

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6453871号
(P6453871)

(45) 発行日 平成31年1月16日(2019.1.16)

(24) 登録日 平成30年12月21日(2018.12.21)

(51) Int.Cl.		F I	
H05B 33/10	(2006.01)	H05B 33/10	
H01L 51/50	(2006.01)	H05B 33/14	A
H05B 33/06	(2006.01)	H05B 33/06	
H05B 33/04	(2006.01)	H05B 33/04	

請求項の数 10 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2016-525308 (P2016-525308)	(73) 特許権者	501426046
(86) (22) 出願日	平成26年9月30日 (2014.9.30)		エルジー ディスプレイ カンパニー リ
(65) 公表番号	特表2016-524306 (P2016-524306A)		ミテッド
(43) 公表日	平成28年8月12日 (2016.8.12)		大韓民国 ソウル、ヨンドンポグ、ヨ
(86) 国際出願番号	PCT/KR2014/009227		ウィーテロ 128
(87) 国際公開番号	W02015/047044	(74) 代理人	110002077
(87) 国際公開日	平成27年4月2日 (2015.4.2)		園田・小林特許業務法人
審査請求日	平成28年1月8日 (2016.1.8)	(72) 発明者	ユン・ヒェ・ハム
(31) 優先権主張番号	10-2013-0116489		大韓民国・テジョン・ユソング・ムンジ
(32) 優先日	平成25年9月30日 (2013.9.30)		ーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		・パーク
(31) 優先権主張番号	10-2014-0131934	(72) 発明者	ジュン・ヒョン・イ
(32) 優先日	平成26年9月30日 (2014.9.30)		大韓民国・テジョン・ユソング・ムンジ
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		ーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
前置審査			・パーク
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電子装置の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

順次積層されている第1電極層、有機層および第2電極層を含む素子領域と、前記第1または第2電極層と電気的に連結されているパッド領域と、が上部に形成されている基板の少なくとも前記パッド領域上に第1高分子膜を形成する段階；

前記基板のパッド領域と素子領域上に無機物層を形成する段階；

前記第1高分子膜と、前記第1高分子膜上の無機物層の一部とを除去してパッド領域を露出させる段階；および

無機物層を形成する前に前記素子領域上に第2高分子膜を形成する段階を含み、

第1高分子膜は疎水性材を含み、第2高分子膜は親水性材を含む、有機電子装置の製造方法。

10

【請求項2】

第1高分子膜は i C V D 方式で形成される、請求項1に記載の有機電子装置の製造方法。

【請求項3】

第1高分子膜は 200 m T ~ 1 T の範囲内の圧力下で形成される、請求項2に記載の有機電子装置の製造方法。

【請求項4】

第1高分子膜は 100 n m 以上の厚さに形成される、請求項1に記載の有機電子装置の製造方法。

20

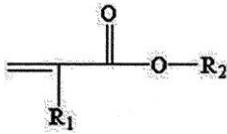
【請求項 5】

第1高分子膜は炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基を含む、請求項1に記載の有機電子装置の製造方法。

【請求項 6】

第1高分子膜は、下記の化学式1の化合物を用いて形成される、請求項1に記載の有機電子装置の製造方法。

【化 1】



化学式1でR₁は水素またはアルキル基で、R₂は少なくとも一つのハロゲン原子で置換または非置換されている炭化水素基である。

【請求項 7】

無機物層はALD方式で形成される、請求項1に記載の有機電子装置の製造方法。

【請求項 8】

無機物層は、バリア層である、請求項1に記載の有機電子装置の製造方法。

【請求項 9】

第2高分子膜はヒドロキシ基、エポキシ基、アミノ基またはカルボキシル基を含む、請求項1に記載の有機電子装置の製造方法。

【請求項 10】

第2高分子膜はヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート、カルボキシル基含有単量体；グリシジル基を有する単量体またはアミド系単量体を用いて形成される、請求項1に記載の有機電子装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電子装置の製造方法、その有機電子装置および前記装置の用途に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機電子装置(OED; Organic electronic Device)の種類には有機発光素子(OLED、Organic Light emitting Device)、有機太陽電池、有機感光体(OPC)または有機トランジスターなどが含まれる。

【0003】

有機電子装置は水分などのような外部因子に脆弱な有機層を含んでいるので、例えば、特許文献1～4等は外来物質の浸透を遮断できる構造を提案している。

【0004】

特に、基板としてバリア性に優れているガラス基板を用いる場合とは異なり、基板として高分子フィルムなどを用いるフレキシブル構造の場合、前記のような外来物質の浸透遮断がより重要なイシューである。

【0005】

これに伴い、前記フレキシブル構造では、素子の製作過程において素子の上部全面にバリア層を形成する工程が要求されることがある。

【0006】

ところで、上部全面にバリア層を形成する場合にも外部回路などと連結されるパッド領域は露出させる必要がある。したがって、前記露出のためにバリア層を形成する際にマスクなどを用いることが考えられるが、これに伴い、工程数が増加して、均一なバリア層の

10

20

30

40

50

形成が難しくなるという問題もある。特にバリア性の優秀なバリア層を形成するための方法として、いわゆるALD(Atomic Layer Deposition)方式を適用するようになれば、工程の属性上、マスキング工程を適用すること自体が容易ではない。これに対する代案として、バリア層の形成前に粘着シートなどを前記パッド領域に付着して、バリア層形成後に前記粘着シートを除去する工程も考えられる(例えば、特許文献6)。

【0007】

ところが、前記工程によれば、粘着シートなどによるパッド領域の汚染が発生する可能性が非常に高く、それにより素子の性能が大きく低下する問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】米国特許第6226890号明細書

【特許文献2】米国特許第6808828号明細書

【特許文献3】特開第2000-145627号公報

【特許文献4】特開第2001-252505号公報

【特許文献5】特許第3861758号明細書

【特許文献6】韓国特許第2012-0072710号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、有機電子装置の製造方法、その有機電子装置およびその用途を提供する。本発明では、有機電子装置の製造工程におけるパッド領域の露出を単純な工程により効率的に遂行でき、それにより汚染物質の流入なども防止できる方法、その方法により製造された有機電子装置およびその用途を提供することを主な目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の製造方法は、素子領域とパッド領域とが形成されている基板上にバリア層のような無機物層を形成する過程で、前記パッド領域上に前記パッド領域との密着性が低い高分子層を形成してマスキングし、無機物層の形成後に前記高分子層の除去を通してパッド領域を露出させることを主要内容の一つとする。

【0011】

本発明の製造方法は、順次積層されている第1電極層；有機層および第2電極層を含む素子領域と、前記第1および第2電極層中の一つ以上と電気的に連結されているパッド領域とが上部に形成されている基板の、少なくとも前記パッド領域上に第1高分子膜を形成する段階；前記基板上に無機物層を形成する段階および前記第1高分子膜を除去してパッド領域を露出させる段階を含むことができる。

【0012】

前記において、素子領域とパッド領域とが形成されている基板の形態は特に制限されず、公知の内容が適用され得る。

【0013】

図1は、例示的な前記基板101であって、上部に第1電極層2011、有機層2012および第2電極層2013を含む素子領域201とパッド領域301とが形成されている基板101を示している。前記基板には公知の内容により活性領域(例えば、発光領域)を規定する絶縁層が形成されていることもある。

【0014】

本発明において用語、上部とは特に規定しない限り、第1電極層から第2電極層に向かった方向を意味し、用語、下部とは特に規定しない限り、第2電極層から第1電極層に向かった方向を意味することもある。

【0015】

10

20

30

40

50

以下、明細書では説明の便宜を図るために、前記構造で第1電極層の下部に存在するすべての要素を含む領域を基板領域と称し、第1電極層と第2電極層およびその間に存在するすべての要素を含む領域を素子領域と称することとする。

【0016】

基板領域に含まれる前記基板101としては特に制限されず、公知の素材を用いることができる。例えば、有機電子装置としてフレキシブル装置を実現しようとする場合、基板としては、業界で通常フレキシブル素子の実現に使用できるものとして知られているものを用いることができる。フレキシブル素子の実現に使用できるものとして知られている基板の代表的な例としては、薄膜のガラスフィルムや高分子フィルムなどがある。ガラスフィルムとしては、ソーダ石灰ガラス、バリウム/ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、硼ケイ酸ガラス、バリウム硼ケイ酸ガラスまたは石英などで形成されたフィルムが挙げられ、高分子フィルムとしては、PI (polyimide)、PEN (Polyethylenenaphthalate)、PC (polycarbonate)、アクリル樹脂、PET (poly(ethylene terephthalate))、PES (poly(ether sulfide)) またはPS (polysulfone) 等を含むフィルムが挙げられるが、これに制限されるものではない。

10

【0017】

有機電子装置が有機発光装置であり、有機層から生成された光が基板領域側に放出されるように設計される装置であれば、前記基板としては透光性フィルムを用いることができる。用語、透光性フィルムとは、例えば、可視光領域のうちいずれか一つの光または全可視光領域の光に対する透過率が50%以上、60%以上、70%以上または80%以上であるフィルムを意味することもある。ただし、光が基板領域ではなく他の方向に放出されるように設計される場合には、基材フィルムが必ずしも透光性フィルムである必要はない。必要であれば、フィルムの表面などにはアルミニウムなどの反射性物質を使って反射層が形成されていることもある。必要に応じて前記基材フィルムは、駆動用TFT (Thin Film Transistor) が存在するTFT基材フィルムであってもよい。

20

【0018】

基板として高分子フィルムを用いる場合、前記フィルムとしては熱膨張係数 (CTE) が $5 \text{ ppm/}^\circ\text{C} \sim 70 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ の範囲にあるものを用いることができる。有機電子装置を構成する各層は互いに特性、例えば、膨張または収縮挙動が異なる素材からなり、これにより、温度や湿度などの外部要因または素子の曲げ (bending) 等によって欠陥 (defect) が発生する可能性があるが、このような欠陥の緩和または防止のために基材フィルムの熱膨張係数を調節することができる。前記において、熱膨張係数 (CTE) の他の下限は、 $10 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ 程度でもよく、他の上限は、例えば、 $65 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ 、 $60 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ 、 $55 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ または $50 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ 程度であってもよい。

30

【0019】

基板として高分子フィルムを用いる場合、前記フィルムとしてはガラス転移温度が 200°C 以上のものを用いることができる。基材フィルム上には高温で進行され得る蒸着やパターン工程などが遂行され、このような場合には最終装置の性能を考慮して基材フィルムのガラス転移温度を前記範囲内に調節することができる。ガラス転移温度は、他の例示においては 210°C 以上、 220°C 以上、 230°C 以上、 240°C 以上または 250°C 以上であり得る。ガラス転移温度の上限は特に制限されず、例えば、 400°C 、 350°C または 300°C 程度であり得る。

40

【0020】

基板の表面粗さ (RMS、Root Mean Square) は $0.1 \text{ nm} \sim 5 \text{ nm}$ の範囲内に調節され得る。有機電子素子の構造においては、前記基板上部にバリア層を含むことにより耐久性を確保することができるが、基板上部に直接バリア層を形成する場合、RMSが前記範囲内にある基板表面にバリア層を形成することによって、バリア層の性能を改善することができる。RMSは、他の例示においては 4 nm 以下、 3 nm 以下、 2.5 nm 以下または 2 nm 以下であり得る。

50

【0021】

有機電子装置が有機発光装置であり、有機層から生成された光が基板領域側に放出されるように設計される装置であれば、基板としては、屈折率が約1.5以上、約1.6以上、約1.7以上または約1.75以上のものを用いることができる。本明細書において用語、屈折率とは、特に規定しない限り、約550nm波長の光に対して測定した屈折率である。基板の屈折率を前記範囲に調節して、例えば、有機層での光の進行する過程において発生し得る全反射の確率を減らすなどの方式で高い光抽出効率を維持することができる。基板の屈折率の上限は特に制限されず、例えば、2.0程度であり得る。

【0022】

必要であれば、基板としてはヘイズ(haze)があるものを用いることができる。ヘイズを持つ場合に基板のヘイズは3%~90%の範囲内であり得る。ヘイズの他の下限は、例えば、5%または10%程度であり得る。また、ヘイズの他の上限は、例えば、85%、80%、75%、70%、65%、60%、55%、50%、45%、40%、35%または30%程度であり得る。基板にヘイズを持たせる方法は特に制限されず、ヘイズを発生させるために通常適用されている方式を適用できる。例えば、高分子フィルムの場合、周辺の高分子マトリックスとは異なる屈折率を有し、適切な平均粒径を有する散乱粒子を添加する方式や、高分子自体にヘイズを表せるようにする単量体、例えば、高分子の主鎖とは異なる範囲の屈折率を表す単量体を重合させて、このような高分子を使ってフィルムを形成する方法などを適用することができる。

【0023】

基板の厚さは特に制限されず、目的とする性能、例えば、可撓性や光抽出効率またはバリア性を考慮して適正範囲で選択できる。例えば、基板の厚さは10 μ m~50 μ mの範囲内または20 μ m~30 μ mの範囲内であり得る。

【0024】

基板領域はバリア層を含むことができる。ガラス基板のように、材料の属性上、バリア性の優秀な基板が適用されるリジッド(rigid)素子とは異なり、バリア性の劣る高分子フィルムなどが適用されるフレキシブル素子構造の特性上、基板領域には基材フィルム側から浸透する水分などの外部因子を遮断できるバリア層が要求されることもある。用語、バリア性とは、水分または湿気などのように、有機層などの素子の性能に悪影響を与える恐れがある外部因子の浸透を遮断、抑制または緩和できる性能を意味する。

【0025】

例えば、バリア層は、WVTR(water vapor transmission rate、WVTR)が 10^{-4} g/m²/day以下であり得る。本明細書でWVTRは、40および90%相対湿度条件で測定機(例えば、PERMATRAN-W3/31、MOCON、Inc.)を使って測定される数値であり得る。

【0026】

バリア層の材料としては、水分および酸素などの外部因子の浸透を緩和、防止または抑制できるものとして知られたものを用いることができる。このような素材としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、TiおよびNiなどの金属；TiO、TiO₂、Ti₃O₃、Al₂O₃、MgO、SiO、SiO₂、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、ZrO₂、Nb₂O₃および、CeO₂などの金属酸化物；SiNなどの金属窒化物；SiONなどの金属酸窒化物；MgF₂、LiF、AlF₃およびCaF₂等の金属フッ化物；ポリエチレンまたはポリプロピレンなどのポリオレフィン；ポリメチル(メタ)クリレートなどのポリ((メタ)アクリレート)；ポリイミド；ポリウレア；ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、またはクロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンの共重合体などのフッ素系ポリマー；V3D3(trivinyltrimethylcyclotrisiloxane)、HVDSO(hexamethyldisiloxane)またはTVTSO(1,3,5-trivinyl-1,1,3,5,5-pentamethyltrisiloxane)等の素材から形成される有機シリコン

10

20

30

40

50

；主鎖に環状構造を持つフッ素系ポリマー；または前記ポリマーを形成する単量体の中で2種以上の共重合体などやその他吸収率1%以上の吸水性材料や吸収係数0.1%以下の防湿性材料などとして知られた材料を含むことができる。

【0027】

バリア層は断層構造や多層構造であり得る。多層構造である場合にバリア層は、同種または異種の無機物層や有機物層が積層された構造であるか、あるいは無機物層と有機物層とが積層された構造を含むことができる。多層構造の場合、必ずしも各層がすべてバリア性を持つ材料で形成されなくてもよく、最終的に形成された多層構造が目的とするバリア性を表すことができるのであれば、多層構造のうち一部の層はバリア性がない層で形成することもできる。本発明において用語、無機物層または有機物層は、必ずしも無機物または有機物だけで形成される層を意味するものではなく、それぞれ無機物または有機物を主成分、例えば、重量を基準として60重量%以上または60重量%を超過する量で含む層を意味することもある。バリア層の形成過程において発生し得るピンホール(pin hole)などのような結合の増殖(propagation)等を防止して、より優秀なバリア性を持つ層を形成する側面からバリア層を多層構造に形成することが好ましい。また、多層構造のバリア層は、後述する屈折率が確保されるバリア層の形成にも有利である。

10

【0028】

バリア層は下部に存在する基板との屈折率の差ができる限り小さい方が好ましい。例えば、バリア層と基板との屈折率の差の絶対値は、約1以下、0.7以下、0.5以下または0.3以下であり得る。したがって、基板が前述の通り、高い屈折率を持つ場合にはバリア層もそれと同等な水準の屈折率が確保できる。例えば、バリア層の屈折率は、約1.5以上、約1.6以上、約1.7以上または約1.75以上であり得る。バリア層の屈折率を前記範囲で調節して、例えば、有機層での光の進行する過程において発生し得る全反射の可能性を減らすなどの方式で高い光抽出効率を維持することができる。バリア層の屈折率の上限は特に制限されず、例えば、2.0程度であり得る。

20

【0029】

バリア層は、例えば、第1屈折率を持つ第1サブ層と前記第1屈折率とは異なる第2屈折率を持つ第2サブ層の積層構造を含むことができる。必要な場合、前記積層構造は2回以上繰り返してもよい。例えば、前述の通り、高い屈折率の確保のために、前記第1サブ層としては屈折率が1.4~1.9の範囲内にある層を形成し、前記第2サブ層としては屈折率が2.0~2.6である層を形成することができる。このような層がそれぞれ一つ以上形成されて前述した屈折率のバリア層を形成することができる。このような構造の例としては、Al₂O₃層およびTiO₂層の積層構造が挙げられるが、これに制限されるものではない。

30

【0030】

バリア層の厚さは特に限定されず、意図した用途に応じて適宜選択できる。例えば、バリア層の厚さは5nm~60nmの範囲内または10nm~55nmの範囲内であり得る。バリア層が多層構造である場合、多層構造内の各サブ層の厚さの範囲は、例えば約0.5nm~10nmまたは約0.5nm~5nmの範囲内であり得る。

40

【0031】

優秀なバリア性そして必要な場合に高い屈折率の達成のためにバリア層を形成する条件を調節できる。高いバリア性を確保する方法としては、バリア層を平坦面、例えば、表面粗さ(RMS、Root Mean Square)が5nm以下、4.5nm以下、4.0nm以下、3.5nm以下、3.0nm以下、2.5nm以下、2.0nm以下、1.5nm以下、1.0nm以下または0.5nm以下の面に形成する方式が挙げられる。バリア層を前記のような平坦面上に形成することによって、優秀な膜質を持ち高いバリア性を確保できる層を得ることができる。バリア層が形成される面の表面粗さは、それ自体の平坦度が優秀な素材を用いて調節するか、あるいは後述するようにバッファ層等を通して調節することができる。高いバリア性を確保する他の方式としては、バリア層の形成

50

過程での温度を調節する方式がある。すなわち、通常、バリア層は物理的または化学的蒸着方式を用いて形成することができるが、この過程において蒸着温度を高温、例えば、200以上の水準に調節する場合に、バリア層が形成される面の平坦度が前記の通りに調節されない場合にも優秀なバリア性を確保することができる。

【0032】

高いバリア性を確保する他の方式としてはバリア層またはそのバリア層が形成される面となるバッファー層を形成する方式を調節する方式がある。すなわち、通常、バリア層またはバッファー層は、スパッタリング(sputtering)、PLD(Pulsed Laser Deposition)、電子ビーム蒸着(Electron beam Evaporation)、熱蒸着(thermal evaporation)またはL-MBE(Laser Molecular Beam Epitaxy)などのようなPVD(physical Vapor Deposition)またはMOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)、HVPE(Hydride Vapor Phase Epitaxy)、iCVD(initiated chemical vapor deposition)、PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)またはALD(Atomic Layer Deposition)、MLD(Molecular Layer Deposition)等のCVD(Chemical Vapor Deposition)等の方式で形成できるが、用いられる素材により適した形成方式を選択することによって、バリア層またはバッファー層の性能を極大化することができる。前記本発明に係る材料を用いた層の形成にはCVD方式を適用することができ、特にALDまたはiCVD方式を適用することができる。より適した性能の確保のために無機物層の形成にはALD方式を適用し、有機物層の形成にはiCVD方式を適用することができる。本明細書において用語、ALD層とは、ALD方式で形成された層を指し、iCVD層はiCVD方式で形成された層を指す。

【0033】

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

【0034】

バッファー層は、層間密着性の確保またはバリア層の形成時のように平坦面が要求される場合に形成することができる。バッファー層が形成され得る位置としては、前記基板の上部、後述する散乱層が形成される場合にその上部またはバリア層と第1電極層の間などが挙げられるが、これに制限されるものではない。後述するように必要な場合には上部領域にもバッファー層を形成することができ、本明細書においては、区別の便宜を図るために基板領域に形成されるバッファー層を第1バッファー層とし、上部領域に形成されるバッファー層を第2バッファー層とする。

【0035】

有機層から光が発生し、発生した光が基板領域側に放出されるように設計される場合に、前記バッファー層は高屈折層に形成され得る。本明細書において用語、高屈折層とは、屈折率が1.6以上、1.65以上、1.7以上または1.75以上である層を意味することもある。高屈折層の屈折率の上限は特に制限されず、例えば、約2.5または2.0程度であり得る。

【0036】

バッファー層を形成する素材は、効率的な形成が可能で、層間密着性や平坦度を適切に確保できるものであれば特に制限されない。バッファー層は、例えば、Alなどの金属、SiO_x、SiO_xN_v、SiN_x、AlO_x、ZnSnO_x、ITO、ZnO、IZO、ZnS、MgOまたはSnO_xなどの無機素材、ポリイミド、フルオレン環を持つカルド系樹脂(cald resin)、ウレタン、エポキシド、ポリエステル、ポリアミク酸、ポリイミド、ポリエチレンイミン、ポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリチ

オール、ポリ((メタ)アクリレート)またはV3D3(trivinyltrimethylcyclotrisiloxane)、HVDSO(hexamethyldisiloxane)またはTVTSO(1,3,5-trivinyl-1,1,3,5-pentamethyltrisiloxane)等の素材から形成される有機シリコンなどのような有機素材などを用いて形成することができる。他の例示においてバッファ層は、ジルコニウム、チタンまたはセリウムなどの金属のアルコキシドまたはアシレート(acylate)等の化合物をカルボキシル基またはヒドロキシ基などの極性基を持つバインダーと配合した素材を用いて形成することもできる。前記アルコキシドまたはアシレートなどの化合物はバインダーにある極性基と縮合反応して、バインダーの骨格内に前記金属を含ませて高屈折率を実現することができる。前記アルコキシドまたはアシレート化合物の例としては、テトラ-n-ブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタンまたはテトラエトキシチタンなどのチタンアルコキシド、チタンステアレート(stearate)等のチタンアシレート、チタンキレート類、テトラ-n-ブトキシジルコニウム、テトラ-n-プロポキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウムまたはテトラエトキシジルコニウムなどのジルコニウムアルコキシド、ジルコニウムトリブトキシステアレートなどのジルコニウムアシレート、ジルコニウムキレート類などが挙げられる。

10

【0037】

バッファ層を、前述した素材の中で適切な素材を選択して形成することができる。バッファ層が高い屈折率を持つことが要求される場合に、前述した素材の中でそれ自体の屈折率が高い素材を選択するか、あるいは前記において、選択された適切な素材と高屈折粒子を配合し、あるいは素材のうちにTi前駆体(Ti precursor)などのような高屈折物質を導入した素材を用いることができる。前記において、用語「高屈折粒子」とは、例えば、屈折率が1.5以上、2.0以上2.5以上、2.6以上または2.7以上である粒子を意味することもある。高屈折粒子の屈折率の上限は、例えば、目的とする屈折率を満足させることができる範囲で選択することができる。高屈折粒子は、例えば、1nm~100nm、10nm~90nm、10nm~80nm、10nm~70nm、10nm~60nm、10nm~50nmまたは10nm~45nm程度の平均粒径を有することができる。高屈折粒子としては、アルミナ、アルミノシリケート、酸化チタンまたは酸化ジルコニウムなどが挙げられる。高屈折粒子としては、例えば、屈折率が2.5以上である粒子として、ルチル型酸化チタンを用いることができる。ルチル型の酸化チタンはその他の粒子に比べて高い屈折率を持っており、したがって相対的に少ない比率でも目的とする屈折率への調節が可能である。

20

30

【0038】

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

40

【0039】

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

【0040】

基板領域の適切なヘイズの確保のために、基板領域は散乱層をさらに含むことができる。本発明において用語、散乱層とは、例えば、前記層に入射される光を散乱、屈折または回折させることができるように形成されるすべての種類の層を意味することもある。散乱層は前記のような機能を遂行できるように具現される限り、具現形態は特に制限されず、

50

公知の素材および方式を通して具現され得る。

【0041】

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

【0042】

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

【0043】

必要な場合には前記接着層には適切な水分遮断素材が配合され得る。以下、本明細書において水分遮断素材が配合された接着層は遮断性接着層と称することがある。本明細書において用語、「水分遮断素材」とは、物理的または化学的反応等を通して、外部から流入する水分または湿気などを吸着または除去できる成分を総称する意味で使われることがある。接着層に配合され得る水分遮断素材の具体的な種類は特に制限されず、例えば、金属酸化物、有機金属酸化物、金属塩または五酸化燐 (P_2O_5) 等の一種または2種以上の混合物が挙げられる。前記において、金属酸化物の具体的な例としては、酸化リチウム (Li_2O)、酸化ナトリウム (Na_2O)、酸化バリウム (BaO)、酸化カルシウム (CaO) または酸化マグネシウム (MgO) 等が挙げられ、金属塩の例としては、硫酸リチウム (Li_2SO_4)、硫酸ナトリウム (Na_2SO_4)、硫酸カルシウム ($CaSO_4$)、硫酸マグネシウム ($MgSO_4$)、硫酸コバルト ($CoSO_4$)、硫酸ガリウム ($Ga_2(SO_4)_3$)、硫酸チタン ($Ti(SO_4)_2$) または硫酸ニッケル ($NiSO_4$) などのような硫酸塩、塩化カルシウム ($CaCl_2$)、塩化マグネシウム ($MgCl_2$)、塩化ストロンチウム ($SrCl_2$)、塩化イットリウム (YCl_3)、塩化銅 ($CuCl_2$)、フッ化セシウム (CsF)、フッ化タンタリウム (TaF_5)、フッ化ニオブ (NbF_5)、臭化リチウム ($LiBr$)、臭化カルシウム ($CaBr_2$)、臭化セシウム ($CeBr_3$)、臭化セレンウム ($SeBr_4$)、臭化バナジウム (VBr_3)、臭化マグネシウム ($MgBr_2$)、ヨード化バリウム (BaI_2) またはヨード化マグネシウム (MgI_2) などのような金属ハロゲン化物；または過塩素酸バリウム ($Ba(ClO_4)_2$) または過塩素酸マグネシウム ($Mg(ClO_4)_2$) などのような金属塩素酸塩などが挙げられるが、これに制限されるものではない。

【0044】

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

【0045】

さらに、基板領域に存在できる他の層としては、前記基板の下部に一時的または永久的に付着されていることができるキャリア基板が挙げられる。通常キャリア基板としてはガラス基板のような剛性基板が適用され得る。

【0046】

前記のような各構成を含むことができる基板領域は、多様な構造で形成され得る。例えば、基板領域は、下部方向にバリア層と基板が順次形成された構造、下部方向にバリア層とバッファー層と基板が順次形成された構造、下部方向にバリア層と散乱層と基板が順次形成された構造または下部方向にバリア層とバッファー層と散乱層と基板が順次形成された構造を含むことができる。また、基板領域は基板の下部にキャリア基板が形成されている構造または基板の下部に水分遮断素材および/または散乱粒子を含むことができる接着層とバリアフィルムが順次形成されている構造を含むこともできる。

【0047】

基板領域の上部に存在する素子領域は第1電極層と第2電極層を含み、前記第1および第2電極層の間に存在する有機層をさらに含むことができる。前記において、第1および第2電極層は、有機電子装置で通常使われる正孔注入性または電子注入性電極層であり得る。通常、第1および第2電極層中のいずれか一つは正孔注入性電極層で形成され、他の一つは電子注入性電極層で形成され得る。また、通常、第1および第2電極層中のいずれか一つは透明電極層で形成され、他の一つは反射電極層で形成され得る。

10

【0048】

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

20

【0049】

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

30

【0050】

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

【0051】

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

40

【0052】

第1および第2電極層の間には有機層が存在する。前記有機層は少なくとも2個の発光ユニットを含むことができる。このような構造において、発光ユニットから発生した光は反射電極層によって反射する過程などを経て透明電極層側に放出することができる。

【0053】

有機層は、第1発光中心波長を持つ第1発光ユニットと第2発光中心波長を持つ第2発光ユニットを含むことができ、必要であれば、それ以上の発光ユニットを含むこともできる。また、有機層が前記の通りに複数の発光ユニットを含む構造である場合、適切な発光

50

のために各発光ユニットの間には中間電極層または電荷発生層がさらに存在することができる。したがって発光ユニットは電荷発生特性を持つ中間電極層や電荷発生層 (CGL; Charge Generating Layer) 等によって分割されている構造を有することもできる。

【0054】

発光ユニットを構成する材料は特に制限されない。業界では多様な発光中心波長を有する蛍光または燐光有機材料が公知されていて、このような公知材料の中で適切な種類を選択して前記発光ユニットを形成することができる。発光ユニットの材料としては、トリス (4-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム (III) (tris (4-methyl-8-quinolinolate) aluminum (III)) (Alg3)、4-MAlq3またはGa q3等のAlq系列の材料、C-545T (C₂₆H₂₆N₂O₂S)、DSA-アミン、TBSA、BTP、PAP-NPA、スピロ-FPA、Ph₃Si (PhTDAOXD)、PPCP (1, 2, 3, 4, 5-pentaphenyl-1, 3-cyclopentadiene) などのようなシクロペナジエン (cyclopenadiene) 誘導体、DPVBi (4, 4'-bis (2, 2'-diphenylilynyl) - 1, 1'-biphenyl)、ジスチリルベンゼンまたはその誘導体またはDCJTB (4-(Dicyanomethylene) - 2-tert-butyl-6-(1, 1, 7, 7-tetramethyljulolidyl-9-enyl) - 4H-pyran)、DDP、AAP、NPAMI、; またはFirpic、m-Firpic、N-Firpic、bon₂Ir (acac)、(C₆)₂Ir (acac)、bt₂Ir (acac)、dp₂Ir (acac)、bzq₂Ir (acac)、bo₂Ir (acac)、F₂Ir (bpy)、F₂Ir (acac)、op₂Ir (acac)、ppy₂Ir (acac)、tpy₂Ir (acac)、FIRppy (fac-tris [2-(4, 5'-difluorophenyl) pyridine-C'2, N] iridium (III)) またはBtp₂Ir (acac) (bis (2-(2'-benzo [4, 5-a] thienyl) pyridinato-N, C3') iridium (acetylactonate)) などのような燐光材料などが挙げられるが、これに制限されるものではない。発光ユニットは、前記材料をホスト (host) として含み、またペリレン (perylene)、ジスチリルビフェニル (distyrylbiphenyl)、DPT、キナクリドン (quinacridone)、ルブレン (rubrene)、BTX、ABTX またはDCJTBなどをドーパントで含むホスト-ドーパントシステム (Host-Dopant system) を有することもできる。

【0055】

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

【0056】

有機層は、発光ユニットを含む限り、当該分野に公知された他の多様な機能性層をさらに含む多様な構造で形成することができる。有機層に含まれ得る層としては、電子注入層、正孔阻止層、電子輸送層、正孔輸送層および正孔注入層などが挙げられる。

【0057】

電子注入層または電子輸送層は、例えば、電子受容性有機化合物 (electron accepting organic compound) を用いて形成することができる。前記において、電子受容性有機化合物としては、特に制限されず、公知された任意の化合物を用いることができる。このような有機化合物としては、p-ターフェニル (p-terphenyl) またはクオターフェニル (quaterphenyl) などのような多環化合物またはその誘導体、ナフタレン (naphthalene)、テトラセン (tetracene)、ピレン (pyrene)、コロネン (coronene)、クリセン (chrysene)、アントラセン (anthracene)、ジフェニルアントラセン (diphenylanthracene)、ナフタセン (naphthacen

10

20

30

40

50

e) またはフェナントレン (phenanthrene) などのような多環炭化水素化合物またはその誘導体、フェナントロリン (phenanthroline)、バソフェナントロリン (bathophenanthroline)、フェナントリジン (phenanthridine)、アクリジン (acridine)、キノリン (quinoline)、キノキサリン (quinoxaline) またはフェナジン (phenazine) 等の複素還化合物またはその誘導体などが挙げられる。また、フルオレセイン (fluoroceine)、ペリレン (perylene)、フタロペリレン (phthaloperylene)、ナフタロペリレン (naphthaloperylene)、ペリノン (perynone)、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン (diphenylbutadiene)、テトラフェニルブタジエン (tetraphenylbutadiene)、オキサジアゾール (oxadiazole)、アルダジン (aldazine)、ビスベンゾオキサゾリン (bisbenzoxazoline)、ビススチリル (bistylryl)、ピラジン (pyrazine)、シクロペンタジエン (cyclopentadiene)、オキシニン (oxine)、アミノキノリン (aminoquinoline)、イミン (imine)、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール (diaminocarbazole)、ピラン (pyrane)、チオピラン (thiopyrane)、ポリメチン (polymethine)、メロシアニン (merocyanine)、キナクリドン (quinacridone) またはルブレン (rubrene) 等やその誘導体、特開第 1988 - 295695 号公報、特開第 1996 - 22557 号公報、特開第 1996 - 81472 号公報、特開第 1993 - 009470 号公報または特開第 1993 - 017764 号公報などの公報で開示する金属キレート錯体化合物、例えば、金属キレート化オキサノイド化合物であるトリス (8 - キノリノラト) アルミニウム [tris (8 - quinolinolato) aluminium]、ビス (8 - キノリノラト) マグネシウム、ビス [ベンゾ (エフ) - 8 - キノリノラト] 亜鉛 {bis [benzo (f) - 8 - quinolinolato] zinc}、ビス (2 - メチル - 8 - キノリノラト) アルミニウム、トリス (8 - キノリノラト) インジウム [tris (8 - quinolinolato) indium]、トリス (5 - メチル - 8 - キノリノラト) アルミニウム、8 - キノリノラトリチウム、トリス (5 - クロロ - 8 - キノリノラト) ガリウム、ビス (5 - クロロ - 8 - キノリノラト) カルシウムなどの 8 - キノリノラトまたはその誘導体を一つ以上持つ金属錯体、特開第 1993 - 202011 号公報、特開第 1995 - 179394 号公報、特開第 1995 - 278124 号公報または特開第 1995 - 228579 号公報などの公報に開示されたオキサジアゾール (oxadiazole) 化合物、特開第 1995 - 157473 号公報などに開示されたトリアジン (triazine) 化合物、特開第 1994 - 203963 号公報などに開示されたスチルベン (stilbene) 誘導体や、ジスチリルアリーレン (distyrylarylene) 誘導体、特開第 1994 - 132080 号公報または日本特開第 1994 - 88072 号公報などに開示されたスチリル誘導体、特開第 1994 - 100857 号公報や特開第 1994 - 207170 号公報などに開示されたジオレフィン誘導体；ベンゾオキサゾール (benzooxazole) 化合物、ベンゾチアゾール (benzothiazole) 化合物またはベンゾイミダゾール (benzimidazole) 化合物などの蛍光増白剤；1、4 - ビス (2 - メチルスチリル) ベンゼン、1、4 - ビス (3 - メチルスチリル) ベンゼン、1、4 - ビス (4 - メチルスチリル) ベンゼン、ジスチリルベンゼン、1、4 - ビス (2 - エチルスチリル) ベンジル、1、4 - ビス (3 - エチルスチリル) ベンゼン、1、4 - ビス (2 - メチルスチリル) - 2 - メチルベンゼンまたは 1、4 - ビス (2 - メチルスチリル) - 2 - エチルベンゼンなどのようなジスチリルベンゼン (distyrylbenzene) 化合物；2、5 - ビス (4 - メチルスチリル) ピラジン、2、5 - ビス (4 - エチルスチリル) ピラジン、2、5 - ビス [2 - (1 - ナフチル) ビニル] ピラジン、2、5 - ビス (4 - メトキシスチリル) ピラジン、2、5 - ビス [2 - (4 - ピフェニル) ビニル] ピラジンまたは 2、5 - ビス [2 - (1 - ピレニル) ビニル] ピラジンなどのジスチリ

10

20

30

40

50

ルピラジン (distyrylpyrazine) 化合物、1、4 - フェニレンジメチルリジン、4、4' - フェニレンジメチルリジン、2、5 - キシレンジメチルリジン、2、6 - ナフチレンジメチルリジン、1、4 - ビフェニレンジメチルリジン、1、4 - パラ - ターフェニレンジメチルリジン、9、10 - アントラセンジイルジメチルリジン (9、10 - anthracenediyl dimethylidine) または 4、4' - (2、2 - ジ - ティ - ブチルフェニルビニル) ビフェニル、4、4' - (2、2 - ジフェニルビニル) ビフェニルなどのようなジメチルリジン (dimethylidine) 化合物またはその誘導体、特開第 1994 - 49079 号公報または特開第 1994 - 293778 号公報などに開示されたシラナミン (silanamine) 誘導体、特開第 1994 - 279322 号公報または特開第 1994 - 279323 号公報などに開示された多官能スチリル化合物、特開第 1994 - 107648 号公報または特開第 1994 - 092947 号公報などに開示されているオキサジアゾール誘導体、特開第 1994 - 206865 号公報などに開示されたアントラセン化合物、特開第 1994 - 145146 号公報などに開示されたオキシネート (oxynate) 誘導体、特開第 1992 - 96990 号公報などに開示されたテトラフェニルプタジエン化合物、特開第 1991 - 296595 号公報などに開示された有機 3 官能化合物、特開第 1990 - 191694 号公報などに開示されたクマリン (coumarin) 誘導体、特開第 1990 - 196885 号公報などに開示されたペリレン (perylene) 誘導体、特開第 1990 - 255789 号公報などに開示されたナフタレン誘導体、特開第 1990 - 289676 号公報や特開第 1990 - 88689 号公報などに開示されたフタロペリノン (phthalopererynone) 誘導体または特開第 1990 - 250292 号公報などに開示されたスチリルアミン誘導体なども低屈折層に含まれる電子受容性有機化合物として用いることができる。また、前記において、電子注入層は、例えば、LiF または CsF などのような材料を用いて形成することもできる。

10

20

【0058】

正孔阻止層は、注入された正孔この発光ユニットを通して電子注入性電極層に進入することを防止して素子の寿命と効率を向上させることができる層であり、必要な場合に公知の材料を使用して発光ユニットと電子注入性電極層の間の適切な部分に形成することができる。

【0059】

正孔注入層または正孔輸送層は、例えば、電子供与性有機化合物 (electron donating organic compound) を含むことができる。電子供与性有機化合物としては、N、N'、N' - テトラフェニル - 4、4' - ジアミノフェニル、N、N' - ジフェニル - N、N' - ジ (3 - メチルフェニル) - 4、4' - ジアミノビフェニル、2、2 - ビス (4 - ジ - p - トリルアミノフェニル) プロパン、N、N、N'、N' - テトラ - p - トリル - 4、4' - ジアミノビフェニル、ビス (4 - ジ - p - トリルアミノフェニル) フェニルメタン、N、N' - ジフェニル - N、N' - ジ (4 - メトキシフェニル) - 4、4' - ジアミノビフェニル、N、N、N'、N' - テトラフェニル - 4、4' - ジアミノジフェニルエーテル、4、4' - ビス (ジフェニルアミノ) クアドリフェニル [4、4' - bis (diphenylamino) quadruphenyl]、4 - N、N - ジフェニルアミノ - (2 - ジフェニルビニル) ベンゼン、3 - メトキシ - 4' - N、N - ジフェニルアミノスチルベンゼン、N - フェニルカルバゾール、1、1 - ビス (4 - ジ - p - トリアミノフェニル) シクロヘキサン、1、1 - ビス (4 - ジ - p - トリアミノフェニル) - 4 - フェニルシクロヘキサン、ビス (4 - ジメチルアミノ - 2 - メチルフェニル) フェニルメタン、N、N、N - トリ (p - トリル) アミン、4 - (ジ - p - トリルアミノ) - 4' - [4 - (ジ - p - トリルアミノ) スチリル] スチルベン、N、N、N'、N' - テトラフェニル - 4、4' - ジアミノビフェニル N - フェニルカルバゾール、4、4' - ビス [N - (1 - ナフチル) - N - フェニル - アミノ] ビフェニル、4、4' - ビス [N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミノ] p - ターフェニル、4、4' - ビス [N - (2 - ナフチル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル、4、4' - ビ

30

40

50

ス [N - (3 - アセナフテニル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル、 1、 5 - ビス [N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミノ] ナフタレン、 4、 4' - ビス [N - (9 - アントリル) - N - フェニルアミノ] ビフェニルフェニルアミノ] ビフェニル、 4、 4' - ビス [N - (1 - アントリル) - N - フェニルアミノ] - p - ターフェニル、 4、 4' - ビス [N - (2 - フェナントリル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル、 4、 4' - ビス [N - (8 - フルオランテニル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル、 4、 4' - ビス [N - (2 - プレニル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル、 4、 4' - ビス [N - (2 - ペリレニル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル、 4、 4' - ビス [N - (1 - コロネニル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル (4、 4' - bis [N - (1 - coronenyl) - N - phenylamino] biphenyl)、 2、 6 - ビス (ジ - p - トリルアミノ) ナフタレン、 2、 6 - ビス [ジ - (1 - ナフチル) アミノ] ナフタレン、 2、 6 - ビス [N - (1 - ナフチル) - N - (2 - ナフチル) アミノ] ナフタレン、 4、 4' - ビス [N、 N - ジ (2 - ナフチル) アミノ] ターフェニル、 4、 4' - ビス { N - フェニル - N - [4 - (1 - ナフチル) フェニル] アミノ } ビフェニル、 4、 4' - ビス [N - フェニル - N - (2 - プレニル) アミノ] ビフェニル、 2、 6 - ビス [N、 N - ジ - (2 - ナフチル) アミノ] フルオレンまたは 4、 4' - ビス (N、 N - ジ - p - トリルアミノ) ターフェニル、 および ビス (N - 1 - ナフチル) (N - 2 - ナフチル) アミンなどのようなアリーールアミン化合物が代表的に例示されるが、これに制限されるものではない。

10

【 0 0 6 0 】

20

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

【 0 0 6 1 】

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

30

【 0 0 6 2 】

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

【 0 0 6 3 】

本発明の製造方法においては、前記のような素子領域とパッド領域とが形成されている基板の上部に第 1 高分子膜を形成する過程を含む。この時、前記高分子膜は素子領域とパッド領域とを含むすべての基板の表面に形成することができ、パッド領域の上部にのみ形成することもできるが、工程効率の側面からパッド領域の上部にのみ形成した方が良い。パッド領域の上部にのみ第 1 高分子膜を形成するためには、例えば、後述する高分子膜の形成過程で適切なマスキング工程を適用する方式を用いることができる。

40

【 0 0 6 4 】

前記第 1 高分子膜はパッド領域との接着力が低い素材、あるいはパッド領域とは接着しない素材を用いて形成することができる。

【 0 0 6 5 】

通常、パッド領域が前記言及した第 1 または第 2 電極層の延長により形成されている点を考慮すれば、前記のような素材としては疎水性を持つ高分子素材が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

疎水性を持ち、パッド領域との接着力が低い、あるいは接着力を示さない高分子素材は

50

業界で容易に認識することができ、例えば、前記素材としては、ハロゲンで置換された炭化水素基（ハロゲン化炭化水素基）または炭化水素基のような疎水性の官能基を含む高分子素材が挙げられる。

【0067】

本明細書において用語、炭化水素基は、特に規定しない限り、炭素と水素からなる化合物またはそのような化合物の誘導体から誘導される1価残基を意味することがある。例えば、炭化水素基は、1個～25個の炭素原子を含むことができる。炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基またはアリール基などが挙げられる。前記のような炭化水素基にハロゲン原子が少なくとも1個置換されている官能基、すなわちハロゲン化炭化水素基を適正比率含む高分子は疎水性を示し、通常、パッド領域の製作に適用される素材と低い接着性を示す。前記において、炭化水素基に置換されていることができるハロゲン原子の種類は特に制限されず、例えば、フッ素基が置換されていてもよい。

10

【0068】

一方、本明細書において用語、アルキル基とは、特に規定しない限り、炭素数1～20、炭素数1～16、炭素数1～12、炭素数1～8または炭素数1～4のアルキル基を意味することもある。前記アルキル基は直鎖型、分枝鎖型または環型であり得る。また、前記アルキル基は任意的に一つ以上の置換基で置換されていてもよい。

【0069】

本明細書において用語、アルケニル基は、特に規定しない限り、炭素数2～20、炭素数2～16、炭素数2～12、炭素数2～8または炭素数2～4のアルケニル基を意味することもできる。前記アルケニル基は直鎖型、分枝鎖型または環型であり、任意的に一つ以上の置換基で置換されていてもよい。

20

【0070】

本明細書において用語、アルキニル基は、特に規定しない限り、炭素数2～20、炭素数2～16、炭素数2～12、炭素数2～8または炭素数2～4のアルキニル基を意味することもある。前記アルキニル基は直鎖型、分枝鎖型または環型であり、任意的に一つ以上の置換基で置換されていてもよい。

【0071】

本明細書において用語、アリール基は、特に規定しない限り、ベンゼン環または2個以上のベンゼン環が連結されているか、一つまたは2個以上の炭素原子を共有しつつ縮合または結合した構造を含む化合物またはその誘導体から由来する1価残基を意味することもある。本明細書におけるアリール基の範囲には通常、アリール基と呼称される官能基はもちろん、いわゆるアラルキル基 (aralkyl group) またはアリールアルキル基なども含まれ得る。アリール基は、例えば、炭素数6～25、炭素数6～21、炭素数6～18または炭素数6～12のアリール基であり得る。アリール基としては、フェニル基、ジクロロフェニル、クロロフェニル、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、ベンジル基、トリル基、キシリル基 (xylyl group) またはナフチル基などが挙げられる。

30

【0072】

前記のような高分子の主鎖骨格またはハロゲン化炭化水素基などの置換基の比率は特に制限されず、パッド領域に対する接着性などを考慮して適宜選択することができる。

40

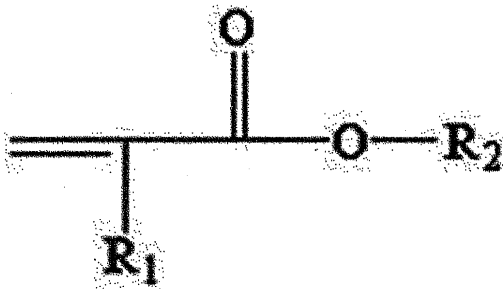
【0073】

例えば、前記高分子は、下記の化学式1の化合物などを単量体成分として用いて形成した高分子であり得る。

【0074】

【化1】

[化学式1]



10

【0075】

化学式1で R_1 は水素またはアルキル基であり、 R_2 は少なくとも一つのハロゲン原子に置換されているか非置換された炭化水素基である。

【0076】

本発明の方法において、前記のような高分子を形成する方式は特に制限されない。ただし、均一な高分子膜の形成に繋がる除去工程の容易性を考慮すれば、前記高分子膜はiCVD(*initiated chemical vapor deposition*)方式で形成した方が好ましい。iCVD方式は開始剤を用いた高分子の気相蒸着方式で、この方式を適用して均一な高分子膜を容易に形成することができる。本発明でiCVD方式を通して前記高分子膜を形成する方式は特に制限されず、公知の方式により進行することができる。ただし、外部物質の流入などによる汚染防止などの観点から前記iCVD工程は真空の条件で進めた方が有利である。この時、前記真空条件は、完全な真空条件を意味するのではなく、通常の真空条件と見なされている真空条件も含まれ、例えば、圧力が約200mT~1T程度である条件が含まれ得る。しかしながら、前記条件は例示的なものであって、これは外部汚染を防止できる範囲で維持することができる限り特に制限されるものではない。

20

【0077】

前記のようなiCVD方式によって前記高分子膜を形成することによって、効率的に目的とする高分子膜を、少なくともパッド領域上に形成することができる。

30

【0078】

適切なマスキング効果と後の除去の容易性を考慮して前記高分子膜の厚さを調節することができる。例えば、前記高分子膜は約100nm以上または約150nm以上に形成され得る。また、前記高分子膜は約1,000nm以下、900nm以下、800nm以下、700nm以下または600nm以下の厚さを持つことができる。前記厚さの範囲は目的とするマスキング効果または除去過程の容易性を考慮して変更され得る。

【0079】

図2は、前記のような方式でパッド領域上に高分子膜401を形成した場合を例示的に示している。

40

【0080】

前記のような工程後に無機物層を形成することができる。前記において、無機物層は、例えば、バリア層であり得るが、その他にも要求される機能により多様な無機物層が形成され得る。一方、本明細書において用語、無機物層は、例えば、重量を基準として無機物を50%以上または60%含む層であり得る。無機物層は、無機物だけを含むか、前記範囲内で無機物を含むのであれば有機物のような他の成分を含むこともできる。

【0081】

無機物層は、前記第1高分子膜を含む基板上の全体領域に形成することもできる。

【0082】

50

無機物層を形成する方式は特に制限されず、公知の方式により形成することができる。例えば、無機物層でバリア層を形成しようとする場合に、前記基板領域で言及した素子および方式により前記無機物層を形成することができ、好ましくは、ALD (Atomic Layer Deposition) 方式で前記無機物層を形成することができる。

【0083】

図3は、前記のような方式で無機物層501を形成した場合を例示的に示している。

【0084】

前記過程に引き続き第1高分子膜を除去してパッド領域を露出させる。すなわち、前記のような方式で無機物層を形成すると、パッド領域と前記無機物層の間は第1高分子膜が存在して、これはパッド領域から容易に除去することができる部分であるので、効率的にパッド領域だけを露出させることができる。

10

【0085】

前記過程で第1高分子膜を除去する方式は特に制限されず、例えば、形成された無機物層の上部に粘着シートまたは接着シートなどを付着した後に剥離する方式、前記第1高分子膜だけを選択的にエッチングできるエッチャントを使用したエッチング方式またはレーザーパターニング方式などを適用することができる。

【0086】

図4は、前記のような過程を経てパッド領域を露出させた場合を例示的に示している図面である。

【0087】

20

前記のような製造方法では、追加の工程により無機物層を形成する前に素子領域に第2高分子膜を形成する過程を遂行することができる。すなわち、例えば、第1高分子膜とは異なって前記無機物層との優秀な密着性を示すことができる他の高分子膜を素子領域に形成して前記工程の効率性を高めて、より耐久性などが優秀な素子の製作が可能である。

【0088】

この時、使用できる素材としては、無機物層との密着性が優秀なものであれば特に制限されない。例えば、無機物層がALD方式で形成される場合には前記ALD層との密着性が優秀なものとして知られている、親水性素材を用いて第2高分子膜を形成することができる。

【0089】

30

このような高分子膜は、例えば、ヒドロキシ基、エポキシ基、アミノ基またはカルボキシル基などの官能基を含む高分子膜が挙げられる。

【0090】

前記のような高分子の主鎖骨格またはヒドロキシ基などのような置換基の比率は特に制限されず、無機物などとの接着性などを考慮して適宜選択することができる。

【0091】

例えば、前記第2高分子膜は、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレートまたは8-ヒドロキシオクチル(メタ)アクリレートなどのようなヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートまたは2-ヒドロキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレートなどのヒドロキシポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシ酢酸、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル酸、4-(メタ)アクリロイルオキシブチル酸、アクリル酸二量体、イタコンサン、マレイン酸およびマレイン酸無水物などのカルボキシル基含有単量体；グリシジル(メタ)アクリレートなどのようなグリシジル基を有する単量体または(メタ)アクリルアミドなどのようなアミド系単量体などを用いて形成することができるが、これに制限されるものではない。

40

【0092】

本発明で前記のような第2高分子膜を形成する方式も特に制限されず、例えば、第1高

50

分子膜の場合と同一に i C V D 方式で形成することができる。

【0093】

本発明の製造工程は、前記のような主要段階を含む限り、有機電子装置の性能改善のために適用できるものとして公知された他の工程なども必要な場合を含むことができる。

【0094】

本発明はさらに前記のような方式で製造された有機電子装置に関するものである。前記方式の場合、パッド領域に第1高分子層を形成した後にそれを通してパッド領域を露出させる過程が実行されるので、前記製造された有機電子装置は少なくともパッド領域に前記第1高分子層を含むこともできる。

【0095】

したがって、前記有機電子装置は、順次積層されている第1電極層；有機層および第2電極層を含む素子領域と前記第1または第2電極層と電気的に連結されているパッド領域とが上部に形成されている基板；前記基板上の素子領域の上部に形成されている無機物層および前記基板のパッド領域に形成されている前記第1高分子を含むことができる。

【0096】

前記有機電子装置の詳細は前述した通りである。

【0097】

したがって、前記有機電子装置で前記無機物層はALD膜であることもあり、一実施例において、バリア層であり得る。

【0098】

また、前記有機電子装置で前記第1高分子は、前述したハロゲン置換された炭化水素基または炭化水素基などを含むことができる。また、前記第2高分子膜、すなわち前記化学式1の化合物またはその重合単位を含む高分子膜も前記有機電子装置に形成されていることもある。

【0099】

また、前記有機電子装置は、素子領域と無機物層の間に前記第2高分子膜を含むことができる。

【0100】

その他の前記装置に対する事項は前記記述した内容を同様に適用することができる。

【0101】

本発明はさらに、前記有機電子装置、例えば、有機発光装置の用途に関するものである。前記有機発光装置は、例えば、液晶表示装置(LCD; Liquid Crystal Display)のバックライト、照明、各種センサー、プリンタ、コピー機などの光源、車両用計器の光源、信号灯、表示灯、表示装置、面状発光体の光源、ディスプレイ、装飾または各種ライトなどに効果的に適用することができる。一実施例において、本発明は、前記有機発光素子を含む照明装置に関するものである。前記照明装置またはその他の用途に前記有機発光素子が適用される場合に、前記装置などを構成する他の部品やその装置の構成方法は特に制限されず、前記有機発光素子が用いられる限り、該当分野に公知されている任意の材料や方式をすべて採用することができる。

【発明の効果】

【0102】

本発明では、有機電子装置の製造工程におけるパッド領域の露出を単純な工程により効率的に遂行でき、それにより汚染物質の流入なども防止できる方法、その方法により製造された有機電子装置およびその用途を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0103】

【図1】本発明の例示的な有機電子装置の製造方法の各段階を示す模式図。

【図2】本発明の例示的な有機電子装置の製造方法の各段階を示す模式図。

【図3】本発明の例示的な有機電子装置の製造方法の各段階を示す模式図。

【図4】本発明の例示的な有機電子装置の製造方法の各段階を示す模式図。

10

20

30

40

50

- 【図5】実施例での結果を示しているSEM写真である。
 【図6】実施例1と比較例1のJ-V曲線の比較グラフである。
 【図7】実施例1と比較例1のJ-V曲線の比較グラフである。
 【発明を実施するための形態】

【0104】

以下、本発明による実施例および本発明によらない比較例を通して本発明をより具体的に説明するが、本発明の範囲は下記提示された実施例によって制限されるものではない。

【0105】

[実施例1]

図1のように順次積層されている第1電極層2011、有機層2012および第2電極層2013を含む素子領域201とパッド領域301が上部に形成されている基板101を用いた。前記において、素子領域とパッド領域は公知の方式で製造した。まず、基板101としてフレキシブル基板であるPI(polyimide)フィルムをキャリア基板であるガラス基板上に位置させて、PIフィルム上にバリア層を形成した。バリア層は、ALD(Atomic Layer Deposition)方式で、単独蒸着時に屈折率が約1.6~1.8程度の範囲内である Al_2O_3 の層と単独蒸着時に屈折率が約2.0~2.4程度の範囲内である TiO_2 の層を交互に蒸着して、最終的に屈折率が約1.8程度となるように形成した。 Al_2O_3 の層は公知のALD方式にしたがって約200の温度で前駆体としてトリメチルアルミニウム層と水(H_2O)層を交互に吸着させて形成し、 TiO_2 の層も公知されたALD方式により約200の温度で前駆体として $TiCl_4$ の層と水(H_2O)層交互に吸着させて形成した。形成時に、各 Al_2O_3 の層および TiO_2 の層の厚さはそれぞれ約2nm~5nmの範囲内となるようにして最終的に約40nm程度の厚さのバリア層を形成した。引き続きバリア層上に公知の素材を用いて正孔注入性透明電極層、正孔輸送層、発光波長が約380~500nmの範囲内にある第1発光ユニット、n型有機半導体層、p型有機半導体層、発光波長が約500~700nmの範囲内にある第2発光ユニット、正孔ブロック層、電子輸送層、電子注入層および電子注入性反射電極層を順次形成して素子領域およびパッド領域を形成した。

【0106】

引き続き、図2のように、マスクング工程を適用して前記パッド領域上に第1高分子層401をiCVD方式で形成した。iCVD層は単量体として下記の化学式Aの化合物を使用し、開始剤としてTBPO(t-butylperoxide)を用いて形成した。iCVD層は約350の温度で維持されたフィラメントで前記単量体と開始剤の混合物から開始剤を熱分解させて、重合反応を、温度が約30~50程度に維持されている真空チェンバー内部にある前記パッド領域の表面で誘導して約200nmの厚さに形成した。

【0107】

引き続き第1高分子層を含む基板の全面に図3のようにALD方式でバリア層である無機物層501を形成した。バリア層は前記言及した方式に準じて Al_2O_3 の層を形成して製造した。その後、前記ALD層の表面に粘着テープを付着した後、剥離してパッド領域上の第1高分子層と共に前記ALD層を除去することによって図4のような形態の装置を製造した。

【0108】

10

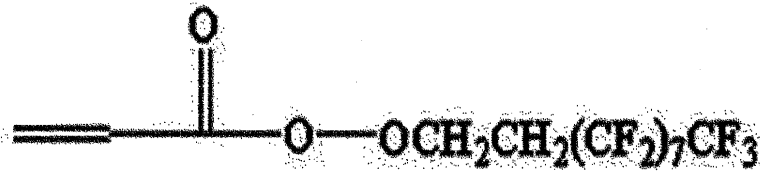
20

30

40

【化2】

[化学式A]



10

【0109】

図4は、前記のような過程を撮影したSEM (Scanning electron microscope) 写真である。図4の上部図面は第1高分子層と共にALD層を除去する前の図面で、下部図面は第1高分子層と共にALD層を除去した後の図面である。

【0110】

各図面において、点線の部分は第1高分子層が形成された部分と形成されていない部分の境界を表示し、点線の上部の部分は第1高分子層と共にALD層が形成された部分で、下部の部分はALD層だけが形成された部分である。

【0111】

図面から分かるように、パッド領域上に形成された第1高分子層はALD層と共にきれいに除去されたが、第1高分子層が形成されていない部分のALD層は残存している。

20

【0112】

前記図4の下部の部分に対してEDS元素分析器で元素分析を行った結果を下記の表1に整理した。

【0113】

下記表1に示されたように、第1高分子層と共にALD層が除去された領域(パッド領域)はALD層の成分であるアルミニウム(Al)が観察されず、したがって、該当成分の除去が良好に行われたことを確認できた。

【0114】

【表1】

30

パッド領域			素子領域		
元素	Weight%	Atomic%	元素	Weight%	Atomic%
C	35.53	51.15	O	62.78	87.45
O	43.47	46.99	Al	9.67	7.99
Pt	20.99	1.86	K	3.11	1.77
			Pt	24.44	2.79
Totals	100.00	100.00	Totals	100.00	100.00

40

【0115】

[実施例2]

実施例1と同一の方式で有機電子装置を製造するものの、第1高分子層の蒸着後、マスクング工程を通して前記第1高分子層が蒸着されていない領域にGMA (glycidyl methacrylate) を単量体として用いたiCVD方式で第2高分子層を形成し、その後、ALD層の形成を進行して、粘着シートを通して第1高分子層を剥離した。実施例1と同一の方式で結果を検討した結果、実施例1のように第1高分子層が形成さ

50

れていた部位のALD層だけがきれいに除去されたことを確認することができた。

【0116】

[比較例1]

パッド領域上にiCVD膜を形成せず、その代わり粘着パッドを裏当てした後、ALD膜を形成して前記粘着パッドを剥離してパッド領域を露出させたことを除いては、実施例1と同様にして有機電子装置を製造した。前記の通りに製造された比較例1の装置と実施例1の装置の性能を比較したものを図6および図7に示した。図6は実施例の場合のJ-V曲線であり、図7は比較例1の場合のJ-V曲線である。図6および図7の比較から確認できるように、実施例1の場合、安定したJ-V曲線が得られたが、比較例1の場合には粘着パッドによる外部物質の流入によりJ-V曲線が非常に不安定であることを確認することができる。

10

【符号の説明】

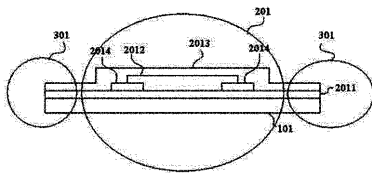
【0117】

- 101：基板
- 201：素子領域
- 301：パッド領域
- 2011：第1電極層
- 2012：有機層
- 2013：第2電極層
- 2014：絶縁層
- 401：第1高分子膜
- 501：無機物層

20

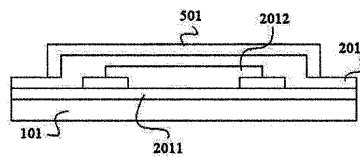
【図1】

[Fig. 1]



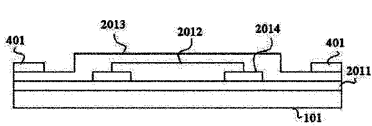
【図4】

[Fig. 4]



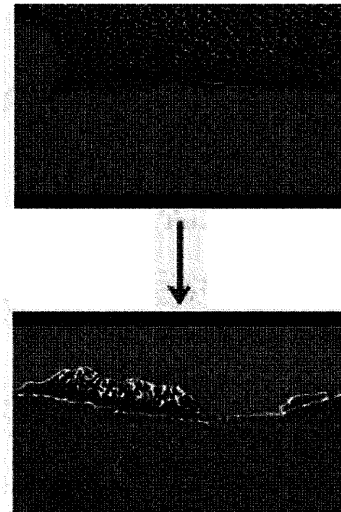
【図2】

[Fig. 2]



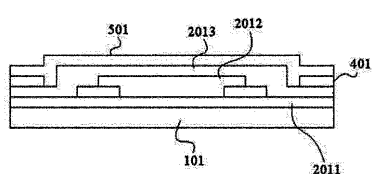
【図5】

[Fig. 5]

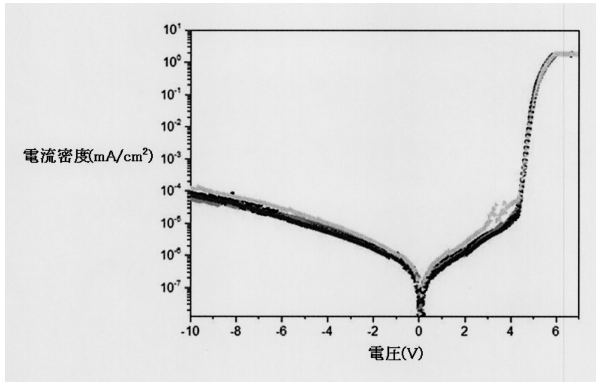


【図3】

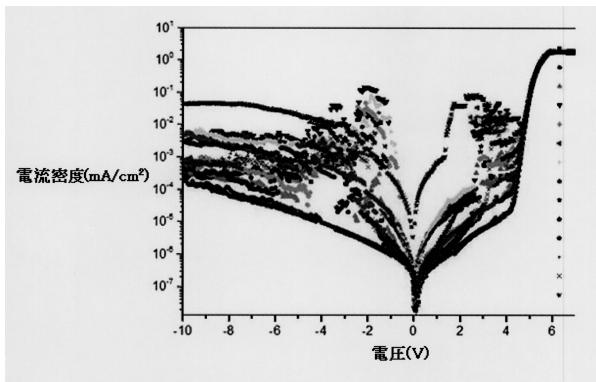
[Fig. 3]



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

審査官 中山 佳美

- (56)参考文献 特開2002-151254(JP,A)
特開2004-165068(JP,A)
国際公開第2012/057618(WO,A1)
特開2010-030295(JP,A)
特開2010-199064(JP,A)
特開2007-090803(JP,A)
特表2014-500582(JP,A)
韓国公開特許第10-2011-0063046(KR,A)
特開2010-160906(JP,A)
特開2010-171012(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50 - 51/56
H01L 27/32
H05B 33/00 - 33/28