



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0132378
(43) 공개일자 2019년11월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/52 (2006.01) H01L 51/56 (2006.01)
H05B 33/02 (2006.01) H05B 33/10 (2006.01)
H05B 33/26 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01L 51/5203 (2013.01)
H01L 51/56 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7027375
- (22) 출원일자(국제) 2018년03월28일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2019년09월19일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2018/012968
- (87) 국제공개번호 WO 2018/181573
국제공개일자 2018년10월04일
- (30) 우선권주장
JP-P-2017-065598 2017년03월29일 일본(JP)

- (71) 출원인
지오마텍 가부시키키가이샤
우편번호 220-8109 일본국 가나가와켄 요코하마시
니시구 미나토미라이 2-2-1
- (72) 발명자
이토 다카히로
일본국 도쿄 오타쿠 야구치 3쵸메 13반 7고 지오
마텍 가부시키키가이샤 내
- (74) 대리인
서종완

전체 청구항 수 : 총 13 항

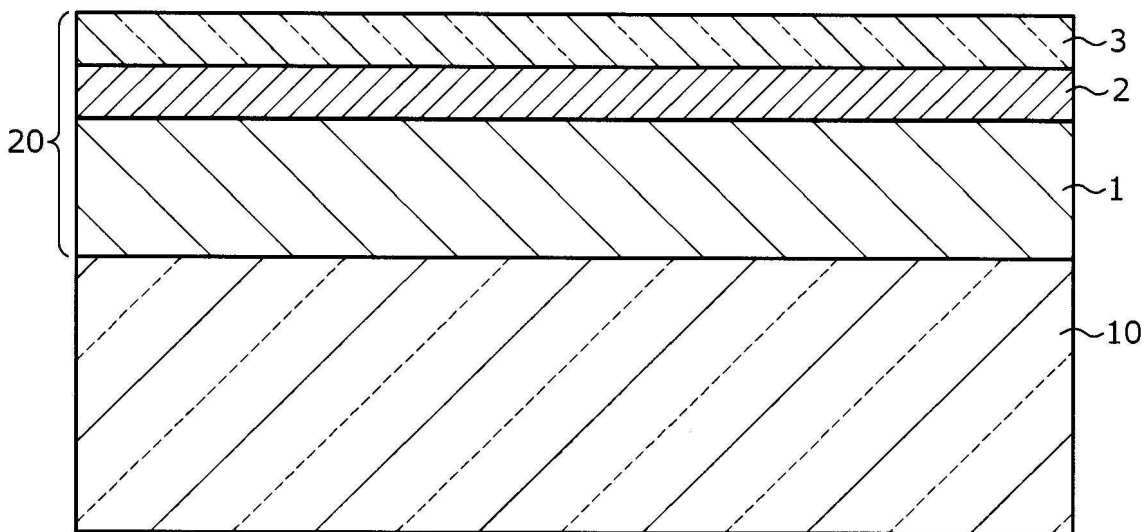
(54) 발명의 명칭 유기 일렉트로루미네센스 소자용 전극, 유기 일렉트로루미네센스 소자, 유기 일렉트로루미네센스 표시장치 및 유기 일렉트로루미네센스 소자용 전극의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 가시광영역에 있어서의 반사율을 저감시킴으로써 외부 반사를 억제하고, 또한 일함수를 임의로 조정하는 것이 가능하여, 유기 EL 소자의 양극, 음극 어느 쪽에도 적용 가능한 유기 EL 소자용 전극 및 유기 EL 소자용 전극의 제조방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

상기 과제는 금속 또는 합금을 주성분으로 하는 도전층(1), 그 도전층 위에 설치된 가시광영역의 반사율이 40% 이하인 흑화층(2), 및 그 흑화층 위에 설치된 소정의 일함수를 갖는 투명 도전 산화물로 이루어지는 일함수 조정층(3)을 포함하고, 가시광영역의 반사율이 10% 이하이며, 시트 저항이 1 Ω/sq 이하인 유기 EL 소자용 전극(20)에 의해 해결된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H05B 33/02 (2013.01)

H05B 33/10 (2013.01)

H05B 33/26 (2013.01)

H01L 2251/30 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

금속 또는 합금을 주성분으로 하는 도전층,
 그 도전층 위에 설치된 가시광영역의 반사율이 40% 이하인 흑화층, 및
 그 흑화층 위에 설치된 소정의 일함수를 갖는 투명 도전 산화물로 이루어지는 일함수 조정층을 포함하고,
 가시광영역의 반사율이 10% 이하이며,
 시트 저항이 $1 \Omega/\text{sq}$ 이하인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 소자용 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 유기 일렉트로루미네센스 소자용 전극은 상기 도전층, 상기 흑화층 및 상기 일함수 조정층으로 이루어지는 3층으로 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 소자용 전극.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,
 상기 도전층은 Al, Cu, Ag, Mo, Cr을 포함하는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 주성분으로 하는 금속 또는 합금인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 소자용 전극.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 흑화층은 Mo 또는 Zn을 주성분으로 하는 저급 산화물, 저급 질화물 또는 저급 산질화물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 소자용 전극.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 일함수 조정층은 In_2O_3 또는 ZnO를 베이스로 하는 투명 도전 산화물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 소자용 전극.

청구항 6

제5항에 있어서,
 상기 일함수 조정층은 In_2O_3 에 Ga, Ce, Zn, Sn, Si, W, Ti를 포함하는 군으로부터 선택되는 1종 이상이 첨가된 투명 도전 산화물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 소자용 전극.

청구항 7

제5항에 있어서,
 상기 일함수 조정층은 ZnO에 Al 또는 Ga를 포함하는 군으로부터 선택되는 1종 이상이 첨가된 투명 도전 산화물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 소자용 전극.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일함수 조정층은 일함수가 4.6 eV 이하로, 유기 일렉트로루미네센스 소자의 음극으로서 사용되는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 소자용 전극.

청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일함수 조정층은 일함수가 4.7 eV 이상으로, 유기 일렉트로루미네센스 소자의 양극으로서 사용되는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 소자용 전극.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 유기 일렉트로루미네센스 소자용 전극을 구비하는 유기 일렉트로루미네센스 소자.

청구항 11

제10항에 기재된 유기 일렉트로루미네센스 소자를 구비하고, 편광판을 구비하고 있지 않은 유기 일렉트로루미네센스 표시장치.

청구항 12

기재 상에 Al, Cu, Ag, Mo, Cr을 포함하는 균으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 주성분으로 하는 도전층을 적층하는 도전층 적층 공정,

상기 도전층 위에 Mo 또는 Zn을 주성분으로 하는 저급 산화물, 저급 질화물 또는 저급 산질화물로 이루어지는 가시광영역의 반사율이 40% 이하인 흑화층을 적층하는 흑화층 적층 공정,

상기 흑화층 위에 In₂O₃ 또는 ZnO를 베이스로 하는 투명 도전 산화물로 이루어지는 소정의 일함수를 갖는 일함수 조정층을 적층하는 일함수 조정층 적층 공정, 및

적층한 상기 도전층, 상기 흑화층 및 상기 일함수 조정층을 일괄하여 에칭하는 에칭 공정

을 행하는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 소자용 전극의 제조방법.

청구항 13

금속 또는 합금을 주성분으로 하는 도전층,

그 도전층 위에 설치된 가시광영역의 반사율이 40% 이하인 흑화층, 및

그 흑화층 위에 설치된 소정의 일함수를 갖는 투명 도전 산화물로 이루어지는 일함수 조정층을 포함하고,

가시광영역의 반사율이 10% 이하이며,

시트 저항이 1 Ω/sq 이하인 것을 특징으로 하는 전자기기용 전극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 일렉트로루미네센스 소자용 전극, 유기 일렉트로루미네센스 소자, 유기 일렉트로루미네센스 표시장치 및 유기 일렉트로루미네센스 소자용 전극의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 들어 유기 일렉트로루미네센스 소자(이하, 유기 EL 소자라 함)는 다양한 분야에서 이용되고 있고, 특히 스마트폰의 표시 디스플레이, 박형 TV 등의 표시 디바이스, 조명기구 등의 용도로 사용되고 있다.

[0003] 유기 EL 소자를 사용한 표시장치나 조명장치에 사용되는 유기 EL 패널은 빛의 취출방향의 차이에 의해 전면 발광(Top Emission)형과 배면 발광(Bottom Emission)형의 둘로 크게 구별되어 나뉜다.

[0004] 전면 발광형은 기판 상에 TFT(Thin Film Transistor, 박막 트랜지스터)층이 형성되고, 그 위에 전극 및 유기 EL

층 등의 각층이 적층된다. 전면 발광형은 기관의 반대쪽으로부터, 즉 TFT 회로와는 반대쪽으로 빛을 추출하는 것이다. 한편, 배면 발광형은 기관 측으로부터, 즉 TFT 회로 이외의 영역으로부터 빛을 추출하는 것이다.

- [0005] 전면 발광형 유기 EL 소자는 배면 발광형 유기 EL 소자에 비해, TFT나 배선 등의 차광물에 의한 제약을 받지 않고 높은 개구율을 확보할 수 있는 것으로부터, 고휘도 및 고정세화에 적합하다.
- [0006] 전면 발광형 유기 EL 패널에 있어서 종래는 패널 표면에 원편광관을 설치하여 TFT 및 유기 EL 소자용 전극의 외광 반사를 방지할 필요가 있었으나, 원편광 필름을 여러 장 겹쳐야만 하기 때문에 플렉시블한 유기 EL 패널의 제작이 곤란하였다.
- [0007] 원편광관을 생략하기 위해서는 TFT 및 유기 EL 소자의 외광 반사를 방지할 필요가 있다. TFT 어레이로부터의 외광 반사는 블랙 매트릭스로 방지하는 것이 가능하나, 유기 EL 소자의 양극에 관하여는 전극의 반사율이 낮고, 도전성이 있으며, 또한 일함수가 깊은 재료가 필요하다. 또한, 반사 전극 측을 음극으로서 사용하는 경우에는 일함수가 얇은 재료가 필요해진다.
- [0008] 특허문헌 1은 원편광 필름을 사용하지 않고 EL 발광장치의 경면화를 방지하는 기술에 관한 것으로, 산화물 도전막으로 이루어지는 양극 또는 음극과, 차광막이 설치된 EL 발광소자가 기재되어 있다.
- [0009] 특허문헌 2는 반사 방지층에 폴리브덴 또는 산화크롬을 사용한 유기 EL 표시소자에 관한 것으로, 금속전극에 의한 외광의 반사를 방지하기 위해 폴리브덴 또는 산화크롬을 반사 방지층으로서 사용하는 것이 기재되어 있다.
- [0010] 특허문헌 3은 캐소드로부터의 주위 광 반사를 억제한 유기 발광 디바이스에 관한 것으로, 반사 억제층으로서 산화아연 등의 n형 반도체나 육불화칼슘을 사용하는 것이 기재되어 있다.
- [0011] 특허문헌 4는 EL 표시장치를 구성하는 EL용 컬러 필터에 관한 것으로, EL용 컬러 필터의 반사 방지층의 재료로서 산화몰리브덴 등의 광흡수성 산화물을 사용하는 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 일본국 특허공개 제2002-033185호 공보
- (특허문헌 0002) 일본국 특허공개 제2004-303481호 공보
- (특허문헌 0003) 일본국 특허공개 제2001-332391호 공보
- (특허문헌 0004) 일본국 특허공개 제2003-017263호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 특허문헌 1 내지 4에서는 유기 EL 소자에 있어서 외부 반사를 방지하기 위해, 차광막이나 반사 방지층을 설치하고 있는데, 낮은 가시광영역의 반사율, 양호한 도전성을 가지면서, 일함수가 조정 가능한 전극 구성은 실현되어 있지 않았다.
- [0014] 또한, 낮은 가시광영역의 반사율, 양호한 도전성을 가지면서, 일함수를 조정할 수 있는, 일괄하여 예칭 가능한 전극 구성은 실현되어 있지 않았다.
- [0015] 본 발명은 상기 과제를 감안하여 이루어진 것으로, 본 발명의 목적은 가시광영역에 있어서의 반사율을 저감시킴으로써 외부 반사를 억제하고, 또한 일함수를 임의로 조정하는 것이 가능하여, 유기 EL 소자의 양극, 음극 어느 쪽에도 적용 가능한 유기 EL 소자용 전극 및 유기 EL 소자용 전극의 제조방법을 제공하는 것에 있다.
- [0016] 본 발명의 다른 목적은 낮은 가시광영역의 반사율, 양호한 도전성을 가지면서, 일함수를 조정할 수 있는, 일괄하여 예칭 가능한 유기 EL 소자용 전극 및 유기 EL 소자용 전극의 제조방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0017] 상기 과제는 본 발명의 유기 일렉트로루미네센스 소자용 전극에 의하면, 금속 또는 합금을 주성분으로 하는 도

전층, 그 도전층 위에 설치된 가시광영역의 반사율이 40% 이하인 흑화층, 및 그 흑화층 위에 설치된 소정의 일함수를 갖는 투명 도전 산화물로 이루어지는 일함수 조정층을 포함하고, 가시광영역의 반사율이 10% 이하이며, 시트 저항이 1 Ω/sq 이하인 것에 의해 해결된다.

- [0018] 상기 구성에 의해, 도전층 위에 흑화층 및 일함수 조정층을 설치하고 있기 때문에, 가시광영역에 있어서의 반사율을 저감시킴으로써 외부 반사가 억제됨과 동시에, 시트 저항값이 작고, 일함수를 임의로 조정 가능한 유기 EL 소자용 전극을 제공할 수 있다. 따라서, 편광판이 없는 플렉시블한 유기 EL 패널을 형성하는 것이 가능해진다.
- [0019] 이때, 상기 유기 일렉트로루미네센스 소자용 전극은 상기 도전층, 상기 흑화층 및 상기 일함수 조정층으로 이루어지는 3층으로 구성되어 있으면 적합하다.
- [0020] 이와 같이, 낮은 가시광영역의 반사율과 충분한 도전성을 가져, 양극으로서도, 음극으로서도 사용하는 것이 가능하다고 하는 이점을 가지면서도, 3층이라고 하는 적은 층수로 구성되어 있기 때문에, 전극의 제조가 용이한 동시에 전극을 얇게 할 수 있다.
- [0021] 이때, 상기 도전층은 Al, Cu, Ag, Mo, Cr을 포함하는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 주성분으로 하는 금속 또는 합금이면 적합하다.
- [0022] 이들 금속 또는 합금을 사용함으로써 스퍼터링법 등, 간단한 프로세스에 의해 도전층을 적층할 수 있어, 낮은 시트 저항을 실현할 수 있다.
- [0023] 이때, 상기 흑화층은 Mo 또는 Zn을 주성분으로 하는 저급 산화물, 저급 질화물 또는 저급 산질화물로 이루어지면 적합하다.
- [0024] 이와 같이, 흑화층으로서 가시광영역에 있어서 높은 흡광도를 갖는 도전성 물질을 사용함으로써, 낮은 가시광영역의 반사율 및 양호한 도전성을 실현할 수 있다.
- [0025] 이때, 상기 일함수 조정층은 In₂O₃ 또는 ZnO를 베이스로 하는 투명 도전 산화물로 이루어지고, In₂O₃에 Ga, Ce, Zn, Sn, Si, W, Ti를 포함하는 군으로부터 선택되는 1종 이상이 첨가된 투명 도전 산화물, 또는 ZnO에 Al 또는 Ga를 포함하는 군으로부터 선택되는 1종 이상이 첨가된 투명 도전 산화물로 이루어지는 것이면 적합하다.
- [0026] 이와 같이, 일함수 조정층으로서 각종 금속을 도핑 가능하고, 도펀트의 첨가량에 따라 일함수를 조정 가능한 투명 도전 산화물을 사용함으로써, 양극으로서도, 음극으로서도 사용할 수 있는 동시에, 가시광영역의 반사율이 낮은 전극을 제공할 수 있다.
- [0027] 이때, 상기 일함수 조정층은 일함수가 4.6 eV 이하로, 유기 일렉트로루미네센스 소자의 음극으로서 사용되거나, 또는 일함수가 4.7 eV 이상으로, 유기 일렉트로루미네센스 소자의 양극으로서 사용되면 적합하다.
- [0028] 이와 같이, 베이스가 되는 투명 도전 산화물에 첨가하는 도펀트의 종류 및 첨가량에 따라 일함수 조정층의 일함수가 조정되기 때문에, 유기 EL 소자의 양극으로서도, 음극으로서도 사용하는 것이 가능하다.
- [0029] 상기 과제는 본 발명의 유기 일렉트로루미네센스 소자용 전극을 구비하는 유기 일렉트로루미네센스 소자 및 상기 유기 일렉트로루미네센스 소자를 구비하고, 편광판을 구비하고 있지 않은 유기 일렉트로루미네센스 표시장치에 의해 해결된다.
- [0030] 이와 같이, 본 발명의 유기 일렉트로루미네센스 소자용 전극은 가시광영역에 있어서의 반사율이 저감되어 있기 때문에, 유기 EL 소자 및 유기 EL 표시장치의 전극으로서 사용한 경우, 외부 반사를 억제하는 것이 가능하여, 편광판이 없는 유기 EL 표시장치를 제공할 수 있다.
- [0031] 상기 과제는 본 발명의 유기 일렉트로루미네센스 소자용 전극의 제조방법에 의하면, 기재 상에 Al, Cu, Ag, Mo, Cr을 포함하는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 주성분으로 하는 도전층을 적층하는 도전층 적층 공정, 상기 도전층 위에 Mo 또는 Zn을 주성분으로 하는 저급 산화물, 저급 질화물 또는 저급 산질화물로 이루어지는 가시광영역의 반사율이 40% 이하인 흑화층을 적층하는 흑화층 적층 공정, 상기 흑화층 위에 In₂O₃ 또는 ZnO를 베이스로 하는 투명 도전 산화물로 이루어지는 소정의 일함수를 갖는 일함수 조정층을 적층하는 일함수 조정층 적층 공정, 및 적층한 상기 도전층, 상기 흑화층 및 상기 일함수 조정층을 일괄하여 에칭하는 에칭 공정을 행함으로써 해결된다.
- [0032] 이와 같이, 도전층, 흑화층 및 일함수 조정층이 적절한 재료로 형성되어 있기 때문에, 인질초산계 에칭액(인산, 질산, 초산 혼합액)을 사용한 웨트 에칭에 의해 일괄하여 에칭할 수 있어, 전극의 제조가 용이하다.

[0033] 또한, 도전층 위에 흑화층 및 일함수 조정층을 설치하고 있기 때문에, 가시광영역에 있어서의 반사율을 저감시킴으로써 외부 반사가 억제됨과 동시에, 시트 저항이 작고, 일함수를 임의로 조정 가능한 유기 EL 소자용 전극을 제공할 수 있다.

[0034] 상기 과제는 본 발명의 전자기기용 전극에 의하면, 금속 또는 합금을 주성분으로 하는 도전층, 이 도전층 위에 설치된 가시광영역의 반사율이 40% 이하인 흑화층, 및 이 흑화층 위에 설치된 소정의 일함수를 갖는 투명 도전 산화물로 이루어지는 일함수 조정층을 포함하고, 가시광영역의 반사율이 10% 이하이며, 시트 저항이 1 Ω/sq 이하인 것에 의해 해결된다.

[0035] 상기 구성에 의해, 도전층 위에 흑화층 및 일함수 조정층을 설치하고 있기 때문에, 가시광영역에 있어서의 반사율을 저감시킴으로써 외부 반사가 억제됨과 동시에, 시트 저항값이 작기 때문에, 전자기기의 소비전력이 저감된 전자기기용 전극을 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0036] 본 발명의 유기 EL 소자용 전극은 흑화층이 전기 전도도가 높고, 가시광영역에 있어서의 흡광도가 높은 Mo 또는 Zn을 주성분으로 하는 저급 산화물, 저급 질화물 또는 저급 산질화물로 형성되어 있기 때문에, 시트 저항값이 낮은 재료, 반사율을 낮게 할 수 있다. 또한, 일함수 조정층으로서 적절한 일함수를 갖는 투명 도전 산화물을 사용하고 있기 때문에, 전극을 양극, 음극 어느 쪽에도 사용하는 것이 가능하다. 또한, 흑화층과 일함수 조정층을 조합시킴으로써 가시광영역에 있어서의 반사율을 10% 이하까지 낮게 할 수 있다. 따라서, 편광판이 없는 플렉시블한 유기 EL 패널을 형성할 수 있다.

[0037] 또한, 도전층, 흑화층, 일함수 조정층은 일괄하여 예칭 가능한 재료로부터 선택되기 때문에, 전극의 제조가 용이하다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 본 발명의 일 실시형태의 유기 EL 소자용 전극을 나타내는 모식 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시형태의 유기 EL 소자용 전극의 제조방법의 플로 차트이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시형태의 유기 EL 소자를 나타내는 모식 단면도이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시형태의 변형예의 유기 EL 소자를 나타내는 모식 단면도이다.
- 도 5a는 본 발명의 참고예 1 및 참고예 2의 흑화층의 광학상수 측정결과로, 굴절률을 나타내는 그래프이다.
- 도 5b는 본 발명의 참고예 1 및 참고예 2의 흑화층의 광학상수 측정결과로, 소쇠계수를 나타내는 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 참고예 1 내지 3의 흑화층의 반사율 측정결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 참고예 4 내지 8의 일함수 조정층의 반사율 측정결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1의 유기 EL 소자용 전극의 반사율 측정결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 9는 본 발명의 실시예 2 내지 6 및 비교예 2의 유기 EL 소자용 전극의 반사율 측정결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 10은 실시예 2의 유기 EL 소자용 전극을 예칭한 샘플의 SEM 단면 사진이다.
- 도 11은 본 발명의 실시예 7의 도전막의 반사율 측정결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 아래에 본 발명의 일 실시형태의 유기 EL 소자용 전극, 그 유기 EL 소자용 전극의 제조방법, 그 유기 EL 소자용 전극을 구비하는 유기 EL 소자, 그 유기 EL 소자를 사용한 유기 EL 표시장치에 대해서 설명한다.

[0040] <유기 EL 소자용 전극>

[0041] 본 실시형태의 유기 EL 소자용 전극(20)은 도 1에 나타내는 바와 같이, 도전층(1), 도전층(1) 위에 형성된 흑화층(2), 및 흑화층(2) 위에 형성된 일함수 조정층(3)이 적층되어 이루어진다. 아래에 유기 EL 소자용 전극(20)을 구성하는 각층에 대해서 상세하게 기술한다.

- [0042] (도전층)
- [0043] 도전층(1)은 Al, Cu, Ag, Mo를 포함하는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 주성분으로 하는 금속 또는 APC(은, 팔라듐, 동의 합금), AlNd, AlSi, AlCu, AlSiCu를 포함하는 군으로부터 선택되는 합금이다.
- [0044] 여기서, 주성분으로 한다는 것은, 상기 도전층 중 중량비로 50 중량% 이상 포함하는 경우를 말하는 것으로 한다.
- [0045] 도전층(1)을 구성하는 금속으로서는, 충분한 도전성이 있고, 유기 EL 소자에 사용되고 있는 금속이면 된다. 예를 들면 Al, Cu, Ag, Mo 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0046] 도전층(1)을 구성하는 합금으로서는, 충분한 도전성이 있고, 유기 EL 소자에 사용되고 있는 합금이면 된다. 예를 들면 Al, Cu, Ag, Mo 등을 주성분으로 하는 합금, 또는 APC(은, 팔라듐, 동의 합금), AlNd, AlSi, AlCu, AlSiCu를 포함하는 군으로부터 선택되는 합금을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0047] 도전층(1)의 두께는 10 nm 이상 1,000 nm 이하로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20 nm 이상 800 nm 이하, 보다 바람직하게는 30 nm 이상 700 nm 이하, 더욱 바람직하게는 40 nm 이상 600 nm 이하, 더욱 바람직하게는 50 nm 이상 500 nm 이하인 된다. 도전층(1)의 두께가 지나치게 얇아지면, 도전성이 저하되어 버린다. 한편, 도전층(1)이 지나치게 두꺼우면, 유기 EL 소자의 두께가 증대되어 버려, 예칭의 가공성이나 제조성이 저하되어 버린다.
- [0048] (흑화층)
- [0049] 흑화층(2)은 Mo 또는 Zn을 주성분으로 하는 저급 산화물, 저급 질화물 또는 저급 산질화물로 이루어지는 가시광 영역의 반사율이 40% 이하인 층이다.
- [0050] 여기서, 주성분으로 한다는 것은, 상기 흑화층 중에 포함되는 Mo 또는 Zn이 금속원자의 원자수비로 50 원자% 이상 포함되는 경우를 말하는 것으로 한다.
- [0051] 흑화층(2)을 구성하는 저급 산화물, 저급 질화물 또는 저급 산질화물로서는, 충분히 가시광영역의 빛을 흡수 가능하고, 충분한 도전성이 있는 것이면 된다. 예를 들면 Mo 또는 Zn을 주성분으로 하는 저급 산화물, 저급 질화물 또는 저급 산질화물 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0052] Mo를 주성분으로 하는 저급 산화물이란 MoO_x (x =화학양론비, $2 \leq x < 3$), Mo를 주성분으로 하는 저급 질화물이란 MoN_y (y =화학양론비), Mo를 주성분으로 하는 저급 산질화물이란 MoO_xN_y (x, y =화학양론비)이다.
- [0053] Zn을 주성분으로 하는 저급 산화물이란 ZnO_x (x =화학양론비), Zn을 주성분으로 하는 저급 질화물이란 ZnN_y (y =화학양론비), Zn을 주성분으로 하는 저급 산질화물이란 ZnO_xN_y (x, y =화학양론비)이다.
- [0054] 흑화층(2)에는 주성분인 Mo 또는 Zn 이외의 금속에 도펀트 금속이 첨가되어 있어도 된다.
- [0055] 도펀트 금속은 바람직하게는 전이금속이고, 예를 들면 Nb, W, Al, Ni, Cu, Cr, Ti, Ag, Ga, Zn, In, Ta인데, 이것에 한정되는 것은 아니다.
- [0056] Mo 또는 Zn을 주성분으로 하는 저급 산화물, 저급 질화물 또는 저급 산질화물에 대한 도펀트 금속의 함유비율은 20 원자% 이하인 것이 바람직하다. 도펀트 금속(Nb, Ta 등)의 함유비율이 상기 범위 내인 것으로 인해, 양호한 도전성 및 가시광영역에 있어서의 광흡수를 실현할 수 있다.
- [0057] 흑화층(2)의 가시광영역의 반사율은 50% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 40% 이하인 된다. JIS Z8120의 정의에 의하면, 가시광선에 상당하는 전자파 파장의 하한은 약 360~400 nm, 상한은 대략 760~830 nm인데, 본 실시형태에 있어서 가시광영역이란 400 nm~700 nm의 파장영역을 말한다.
- [0058] 흑화층(2)의 가시광 투과율이 낮으면, 유기 EL 소자용 전극(20)으로부터 반사되는 가시광이 저감되어, 편광판이 없는 플렉시블한 유기 EL 표시장치에 적합하게 사용할 수 있다.
- [0059] 흑화층(2)의 두께는 5 nm 이상 200 nm 이하로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 nm 이상 150 nm 이하, 보다 바람직하게는 20 nm 이상 100 nm 이하, 더욱 바람직하게는 30 nm 이상 75 nm 이하, 더욱 바람직하게는 40 nm 이상 60 nm 이하인 된다. 흑화층(2)의 두께가 지나치게 얇아지면, 가시광영역의 빛의 흡수가 불충분해지거나, 성막이 곤란해져 버린다. 한편, 흑화층(2)이 지나치게 두꺼우면, 예칭의 가공성이나 제조성이 저하되어

버린다.

- [0060] (일함수 조정층)
- [0061] 일함수 조정층(3)은 소정의 일함수를 갖는 투명 도전 산화물로 이루어지는 층이다.
- [0062] 일함수 조정층(3)을 구성하는 투명 도전 산화물로서는, 충분한 도전성이 있고, 각종 금속을 첨가함으로써 일함수를 조정 가능한 투명 도전 산화물이면 된다. 이러한 투명 도전 산화물로서는, 예를 들면 In_2O_3 , ZnO , Ga_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , CdO 및 이들의 복합 산화물 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0063] 본 실시형태에 있어서는, 일함수 조정층(3)을 구성하는 재료로서 In_2O_3 또는 ZnO 를 베이스로 하는 투명 도전 산화물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0064] In_2O_3 를 베이스로 하는 투명 도전 산화물로서, 주성분인 In_2O_3 에 Ga, Ce, Zn, Sn, Si, W, Ti를 포함하는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속원소가 첨가된 투명 도전 산화물을 사용할 수 있다.
- [0065] 이러한 In_2O_3 를 베이스로 하는 투명 도전 산화물 중에서도, Ga가 첨가된 IGO(갈륨 도프 산화인듐), Zn이 첨가된 IZO(산화인듐 아연), Sn이 첨가된 ITO(산화인듐 주석), Ce, Sn, Ti가 첨가된 ICO(산화인듐 세륨), W 및 Zn이 첨가된 IWZO(팅스텐-아연 도프 산화인듐)를 적합하게 사용할 수 있다.
- [0066] 또한, In_2O_3 에 첨가되는 금속원소의 함유비율은 중량비로 50 중량% 이하인 것이 바람직하다. 당해 범위를 초과하여 많이 함유되면, 고저항이 되기 때문에 바람직하지 않다.
- [0067] 또한, In_2O_3 를 베이스로 하는 투명 도전 산화물에는 Ga, Ce, Zn, Sn, Si, W, Ti 이외에, 다른 원소가 본 실시형태의 유기 EL 소자용 전극의 성능을 손상시키지 않는 범위에서 포함되어 있어도 상관없다.
- [0068] ZnO 를 베이스로 하는 투명 도전 산화물로서, 주성분인 ZnO 에 Al 또는 Ga를 포함하는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속원소가 첨가된 투명 도전 산화물을 사용할 수 있다.
- [0069] 이러한 ZnO 를 베이스로 하는 투명 도전 산화물로서는, Al이 첨가된 AZO(알루미늄 도프 산화아연), Ga가 첨가된 GZO(갈륨 도프 산화아연), Al 및 Ga가 첨가된 GAZO(갈륨/알루미늄 도프 산화아연)를 적합하게 사용할 수 있다.
- [0070] 또한, ZnO 에 첨가되는 금속원소의 함유비율은 중량비로 10 중량% 이하인 것이 바람직하다. 당해 범위를 초과하여 많이 함유되면, 고저항이 되기 때문에 바람직하지 않다.
- [0071] 또한, ZnO 를 베이스로 하는 투명 도전 산화물에는 Al 또는 Ga 이외에, 다른 원소가 본 실시형태의 유기 EL 소자용 전극의 성능을 손상시키지 않는 범위에서 포함되어 있어도 상관없다.
- [0072] 유기 EL 소자용 전극(20)을 음극으로서 사용하는 경우, 예를 들면 일함수 조정층(3)의 일함수가 4.6 eV 이하가 되도록 투명 도전 산화물을 선택하면 된다.
- [0073] 한편, 유기 EL 소자용 전극(20)을 양극으로서 사용하는 경우, 예를 들면 일함수 조정층의 일함수가 4.7 eV 이상이 되도록 투명 도전 산화물을 선택하면 된다.
- [0074] 본 실시형태에 있어서, 일함수 조정층(3)에 각종 금속을 첨가함으로써 소정의 일함수가 되도록 조정하고 있는데, 각종 금속의 첨가는 베이스가 되는 In_2O_3 또는 ZnO 의 결정성 저하를 일으킨다. 따라서, 금속의 첨가에 의해 일함수 조정층(3)의 결정성이 저하되어 비정질화됨으로써, 소정의 에칭액을 사용하여 에칭 가능해진다.
- [0075] 일함수 조정층(3)의 두께는 5 nm 이상 150 nm 이하로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 nm 이상 100 nm 이하, 보다 바람직하게는 20 nm 이상 80 nm 이하, 더욱 바람직하게는 30 nm 이상 60 nm 이하, 더욱 바람직하게는 40 nm 이상 50 nm 이하면 된다. 일함수 조정층(3)의 두께가 지나치게 얇아지면, 가시광영역의 빛의 흡수가 불충분해지거나, 일함수가 불안정하거나, 성막이 곤란해져 버린다. 한편, 일함수 조정층(3)이 지나치게 두꺼우면, 에칭의 가공성이나 제조성이 저하되어 버린다.
- [0076] (유기 EL 소자용 전극의 물성)
- [0077] 본 실시형태의 유기 EL 소자용 전극(20)은 상기 구성으로 함으로써, 편광판이 없는 유기 EL 표시장치에 사용하는 것이 가능한 낮은 가시광영역의 반사율과 충분한 도전성을 가지고 있는 것을 특징으로 한다.

- [0078] 유기 EL 소자용 전극(20)의 가시광영역(400 nm~700 nm)의 반사율은 10% 이하이다.
- [0079] 유기 EL 소자용 전극(20)의 시트 저항은 1 Ω/sq 이하, 보다 바람직하게는 0.75 Ω/sq 이하, 더욱 바람직하게는 0.5 Ω/sq 이하, 특히 바람직하게는 0.25 Ω/sq 이하이다.
- [0080] 유기 EL 소자용 전극(20)의 일함수는 일함수 조정층(3)의 일함수에 의해 결정되는데, 유기 EL 소자용 전극(20)을 음극으로서 사용하는 경우에는 4.6 eV 이하, 한편 유기 EL 소자용 전극(20)을 양극으로서 사용하는 경우에는 4.7 eV 이상이다.
- [0081] 유기 EL 소자용 전극(20)은 도전층(1), 흑화층(2) 및 일함수 조정층(3)으로 이루어지는 3층이라는 적은 층수로 구성되어 있는데, 낮은 가시광영역의 반사율과 충분한 도전성을 갖고, 일함수 조정층에 사용하는 재료를 적당히 선택함으로써, 유기 EL 소자의 양극으로서도, 음극으로서도 사용하는 것이 가능하다는 이점을 갖는다.
- [0082] 유기 EL 소자용 전극(20)의 두께는 20 nm 이상 1,500 nm 이하로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 100 nm 이상 1,000 nm 이하, 보다 바람직하게는 200 nm 이상 800 nm 이하, 더욱 바람직하게는 300 nm 이상 600 nm 이하, 더욱 바람직하게는 350 nm 이상 500 nm 이하면 된다. 유기 EL 소자용 전극(20)이 지나치게 두꺼우면, 예칭의 가공성이나 제조성이 저하되어 버린다.
- [0083] <유기 EL 소자용 전극의 제조방법>
- [0084] 본 실시형태의 유기 EL 소자용 전극(20)은 도 2에 나타내는 바와 같이, 기재 상에 Al, Cu, Ag, Mo, Cr을 포함하는 균으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 주성분으로 하는 도전층을 적층하는 도전층 적층 공정, 상기 도전층 위에 Mo 또는 Zn을 주성분으로 하는 저급 산화물, 저급 질화물 또는 저급 산질화물로 이루어지는 가시광영역의 반사율이 40% 이하인 흑화층을 적층하는 흑화층 적층 공정, 상기 흑화층 위에 In₂O₃ 또는 ZnO를 베이스로 하는 투명 도전 산화물로 이루어지는 소정의 일함수를 갖는 일함수 조정층을 적층하는 일함수 조정층 적층 공정, 및 적층한 상기 도전층, 상기 흑화층 및 상기 일함수 조정층을 일괄하여 예칭하는 예칭 공정을 행하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 소자용 전극의 제조방법에 의해 제조된다.
- [0085] 아래에 각 공정에 대해서 도 2를 참조하여 상세하게 설명한다.
- [0086] (도전층 적층 공정)
- [0087] 도전층 적층 공정(스텝 S1)에서는, 기재(10) 상에 Al, Cu, Ag, Mo, Cr을 포함하는 균으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 주성분으로 하는 도전층(1)을 적층한다. 기재(10) 상에 도전층(1)을 형성하는 방법은 스퍼터링법, 진공 증착법, 이온 플레이팅법 등의 물리 증착법을 이용할 수 있는데, 이것에 한정되는 것은 아니다.
- [0088] (흑화층 적층 공정)
- [0089] 흑화층 적층 공정(스텝 S2)에서는, 상기 도전층 적층 공정에서 기재(10) 상에 적층한 도전층(1) 위에 Mo 또는 Zn을 주성분으로 하는 저급 산화물, 저급 질화물 또는 저급 산질화물로 이루어지는 가시광영역의 반사율이 40% 이하인 흑화층(2)을 적층한다. 도전층(1) 상에 흑화층(2)을 형성하는 방법은 스퍼터링법, 진공 증착법, 이온 플레이팅법 등의 물리 증착법을 이용할 수 있는데, 이것에 한정되는 것은 아니다.
- [0090] 흑화층 적층 공정에 있어서, Mo 또는 Zn을 주성분으로 하는 저급 산화물, 저급 질화물 또는 저급 산질화물을 얻기 위해, 타겟으로서 Mo, ZnO를 사용하고, 산소유량 5~50 sccm의 조건으로 한다.
- [0091] (일함수 조정층 적층 공정)
- [0092] 일함수 조정층 적층 공정(스텝 S3)에서는, 상기 흑화층 적층 공정에서 도전층(1)에 적층한 흑화층(2) 위에 In₂O₃ 또는 ZnO를 베이스로 하는 투명 도전 산화물로 이루어지는 소정의 일함수를 갖는 일함수 조정층(3)을 적층한다. 흑화층(2) 상에 일함수 조정층(3)을 형성하는 방법은 스퍼터링법, 진공 증착법, 이온 플레이팅법 등의 물리 증착법을 이용할 수 있는데, 이것에 한정되는 것은 아니다.
- [0093] 일함수 조정층 적층 공정에 있어서, In₂O₃ 또는 ZnO를 베이스로 하는 투명 도전 산화물을 얻기 위해, 타겟으로서 ITO, GZO를 사용하고, 산소유량을 5 sccm의 조건으로 한다.
- [0094] 도전층(1), 흑화층(2) 및 일함수 조정층(3)의 형성방법을, 예를 들면 진공 증착법 및/또는 스퍼터링법으로 하면, 드라이 프로세스로 일괄하여 연속적으로 기재(10) 상에 유기 EL 소자용 전극(20)을 형성할 수 있다.

- [0095] (에칭 공정)
- [0096] 에칭 공정(스텝 S4)에서는, 기재(10) 상에 적층한 도전층(1), 흑화층(2) 및 일함수 조정층(3)을 일괄하여 에칭한다. 예를 들면 기재(10) 상에 적층한 도전층(1), 흑화층(2) 및 일함수 조정층(3) 위에 포토리소그래피 기술에 의해 포토레지스트가 도포되고, 그 레지스트에 마스크 패턴을 전사하기 위해 노광 및 현상이 순서대로 행해지며, 또한 에칭으로 전극으로서 남겨야 하는 부분 이외가 제거된다. 그 후, 레지스트가 제거되면, 남은 부분이 유기 EL 소자용 전극(20)으로서 얻어진다.
- [0097] 에칭방법은 에칭액에 의한 웨트 에칭, 또는 반응성 가스 에칭, 반응성 이온 에칭, 반응성 이온 빔 에칭, 이온 빔 에칭, 반응성 레이저 빔 에칭 등의 드라이 에칭을 이용할 수 있다.
- [0098] 본 실시형태에서는 도전층(1), 흑화층(2) 및 일함수 조정층(3)을 전술한 재료로 형성하고 있기 때문에, 인질초산계 에칭액(인산, 질산, 초산 혼합액)을 사용한 웨트 에칭에 의해 일괄하여 에칭 가능하다.
- [0099] <유기 발광소자>
- [0100] 본 실시형태의 유기 EL 소자용 전극(20)을 양극(애노드)으로서 구비하는 전면 발광형 유기 EL 소자(100)는 도 3에 나타내는 바와 같이, 기재(10), 유기 EL 소자용 전극(20), 정공 수송층(30), 유기 발광층(40), 전자 수송층(50) 및 투명 전극(60)이 순서대로 적층되어 형성되어 있고, 발광(L)은 기재(10)의 반대쪽으로부터 취출된다.
- [0101] 본 실시형태의 유기 EL 소자용 전극(20)은 가시광영역의 반사율이 10% 이하로, 외광 반사가 억제되어 있기 때문에, 편광판을 사용할 필요가 없다고 하는 이점을 갖는다.
- [0102] 아래에 유기 EL 소자(100)의 각 구성요소를 상세하게 설명한다.
- [0103] (기재)
- [0104] 본 발명의 유기 EL 소자(100)를 구성하는 기재(10)는 전극 및 유기물층을 형성할 때 변화되지 않는 것이면 되고, 예를 들면 유리, 플라스틱, 고분자 필름, 실리콘 기판, 이들을 적층한 것 등을 사용할 수 있다.
- [0105] (정공 수송층)
- [0106] 정공 수송층(30)을 구성하는 재료로서는, 폴리비닐카르바졸 또는 그의 유도체, 폴리실란 또는 그의 유도체, 측쇄 또는 주쇄에 방향족 아민을 갖는 폴리실록산 유도체, 피라졸린 유도체, 아릴아민 유도체, 스틸벤 유도체, 트리페닐디아민 유도체, 폴리아닐린 또는 그의 유도체, 폴리티오펜 또는 그의 유도체, 폴리아릴아민 또는 그의 유도체, 폴리피롤 또는 그의 유도체, 폴리(p-페닐렌비닐렌) 또는 그의 유도체, 또는 폴리(2,5-티에닐렌비닐렌) 또는 그의 유도체 등을 들 수 있다.
- [0107] 정공 수송층(30)을 성막하는 방법은 특별히 한정되는 것은 아니나, 저분자 정공 수송재료의 경우는 고분자 바인더와의 혼합용액으로부터의 성막에 의한 방법을 들 수 있고, 고분자 정공 수송재료의 경우는 용액으로부터의 성막에 의한 방법을 들 수 있다.
- [0108] 정공 수송층(30)의 막두께로서는 재료에 따라 최적값은 상이하야, 구동전압과 발광효율이 적당한 값이 되도록 선택하면 되는데, 적어도 편홀이 발생하지 않는 두께가 필요하다. 막두께가 지나치게 두꺼우면, 유기 EL 소자(100)의 구동전압이 높아져 버리기 때문에, 정공 수송층(30)의 막두께는 예를 들면 1 nm~1 μm이고, 바람직하게는 2 nm~500 nm이며, 보다 바람직하게는 5 nm~200 nm면 된다.
- [0109] (유기 발광층)
- [0110] 유기 발광층(40)은 형광 또는 인광을 발광하는 유기물(저분자 화합물 및 고분자 화합물)을 함유한다. 또한, 추가로 도펀트 재료를 포함하고 있어도 된다. 본 실시형태에 있어서 사용할 수 있는 유기 발광층(40)을 형성하는 재료로서는, 예를 들면 색소계 재료, 금속 착색계 재료, 고분자계 재료를 들 수 있는데, 이것에 한정되는 것은 아니다.
- [0111] 또한, 유기 발광층(40) 중에 발광효율의 향상이나 발광과장을 변화시킬 목적 등으로 도펀트를 첨가하는 것도 가능하다.
- [0112] 유기 발광층(40)을 성막하는 방법은 특별히 한정되는 것은 아니나, 발광재료를 포함하는 용액을 기체 위 또는 위쪽에 도포하는 방법, 진공 증착법, 전사법 등을 사용할 수 있다.
- [0113] 유기 발광층(40)의 두께는 통상 20~2,000 Å이다.

- [0114] (전자 수송층)
- [0115] 전자 수송층(50)을 구성하는 재료로서는 공지의 것을 사용할 수 있고, 옥사디아졸 유도체, 안트라퀴노디메탄 또는 그의 유도체, 벤조퀴논 또는 그의 유도체, 나프토퀴논 또는 그의 유도체, 안트라퀴논 또는 그의 유도체, 테트라시아노안트라퀴노디메탄 또는 그의 유도체, 플루오레논 유도체, 디페닐디시아노에틸렌 또는 그의 유도체, 디페노퀴논 유도체, 또는 8-히드록시퀴놀린 또는 그의 유도체의 금속 착체, 폴리퀴놀린 또는 그의 유도체, 폴리퀴놀살린 또는 그의 유도체, 폴리플루오렌 또는 그의 유도체 등을 들 수 있다.
- [0116] 전자 수송층(50)을 성막하는 방법은 특별히 한정되는 것은 아니나, 저분자 전자 수송재료의 경우는 분말로부터의 진공 증착법, 또는 용액 또는 용융 상태에서부터의 성막에 의한 방법을 들 수 있고, 고분자 전자 수송재료의 경우는 용액 또는 용융 상태에서부터의 성막에 의한 방법을 들 수 있다.
- [0117] 전자 수송층(50)의 막두께로서는, 재료에 따라 최적값은 상이하어, 구동전압과 발광효율이 적당한 값이 되도록 선택하면 되는데, 적어도 핀홀이 발생하지 않는 두께가 필요하다. 막두께가 지나치게 두꺼우면, 유기 EL 소자(100)의 구동전압이 높아져 버리기 때문에, 전자 수송층(50)의 막두께는 예를 들면 1 nm~1 μm이고, 바람직하게는 2 nm~500 nm이며, 더욱 바람직하게는 5 nm~200 nm면 된다.
- [0118] (투명 전극)
- [0119] 본 실시형태의 유기 EL 소자(100)는 투명 전극(60)을 통해 발광하기 때문에, 투명 전극(60)은 투명 또는 반투명의 전극을 사용할 필요가 있다.
- [0120] 본 실시형태의 유기 EL 소자(100)에 있어서, 유기 EL 소자용 전극(20)을 양극으로서 사용한 경우, 음극인 투명 전극(60)을 구성하는 재료로서는 일함수가 작고 전자 수송층(50) 및 유기 발광층(40)으로의 전자 주입이 용이한 재료가 바람직하다. 예를 들면 도전성 금속 산화물이나 도전성 유기물 등을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 도전성 금속 산화물로서 산화인듐, 산화아연, 산화주석 및 그들의 복합체인 ITO나 IZO를 사용할 수 있는데, 이것에 한정되는 것은 아니다. 도전성 유기물로서 폴리아닐린 또는 그의 유도체, 폴리티오펜 또는 그의 유도체 등의 유기 투명 도전막을 수용할 수 있는데, 이것에 한정되는 것은 아니다.
- [0121] (유기 발광소자의 변형예)
- [0122] 도 3에는 본 실시형태의 유기 EL 소자용 전극(20)을 양극(애노드)으로서 구비하는 전면 발광형 유기 EL 소자(100)를 나타내었는데, 본 실시형태의 유기 EL 소자용 전극(20)은 음극(캐소드)으로서 사용하는 것도 가능하다.
- [0123] 본 실시형태의 일변형예로서, 유기 EL 소자용 전극(20')을 음극으로서 사용한 유기 EL 소자(100')를 도 4에 나타낸다. 유기 EL 소자(100')의 경우, 기재(10), 유기 EL 소자용 전극(20'), 전자 수송층(50), 유기 발광층(40), 정공 수송층(30) 및 투명 전극(60')이 순서대로 적층되어 형성되어 있고, 유기 EL 소자용 전극(20')이 음극으로서 사용되기 때문에, 전자 수송층(50) 및 정공 수송층(30)의 위치가 상이하다.
- [0124] 여기서, 본 실시형태의 변형예의 유기 EL 소자(100')에 있어서, 유기 EL 소자용 전극(20')이 음극으로서 사용되고 있고, 양극인 투명 전극(60')을 구성하는 재료로서는 일함수가 크고 정공 수송층(30) 및 유기 발광층(40)으로의 정공 주입이 용이한 재료가 바람직하다. 투명 전극 또는 반투명 전극으로서, 전기 전도도가 높은 금속 산화물, 금속 황화물이나 금속의 박막을 사용할 수 있다. 투명 전극으로서 산화인듐, 산화아연, 산화주석 및 이들의 복합체인 ITO, IZO가 바람직하나, 이것에 한정되는 것은 아니다.
- [0125] (유기 발광 디바이스)
- [0126] 본 실시형태의 유기 EL 소자(100, 100')는 가시광영역의 반사율이 낮고, 외부 반사가 억제되어 있기 때문에, 편광판을 사용하지 않는, 편광판이 없는 유기 EL 표시장치를 제작하는 것이 가능하다.
- [0127] 유기 EL 표시장치로서는 스마트폰이나 태블릿 단말 등의 휴대단말의 디스플레이, 박형 TV 등의 디스플레이 등을 들 수 있는데, 이것에 한정되는 것은 아니다.
- [0128] 기재(10)로서 플라스틱 필름 등의 유연한 재질의 기재를 선택하면, 플렉시블한 유기 EL 표시장치로 하는 것이 가능하다.
- [0129] 본 실시형태에서는, 주로 본 발명의 유기 EL 소자용 전극, 유기 EL 소자, 유기 EL 표시장치 및 유기 EL 소자용 전극의 제조방법에 대해서 설명하였다.
- [0130] 다만, 상기 실시형태는 본 발명의 이해를 용이하게 하기 위한 일례에 불과하고, 본 발명을 한정하는 것은 아니

다. 본 발명은 그 취지를 일탈하지 않고, 변경, 개량될 수 있는 동시에, 본 발명에는 그의 등가물이 포함되는 것은 물론이다.

[0131] **실시예**

[0132] 아래에 본 발명의 유기 EL 소자용 전극의 구체적인 실시예에 대해서 설명하는데, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0133] <A. 실시예 및 비교예의 유기 EL 소자용 전극의 형성>

[0134] (A-1. 도전층 형성 공정)

[0135] 아래의 조건에서 기재 상에 실시예 1 내지 6, 비교예 1 및 2의 도전층을 적층하였다.

[0136] 스퍼터장치 : 캐러셀형 배치식 스퍼터장치

[0137] 타겟 : 5"×25", 두께 6 mm, 알루미늄(Al) 100%

[0138] 스퍼터방식 : DC 마그네트론 스퍼터

[0139] 배기장치 : 터보 분자 펌프

[0140] 도달 진공도 : 5×10^{-4} Pa

[0141] 기재온도 : 25°C(실온)

[0142] 스퍼터 전력 : 6 kW

[0143] 도전층의 막두께 : 300 ± 10 nm

[0144] Ar 유량 : 250 sccm

[0145] 사용 기재 : 유리 기재(1.1 mm 두께)

[0146] (A-2. 흑화층 적층 공정)

[0147] 아래의 조건에서 실시예 1 및 비교예 1의 도전층 위에 흑화층으로서의 MoNbO_x (x =화학양론비)를 적층하고, 실시예 2 내지 6, 비교예 2의 도전층 위에 흑화층으로서의 MoO_x (x =화학양론비)를 적층하였다.

[0148] 스퍼터장치 : 캐러셀형 배치식 스퍼터장치

[0149] 타겟 :

[0150] (실시예 1) 5"×25", 두께 6 mm, Mo 90 원자%, Nb 10 원자%

[0151] (비교예 1) 5"×25", 두께 6 mm, Mo 90 원자%, Nb 10 원자%

[0152] (실시예 2~6) 5"×25", 두께 6 mm, Mo 100 원자%

[0153] (비교예 2) 5"×25", 두께 6 mm, Mo 100 원자%

[0154] 스퍼터방식 : DC 마그네트론 스퍼터

[0155] 배기장치 : 터보 분자 펌프

[0156] 도달 진공도 : 5×10^{-4} Pa

[0157] 기재온도 : 25°C(실온)

[0158] 스퍼터 전력 : 3 kW

[0159] 흑화층의 막두께 : 50 ± 5 nm

[0160] Ar 유량 : 250 sccm

[0161] 산소유량 : 50 sccm

[0162] (A-3. 일함수 조정층 적층 공정)

- [0163] 아래의 조건에서 실시예 1 내지 6의 흑화층 위에 일함수 조정층으로서의 IGO(갈륨 도프 산화인듐)를 적층하였다. 한편, 비교예 1 및 2의 흑화층 위에는 일함수 조정층을 적층하지 않았다.
- [0164] 스퍼터장치 : 캐러셀형 배치식 스퍼터장치
- [0165] 타겟 :
- [0166] (실시예 1) 5"×25", 두께 6 mm, In₂O₃ 60 중량%, Ga₂O₃ 40 중량%
- [0167] (실시예 2) 5"×25", 두께 6 mm, In₂O₃ 60 중량%, Ga₂O₃ 40 중량%
- [0168] (실시예 3) 5"×25", 두께 6 mm, In₂O₃ 90 중량%, Sn₂O₃ 10 중량%
- [0169] (실시예 4) 5"×25", 두께 6 mm, In₂O₃ 90 중량%, ZnO 10 중량%
- [0170] (실시예 5) 5"×25", 두께 6 mm, In₂O₃ 86.5 중량%, CeO₂ 10 중량%, SnO₂ 3.2 중량%, TiO₂ 0.3 중량%
- [0171] (실시예 6) 5"×25", 두께 6 mm, In₂O₃ 96.5 중량%, WO₃ 3.0 중량%, ZnO 0.5 중량%
- [0172] 스퍼터방식 : DC 마그네트론 스퍼터
- [0173] 배기장치 : 터보 분자 펌프
- [0174] 도달 진공도 : 5×10^{-4} Pa
- [0175] 기재온도 : 25℃(실온)
- [0176] 스퍼터 전력 : 2 kW
- [0177] 일함수 조정층의 막두께 : 35 ± 5 nm
- [0178] Ar 유량 : 100 sccm
- [0179] 산소유량 : 5 sccm
- [0180] <B. 참고예의 흑화층 또는 일함수 조정층의 형성>
- [0181] (B-1. 흑화층 적층 공정)
- [0182] 아래의 조건에서 기재 상에 참고예 1 내지 3의 흑화층을 적층하였다.
- [0183] 스퍼터장치 : 캐러셀형 배치식 스퍼터장치
- [0184] 타겟 :
- [0185] (참고예 1) 5"×25", 두께 6 mm, Mo 100 원자%
- [0186] (참고예 2) 5"×25", 두께 6 mm, Mo 90 원자%, Nb 10 원자%
- [0187] (참고예 3) 5"×25", 두께 6 mm, Mo 90 원자%, Nb 7 원자%, Ta 3 원자%
- [0188] 스퍼터방식 : DC 마그네트론 스퍼터
- [0189] 배기장치 : 터보 분자 펌프
- [0190] 도달 진공도 : 5×10^{-4} Pa
- [0191] 기재온도 : 25℃(실온)
- [0192] 스퍼터 전력 : 3 kW
- [0193] 흑화층의 막두께 : 50 ± 5 nm
- [0194] Ar 유량 : 250 sccm
- [0195] 산소유량 : 50 sccm

- [0196] (B-2. 일함수 조정층 적층 공정)
- [0197] 아래의 조건에서 기재 상에 참고예 4 내지 8의 일함수 조정층을 적층하였다.
- [0198] 스퍼터장치 : 캐러셀형 배치식 스퍼터장치
- [0199] 타겟 :
- [0200] (참고예 4) 5"×25", 두께 6 mm, In₂O₃ 60 중량%, Ga₂O₃ 40 중량%
- [0201] (참고예 5) 5"×25", 두께 6 mm, In₂O₃ 90 중량%, Sn₂O₃ 10 중량%
- [0202] (참고예 6) 5"×25", 두께 6 mm, In₂O₃ 90 중량%, ZnO 10 중량%
- [0203] (참고예 7) 5"×25", 두께 6 mm, In₂O₃ 86.5 중량%, CeO₂ 10 중량%, SnO₂ 3.2 중량%, TiO₂ 0.3 중량%
- [0204] (참고예 8) 5"×25", 두께 6 mm, In₂O₃ 96.5 중량%, WO₃ 3.0 중량%, ZnO 0.5 중량%
- [0205] 스퍼터방식 : DC 마그네트론 스퍼터
- [0206] 배기장치 : 터보 분자 펌프
- [0207] 도달 진공도 : 5×10^{-4} Pa
- [0208] 기재온도 : 25℃(실온)
- [0209] 스퍼터 전력 : 2 kW
- [0210] 일함수 조정층의 막두께 : 35±5 nm
- [0211] Ar 유량 : 100 sccm
- [0212] 산소유량 : 5 sccm
- [0213] <C. 각종 시험>
- [0214] (참고시험 1 : 흑화층의 광학상수 측정)
- [0215] 참고예 1 및 참고예 2의 흑화층의 광학상수를 측정하였다. 광학상수는 분광 엘립소미터(일본분광 주식회사 제조, M-220)를 사용해서 측정하였다.
- [0216] 결과를 도 5a 및 5b에 나타낸다. 도 5a는 굴절률을 나타내는 그래프이고, 도 5b는 소외계수를 나타내는 그래프이다.
- [0217] 550 nm에 있어서의 굴절률 n 및 소외계수 k를 표 1에 나타낸다.

표 1

	기재/흑화층	굴절률 n (550nm)	소외계수 k (550nm)
참고예1	유리 기재(1.1mm)/MoO _x (50nm)	2.698	1.307
참고예2	유리 기재(1.1mm)/MoNbO _x (50nm)	2.783	1.177
참고예3	유리 기재(1.1mm)/MoNbTaO _x (50nm)	2.773	1.151

- [0218]
- [0219] (참고시험 2 : 흑화층의 반사율 측정)
- [0220] 참고예 1 내지 3의 흑화층의 반사율을 측정하였다. 반사율은 분광광도계((주)히타치 하이테크놀로지스 제조, U-4100)를 사용하여, 350 nm에서 800 nm의 파장영역에서 측정하였다.

- [0221] 결과를 도 6에 나타낸다.
- [0222] 참고예 1 내지 3의 흑화층의 반사율은 약 25% 이상 40% 이하로, 흑화층을 적층했을 뿐인 경우에는, 가시광영역에 있어서의 반사율은 10% 이하로 낮추는 것은 불가능한 것을 알 수 있었다.
- [0223] (참고시험 3 : 일함수 조정층의 반사율 측정)
- [0224] 참고예 4 내지 8의 일함수 조정층의 반사율을 측정하였다. 반사율은 분광광도계((주)히타치 하이테크놀로지스 제조, U-4100)를 사용하여, 350 nm에서 800 nm의 파장영역에서 측정하였다.
- [0225] 결과를 도 7에 나타낸다.
- [0226] 참고예 4 내지 8의 일함수 조정층의 반사율은 10%보다도 커서, 일함수 조정층을 적층했을 뿐인 경우에는, 가시광영역에 있어서의 반사율은 10% 이하로 낮추는 것은 불가능한 것을 알 수 있었다.
- [0227] (참고시험 4 : 일함수 조정층의 일함수 측정)
- [0228] 참고예 4 내지 8의 일함수 조정층의 일함수를 측정하였다.
- [0229] 일함수는 대기중 광전자 분광장치(리켄 게이키(주) 제조, 기종명 AC-2)를 사용해서 산출하였다.
- [0230] 결과를 아래의 표 2에 나타낸다.

표 2

	기재/일함수 조정층	일함수 [eV]
참고예 4	유리 기재(1.1mm)/IGO(35nm)	4.2
참고예 5	유리 기재(1.1mm)/ITO(35nm)	4.8
참고예 6	유리 기재(1.1mm)/IZO(35nm)	4.8
참고예 7	유리 기재(1.1mm)/ICO(35nm)	5.7
참고예 8	유리 기재(1.1mm)/IWZO(35nm)	5.1

- [0231]
- [0232] (시험 1 : 유기 EL 소자용 전극의 반사율 측정)
- [0233] 실시예(실시예 1 내지 6) 및 비교예(비교예 1, 비교예 2)의 전극의 반사율을 측정하였다. 반사율은 분광광도계((주)히타치 하이테크놀로지스 제조, U-4100)를 사용해서, 350 nm에서 800 nm의 파장영역에서 측정하였다.
- [0234] 결과를 도 8 및 도 9에 나타낸다.
- [0235] 도 8에 있어서 파선으로 나타내는 비교예 1의 반사율은 10% 이상이었다. 한편, 실선으로 나타내는 실시예 1의 반사율은 최대 7.4%(535 nm)로, 400 nm~700 nm의 가시광영역 전체에서 10% 이하로 낮은 값을 나타내었다.
- [0236] 도 9에 있어서 점선으로 나타내는 비교예 2의 반사율은 10% 이상이었다. 한편, 실시예 2 내지 6의 반사율은 400 nm~700 nm의 가시광영역 전체에서 10% 이하로 낮은 값을 나타내었다.
- [0237] 이들 결과로부터, 도전층에 흑화층을 적층했을 뿐인 경우에는, 가시광영역에 있어서의 반사율은 10% 이하로 낮추는 것은 불가능하고, 도전층, 흑화층, 일함수 조정층으로 이루어지는 3층 구성으로 함으로써, 가시광영역에 있어서의 반사율을 10% 이하로 할 수 있는 것을 알 수 있었다.
- [0238] (시험 2 : 유기 EL 소자용 전극의 시트 저항 및 일함수의 측정)
- [0239] 실시예 1 및 비교예 1의 전극의 시트 저항을 저항률계((주)미즈비시 케미컬 어넬리텍 제조, 기종명 MCP-T610)를 사용해서 4단자법으로 측정하였다.

[0240] 또한, 실시예 1 내지 6, 비교예 1 및 2의 전극의 일함수를 대기중 광전자 분광장치(리켄 케이키(주) 제조, 기종명 AC-2)를 사용해서 산출하였다.

[0241] 결과를 아래의 표 3에 나타낸다.

표 3

	기재/도전층/ 흑화층/일함수 조정층	시트 저항 [Ω/sq]	일함수 [eV]
비교예 1	유리 기재(1.1mm)/Al(300nm)/ MoNbO _x (50nm)/없음	0.11	5.4
비교예 2	유리 기재(1.1mm)/Al(300nm)/ MoO _x (50nm)/없음	0.11	5.5
실시예 1	유리 기재(1.1mm)/Al(300nm)/ MoNbO _x (50nm)/IGO(35nm)	0.11	4.2
실시예 2	유리 기재(1.1mm)/Al(300nm)/ MoO _x (50nm)/IGO(35nm)	0.11	4.2
실시예 3	유리 기재(1.1mm)/Al(300nm)/ MoO _x (50nm)/ITO(35nm)	0.11	4.8
실시예 4	유리 기재(1.1mm)/Al(300nm)/ MoO _x (50nm)/IZO(35nm)	0.11	4.8
실시예 5	유리 기재(1.1mm)/Al(300nm)/ MoO _x (50nm)/ICO(35nm)	0.11	5.7
실시예 6	유리 기재(1.1mm)/Al(300nm)/ MoO _x (50nm)/IWZO(35nm)	0.11	5.1

[0242]

[0243] 이상으로부터, 실시예 1의 전극의 시트 저항값은 0.11 Ω/sq로 충분히 작은 값을 나타내, 유기 EL 소자용 전극으로서 사용할 수 있는 것을 알 수 있었다. 또한, 실시예 1의 전극은 일함수 조정층을 갖지 않는 비교예 1의 시트 저항값과 동일한 값을 나타내, 일함수 조정층이 시트 저항값에 영향을 미치지 않고, 가시광영역에 있어서의 반사율을 10% 이하로 할 수 있는 것을 알 수 있었다.

[0244] 또한, 베이스가 되는 투명 도전 산화물에 첨가하는 도펀트의 종류에 따라, 일함수 조정층의 일함수를 임의의 값으로 설정할 수 있기 때문에, 유기 EL 소자의 양극으로서도, 음극으로서도 사용하는 것이 가능한 것을 알 수 있었다.

[0245] (시험 3 : 에칭 평가)

[0246] 실시예 2의 전극에 대해서 에칭 평가를 행하였다.

[0247] 실시예 2의 도전막에 포토레지스트(도쿄 오카 제조 OFPR-800LB)를 코트하고, 패터닝한 마스크 원판을 사용해서, 자외선을 조사하여 포토레지스트에 패턴을 소부(燒付)하였다. 현상액(TMAH(수산화테트라메틸암모늄) 수용액)을 사용해서, 경화되지 않은 포토레지스트를 제거하여 원판의 패턴을 현상하고, 포토레지스트가 제거된 도전막의 불필요한 부분을 에칭액(인산, 질산, 초산 혼합액)을 사용한 에칭액으로 제거하였다. 그 후, 도전막 상에 남은 포토레지스트를 박리·세정하여 실시예 2의 에칭 샘플을 얻었다.

[0248] 그 후, 실시예 2의 에칭 샘플에 대해서 SEM 단면 분석(히타치 하이테크 필딩 제조 S-4300)을 행하였다.

[0249] 실시예 2의 에칭 샘플의 SEM 단면 사진을 도 10에 나타낸다. 도 10과 같이, 에칭면이 명확한 경계로서 관찰되어, 양호한 에칭이 행하여지는 것을 알 수 있었다.

[0250] (실시예 7 : Al-Nd/질화 Mo-Nb/IGO 도전막)

[0251] 유리 기판 상에 Al-Nd 합금층(막두께 330 nm), Mo-Nb 합금의 질화층(막두께 40 nm), IGO층(막두께 30 nm)을 아래의 순서로 제작하여, 실시예 7의 도전막으로 하였다.

[0252] DC 마그네트론 스퍼터링법에 의해 유리 기판 상에 막두께 330 nm의 Al-Nd 합금층을 성막하였다.

[0253] 이어서, 타겟, 막두께, 스퍼터 전력과 도입 가스를 다음과 같이 변경하여, Al-Nd 합금층 위에 Mo-Nb 합금 질화층을 성막하였다.

[0254] · 타겟 : 두께 9 mm, Mo-Nb 타겟

[0255] · 스퍼터 전력 : 1.5 W/cm²

[0256] · 막두께 : 40 nm

[0257] · Ar 유량 : 500 sccm

[0258] · N₂ 유량 : 88 sccm

[0259] 이어서, 타겟, 막두께, 스퍼터 전력과 도입 가스를 다음과 같이 변경하여, Mo-Nb 합금의 질화층 위에 IGO층을 성막하였다.

[0260] · 타겟 : IGO 6 t 5"×62" 타겟

[0261] · 스퍼터 전력 : 2.5 W/cm²

[0262] · 막두께 : 30 nm

[0263] · Ar 유량 : 500 sccm

[0264] · O₂ 유량 : 12 sccm

[0265] 이상으로부터 실시예 7의 도전막을 얻었다.

[0266] ○도전막의 특성

[0267] 이상과 같이 성막한 실시예 7의 도전막의 특성을 측정하였다.

[0268] · 실시예 7의 도전막의 저항값 및 반사율

[0269] 실시예 7의 도전막에 대해서 분광광도계(히타치 세이사쿠쇼 제조, U-4100)를 사용하여, 파장 400 nm에서 700 nm까지의 가시광영역에 있어서의 반사율을 측정하였다. 또한, 저항률계(미즈비시 케미컬 제조 로레스타 GP)를 사용해서 저항값을, 막두께계(알박 제조, DEKTAKXT)를 사용해서 반사율을 측정하였다. 반사율의 측정결과를 도 11에, 저항값 및 막두께의 측정결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

	기재/도전층/ 특화층/일함수 조정층	시트 저항 [Ω/sq]	막두께 [Å]	비저항 [μΩ·cm]	일함수 [eV]
실시예 7	유리기재(1.1mm)/Al-Nd(330nm)/ MoNbNy(50nm)/IGO(30nm)	0.16	4302	6.81	4.2

[0270]

[0271] 도 11에 있어서 실선으로 나타내는 실시예 7의 도전막의 반사율은 400 nm~700 nm의 가시광영역 전체에서 10% 이하로 낮은 값을 나타내었다.

[0272] 또한, 실시예 7의 도전막의 시트 저항값은 0.16 Ω/sq로 충분히 작은 값을 나타내, 도전막으로서 사용할 수 있는 것을 알 수 있었다.

[0273] 이상, 본 발명의 전극의 구체적인 실시예로서 유기 EL 소자용 전극을 예로서 설명하였는데, 본 발명의 전극은 저저항으로, 가시광영역에 있어서 10% 정도 이하의 저반사율을 가지고 있기 때문에, 그 용도는 유기 EL 소자용 전극에 한정되는 것은 아니며, 전자기기용 전극 및 광학기용 전극으로서 사용하는 것도 가능하다.

[0274] 이러한 전자기기로서는, 터치패널의 정전용량형 입력장치를 예로서 들 수 있다. 여기서 터치패널이란, 터치센서와 표시장치를 일체로 구비한 터치센서 일체형 표시장치를 말한다. 터치패널로서는, 액정장치 등의 표시장치의 시인 측에, 투명 기관 상에 투명 도전막으로 형성한 패턴을 검출 전극으로 하는 터치센서 기관을 첩합(貼合)함으로써 제작된 것이나, 표시장치의 기관에 터치센서 전극 패턴을 형성하여 터치센서 일체형 표시장치로 하는 것이 있다.

[0275] 이러한 터치패널 등 표시장치의 전면에 전극 부착 기관을 배치하는 전자기기의 경우는, 표시의 시인성을 방해하지 않는 것이 필요 조건이 되기 때문에, 전극에는 차폐나 산란, 미광(迷光), 반사 등이 될 수 있는 한 적은 것

이 요구된다.

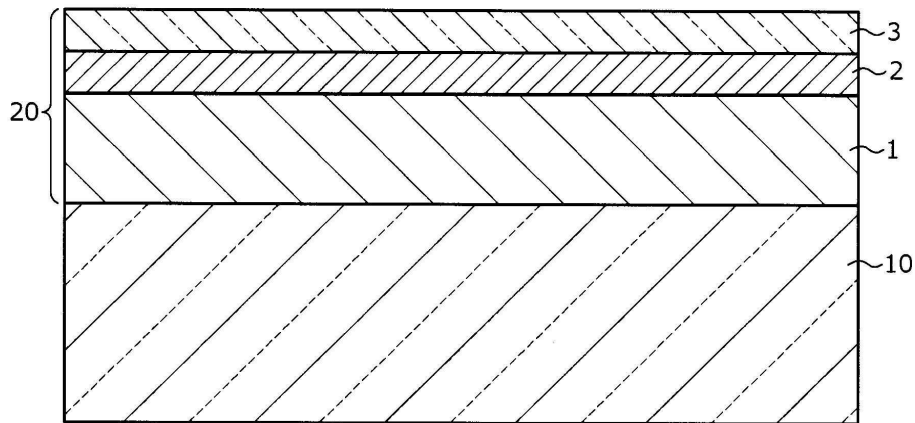
[0276] 본 발명의 전극에 의하면, 가시광영역의 반사율이 10% 이하이기 때문에, 정전용량형 터치패널식 입력장치의 전극에 사용한 경우에도, 번쩍임이 억제되어, 디스플레이의 콘트라스트비 저하가 억제됨과 동시에, 시트 저항이 $1 \Omega/\text{sq}$ 이하로 작기 때문에, 정전용량형 입력장치 등의 전자기기의 소비전력을 저감시킬 수 있다.

부호의 설명

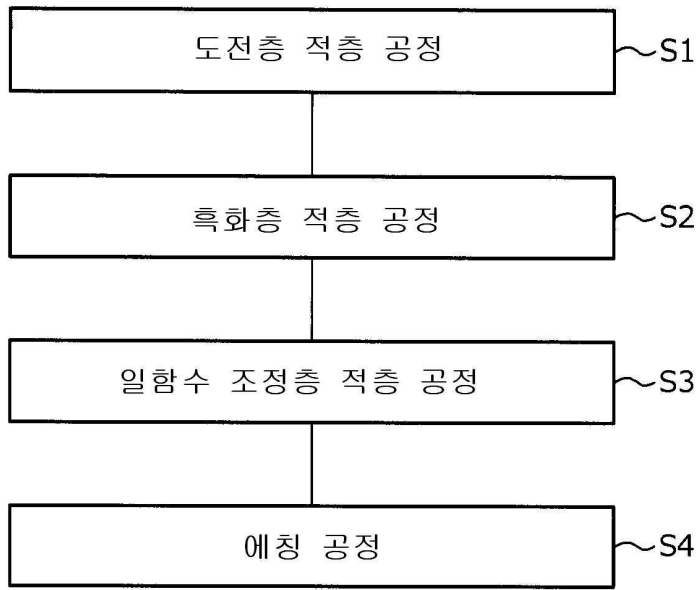
- [0277]
- 1 도전층
 - 2 흑화층
 - 3 일함수 조정층
 - 10 기재
 - 20, 20' 유기 EL 소자용 전극
 - 30 정공 수송층
 - 40 유기 발광층
 - 50 전자 수송층
 - 60, 60' 투명 전극
 - 100, 100' 유기 EL 소자
 - L 발광

도면

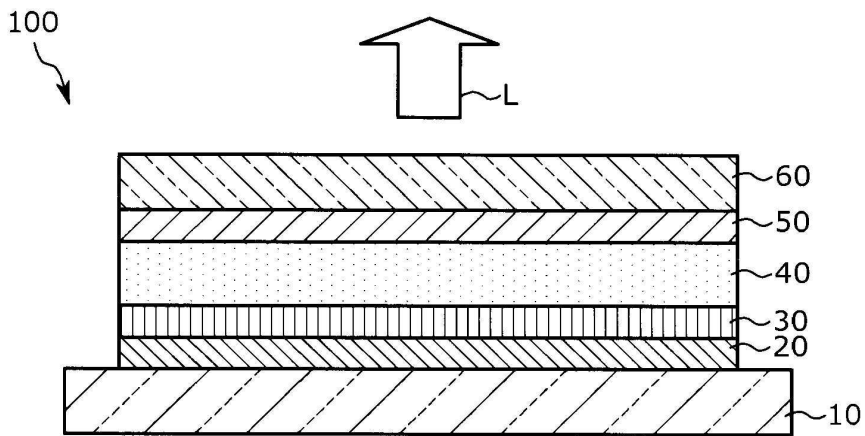
도면1



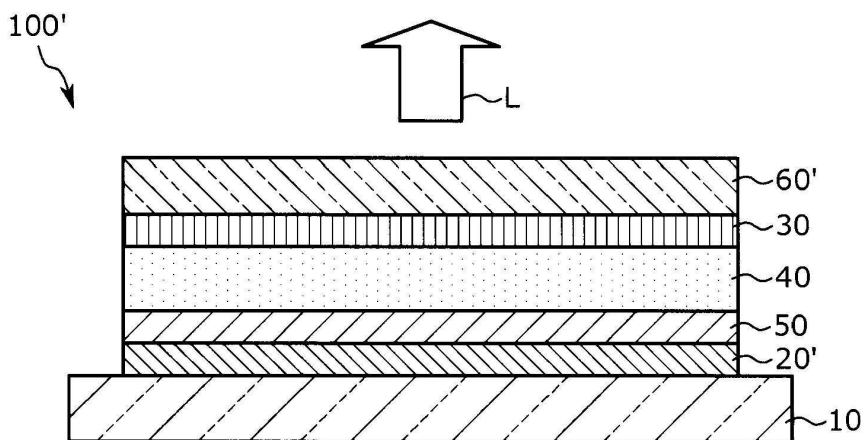
도면2



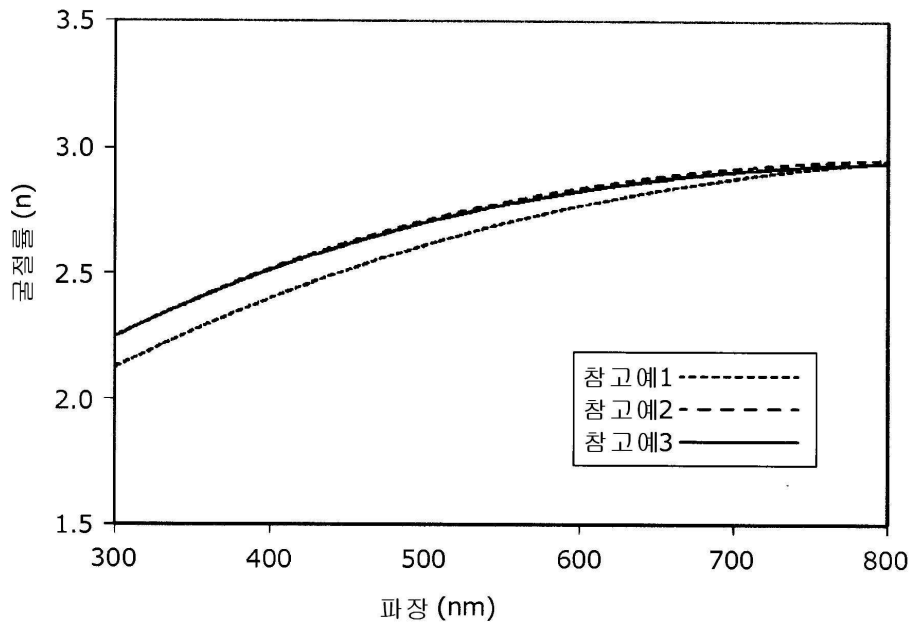
도면3



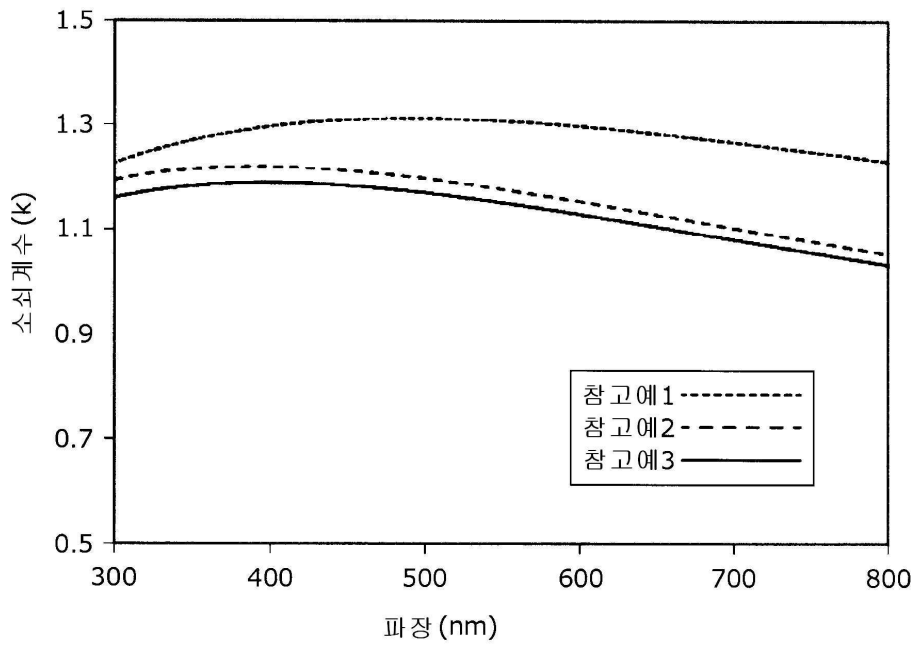
도면4



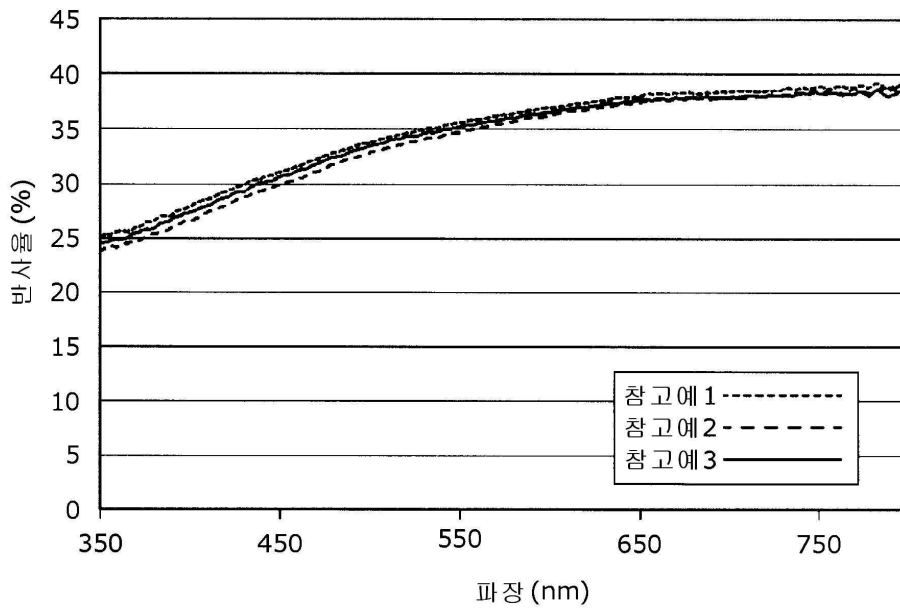
도면5a



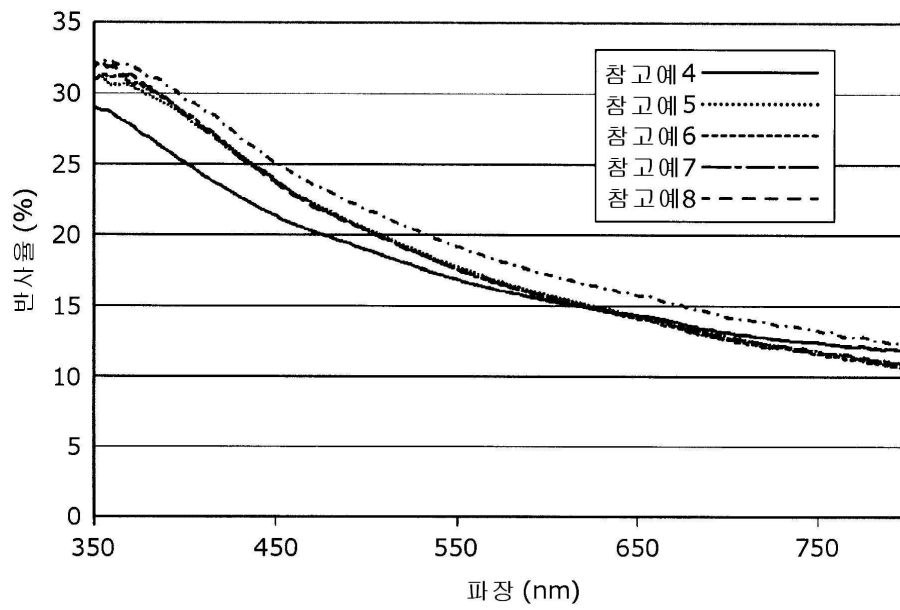
도면5b



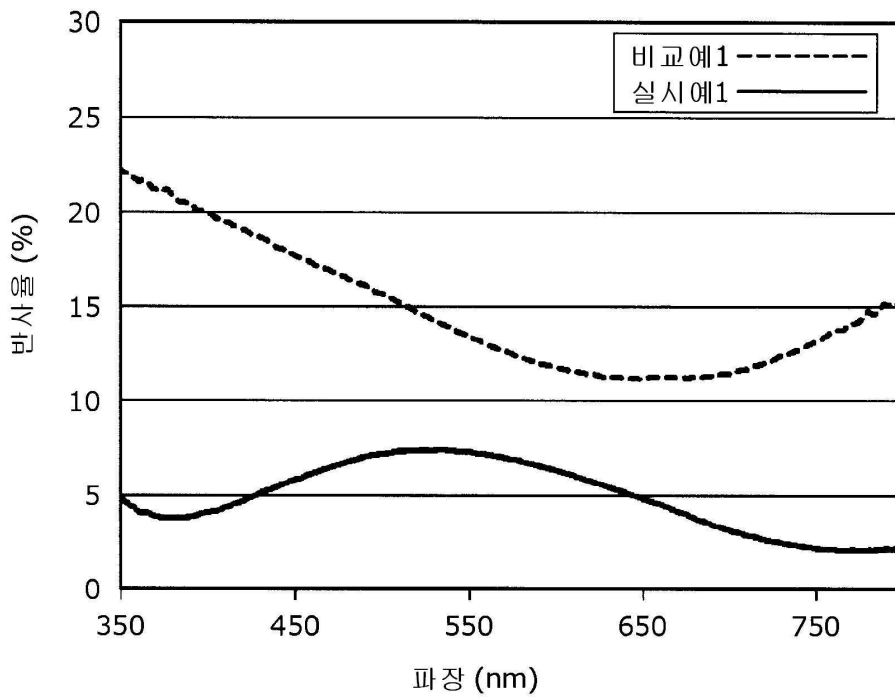
도면6



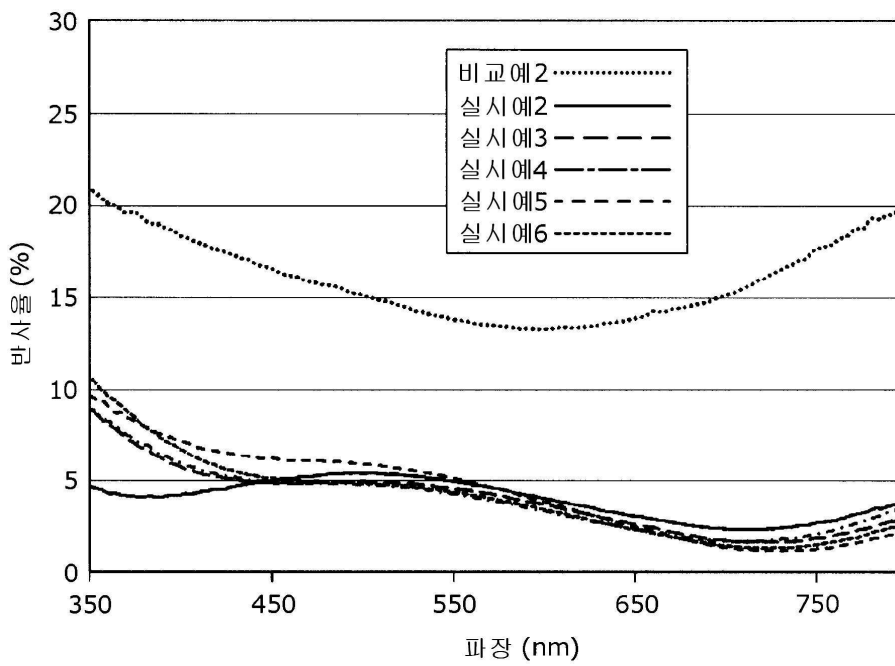
도면7



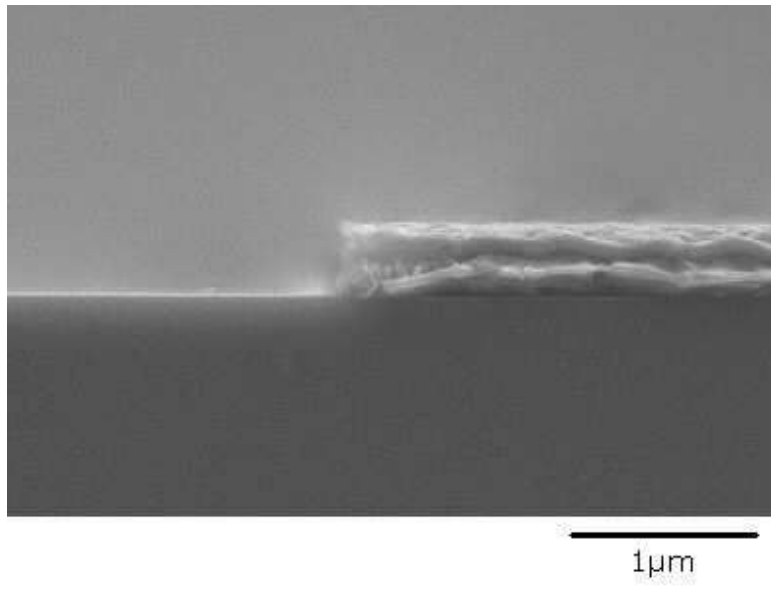
도면8



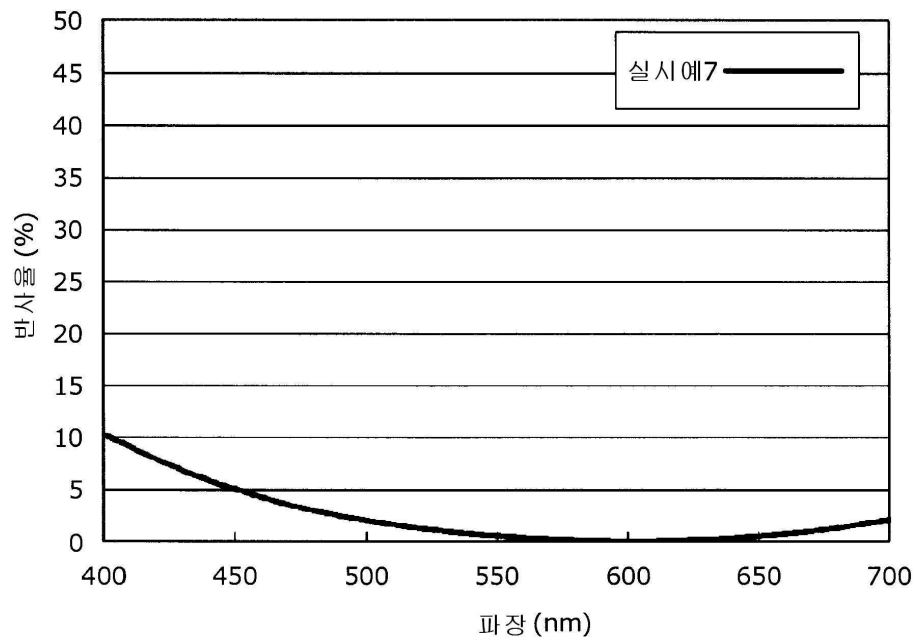
도면9



도면10



도면11



专利名称(译)	<无法获取翻译>		
公开(公告)号	KR1020190132378A	公开(公告)日	2019-11-27
申请号	KR1020197027375	申请日	2018-03-28
申请(专利权)人(译)	Jiohma Tec的株式会社		
[标]发明人	이토다카히로		
发明人	이토 다카히로		
IPC分类号	H01L51/52 H01L51/56 H05B33/02 H05B33/10 H05B33/26		
CPC分类号	H01L51/5203 H01L51/56 H05B33/02 H05B33/10 H05B33/26 H01L2251/30 H05B33/24 H05B33/28		
代理人(译)	Seojongwan		
优先权	2017065598 2017-03-29 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的是提供一种用于有机EL元件的电极和一种用于制造有机EL元件的电极的方法，所述电极能够通过减小可见光区域中的反射率来限制外部反射。任意控制工作职能；并且被应用于有机EL元件的正极和负极。所述目的通过用于有机EL元件的电极20来实现，该电极20包括：以金属或合金为主要成分的导电层1；以及以金属或合金为主要成分的导电层1。设置在导电层上的，在可见光区域的反射率为40%以下的黑化层2。功函数调整层3，由具有预定功函数的透明导电性氧化物构成，并设置在黑化层上，可见光区域的反射率为10%以下，薄层电阻为1Ω/平方或更小。

