

(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2016-506037

(P2016-506037A)

(43) 公表日 平成28年2月25日(2016.2.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/26 (2006.01)	H05B 33/26 Z	3K107
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 A	5G307
H05B 33/02 (2006.01)	H05B 33/02	5G323
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/10	
H01B 5/14 (2006.01)	H01B 5/14 A	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 53 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-547117 (P2015-547117)
 (86) (22) 出願日 平成25年12月10日 (2013.12.10)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年8月12日 (2015.8.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2013/053008
 (87) 国際公開番号 W02014/091136
 (87) 国際公開日 平成26年6月19日 (2014.6.19)
 (31) 優先権主張番号 1262009
 (32) 優先日 平成24年12月13日 (2012.12.13)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 500374146
 サンーゴバン グラス フランス
 フランス国, エフー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 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100093665
 弁理士 蛭谷 厚志
 (74) 代理人 100128495
 弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 O L E Dデバイスのための導電性支持体及びそれを組み込んだO L E Dデバイス

(57) 【要約】

本発明は、酸化亜鉛から作られ好ましくはドーブされている第一の結晶性接触層を含み、光学的厚さL1が20nmよりも大きく180nmよりも小さい誘電性の下層と、厚さが20nm未満の第一の銀層と、80nmよりも大きく280nmよりも小さい所定の光学的厚さL2を有する分離用の誘電性層であって、厚さe2を有し、ドーブされていることが好ましい、第一の銀層の直上の亜鉛層、厚さeが15nmよりも小さく、スズ及び亜鉛の酸化物から作られるか、又はインジウム及び亜鉛の酸化物から作られるか、又はインジウム、亜鉛及びスズの酸化物から作られる、任意選択的なアモルファス層、厚さec2を有する酸化亜鉛の第二の層を、この順序で含み、厚さec2+e2の合計が少なくとも30nmである分離用の誘電性層と、厚さが20nmよりも小さい第二の銀層と、厚さが3nmよりも小さい金属のオーバープロッキング層と、誘電性、導電性の上層とを含む、O L E Dのための導電性支持体に関する。

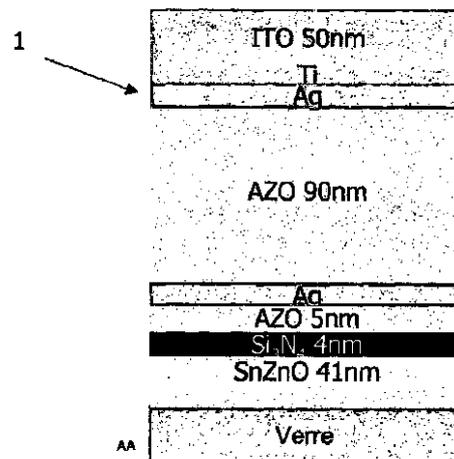


Figure 1

AA Glass

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第一の主面に下部電極と称される透明電極を有する透明ガラス基材を含む、OLEDデバイスのための導電性支持体(1)であって、以下の薄層のこの順序での積重体、すなわち、

- ・20nmより大きく180nm未満の光学的厚さL1を有する誘電性の下層であって、

- ・ドーピングされていることが好ましい、酸化亜鉛をベースとする第一の結晶性接触層

を含む誘電性の下層、

- ・20nm未満の所定の厚さを有する、銀をベースとする第一の金属層、

- ・80nmより大きく280nm未満の所定の光学的厚さL2を有し、

- ・酸化亜鉛をベースとし、好ましくはドーピングされていて、厚さ e_2 を有する、銀をベースとする前記第一の層の直上の、追加層と称される結晶性層、

- ・酸化スズ亜鉛をベースとするか、又は酸化インジウム亜鉛をベースとするか、又は酸化インジウム亜鉛スズをベースとし、厚さ e_1 が15nm未満の、中間層と称される任意選択的なアモルファス層、

- ・ドーピングされていることが好ましい酸化亜鉛をベースとし、厚さ e_{o2} を有し、厚さの合計 $e_{o2} + e_2$ が少なくとも30nmである、第二の結晶性接触層、

をこの順序で含む、誘電性の分離層、

- ・銀をベースとし、20nm未満の所定の厚さを有する、第二の金属層、

- ・次の金属、すなわち、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種をベースとする金属層を含み、3nm未満の厚さを有する、銀をベースとする前記第二の層の直上の、オーバーブロッカーと称される層、

- ・前記オーバーブロッカーの直上の導電性の上層、

のこの順序での積重体を含む、OLEDデバイスのための導電性支持体(1)。

【請求項 2】

前記分離層の厚さの少なくとも60%が前記厚さ e_2 で構成され、及び/又は e_2 が35nm以上であって、好ましくは前記中間層が存在することを特徴とする、請求項1に記載の導電性支持体(1)。

【請求項 3】

前記追加の結晶性層が、アルミニウム及び/又はガリウムをドーピングした酸化亜鉛から本質的になり、そして好ましくは、前記第二の結晶性接触層がアルミニウム及び/又はガリウムをドーピングした酸化亜鉛から本質的になり、好ましくは10nm以下の厚さ e_{o2} を有することを特徴とする、請求項1又は2に記載の導電性支持体(1)。

【請求項 4】

前記下層が、前記第一の結晶性接触層の下に、以下の層、すなわち、

- ・ドーピングされていることが好ましい、酸化スズ亜鉛をベースとする層、

- ・任意選択的にジルコニウムを含有している、酸化チタンをベースとする層、

- ・酸化ニオブをベースとする層、

のうちの少なくとも1つから選択される、第一の下層と称される層を含むことを特徴とする、請求項1から3のいずれか一項に記載の導電性支持体(1)。

【請求項 5】

前記下層が、前記第一の結晶性接触層の下に、第一の下層として知られ、アモルファスであることが好ましい酸化物の層を含み、そして当該第一の下層が、当該第一の下層と接触し、好ましくは前記第一の結晶性接触層の直下の、「バリア」層の下にあり、当該バリア層は窒化ケイ素及び任意選択的にジルコニウムをベースとするか、又はシリカをベースとするか、あるいは窒化アルミニウムをベースとしていて、15nm未満の厚さを有することを特徴とする、請求項1から4の一項に記載の導電性支持体(1)。

10

20

30

40

50

【請求項 6】

窒化ケイ素及び任意選択的にジルコニウムをベースとする層が、任意選択的に前記透明基材の直上の、前記下層のうちの第一の薄層であって、20 nm超、好ましくは30 nm以上の厚さを有す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導電性支持体 (1)。

【請求項 7】

前記分離層が、アルミニウム及び/又はガリウムをドーブされていることが好ましい酸化亜鉛から本質的になる前記追加層、任意選択的にドーブされた酸化スズ亜鉛から本質的になり、好ましくは厚さ e_1 が 8 nm以下の前記中間層、ドーブされた、好ましくはアルミニウム及び/又はガリウムをドーブされた、酸化亜鉛から本質的になり、 $e_{c2} + e_2$ の合計が好ましくは少なくとも50 nm、場合により少なくとも70 nmであり、且つ好ましくは粗さ R_q が 1.5 nm未満、場合により1 nm未満である第二の接触層を、好ましくは順序どおりに、連続して含むことを特徴とする、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の導電性支持体 (1)。

10

【請求項 8】

前記中間層を含むこと、且つ、各々の厚さ e_{Li} が 15 nm未満の1つ以上の他のアモルファス層が前記追加層を緩衝層と称される複数の層に分割し、他のアモルファス層の各々が前記中間層と同じ酸化物をベースとし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導電性支持体 (1)。

20

【請求項 9】

前記分離層が結晶性の単一層であって、好ましくは、アルミニウム及び/又はガリウムをドーブされていることが好ましい酸化亜鉛から本質的になり、 e_2 が好ましくは少なくとも50 nm、場合により少なくとも70 nmであって、好ましくは粗さ R_q が 1.5 nm未満、場合により1 nm未満であ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導電性支持体 (1)。

【請求項 10】

前記上層が、任意選択的にドーブされた以下の金属酸化物、すなわち、酸化インジウムスズ、酸化インジウム亜鉛、酸化モリブデン、酸化タンゲステン、酸化バナジウム、のうちの少なくとも1種をベースとする層を、好ましくは最後の層として、含むことを特徴とする、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の導電性支持体 (1)。

30

【請求項 11】

金属層を含む前記オーバーロッカーが、以下の金属、すなわち、Ti、Nb、Ni、Cr、Taのうちの少なくとも1種をベースとしており、及び/又は前記金属のうちの少なくとも2種との合金をベースとしていることを特徴とする、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の導電性支持体 (1)。

【請求項 12】

前記積重体が、以下の積重体、すなわち、

- ・アモルファスの第一の下層 SnZnO / バリア層 / 第一の接触層 AZO 又は (A)GZO / Ag / 追加の結晶性層 AZO 又は (A)GZO (/ アモルファスの中間層 SnZnO /) 第二の接触層 AZO 又は (A)GZO / Ag / オーバーロッカー / 上層、好ましくはITO、

40

- ・又は、酸化チタンのアモルファスの第一の下層 / バリア層 / 第一の接触層 AZO 又は (A)GZO / Ag / 追加の結晶性層 AZO 又は (A)GZO (/ アモルファスの中間層 SnZnO) / 第二の接触層 AZO 又は (A)GZO / Ag / オーバーロッカー / 上層、好ましくはITO、

- ・又は、酸化ニオブの第一の下層 (/ バリア層) / 第一の接触層 AZO 又は (A)GZO / Ag / 追加の結晶性層 AZO 又は (A)GZO (/ アモルファスの中間層 SnZnO) / 第二の接触層 AZO 又は (A)GZO / Ag / オーバーロッカー / 上層、好ましくはITO、

- ・又は、第一の下層 Si (Zr) N / (アモルファス層 SnZnO、10 nm未満) /

50

第一の接触層 A Z O 又は (A) G Z O / A g / 追加の結晶性層 A Z O 又は (A) G Z O / アモルファスの中間層 S n Z n O / 第二の接触層 A Z O 又は (A) G Z O / A g / オーバブロック / 上層、好ましくは I T O、
 のうちの 1 つを含み、好ましくはそれらのうちの 1 つからなり、そして好ましくは粗さ R_q が 1 n m 未満であることを特徴とする、請求項 1 から 1 1 のいずれか一項に記載の導電性支持体 (1)。

【請求項 1 3】

前記積重体が、以下の積重体、すなわち、

・ S n Z n O 又は酸化チタンのアモルファスの第一の下層 / バリア層 / 第一の接触層 A Z O 又は G Z O / A g / 結晶性の分離層 A Z O 又は G Z O / A g / チタンのオーバブロック / 上層、好ましくは I T O、

・ 第一の下層 S i (Z r) N / (アモルファス層 S n Z n O、1 0 n m 未満) / A g / 結晶性の分離層 A Z O 又は G Z O / A g / チタンのオーバブロック / 上層、好ましくは I T O、

のうちの 1 つを含み、好ましくは、それらのうちの 1 つからなることを特徴とする、請求項 1 から 1 2 のいずれか一項に記載の導電性支持体 (1)。

【請求項 1 4】

電磁式非接触法によって測定したシート抵抗を R_{e1m} 、4 点法によって測定したシート抵抗を R_{4p} として、前記積重体の $R_{4p} - R_{e1m}$ の絶対値の差が $0.7 \times R_{e1m}$ 未満であり、更には、電磁式非接触法によって測定したシート抵抗を R_{e1m} 、4 点法によって測定したシート抵抗を R_{4p} として、前記積重体の $R_{4p} - R_{e1m}$ の絶対値の差が $0.2 \times R_{e1m}$ 未満であることを特徴とする、請求項 1 から 1 3 のいずれか一項に記載の導電性支持体 (1)。

【請求項 1 5】

請求項 1 から 1 4 のいずれか一項に記載の導電性支持体を製造するための方法であって、前記第一の銀層上に被着する追加の層を、好ましくはアルミニウム及び / 又はガリウムをドーブされた酸化亜鉛のセラミックターゲットを用いた陰極スパッタリングによって、被着の過程において酸素の含有量を 0 % 以上且つ 1 0 % 未満、好ましくは 5 % 以下、貴ガスの含有量を少なくとも 9 0 %、好ましくは少なくとも 9 5 % として作製される、好ましくはアルミニウム及び / 又はガリウムをドーブされた酸化亜鉛から作り、

好ましくは前記第二の接触層が前記中間層の上に存在する場合、当該第二の接触層を、好ましくはアルミニウム及び / 又はガリウムをドーブされた酸化亜鉛のセラミックターゲットを用いたマグネトロン陰極スパッタリングによって、被着の過程において酸素の含有量を 0 % 以上且つ 1 0 % 未満、好ましくは 5 % 以下、貴ガスの含有量を少なくとも 9 0 %、好ましくは少なくとも 9 5 % として作製される、好ましくはアルミニウム及び / 又はガリウムをドーブされた酸化亜鉛から作り、

好ましくは、前記第一の接触層を、好ましくはアルミニウム及び / 又はガリウムをドーブされた酸化亜鉛のセラミックターゲットを用いた陰極スパッタリングによって、被着の過程において酸素の含有量を 0 % 以上且つ 1 0 % 未満、好ましくは 5 % 以下、貴ガスの含有量を少なくとも 9 0 %、好ましくは少なくとも 9 5 % として作製する、導電性支持体を製造するための方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 から 1 4 のいずれか一項に記載の導電性支持体を含む、有機発光ダイオード (O L E D) デバイス。

【請求項 1 7】

有機発光系の被着の前に、前記下部電極を 1 8 0 超、好ましくは 2 0 0 と 4 5 0 の間の温度に、好ましくは 5 分と 1 2 0 分間の時間加熱する工程を含むことを特徴とする、請求項 1 6 に記載の O L E D デバイスを製造するための方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【0001】

本発明は、有機発光ダイオードデバイスのための導電性支持体に関し、またそれを組み込んだ有機発光ダイオードデバイスにも関する。

【背景技術】

【0002】

公知の有機発光ダイオードシステム又はOLEDは、1種以上の有機発光材料を含み、一般的にはこれらの材料を取り囲む2つの電気伝導性層の形態である電極を介してそれへの電気の供給が行われる。

【0003】

これらの電気伝導性層は通常、酸化インジウムをベースとする層、一般にはITOの略称でより広く知られるスズをドーブした酸化インジウムをベースとする層を含む。ITO層は詳しく研究されてきた。それは、酸化物ターゲットを用いる（非反応性スパッタリング）か又はインジウム及びスズをベースとするターゲットを用いる（酸素などの酸化剤の存在下での反応性スパッタリング）磁界アシスト陰極スパッタリングによって容易に被着することができ、その厚さは100～150nm程度である。しかし、このITO層はいくつかの欠点を有する。第一に、この材料、及び導電性を向上させるための高温（350）の被着プロセスが、追加のコストを生じさせる。シート抵抗が、層の厚さを150nm超まで増加させない限り比較的高く維持され（約10 / ）、その結果透明性の低下及び表面粗さの増加を招き、これはOLEDにとって深刻である。

10

【0004】

加えて、広い面の均一な照明のためには、典型的には数 mm^2 の電極ゾーンを形成することによって不連続な下部電極を形成すること、及び各電極ゾーン間の距離を典型的には約10ミクロン程度まで大きく低減することが必要である。これを行うためには、特に、高コストで複雑なフォトリソグラフィ及びパッシベーションの技術が用いられる。

20

【0005】

そのため、照明用に実質的に白色の光を発するOLEDデバイスを製造する目的で、ITOの代わりに薄い金属層を用いる新規な電極構造が開発されている。

【0006】

TCOベースのアノードの導電性を高めるために1つ以上の銀の層を含む薄層の積重体を用いることも公知である。

30

【0007】

ITO層及び2つの銀層の両方を含むOLEDアノードが、本出願人名義の国際特許出願の国際公開第2009/083693号に記載されている。実施例において、銀の二層積重体の形態のアノードは、以下のもの、すなわち、

- ・ 任意的な Si_3N_4 ベース層、酸化スズ亜鉛（ SnZnO ）から作られる第一のアモルファス「平滑化」層、アルミニウムをドーブした酸化亜鉛（AZO）の第一の結晶性接触層で構成される、所定の光学的厚さL1の反射防止の下層、

- ・ 第一の銀層、

- ・ 第一のオーバープロッカーを形成するTi層、

- ・ AZOの追加層、 SnZnO の第二のアモルファス平滑化層、AZOの第二の接触層で構成される所定の光学的厚さL2の分離層、

40

- ・ 第二の銀層、

- ・ 第二のオーバープロッカーを形成するTi層、

- ・ ITOの上層、

をこの順序で含んでいる。

【0008】

スズ亜鉛混合酸化物（ SnZnO ）の第一の平滑化層により、それに続く層の粗さを制限することが可能となる。

【0009】

アノードの粗さを最小限に抑えるため、AZOの第一の接触層、AZOの追加層、及び

50

AZOの第二の接触層はそれらの結晶化度のために薄く(5nm)、それに対し中間のアモルファス層は厚い。

【0010】

更に、各オーバープロッカーは、以下の状況、すなわち、

・銀層(第一の又は第二のいずれかの)の上に積層される層が反応性プラズマ(酸素、窒素など)を用いて被着される場合、例えば、その上に積層される酸化物の層が陰極スパッタリングで被着される場合、

・電極層が被着に続いて熱処理又は場合によっては化学的処理を受ける場合、のうちの一方及び/又は両方において銀の損傷を防止する「犠牲」保護層を形成する。

【0011】

光学的厚さL1及びL2と銀層の幾何学的厚さも、観察角度に応じた色の変動を有意に低減するために調節される。

【0012】

下記の表Aに、これらの実施例の種々の層の種類、幾何学的厚さe、光学的厚さL1及びL2、そしてまた積重体の主要な光学的及び電気的特性を詳細に示す。

【0013】

【表1】

表A

国際公開第2009/ 083693号の 実施例	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
層/e (nm) (ガラス側から順に)					
Si ₃ N ₄ :Al	30	23	26	15	
SnZnO:Sb	5	7	4	6	45
AZO	5	3	6	4	5
Ag	8	9	11	9	8
Ti	0.5	<1	<1	<1	<1
AZO	5	5	5	5	5
SnZnO:Sb	60	46	49	39	75
AZO	5	5	5	5	5
Ag	8	8	8	8	8
Ti	0.5	<1	<1	<1	<1
ITO	20	22	18	32	50
積重体の特性					
L1 (nm)	80	65	70	50	100
L2 (nm)	140	110	115	100	170
T _L (%)	80	80	77	75	
シート抵抗R (Ω/□)	2.7	2.6	2.4	2.6	

【0014】

これらの層の各々のための被着条件は以下の通りである。

・Si₃N₄:Alの層は、アルミニウムドーブのケイ素ターゲットを用いた、0.25 Paの圧力、アルゴン/窒素雰囲気下での反応性スパッタリングによって被着する。

・SnZnO:Sbの層は、質量基準で65%のSn、34%のZn、及び1%のSbを含むアンチモンドープの亜鉛及びスズターゲットを用いた、0.2 Paの圧力、アルゴン/酸素雰囲気下での反応性スパッタリングによって被着する。

・銀の層は、銀ターゲットを用い、 0.8 Pa の圧力、純アルゴン雰囲気下で被着する。

・Tiの層は、チタンターゲットを用い、 0.8 Pa の圧力、純アルゴン雰囲気下で被着する。

・AZOの層は、アルミニウムドーブの亜鉛ターゲットを用いた、 0.2 Pa の圧力、アルゴン/酸素雰囲気下での反応性スパッタリングによって被着する。

・ITOの上層は、セラミックターゲットを用い、 0.2 Pa の圧力、アルゴン/酸素雰囲気下で被着する。

【0015】

これらの電極では、大型OLEDのための輝度の十分な均一性が確保されず、OLEDの光パワーが最大化されることもなく、その信頼性が保障されない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明の設定された目的は、効率的な（輝度の均質性及び/又は光効率の観点で）OLEDデバイスを提供することである。このために、本発明は、適切な電氣的及び光学的性能品質を、とりわけアニーリング後に有する電極を提案する。

【0017】

この電極は、信頼性も有する必要があり、すなわち短絡を起こし易いものであってはならない。

【課題を解決するための手段】

【0018】

この目的を達成するために、本発明が第一に対象とするものは、第一の主面に下部電極と称される透明電極を有する透明ガラス基材、好ましくは無機ガラス基材を含むOLEDデバイスのための導電性支持体であって、以下の薄層のこの順序（当該基材側から始まる）での積重体、すなわち、

・光学的厚さ L_1 が 20 nm より大きく、好ましくは 40 nm 以上であり、且つ 180 nm 未満である誘電性の下層であって、

・酸化亜鉛をベースとし、好ましくはドーブされているのが好ましい酸化亜鉛（AZO、(A)GZO）から本質的になり、好ましくは厚さ e_{c1} が 15 nm 未満、より好ましくは 10 nm 以下、且つ好ましくは少なくとも 3 nm である第一の結晶性接触（単一）層、を含む誘電性の下層、

・銀をベースとし（好ましくは銀から作られ）、 20 nm 未満、より好ましくは 15 nm 以下、且つ好ましくは少なくとも 3 nm 、場合により少なくとも 5 nm の所定の厚さ e_{ag1} を有し、好ましくは第一の結晶性接触層の直上の、第一の金属（単一）層、

・誘電性の分離（単一又は多）層であって、

・ドーブされた酸化亜鉛をベースとし、好ましくは、アルミニウム及び/又はガリウムをドーブされていることが好ましい酸化亜鉛（AZO、(A)GZO）から本質的になる、結晶性の（単一又は多）層であって、銀をベースとする第一の層の直上の、所定の厚さ e_2 の、追加層と称される結晶性の（単一又は多）層、

・任意選択的にドーブ（例えばSb）された酸化スズ亜鉛（ $\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}$ 、より単純には SnZnO と称される）をベースとするか、又は酸化インジウム亜鉛（IZOと称される）をベースとするか、又は酸化インジウム亜鉛スズ（ITZOと称される）をベースとする層であって、前記追加層の直上にあるのが好ましい、所定の厚さ e_i の、中間層と称される任意選択的なアモルファス（単一）層、

・ドーブされていることが好ましい酸化亜鉛をベースとし、好ましくは、アルミニウム及び/又はガリウムをドーブされていることが好ましい酸化亜鉛（AZO、(A)GZO）から本質的になる、第二の結晶性の接触（単一）層であって、厚さ e_{c2} が好ましくは 15 nm 未満、より好ましくは 10 nm 以下、且つ好ましくは少なくとも 3 nm であり

10

20

30

40

50

、好ましくは前記中間層の直上の、第二の結晶性の接触（単一）層、
をこの順序（基材側から始まる）で含む、光学的厚さ L_2 が80 nmより大きく、好ましくは100 nm以上、且つ280 nm未満である、誘電性の分離（単一又は多）層、

・銀をベースとし（好ましくは銀から作られ）、20 nm未満、より好ましくは15 nm以下、且つ好ましくは少なくとも3 nm、より好ましくは少なくとも5 nmの所定の厚さ e_{ag2} を有し、好ましくは第二の結晶性接触層の直上の、第二の金属（単一）層、

・銀をベースとする第二の層の直上の、オーバープロッカーと称される層であり、以下の金属、すなわち、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つをベースとし（又はそれから作られ）、とりわけ前記材料のうちの少なくとも1種若しくは2種の合金をベースとする金属層、任意選択的に金属窒化物及び/又は酸化物、を含む層であって、厚さが3 nm未満（又は場合により2 nm未満）であり、好ましくはTi又は TiO_x をベースとする（又はそれから作られる）、オーバープロッカーと称される層、

・オーバープロッカーの直上の、好ましくは誘電性であり（少なくとも銀を含まない）、且つ好ましくは仕事関数の最終調節層を有する、電気伝導性の上層、
の積重体を含み、

そして、

・厚さ $e_{c2} + e_2$ の合計は少なくとも30 nm、より好ましくは少なくとも40 nm、又は場合により少なくとも70 nmであり、

・該当する場合、厚さ e_1 は15 nm未満、好ましくは10 nm以下、あるいはまた特にSnZnOの場合は、8 nm以下であり、且つ好ましくは e_1 は少なくとも3 nmである、

OLEDデバイスのための導電性支持体である。

【0019】

本発明によると、分離層のためには、

・第一の銀層の直上の、単一層であるか、又は以下で詳述するように複数の層に分割されている、酸化亜鉛の追加の結晶性層、

・及び大きい粗さのもととなり得る酸化亜鉛の結晶性層をベースとして、十分な累積厚さ $e_{c2} + e_2$ 、
が用いられる。

【0020】

ここで、第一のオーバープロッカーを取り除くと、あらゆる予想に反して、アニーリングの前後で電極の粗さが大きく低減されることが見いだされる。驚くべきことに、第一のオーバープロッカーは、第一の銀層の保護にも、その後の化学的保護にも必要ではなく、むしろ特に追加のAZO又はGZO層に対して、粗さを作り出す方向に關与する。

【0021】

更に、上述の従来技術の積重体におけるシート抵抗の測定は、非接触技術によって行われる。この方法は、銀の2つの層の寄与を、銀の2つの層間の垂直抵抗がゼロであると仮定することで示すものである。

【0022】

本出願人は、（以下で詳述するように）測定点の間の距離に対応する横方向の長さにとりあたる有効スクエアRを測定する4点法と称される別の相補的な測定方法に従うシート抵抗の測定を適切に選択し、従来技術の積重体の垂直抵抗がアニーリング前に、そして特に本出願人が行ったアニーリングの後において、非常に大きいことを見いだした。

【0023】

本出願人はまた、従来技術の積重体においては、2つの銀層間にあって非常に厚い酸化スズ亜鉛の中間層が、大きいサイズでの光効率、又は輝度の均一性という点で期待外れであるOLEDの性能品質の原因であり、この層が電極の垂直電気伝導性を低下させていることも特定した。

【0024】

10

20

30

40

50

十分に小さい垂直抵抗を確保し、光学性能品質のための所望される範囲内にL2を保持するために、従来技術では、 $e_{c2} + e_2$ が大きく、追加層（単一層又は多層）が好ましくは5nmよりも厚い。加えて、任意選択的な中間層が削除されるか、又は少なくとも厚さが十分に低減されて、Agの2つの層の導電性をこうしてRのために最大限利用するために小さい電気抵抗が維持される。明らかに、垂直抵抗が十分に小さく維持される限りにおいて、1つ以上の誘電性の薄層を分離層に追加してもよい。

【0025】

中間層（所望に応じて存在する）の微細性及び酸化亜鉛の（1若しくは複数の）層の選択によって、高温（好ましくは200超、より好ましくは少なくとも250）のアニーリング後に、更により小さい電気抵抗が確保され、それによりRのためにAgの2つの層の導電性がこうして最大限に利用される。

10

【0026】

更に、従来技術の積重体のアニーリングを行った後、その電氣的及び光学的性能品質が劣化し、特に樹枝状結晶の形成を伴うことが見いだされた。本出願人は、こうして、200を超えるアニーリング温度では、残念なことに、

- ・シート抵抗及び吸収が増加し、光透過率が低下すること、
- ・アニーリングの過程にて、以下において「樹枝状結晶」と称する表面欠陥が現れ、この局所的な粗さの増加は、短絡電流の増加に反映されるリスクを伴うこと、

を観測した。

20

【0027】

逆に、本発明による積重体の高温アニーリング（好ましくは200超、より好ましくは少なくとも250）の後には、中間層の微細性（又はその除去）により、特に銀層に樹枝状結晶を少しも発生させることなしに、電極のシート抵抗及び/又は吸収を低下させることが可能となる。

【0028】

アニーリングの前であっても、粗さの改善に加えて、本発明による積重体の電氣的特性は従来技術のものよりも良好である。

【0029】

酸化スズ亜鉛SnZnOであることが好ましい薄い中間層が有利に用いられる。この理由は、特にAZOなどの、酸化亜鉛をベースとする層は、化学的プロセスに関して、特に液体ルートの処理（洗浄、超音波浴など）を伴うプロセスに関して、より脆弱なままであるからである。

30

【0030】

したがって、酸化スズ亜鉛SnZnOであることが好ましい本発明によるこの薄い中間層の厚さは、この場合、ゼロにならない程度に有意に減少させることが好ましい。薄くても、それは許容される耐化学薬品性を持つことができる。

【0031】

また、この薄い中間層、特にSnZnOから作られるものは、平滑化機能を有することも見いだされるが、二次的であり、第一のオーバープロッカーの除去（及び酸化亜鉛をベースとする結晶性相の直接被着）の方がはるかに大きい。

40

【0032】

この薄い中間層は、少なくとも結晶学的観点から、それが下に直接配置されることが好ましい第二の接触層とは異なる材料から作られる。

【0033】

この薄い中間層には金属をドーブしてもよく、SnZnOはアンチモン(Sb)をドーブされるのが好ましい。

【0034】

酸化スズ亜鉛をベースとして選択されることが好ましいこの薄い中間層に関しては、インジウムを含有しないか、又は少なくとも金属の総重量としてのインジウムの割合が10%未満、あるいは更には5%未満であることも好ましい。それは酸化スズ亜鉛から本質的

50

になることが好ましい。

【0035】

酸化スズ亜鉛 (SnZnO) をベースとして選択されるこの中間層において、金属 Sn の総重量パーセントは好ましくは 20% ~ 90% (及び Zn については、好ましくは 80% ~ 10%)、特に 30% ~ 80% (及び Zn については、好ましくは 70 から 20) の範囲であり、 $\text{Sn} / (\text{Sn} + \text{Zn})$ の重量比は 20% ~ 90%、とりわけ 30% ~ 80% の範囲であることが特に好ましく、及び / 又は、 $\text{Sn} + \text{Zn}$ の重量パーセントの合計は、金属の総重量に対して少なくとも 90% であることが好ましく、少なくとも 95%、場合によっては少なくとも 97% であることが更に好ましい。

【0036】

これを達成するためには、Sn の重量パーセント (ターゲットの合計) が好ましくは 20 ~ 90 (及び Zn については、好ましくは 80 ~ 10)、特に Sn について 30 ~ 80 (及び Zn については、好ましくは 80 ~ 30) の範囲であり、 $\text{Sn} / (\text{Sn} + \text{Zn})$ 比が好ましくは 20% ~ 90%、特に 30% ~ 80% の範囲であり、及び / 又は $\text{Sn} + \text{Zn}$ の重量パーセントの合計が少なくとも 90%、より好ましくは少なくとも 90%、更には少なくとも 95%、あるいは更には少なくとも 97% である亜鉛及びスズの金属ターゲットを用いることが好ましい。亜鉛及びスズから作られる金属ターゲットは、金属を、好ましくはアンチモン (Sb) を、ドーブされていてもよい。

【0037】

アモルファスの中間層は、別の選択肢として、IZO をベースとしてもよく、In の重量割合 (金属の合計) は、好ましくは少なくとも 40%、場合によっては少なくとも 60%、且つ好ましくは最大 90% であり、及び / 又は $\text{In} + \text{Zn}$ の重量パーセントの合計は金属の総重量として少なくとも 85%、あるいは好ましくは少なくとも 90%、更に好ましくは少なくとも 95% である。

【0038】

アモルファス中間層の IZO は、アルミニウムをドーブされていてもよく (IAZO として知られる) 及び / 又はガリウムをドーブされていてもよい (IGZO として知られる)。

【0039】

IGZO から作られたアモルファス中間層において、In の重量割合 (金属の合計) は好ましくは少なくとも 40%、より好ましくは 60% であり、 $\text{Ga} / (\text{Ga} + \text{Zn} + \text{In})$ は < 10 重量% である。

【0040】

IAZO から作られたアモルファス中間層において、In の重量割合 (金属の合計) は好ましくは少なくとも 40%、より好ましくは 60% であり、 $\text{Al} / (\text{Ga} + \text{Zn} + \text{In})$ は < 10 重量% である。

【0041】

ITZO から作られた別の選択肢としてのアモルファス中間層において、Zn についての重量割合は少なくとも 2% であり、金属の総重量としての $\text{Sn} + \text{In}$ の重量割合の合計は少なくとも 90%、より好ましくは少なくとも 95%、更に好ましくは少なくとも 98% である。

【0042】

第一の好ましい実施形態では、分離層の厚さの少なくとも 60%、好ましくは少なくとも 80% が厚さ e_2 から構成され、及び / 又は e_2 が 35 nm 以上、45 nm 以上、より好ましくは 60 nm 以上である。中間層は存在することが好ましい。

【0043】

この選択肢は特に、薄い中間層、好ましくは SnZnO の層を、銀をベースとする第二の層に最も近く配置して、必要に応じ耐化学薬品性を更に高めるための自由度を与えるものである。

【0044】

10

20

30

40

50

したがって、更により好ましくは、特にこの第一の形態において、追加の結晶性層は、アルミニウム及び／又はガリウムをドーブした酸化亜鉛（GZO又はA(G)ZO）から本質的になり、好ましくは、第二の結晶性接触層は、アルミニウム及び／又はガリウムをドーブされているのが好ましい酸化亜鉛（GZO又はA(G)ZO）から本質的になり、SnZnOをベースとすることが好ましい薄い中間層が挿入される場合、例えば10nm以下、且つ好ましくは少なくとも3nmの厚さ e_{c2} を有する。

【0045】

本発明によるいずれの電極についても、第一及び第二の結晶性接触層に関しては、インジウムを含まない層、又は少なくとも金属の総重量としてのインジウムの割合が10%未満、あるいは更には5%未満である層が特に好ましく、より好ましいのは、既に示したようにZnO酸化物であって、Alをドーブされ（AZO）及び／又はGaをドーブされる（GZO）ことが好ましく、Zn+Al又はZn+Ga又はZn+Ga+Alと場合によりInの重量割合の合計、あるいはZnと、B、Sc若しくはSbから選ばれるのが好ましい別のドーパントと、又はそれらに代わるものとしてY、F、V、Si、Ge、Ti、Zr若しくはHfから選択される別のドーパントと、そして場合によりInとの、重量割合の合計が、金属の総重量として少なくとも90%、より好ましくは少なくとも95%、更には少なくとも97%である、ZnO酸化物である。これらの2つの層は、好ましくは同一の性質であり（例えば、同一のターゲットを用いて作られる）、且つ好ましくは同一の厚さである。

10

【0046】

本発明によるいずれの電極においても、追加の層に関しては、やはり、インジウムを含まない層、又は少なくとも金属の総重量割合が10%未満、あるいは場合により5%未満である層であって、Alをドーブされている（AZO）及び／又はGaをドーブされている（GZO若しくはAGZO）ことが好ましいZnO酸化物から本質的になる層が好ましく、Zn+Al又はZn+Ga（又はZn+Ga+Al）の重量割合の合計、あるいはZnと、B、Sc若しくはSbから選ばれるのが好ましい別のドーパントと、又はそれらに代わるものとしてY、F、V、Si、Ge、Ti、Zr若しくはHfから選択される別のドーパントと、そして場合によりInとの、重量割合の合計は、少なくとも90%、あるいは場合により95%、更に好ましくは少なくとも97%である。

20

【0047】

追加層は、好ましくは、単純化のために、第一及び／又は第二の接触層と同じである。

30

【0048】

本発明によるAZOの層（接触層又は追加層）については、アルミニウムと亜鉛の重量割合の合計に対するアルミニウムの重量割合、言い換えれば $Al / (Al + Zn)$ が、10%未満、好ましくは5%以下であることが好ましかろう。

【0049】

これを達成するためには、酸化亜鉛と酸化アルミニウムの重量割合の合計に対する酸化アルミニウムの重量割合、一般的に言えば $Al_2O_3 / (Al_2O_3 + ZnO)$ が、14%未満、好ましくは7%以下であるような酸化アルミニウムと酸化亜鉛のセラミックターゲットを好ましく用いることができる。

40

【0050】

本発明によるGZOの層（接触層及び／又は追加層）については、亜鉛とガリウムの重量割合の合計に対するガリウムの重量割合、言い換えれば $Ga / (Ga + Zn)$ が、10%未満、好ましくは5%以下であることが好ましかろう。

【0051】

これを達成するためには、酸化亜鉛と酸化ガリウムの重量割合の合計に対する酸化ガリウムの重量割合、一般的に言えば $Ga_2O_3 / (Ga_2O_3 + ZnO)$ が、11%未満、好ましくは5%以下であるような酸化亜鉛ガリウムのセラミックターゲットを好ましく用いることができる。

【0052】

50

特に厚くてもよい、酸化亜鉛の追加層は、（好ましくは）Al及び/又はGaをドーブされている酸化亜鉛から作られたセラミックターゲット、より具体的には酸化亜鉛と、酸化アルミニウム及び/又は酸化ガリウムを含有するセラミックターゲットから、少量の酸素との任意選択的な混合物としての貴ガス（好ましくはAr）の雰囲気下、好ましくは、亜鉛金属ターゲットを用いた反応性スパッタリングの際に用いられるよりも通常は少ない量である、 $O_2 / (\text{貴ガス} + O_2)$ の比が10%未満、より好ましくは5%以下であるような雰囲気下で、被着することが好ましい。したがって、僅かに酸素を含む雰囲気下でのこれらの被着条件は、追加層のすぐ下にある第一の銀層の銀の劣化を起しにくい。

【0053】

また、第二の接触層、及び更には第一の接触層も、（好ましくは）Al及び/又はGaをドーブされている酸化亜鉛から作られた（同じ）セラミックターゲット、より具体的には酸化亜鉛と、酸化アルミニウム及び/又は酸化ガリウムを含有する（同じ）セラミックターゲットから、少量の酸素との任意選択的な混合物としての貴ガス（好ましくはAr）の雰囲気下、好ましくは、亜鉛金属ターゲットを用いた反応性スパッタリングの際に用いられるよりも通常は少ない量の、 $O_2 / (\text{貴ガス} + O_2)$ の比が10%未満、より好ましくは5%以下であるような雰囲気下で、被着することが好ましかろう。

10

【0054】

本発明において、屈折率は全て550nmで規定される。

【0055】

例えば、下層が多層である、例えば二層、又は更には三層（これらは全て誘電性であることが好ましい）である場合、 n_1 は、層の屈折率 n_i と厚さ e_i との積の合計をそれぞれの厚さ e_i の合計で除したものと、標準の式 $n_1 = \sum n_i e_i / \sum e_i$ によって定義される平均の屈折率である。当然、下層の厚さは、この場合、全ての厚さの合計である。

20

【0056】

本発明において、層は、金属層と対照されるものとして誘電性であり、典型的には、意味を拡張してケイ素を包含する金属の酸化物及び/又は窒化物から作られる。これは、有機層であってもよいが、無機層の方が好ましい。

【0057】

本発明の目的のためには、層は、その厚さ全体にわたって、完全にアモルファスであってもよく、部分的にアモルファスであってもよく、したがって部分的に結晶性であってもよいが、完全に結晶性であってはならないという意味で、アモルファスであると言われる。

30

【0058】

本発明において、下にある層“x”、又は別の層“y”の下層“x”と言うのは、層“x”が層“y”よりも基材に近いことを必然的に含意するものである。

【0059】

本特許出願において、「層の連続」、「連続する層」、又は別の層の上若しくは下に位置する層と言う場合、これは常に、透明基材上に層が順々に被着される電極製造プロセスを参照している。したがって、第一の層は、基材に最も近い層であり、「それに続く」層は全て、この第一の層の「上」に位置するとともに、その後には被着される層の「下」に位置するものである。

40

【0060】

本発明の目的上、詳細を厳密に示していない場合、「層」という用語は、単一の材料から作られた層（単一層）、又は各々が異なる材料から作られた複数の層（多層）があり得ることを意味するものと解すべきである。好ましくは、明示された所定の材料から作られた層は単一層である。

【0061】

本発明の目的上、何らの表示がない場合、厚さは幾何学的厚さに相当する。

【0062】

本発明による電極は、広い表面積にわたって、例えば 0.02 m^2 以上、又は更には 0.5 m^2 以上、あるいは 1 m^2 以上の表面積にわたって、延在することができる。

50

【0063】

当然、下部電極は、薄い層で構成され、例えば各々が150nm未満の厚さを有する層で構成される。

【0064】

好ましくは、この電極の積重体の総厚さは300nm未満、場合によっては250nm未満である。

【0065】

本発明の目的上、所定の金属元素の酸化物をベースとする層と言う場合、「ベースとする」との表現は、好ましくは、指定された金属元素の重量割合が金属の総重量の少なくとも50%、好ましくは少なくとも60%であることを意味している。

10

【0066】

本発明の目的上、所定の金属元素の窒化物をベースとする層と言う場合、「ベースとする」との表現は、好ましくは、指定された金属元素の重量割合が金属の総重量の少なくとも50%、好ましくは少なくとも60%であることを意味している。

【0067】

本発明の目的上、詳細を具体的に示していない場合、層（酸化物又は窒化物）のドーピングとは、層中の金属の総重量の10%未満の量で金属ドーパントの存在することを表明していると解するのが好ましい。

【0068】

本発明の目的上、1種以上の所定の金属元素の酸化物及び明示された任意選択的な金属ドーパントから本質的になる層と言う場合、言及された当該元素及び任意選択的なドーパントの重量割合の合計は、金属の総重量の90%超、あるいは場合によっては95%超、あるいは更には98%超であるのが好ましい。

20

【0069】

本発明の目的上、1種以上の所定の金属元素の窒化物及び明示された任意選択的な金属ドーパントから本質的になる層と言う場合、言及された当該元素及び任意選択的なドーパントの重量割合の合計は、金属の総重量の90%超、あるいは場合によっては95%超、あるいは更には98%超であるのが好ましい。

【0070】

意味を拡大して、「金属」又は「金属の（元素若しくはドーパント）」との用語には、周期律表の全ての金属元素（アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、及び貧金属）に加えて、ケイ素及びホウ素が含まれる。

30

【0071】

本発明によると、所定の材料から本質的になる層は、典型的には量が少ないことによって、層の所望される特性を目立つほど改変しないという条件で、その他の元素（不純物など）を含んでもよい。

【0072】

本発明によると、ある材料から作られる層は、この材料から本質的になる層と同義である。

【0073】

本発明の目的上、酸化インジウムスズ（又はスズをドーブした酸化インジウム若しくはITO）との用語は、酸化インジウム（III）（ In_2O_3 ）及び酸化スズ（IV）（ SnO_2 ）から得られ、好ましくは1つ目の酸化物が70%と95%の間、2つ目の酸化物が5%と20%の間の重量比率である、混合酸化物又は混合物を意味する。好ましい比率の範囲は、 In_2O_3 が85~92重量%、 SnO_2 が8~15重量%である。好ましくは、ITOをベースとする上層は、その他のいかなる金属酸化物も含まないか、又は総重量に対して10重量%未満の酸化物を含む。

40

【0074】

本発明の目的上、詳細を具体的に示していない場合、「薄層」との用語は、厚さが10nm未満である層を意味する。

50

【0075】

本発明は、2つが下にある被膜である3つの被膜の間に配置された2つの「機能性」銀層のみを含む積重体だけに適用されるわけではない。それはまた、3つが下にある被膜である4つの被膜と交互に配置された3つの機能性銀層を含む積重体、又は4つが下にある被膜である5つの被膜と交互に配置された4つの機能性銀層を含む積重体にも適用される。

【0076】

好ましくは、下層は、以下の特徴、すなわち、

- ・基材上に、好ましくは無機ガラスのシート上に、好ましくは直接被着させることができる、

10

及び/又は、

- ・二重層又は三重層でよい、

及び/又は、

- ・特に約1.5の光屈折率を有する基材の場合に、1.7以上、場合により1.8以上の(平均)光屈折率を有する、

及び/又は、

- ・及び/又は、下層を形成する層の大部分、場合によっては全て(あるいは場合により、基材と第一の銀の金属層との間の層の全て)が、1.7以上、更には1.8以上の光屈折率を有する、

- ・少なくとも第一の下層は金属酸化物であり、更には上層の全ての層が金属酸化物から作られる(アンダーブロッカーを除いて)、

20

- ・少なくとも第一の下層は金属窒化物である、

- ・下層はインジウムを含まず、あるいは少なくともIZO、ITOの層を含まない、

- ・第一の接触層を除いて、選択された層はアモルファスである(300°でのアニーリングの前と後の両方で)、

と言う特徴のうちの少なくとも1つを有することができる。

【0077】

下層としては、特に基材に最も近い薄層(ベース層と称される)のためには、酸化ニオブ(Nb_2O_5 など)、酸化ジルコニウム(ZrO_2 など)、アルミナ(Al_2O_3 など)、酸化タンタル(Ta_2O_5 など)、酸化スズ(SnO_2 など)のような酸化物、又は窒化ケイ素(Si_3N_4)を用いることができる。

30

【0078】

下層の第一の好ましい実施形態では、下層は、酸化物の層である(より好ましくはアモルファスである)第一の下層を、好ましくはベース層として含み、この酸化物の層は、

- ・酸化スズ亜鉛をベースとする層であって、好ましくはアモルファスであり、例えばドーパされ、好ましくはSbをドーパされており、好ましくは酸化スズ亜鉛から本質的になり、厚さ e_0 が好ましくは20nm超、好ましくは30~50nmである、酸化スズ亜鉛($SnZnO$ 、より具体的には Sn_xZn_yO)をベースとする層、

- ・酸化チタンをベースとする層であって、好ましくは、2.3超の光屈折率を有する層であるという利点を有する酸化チタンから本質的になり、厚さ e_0 が好ましくは10nm超、好ましくは20~40nmである、酸化チタン(TiO_x 、好ましくは TiO_2)をベースとする層、又は任意選択的にジルコニウムを含有している(Ti_xZr_yO 、より単純には $TiZrO$ と称される)層、

40

- ・酸化ニオブをベースとする層であって、好ましくは、2.2超の光屈折率を有する層であるという利点をやはり有する酸化ニオブ(任意選択的にドーパされた)の層から本質的になり、厚さ e_0 が好ましくは10nm超、好ましくは20~40nmである、酸化ニオブ(例えば Nb_2O_5)をベースとする層、

のうちの1つから選択されることが好ましい。

【0079】

第一の下層 $SnZnO$ については、Snの重量割合(金属の合計)は、好ましくは20

50

% ~ 90% (及びZnについては、好ましくは80% ~ 10%)、特に30% ~ 80%の範囲であり、そして特に重量比Sn / (Sn + Zn)は、好ましくは20% ~ 90%、特に30% ~ 80%の範囲である。及び/又は、Sn + Znの重量割合の合計は、金属の総重量として少なくとも90%であることが好ましく、より好ましくは少なくとも95%、更には少なくとも97%である。

【0080】

その役割は、例えば、続いて被着される薄層(ZnO及びAg)を平滑化すること、すなわちその粗さを制限することである。それには、金属を、例えばアンチモン(Sb)を、ドーピングしてもよい。SnZnOの第一の下層は、好ましくはSnZnOから作られる中間の薄層と同一の化学量論の層である。

10

【0081】

下層のためには、酸化亜鉛スズの層、酸化ニオブの層、又は酸化チタンの層を含む多層を形成することが可能であるが、第一の接触層の下ではこれらの層のうちの1つだけを選択することが好ましい。

【0082】

第一の下層は、特にそれがベース層である場合、アルカリバリアを(必要ならば)形成することができ、及び/又は電極が複数の(活性)ゾーンに分割されるか若しくは分割されるべきである場合エッチング防止層を形成することができる。エッチング防止層は、特に、化学エッチング又は反応性プラズマエッチングを行う場合に基材を保護する役割を有する。

20

【0083】

本発明による電極は、厚さが少なくとも20nm、場合によっては少なくとも40nmである酸化亜鉛スズのアモルファス層又は酸化チタンのアモルファス層を、第一の接触層の直下に有しないことが好ましい。

【0084】

実際には、この第一の実施形態の好ましい構成では、アモルファスであることが好ましく、特に酸化亜鉛スズをベースとする、厚さが好ましくは20nm超、場合によっては25nm超の酸化物の第一の下層は、特にアニール後の樹枝状結晶の生成の防止及び/又はシート抵抗及び吸収の(更なる)低減のために、第一の下層と接触している(樹枝状結晶の)「バリア」層の下にあり、好ましくは第一の結晶性接触層の直下にある。バリア層は

30

・屈折率を大きくするために、ケイ素の窒化物(SiN_x、特にSi₃N₄)及び任意選択的にそれとジルコニウムの窒化物SiZrNをベースとし、この層は好ましくは特にアルミニウムをドーピングされ、

・又は、シリカ(SiO_x、特にSiO₂)及び任意選択的にジルコニウムをベースとし、好ましくはドーピングされており、

・又は、任意選択的に酸窒化ケイ素Si_xO_yN、あるいは場合により酸炭窒化ケイ素から作られ、

・又は、窒化アルミニウム(AlN)から作られており、例えば層中の窒化アルミニウムが少なくとも90重量%、場合によっては95重量%、あるいは100重量%である。

40

【0085】

とは言え、あらゆる予想に反して、薄いバリア層を酸化物の第一の下層の上に直接、且つ好ましくは第一の接触層の直接下に挿入することは、第一の接触層の良好な成長及び充分な平滑化を可能とするのに対し、上述の従来技術では、Si₃N₄層の代わりに、SnZnOから作られる平滑化層を接触層AZOの直下で用いることが不可欠であると考えられていた。

【0086】

バリア層の厚さe₀は15nm未満、好ましくは10nm以下、更には9nm以下であり、3 ~ 8nmであるのが好ましい。シリカの場合、これはその低い光屈折率の影響を制限するのを可能にする。

50

【0087】

この場合、下層は好ましくは三重層であり、特に、(任意選択的にドーブされる SnZnO 又は TiO_x) / $\text{Si}(\text{Zr})\text{N}$ 又は SiO_2 (任意選択的にドーブされる) / AZO 又は $(\text{A})\text{GZO}$ の三重層である。

【0088】

好ましくは、バリア層は、任意選択的にドーブされた、窒化ケイ素及び任意選択的にジルコニウム又はシリカから本質的になり、特に $\text{Si}(\text{Zr})\text{AlN}$ 又は SiAlO から本質的になる。

【0089】

より好ましくは、バリア層は、好ましくはドーブされ、好ましくはアルミニウムをドーブされている窒化ケイ素の層から本質的になり、あるいは好ましくはドーブされ、好ましくはアルミニウムをドーブされている窒化ケイ素ジルコニウムの層から本質的になる。

10

【0090】

窒化ケイ素は、公知の方法でもって、反応物ガスとして窒素を使用するとともに金属ターゲット (Si) を用いた反応性陰極スパッタリングによって被着される。

【0091】

好ましくは、ターゲットを十分に導電性とすることを目的として、ターゲット (Si) 中にはアルミニウムが標準的なドーピング量を超えて比較的多量に、一般的には金属の総重量の数パーセント (少なくとも 1%) から 10% 以上、典型的には 20% までの範囲の量で存在する。

20

【0092】

本発明において、アルミニウムをドーブした窒化ケイ素バリア層では、ケイ素及びアルミニウムの重量割合に対するアルミニウムの重量割合、すなわち $\text{Al} / (\text{Si} + \text{Al})$ が、5% ~ 15% の範囲であるのが好ましい。アルミニウムをドーブした窒化ケイ素は、より正確には、アルミニウムを含む窒化ケイ素 (SiAlN) に相当する。

【0093】

本発明において、アルミニウムをドーブした窒化ケイ素ジルコニウムバリア層は、より正確には、アルミニウムを含む窒化ケイ素ジルコニウムに相当する。バリア層中のジルコニウムの重量割合は、金属の総重量の 10% ~ 25% であることができる。

【0094】

好ましくは、窒化物バリア層において、 $\text{Si} + \text{Al}$ 又は $\text{Si} + \text{Zr} + \text{Al}$ の重量割合の合計は、金属の総重量の少なくとも 90%、更に好ましくは 95% 重量%、あるいは場合によっては少なくとも 99% である。

30

【0095】

バリア層は、別の選択肢として、ドーブされるのが好ましく、好ましくはアルミニウムをドーブされた、シリカ及び任意選択的にジルコニアの層から本質的になる。

【0096】

シリカは、公知の方法でもって、反応物ガスとして酸素を使用するとともに、好ましくはドーブされた、金属ターゲット (Si) を用いた反応性陰極スパッタリングによって被着される。

40

【0097】

窒化ケイ素の被着のためには、ターゲットを十分に導電性とすることを目的として、ターゲット (Si) 中に、標準的なドーピングを超える比較的多量のアルミニウムが、一般的には数パーセント (少なくとも 1%) から 10% 以上、典型的には 20% までの範囲の量のアルミニウムが存在するのが好ましい。本発明において、アルミニウムをドーブした酸化ケイ素バリア層では、ケイ素及びアルミニウムの重量割合に対するアルミニウムの重量割合、すなわち $\text{Al} / (\text{Si} + \text{Al})$ が、5% ~ 15% の範囲であるのが好ましい。アルミニウムをドーブした酸化ケイ素は、より正確には、アルミニウムを含む酸化ケイ素に相当する。

【0098】

50

好ましくは、酸化物バリア層では、 $Si + Al$ 又は $Si + Zr + Al$ の重量割合の合計は金属の総重量の少なくとも90%、更に好ましくは少なくとも95%、場合によっては少なくとも99%である。

【0099】

本出願人は、ケイ素（及び任意選択的にジルコニウム）の窒化物又はジルコニアを任意選択的に含むシリカは、厚さが小さくても、その存在がアニーリングの前後の電極の電氣的及び光学的特性の劣化に反映されることなく、保護の役割を果たし、且つ $SnZnO$ の厚い下層によって生じる樹枝状結晶の生成を効率的に減らし、場合によってはなくすることも可能にする、ということを見いだした。

【0100】

窒化ケイ素又はシリカの薄層の存在は、電極の粗さ（ $5\mu m \times 5\mu m$ についてAFMで測定したもの）に有意の影響を与えないことにも注目すべきである。

【0101】

厚い $SnZnO$ 層によって生じる樹枝状結晶の生成を低減又は防止するとともに、光学的及び電氣的特性を改善するために必要であるバリア層の厚さは、アニーリングの温度及び時間とともに増加する。450未満のアニーリング温度及び1時間未満のアニーリング時間の場合、15nm未満の層厚さで充分であると思われる。

【0102】

下層の第二の実施形態では、窒化ケイ素（ Si_3N_4 ）及び任意選択的にジルコニウムをベースとする層であって、ドーピングされるのが好ましく、好ましくはアルミニウムをドーピングされた層が、この下層の第一の薄層であって、この層は透明基材の直上にあるのが好ましく、また第一の接触層の直上にあるのが好ましく、20nm超、より好ましくは30nm以上の厚さ e_0 を有する。

【0103】

この第一の層は、好ましくは、窒化ケイ素（ Si_3N_4 ）及び任意選択的にジルコニウムから本質的になり、またバリア層について既に説明したように、アルミニウムをドーピングした酸化ケイ素から本質的になる。

【0104】

好ましくは、窒化物の第一の下層において、 $Si + Al$ 又は $Si + Zr + Al$ の重量割合の合計は、金属の総重量の少なくとも90%、好ましくは95%、あるいは場合により少なくとも99%である。

【0105】

誘電性の下層は、この場合、二重層 $Si(Zr)N/AZO$ 又は $(A)GZO$ であるのが好ましく、更に好ましくはAlドーピングの $Si(Zr)N/AZO$ 又は $(A)GZO$ である。

【0106】

窒化ケイ素は、非常に迅速に被着され、優れたアルカリバリアを形成し、そしてエッチング防止層として働くことができる。

【0107】

窒化ケイ素がジルコニウムを含有する場合、その屈折率は、ジルコニウム含有量に応じて、例えば2.2又は更には2.3にまで上昇することが知られている。したがって、その厚さを屈折率に応じて調節することができ、その厚さは当然 $SiAlN$ と比較して減らすことができる。

【0108】

既に示したように、第一及び/又は第二の接触層は好ましくは、被着及び電気抵抗率の低下を促進するために、ドーピングされた酸化亜鉛から、好ましくはAlをドーピングされた (AZO) 、Gaガリウムをドーピングされた (GZO) 、又はB、Sc若しくはSbを、又は別の選択肢としてY、F、V、Si、Ge、Ti、Zr若しくはHfを、及び更にはInをドーピングされた、酸化亜鉛から作ることができる。

【0109】

10

20

30

40

50

また、主として亜鉛から作られ、ドーピングにたとえることができる非常に少量のスズを含有し、以下において Zn_aSn_bO と称する、好ましくは重量比 $Zn / (Zn + Sn)$ が $> 90\%$ 、より好ましくは 95% である第一及び/又は第二の結晶性接触層を選択することも可能である。特に、そのような層は 10 nm 未満の厚さであることが好ましい。

【0110】

第一の接触層(AZO、GZO、 Zn_aSn_bO など)の厚さは、好ましくは 3 nm 以上、場合によっては 5 nm 以上であり、そして 20 nm 以下、より好ましくは 10 nm 以下であることができる。好ましくは、第二の接触層(AZO、GZO、 Zn_aSn_bO など)の厚さも 3 nm 以上、場合により 5 nm 以上であり、そして 20 nm 以下、より好ましくは 10 nm 以下であることができる。

10

【0111】

これらの結晶性層は、銀のより良好な結晶化のために、アモルファス層であることが好ましい。第一の銀層の下には、好ましくは、以下のものが想定される(接触層以外の層については任意選択的なドーピングを明記していない)。

- ・第一の下層 $Si(Zr)N$ /第一の接触層AZO又は(A)GZO。
- ・第一の下層 $Si(Zr)N$ /第一の接触層 Zn_aSn_bO 。
- ・少なくとも 20 nm の第一のアモルファス下層 $SnZnO$ /バリア層 $Si(Zr)N$ 又は SiO_2 /第一の接触層AZO又は(A)GZO。
- ・少なくとも 20 nm の第一のアモルファス下層 $SnZnO$ /バリア層 $Si(Zr)N$ 又は SiO_2 /第一の接触層 Zn_aSn_bO 。
- ・好ましくは少なくとも 10 nm の第一の下層 $Ti(Zr)O$ /バリア層 $Si(Zr)N$ 又は SiO_2 /第一の接触層AZO又は(A)GZO。
- ・好ましくは少なくとも 10 nm の第一の下層又は $Ti(Zr)O$ /バリア層 $Si(Zr)N$ 又は SiO_2 /第一の接触層 Zn_aSn_bO 。
- ・少なくとも 20 nm の第一の下層又は $Si(Zr)N$ / 10 nm 未満の厚さのアモルファス $SnZnO$ /第一の接触層AZO又は(A)GZO。
- ・少なくとも 20 nm の第一の下層又は $Si(Zr)N$ / 10 nm 未満の厚さのアモルファス $SnZnO$ /第一の接触層 Zn_aSn_bO 。
- ・好ましくは少なくとも 20 nm の第一の下層 Nb_2O_5 /好ましくはバリア層 $Si(Zr)N_x$ 又は SiO_2 /第一の接触層AZO又は(A)GZO。
- ・好ましくは少なくとも 20 nm の第一の下層 Nb_2O_5 /バリア層 $Si(Zr)N_x$ 又は SiO_2 /第一の接触層 Zn_aSn_bO 。
- ・又はより一般的には、好ましくは少なくとも 20 nm の酸化物の第一の下層/好ましくはバリア層 $Si(Zr)N$ 又は SiO_2 /第一の接触層AZO又は(A)GZO又はB、Sc若しくはSbをドーブされた ZnO 、又は Zn_aSn_bO 。

20

30

ここで、バリア層は 15 nm 未満、更に好ましくは 10 nm 未満である。

【0112】

好ましくは、分離層は、以下の特徴、すなわち、

- ・三重層である、
- 及び/又は
- ・ 1.7 以上、場合によっては 1.8 以上の(平均)光屈折率を有する、
- 及び/又は
- ・分離層を形成する層の大部分あるいは全ては、 1.7 以上、場合によっては 1.8 以上の光屈折率を有する、
 - ・分離層はインジウムを含まないか、あるいは少なくとも、IZO、ITOから作られる層を含まない、
- のうちの少なくとも1つを有することができる。

40

【0113】

1つのみの中間層が好ましい場合であっても、類似した層の重複が粗さを低減することができる。

50

【0114】

第一の好ましい実施形態では、分離層は、好ましくは、アルミニウム及び／又はガリウムをドーパされた酸化亜鉛から作られる追加層の後に（その他の層を間に挟まずに）、酸化亜鉛（任意選択的に、特にSbをドーパされた）から作られ、好ましくは厚さ e_1 が8nm以下、且つ少なくとも3nmである薄いアモルファス中間層、アルミニウム及び／又はガリウムをドーパされた酸化亜鉛から作られ、厚さの合計 $e_{c2} + e_2$ が少なくとも50nm、より好ましくは少なくとも70nm、且つ120nm未満である第二の接触層を連続して含み（場合によってはそれらからなり）、そして好ましくは、分離層は、厚さの合計 $e_{c2} + e_2$ が少なくとも50nm、より好ましくは少なくとも70nm、且つ120nm未満であるAZO/SnZnO/AZO又はGZO/SnZnO/GZOを含む（場合によってはそれらからなる）。

10

【0115】

1つの実施形態では、薄い中間層に加えて、各々が15nm未満、より好ましくは10nm未満の厚さ e_{Li} を有する1以上の他のアモルファス層が、追加の（多）層を、各々が厚さ e_{2i} （異なっても等しくてもよい）を有する複数の「緩衝（単一）層」（少なくとも1つの、場合により2つの緩衝層、好ましくは5つ未満の緩衝層）であって、好ましくは均一な間隔の層に分割する。他のアモルファス層の各々は、中間層のものと同じ酸化物をベースとしており、好ましくは任意選択的にドーパされた酸化亜鉛スズをベースとする。

20

【0116】

言うまでもないが、追加層を形成する緩衝層の厚さの合計 e_{2i} は、 e_2 に等しく、 $e_{c2} + e_2$ の関係は、より正確には $e_{c2} + e_{2i}$ に相当する。

【0117】

SnZnOであることが好ましい他のアモルファス層は、好ましくは、SnZnOであることが好ましい薄いアモルファス層と同一の性質である。

【0118】

第二の好ましい実施形態では、分離層は結晶性の単一層（第一の銀層の直上の）であり、ドーパされた、好ましくはアルミニウム及び／又はガリウムをドーパされた、酸化亜鉛から本質的になることが好ましく、 e_2 が好ましくは少なくとも50nm、より好ましくは少なくとも70nm、更に好ましくは少なくとも80nm、且つ好ましくは120nm未満である。前記単一層は、こうして、追加層及び第二の接触層の両方を形成する。

30

【0119】

更に、本発明による分離層は、2つの銀層間における十分に小さい垂直抵抗を有する。

【0120】

第一及び第二の銀層の間の各層（任意選択的な薄い中間層以外の）は、 $10^3 \cdot \text{cm}$ 以下、好ましくは $1 \cdot \text{cm}$ 以下、場合により $10^{-2} \cdot \text{cm}$ 以下の電気抵抗率を有することを、好ましく想定することができる。

【0121】

金属を適切にドーパされた酸化亜鉛の層は十分に小さい垂直抵抗を有し、このことは追加層及び第二の接触層のために重要である。

40

【0122】

ドーパされた酸化亜鉛層、特にAZO又はGZOの層は、50nmを超える厚さであっても、小さい垂直電気抵抗を有する。典型的には、AZO層は、“Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes” Semicond. Sci. Technol. 20 (2005) S35-S44の論文によって裏付けられるように、被着方法及び後処理に依存して、 $10^{-2} \cdot \text{cm}$ 、場合によっては $10^{-3} \cdot \text{cm}$ 、又は更には $10^{-4} \cdot \text{cm}$ まで低下した抵抗率を有する。

【0123】

説明のために言うと、ITO層は一般に $2 \cdot 10^{-4} \cdot \text{cm}$ から $10^{-3} \cdot \text{cm}$ の抵抗率

50

を有する。

【0124】

主として亜鉛から作られ、ドーピングにたとえることができる非常に少量のスズを含有し、以下において Zn_aSn_bO と称する、好ましくは重量比 $Zn / (Zn + Sn)$ が $> 90\%$ 、より好ましくは 95% である、酸化亜鉛をベースとした追加の結晶性層を選択することも可能である。

【0125】

実際、追加の結晶性層は、 Sn 及び / 又はインジウムを「ドーブされた」、すなわちスズ及び / 又はインジウムを含有する、酸化亜鉛でよい。

【0126】

既に述べたように、電極の R は、電磁式非接触法によって測定することができ、本明細書にて R_{e1m} と称される。この測定技術により、2つの Ag 層（又は $N > 2$ の銀の層）の導電率を、分離層の導電率とは独立して測定することが可能となる。この方法は、従来技術で用いられるものである。

【0127】

R はまた、4点法でも測定され、OLEDの横方向の距離が一般的に $5 \sim 10 \text{ cm}$ 以上であっても 3 mm の点間距離が用いられて、 R_{4p} と称される。2つの Ag 層間の垂直抵抗がITO層の表面と接触している測定点間の水平抵抗と比較して大きい場合、 R_{4p} は R_{e1m} よりも大きい。

【0128】

ここで、市販のOLEDは $5 \times 5 \text{ cm}^2$ よりも、場合によっては $10 \times 10 \text{ cm}^2$ よりも、更には $20 \times 20 \text{ cm}^2$ よりも大きいことを意図している。これらの場合、水平方向の距離は4点測定に用いられる距離よりもはるかに長く、第一の銀層は、 R_{vert} が十分に小さい場合、電極の導電性に寄与することができる。

【0129】

したがって、好ましくは、本発明による電極、特に2つの銀層のみを含む電極では、 $R_{4p} - R_{e1m}$ の絶対値の差は $0.7 \times R_{e1m}$ 未満、好ましくは $0.4 \times R_{e1m}$ 未満、更には $0.2 \times R_{e1m}$ 未満であり、 R_{e1m} は電磁式非接触法（例えばナギー（Nagy）の装置）での測定値であり、 R_{4p} は点間距離が 3 mm である4点法（例えばナプソン（Napson）の装置）での測定値である。

【0130】

OLEDの大きさが積重体の全ての Ag 層（又は少なくとも最後の2つの Ag 層）がキャリアの輸送に寄与するようにするのを可能とすることがどうか知るのは関係なく、垂直抵抗は、供給すべき必要な電力を増加させ、したがって光効率 (lm/W) を低下させることから、可能な限り小さくしなければならない。

【0131】

下部電極で被覆された本発明による基材は、粗さ（上層上での）が小さい。

【0132】

下部電極で被覆された本発明による基材では、好ましくは、上層上における公知のパラメーターである粗さ R_q が 5 nm 以下、より好ましくは 3 nm 以下、更に好ましくは 2 nm 以下であり、それによって、特にOLEDの実用寿命及び信頼性を大きく低下させるスパイク効果が回避される。

【0133】

下部電極で被覆された本発明による基材では、好ましくは、上層上におけるそれ自体公知である粗さ R_{max} が 20 nm 以下、より好ましくは 15 nm 以下である。

【0134】

これらのパラメーターは、様々な方法で、好ましくは原子間力顕微鏡法により、測定することができる。一般的には、測定は原子間力顕微鏡法により、 $1 \sim 30$ 平方マイクロメートルについて行われる。

【0135】

10

20

30

40

50

好ましくは、吸収若しくは粗さを制限するため、及び／又は垂直抵抗を制限するため、及び／又は樹枝状結晶を最小限に抑えるため又は電流の注入を促進するため、及び／又は動作電圧値を制限するために、特定の酸化物又は窒化物層の存在が回避される。

【0136】

したがって、第一の銀層の上（第二の層の下及び／又は第二の層の上）では、窒化ケイ素、酸化ケイ素、酸窒化ケイ素、酸炭化ケイ素をベースとし、酸炭窒化ケイ素をベースとし、又は別の選択肢として酸化チタンをベースとし、厚さが15nm以上、場合により10nm超の1以上の層を排除することが好ましい。

【0137】

本発明は、最後の層（最外層）が炭化ケイ素で作られた層などの非導電性層であるか、又は好ましくは少なくとも、有機発光物質を含有する層への銀の垂直伝導を阻止するのに充分厚い非導電性層である多層構造は、対象としない。この理由は、そのような構造はOLED電極としての使用に適さないからである。

10

【0138】

好ましくは、上層は、以下の特徴、すなわち、

- ・単一層、二重層、三重層であることができる、
 - ・少なくとも第一の層（オーバーブロッカーは除く）が金属酸化物であり、あるいは場合により上層の全ての層が金属酸化物から作られる、
 - ・上層の全ての層が120nm以下、場合により80nm以下の厚さを有する、
 - ・基材よりも大きい（平均）屈折率を有することができ、例えば1.8以上の（平均）屈折率を有することができる、
- のうちの少なくとも1つを有することができる。

20

【0139】

上層は、好ましくは、特に無機物である薄い層をベースとする。

【0140】

更に、電流注入を促進するため及び／又は動作電圧値を制限するために、上層は、 $10^2 \cdot \text{cm}$ 以下、好ましくは $1 \cdot \text{cm}$ 以下、更には $10^{-2} \cdot \text{cm}$ 以下の電気抵抗率を有する層（下記で説明する薄いプロッキング層は除く）からなることを好ましく想定することができる。

【0141】

上層は、好ましくは、窒化ケイ素（ Si_3N_4 ）をベースとし又はシリカ（ SiO_2 ）をベースとする、厚さが10nm超、場合によっては5nm超の層を含まない。その性質のために又はその厚さのためにエッチングを防止することになるいかなる層（ TiO_2 、 SnO_2 など）も、やはり回避することができる。

30

【0142】

本発明による上層は、好ましくは、任意選択的にドーブされる次の金属酸化物、すなわち、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛（任意選択的に準化学量論的である）、酸化モリブデン、酸化タングステン、又は酸化バナジウム、のうちの少なくとも1種をベースとする。

【0143】

この上層は、特に、任意選択的にF、Sbをドーブされた酸化スズから作ってもよく、又は任意選択的にアルミニウムをドーブされた酸化亜鉛から作ってもよく、又は任意選択的に、混合酸化物、とりわけ酸化インジウムスズ（ITO）、酸化インジウム亜鉛（IZO）、若しくは酸化スズ亜鉛SnZnOをベースとしてもよい。

40

【0144】

この上層は、特にITO、IZO（一般的には最後の層）の場合、又はZnOをベースとする場合、好ましくは、100nm以下、又は80nm以下、例えば、10又は15nmと60nmの間の厚さ e_3 を有することができる。

【0145】

ITO層は、好ましくは、その吸収を減らすために酸素について超化学量論的である（

50

酸素リッチ条件下で被着される)。

【0146】

一般的には、銀をベースとする最終層(好ましくは2番目の)は、銀よりも大きい仕事関数を有する薄い追加層、典型的にはITO、で被覆される。仕事関数を調節するための層は、例えば、4.5 eVから、好ましくは5 eV以上の、仕事関数 W_s を有することができる。

【0147】

したがって、好ましい実施形態において、上層は、好ましくは最終層として、特に仕事関数を調節するための層として、任意選択的にドーブされた以下の金属酸化物、すなわち、酸化インジウム、任意選択的に準化学量論的である酸化亜鉛、酸化モリブデン(MoO_3)、酸化タングステン(WO_3)、酸化バナジウム(V_2O_5)、酸化インジウムスズ(ITO)、酸化インジウム亜鉛(IZO)、又は酸化スズ亜鉛 $SnZnO$ 、のうちの少なくとも1種をベースとする(好ましくはそれから本質的になる)層を含み、且つ上層は、好ましくは、50 nm以下、場合により40 nm以下又は30 nm以下の厚さを有する。

10

【0148】

上層は、薄い金属層(銀よりも導電性が低い)をベースとし、特にニッケル、白金又はパラジウムをベースとして、例えば5 nm以下、特に1~2 nmの厚さを有し、そして好ましくは、酸化スズ亜鉛($SnZnO$)又は ZnO 又は更にはITOなどの単一の又は混合金属酸化物から作られる下層によって第二の銀金属層(又はオーバーブロッカー)から分離された、最終層を含むことができる。

20

【0149】

上層は、特にTi、Zr、Ni又はNiCrの、窒化物、酸化物、炭化物、酸窒化物又は酸炭化物から選択される、厚さが5 nm未満、又は場合により2.5 nm未満、且つ少なくとも0.5 nm、又は場合により少なくとも1 nmの層を、最終の誘電性層として含むことができる。

【0150】

とは言え、最終層として、及び場合により上層の唯一の層として好ましい層は、ITO、 MoO_3 、 WO_3 、 V_2O_5 又はIZOである。

【0151】

本発明による下部電極は、特に積重体の材料のために室温で被着することができる材料を選択することにより、製造するのが容易である。なおより好ましくは、積重体の層の大部分、あるいは場合により全てを、好ましくは任意選択的にマグネトロンに支援される陰極スパッタリングにより、真空下で被着させて(好ましくは連続的に)、生産性を大きく上昇させることができる。

30

【0152】

好ましい積重体は、2つのみの(純粋な)銀層、3つの層としての分離層、及び1つの、場合によっては2つの層としての上層を含むものである。

【0153】

オーバーブロッカーは、特に以下の状況のうちの1つ以上において、すなわち、
・金属層(第二の)の上に載置する層を反応性プラズマ(酸素、窒素など)を用いて被着させる場合、例えばその上に載置する酸化物層を陰極スパッタリングで被着させる場合、

40

・金属層(第二の)の上に載置する層の組成が、工業的製造の過程で変動する可能性(ターゲットのエロージョンなどの被着条件の変化など)がある場合、特に酸化物及び/又は窒化物タイプの層の化学量論量の変化し、その結果金属層の品質が、ひいては電極の特性(シート抵抗、光透過率など)が改変される場合、

・電極の被膜が、被着後に熱処理又は洗浄、あるいは化学的処理を受ける場合、のうちの1つ以上において、金属層(第二の)の金属の損傷を防止することを可能とする保護層、あるいは「犠牲」層を形成する。

【0154】

50

この保護層は、電極の電氣的及び光学的特性の再現性を有意に向上させる。これは、電極特性の小さいばらつきしか許容されない工業的方法にとって非常に重要である。

【0155】

例えば、オーバープロッカーは、ニオブ、タンタル、チタン、クロム若しくはニッケル、又はニッケル-クロム合金などの前記金属のうち少なくとも2つの合金をベースとする層からなることができる。

【0156】

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、又はこれらの金属のうち少なくとも2つの合金、とりわけニオブ及びタンタルの合金(Nb/Ta)、ニオブ及びクロムの合金(Nb/Cr)、タンタル及びクロムの合金(Ta/Cr)、又はニッケル及びクロムの合金(Ni/Cr)、から選択される金属をベースとするオーバープロッカーが、特に好ましい。このタイプの少なくとも1種の金属をベースとする層は、特に大きい「ゲッター」効果を有している。

10

【0157】

オーバープロッカーは、金属層(第二の)を損傷することなく容易に製造することができる。この金属層は、貴ガス(He、Ne、Xe、Ar又はKr)からなる不活性雰囲気下(すなわち酸素又は窒素を意図的に導入しない)で好ましく被着させることができる。その後の金属酸化物をベースとする層の被着の過程でこの金属層の表面が酸化されることは、排除されるものではなく、あるいは不都合なものではない。

【0158】

とは言い、金属のオーバープロッカーを使用する場合、金属層の厚さ、ひいては光の吸収は、透明電極の十分な光透過率が保持されるように、制限されるべきである。

20

【0159】

オーバープロッカーは、部分的に酸化されていてもよい。この層は、非金属の形態で被着され、したがって MO_x タイプの、化学量論的形態ではなく準化学量論的形態で被着され(この式のMは材料を表し、xは当該材料の酸化物の化学量論量よりも小さい数である)、あるいは2種の材料M及びN(若しくはそれ以上)の酸化物の場合は MNO_x タイプの形態で被着される。挙げることができる例には、 TiO_x 及び $NiCrO_x$ が含まれる。

【0160】

xは、好ましくは当該酸化物の通常の化学量論量の0.75倍と0.99倍の間である。一酸化物の場合、特に0.5と0.98の間のxを選択することが可能であり、二酸化物の場合、1.5と1.98の間のxを選択することが可能である。

30

【0161】

特定の実施形態では、オーバープロッカーは TiO_x をベースとし、xは特に、 $1.5 < x < 1.98$ 、又は $1.5 < x < 1.7$ 、あるいは場合により $1.7 < x < 1.95$ などであることができる。

【0162】

オーバープロッカーは、部分的に窒化されていてもよい。したがって、それは化学量論的形態では被着されず、 MN_y タイプの準化学量論的形態で被着され、この式のMは材料を表し、yは当該材料の窒化物の化学量論量よりも小さい数であって、yは好ましくは窒化物の通常の化学量論量の0.75倍と0.99倍の間である。

40

【0163】

同様に、オーバープロッカーは部分的に酸窒化されていてもよい。

【0164】

酸化及び/又は窒化されたオーバープロッカーは、銀層を損傷することなく容易に製造することができる。好ましくは、それはセラミックターゲットから、貴ガス(He、Ne、Xe、Ar又はKr)からなるのが好ましい非酸化性雰囲気下で被着される。

【0165】

オーバープロッカーは、電極の電氣的及び光学的特性の更なる再現性のために、好ましくは、準化学量論的な窒化物及び/又は酸化物から作ることができる。

50

【0166】

準化学量論的な金属窒化物としては、窒化クロム CrN_x 又は窒化チタン TiN_x から作られる層、あるいは NiCrN_x などの複数の金属の窒化物から作られる層を選択することもできる。

【0167】

オーバーロッカーは、酸化勾配を有していてもよく、例えば x_i が可変である $\text{M}(\text{N})\text{O}_{x_i}$ であってもよく、特定の被着雰囲気を用いることによって、金属層と接触しているブロッキング層の部分はこの層の金属層から最も遠い部分よりも酸化されていない。

【0168】

オーバーロッカーは、とりわけ、OLED製造プロセスの工程中に単独で銀層を保護し、そして特に熱処理の後にはほとんど吸収しない、チタン (Ti 、 TiO_x) から作られる。

【0169】

「アンダーブロッキングコート」又はアンダーロッカーと称される1つ若しくは2つの非常に薄い被膜を、例えばオーバーロッカーについて上述したものを、銀をベースとする第一及び/又は第二の金属層の直接上に、配置するようにしてもよい。基材の方向において金属層の下にあるアンダーブロッキングコートは、接着、核生成及び/又は保護コートである。

【0170】

好ましくは、第一及び/又は第二の金属層は、 Au 、 Pd 、 Al 、 Pt 、 Cu 、 Zn 、 Cd 、 In 、 Si 、 Zr 、 Mo 、 Ni 、 Cr 、 Mg 、 Mn 、 Co 、 Sn から選択されるのが好ましい少なくとも1種のその他の材料と合金化した又はそれをドーピングされた銀から作ることができ、特に銀の耐湿性向上のため、銀とパラジウム及び/又は金及び/又は銅との合金をベースとする。

【0171】

第一及び第二の銀層は、同一の任意選択的な合金又はドーピング剤を含む同じ銀材料から作ることができる。

【0172】

好ましい構想において、銀（すなわち純銀、又は主として銀を含有する合金としての）をベースとする第一及び第二の金属層では、

・厚さ e_{ag1} は 15 nm 以下、好ましくは 13 nm 以下、より好ましくは 5 ~ 10 nm であり、

及び/又は、

・厚さ e_{ag2} は 15 nm 以下、好ましくは 13 nm 以下、より好ましくは 5 ~ 10 nm であり、

及び/又は、

・厚さ e_{ag1} は厚さ e_2 よりも大きく (1 ~ 10 nm)、

・厚さ e_{ag2} は厚さ e_{ag1} よりも大きい (1 ~ 10 nm)。

【0173】

光学的厚さ L_1 及び L_2 をうまく選択することにより、第一に、OLEDの効果を最大限利用するように、光学キャビティを調節することが可能となり、また観察角度に応じた色の変動を有意に低減することも可能となる。好ましくは、

・ L_1 は 100 nm ~ 120 nm の範囲であり、

・ 及び/又は L_2 は 140 nm ~ 240 nm、場合によっては 140 ~ 220 nm の範囲であり、

・ 及び/又は第一及び第二の金属層の厚さの合計 $e_{ag1} + e_{ag2}$ は、吸収を低減するために、30 nm 以下、好ましくは 25 nm 以下、あるいは場合により 20 nm 以下である。

【0174】

下部電極は、好ましくは基材の直上にあってもよく、電極を備えた基材は内部光抽出エレメントを含まない。

10

20

30

40

50

【0175】

電極を備えた基材は、それ自体は既知である外部光抽出エレメントを含んでもよく、例えば、

- ・フィルム（自立型）の付加、又は体積ベースの拡散のための拡散層の被着、
- ・マイクロレンズのシステムの形成、

などを行うことができる。

【0176】

既に述べたように、追加層（中間層及び第二の薄い接触層を含む）の厚さの増加自体も、十分な厚さL2を得ることを可能とすることができる。

【0177】

上述の種々の好ましい実施形態は、言うまでもなく一緒に組み合わせられてもよい。不要な負担とならないように、本文中に全ての可能な組み合わせを明白に記載しているわけではない。特に好ましい積重体のいくつかの例を以下に示す（接触層以外の層については、任意選択的なドーピングについて再度記載してはいない）。

【0178】

・5nm以下、より好ましくは3nm又は2nm以下の層（TiNなど）の上に任意選択的に位置する、少なくとも20nmであることが好ましい酸化物をベースとする第一の下層（好ましくはアモルファス）/バリア層/第一の接触層ZnO（ドーブされた）/Ag/追加の結晶性層ZnO（ドーブされた）/アモルファスの中間層/第二の接触層ZnO（ドーブされた）/Ag/オーバープロッカー/上層、好ましくはITO、MoO₃、WO₃、V₂O₅、又は場合によりAZO若しくはZn_aSn_bO。

【0179】

・5nm以下、より好ましくは3nm又は2nm以下の層（TiNなど）がその上に任意選択的に位置する、少なくとも20nmのアモルファスの第一の下層SnZnO/バリア層/第一の接触層ZnO（ドーブされた）/Ag/ドーブされた追加の結晶性層ZnO（/中間アモルファス層/）ドーブされた第二の接触層ZnO/Ag/オーバープロッカー/上層、好ましくはITO、MoO₃、WO₃、V₂O₅、又は場合によりAZO若しくはZn_aSn_bO（結晶性）。

【0180】

・5nm以下、より好ましくは3nm又は2nm以下の層（TiNなど）がその上に任意選択的に位置する、少なくとも10nmであることが好ましいアモルファスの第一の下層Ti（Zr）O/バリア層/第一の接触層ZnO（ドーブされた）/Ag/ドーブされた追加の結晶性層ZnO（/中間アモルファス層/）ドーブされた第二の接触層ZnO/Ag/オーバープロッカー/上層、好ましくはITO、MoO₃、WO₃、V₂O₅、又は場合によりAZO若しくはZnSnO（結晶性）。

【0181】

・5nm以下、より好ましくは3nm又は2nm以下の層（TiNなど）がその上に任意選択的に位置する、少なくとも20nmであることが好ましい第一の下層Nb₂O₅/好ましくはバリア層/第一の接触層ZnO（ドーブされた）/Ag/ドーブされた追加の結晶性層ZnO（/中間アモルファス層/）ドーブされた第二の接触層ZnO/Ag/オーバープロッカー/上層、好ましくはITO、MoO₃、WO₃、V₂O₅、又は場合によりAZO若しくはZnSnO（結晶性）。

【0182】

・5nm以下、より好ましくは3nm又は2nm以下の層（TiNなど）がその上に任意選択的に位置する、少なくとも20nmの第一の下層Si（Zr）N（/厚さが10nm未満のアモルファス層SnZnO/）第一の接触層ZnO（ドーブされた）/Ag/ドーブされた追加の結晶性層ZnO（/中間のアモルファス層/）ドーブされた第二の接触層ZnO/Ag/オーバープロッカー/上層、好ましくはITO、MoO₃、WO₃、V₂O₅、又は場合によりAZO若しくはZnSnO（結晶性）。

【0183】

10

20

30

40

50

好ましい実施形態では、優れた電気的特性（特に垂直導電性）及び耐化学薬品性の両方のために、積重体は、以下の積重体（接触層以外の層については任意選択的なドーピングについて再度示してはいない）のうちの1つからなる。

【0184】

・5 nm以下、より好ましくは3 nm又は2 nm以下の層（TiNなど）がその上に任意選択的に位置する、アモルファスであることが好ましい少なくとも20 nmの酸化物の第一の下層/バリア層Si(Zr)N又はSiO₂/第一の接触層AZO又は(A)GZO/Ag/追加の結晶性層AZO又は(A)GZO/中間アモルファス層/第二の接触層AZO又は(A)GZO/Ag/オーバープロッカー/上層、好ましくはITO、MoO₃、WO₃、V₂O₅、又は場合によりAZO若しくはZnSnO（結晶性）。

10

【0185】

・5 nm以下、より好ましくは3 nm又は2 nm以下の層（TiNなど）がその上に任意選択的に位置する、少なくとも20 nmであることが好ましいアモルファスの第一の下層SnZnO/バリア層Si(Zr)N又はSiO₂/第一の接触層AZO又は(A)GZO/Ag/追加の結晶性層AZO又は(A)GZO/中間アモルファス層/第二の接触層AZO又は(A)GZO/Ag/オーバープロッカー/上層、好ましくはITO、MoO₃、WO₃、V₂O₅、又は場合によりAZO若しくはZnSnO（結晶性）。

【0186】

・5 nm以下、より好ましくは3 nm又は2 nm以下の層（TiNなど）がその上に任意選択的に位置する、少なくとも20 nmであることが好ましいアモルファスの第一の下層SnZnO、又はTiO₂/少なくとも10 nmであることが好ましいバリア層Si(Zr)N又はSiO₂/第一の接触層AZO又は(A)GZO/Ag/追加の結晶性層AZO又は(A)GZO/中間アモルファス層/第二の接触層AZO又は(A)GZO/Ag/オーバープロッカー/上層、好ましくはITO、MoO₃、WO₃、V₂O₅、又は場合によりAZO若しくはZnSnO（結晶性）。

20

【0187】

・5 nm以下、より好ましくは3 nm又は2 nm以下の層（TiNなど）がその上に任意選択的に位置する、少なくとも20 nmであることが好ましい第一の下層Nb₂O₅/好ましくはバリア層Si(Zr)N又はSiO₂/第一の接触層AZO又は(A)GZO/Ag/追加の結晶性層AZO又は(A)GZO/中間のアモルファス層/第二の接触層AZO又は(A)GZO/Ag/オーバープロッカー/上層、好ましくはITO、MoO₃、WO₃、V₂O₅、又は場合によりAZO若しくはZnSnO（結晶性）。

30

【0188】

・5 nm以下、より好ましくは3 nm又は2 nm以下の層（TiNなど）がその上に任意選択的に位置する、第一の下層Si(Zr)N/(アモルファス層SnZnO)/第一の接触層AZO又は(A)GZO/Ag/追加の結晶性層AZO又は(A)GZO/中間アモルファス層/第二の接触層AZO又は(A)GZO/Ag/オーバープロッカー/上層、好ましくはITO、MoO₃、WO₃、V₂O₅、又は場合によりAZO若しくはZnSnO（結晶性）。

【0189】

更に好ましくは、積重体は、以下の積重体（接触層以外の層については任意選択的なドーピングについて再度示してはいない）のうちの1つからなる。

40

【0190】

・アモルファスの第一の下層SnZnO/バリア層Si(Zr)N又はSiO₂/第一の接触層AZO又は(A)GZO/Ag/追加の結晶性層AZO又は(A)GZO/中間アモルファス層SnZnO/第二の接触層AZO又は(A)GZO/Ag/オーバープロッカー、好ましくはTi/好ましくは最終層としての上層、好ましくはITO。

【0191】

・アモルファスの第一の下層SnZnO又はTiO₂/バリア層Si(Zr)N又はSiO₂/第一の接触層AZO又は(A)GZO/Ag/追加の結晶性層AZO又は(A)

50

GZO / 中間アモルファス層 SnZnO / 第二の接触層 AZO 又は (A) GZO / Ag / オーバブロック、好ましくは Ti / 好ましくは最終層としての上層、好ましくは ITO。

【0192】

・第一の下層 Nb₂O₅ (/ バリア層 Si (Zr) N 又は SiO₂) / 第一の接触層 AZO 又は (A) GZO / Ag / 追加の結晶性層 AZO 又は (A) GZO / 中間アモルファス層 SnZnO / 第二の接触層 AZO 又は (A) GZO / Ag / オーバブロック、好ましくは Ti / 好ましくは最終層としての上層、好ましくは ITO。

【0193】

・第一の下層 Si (Zr) N / (厚さ 10 nm 未満のアモルファス層 SnZnO) / 第一の接触層 AZO 又は (A) GZO / Ag / 追加の結晶性層 AZO 又は (A) GZO / 中間アモルファス層 SnZnO / 第二の接触層 AZO 又は (A) GZO / Ag / オーバブロック、好ましくは Ti / 好ましくは最終層としての上層、好ましくは ITO。

10

【0194】

より好ましくは、接触層及び追加層は全て AZO から作られるか、又は全て GZO から作られ、バリア層は Si (Zr) N から、又は場合によってはシリカから作られて、アルミニウムを含有し、そしてバリア層は 15 nm 未満、より好ましくは 10 nm 未満である。

【0195】

下の酸化物層のアニーリング及び / 又は被着後に、各オーバブロック (好ましくはチタン、又は場合により NiCr) は少なくとも部分的に酸化されてもよいことが理解される。

20

【0196】

GZO は AZO よりも化学的に不活性であることが示されていることから、追加層 (及び第二の接触層) のために GZO の層が選択される場合、随意に、薄い中間層を強化部として保持すること、又は別の選択肢としてそれを挿入しないことが可能である。

【0197】

好ましくは、特に上述の様式の全てにおいて、積重体は銀層を 2 つのみ含む。

【0198】

しかし、積重体が第二の銀層と別の銀層との間に及び / 又は各銀層の間に、例えば 1 つ以上の他の銀層を含むなら、以下の層、すなわち、ドーブされていることが好ましく、厚さが 40 nm 以上であることが好ましい、ZnO をベースとする別の追加層、SnZnO をベースとするか、酸化インジウム亜鉛をベースとするか、又は酸化インジウム亜鉛スズをベースとし、厚さが 15 nm 未満である任意選択的な別のアモルファス中間層、ZnO をベースとし、厚さが 10 nm 未満であることが好ましい別の結晶性接触層が、中間の銀層上にこの順で直接付加される。

30

【0199】

下部電極のコストを更に低減するために、この電極のインジウムを含有する (好ましくは主として含有する、すなわちインジウムの重量割合が 50 % 以上の) 材料の総厚さを、80 nm 以下、場合によっては 60 nm 以下とするのが好ましかろう。厚さを制限することが好ましい層として、例えば ITO、IZO を挙げることができる。

40

【0200】

上層の下に、電極は、特に好ましくは、少なくともインジウムの重量割合が金属の総重量の 50 % 以上であるインジウムを含む層を持たない。

【0201】

本発明による上述の少なくとも 1 つの下部電極を含む有機発光ダイオードデバイス (OLED) も、本発明が対象とするものである。この電極は、好ましくはアノードとして働く。この場合、OLED は、

- ・本発明の電極によって形成されるアノード、
- ・有機発光物質を含有する層、及び

50

・カソード、
を含む。

【0202】

先に規定したとおりの導電性支持体を、 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 以上、あるいは場合により $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 、更には $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 及びそれ以上の大きさを有する少なくとも1つの電極ゾーンを含むOLEDデバイス用に用いることができる。

【0203】

先に規定したとおりの下部電極の上に有機層を有する発光システム(OLEDシステム)は、CIE XYZ 1931表色図の座標(x_1, y_1)により、したがって標準放射線に対して与えられる座標により、 0° で定められる多色放射線を発光することを想定することができる。

10

【0204】

OLEDデバイスは、カソードが反射性若しくは半反射性であるか、あるいは透明(特に、アノードと同等の一般には60%以上、好ましくは80%以上のTL)であるかに応じて、底面発光デバイスであることができ、任意選択的に上部発光デバイスであることもできる。カソードのためには、所望される光透過率/反射率に応じて例えばAg、Al、Pd、Cu、Pd、Pt、In、Mo又はAuから作られ、一般に5nmと150nmの間の厚さを有する、「TCC」(透明導電性コーティング)と称される薄い金属層を用いることができる。例えば、銀層は、15nm未満で透明であり、40nm及びそれ以上で不透明である。

20

【0205】

加えて、本発明による電極を支持する基材の反対側の面に、又は追加の基材上に、所定の機能を有する被膜を追加するのが有利な場合がある。それは、防曇層(親水性層を用いる)、防汚層(アナターゼ型の少なくとも部分的に結晶化した TiO_2 を含む光触媒被覆)、あるいは反射防止積重体、例えば $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ の積重体、あるいはまたUVフィルター、例えば酸化チタン(TiO_2)の層、でよい。それはまた、1つ以上の発光団層、ミラー層、少なくとも1つの光抽出拡散ゾーンであってもよい。

【0206】

本発明はまた、外部及び内部の両方に配置される1つ以上の透明及び/又は反射発光面(ミラー機能)を形成する、これらのOLEDデバイスに見いだされ得る種々の用途にも関する。

30

【0207】

デバイスは、照明、装飾、建築用などのシステム、例えば線画、ロゴ又は文字信号タイプの、信号表示標識、特に非常口標識を、(択一的又は累加的な選択として)形成することができる。

【0208】

OLEDデバイスは、特に均質な照明のために均一な多色光を生じさせるように、あるいは同一強度の若しくは異なる強度の異なる照明ゾーンを作り出すように、配列することができる。

【0209】

OLEDシステムの電極及び基本構造を透明であるように選択する場合、特に照明ウインドウを作製することが可能である。この場合、部屋の照明の改善が、光の透過を損なうことなく達成される。特に照明ウインドウの外側での光の反射を制限することによって、これは例えば建物の外面に対して施行されている防眩基準を満たすように、反射のレベルを制御することも可能にする。

40

【0210】

より広く言えば、特に部分的に又は完全に透明であるOLEDデバイスは、

・例えば外部照明グレーディング、内部照明パーティション、又は特に引き戸である発光ガラス張りのドア(の一部)などの、建築物用途向け、

・例えば陸上、水上又は航空乗り物(自動車、ローリー、列車、航空機、船舶など)の

50

サンルーフ、発光サイドウィンドウ（の一部）、内部発光パーティションなどの、輸送手段用途向け、

- ・例えばバス停パネル、展示ケースの壁、宝飾品陳列ケース、又はショーウィンドー、温室用板ガラス、又は照明床スラブなどの、都市の又は専門的な設備用途向け、

- ・内部設備、棚若しくは家具の構成部品、家具の外面部、照明床スラブ、天井タイル、冷蔵庫の照明トレイ、水槽壁の用途向け、

であることができる。

【0211】

照明ミラーを形成するために、カソードは反射性であってもよい。

【0212】

それはまたミラーでもあってよい。照明パネルは、浴室の壁若しくはキッチンの作業面を照らす働きをしてもよく、あるいは天井タイルであってもよい。

【0213】

OLEDは、一般的に、用いられる有機材料に従って大きく2つのグループに分けられる。

【0214】

発光層が小さい分子である場合、それはSM-OLED（小分子有機発光ダイオード）と称される。

【0215】

一般的に、SM-OLEDの構造は、正孔を有する注入層若しくは「正孔注入層」を表す「HIL」又は「正孔輸送層」を表す「HTL」、発光層、電子輸送層若しくは「ETL」の積重体からなる。

【0216】

有機発光積重体の例は、例えば、C. H. Jeongらの論文“Four wavelength white organic light emitting diodes using 4,4'-bis[carbazoyl-(9)]-stilbene as a deep blue emissive layer”, Organic Electronics 8 (2007) pp683-689に記載されている。

【0217】

有機発光層がポリマーである場合、それらはPLED（ポリマー発光ダイオード）と称される。

【0218】

OLEDの有機層は、一般的に、1.8から始まる、あるいは場合によりそれを超える（1.9以上）屈折率を有する。

【0219】

好ましくは、OLEDデバイスは、例えば50nmと350nmの間の、程度の差はあれ厚いOLEDシステムを含むことができる。

【0220】

上記電極は、例えばH. Kannoらの論文“Stacked white organic light-emitting devices based on a combination of fluorescent and phosphorescent emitter”, Applied Phys Lett 89 023503 (2006)に記載された、タンデム式OLEDに適している。

【0221】

米国特許第7274141号明細書に記載のように、上層の最終層の大きい仕事関数が重要ではない強くドーブされた「HTL」層（正孔輸送層）を含むOLEDデバイスが存在する。

【0222】

本発明による導電性支持体の電極を製造するための、またそれを組み込んだOLEDデ

10

20

30

40

50

バイスを製造するための方法も、本発明が対象とするものである。この方法は、言うまでもなく、上述の電極を構成する連続層を被着することを含む。

【0223】

これらの層全ての被着は、好ましくは真空下で行われ、より好ましくは物理気相成長により、なお好ましくは陰極スパッタリング（マグネトロン）により行われる。

【0224】

（既に説明した）本発明による導電性支持体の電極を製造するための方法で特に好ましいのは、

・第一の銀層上に被着する追加の層を、ドーブされた、好ましくはアルミニウム及び／又はガリウムをドーブされた酸化亜鉛のセラミックターゲットを用いた陰極スパッタリング（マグネトロン）によって、被着の過程において（任意選択的な）酸素の含有量を0%以上且つ10%未満、より好ましくは5%以下、貴ガス（好ましくはアルゴン）の含有量を少なくとも90%、より好ましくは少なくとも95%として作製される、ドーブされた、好ましくはアルミニウム及び／又はガリウムをドーブされた酸化亜鉛から作る。

10

【0225】

且つ好ましくは、

・第二の接触層が中間層上に（直接）存在する場合、好ましくは、第二の接触層を、ドーブされた、好ましくはアルミニウム及び／又はガリウムをドーブされた酸化亜鉛のセラミックターゲットを用いたマグネトロン陰極スパッタリングによって、被着の過程において酸素の含有量を0%以上且つ10%未満、より好ましくは5%以下、貴ガス（好ましくはアルゴン）の含有量を少なくとも90%、より好ましくは少なくとも95%として作製される、ドーブされた、好ましくはアルミニウム及び／又はガリウムをドーブされた酸化亜鉛から作り、

20

・好ましくは、第一の接触層を、好ましくはアルミニウム及び／又はガリウムをドーブされた好ましくは酸化亜鉛の、セラミックターゲットを用いた陰極スパッタリングによって、被着の過程において（任意選択的な）酸素の含有量を10%未満、好ましくは5%以下、貴ガスの含有量を少なくとも90%、好ましくは少なくとも95%として作製し、

・そして更により好ましくは、第二の接触層（及び第一の接触層）と追加の層を、アルミニウム及び／又はガリウムをドーブされていることが好ましい酸化亜鉛の同じターゲットを用いたマグネトロン陰極スパッタリングによって、被着の過程において酸素の含有量を10%未満、より好ましくは5%以下、貴ガス（好ましくはアルゴン）の含有量を少なくとも90%、より好ましくは少なくとも95%として作製する。

30

【0226】

追加の層を被着する際のセラミックターゲット及び酸素（任意選択的に存在する）のこの低含有量は、追加層の被着の過程で第一の銀層を可能な限り酸素から保護するために選択される。

【0227】

セラミックターゲット及び酸素の低含有量はまた、第一及び第二の接触層にとっても好ましく、それによって、アニーリングの過程で銀層（接触層上に直接存在することが好ましい）へ過剰の酸素が拡散しかねないのを防止し、ひいては光学的及び電気的特性の低下をも阻止するとともに、銀のより良好な結晶性によって電気的特性を改善することも可能となる。

40

【0228】

好ましくは、上層のためには、各酸化物層を、セラミックターゲットを用いた陰極スパッタリング（マグネトロン）によって、被着の過程で（任意選択的な）酸素の含有量を制限し、例えば0%以上且つ10%未満、より好ましくは5%未満とし、貴ガス（好ましくはアルゴン）の含有量を少なくとも90%、より好ましくは少なくとも95%として、作製する。特に、上層は、酸化インジウムスズのセラミックターゲットを用い、被着の過程で（任意選択的な）酸素の含有量を10%未満、より好ましくは5%未満として、陰極スパッタリング（マグネトロン）によって作製されたITO層を含み、あるいは場合により

50

それからなる。

【0229】

本発明によるOLEDを製造するためのプロセスはまた、透明電極を、180 超、好ましくは200 超、より好ましくは230 以上、特に250 ~ 400、あるいは場合により450 まで、理想的には250 ~ 350 の温度に、好ましくは5分~120分間、特に15分と90分の間の時間、加熱する工程も含む。

【0230】

この加熱工程（アニーリング）中に、本発明の電極は、

- ・垂直抵抗が更に低下し、
- ・シート抵抗と吸収が著しく低する。

10

【0231】

本発明は、有利には、アニーリング（特性を最適化するため）に好適であるか、又は（少なくとも1回の）アニーリングを受けた電極を提案する。電極がアニーリング（最初の又は追加のアニーリング）に好適かどうかの診断のためには、アニーリングを300 で1時間行い、そして光学的及び電気的特性を上述したように測定する。

【0232】

基材は、平坦であっても湾曲していてもよく、また、剛性、可撓性、又は半可撓性であってもよい。

【0233】

その主面は、長方形、正方形、あるいは場合によりその他の任意の形状（円形、楕円形、多角形など）であってもよい。この基材は大きいサイズでよく、例えば0.02 m²超、又は更には0.5 m²若しくは1 m²超の表面積を有し、下部電極（電極面と称される複数のゾーンに任意選択的に分割された）が表面（プラスマイナス構造ゾーン及び/又はプラスマイナスエッジゾーン）を実質的に占めていてもよい。

20

【0234】

基材は、実質的に透明である。それは70%以上、好ましくは80%以上、又は更には90%超若しくは90%までの光透過率T_Lを有することができる。

【0235】

基材は、無機物であってもプラスチックであってもよい。

【0236】

基材は、とりわけ、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、ポリイミド、フルオロポリマー、例えばエチレン-テトラフルオロエチレン（ETFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、エチレン-クロロトリフルオロエチレン（ECTFE）、又はフッ素化エチレン-プロピレン（FEP）コポリマーなど、をベースとする層でよい。

30

【0237】

別の実施形態として、基材は、剛性又は可撓性の構成要素との結合を確実に行うラミネーションインサートであってもよい。このポリマーのラミネーションインサートは、とりわけ、ポリビニルブチラル（PVB）、エチレン-酢酸ビニル（EVA）、ポリエチレン（PE）、ポリ塩化ビニル（PVC）、熱可塑性ウレタン、ポリウレタンPU、アイオノマー、ポリオレフィン系接着剤、熱可塑性シリコン、又は熱架橋性（エポキシ、PU）若しくは紫外線架橋性（エポキシ、アクリル樹脂）である多成分若しくは単成分樹脂、をベースとする層であることができる。

40

【0238】

基材は、好ましくは、無機ガラス、シリケートガラス、特にソーダ石灰若しくはシリカソーダ石灰ガラス、透明若しくは超透明ガラス、又はフロートガラス製でよい。それは、高屈折率ガラス（特に1.6超の屈折率を有する）であってもよい。

【0239】

基材は、有利には、OLED放射線の波長における吸収係数が2.5 m⁻¹未満、好まし

50

くは 0.7 m^{-1} 未満であるガラスであることができる。

【0240】

選択は、例えば、Fe(III)又は Fe_2O_3 が0.05%未満であるシリカソーダ石灰ガラスから行われ、特に、サン・ゴバン・グラス社製のDiamondガラス、Pilkington社製のOptiwhiteガラス、又はSchott社製のガラスB270から選択される。国際公開第04/025334号に記載の全ての超透明ガラス組成物を選択してもよい。

【0241】

追加の構成において、本発明による基材は、多層反射防止、防曇若しくは防汚層、紫外線フィルター、特に酸化チタンの層、発光団層、ミラー層、又は光抽出拡散ゾーンから選択される機能性被覆層を、第二の主面上に含む。

10

【0242】

OLEDシステムは、特に 0° にて、座標(0.33; 0.33)又は座標(0.45; 0.41)に可能な限り近い(実質的に)白色の光を発光するのに好適であることができる。

【0243】

実質的に白色の光を発生させるためには、いくつかの方法、すなわち、単一層中で化合物(赤色、緑色、青色を発光)を混合すること、電極面上に3つの有機構造体(赤色、緑色、青色を発光)又は2つの有機構造体(黄色及び青色)を積層すること、が可能である。

20

【0244】

OLEDデバイスは、特に 0° にて座標(0.33; 0.33)又は座標(0.45; 0.41)に可能な限り近い(実質的に)白色の光を、出口で発生させるのに好適であることができる。

【0245】

次に、限定されない例を用いて本発明をより詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

【0246】

【図1】本発明による導電性支持体を示す図である。

【図2a】300で1時間のアニーリング後の、従来技術の導電性支持体の特徴を示す光学顕微鏡画像である。

30

【図2b】300で1時間のアニーリング後の、本発明による導電性支持体の特徴を示す光学顕微鏡画像である。

【図3】300で1時間のアニーリング後の従来技術の導電性支持体で観察された樹枝状結晶の走査型電子顕微鏡(SEM)画像である。

【実施例】

【0247】

第一の一連の被着では、最初に、無機ガラス上に従来技術による透明電極を形成する薄い層の積重体をマグネトロン陰極スパッタリングによって作製し、それによって、上述の例5(E_{x0}と称する例)の積重体を再現し、次に、 T_L が92%、厚さが0.7mmのシリカソーダ石灰無機ガラス上に、本発明による透明電極を形成する薄い層の積重体をマグネトロン陰極スパッタリングによって作製する(E_{x1}と称する例)。後者は、

40

・2つの銀層の間に、第一のオーバーロッカーの存在なしに、厚さを90nmに増加させたAZOから作られた単一の分離層を含む点、及び

・第一の銀層の下に、SnZnO(41nmに好ましく減少されている)とAZOとに挟まれて、厚さ4nmの窒化ケイ素の薄いバリア層を含む点、電極(E_{x0})とは異なる。

【0248】

例E_{x1}Rも提示され、これは、出願人によって予備試験として行われるものであり、本発明又は従来技術の一部を構成するものではなく、チタンが存在することによりE_{x1}

50

と異なっている。

【0249】

下記の表1は、これら3つの電極を形成する全ての層の化学組成及び厚さを比較して示している。

【0250】

【表2】

表1

Ex0 (比較例)		Ex1		Ex1R	
ITO	50nm	ITO	50nm	ITO	50nm
Ti	<1nm	Ti	<1nm	Ti	<1nm
Ag	8nm	Ag	8nm	Ag	8nm
AZO	5nm				
SnZnO	75nm				
AZO	5nm	AZO	90nm	AZO	90nm
Ti	<1nm			Ti	<1nm
Ag	8nm	Ag	8nm	Ag	8nm
AZO	5nm	AZO	5nm	AZO	5nm
—	—	SiAlN	4nm	SiAlN	4nm
SnZnO	45nm	SnZnO	41nm	SnZnO	41nm
ガラス		ガラス		ガラス	

10

20

30

40

50

【0251】

図1は、積重体Ex1を模式的に示している。

【0252】

より具体的に言えば、 Si_3N_4 はアルミニウムを含有する。

【0253】

Ex0の場合のマグネトロン陰極スパッタリングによる層の被着のための条件は、既にこれまでに記載されている。Ex1及びEx1Rの層の各々のためのマグネトロン陰極スパッタリングによる被着条件は、以下の通りである。

【0254】

・SiAlN (Si_3N_4 :Al)の層は、アルミニウムをドーブしたケイ素の金属ターゲットを用いた、アルゴン/窒素雰囲気下での反応性スパッタリングにより被着する。

・SnZnOの各層は、亜鉛及びスズの金属ターゲットを用いた、アルゴン/酸素雰囲気下での反応性スパッタリングにより被着する。

・AZOの各層は、酸化亜鉛及びアルミナのセラミックターゲットを用いた、低酸素含有量のアルゴン/酸素雰囲気下でのスパッタリングにより被着する。

・各銀層は、銀ターゲットを用い、純粋アルゴンの雰囲気下で被着する。

・Tiの層(オーバーロッカー)は、チタンターゲットを用い、純粋アルゴンの雰囲気下で被着する。

・ITOの上層は、酸化インジウム及び酸化スズのセラミックターゲットを用い、少し吸収性としてITOが好ましくは酸素について超化学量論的となるように、少量の酸素を加えたアルゴン雰囲気下で被着する。

【0255】

オーバーロッカー層のTiは、その上にITOを被着後に部分的に酸化してもよい。

【0256】

下記の表2に、被着条件及び屈折率をまとめて示す。

【0257】

【表 3】

表 2

層	用いたターゲット	被着圧力	ガス	550 nm での屈折率
SiAlN	Si : Al 92 : 8 重量%	2×10^{-3} mbar	N ₂ / (Ar + N ₂) 43%	2.04
AZO	酸化Zn = 98 重量% 酸化Al = 2 重量%	2×10^{-3} mbar	O ₂ / (Ar + O ₂) 1.6%	1.94
SnZnO	Sn : Zn 64 : 36 重量%	3.5×10^{-3} mbar	O ₂ / (Ar + O ₂) 39%	2.06
ITO	酸化In = 90 重量% 酸化Sn = 10 重量%	2×10^{-3} mbar	O ₂ / (Ar + O ₂) 1%	2.03
Ti	Ti	8×10^{-3} mbar	Ar 100%	
Ag	Ag	8×10^{-3} mbar	Ar 100%	

10

20

【0258】

別の選択肢として、アンチモンをドーブした亜鉛及びスズの金属ターゲットであって、ターゲットの総重量として、例えば65%のSn、34%のZn、及び1%のSbを含むもの、又はターゲットの総重量として、50%のSn、49%のZn、及び1%のSbを含むものを選択してもよい。

【0259】

SnZnO、SiAlN、AZOの屈折率がほぼ2程度であることに鑑み、OLEDの効果を最大化するために、及び更には色の角度依存を小さく抑えるために、L1を約100nmに等しくし、L2を約180nmに等しくする。

【0260】

電極Ex0、Ex1、及びEx1Rを、300の温度で1時間加熱（アニーリング）する。このアニーリングの前後に、以下のものを測定する。

- ・光透過率（T_L）。
- ・吸収率（Abs）。
- ・下記で説明する2つの測定方法による各電極のシート抵抗（R_s）。

30

【0261】

外部電気回路とアノードとの金属による接触を、アノードの表面で、すなわちITOの上層で行う。ITOの上層は導電性であり、したがって電荷キャリアは、アノードと最後の有機層上に被着したカソードとの電位差の作用を受けて、第二のAg層に向かって拡散するとともに第二のAg層全体に横方向に導かれ、その後有機層中へ注入される。

40

【0262】

第一のAg層がアノードの電気伝導性に寄与できるためには、電流が2つのAg層間を流れることができなくてはならない。第一の銀層の寄与は、2つのAg層間の垂直抵抗R_{vert}と、OLEDの中心部及びOLEDの端部の間の水平抵抗R_{lat}との比率に依存し、ここではキャリアは外部回路からアノードへと注入される。

【0263】

R_{vert}は、2つのAg層間の層構造の厚さ及び抵抗率に比例し、一方、R_{lat}は、特に水平方向の距離L_{lat}に依存する。

【0264】

2つのAg層間の垂直抵抗R_{vert}が水平抵抗R_{lat}と比べて大きい場合、キャリアは主

50

として、導電性ITOの上層と接触している上方のAg層を横切って輸送される。

【0265】

アノードの有効 R は、この場合、第二のAg層によって生じるそれのみ相当する。この距離 L が増加すると、 R_{Lat} は増加するのに対し、 R_{Vert} は一定のままである。特定の水平方向の距離からは、水平抵抗は垂直抵抗と同程度になり、キャリアは2つのAg層を横切って輸送される。アノードの有効 R は、この場合、2つのAg層によって生じる抵抗に相当する。

【0266】

したがって、垂直抵抗は、所定の輝度均一性のためにOLEDの大きさを増加させること、及びOLEDのエネルギー消費を低減すること、すなわちその光効率(lm/W)を増加させることの両方を目的として、可能な限り小さくするべきである。

【0267】

非接触法によって測定される R は電磁式であり、本明細書にて R_{EIm} と称され、ナギーの測定装置が用いられる。

【0268】

通常のように4点法で測定される R は、本明細書にて R_{4p} と称され、ナプソンの測定装置が用いられる。

【0269】

4点法及び非接触法によって測定される R が実質的に等しいことは、 R_{Vert} と R_{Lat} が同程度であることを示している。4点測定法で必要とされる距離は3mmである。

【0270】

下記の表3は、電極Ex1、電極Ex1R、及び比較電極Ex0についての、アニーリング前後のこれらの R 測定の結果を示しており、またそれらの光学的特性も示している。

【0271】

【表4】

表3

例	T_L (%)	Abs (%)	$R_{\square 4p}$ (Ω/\square)	$R_{\square EIm}$ (Ω/\square)
Ex0 アニーリング前	85.0	7.0	5.8	2.8
Ex0 アニーリング後	81.0	11.0	9.0	4.9
Ex1R アニーリング前	82.3	9.3	2.9	2.8
Ex1R アニーリング後	86.4	7.4	2.4	2.3
Ex1 アニーリング前	82.6	9.5	2.9	2.8
Ex1 アニーリング後	86.5	7.4	2.5	2.4

【0272】

アニーリングの前では、Ex0、Ex1及びEx1Rの光学的性能品質は、電気的性能品質とは異なり、同程度である。Ex0について言うと、4点法で測定した R_{4p} (5.8 / \square に等しい)は、 R_{EIm} 測定によって得られた値(2.8 / \square)の約2倍に相当する。アニーリング前の厚いSnZnO中間層が、4点測定の下にて第一のAg層がアノードの導電性に寄与しないような2つのAg層間の高い垂直抵抗を誘起している。

【0273】

Ex1及びEx1Rについて言うと、4点法で測定した R_{4p} は、SnZnOと比べてAZOの垂直導電率が大きいことにより、非接触測定によって得られた値と実質的に等しく、このことはOLEDの製造及びその大きさについての検討に関して、分離層の垂直抵抗が無視できることを示している。

【0274】

10

20

30

40

50

本発明はまた、本発明によるアノードがアニーリングを行わなくても従来技術よりも優れていることが示されていることから、例えば別の選択肢として基材がプラスチック製である場合に、アニーリング、特に少なくとも250℃でのアニーリングを意図しないアノードにも関する。

【0275】

アニーリングの結果として、従来技術の比較電極Ex0ではその特性の劣化、すなわち

- ・吸収率の増加、
- ・光透過率の減少、
- ・シート抵抗の増加、

が見いだされるのに対し、本発明による電極Ex1では、特に銀層の結晶度を向上させることによって、これらの同じ特性の改善が示される（ T_L の増加、及びAbsとシート抵抗の減少）。例えば、吸収率は9.5%からアニーリング後において7.4%まで低下している。

【0276】

アニーリング後に、接触法及び非接触法で測定した R_s は電極Ex1（及びEx1R）について同等であることが特に見いだされ、このことはOLEDの製造及びその大きさについての検討に関して、垂直抵抗が依然として無視できることを示している。

【0277】

次に、Ex0及びEx1の表面状態の特徴を、粗さパラメータの測定及び顕微鏡観察によって調べ、以下で詳述するようにEx1について注目に値する表面特性が見いだされた。

【0278】

公知の粗さパラメータ R_q 及び R_{max} を原子間力顕微鏡法AFMにより $5 \times 5 \mu m^2$ の測定面で測定して、測定値を下記の表4に整理して示す。

【0279】

【表5】

表4

例	R_q (nm)	R_{max} (nm)
Ex0 アニーリング前	0.5	5
Ex0 アニーリング後	0.6	6
Ex1 アニーリング前	0.6	6
Ex1 アニーリング後	0.7	7
Ex1R アニーリング前	1.5	10
Ex1R アニーリング後	1.7	12

【0280】

アノードEx1と比較したアノードEx1Rの欠点は、アニーリング後において、0.7nmから1.7nmに増加する粗さ R_q の悪化と7nmから12nmに増加する R_{max} の悪化である。この粗さの増加はAZO層の結晶特性によって説明される一方で、アモルファスのSnZnOは粗さがより小さい。

【0281】

本発明により、第一のオーバープロッカーが取り除かれると、粗さ R_q は1.7nmから0.7nmに大きく減少する。この改善の理由はまだ明らかにはなっていない。考えられる理由として、追加のAZO層の被着の際の酸素含有プラズマによる銀層表面のエッチング効果、及び/又はAg上に直接被着する場合の追加のAZO層の成長モードの改変があり得る。

10

20

30

40

50

【0282】

第一のオーバーブロッカーが存在しないことは、一方において0.1~0.2 / の R の劣化を引き起こすが、それは軽微のままであり、したがってOLEDの仕様に関して許容可能である。

【0283】

図2a及び2bは、300 で1時間のアニーリング後の、それぞれ電極Ex1（本発明による）及び電極Ex0（従来技術による）の特徴を示す光学顕微鏡画像である。

【0284】

図3は、比較電極Ex0で観察された樹枝状結晶の走査型電子顕微鏡（SEM）画像である。

【0285】

図2aの画像（Ex1）では、樹枝状結晶の存在は観察されないのに対し、図2bの画像（Ex0）では、樹枝状結晶に対応する数多くの白色点が観察され、それらは銀の局所的な空乏部であって、約5nm~10nmの深さ及び約10nmから最大で約10μmまでの範囲の直径の凹部を作り出し、そのような「井戸部」の中央には図3に示されるように突出部分が観察されることが多い。

【0286】

Ex1では、Si₃N₄:Alの薄層を第一のAg層と第一のSnZnO層との間でバリア層として用いることで、樹枝状結晶の形成を防止することが可能となる。

【0287】

次に、OLEDを製造するために、有機層（HTL/EBL（電子ブロック層）/EL/HBL（正孔ブロック層）/ETL）を真空蒸着によって被着し、それによって白色光を発するOLEDを作製する。最後に、銀及び/又はアルミニウムから作られる金属カソードを有機層の積重体上に真空蒸着によって直接被着する。

【0288】

なおも本発明の範囲内である別の実施形態、すなわち、考え得る最も小さい垂直抵抗及び小さい粗さをもたらす分離層を有する実施形態が可能である。

【0289】

Ex1のSnZnOの第一の下層をTiO₂層に置き換えることにより、電極Ex1'を作製した。このTiO₂層は、酸素を添加したアルゴン雰囲気下で酸化チタンのセラミックターゲットを用いた反応性スパッタリングによって被着させる。その条件を下記の表5に整理して示す。

【0290】

【表6】

表5

層	使用するターゲット	被着圧力	ガス	550nmでの屈折率
TiO ₂	酸化Ti	2×10 ⁻³ mbar	O ₂ / (Ar+O ₂) 6%	2.44

【0291】

本発明による電極Ex1'は、300 で1時間のアニーリング後にその特性が向上する（T_Lの上昇、吸収率及びシート抵抗の減少）。Ex1'は、アニーリングの前、及び特にアニーリングの後に、十分に小さい垂直抵抗を保持する。

【0292】

更に、酸化ニオブ層などの他の下層を用いること、及びEx1においてSnZnOの第一の下層を酸化ニオブ層で置き換えることも所望される可能性がある。

【0293】

SiO₂層は、それ自体が別の選択肢としてのバリア層である。アルミニウムを含むSiO₂の層は、アルゴン/酸素雰囲気下でのアルミニウムをドーブしたケイ素の金属ターゲットを用いた反応性スパッタリングによって被着される。その条件を下記の表6に整理して示す。

【0294】

【表7】

表6

層	使用するターゲット	被着圧力	ガス	550nmでの屈折率
SiAlO	Si:Al 92.8重量%	2×10^{-3} mbar	O ₂ / (Ar+O ₂) 74%	1.47

10

【0295】

別の選択肢として、アルミニウムをドーブした窒化ケイ素のバリア層を、Siが76重量%、Zrが17重量%及びAlが7重量%である「金属」ターゲットから反応性雰囲気下で作製した窒化ケイ素ジルコニウム層SiZrN:Alで置き換えてもよい。

20

【0296】

第一の接触層及び/又は第二の接触層及び/又は追加層のAZO、そして特に分離用単一層のAZOを、例えば98重量%の酸化Zn及び2重量%の酸化Gaの、セラミックターゲットから作製したGZOで置き換えてもよい(好ましくはこれらの全ての層について)。

【0297】

第二の一連の被着では、電極Ex1とはその下層が異なる本発明による透明電極の薄層の他の2つの積重体(Ex2及びEx3と称する例)の被着を、シリカソーダ石灰無機ガラス(厚さがmmである、例えばSGGFガラスなど)上でのマグネトロン陰極スパッタリングで行う。SiAlN(Si₃N₄:Al)の第一の下層を、例Ex1のようにアルゴン/窒素雰囲気下で、アルミニウムをドーブしたケイ素から作られた金属ターゲットを用いた反応性スパッタリングによって被着する。Ex3におけるSnZnOの薄層は、例Ex1のようにアルゴン/酸素雰囲気下で亜鉛及びスズの金属ターゲットを用いた反応性スパッタリングによって被着する。

30

【0298】

下記の表7に、これら2つの電極Ex2及びEx3を形成する全ての層の化学組成及び厚さを示す。

【0299】

【表 8】

表 7

E x 2		E x 3	
I T O	50 nm	I T O	50 nm
T i	<1 nm	T i	<1 nm
A g	8 nm	A g	8 nm
A Z O	90 nm	A Z O	90 nm
A g	8 nm	A g	8 nm
A Z O	5 nm	A Z O	5 nm
—	—	S n Z n O	5 nm
S i A l N	45 nm	S i A l N	40 nm
ガラス基材		ガラス基材	

10

【0300】

電極 E x 2 と E x 3 を、300 の温度で1時間加熱する（アニーリング）。このアニーリングの後に、以下のものを測定する。

- ・光透過率（ T_L ）。
- ・吸収率（ Abs ）。
- ・前記2つの測定方法による各電極のシート抵抗（ R ）。

20

【0301】

下記の表 8 に、本発明による電極 E x 2 及び E x 3 についてのアニーリング後のこれらの測定結果と R_q を示す。

【0302】

【表 9】

表 8

例	T_L (%)	Abs (%)	$R_{\square 4p}$ (Ω/\square)	$R_{\square Elm}$ (Ω/\square)	R_q (nm)
E x 2 アニーリング後	86.6	7.3	2.6	2.5	0.7
E x 3 アニーリング後	86.6	7.1	2.4	2.3	0.6

30

【0303】

本発明による電極 E x 2 及び E x 3 は、アニーリング後にそれらの特性が向上する（ T_L の上昇、吸収率及びシート抵抗の減少）。

40

【0304】

E x 1 とまったく同様に、アニーリング後に、分離層があることにより4点法及び非接触法で測定した R 値が電極 E x 2 及び E x 3 の各々について同等であることが特に見いだされ、このことは O L E D の製造及びその大きさについての検討に関して、分離層の垂直抵抗が無視できることを示している。

【0305】

更に、粗さは著しく小さいままである。

【0306】

本発明による前述の例において分離用の単一層に用いた A Z O 層が厚いと、特定の化学的方法、特に酸処理を伴う又は高い湿度レベルへの長時間の暴露を伴う方法に関して、各

50

積重体を過度に脆弱にする可能性がある。

【0307】

したがって、SnZnOから作られることが好ましい中間層は、OLEDの化学的処理、すなわちクリーニング、特に以下の手順、すなわち、

・超音波(35kHz)の作用下での6と7の間のpHの洗浄剤による50で10分間の洗浄、

・超音波の作用なしで50のH₂Oによる10分間のリンス、

・超音波(130kHz)の作用下での50のH₂Oによる10分間のリンス、
によるクリーニングに対するより良好な耐性のために、薄い場合であっても、依然として不可欠であり得る。

10

【0308】

洗浄剤は、Franklab SA社から販売されているTFDOWである。それは、イオン性及び非イオン性界面活性剤、キレート化剤及び安定化剤を含む有機物で、非発泡性である。pHは、3%の希釈度で約6.8である。

【0309】

そのようにして処理した場合には、表面を10倍の倍率の光学顕微鏡で観察することにより、上述の例Ex1、Ex2及びEx3において約10μm程度のくぼみ又は表面欠陥が数個観察される可能性がある。

【0310】

新たな例を、SnZnOから好ましく選択される薄い中間層を分離層中に挿入することによって作製した。こうして、ここでは、AZOの追加層、厚さ15nm未満のSnZnOの中間層、厚さ10nm未満のAZOの第二の接触層が得られる。しかし、Ex1の分離層において、AZOの単一層を化学的により不活性であるGZOの単一層で置き換えることで十分なこともある。

20

【0311】

下記の表9は、これら2つの電極Ex2bis及びEx3bisを形成する全ての層の化学組成及び厚さを示している。

【0312】

【表10】

30

表9

Ex2bis		Ex3bis	
ITO	50nm	ITO	50nm
Ti	<1nm	Ti	<1nm
Ag	8nm	Ag	8nm
AZO	5nm	AZO	5nm
SnZnO	5nm	SnZnO	5nm
AZO	95nm	AZO	95nm
Ag	8nm	Ag	8nm
AZO	5nm	AZO	5nm
—	—	SnZnO	5nm
SiAlN	45nm	SiAlN	40nm
ガラス基材		ガラス基材	

40

【0313】

電極Ex2bis及びEx3bisを、300の温度で1時間加熱(アニーリング)する。このアニーリング後に、以下のものを測定する。

・光透過率(T_L)。

50

- ・吸収率 (Abs)。
- ・前記2つの測定方法による各電極のシート抵抗 (R)。

【0314】

下記の表10に、本発明による電極 Ex 2 b i s 及び Ex 3 b i s についてのアニーリング後のこれらの測定結果と R_q を示す。

【0315】

【表11】

表10

例	T_L (%)	Abs (%)	$R_{\square 4p}$ (Ω/\square)	$R_{\square Elm}$ (Ω/\square)	R_q (nm)
Ex 2 b i s アニーリング後	86.8	7.2	2.6	2.5	0.7
Ex 3 b i s アニーリング後	86.9	7.1	2.5	2.4	0.6

10

【0316】

本発明による電極 Ex 2 b i s 及び Ex 3 b i s は、アニーリング後にそれらの特性が向上することを示している (T_L の上昇、吸収率及びシート抵抗の減少)。

20

【0317】

Ex 1 とまったく同様に、アニーリング後に、分離層があることによりアニーリング後に接触法及び非接触法で測定した R 値が電極 Ex 2 b i s 及び Ex 3 b i s の各々について同等であることが特に見いだされ、このことは O L E D の製造及びその大きさについての検討に関して、薄い中間層を有する場合であっても垂直抵抗が依然として無視できることを示している。

【0318】

更に、粗さは著しく小さいままである。

【0319】

更に、既に示した処理に従って処理した場合、表面を10倍の倍率の光学顕微鏡で観察して、くぼみ又は表面欠陥は視認されない。

30

【0320】

更に、Ex 2 b i s 及び Ex 3 b i s で示されるように、薄い中間層の上面(基材から遠い方の面)は第一の銀層の下面(基材に近い方の面)よりも第二の銀層に近いことが好ましい。

【0321】

本発明の既述の例における容認される別の形態としては、接触層 A Z O を 5 重量%未満(金属の総重量として)の S n を含む Z n S n O で置き換える。

【0322】

有利な実施形態において中間層 S n Z n O を 1 つだけ挿入することが好ましい場合であっても、別の実施形態は、1つ以上の他の S n Z n O 層、つまり N 個の他の同一の S n Z n O 層(好ましくは $N < 4$)を、A Z O の追加層に挿入するものであり、S n Z n O の各層 i は厚さ t_i を有し、第二の A g 層から距離 d_i のところに位置し、そして例えば、一定間隔で分布し及び / 又は同じ厚さ(8 nm 以下、例えば特に 5 nm)を有する。

40

【0323】

言い換えると、厚さ e_2 を有する追加層が、各々が 42 nm の厚さ e_{21} 及び e_{22} を有する2つの別々の A Z O 「緩衝」層によって形成される(ここでは、 e_{21} 及び e_{22} は e_2 に等しく、且つ 84 nm に等しい)。

【0324】

この種類の積重体は、表面粗さ及び / 又は化学的耐久性を更に向上させることができる

50

。下記の表 1 1 に、N = 2 の例 E x 4 を示す。

【 0 3 2 5 】

【 表 1 2 】

表 1 1

E x 4	
ITO	50 nm
Ti	< 1 nm
Ag	8 nm
AZO	5 nm
SnZnO	5 nm
第二のAZO緩衝層	42 nm
SnZnO	5 nm
第一のAZO緩衝層	42 nm
Ag	8 nm
AZO	5 nm
SnZnO	5 nm
SiAlN	45 nm
ガラス基材	

10

20

【 0 3 2 6 】

同様に、アニーリング後に 4 点法及び非接触法によって測定した R 値は実質的に等しく、光学的及び電気的特性は大きく向上している。

【 0 3 2 7 】

3 つの Ag 層を含む積重体で Ag 層間の SnZnO の厚い層を AZO 層で置き換えることも試験して、したがって中間の銀層と最終の銀層の間で分離層を繰り返した。その結果、AZO 層が第一の銀層の上と中間の銀層の上に直接存在している。2 つの Ag 層の積重体と同様に、樹枝状結晶はアニーリング後に消滅し、4 点法及び非接触法によって測定した R 値は実質的に等しく、粗さは非常に小さく、光学的及び電気的特性はアニーリング後に大きく向上している。

30

【 0 3 2 8 】

このように、例として提示した電極は、以下の仕様を満たしている。

・それらは、可能性のある最も小さい粗さ、好ましくは 1 nm 以下の R_q 及び 15 nm 以下の R_{max} を有する。

・それらは、第一及び第二の銀層間の垂直抵抗が十分に小さい。

そして好ましくは、

・それらはアニーリング後に、容認できるシート抵抗を保持し、場合によってはシート抵抗が低下する。

40

・それらはアニーリング後に、容認できる吸収率を保持し、場合によっては吸収率が低下する。

・それらはアニーリング後に、容認できる光透過率を保持し、場合によってはそれが上昇する。

【 図 2 a 】

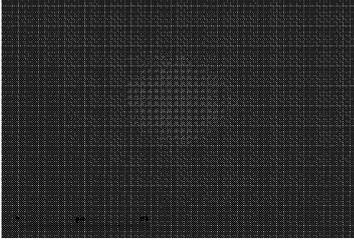


Figure 2a

【図 1】

1

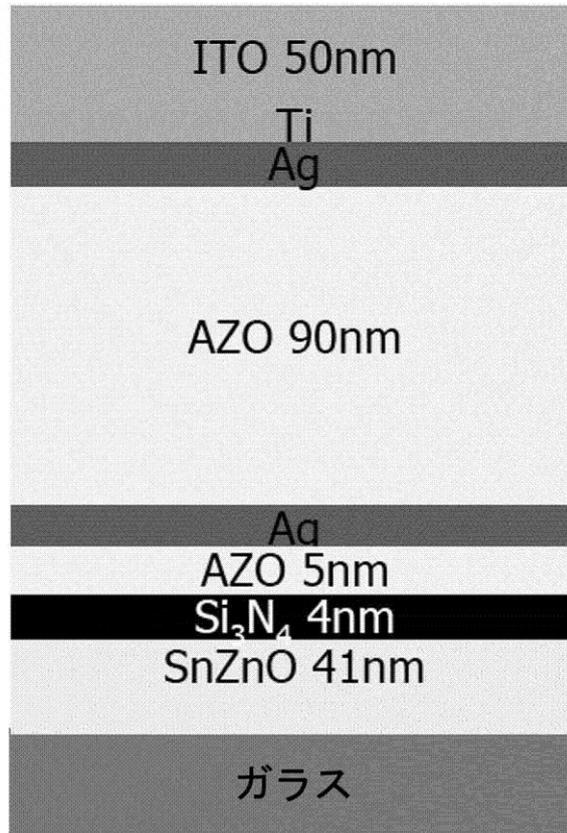


Figure 1

【 図 2 b 】

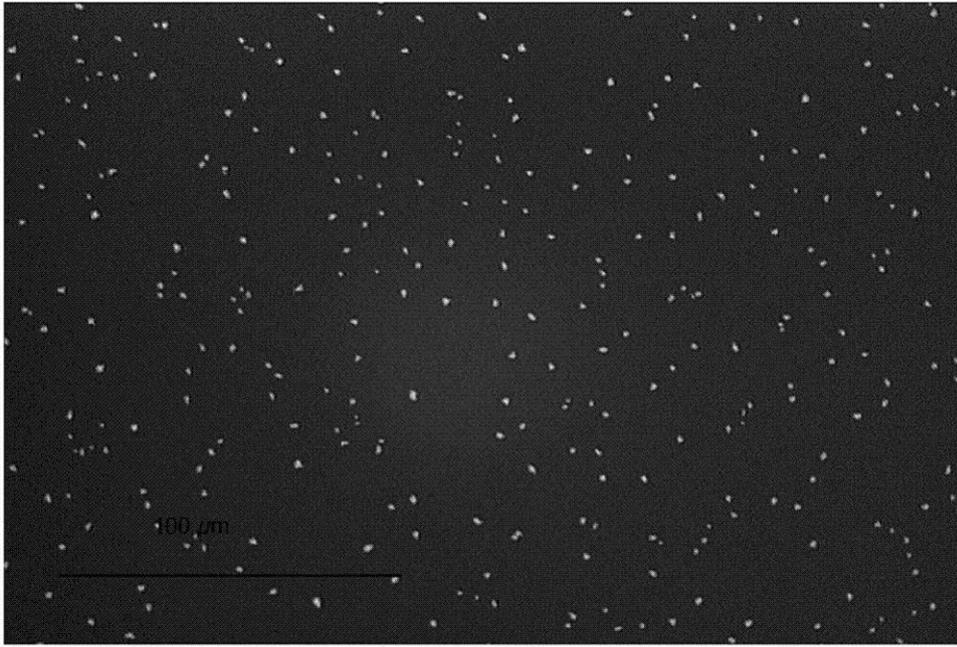


Figure 2b (従来技術)

【 図 3 】

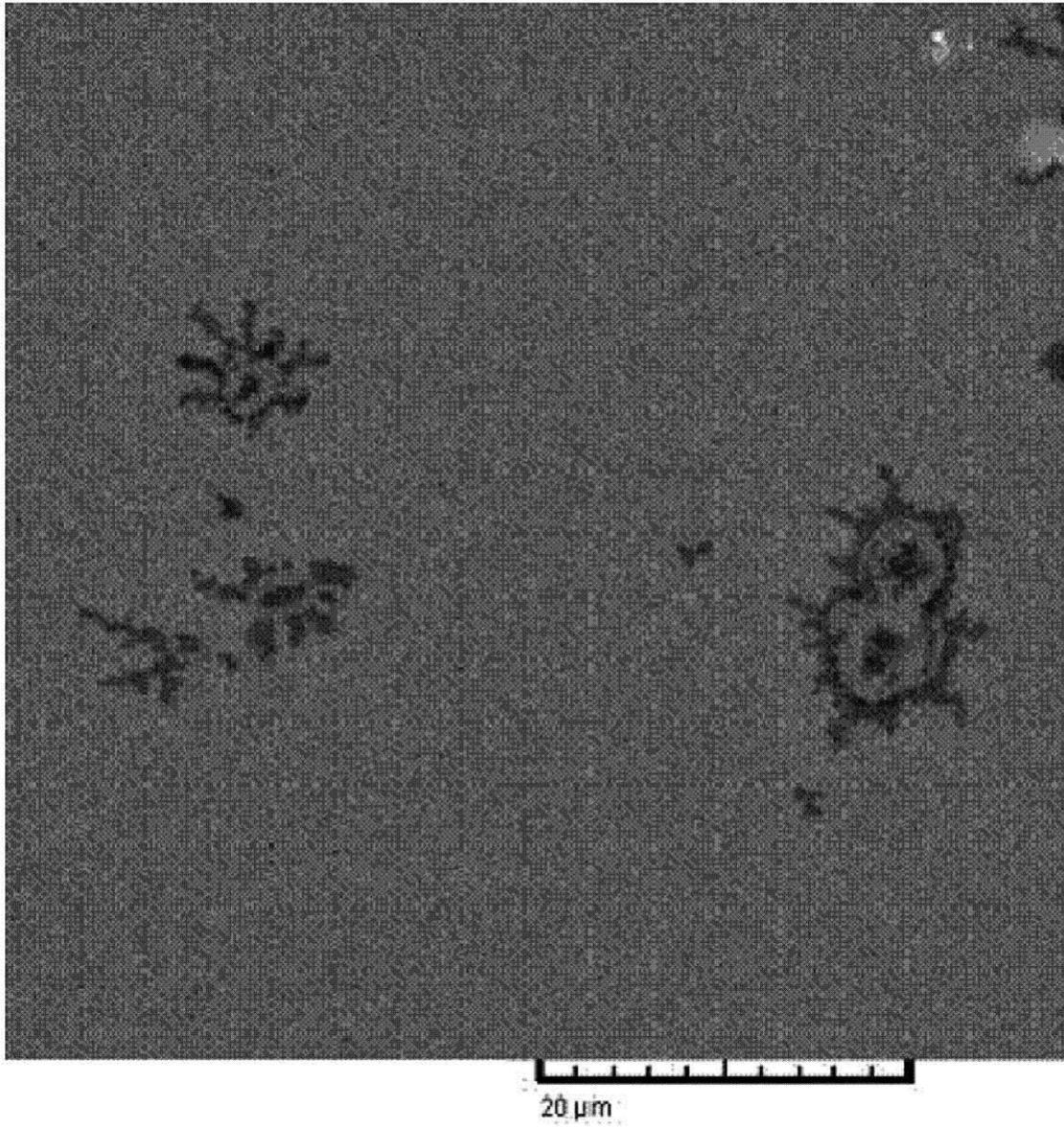


Figure 3 (従来技術)

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2013/053008

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01L51/52 C03C17/36 ADD.		
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 C03C		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/083693 A2 (SAINT GOBAIN [FR]; LECAMP GUILLAUME [FR]; VERMERSCH FRANCOIS-JULIEN [F]) 9 July 2009 (2009-07-09) cited in the application the whole document	1-17
A	WO 2012/028809 A1 (SAINT GOBAIN [FR]; LIENHART FABIEN [FR]; ZAGDOUN GEORGES [FR]; EHRENSP) 8 March 2012 (2012-03-08) the whole document	1-17
A	WO 2012/143648 A1 (SAINT GOBAIN [FR]; THOUMAZET CLAIRE [FR]; PYTHON MARTIN [CH]; LEYDER C) 26 October 2012 (2012-10-26) the whole document	1-17
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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 17 April 2014		Date of mailing of the international search report 14/05/2014
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 Welter, Steve

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/053008

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/080684 A1 (SAINT GOBAIN [FR]; BILAINE MATTHIEU [FR]; LIENHART FABIEN [FR]; YEH LI) 21 June 2012 (2012-06-21) the whole document -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/053008

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009083693 A2	09-07-2009	CN 101960638 A	26-01-2011
		EA 201070799 A1	28-02-2011
		EP 2232610 A2	29-09-2010
		FR 2925981 A1	03-07-2009
		JP 2011508400 A	10-03-2011
		KR 20100113093 A	20-10-2010
		TW 200952548 A	16-12-2009
		US 2011037379 A1	17-02-2011
		WO 2009083693 A2	09-07-2009
		WO 2012028809 A1	08-03-2012
EP 2612379 A1	10-07-2013		
FR 2964254 A1	02-03-2012		
JP 2013536977 A	26-09-2013		
KR 20130106832 A	30-09-2013		
WO 2012028809 A1	08-03-2012		
WO 2012143648 A1	26-10-2012	CN 103563119 A	05-02-2014
		EA 201391498 A1	30-01-2014
		EP 2695216 A1	12-02-2014
		FR 2973946 A1	12-10-2012
		US 2014054578 A1	27-02-2014
		WO 2012143648 A1	26-10-2012
WO 2012080684 A1	21-06-2012	CN 103250267 A	14-08-2013
		EP 2652812 A1	23-10-2013
		FR 2969391 A1	22-06-2012
		JP 2014504432 A	20-02-2014
		KR 20130129979 A	29-11-2013
		US 2013248846 A1	26-09-2013
		WO 2012080684 A1	21-06-2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/053008

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01L51/52 C03C17/36 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01L C03C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2009/083693 A2 (SAINT GOBAIN [FR]; LECAMP GUILLAUME [FR]; VERMERSCH FRANCOIS-JULIEN [F]) 9 juillet 2009 (2009-07-09) cité dans la demande le document en entier -----	1-17
A	WO 2012/028809 A1 (SAINT GOBAIN [FR]; LIENHART FABIEN [FR]; ZAGDOUN GEORGES [FR]; EHRENSP) 8 mars 2012 (2012-03-08) le document en entier -----	1-17
A	WO 2012/143648 A1 (SAINT GOBAIN [FR]; THOUMAZET CLAIRE [FR]; PYTHON MARTIN [CH]; LEYDER C) 26 octobre 2012 (2012-10-26) le document en entier -----	1-17
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
17 avril 2014		14/05/2014
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Welter, Steve

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/053008

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2012/080684 A1 (SAINT GOBAIN [FR]; BILAINE MATTHIEU [FR]; LIENHART FABIEN [FR]; YEH LI) 21 juin 2012 (2012-06-21) Le document en entier -----	1-17

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/053008

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2009083693	A2	09-07-2009	CN 101960638 A	26-01-2011
			EA 201070799 A1	28-02-2011
			EP 2232610 A2	29-09-2010
			FR 2925981 A1	03-07-2009
			JP 2011508400 A	10-03-2011
			KR 20100113093 A	20-10-2010
			TW 200952548 A	16-12-2009
			US 2011037379 A1	17-02-2011
			WO 2009083693 A2	09-07-2009

WO 2012028809	A1	08-03-2012	CN 103190012 A	03-07-2013
			EP 2612379 A1	10-07-2013
			FR 2964254 A1	02-03-2012
			JP 2013536977 A	26-09-2013
			KR 20130106832 A	30-09-2013
			WO 2012028809 A1	08-03-2012

WO 2012143648	A1	26-10-2012	CN 103563119 A	05-02-2014
			EA 201391498 A1	30-01-2014
			EP 2695216 A1	12-02-2014
			FR 2973946 A1	12-10-2012
			US 2014054578 A1	27-02-2014
			WO 2012143648 A1	26-10-2012

WO 2012080684	A1	21-06-2012	CN 103250267 A	14-08-2013
			EP 2652812 A1	23-10-2013
			FR 2969391 A1	22-06-2012
			JP 2014504432 A	20-02-2014
			KR 20130129979 A	29-11-2013
			US 2013248846 A1	26-09-2013
			WO 2012080684 A1	21-06-2012

フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
 H 0 1 B 13/00 (2006.01) H 0 1 B 13/00 5 0 3 B

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, LT, 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

(74) 代理人 100123593
 弁理士 関根 宣夫

(74) 代理人 100170874
 弁理士 塩川 和哉

(72) 発明者 ドニ ギマール
 フランス国, エフ - 7 5 0 1 3 パリ, リュ ボピヨ 8 0 ア

(72) 発明者 アンヌ ルラルジュ
 フランス国, エフ - 7 5 0 1 2 パリ, プールパール デイドゥロ 1 2 9

F ターム (参考) 3K107 AA01 BB02 BB08 CC03 CC09 CC29 CC33 CC42 DD12 DD18
 DD24 DD44X DD46X FF04 FF06 FF14 FF15 FF17 GG26
 5G307 FA01 FB02 FC10
 5G323 BA01 BB06 BC03