のもとで、それらの表面に蒸着された有機物を劣化させる半導体のうちの 1 つであるためである。

【 0 2 2 7 】

したがって、第 1 の典型的な実施形態によれば、光触媒性質を有するフィルムは、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子及びメソ多孔性シリカ（SiO<sub>2</sub>）バインダを主成分とする溶液から生じる。

30

【 0 2 2 8 】

第 2 の典型的な実施形態によれば、光触媒性質を有するフィルムは、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子及び非構造シリカ（SiO<sub>2</sub>）バインダを主成分とする溶液から生じる。

【 0 2 2 9 】

さらにまた、酸化チタン粒子に関する光触媒フィルムの実施形態にかかわらず、これが光触媒性質に関して非結晶質酸化チタンよりもなおさら有効であることが示されたことから、これらは、少なくとも部分的に結晶酸化チタンを主成分とするように選択された。好ましくは、酸化物は、アナターゼ形態、ルチール形態、又は、アナターゼ / ルチール混合物の形態で結晶化されている。

40

【 0 2 3 0 】

それが含む結晶酸化チタンが、0.5 nm から 1 0 0 nm、好ましくは 3 nm から 6 0 nm の平均大きさを有する「結晶子」、すなわち、単結晶の形態であるように、フィルムは製造される。この範囲の寸法の理由は、おそらくこの大きさの結晶子が大きな活性表面積を生み出すことから、酸化チタンが最適な光触媒効果を有するよう見えることである。

【 0 2 3 1 】

光触媒性質を有するフィルムはまた、酸化チタンは別として、例えば、酸化シリコン（若しくは酸化物の混合物）、酸化チタン、酸化スズ、酸化ジルコニウム、又は、酸化アル

50

ミニウム等、特に非結晶質又は部分的に結晶質の酸化物の形態で、少なくとも1つの他のタイプの無機材料を含んでもよい。この無機材料はまた、非結晶質又は部分的に結晶質の酸化チタンを有する場合には、結晶体  $TiO_2$  のものと比較して小さいものの、それ自体が所定の光触媒効果を有することにより、結晶酸化チタンの光触媒効果を共有することができる。

【0232】

ニオブ、タンタル、鉄、ビスマス、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、セリウム、モリブデンの金属元素のうち少なくとも1つをそれに挿入することによって酸化チタン結晶格子にドーピングすることにより、電荷担体の個数を増やすこともまた可能である。

【0233】

このドーピングはまた、酸化チタン又はフィルム全体のちょうど表面にドーピングすることによって実施され得、表面ドーピングは、金属酸化物又は金属塩の層を有するフィルムの少なくとも一部を被覆することによって実施され、金属は、鉄、銅、ルテニウム、セリウム、モリブデン、バナジウム、及び、ビスマスから選択される。

【0234】

最後に、光触媒効果は、薄い白金、ロジウム、又は、銀層の形態の貴金属を用いて、酸化チタン、又は、それを組み込むフィルムの少なくとも一部を被覆することにより、光触媒反応の収率及び/又は速さを増やすことによって高められ得る。

【0235】

光触媒性質を有するフィルムはまた、特にバインダが無機バインダである場合には、顕著な親水性の及び/又は親油性の外面を有する。これは、2つの重要でないわけではない効果をもたらす。すなわち、親水性は、フィルム上に蒸着され得る水によって完全な濡れを可能とし、したがって、クリーニングをより容易とする。

【0236】

親水性とともに、フィルムはまた、水の場合のように、極めて局在した「汚れ」よりも見えない連続層の形態でフィルム上に堆積される傾向がある有機汚物の「濡れ」を可能とする親油性を呈することができる。したがって、「有機汚れ防止」効果は、以下の2つの工程で起こるものとして得られる。すなわち、それがフィルム上に堆積されるとすぐに、汚れは既にほとんど見えない。そして、徐々に、上記汚れは、光触媒で始められたラジカル分解によって消失する。

【0237】

フィルムの厚みは、数ナノメートルから数ミクロンの間、一般的には50 nmから10  $\mu$ mの間で変動することができる。

【0238】

実際に、厚みの選択は、様々なパラメータ、特に基板の想定された用途、あるいは、フィルムにおける  $TiO_2$  結晶子の大きさによって決めることができる。フィルムはまた、比較的滑らかな表面を有するように選択されてもよい。これは、より大きい活性光触媒領域を生み出すことができる場合には、低い表面粗さが有利であるためである。しかしながら、あまりに顕著な粗さは、汚れの蓄積及び堆積を促進することによって有害であり得る。

【0239】

他の変形例によれば、基板の他の面に与えられる機能性は、反射防止フィルムによって形成され得る。

【0240】

以下に与えられるものは、幾何学的厚みの好ましい範囲及び4つの多層反射防止コーティング層のインデックスである。このコーティングはAと称される：

- $n_1$  及び/又は  $n_3$  は、2.00から2.30、特に2.15から2.25、好ましくは2.20に近い。
- $n_2$  及び/又は  $n_4$  は、1.35から1.65である。
- $e_1$  は、5 nmから50 nm、特に10 nmから30 nm、又は、15 nmから25 nm

10

20

30

40

50

mである。

-  $e_2$  は、5 nmから50 nm、特に35 nm又は30 nm以下、特に10 nmから35 nmである。

-  $e_3$  は、40 nmから180 nm、好ましくは45 nmから150 nmである。

-  $e_4$  は、45 nmから110 nm、好ましくは70 nmから105 nmである。

【0241】

反射防止多層コーティングA、すなわち、高いインデックスを有するものの第1及び/又は第3の層を形成するための最も適切な材料は、混合窒化シリコン - ジルコニウム又はこれらの窒化物の混合物を主成分としている。変形例として、これらの高いインデックスの層は、混合窒化シリコン - タンタル又はこれらの窒化物の混合物を主成分としている。これらの材料の全ては、それらの化学的及び/又は機械的及び/又は電気的抵抗特性を改善するために、任意にドーブされてもよい。

10

【0242】

多層コーティングA、すなわち、低いインデックスを有するものの第2及び/又は第4の層を形成するための最も適切な材料は、酸化シリコン、酸窒化シリコン、及び/又は、酸炭化シリコンを主成分としており、あるいは、混合酸化シリコン - アルミニウムを主成分としている。そのような混合酸化物は、純粋な $SiO_2$ よりも良好な耐久性、特に化学的耐久性を有する傾向がある(この例は、欧州特許第791,562号明細書において与えられる)。2つの酸化物のそれぞれの割合は、層の屈折率を過度に高めることなく予想される耐久性を改善するために調整され得る。

20

【0243】

この反射防止多層コーティングの好ましい実施形態は、基板/ $Si_3N_4$ / $SiO_2$ / $Si_3N_4$ / $SiO_2$ の形態である。

【0244】

本発明が例に記載されたもの以外の発光システムを使用したシステムに対して同様に適用可能であることはいうまでもない。

【 図 1 】

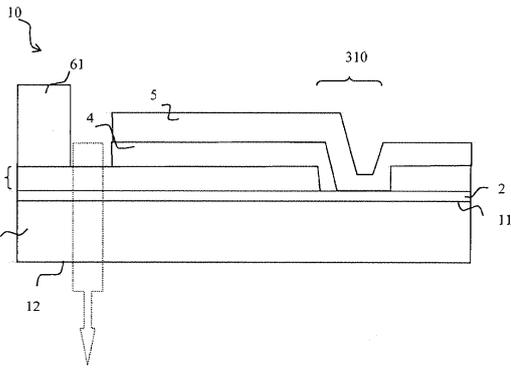


Fig. 1

【 図 2 】

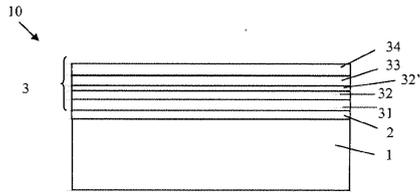


Fig. 2

【 図 3 】

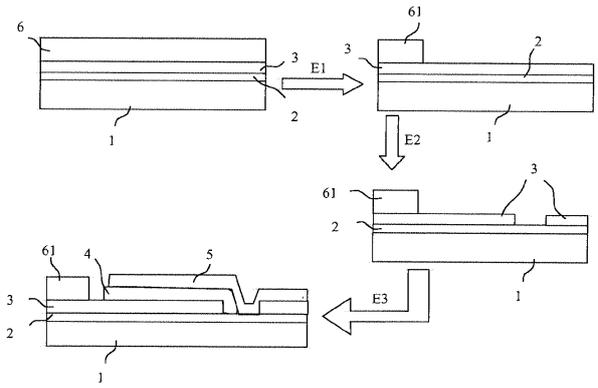


Fig. 3

【 図 4 】

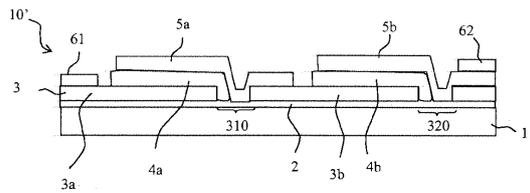


Fig. 4

【 図 5 】

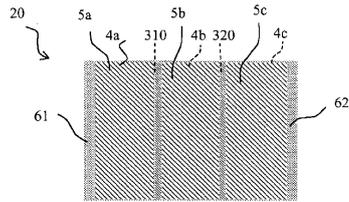


Fig. 5

【 図 7 】

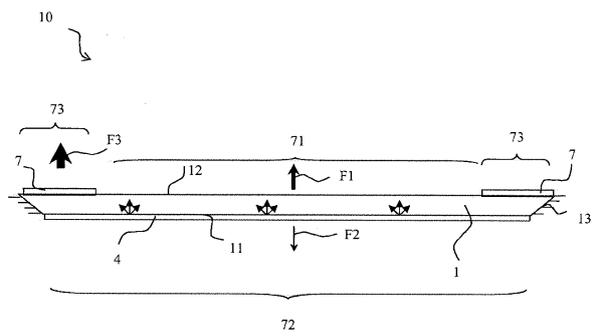


Fig. 7

【 図 6 】

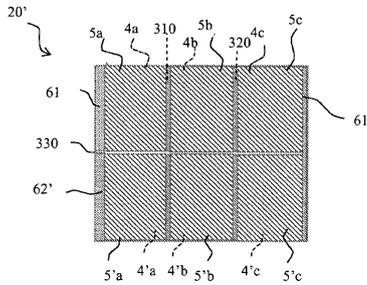


Fig. 6

## フロントページの続き

- (74)代理人 100124855  
弁理士 坪倉 道明
- (72)発明者 チヤカロフ, スベトスラフ  
フランス国、9 4 1 1 0 ・アルクイユ、アブニユ・ラプラス、2 8
- (72)発明者 ルトウレ, バスカル  
フランス国、7 5 0 1 9 ・パリ、アレ・デ・エイデル・2 1

審査官 越河 勉

- (56)参考文献 特開平10 - 2 1 7 3 7 8 ( J P , A )  
特開平10 - 1 0 0 3 0 3 ( J P , A )  
特開平11 - 0 7 0 6 1 0 ( J P , A )  
特開2001 - 2 4 3 8 4 0 ( J P , A )  
特開2002 - 0 1 5 6 2 3 ( J P , A )  
特開2002 - 3 1 3 1 3 9 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)
- |         |           |
|---------|-----------|
| H 0 5 B | 3 3 / 2 6 |
| H 0 1 L | 5 1 / 5 0 |
| H 0 5 B | 3 3 / 2 8 |