



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0102424
 (43) 공개일자 2016년08월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01L 51/50 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
 H01L 51/42 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 H01L 51/5072 (2013.01)
 H01L 51/0081 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7016581
- (22) 출원일자(국제) 2014년12월04일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2015년06월21일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/082155
- (87) 국제공개번호 WO 2015/098458
 국제공개일자 2015년07월02일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2013-268343 2013년12월26일 일본(JP)
 JP-P-2014-190362 2014년09월18일 일본(JP)

- (71) 출원인
 고쿠리츠다이가쿠호진 토쿄고교 다이가꾸
 일본국 도쿄 메구로쿠 오오카야마 2-12-1
 고쿠리츠켄큐카이하츠호진 카가쿠기쥬츠신코키코
 일본 사이따마켄 가와구찌시 혼쵸 4쵸메 1방 8고
 아사히 가라스 가부시킴가이사
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
- (72) 발명자
 호소노 히데오
 일본 도쿄 메구로쿠 오오카야마 2-12-1 고쿠리츠
 다이가쿠호진 토쿄고교 다이가꾸 나이
 도다 요시타케
 일본 도쿄 메구로쿠 오오카야마 2-12-1 고쿠리츠
 다이가쿠호진 토쿄고교 다이가꾸 나이
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 특허법인코리아나

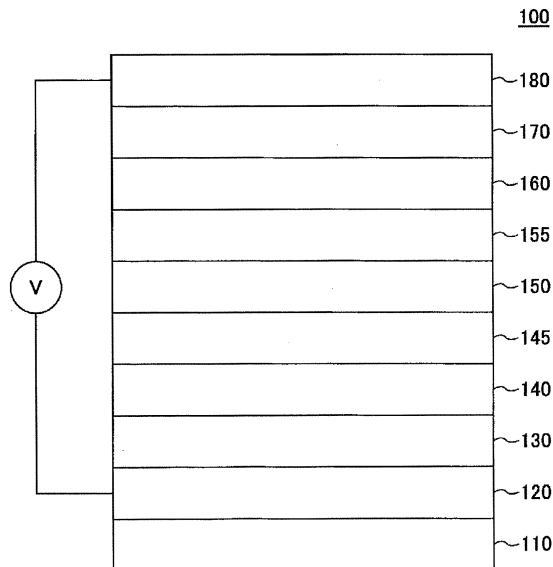
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 금속 산화물의 박막, 그 박막을 구비한 유기 일렉트로 루미네선스 소자, 태양전지, 및 유기 태양전지

(57) 요약

아연 (Zn), 규소 (Si) 및 산소 (O) 를 포함하고, Zn/(Zn + Si) 의 원자수비가 0.30 ~ 0.95 인 비정질 금속 산화물의 박막.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/0085 (2013.01)
H01L 51/4273 (2013.01)
H01L 51/5092 (2013.01)
H01L 51/5096 (2013.01)
H01L 2251/5353 (2013.01)
Y02E 10/549 (2013.01)

(72) 발명자

와타나베 도시나리

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
아사히 가라스 가부시키키가이샤 나이

미야카와 나오미치

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
아사히 가라스 가부시키키가이샤 나이

이토 가즈히로

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
아사히 가라스 가부시키키가이샤 나이

와타나베 사토루

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
아사히 가라스 가부시키키가이샤 나이

미츠이 아키라

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
아사히 가라스 가부시키키가이샤 나이

오코시 가즈토

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
아사히 가라스 가부시키키가이샤 나이

명세서

청구범위

청구항 1

아연 (Zn), 규소 (Si) 및 산소 (O) 를 포함하고, Zn/(Zn + Si) 의 원자수비가 0.30 ~ 0.95 인 비정질 금속 산화물의 박막.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

주석 (Sn), 티탄 (Ti), 인듐 (In), 갈륨 (Ga), 니오브 (Nb), 및 알루미늄 (Al) 으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 기타 금속 성분을 포함하고, 기타 금속 성분의 함유량은, 산화물 환산으로, ZnO, SiO₂, 및 기타 금속 성분의 산화물 합계 100 mol% 에 대해, 15 mol% 이하인, 박막.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

굴절률이 1.50 ~ 2.00 인, 박막.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

전자 수송성 막인, 박막.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 박막을 갖는, 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

양극과 음극 사이에 발광층을 갖고, 발광층과 음극 사이에, 상기 박막을 갖는, 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 박막이 전자 수송층, 전자 주입층, 및 홀 블록층에서 선택되는 하나 이상의 층인, 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

청구항 8

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

상기 박막의 두께가 70 nm ~ 2000 nm 인 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

청구항 9

제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 박막과 음극 사이에, 불화리튬, 탄산세슘, 염화나트륨, 불화세슘, 산화리튬, 산화바륨, 탄산바륨, 및 8-퀴놀리노라토리튬으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상으로 구성된 전자 주입층을 갖는, 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

청구항 10

제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 박막은, 상기 음극과 직접 접촉하는, 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

청구항 11

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 박막을 갖는, 태양전지.

청구항 12

제 11 항에 있어서,
상기 박막이, 전자 수송층, 전자 주입층, 및 홀 블록층에서 선택되는 하나 이상의 층인, 태양전지.

청구항 13

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 박막을 갖는, 유기 태양전지.

청구항 14

제 13 항에 있어서,
상기 박막이, 전자 수송층, 전자 주입층, 및 홀 블록층에서 선택되는 하나 이상의 층인, 유기 태양전지.

청구항 15

아연 (Zn), 규소 (Si) 및 산소 (O) 를 포함하고, $Zn/(Zn + Si)$ 의 원자수비가 0.30 ~ 0.95 인 금속 산화물의 박막.

청구항 16

제 15 항에 기재된 박막을 갖는, 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

청구항 17

제 15 항에 기재된 박막을 갖는, 태양전지.

청구항 18

제 15 항에 기재된 박막을 갖는, 유기 태양전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 금속 산화물의 박막, 그 박막을 구비한 유기 일렉트로 루미네선스 소자, 태양전지, 및 유기 태양전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 일렉트로 루미네선스 소자나 유기 태양전지 등의 유기 디바이스가 활발히 개발되고 있다. 예를 들어, 유기 일렉트로 루미네선스 소자는, 디스플레이, 백라이트 및 조명 용도 등에 널리 사용되고 있다.

[0003] 일반적으로, 유기 일렉트로 루미네선스 소자는, 2 개의 전극 (양극 및 음극) 과, 이들 전극 사이에 설치된 유기 발광층을 갖는다. 양 전극 사이에 전압을 인가하면, 각각의 전극으로부터 유기 발광층으로 홀 및 전자가 주입된다. 이 홀과 전자가 유기 발광층 내에서 재결합했을 때에 결합 에너지가 발생하고, 이 결합 에너지에 의해 유기 발광층 중의 유기 발광 재료가 여기된다. 여기한 발광 재료가 기저 상태로 돌아갈 때에 발광이 발생하기 때문에, 이것을 이용함으로써 발광 소자가 얻어진다.

[0004] 또한, 통상적인 경우, 유기 일렉트로 루미네선스 소자는, 추가로 홀 주입층 및/또는 홀 수송층, 그리고 전자 주입층 및/또는 전자 수송층을 갖는다. 홀 주입층 및 홀 수송층은, 양극과 유기 발광층 사이에 배치되고, 유기 발광층에 홀을 선택적으로 주입하는 역할을 갖는다. 또, 전자 주입층 및 전자 수송층은, 음극과 유기 발

광층 사이에 배치되고, 유기 발광층에 전자를 선택적으로 주입하는 역할을 갖는다 (특허문헌 1). 이들 층을 배치함으로써, 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 발광 효율이 높아지는 것이 알려져 있다.

[0005] 또, 일반적인 유기 태양전지는, 1 쌍의 전극과, 전극 사이에 배치된 유기 광전 변환층을 갖는다. 광의 입사에 수반해, 유기 광전 변환층에서 홀과 전자가 발생한다. 이 홀과 전자가, 각각 홀을 인출하는 측의 전극과 전자를 인출하는 측의 전극으로부터 인출됨으로써 전력이 발생한다. 또, 유기 태양전지가 광 검출기로서 작용하는 경우에는, 유기 광전 변환층에 있어서 광이 전기 신호로 변환되는 것에 의해, 광이 검출된다.

[0006] 유기 태양전지의 경우도, 전자 주입층 및 전자 수송층이 전자가 인출되는 측의 전극과 유기 광전 변환층 사이에 배치되는 것이 바람직하다. 홀 주입층 및 홀 수송층이, 홀이 인출되는 측의 전극과 유기 광전 변환층 사이에 배치되는 것이 바람직하다. 이들 층을 배치함으로써, 유기 태양전지의 변환 효율을 높일 수 있다. 진술한 유기 태양전지의 경우는 일레이고 무기 태양전지를 포함하는 태양전지의 경우에도 변환 효율을 높일 수 있다. 또한 여기서는, 광 흡수와 전류의 발생에 유기 화합물을 사용하는 것을 유기 태양전지로 하고, 실리콘 등의 무기물이나 갈륨비소 등의 무기 화합물을 사용하는 것을 무기 태양전지로 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2001-176667호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그러나, 유기 디바이스의 특성은 아직도 불충분하여, 유기 디바이스의 특성을 향상시키기 위해, 전자 수송층 등 각 층 부재의 성능 향상이 요구되고 있다. 그 때문에, 특성을 향상시킬 수 있는 층 부재가 요구되고 있다.

특히, 유기 일렉트로 루미네선스 소자에 있어서, 높은 전자 이동도를 갖는 유기물은 발견되어 있지 않고, 전자 수송층을 두껍게 하는 것은 소자의 구동 전압이 높아지는 것으로 직결된다. 그 때문에, 음극과 발광층의 간격을 넓히는 것이 어렵다. 음극은 일반적으로 일함수가 낮은 알루미늄이나 마그네슘의 금속이 사용되는 경우가 많지만, 이와 같이 금속이 발광층의 근거리에서 위치한 경우, 금속의 표면에서 에바네센트광 (근접장광) 과 표면 플라즈몬이 커플링해 광 손실이 생긴다. 이와 같은 손실은 외부 양자 효율 (발광층에 주입하는 전자수에 대해 유기 일렉트로 루미네선스 소자 외부로 방사되는 광자수의 비율) 을 크게 저하시키는 원인이 되고 있다.

[0009] 본 발명은, 상기 서술한 바와 같은 문제를 감안하여, 전자 수송성이 우수한 박막을 제공하는 것을 과제의 하나로 한다. 또, 본 발명은, 종래에 비해 양호한 안정성을 갖고, 높은 신뢰성을 갖는 유기 일렉트로 루미네선스 소자를 제공하는 것을 과제의 하나로 한다. 또, 본 발명은, 종래에 비해 양호한 안정성을 갖고, 높은 신뢰성을 갖는 태양전지를 제공하는 것을 과제의 하나로 한다. 또한 본 발명은, 종래에 비해 양호한 안정성을 갖고, 높은 신뢰성을 갖는 유기 태양전지를 제공하는 것을 과제의 하나로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은, 아연 (Zn), 규소 (Si) 및 산소 (O) 를 포함하고, Zn/(Zn + Si) 의 원자수비가 0.30 ~ 0.95 인 비정질 금속 산화물의 박막을 제공한다.

[0011] 또 본 발명은, 상기 박막을 갖는, 유기 일렉트로 루미네선스 소자를 제공한다.

[0012] 또 본 발명은, 상기 박막을 갖는, 유기 태양전지를 제공한다.

[0013] 또한 본 발명은, 아연 (Zn), 규소 (Si) 및 산소 (O) 를 포함하고, Zn/(Zn + Si) 의 원자수비가 0.30 ~ 0.95 인 금속 산화물의 박막을 제공한다.

[0014] 또 본 발명은, 상기 박막을 갖는 유기 일렉트로 루미네선스 소자를 제공한다.

[0015] 또 본 발명은, 상기 박막을 갖는 태양전지를 제공한다.

[0016] 또 본 발명은, 상기 박막을 갖는 유기 태양전지를 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에서는, 전자 수송성이 우수한 박막을 제공할 수 있다. 또 본 발명에서는, 종래에 비해 양호한 안정성을 갖고, 높은 신뢰성을 갖는 유기 일렉트로 루미네선스 소자를 제공할 수 있다. 또 본 발명에서는, 종래에 비해 양호한 안정성을 갖고, 높은 신뢰성을 갖는 태양전지를 제공할 수 있다. 또 본 발명에서는, 종래에 비해 양호한 안정성을 갖고, 높은 신뢰성을 갖는 유기 태양전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1 은 본 발명의 일실시예에 의한 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 구성을 개략적으로 나타낸 단면도이다.
- 도 2 는 예 1 ~ 예 9 에서 각각 얻어진 박막의 XRD 스펙트럼이다.
- 도 3 은 예 1 에서 얻어진 박막의 UPS 스펙트럼 (일함수) 이다.
- 도 4 는 예 1 에서 얻어진 박막의 UPS 스펙트럼 (이온화 포텐셜) 이다.
- 도 5 는 예 1 에서 얻어진 박막의 Tauc 플롯이다.
- 도 6 은 예 2 에서 얻어진 박막의 Tauc 플롯이다.
- 도 7 은 전자 온리 소자 (10) 에 있어서의 실측값의 전류-전압 특성과, 예 2 ~ 7 의 얻어진 저항률로부터 구해진 산출값의 전류-전압 특성을 정리해 나타낸 그래프이다.
- 도 8 은 유기 일렉트로 루미네선스 소자 (200) 에 있어서의, 발광 특성의 평가 시험 결과를 정리해 나타낸 그래프이다.
- 도 9 는 샘플 A 및 B 의 전류-전압 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 10 은 샘플 C-2 에 있어서 얻어진, 전류-전압 특성의 측정 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 11 은 샘플 D, E 의 휘도-전압 특성을 나타내는 그래프이다.
- 도 12 는 샘플 F 의 휘도-전압 특성을 나타내는 그래프이다.
- 도 13 은 샘플 G 의 휘도-전압 특성을 나타내는 그래프이다.
- 도 14 는 샘플 H ~ M 의 전류 밀도-전압 특성을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 본원 명세서에 있어서, 「아연 (Zn), 규소 (Si) 및 산소 (O) 를 포함하고, Zn/(Zn + Si) 의 원자수비가 0.30 ~ 0.95 인 비정질 금속 산화물」을, 간단히 「비정질 금속 산화물」이라고도 칭한다.
- [0020] 또, 「아연 (Zn), 규소 (Si) 및 산소 (O) 를 포함하고, Zn/(Zn + Si) 의 원자수비가 0.30 ~ 0.95 인 비정질 금속 산화물의 박막」을 「비정질 금속 산화물의 박막」이라고도 칭한다.
- [0021] (비정질 금속 산화물의 박막)
- [0022] 본 발명의 일실시예에서는, 아연 (Zn), 규소 (Si) 및 산소 (O) 를 포함하고, Zn/(Zn + Si) 의 원자수비가 0.30 ~ 0.95 인 비정질 금속 산화물의 박막이 제공된다.
- [0023] 본 발명의 일실시예에서는, 비정질 금속 산화물의 박막에 있어서, Zn/(Zn + Si) 의 원자수비가 0.30 이상으로 되어 있다. 이 때문에, 충분히 큰 전자 이동도가 얻어지고, 유기 디바이스의 구동 전압 상승이 억제된다.
- [0024] 비정질 금속 산화물의 박막에 있어서, Zn/(Zn + Si) 의 원자수비는, 0.70 ~ 0.94 여도 되고, 0.80 ~ 0.92 여도 되며, 0.85 ~ 0.90 이어도 된다.
- [0025] 비정질 금속 산화물은, $xZnO-(1-x)SiO_2$ ($x = 0.30 \sim 0.95$) 로 나타내는 화학 조성으로 나타내는 것이 바람직하다. x 는 0.70 ~ 0.94 여도 되고, 0.80 ~ 0.92 여도 되며, 0.85 ~ 0.90 이어도 된다. 비정질 금속 산화물은, 복합 산화물의 형태인 것이 바람직하다.

- [0026] 비정질 금속 산화물의 박막은, 실질적으로 ZnO 및 SiO₂ 로 이루어지는 것이 바람직하다. 단, 비정질 금속 산화물의 박막은, 추가로 주석 (Sn), 티탄 (Ti), 인듐 (In), 갈륨 (Ga), 니오브 (Nb), 및 알루미늄 (Al) 으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 기타 금속 성분을 포함해도 된다. 기타 금속 성분의 함유량은, 산화물 환산으로 ZnO, SiO₂, 및 기타 금속 성분의 산화물의 합계 100 mol% 에 대해, 바람직하게는 15 mol% 이하이고, 보다 바람직하게는 10 mol% 이하이며, 더 바람직하게는 5 mol% 이하이다. 또한, 산화물 환산 시에는 SnO₂, TiO₂, In₂O₃, Ga₂O₃, Nb₂O₅, 또는 Al₂O₃ 으로서 산출하는 것으로 한다.
- [0027] 비정질 금속 산화물의 박막의 조성은, 막두께가 200 nm 이상인 경우에는, EPMA 를 사용하여 기관 보정을 실시함으로써 분석할 수 있다. 또, 비정질 금속 산화물의 박막 조성은, 막두께가 700 nm 이상인 경우에는 SEM-EDX 를 사용하여, 10 kV 의 가속 전압으로 분석할 수 있다. 또, XRF 를 사용하여 기관 보정을 실시함으로써도 분석할 수 있다. 또, ICP 를 사용하는 경우, 비정질 금속 산화물의 박막은, 1 mm² 이상의 체적을 사용함으로써 분석할 수 있다.
- [0028] 비정질 금속 산화물의 박막은, X 선 회절에 있어서 명확한 피크가 보이지 않고, 하기 식 (1) 로 나타내는 세러의 식으로 구해지는 결정자 직경 (세러 직경) 이 5.2 nm 이하라는 특징을 갖는다. ZnO (우르츠형) 의 격자 정수는 a = 0.33 nm, c = 0.52 nm 이므로, 이것은 결정자에 있어서의 원자의 배열이 16 열 이하인 상태를 의미한다. 세러 직경 L 은 세러 정수를 K, X 선 파장을 λ, 반치폭을 β, 피크 위치를 θ 로 하면,
- [0029]
$$L = K\lambda / (\beta \cos \theta) \quad \text{식(1)}$$
- [0030] 로 나타낸다. 세러 정수 K 는 0.9 이다. X 선 파장 λ 는 0.154 nm 이다.
- [0031] 비정질 금속 산화물의 박막은, 평탄성이 우수한 막이다. 평탄성은 원자간력 현미경 (AFM) 에 의해 측정할 수 있고, 본 발명에 있어서는 20 μm 평방의 측정 범위에 있어서 자승 평균 면 조도 (RMS) 가 10 nm 이하인 것이 바람직하다. 5 nm 이하가 보다 바람직하고, 2 nm 이하가 더 바람직하다. 이와 같은 평탄도임으로써, 화학 기계 연마 (CMP) 공정을 생략할 수 있다. 20 μm 평방의 측정 범위에 있어서의 RMS 조도가 10 nm 보다 큰 경우, 예를 들어 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 보텀 전극과 탑 전극이 국소적으로 가까워져, 전기적으로 단락되기 쉬워지기 때문에 바람직하지 않다.
- [0032] 비정질 금속 산화물의 박막의 전자 이동도는, 10⁻⁴ cm²·V⁻¹·s⁻¹ ~ 10² cm²·V⁻¹·s⁻¹ 이어도 되고, 10⁻³ cm²·V⁻¹·s⁻¹ ~ 10² cm²·V⁻¹·s⁻¹ 이어도 되며, 10⁻² cm²·V⁻¹·s⁻¹ ~ 10² cm²·V⁻¹·s⁻¹ 이어도 된다.
- [0033] 비정질 금속 산화물의 박막의 전자 밀도는, 1 × 10¹⁸ cm⁻³ ~ 1 × 10²¹ cm⁻³ 이어도 되고, 5 × 10¹⁸ cm⁻³ ~ 5 × 10²⁰ cm⁻³ 이어도 되며, 1 × 10¹⁹ cm⁻³ ~ 1 × 10²⁰ cm⁻³ 이어도 된다.
- [0034] 이와 같은 전자 이동도 및 전자 밀도를 갖는 비정질 금속 산화물의 박막은, 도전성이 높고, 전자 수송성이 높다. 그 때문에, 전자 수송성 막으로서 바람직하다.
- [0035] 비정질 금속 산화물의 박막의 전자 이동도는, 홀 측정법 또는 타임 오브 플라이트 (Time-of-Flight (TOF)) 법 등에 의해 구할 수 있다. 비정질 금속 산화물의 박막의 전자 밀도는, 요오드 적정법 또는 홀 측정법 등에 의해 구할 수 있다.
- [0036] 비정질 금속 산화물의 박막의 전자 친화력은, 2.0 eV ~ 4.0 eV 여도 되고, 2.2 eV ~ 3.5 eV 여도 되며, 2.5 eV ~ 3.0 eV 여도 된다. 전자 친화력이 2.0 eV 이상이면, 예를 들어 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 층부재로서 사용했을 때에, 비정질 금속 산화물의 박막의 전자 주입 특성이 양호해지고, 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 발광 효율이 향상된다. 또, 전자 친화력이 4.0 eV 이하이면, 유기 일렉트로 루미네선스 소자로부터 충분한 발광이 얻어지기 쉽다. 이와 같이, 비정질 금속 산화물의 박막은, 전자 주입성을 갖는 전자 수송성 막으로서도 바람직하다.
- [0037] 비정질 금속 산화물의 이온화 포텐셜은, 5.5 eV ~ 8.5 eV 여도 되고, 5.7 eV ~ 7.5 eV 여도 되며, 5.9 eV ~ 7.0 eV 여도 된다. 이와 같이 큰 이온화 포텐셜을 갖는 비정질 금속 산화물의 박막은, 홀 블록 효과가 높고, 전자만을 선택적으로 수송할 수 있다. 그 때문에, 비정질 금속 산화물의 박막은, 홀 블록성을 갖는 전자 수송성 막으로서도 바람직하다.
- [0038] 비정질 금속 산화물의 박막의 두께는, 이것에 한정되는 것은 아니지만, 10 μm 이하여도 되고, 2 μm 이하여도 된

다. 1 nm 이상이어도 된다.

- [0039] 비정질 금속 산화물의 박막의 굴절률은, 1.50 ~ 2.00 이어도 되고, 1.60 ~ 1.95 여도 되며, 1.70 ~ 1.90 이어도 된다. 유기물층은, 일반적으로 1.6 ~ 1.8 의 굴절률을 가지고 있고, 비정질 금속 산화물의 박막과의 굴절률차가 작기 때문에, 비정질 금속 산화물의 박막과 유기물층의 계면에 있어서의 전체 반사에 의한 손실이 적다는 효과가 얻어진다.
- [0040] 비정질 금속 산화물의 박막은, 단독으로 제공되어도 되고, 기판 상에 형성된 상태로 제공되어도 된다. 후자의 경우, 기판의 재질은 특별히 한정되지 않는다. 기판은, 예를 들어 유리와 같은, 700 °C 를 초과하는 고온에서 너무 양호한 내열성을 갖지 않는 재료로 구성되어도 된다.
- [0041] 비정질 금속 산화물의 박막은, 아연 (Zn) 및 규소 (Si) 를 포함하는 타겟을 사용하여, 기상 증착법에 의해, 기판 상에 성막을 실시함으로써 형성할 수 있다.
- [0042] 본원에 있어서 「기상 증착법」이란, 물리 기상 성막 (PVD) 법, PLD 법, 스퍼터링법, 및 진공 증착법을 포함하는, 타겟 원료를 기화시키고 나서 이 원료를 기판 상에 퇴적시키는 성막 방법의 총칭을 의미한다.
- [0043] 스퍼터링법에는, DC (직류) 스퍼터링법, 고주파 스퍼터링법, 헬리콘과 스퍼터링법, 이온 빔 스퍼터링법, 및 마그네트론 스퍼터링법 등이 포함된다. 스퍼터링법으로는, 대면적 영역에, 비교적 균일하게 박막을 성막할 수 있다.
- [0044] 타겟은, Zn 및 Si 를 포함하는 것이면 된다. Zn 및 Si 는, 단독의 타겟에 포함되어 있어도 되고, 복수의 타겟에 따로따로 포함되어 있어도 된다. 타겟에 있어서, Zn 및 Si 는, 각각 금속 또는 금속 산화물로서 존재해도 되고, 합금 또는 복합 금속 산화물로서 존재해도 된다. 금속 산화물 또는 복합 금속 산화물은, 결정이어도 되고, 비정질이어도 된다.
- [0045] 타겟은, Zn 및 Si 외에, Sn, Ti, In, Ga, Nb, 및 Al 로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 기타 금속 성분을 포함해도 된다. Zn, Si 및 기타 금속 성분은, 단독의 타겟에 포함되어 있어도 되고, 복수의 타겟에 따로따로 포함되어 있어도 된다. 타겟에 있어서 Zn, Si 및 기타 금속 성분은, 각각 금속 또는 금속 산화물로서 존재해도 되고, 2 종 이상의 금속의 합금 또는 복합 금속 산화물로서 존재해도 된다. 금속 산화물 또는 복합 금속 산화물은, 결정이어도 되고, 비정질이어도 된다.
- [0046] 타겟의 상대 밀도는 90 % 이상이 바람직하다.
- [0047] 단독 타겟을 사용하는 경우, 타겟에 있어서의 Zn/(Zn + Si) 의 원자수비는, 0.30 ~ 0.95 여도 되고, 0.70 ~ 0.94 여도 되며, 0.80 ~ 0.92 여도 되고, 0.85 ~ 0.90 이어도 된다. 단독 타겟이, Zn 및 Si 외에 Sn, Ti, In, Ga, Nb, 및 Al 로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 기타 금속 성분을 포함하는 경우, 기타 금속 성분의 함유량은, 산화물 환산으로 ZnO, SiO₂ 및 기타 금속 성분의 산화물의 합계 100 mol% 에 대해, 바람직하게는 15 mol% 이하이고, 보다 바람직하게는 10 mol% 이하이며, 더 바람직하게는 5 mol% 이하이다. 또한, 산화물 환산 시에는, SnO₂, TiO₂, In₂O₃, Ga₂O₃, Nb₂O₅, 또는 Al₂O₃ 으로서 산출하는 것으로 한다. 타겟의 조성 분석은, XRF 법 등에 의해 실시할 수 있다. 또한, 형성되는 비정질 금속 산화물의 박막에 있어서의 조성은, 사용한 타겟의 조성비와 다른 경우가 있다.
- [0048] 복수의 타겟을 사용하는 경우, 예를 들어 금속 Si 의 타겟과 ZnO 의 타겟을 동시에 스퍼터함으로써, 본 발명의 비정질 금속 산화물의 박막을 얻을 수 있다. 기타 복수의 타겟의 조합으로는, ZnO 의 타겟과 SiO₂ 의 타겟의 조합, ZnO 및 SiO₂ 를 포함하고, ZnO 비율이 상이한 복수의 타겟의 조합, 금속 Zn 의 타겟과 금속 Si 의 타겟의 조합, 금속 Zn 의 타겟과 SiO₂ 의 타겟의 조합, 금속 Zn 또는 금속 Si 를 포함하는 타겟과 ZnO 및 SiO₂ 를 포함하는 타겟의 조합 등을 들 수 있다.
- [0049] 복수의 타겟을 동시에 사용하는 경우, 각각의 타겟에 인가하는 전력을 조절함으로써 원하는 조성을 갖는 비정질 금속 산화물의 박막을 얻을 수 있다.
- [0050] 비정질 금속 산화물의 박막을 성막할 때의 피성막 기관은, 「적극적으로」는 가열하지 않는다. 예를 들어, 피성막 기관 설치부 부근을 히터 등으로 가열하지 않는다. 피성막 기관의 온도가 상승함으로써, 비정질 금속 산화물의 박막이 얻어지기 어려워지기 때문이다. 단, 이온 충격 등에 의한 스퍼터 성막 그 자체에 의해 피성막 기관은 「부수적으로」 가열될 수 있다. 이 경우, 어느 정도 피성막 기관의 온도가 상승할지는, 스퍼

터 성막의 조건에 의존한다. 피성막 기관의 온도 상승을 피하기 위해, 피성막 기관을 「적극적으로」 냉각해도 된다. 피성막 기관의 온도는 70 °C 이하에서 성막을 실시하는 것이 바람직하다. 60 °C 이하여도 되고, 50 °C 이하여도 된다. 기관 온도는 스퍼터 장치의 챔버 내의 기관에 열전대의 선단(先端)을 압박함으로써 측정할 수 있다.

- [0051] 피성막 기관을 「적극적으로」 가열하지 않는 경우, 기관의 재료로서, 예를 들어 유리나 플라스틱과 같은, 700 °C 를 초과하는 고온측에서 내열성이 저하하는 재료를 사용할 수 있게 된다.
- [0052] 스퍼터링 가스의 압력(스퍼터 장치의 챔버 내 압력)은 0.05 Pa ~ 10 Pa 의 범위가 바람직하고, 0.1 Pa ~ 5 Pa 가 보다 바람직하며, 0.2 Pa ~ 3 Pa 가 더 바람직하다. 이 범위이면, 스퍼터링 가스의 압력이 지나치게 낮은 경우가 없기 때문에, 플라즈마가 안정적으로 된다. 또, 스퍼터링 가스의 압력이 지나치게 높은 경우가 없기 때문에, 이온 충격이 증가하는 것에 의한 피성막 기관의 온도 상승을 억제할 수 있다.
- [0053] 타겟과 피성막 기관의 간격(T-S 거리)은, 2 cm ~ 20 cm 가 바람직하고, 3 cm ~ 15 cm 가 보다 바람직하며, 5 cm ~ 12 cm 가 더 바람직하다. 이 범위이면, T-S 거리가 지나치게 작은 경우가 없기 때문에, 피성막 기관의 온도 상승을 억제할 수 있고, 또한 두께가 균일한 박막이 쉽게 얻어진다. 또, T-S 거리가 지나치게 큰 경우가 없기 때문에, 충분한 성막 레이트를 얻을 수 있어, 생산 효율을 잘 저하시키지 않는다.
- [0054] 사용되는 스퍼터링 가스는, 특별히 한정되지 않는다. 스퍼터링 가스는, 불활성 가스 또는 희가스여도 된다. 산소를 함유해도 된다. 불활성 가스로는, 예를 들어, N₂ 가스를 들 수 있다. 또, 희가스로는, He (헬륨), Ne (네온), Ar (아르곤), Kr (크립톤), 및 Xe (크세논) 를 들 수 있다. 이들은, 단독으로 사용해도 되고, 다른 가스와 병용해도 된다. 혹은, 스퍼터링 가스는, NO (일산화질소) 나 CO (일산화탄소) 와 같은 환원성 가스여도 된다.
- [0055] 본 발명의 일실시예에 의한 비정질 금속 산화물의 박막은, 유기 일렉트로 루미네선스 소자나 유기 태양전지 등의 유기 디바이스용 층 부재 등에 적용할 수 있다. 예를 들어, 유기 일렉트로 루미네선스 소자나 유기 태양전지에 있어서 전자 수송성이 요구되는 층, 구체적으로는 전자 수송층, 전자 주입층, 및 홀 블록층으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 층에 적용한 경우, 유기 디바이스의 특성을 한층 더 높일 수 있게 된다. 예를 들어, 양호한 안정성을 갖고, 높은 신뢰성을 갖는 유기 디바이스를 제공할 수 있다. 또, 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 경우에는, 발광 효율을 높일 수 있게 된다. 또, 유기 태양전지의 경우에는, 변환 효율을 높일 수 있게 된다. 전술한 유기 태양전지의 경우에는, 무기 태양전지를 포함하는 태양전지의 경우에도, 변환 효율을 높일 수 있게 된다.
- [0056] (유기 일렉트로 루미네선스 소자)
- [0057] 본 발명의 일실시예에 의한 비정질 금속 산화물의 박막은, 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 층 부재로서 사용할 수 있다. 본 발명의 일실시예에 의한 유기 일렉트로 루미네선스 소자는, 1 쌍의 전극인 양극 및 음극과, 이들 양극과 음극 사이에 배치된 발광층을 갖고, 발광층과 음극 사이에는, 「비정질 금속 산화물의 박막」이 배치된다. 이 「비정질 금속 산화물의 박막」은, 전자 수송층, 전자 주입층, 및 홀 블록층에서 선택되는 하나 이상의 층으로서 배치되면 된다.
- [0058] 즉, 본 발명의 유기 일렉트로 루미네선스 소자는,
- [0059] 비정질 금속 산화물의 박막이 전자 수송층으로서 배치된 구조 ;
- [0060] 비정질 금속 산화물의 박막이 전자 주입층으로서 배치된 구조 ;
- [0061] 비정질 금속 산화물의 박막이 홀 블록층으로서 배치된 구조 ;
- [0062] 비정질 금속 산화물의 박막이 전자 수송층과 전자 주입층을 겸해 배치된 구조 ;
- [0063] 비정질 금속 산화물의 박막이 전자 수송층과 홀 블록층을 겸해 배치된 구조 ;
- [0064] 비정질 금속 산화물의 박막이 전자 수송층과 전자 주입층과 홀 블록층을 겸해 배치된 구조 중 어느 것이면 된다.
- [0065] 본 발명의 유기 일렉트로 루미네선스 소자는, 양극과 음극 사이에 발광층을 갖고, 발광층과 음극 사이에,
- [0066] 비정질 금속 산화물의 박막이 음극에 접해 배치된 구조 ;

- [0067] 비정질 금속 산화물의 박막이 발광층에 접해 배치된 구조 ;
- [0068] 비정질 금속 산화물의 박막이 음극 및 발광층에 접해 배치된 구조 ;
- [0069] 비정질 금속 산화물의 박막이 음극과 발광층의 어느 것에도 접하지 않고 배치된 구조
- [0070] 중 어느 것이면 된다. 비정질 금속 산화물의 박막이 발광층에 접해 배치되는 경우, 비정질 금속 산화물의 박막은 발광층과의 굴절률차가 작기 때문에, 비정질 금속 산화물의 박막과 발광층의 계면에 있어서의 전체 반사에 의한 손실이 적다는 효과가 얻어진다.
- [0071] 본 발명의 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 구성으로는, 예를 들어 하기 (a) ~ (j) 를 들 수 있다.
- [0072] (a) 음극\비정질 금속 산화물의 박막\발광층\양극
- [0073] (b) 음극\전자 주입층\비정질 금속 산화물의 박막\발광층\양극
- [0074] (c) 음극\전자 주입층\비정질 금속 산화물의 박막\홀 블록층\발광층\양극
- [0075] (d) 음극\비정질 금속 산화물의 박막\홀 블록층\발광층\양극
- [0076] (e) 음극\비정질 금속 산화물의 박막\전자 수송층\발광층\양극
- [0077] (f) 음극\비정질 금속 산화물의 박막\전자 수송층\홀 블록층\발광층\양극
- [0078] (g) 음극\전자 수송층\비정질 금속 산화물의 박막\발광층\양극
- [0079] (h) 음극\전자 주입층\전자 수송층\비정질 금속 산화물의 박막\발광층\양극
- [0080] (i) 음극\비정질 금속 산화물의 박막\전자 주입층\발광층\양극
- [0081] (j) 음극\비정질 금속 산화물의 박막\전자 주입층\홀 블록층\발광층\양극
- [0082] 또한, 상기 소자 구성은 예시이고, 본 발명의 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 구성은 이것에 한정되는 것은 아니다. 또, 양극과 발광층 사이에는, 양극측으로부터 순서대로 홀 주입층, 홀 수송층, 및 전자 블록층으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 층이 형성되어 있어도 된다.
- [0083] 이하, 도면을 참조해, 본 발명의 유기 일렉트로 루미네선스 소자 (이하, 「유기 EL 소자」라고도 칭한다) 의 일 실시예에 대해 설명한다. 도 1 에는, 본 발명의 일 실시예에 의한 유기 EL 소자의 개략적인 단면도를 나타낸다. 도 1 은, 상기 (c) 의 소자 구성에 있어서, 추가로 홀 주입층, 홀 수송층, 및 전자 블록층을 갖는 예를 나타내고 있다.
- [0084] 도 1 에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 의한 유기 일렉트로 루미네선스 소자 (100) 는, 기판 (110) 상에, 음극 (120), 전자 주입층 (130), 전자 수송층 (140), 홀 블록층 (145), 발광층 (150), 전자 블록층 (155), 홀 수송층 (160), 홀 주입층 (170), 및 양극 (180) 을 이 순서로 적층함으로써 구성된다.
- [0085] 단, 홀 주입층 (170), 홀 수송층 (160), 전자 블록층 (155), 홀 블록층 (145), 및 전자 주입층 (130) 으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 층은, 생략되어도 된다.
- [0086] 본 발명의 일 실시예에 의한 유기 EL 소자 (100) 에서는, 전자 수송층 (140) 이 「비정질 금속 산화물의 박막」으로 구성된다는 특징을 갖는다.
- [0087] 통상적인 경우, 전자 수송층 (140) 은, 트리스(8-퀴놀리노라토)알루미늄 (Alq3) 과 같은 유기물로 구성된다. 그러나, Alq3 과 같은 유기물은 비교적 전자 이동도가 낮아, 도전성이 나쁘다. 그 때문에, 이 재료를 전자 수송층으로서 사용하려면, 충분한 전자 수송성을 확보하기 위해서 층의 두께를 얇게 할 필요가 있다. 그러나, 막두께를 얇게 하면, 전술한 금속 전극 표면에 있어서의 에바네센트광 (근접장광) 과 표면 플라스몬에 의한 광 손실이 생긴다. 이 플라스몬에 의한 손실은, 발광부와 전극의 간격이 가까울수록 크고, 간격이 30 nm 에서는 70 % 정도, 50 nm 에서는 30 % 정도 손실된다. 요컨대, 발광부와 금속 전극의 간격이 30 nm 인 경우, 발광부에서 발생한 광의 70 % 는 플라스몬에 의해 흡수되어 버리는 것을 의미하고 있다. 또, 막두께를 얇게 하면, 층상의 박막을 얻는 것이 어려워질 우려가 있다. 한편, 막두께를 두껍게 하면 충분한 도전성이 얻어지지 않아, 전자 수송성이 불충분해지거나, 유기 EL 소자의 발광에 필요한 전압이 증가하거나 할 우려가 있다.
- [0088] 또, Alq3 과 같은 유기물은, 비교적 안정성이 나빠, 대기에 접하면 용이하게 열화되어 버리는 문제가 있다.

이 때문에, Alq3 제의 전자 수송층의 핸들링은, 제어된 환경하에서 실시할 필요가 있고, 그 결과 제조 프로세스가 번잡해질 우려가 있다.

- [0089] 또, Alq3 과 같은 유기물은, 비교적 홀의 이동도가 높다는 성질이 있다. 이 때문에, Alq3 제의 전자 수송층을 사용하면, 발광층 (150) 에서 전자와 재결합하지 않은 홀이 전자 수송층 (140) 을 통과해 음극 (120) 에 도달해 버려, 발광 효율이 저하할 우려가 있다.
- [0090] 이와 같이, 전자 수송층에 충분한 도전성이 얻어지지 않은 경우, 전자 수송층에 열화가 생긴 경우, 또는 홀이 전자 수송층을 통과해 버린 경우, 유기 일렉트로 루미네선스 소자에 원하는 발광 특성이 얻어지지 않게 되거나, 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 신뢰성이 저하하거나 할 가능성이 있다.
- [0091] 이에 대하여, 본 발명의 일실시예에 의한 유기 EL 소자 (100) 에서는, 전자 수송층 (140) 으로서 비정질 금속 산화물의 박막이 배치된다. 비정질 금속 산화물의 박막은, 양호한 도전성을 갖는다. 따라서, 전자 수송층 (140) 으로서 비정질 금속 산화물의 박막을 사용한 경우, 종래의 Alq3 과 같이, 층의 두께를 50 nm 정도로 할 필요는 없어진다.
- [0092] 또 비정질 금속 산화물의 박막은, 안정적인 무기 재료로 구성되므로 공기에 접해도 변질되거나, 열화되거나 하지 않는다. 따라서, 종래의 Alq3 제 전자 수송층과 같이, 제어된 환경하에서 핸들링을 실시해야 하여, 제조 프로세스가 번잡해진다는 문제가 해소된다.
- [0093] 또한, 비정질 금속 산화물의 박막은, 음극 (120) 으로부터 발광층 (150) 으로의 전자 주입 장벽을 완화시키는 데에 양호한 전자 친화력을 갖는다. 그 때문에 본 발명에서는, 발광 효율이 높은 유기 EL 소자를 얻을 수 있다.
- [0094] 또한, 비정질 금속 산화물의 박막은, 이온화 포텐셜이 크다는 특징을 갖는다. 따라서, 비정질 금속 산화물의 박막은 이른바 홀 블록 효과를 갖는다. 즉, 발광층 (150) 에서 전자와 재결합하지 않은 홀이 전자 수송층 (140) 을 통과해 음극 (120) 에 도달하는 것을 방지해, 전자와 홀의 재결합 확률이 높아진다. 그 때문에 본 발명에서는, 발광 효율이 높은 유기 EL 소자를 얻을 수 있다.
- [0095] 전자 수송층 (140) 으로서 비정질 금속 산화물의 박막이 배치됨으로써, 핸들링이 용이하고, 신뢰성이 높은 유기 EL 소자를 제공할 수 있게 된다.
- [0096] 다음으로, 도 1 에 나타난 유기 EL 소자 (100) 를 구성하는 각 층의 구성에 대해, 보다 상세하게 설명한다.
- [0097] (기판 (110))
- [0098] 기판 (110) 은, 상부에 유기 EL 소자 (100) 를 구성하는 각 층을 지지하는 역할을 갖는다. 기판 (110) 의 재질은 특별히 한정되지 않는다. 도 1 에 있어서, 유기 EL 소자 (100) 의 광 인출면을 하측 (즉 기판 (110) 측) 으로 하는 경우, 기판 (110) 은 투명한 재료로 구성된다. 예를 들어, 기판 (110) 으로서 유리 기판 또는 플라스틱 기판 등이 사용된다.
- [0099] (음극 (120))
- [0100] 음극 (120) 은, 통상 금속으로 구성된다. 또한, 유기 EL 소자 (100) 의 광 인출면을 하측 (즉, 기판 (110) 측) 으로 하는 경우, 음극 (120) 은 투명한 재료로 구성된다. 음극 (120) 으로서 예를 들어 ITO (인듐주석 산화물) 와 같은 투명 금속 산화물 박막이 사용된다.
- [0101] 음극 (120) 은, 예를 들어 알루미늄, 은, 금, 마그네슘, 칼슘, 티타늄, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 이테르븀, 루테튬, 망간, 몰리브덴, 바나듐, 크롬, 탄탈, 또는 전술한 금속의 합금과 같은 금속 재료여도 된다. 혹은, 음극 (120) 은, 예를 들어 ITO, 안티몬 산화물 (Sb_2O_3), 지르코늄 산화물 (ZrO_2), 주석 산화물 (SnO_2), 아연 산화물 (ZnO), IZO (Indium Zinc Oxide), AZO ($ZnO-Al_2O_3$: 알루미늄이 도핑된 아연 산화물), GZO ($ZnO-Ga_2O_3$: 갈륨이 도핑된 아연 산화물), Nb 도프 TiO_2 , Ta 도프 TiO_2 , 및 IWZO ($In_2O_3-WO_3-ZnO$: 삼산화텅스텐 및 산화아연이 도핑된 인듐 산화물) 등의 금속 산화물이어도 된다.
- [0102] 음극 (120) 의 성막 방법은 특별히 한정되지 않는다. 음극 (120) 은, 증착법 (진공 증착법, 전자빔 증착법), 이온 플레이팅법, 레이저 어블레이션법 및 스퍼터링법 등에 의해 성막해도 된다.
- [0103] 전형적으로는, 음극 (120) 의 두께는, 50 nm ~ 150 nm 의 범위이다. 투명 전극으로서 금속 재료를 사용하

는 경우의 음극 (120) 의 두께는, 2 nm ~ 50 nm 의 범위인 것이 바람직하다.

[0104] (전자 주입층 (130))

[0105] 전자 주입층 (130) 은, 전자 주입성을 갖는 재료에서 선정된다. 전자 주입층 (130) 은, 불화리튬, 탄산세슘, 염화나트륨, 불화세슘, 산화리튬, 산화바륨, 탄산바륨, 및 8-퀴놀리노라토리튬으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상이어도 된다.

[0106] 전자 주입층 (130) 은, 칼슘 원자 및 알루미늄 원자를 포함하는 비정질 산화물의 일렉트라이드의 박막에 의해 형성되어도 된다.

[0107] 여기서, 「비정질 산화물의 일렉트라이드」란, 칼슘 원자, 알루미늄 원자 및 산소 원자로 구성되는 비정질을 용매로 하고, 전자를 용질로 하는 용매화 (溶媒和) 로 이루어지는 비정질 고체 물질을 의미한다. 비정질 산화물 중의 전자는, 음이온으로서 기능한다. 전자는 바이폴라론으로서 존재해도 된다. 「비정질 산화물의 일렉트라이드」의 박막에 있어서의 알루미늄 원자와 칼슘 원자의 몰비 (Ca/Al) 는, 0.3 ~ 5.0 의 범위가 바람직하고, 0.55 ~ 1.00 의 범위가 보다 바람직하다.

[0108] 전자 주입층 (130) 의 성막 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 증착법으로 성막해도 된다. 예를 들어, 10^{-3} Pa ~ 10^{-7} Pa 의 진공 중에서 전자 주입 재료를 가열해 증착해도 된다. 또, 스퍼터링법 등에 의해 성막해도 된다.

[0109] 전자 주입층 (130) 의 두께는, 일반적으로 0.5 nm ~ 2.0 nm 가 바람직하다. 지나치게 얇으면 전자 주입의 효과가 작고, 지나치게 두꺼우면 체적 전기 저항이 높아져 버리기 때문이다.

[0110] 또한, 전자 주입층 (130) 은, 생략해도 된다.

[0111] (전자 수송층 (140))

[0112] 전술한 바와 같이, 유기 EL 소자 (100) 에 있어서, 전자 수송층 (140) 에는, 비정질 금속 산화물의 박막이 배치된다.

[0113] 비정질 금속 산화물의 박막으로 구성되는 전자 수송층 (140) 은, 전술한 바와 같이 양호한 전자 이동도를 갖는다. 이 전자 이동도는, 종래의 전자 수송층 (140) 에 사용되는 Alq3 과 같은 유기 전자 수송층과 비교해 몇 자릿수 크다. 비정질 금속 산화물의 박막을 사용하면, 전자 수송층 (140) 의 막두께를 두껍게 해도 유기 EL 소자의 발광에 필요한 전압이 증가하기 어렵기 때문에, 유기 전자 수송층으로는 곤란한 두꺼운 층으로 할 수 있다.

[0114] 비정질 금속 산화물의 박막으로 구성되는 전자 수송층 (140) 의 두께는, 예를 들어 70 nm ~ 2000 nm 여도 되고, 100 nm ~ 1500 nm 가 바람직하고, 200 nm ~ 1000 nm 가 보다 바람직하며, 300 nm ~ 500 nm 가 더 바람직하다. 전자 수송층 (140) 을 이와 같은 두께로 함으로써, 전술한 플라즈몬에 의한 광 손실을 저감할 수 있고, 광학 설계에 의해 광 인출 효율을 개선하면, 외부 양자 효율을 개선 할 수 있다. 또, 유기물로 이루어지는 전자 수송층을 사용하는 경우와 비교해, 유기 EL 소자의 단락을 억제할 수 있다. 이로써, 유기 EL 소자의 신뢰성이나 수율을 향상시킬 수 있다. 이 유기 EL 소자의 단락 억제 효과는, 액티브 매트릭스 등의 미세한 화소로 이루어지는 디스플레이 용도에도 효과가 있지만, 특히 큰 화소로 이루어지는 조명 용도에서 보다 현저한 효과가 된다. 또, 전자 수송층 (140) 은 상기 서술한 바와 같은 두께로 함으로써, 박막의 제작에 장시간을 필요로 하지 않아, 제조 비용을 억제할 수 있다. 전자 수송층 (140) 은 상기 서술한 성막 방법에 의해 성막할 수 있다.

[0115] (홀 블록층 (145))

[0116] 홀 블록층 (145) 은, 홀 블록성을 갖는 재료에서 선정된다. 홀 블록층은, 예를 들어 HOMO 준위가 높은 재료 등이어도 된다. 혹은, 무기 산화물, 금속 산화물 등이어도 된다. 예를 들어, IGZO (In-Ga-Zn-O), ITO (In-Sn-O), ISZO (In-Si-Zn-O), IGO (In-Ga-O), ITZO (In-Sn-Zn-O), IZO (In-Zn-O), 및 IHZO (In-Hf-Zn-O) 등이어도 된다.

[0117] 또, 홀 블록층 (145) 은, 전술한 바와 같은 「비정질 산화물의 일렉트라이드」의 박막에 의해 형성되어도 된다. 「비정질 산화물의 일렉트라이드」의 박막에 있어서의 알루미늄 원자와 칼슘 원자의 몰비 (Ca/Al) 는, 0.3 ~ 5.0 의 범위가 바람직하고, 0.55 ~ 1.00 의 범위가 보다 바람직하다.

- [0118] 또한, 홀 블록층 (145) 은 생략해도 된다.
- [0119] (발광층 (150))
- [0120] 발광층 (150) 은, 유기 일렉트로 루미네선스 소자용 발광 재료로서 알려진 재료로 구성되어도 된다.
- [0121] 발광층 (150) 은, 예를 들어 에피도리진, 2,5-비스[5,7-디-t-펜틸-2-벤조옥사졸릴]티오펜, 2,2'-(1,4-페닐렌디비닐렌)비스벤조티아졸, 2,2'-(4,4'-비페닐렌)비스벤조티아졸, 5-메틸-2-{2-[4-(5-메틸-2-벤조옥사졸릴)페닐]비닐}벤조옥사졸, 2,5-비스(5-메틸-2-벤조옥사졸릴)티오펜, 안트라센, 나프탈렌, 페난트렌, 피렌, 크리센, 페릴렌, 페리논, 1,4-디페닐부타디엔, 테트라페닐부타디엔, 쿠마린, 아크리딘, 스틸벤, 2-(4-비페닐)-6-페닐벤조옥사졸, 알루미늄트리옥신, 마그네슘비스옥신, 비스(벤조-8-퀴놀리놀)아연, 비스(2-메틸-8-퀴놀리노랄토)알루미늄옥사이드, 인듐트리옥신, 알루미늄트리스(5-메틸옥신), 리튬옥신, 갈륨트리옥신, 칼슘비스(5-클로로옥신), 폴리아연-비스(8-하이드록시-5-퀴놀리놀릴)메탄, 디리튬에핀돌리디온, 아연비스옥신, 1,2-프탈로페리논, 1,2-나프탈로페리논 등이어도 된다.
- [0122] 발광층 (150) 은, 증착법 또는 전사법 등의 건식 프로세스로 성막해도 된다. 혹은, 발광층 (150) 은, 스핀 코트법, 스프레이 코트법, 그라비아 인쇄법 등의 습식 프로세스로 성막해도 된다.
- [0123] 전형적으로는, 발광층 (150) 의 두께는 1 nm ~ 100 nm 의 범위이다. 또, 발광층은 홀 수송층과 겹쳐져도 된다.
- [0124] (전자 블록층 (155))
- [0125] 전자 블록층 (155) 은, 전자 블록성을 갖는 재료에서 선정된다.
- [0126] 전자 블록층 (155) 은, 유기 재료, 예를 들어 LUMO 준위가 낮은 재료여도 된다. 예를 들어, 트리스(페닐피라졸)이리듐 (Tris(phenylpyrazole)iridium : Ir(ppz)₃) 등이어도 된다.
- [0127] (홀 수송층 (160))
- [0128] 홀 수송층 (160) 은, 홀 수송성을 갖는 재료에서 선정된다.
- [0129] 홀 수송층 (160) 은, 예를 들어 아릴아민계 화합물, 카르바졸기를 포함하는 아민 화합물 및 플루오렌 유도체를 포함하는 아민 화합물 등이어도 된다. 구체적으로는, 홀 수송층 (160) 은, 4,4'-비스[N-(나프틸)-N-페닐-아미노]비페닐 (α -NPD), N,N'-비스(3-메틸페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민 (TPD), 2-TNATA, 4,4',4"-트리스(N-(3-메틸페닐)N-페닐아미노)트리페닐아민 (MTDATA), 4,4'-N,N'-디카르바졸비페닐 (CBP), 스피로-NPD, 스피로-TPD, 스피로-TAD, TNB 등이어도 된다.
- [0130] 홀 수송층 (160) 은, 종래의 일반적인 성막 프로세스를 사용하여 성막할 수 있다.
- [0131] 전형적으로는, 홀 수송층 (160) 의 두께는, 1 nm ~ 100 nm 의 범위이다.
- [0132] 또한, 홀 수송층 (160) 은, 생략해도 된다.
- [0133] (홀 주입층 (170))
- [0134] 홀 주입층 (170) 은, 홀 주입성을 갖는 재료에서 선정된다.
- [0135] 홀 주입층 (170) 은, 유기물, 예를 들어 CuPc 및 스타버스트 아민 등이어도 된다. 혹은, 홀 주입층 (170) 은, 금속 산화물, 예를 들어 몰리브덴, 텅스텐, 레늄, 바나듐, 인듐, 주석, 아연, 갈륨, 티탄 및 알루미늄으로 이루어지는 군에서 선정되는 하나 이상의 금속을 포함하는 산화물 재료여도 된다.
- [0136] 일반적으로, 유기물층 상에 성막되는 탑 전극을 스퍼터링법에 의해 성막하는 경우, 유기물층의 스퍼터 데미지에 의해 유기 EL 소자의 특성이 열화하는 것이 알려져 있다. 금속 산화물은, 유기물보다 스퍼터 내성이 높기 때문에, 유기물층 상에 금속 산화물층을 성막함으로써, 유기물층에 대한 스퍼터 데미지를 경감시킬 수 있다.
- [0137] 홀 주입층 (170) 의 성막 방법은, 특별히 한정되지 않는다. 홀 주입층 (170) 은, 증착법 또는 전사법 등의 건식 프로세스로 성막해도 된다. 혹은, 홀 주입층 (170) 은, 스핀 코트법, 스프레이 코트법, 그라비아 인쇄법 등의 습식 프로세스로 성막해도 된다.
- [0138] 전형적으로는, 홀 주입층 (170) 의 두께는, 1 nm ~ 50 nm 의 범위이다.

- [0139] 또한, 홀 주입층 (170) 은, 생략해도 된다.
- [0140] (양극 (180))
- [0141] 양극 (180) 으로는, 통상 금속 또는 금속 산화물이 사용된다. 사용 재료는, 일함수가 4 eV 이상인 것이 바람직하다. 유기 EL 소자 (100) 의 광 인출면을 양극 (180) 측으로 하는 경우, 양극 (180) 은 투명할 필요가 있다.
- [0142] 양극 (180) 은, 예를 들어 알루미늄, 은, 주석, 금, 탄소, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 텅스텐, 바나듐, 또는 전술한 금속의 합금과 같은 금속 재료여도 된다. 혹은, 양극 (180) 은, 예를 들어 ITO, 안티몬 산화물 (Sb_2O_3), 지르코늄 산화물 (ZrO_2), 주석 산화물 (SnO_2), 아연 산화물 (ZnO), IZO (Indium Zinc Oxide), AZO ($ZnO-Al_2O_3$: 알루미늄이 도핑된 아연 산화물), GZO ($ZnO-Ga_2O_3$: 갈륨이 도핑된 아연 산화물), Nb 도프 TiO_2 , Ta 도프 TiO_2 및 IWZO ($In_2O_3-WO_3-ZnO$: 삼산화텅스텐 및 산화아연이 도핑된 인듐 산화물) 등의 금속 산화물이어도 된다.
- [0143] 양극 (180) 의 성막 방법은, 특별히 한정되지 않는다. 양극 (180) 은, 증착법, 스퍼터링법, 도포법 등의 공지된 성막 기술에 의해 형성해도 된다.
- [0144] 전형적으로는, 양극 (180) 의 두께는, 50 nm ~ 150 nm 의 범위이다. 투명 전극으로서 금속 재료를 사용하는 경우의 양극 (180) 의 두께는, 2 nm ~ 50 nm 의 범위인 것이 바람직하다.
- [0145] 또한, 도 1 의 예에서는, 음극 (120) 이 기관 (110) 에 보다 가까운 측에 배치되고, 양극 (180) 이 기관 (110) 으로부터 보다 먼 측에 배치되는 경우를 예로, 유기 EL 소자의 구성에 대해 설명하였다.
- [0146] 그러나, 본 발명에 있어서 유기 EL 소자의 구성은, 이것에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 도 1 의 구성과는 반대로, 양극 (180) 이 기관 (110) 에 보다 가까운 측에 배치되고, 음극 (120) 이 기관 (110) 으로부터 보다 먼 측에 배치되어도 된다. 이 경우, 유기 EL 소자는, 도 1 에 있어서 기관 (110) 을 제외한 층 (120 ~ 180) 의 부분이 상하 반전된 구성이 된다.
- [0147] 일반적으로, 유기 EL 소자에 있어서, 음극과 양극 사이에 존재하는 각 층 (이하, 일괄해 「유기층」이라고 칭한다) 은, 수분 등의 환경 성분에 의해 특성이 열화하는 경향이 있다. 이 때문에 유기층은, 가능한 한 수분 등의 환경 인자로부터 차폐하는 것이 바람직하다. 또, 유기층은, 물리적인 접촉에도 비교적 약하기 때문에, 기계적 강도를 높이는 것이 바람직하다.
- [0148] 이 점, 본 발명의 실시형태에 의한 유기 EL 소자에서는, 화학적 내구성이 우수한 비정질 금속 산화물의 박막 (140) 에 의해, 유기층을 표면 안정화 (passivation) 할 수 있다. 또, 기계적 강도가 우수한 비정질 금속 산화물의 박막 (140) 에 의해, 유기층을 물리적으로도 보호할 수 있다.
- [0149] 예를 들어, 도 1 에 나타난 유기 EL 소자 (100) 의 구성에서는, 비정질 금속 산화물의 박막 (140) 에 의해, 음극 (120) 및 전자 주입층 (130) 을 화학적 및 물리적으로 보호할 수 있다. 또, 예를 들어 도 1 에 있어서, 기관 (110) 을 제외한 층 (120 ~ 180) 의 부분이 상하 반전된 구성인 경우, 비정질 금속 산화물의 박막 (140) 에 의해, 홀 블록층 (145) ~ 양극 (180) 까지의 각 층을, 화학적 및 물리적으로 보호할 수 있다.
- [0150] 본 발명의 일 실시형태에서는, 이와 같은 효과에 의해, 유기 EL 소자의 제조 과정에 있어서도, 반제품을 대기 중에서 용이하게 반송하는 것이 가능해져, 유기 EL 소자의 제조가 간편해진다.
- [0151] 본 발명의 유기 EL 소자는, 이하의 어느 구성이면 된다.
- [0152] (1) 기관, 음극, 및 양극을 이 순서로 갖고, 기관측을 광 인출면으로 하는 구성 ;
- [0153] (2) 기관, 음극, 및 양극을 이 순서로 갖고, 양극측을 광 인출면으로 하는 구성 ;
- [0154] (3) 기관, 양극, 및 음극을 이 순서로 갖고, 기관측을 광 인출면으로 하는 구성 ;
- [0155] (4) 기관, 양극, 및 음극을 이 순서로 갖고, 음극측을 광 인출면으로 하는 구성.
- [0156] 본 발명의 유기 EL 소자는, 개구율의 관점에서, 상기 (2) 및 (4) 의 구성을 취하는 것이 바람직하다. 또, 유기 EL 소자의 휘도 안정성의 관점에서, 상기 (1) 또는 (2) 의 구성을 취하는 것이 바람직하다.
- [0157] 본 발명의 유기 EL 소자의 다른 실시예로서, 유기 EL 소자 (100) 는, 전자 주입층 (130) 으로서 비정질 금속 산

화물의 박막이 배치된 구성이어도 된다. 비정질 금속 산화물의 박막은, 음극 (120) 으로부터 발광층 (150) 으로의 전자 주입 장벽을 완화시키는 데에 양호한 전자 친화력을 가지고 있기 때문에, 전자 주입층으로서 바람직하게 기능할 수 있다.

[0158] 또, 본 발명의 유기 EL 소자의 다른 실시예로서, 유기 EL 소자 (100) 는, 홀 블록층 (145) 으로서 비정질 금속 산화물의 박막이 배치된 구성이어도 된다. 비정질 금속 산화물의 박막은, 홀 블록 효과가 높은, 큰 이온화 포텐셜을 가지므로, 홀 블록층으로서 바람직하게 기능할 수 있다.

[0159] 또한, 유기 EL 소자 (100) 에 있어서, 전자 수송층 (140) 으로서 비정질 금속 산화물의 박막을 배치하지 않는 경우, 전자 수송층 (140) 은, 전자 수송성을 갖는 재료로 구성되어도 된다. 전자 수송성을 갖는 재료로는, 예를 들어 트리스(8-퀴놀리노라토)알루미늄 (Alq3), 바토쿠프로인 (BCP), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)-4-(페닐페놀라토)알루미늄 (BAIq) 을 들 수 있다. 혹은, 발광층과 겸용되는 전자 수송층을 배치해도 된다.

[0160] 유기 EL 소자를 구성하는 각 재료의 화학적 안정성에 있어서, 일반적으로는 일함수가 낮은 음극 및 전자 주입층의 화학적 안정성이 부족하여, 장기간 사용한 경우에 산화 등의 화학 반응을 일으켜 열화하는 것이, 유기 EL 디바이스 그 자체의 장기 안정성을 율속하고 있다고 생각된다. 그 때문에, 본 발명의 유기 EL 소자와 같이, 화학적으로 안정적이고 가스 투과성이 낮은 비정질 금속 산화물의 박막에 의해 구성된 전자 수송층으로 음극 및 전자 주입층을 덮음으로써, Alq3 과 같은 유기물을 사용한 경우에 비해, 유기 EL 소자의 수명이 길어지는 효과도 얻어진다.

[0161] 또한, 본 발명의 유기 EL 소자는, 칼슘 원자 및 알루미늄 원자를 포함하는 비정질 산화물의 일렉트라이드의 박막인 전자 수송층 또는 음극이 배치되지 않는 구성이어도 된다.

[0162] (유기 태양전지)

[0163] 전술한 본 발명의 「비정질 금속 산화물의 박막」은, 유기 태양전지의 층 부재로서 사용할 수 있다. 유기 태양전지는, 1 쌍의 전극과, 1 쌍의 전극 사이에 유기물로 구성된 광전 변환층을 갖는다. 1 쌍의 전극은, 전자를 인출하는 측의 전극 및 holes 인출하는 측의 전극으로 이루어진다. 본 발명의 유기 태양전지는, 광전 변환층과 전자를 인출하는 측의 전극 사이에, 「비정질 금속 산화물의 박막」이 배치된다.

[0164] 이 비정질 금속 산화물의 박막은, 전자 수송층, 전자 주입층, 및 홀 블록층에서 선택되는 하나 이상의 층으로서 배치되면 된다.

[0165] 본 발명의 유기 태양전지의 구성은, 전술한 유기 EL 소자로 설명한 (a) ~ (h) 여도 되고, 도 1 의 유기 EL 소자 (100) 의 구성이어도 된다. 유기 태양전지의 holes 인출하는 측의 전극은, 유기 EL 소자의 양극이라고 바꿔 읽으면 된다. 유기 태양전지의 전자를 인출하는 측의 전극은, 유기 EL 소자의 음극이라고 바꿔 읽으면 된다. 유기 태양전지의 광전 변환층은, 유기 EL 소자의 발광층이라고 바꿔 읽으면 된다.

[0166] 비정질 금속 산화물의 박막을, 전자 수송층, 전자 주입층, 및 홀 블록층에서 선택되는 하나 이상의 층으로서 배치함으로써, 양호한 안정성을 갖고, 높은 신뢰성을 갖는 유기 태양전지를 제공할 수 있다. 또, 변환 효율을 향상시킬 수 있게 된다.

[0167] 전술한 유기 태양전지에 대한 경우는 일례이고, 무기 태양전지를 포함하는 태양전지의 경우에도, 양호한 안정성을 갖고, 높은 신뢰성을 갖는 태양전지를 제공할 수 있고, 변환 효율을 향상시킬 수 있게 된다.

[0168] 이상, 아연 (Zn), 규소 (Si) 및 산소 (O) 를 포함하고, Zn/(Zn + Si) 의 원자수비가 0.30 ~ 0.95 인 금속 산화물의 박막이, 비정질로 구성되는 경우를 예로, 본 발명의 일실시예에 대해 설명하였다. 그러나, 이 조성을 갖는 금속 산화물의 박막은, 반드시 전부가 비정질일 필요는 없다. 즉, 본 발명에 있어서, 금속 산화물의 박막은, 미(微)결정이어도 되고, 혹은 비정질과 미결정이 혼재하는 형태여도 된다. 그러한 금속 산화물의 박막에 대해서도, 전술한 (비정질 금속 산화물의 박막) 의 난, (유기 일렉트로 루미네선스 소자) 의 난, 및/또는 (유기 태양전지) 의 난 등에 관한 기재를 적용할 수 있는 것은 당업자에게는 분명할 것이다.

[0169] 또한, 본 발명에 있어서의 금속 산화물의 박막은, 비정질 또는 비정질 상태가 지배적인 편이 박막의 평탄성이 향상되기 쉽다. 또, 금속 산화물의 박막은, 비정질 또는 비정질 상태가 지배적인 편이 전자 친화력과 조성의 관계가 선형성을 갖기 쉽기 때문에, 광전 변환 소자로서 복수의 밴드를 선택하기 쉽다. 또한, 금속 산화물의 박막은, 비정질 또는 비정질 상태가 지배적인 편이 균질한 막이 얻어지기 쉽다. 한편, 본 발명에 있어서의 금속 산화물의 박막은, 비정질에 비해 미결정인 편이 막두께 방향으로 배향되기 쉽기 때문에, 미결정이 지

배적인 편이 막두께 방향의 전자적인 특성을 향상시키기 쉽다.

[0170] 실시예

[0171] 이하, 본 발명의 실시예 및 비교예에 대해 설명한다. 예 1 ~ 7, 11, 12 및 14 는 실시예이고, 예 8, 9, 13 및 15 는 비교예이다.

[0172] (예 1 ~ 예 9)

[0173] 각 예에 있어서, 이하의 방법에 의해, 피성막 기관 상에 금속 산화물의 박막을 성막한 샘플을 제작하고, 그 특성을 평가하였다.

[0174] (성막 조건)

[0175] 성막 장치에는, RF 마그네트론 스퍼터 장치 (알박사 제조) 를 사용하였다. 스퍼터링 타겟으로는, 직경 $\Phi 2$ 인치이고, 산화물 환산의 몰% 표기로, 소정의 비율로 ZnO 와 SiO₂ 의 소결체를 포함하는 타겟을 샘플마다 사용하였다.

[0176] 먼저, 피성막 기관을 스퍼터 장치의 챔버 내에 도입하였다.

[0177] 스퍼터 장치의 챔버 내를 10⁻⁵ Pa 이하의 진공도로 한 후, 챔버 내에 소정의 스퍼터링 가스를 20 sccm 도입하였다. 스퍼터링 가스로서 아르곤 (Ar) 가스 (G1 그레이드 : 순도 99.99995 vol. %), 또는 산소 (O₂) 가스 (G1 그레이드 : 순도 99.99995 vol. %) 와 Ar 가스 (G1 그레이드) 의 혼합 가스를 사용하였다. 즉, 스퍼터링 가스로서 Ar 가스, 또는 산소 농도 20 % 의 O₂/Ar 혼합 가스를 사용하였다.

[0178] 스퍼터링 가스의 압력을 소정 압력으로 하고, 타겟과 피성막 기관의 간격 (T-S 거리) 을 소정 간격으로 하고, 스퍼터 캐소드에 전력 50 W 를 인가하였다. 성막 시의 기관 온도는 70 °C 이하였다.

[0179] 예 1 ~ 9 에 있어서의, 스퍼터의 성막 조건을 표 1 에 나타낸다.

[0180] (평가 1 원자수비)

[0181] 피성막 기관으로서 니켈 기관을 사용하였다. 니켈 기관 상에 성막된, 금속 산화물의 박막에 대해 원자수비 (Zn/(Zn + Si)) 를 구하였다. 원자수비는, 박막을 SEM-EDX 분석함으로써 구하였다. 또한, 기관의 영향을 작게 하기 위해서, 가속 전압은 10 kV 로 하였다. 결과를, 표 2 에 나타낸다.

[0182] (평가 2 XRD)

[0183] 피성막 기관으로서 석영 유리 기관을 사용하였다. 석영 유리 기관 상에 성막된 금속 산화물의 박막에 대해, RIGAKU 제조 X 선 회절 장치 RINT-2000 을 사용하여, 제만 볼린법에 의해 X 선 회절 스펙트럼을 측정하였다.

제만 볼린법에 대해서는, 일본 금속 학회 회보 제 27 권 제 6 호 461 ~ 465 페이지 (1988) 에 나타나 있다.

가속 전압 50 kV, 방전 전류 300 mA 의 조건으로 전자선을 Cu 에 조사하고, 발생한 CuK α 선을 입사각 0.5° 로 고정해 샘플에 조사해, 회절 패턴을 얻었다. 도 2 에 얻어진 회절 패턴을 나타낸다. 어느 회절 패턴도 우르츠형 ZnO 에서 유래하는 할로 패턴이 보였다. 2 θ 가 33° 부근의 우르츠형 ZnO 의 (002) 면에 있어서의 세러 직경을 표 2 에 나타낸다. 예 1 ~ 7 에서 얻어진 박막은, 모두 세러 직경 5 nm 이하이고, X 선 회절적으로 비정질인 것이 확인되었다. 한편, 예 8, 9 에서는, 세러 직경이 5 nm 보다 크고, X 선 회절적으로 결정질인 것이 확인되었다.

[0184] (평가 3 UPS)

[0185] 피성막 기관으로서, 무알칼리 기관 상에 150 nm 의 ITO 가 성막된 ITO 기관을 사용하였다. ITO 기관 (ITO 가 성막된 면) 상에, 두께 10 nm 의 금속 산화물의 박막을 성막하였다. 이 박막에 대해, 자외광 전자 분광 (UPS) 에 의해 이온화 포텐셜을 측정하였다. 측정은 10⁻⁷ Pa 이상의 고진공 중에서, 박막에 He 램프의 자외선 (He (I), 21.22 eV) 을 조사하였다. 예 1 에 있어서 얻어진 박막의 스펙트럼을 도 3, 도 4 에 나타낸다.

도 3 은 광 전자의 카운트수와 광 전자의 운동 에너지의 관계이고, 일함수는 3.9 eV 라고 추정되었다. 도 4 는 광 전자의 카운트수와 결합 에너지의 관계이고, 이온화 포텐셜은, 결합 에너지와 일함수의 합으로 구해지고, 6.6 eV 라고 추정되었다.

[0186] (평가 4 광 흡수 계수)

[0187] 평가 2 와 마찬가지로, 피성막 기관으로서 석영 유리 기관을 사용하였다. 석영 유리 기관 상에 성막된 금속 산화물의 박막에 대해, 반사율 및 투과율을 측정함으로써 광 흡수 계수를 구하였다. 또한, 얻어진 광 흡수 계수의 T_{auc} 플롯으로부터 광학 밴드 갭을 구하였다. 일례로서, 도 5, 도 6 에 예 1, 2 에서 성막된 비정질 금속 산화물의 박막의 T_{auc} 플롯을 나타낸다. 예 1 ~ 7 에 대해 얻어진 광학 밴드 갭은 3.2 ~ 4.0 이었다. 표 2 에 얻어진 광학 밴드 갭을 나타낸다. UPS 에 의해 얻어진 이온화 포텐셜의 결과와 맞춰보면, 예 1 에서 성막된 비정질 금속 산화물의 박막의 전자 친화력은 2.6 eV 라고 추정된다. 예 2 ~ 7 에서 성막된 비정질 금속 산화물의 박막에 있어서도, 동일한 정도의 이온화 포텐셜로 하면 전자 친화력은 3.3 ~ 3.4 eV 정도라고 추정된다.

[0188] (평가 5 저항률)

[0189] 평가 2 와 마찬가지로, 피성막 기관으로서 석영 유리 기관을 사용하였다. 석영 유리 기관 상에 성막된 비정질 금속 산화물의 박막에 대해, 4 단자법으로 저항률을 측정하였다. 또한, 금속 산화물의 박막 상에, 폭 1 mm, 2 mm 간격으로 Nd 함유 알루미늄을 스퍼터 성막해, 전극으로 하였다. 타겟으로는, 코벨코 카켄 제조의 직경 2 인치의 2 mol% Nd 함유 알루미늄 (제품명 : AD20) 타겟을 사용하였다. 예 2 ~ 7 에서 성막된 비정질 금속 산화물의 박막에 대해, 4 단자법으로 저항률을 측정하였다. 표 2 에, 저항률의 측정 결과를 나타낸다.

[0190] (평가 6 전자 수송성의 평가)

[0191] 한편, 이하의 방법에 의해, 전자 온리 소자 (10) 를 제작하고, 그 특성을 평가하였다. 전자 온리 소자 (10) 는, 유리 기관 상에 보텀 전극으로서 음극을 배치하고, 보텀 전극 상에 전자 수송층을 두께 150 nm 로 배치하고, 전자 수송층 상에 탑 전극으로서 양극을, 보텀 전극과 직교하도록 배치하였다. 음극은, 코벨코 카켄 제조의 직경 2 인치의 2 mol% Nd 함유 알루미늄 (제품명 : AD20) 타겟을 이용해, Nd 함유 알루미늄을 두께 80 nm, 폭 1 mm 가 되도록 스퍼터 성막해 형성하였다. 전자 수송층으로서 두께 150 nm 의 Alq3 의 층을 형성하였다. 양극은, 알루미늄을 두께 80 nm 가 되도록 진공 증착해 형성하였다. 전자 온리 소자 (10) 의 음극과 양극에 전압을 인가하고, 흐르는 전류값을 측정하였다. 도 7 에, 얻어진 전류-전압 특성을 「Alq3」 의 곡선으로서 나타낸다.

[0192] 한편, 도 7 에, 예 2 ~ 7 의 저항률로부터 구한 산출값의 전류-전압 특성을 나타낸다. 산출에는 하기 식 (2) 를 사용하였다. 여기서 I 는 전류 밀도, A 는 면적, E 는 전압, ρ 는 저항률, L 은 전자 수송층의 두께이다. 전자 수송층의 두께는 150 nm 로 하였다.

[0193] $I/A = E/(\rho \cdot L)$ 식 (2)

[0194] 도 7 로부터, 인가 전압 20 V 의 범위에 있어서, 예 2 ~ 7 은, 전자 수송층에 Alq3 을 사용한 전자 온리 소자 (10) 에 비해 몇 자릿수 이상 전류가 흐르기 쉬운 것을 알 수 있다. 또, 예 2 ~ 7 의 비정질 금속 산화물의 박막을 전자 수송층에 사용한 경우, 두께가 150 nm 여도 유기 EL 소자로서 충분한 전자 수송성을 갖는 것을 알 수 있다. 또한, 20 V 이상의 전압 인가는, 소자가 열화되기 때문에 실용적이지 않다.

표 1

예	타겟의 조성 (mol%) ZnO/SiO ₂	가스압 (Pa)	산소 농도 (%)	T-S 거리 (cm)
1	85/15	0.3	20	5
2	90/10	0.3	0	11
3	90/10	1.0	0	11
4	90/10	0.3	0	6.5
5	90/10	1.0	0	6.5
6	90/10	0.3	20	6.5
7	95/5	0.3	0	5
8	97/3	0.3	0	6.5
9	97/3	0.3	20	6.5

[0195]

표 2

예	Zn/(Zn+Si)	세러 직경 (nm)	상태	밴드 갭 (eV)	전자 친화력 (eV)	저항률 ($\Omega \text{ cm}$)
1	0.76	1.2	비정질	4.0	2.6	-
2	0.88	1.1	비정질	3.3	3.3	1.8
3	0.91	2.3	비정질	3.3	3.3	5.2×10^{-2}
4	0.86	1.4	비정질	3.3	3.3	4.1
5	0.89	1.3	비정질	3.3	3.3	1.3×10^{-1}
6	0.88	2.2	비정질	3.3	3.3	9.8×10^3
7	0.94	4.2	비정질	3.2	3.4	75
8	0.96	7.0	결정질	-	-	-
9	0.96	8.4	결정질	-	-	-

[0196]

[0197] (예 11)

[0198] 이하의 방법에 의해, 유기 EL 소자 (200) 를 제작하고, 그 특성을 평가하였다. 유기 EL 소자는, 유리 기판 (110) 상에 보텀 전극으로서 음극 (120) 을 배치하고, 그 위에 순서대로 전자 수송층 (140), 발광층 (150), 홀 수송층 (160), 홀 주입층 (170) 및 탑 전극으로서의 양극 (180) 을 배치하고, 양극층으로부터 광을 인출하는 구조로 하였다. 또한, 상기 서술한 기호는, 도 1 을 참조하고 있다. 단, 유기 일렉트로 루미네스스 소자 (100) 를 유기 EL 소자 (200) 라고 바꿔 읽는다. 또, 예 11 에 있어서는, 전자 주입층 (130), 홀 블록층 (145) 및 전자 블록층 (155) 의 형성은 생략하였다.

[0199] 먼저, 유리 기판 (110) 상에 음극 (120) 을 형성하였다. 유리 기판 (110) 으로는, 무알칼리 유리 기판을 사용하였다. 세정한 유리 기판 (110) 및 메탈 마스크를, 스퍼터 장치의 챔버 내에 설치하였다. 또, 음극 (120) 성막용 타겟을, 스퍼터 장치의 챔버 내에 설치하였다. 음극용 타겟으로는, 코벨코 카켄 제조의 직경 2 인치의 2 mol% Nd 함유 알루미늄 (제품명 : AD20) 타겟을 사용하였다. 메탈 마스크를 사용하여, 유리 기판 (110) 상에, 음극 (120) 을 두께 80 nm, 폭 1 mm 가 되도록 스퍼터 성막하였다. 스퍼터링 가스는 Ar, 스퍼터링 가스의 압력은 0.3 Pa 로 하고, 스퍼터 캐소드에 전력 50 W 를 인가하였다.

[0200] 다음으로, 음극 (120) 상에, 전자 수송층 (140) 을 형성하였다. 메탈 마스크는 움직이지 않고, 예 7 에 있어서의 스퍼터 조건으로, 음극 (120) 이 형성된 유리 기판 (110) 상에, 전자 수송층 (140) 으로서 두께 100 nm 의 비정질 금속 산화물의 박막을 성막하였다.

[0201] 다음으로, 전자 수송층 (140) 상에, 발광층 (150), 홀 수송층 (160), 홀 주입층 (170) 을 형성하였다. 전자 수송층 (140)(및 음극 (120)) 이 형성된 유리 기판 (110) 을, 10^{-4} Pa 이하의 고진공 분위기하에서, 스퍼터 장치의 챔버로부터 진공 증착용 챔버로 반송하였다. 계속해, 전자 수송층 (140) 상에 발광층 (150) 으로서 Alq3 을 두께 50 nm 증착하였다. 계속해, 발광층 (150) 상에 홀 수송층 (160) 으로서 α -NPD 를 두께 50 nm 증착하였다. 계속해, 홀 수송층 (160) 상에 홀 주입층 (170) 으로서 MoO_x 를 두께 0.8 nm 증착하였다.

[0202] 다음으로, 홀 주입층 (170) 상에, 양극 (180) 을 형성하였다. 홀 주입층 (170) 이 형성된 유리 기판 (110) 상에, 양극으로서 금을 두께 10 nm, 폭 1 mm 로 증착하였다. 증착 시의 진공도는 약 8×10^{-6} Pa 였다. 양극 (180) 은 가시광을 투과하므로, 양극 (180)(탑 전극) 층으로부터 광을 인출하는 구조로 되어 있다.

[0203] 또한, 발광층 (150), 홀 수송층 (160) 및 홀 주입층 (170) 은, 음극 (120) 및 전자 수송층 (140) 을 완전히 덮도록, 메탈 마스크를 사용하여 형성하였다. 양극 (180) 은, 음극 (120) 과 직교하도록, 메탈 마스크를 사용하여 형성하였다. 폭 1 mm 의 음극 (120) 과 직교하도록 증착된 폭 1 mm 의 양극 (180) 의 중복되는 $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 의 영역이, 전압 인가에 의해 발광하는 영역이다.

[0204] 이상의 공정을 거쳐, 유리 기판, 2 mol% 네오디뮴을 함유한 알루미늄으로 이루어지는 음극, 비정질 금속 산화물의 박막으로 이루어지는 전자 수송층, Alq3 으로 이루어지는 발광층, α -NPD 로 이루어지는 홀 수송층, MoO_x 로 이루어지는 홀 주입층, 및 금으로 이루어지는 양극을 구비하는 유기 EL 소자 (200) 를 제작하였다.

- [0205] (유기 EL 소자의 특성 평가)
- [0206] 다음으로, 얻어진 유기 EL 소자 (200) 에 대해, 직류 전압을 인가하고, 전류 및 휘도를 측정하였다. 측정은, 질소 퍼지한 글로브 박스 내에 있어서, 유기 EL 소자 (200) 의 음극 (120) 과 양극 (180) 사이에 소정 값의 전압을 인가했을 때에 얻어지는 휘도 및 전류값을 측정함으로써 실시하였다. 휘도 측정에는, TOPCOM 사 제조의 휘도계 (BM-7A) 를 사용하였다.
- [0207] 도 8 에, 얻어진 전류-전압-휘도 특성을 나타낸다. 유기 EL 소자 (200) 는, 8 V 부터 휘도 및 전류 밀도가 증가하고, 12 V 에서 휘도 1500 cd/m², 전류 밀도 2.6 A/cm² 였다. 이 결과로부터, 두께 100 nm 의 비정질 금속 산화물의 박막은, 전자 수송층으로서 기능하는 것이 확인되었다.
- [0208] (예 12)
- [0209] 이하의 방법에 의해 유기 EL 소자 (300) 를 제작하고, 그 특성을 평가하였다. 유기 EL 소자 (300) 는, 유리 기판 (110) 상에, 보텀 전극으로서 음극 (120) 을 배치하고, 그 위에 순서대로 전자 주입층 (130), 전자 수송층 (140), 발광층 (150), 홀 수송층 (160), 홀 주입층 (170) 및 탑 전극으로서의 양극 (180) 을 배치하고, 양극층 으로부터 광을 인출하는 구조로 하였다. 또한, 상기 서술한 기호는 도 1 을 참조하고 있다. 단, 유기 일렉트로 루미네선스 소자 (100) 를 유기 EL 소자 (300) 라고 바꿔 읽는다. 또, 예 12 에 있어서는, 홀 블록층 (145) 및 전자 블록층 (155) 의 형성은 생략하였다.
- [0210] 각 층의 재질은, 음극 (120) 을 2 mol% Nd 함유 알루미늄, 전자 주입층 (130) 을 LiF, 전자 수송층 (140) 을 비정질 금속 산화물, 발광층 (150) 을 Alq₃, 홀 수송층 (160) 을 α -NPD, 홀 주입층 (170) 을 MoO_x, 양극 (180) 을 금으로 하였다.
- [0211] 먼저, 유리 기판 (110) 을 스퍼터 장치의 챔버 내에 도입하고, 챔버 내를 10⁻⁵ Pa 까지 배기하였다. 다음으로, 스퍼터링 가스로서 Ar 을 20 sccm 도입하고, 스퍼터링 가스의 압력을 0.3 Pa 로 하였다. 음극용 타겟으로서 2 mol% Nd 함유 알루미늄 타겟을 사용하고, 스퍼터 캐소드에 전력 100 W 를 인가해, 플라즈마를 발생시키고, 음극 (120) 을 스퍼터 성막하였다. 두께는 80 nm 로 하였다.
- [0212] 다음으로, 음극 (120) 이 형성된 유리 기판 (110) 을, 대기 폭로시키는 일 없이 진공하에서 진공 증착용 챔버로 이동시키고, 전자 주입층 (130) 으로서 LiF 층을 성막하였다. 챔버 내의 진공도는 10⁻⁶ Pa 였다. LiF 의 두께는 0.5 nm 로 하였다.
- [0213] 또한, 전자 주입층 (130) 이 형성된 유리 기판 (110) 을 진공하에서 스퍼터 장치의 챔버로 되돌렸다. 스퍼터링 타겟을 ZnO/SiO₂ (90/10 mol%) 의 소결체로 변경하고, 음극 (120) 및 전자 주입층 (130) 상에, 전자 수송층 (140) 으로서 비정질 금속 산화물의 박막을 두께가 약 100 nm 가 되도록 성막하였다. 성막 시의 기판 온도는 70 °C 이하였다.
- [0214] 이들 성막을 실시한 유리 기판 (110) 을 다시 진공 증착용 챔버에 도입하고, 발광층 (150) 으로서 두께 30 nm 의 Alq₃ 층을 성막하였다. 계속해, 홀 수송층 (160) 으로서 두께 30 nm 의 α -NPD 층을 성막하였다. 또한, 홀 주입층 (170) 으로서 두께 0.8 nm 의 MoO_x 층을 성막하였다.
- [0215] 또한, LiF 층, Alq₃ 층, α -NPD 층, 및 MoO_x 층은, 음극에 있어서 단자부가되는 부분을 제외하고 발광 영역이 되는 부분을 완전히 덮도록, 메탈 마스크를 사용하여, 20 mm × 20 mm 의 영역으로서 형성하였다. 증착 시의 진공도는 약 8 × 10⁻⁶ Pa 였다.
- [0216] 다음으로, 폭 1 mm 의 양극 (180) 을, 음극 (120) 과 직교하도록 증착하였다. 즉, 음극 (120) 과 양극 (180) 의 중첩되는 1 mm × 1 mm 의 영역이 전압 인가에 의해 통전되는 영역이다. 양극 (180) 으로서 두께 10 nm 의 금의 층을 성막하였다.
- [0217] 이상의 공정을 거쳐, 유리 기판, 2 mol% 네오디뮴을 함유한 알루미늄으로 이루어지는 음극, LiF 로 이루어지는 전자 주입층, 비정질 금속 산화물의 박막으로 이루어지는 전자 수송층, Alq₃ 으로 이루어지는 발광층, α -NPD 로 이루어지는 홀 수송층, MoO_x 로 이루어지는 홀 주입층, 및 금으로 이루어지는 양극을 구비하는 유기 EL 소자 (300) 를 제작하였다.

- [0218] (예 13)
- [0219] 예 12 와 동일한 방법으로, 유기 EL 소자 (400) 를 제작하고, 그 특성을 평가하였다. 단, 예 12 에서는, 두께가 약 100 nm 인 비정질 금속 산화물의 박막으로 이루어지는 전자 수송층, 및 두께 30 nm 의 Alq3 층을 형성한 것에 대해, 예 13 에서는, 비정질 금속 산화물의 박막으로 이루어지는 전자 수송층을 형성하지 않고, 두께 50 nm 의 Alq3 으로 이루어지는 전자 수송층 겸 발광층을 형성한 점이 상이하다.
- [0220] 즉, 유리 기판, 두께 80 nm 의 2 mol% Nd 함유 알루미늄으로 이루어지는 음극, 두께 0.5 nm 의 LiF 로 이루어지는 전자 주입층, 두께 50 nm 의 Alq3 으로 이루어지는 전자 수송층 겸 발광층, 두께 30 nm 의 α -NPD 로 이루어지는 홀 수송층, 두께 0.8 nm 의 MoO_x 로 이루어지는 홀 주입층, 및 두께 10 nm 의 금으로 이루어지는 양극을 구비하는 유기 EL 소자 (400) 를 제작하였다.
- [0221] (유기 EL 소자의 특성 평가)
- [0222] 유기 EL 소자 (300, 400) 에 대해, 직류 전압을 인가하고, 휘도의 장기 안정성을 평가하였다. 측정은, 질소 퍼지한 글로브 박스 내에 있어서, 유기 EL 소자 (300, 400) 의 음극과 양극 사이에 정전류를 흘렸을 때의 휘도가 반감될 때까지의 시간을 측정함으로써 실시하였다. 휘도 측정에는, TOPCOM 사 제조의 휘도계 (BM-7A) 를 사용하였다. 전자 수송층에 비정질 금속 산화물의 박막을 사용한 유기 EL 소자 (300) 는, 전자 수송층에 Alq3 을 사용한 유기 EL 소자 (400) 에 비해, 휘도 반감 시간이 유의하게 길고, 신뢰성이 개선되는 것이 확인되었다.
- [0223] (예 14)
- [0224] 예 12 와 동일한 방법으로, 유기 EL 소자 (500) 를 제작하고, 그 특성을 평가하였다. 단, 예 12 에서는, 전자 주입층으로서 두께 0.5 nm 의 LiF 로 이루어지는 층을 형성한 것에 대해, 예 14 에서는, 전자 주입층으로서 두께 약 2 nm 의 일렉트라이드의 박막으로 한 점이 상이하다.
- [0225] 즉, 예 12 와 동일하게 해, 유리 기판 (110) 상에 음극 (120) 을 형성하였다. 다음으로, 음극 (120) 이 형성된 유리 기판 (110) 을 스퍼터 성막실에 도입하고, 음극 (120) 상에, 전자 주입층 (130) 으로서 일렉트라이드의 박막을 성막하였다.
- [0226] 일렉트라이드의 박막은, 전자 밀도가 $1.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 인 결정질 C12A7 일렉트라이드를 직경 2 인치의 타겟으로 하고, 스퍼터링법에 의해 성막하였다. 스퍼터 성막 시의 분위기는, 약 4.3×10^{-7} Pa 미만의 산소 분압으로 하였다. 스퍼터링 가스는 Ar 로 하고, 스퍼터링 가스의 압력은 0.5 Pa 로 하였다. 샘플과 타겟의 간격 (T-S 거리) 은 10 cm 로 하였다. 또, 스퍼터 캐소드에 전력 50 W 를 인가하였다. 유리 기판은 적극적으로 가열하지 않았다. 얻어진 일렉트라이드의 박막의 두께는 약 2 nm 이다.
- [0227] 전자 주입층 (130) 을 형성한 후에는, 예 12 와 마찬가지로, 비정질 금속 산화물의 박막으로 이루어지는 전자 수송층 (140), Alq3 으로 이루어지는 발광층 (150), α -NPD 로 이루어지는 홀 수송층 (160), MoO_x 로 이루어지는 홀 주입층 (170), 및 양극 (180) 을 적층하였다.
- [0228] 이상의 공정을 거쳐, 유리 기판, 2 mol% 네오디뮴을 함유한 알루미늄으로 이루어지는 음극, 일렉트라이드로 이루어지는 전자 주입층, 비정질 금속 산화물의 박막으로 이루어지는 전자 수송층, Alq3 으로 이루어지는 발광층, α -NPD 로 이루어지는 홀 수송층, MoO_x 로 이루어지는 홀 주입층, 및 금으로 이루어지는 양극을 구비하는 유기 EL 소자 (500) 를 제작하였다.
- [0229] (예 15)
- [0230] 다음으로, 예 14 와 동일한 방법으로, 유기 EL 소자 (600) 를 제작하고, 그 특성을 평가하였다. 단, 예 14 에서는, 두께가 약 100 nm 인 비정질 금속 산화물의 박막으로 이루어지는 전자 수송층, 및 두께 30 nm 의 Alq3 층을 형성한 것에 대해, 예 15 에서는, 비정질 금속 산화물의 박막으로 이루어지는 전자 수송층을 형성하지 않고, 두께 50 nm 의 Alq3 으로 이루어지는 전자 수송층 겸 발광층을 형성한 점이 상이하다.
- [0231] 즉, 유리 기판, 두께 80 nm 의 2 mol% Nd 함유 알루미늄으로 이루어지는 음극, 두께 2 nm 의 일렉트라이드의 박막으로 이루어지는 전자 주입층, 두께 50 nm 의 Alq3 으로 이루어지는 전자 수송층 겸 발광층, 두께 30 nm 의 α -NPD 로 이루어지는 홀 수송층, 두께 0.8 nm 의 MoO_x 로 이루어지는 홀 주입층, 및 두께 10 nm 의 금으로 이

루어지는 양극을 구비하는 유기 EL 소자 (600) 를 제작하였다.

[0232] (유기 EL 소자의 특성 평가)

[0233] 다음으로, 유기 EL 소자 (500, 600) 에 대해, 직류 전압을 인가하고, 전류 및 휘도를 측정하였다. 측정은, 질소 퍼지한 글로브 박스 내에 있어서, 각 유기 EL 소자의 음극과 양극 사이에 소정 값의 전압을 인가했을 때에 얻어지는 휘도 및 전류를 측정함으로써 실시하였다. 휘도 측정에는, TOPCOM 사 제조의 휘도계 (BM-7A) 를 사용하였다. 전자 수송층에 비정질 금속 산화물의 박막을 사용한 유기 EL 소자 (500) 는, 전자 수송층 (검발광층) 에 Alq3 을 사용한 유기 EL 소자 (600) 에 비해, 단위 전류당의 휘도가 높고, 즉 전류 효율 (cd/A) 이 개선되는 것이 확인되었다.

[0234] (예 21)

[0235] 스퍼터링법에 의해, 실리카 유리체의 기판 상에, Zn-Si-O 계의 비정질 금속 산화물의 박막을 형성하고, 그 특성을 평가하였다.

[0236] 성막에는, 타겟으로서 ZnO 와 SiO₂ 의 몰비로 85 % 와 15 % 의 조성을 갖는 소결체를 사용하였다. 스퍼터링 가스는 Ar 로 하고, 압력은 2 Pa 로 하고, 타겟과 기판 간의 거리를 10 cm 로 하였다.

[0237] 얻어진 비정질 금속 산화물의 박막은, 비정질인 것이 확인되었다. 또, 홀 효과에 의해 박막의 전자 이동도를 구한 바, 전자 이동도는 0.2 cm²/V/s 였다. 캐리어 밀도는 5 × 10¹⁶ cm⁻³ 이고, 도전율은 2 × 10⁻³ S/cm 였다. 또, Tauc 플롯에 의해 구한 밴드 갭은 3.21 eV 이고, 가시역에서 투명이었다.

[0238] (예 22)

[0239] 스퍼터링법에 의해, 실리카 유리체의 기판 상에 금속 산화물의 박막을 형성하고, 그 특성을 평가하였다.

[0240] 성막에는, 타겟으로서 ZnO 와 SiO₂ 의 몰비로 85 % 와 15 % 의 조성을 갖는 소결체를 사용하였다. 스퍼터링 가스는 Ar 로 하고, 압력은 3 Pa 로 하고, 타겟과 기판 간의 거리를 10 cm 로 하였다.

[0241] 얻어진 금속 산화물의 박막은, 비정질인 것이 확인되었다. 또, 홀 효과에 의해 박막의 전자 이동도를 구한 바, 전자 이동도는, 1.4 cm²/V/s 였다. 캐리어 밀도는, 4 × 10¹⁶ cm⁻³ 이었다.

[0242] 이하의 표 3 에는, 예 21 및 예 22 에 있어서의 박막의 특성 평가 결과를 정리해 나타냈다.

표 3

예	타겟의 조성 (mol%) ZnO/SiO ₂	상태	전자 이동도 (cm ² /V/s)	캐리어 밀도 (cm ⁻³)	밴드 갭 (eV)	도전율 (S/cm)
21	85/15	비정질	0.2	5 × 10 ¹⁶	3.21	2 × 10 ⁻³
22	85/15	비정질	1.4	4 × 10 ¹⁶	—	—

[0243]

[0244] (예 31)

[0245] 이하의 방법에 의해, 유기 EL 소자를 모의한 샘플 A 를 제작하였다. 샘플 A 는, 유리 기판, 양극 (ITO), 전자 수송층 (비정질 금속 산화물의 박막), 전자 주입층 (LiF), 음극 (Al : 두께 80 nm) 을 이 순서로 갖는다.

[0246] 먼저, 무알칼리 유리 기판 상에, 일반적인 스퍼터링 방법으로, ITO 층 (두께 100 nm) 을 성막하였다. 다음으로, ITO 층 상에, 전자 수송층으로서 비정질 금속 산화물의 박막 (두께 100 nm) 을 성막하였다. 성막 조건은, 전술한 예 21 의 경우와 동일하게 하였다.

[0247] 다음으로, 비정질 금속 산화물의 박막 상에, 스퍼터링법에 의해 LiF 층 (두께 0.5 nm) 을 성막하였다. 다음으로, 저항 가열 증착법에 의해, LiF 층 상에 Al 층을 성막하였다. 증착원으로는 Ag 파립을 사용하고, 성막 속도는 1.0 nm/초로 하였다.

- [0248] 챔버 내의 진공도는, 모두 2×10^{-6} Pa 로 하였다.
- [0249] 또한, 샘플 A 는, 전자 수송 특성을 측정하기 위한 샘플이고, 이 때문에 발광층, 홀 수송층, 및 홀 주입층은, 형성하지 않는다.
- [0250] 동일한 방법에 의해, 유기 EL 소자를 모의한 샘플 B 를 제작하였다.
- [0251] 단, 샘플 B 에서는, 전자 수송층으로서 비정질 금속 산화물의 박막 대신에, Alq3 층을 사용하였다. Alq3 층은, 전술한 바와 같은 진공 증착법에 의해 성막하였다. 그 밖의 층 구성은, 샘플 A 와 동일하다.
- [0252] 제작한 샘플 A 및 B 를 사용하여, 전자 수송 특성을 평가하였다. 결과를 도 9 에 나타낸다.
- [0253] 도 9 에는, 양 샘플 A, B 의 전류 전압 특성이 나타나 있다.
- [0254] 도 9 에 나타내는 바와 같이, 샘플 A 는, 각 전압에 있어서 샘플 B 에 비해 전류 밀도가 향상되어 있는 것을 알 수 있다. 이와 같이, Zn-Si-O 계의 비정질 금속 산화물을 전자 수송층으로서 사용한 경우, 유기 EL 소자의 구동 전압을 저감할 수 있는 것이 확인되었다.
- [0255] (예 32)
- [0256] 이하의 방법에 의해, 비정질 금속 산화물의 박막과, 음극 재료 간의 접합 특성을 평가하였다. 또한, 음극 재료에는, Al 금속 외에 일반적으로 양극 재료로서 사용되는 FTO 및 ITO 를 사용하였다.
- [0257] 먼저, 예 21 과 동일한 방법으로, 유리 기판 상에 비정질 금속 산화물의 박막 (두께 120 nm) 을 형성하였다. 다음으로, 이 박막 상에 Al 층을 형성하였다. 얻어진 샘플 C-1 을 사용하여, 2 단자법 및 4 단자법으로 전류-전압 특성을 평가하였다.
- [0258] 그 결과, 샘플 C-1 에 있어서, 비정질 금속 산화물의 박막과 Al 층 간의 접합은, 옴릭 접합인 것을 알 수 있었다.
- [0259] 한편, 상압 CVD 법에 의해, 유리 기판 상에 FTO 층을 형성하였다. 다음으로, 이 FTO 층 상에, 예 21 과 동일한 방법으로, 비정질 금속 산화물의 박막 (두께 100 nm) 을 형성하였다. 또한, 이 비정질 금속 산화물의 박막 상에, 도트상의 Al 층 (1 mm \times 1 mm) 을 형성해, 샘플 C-2 를 제작하였다.
- [0260] 컨택트 프로버를 사용하여, 샘플 C-2 의 전류-전압 특성을 평가한 바, FTO 층과 비정질 금속 산화물의 박막 간에는, 옴릭 접합이 형성되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0261] ITO 층에 대해서도 동일한 평가를 실시한 바, ITO 층과 비정질 금속 산화물의 박막 간에, 옴릭 접합이 형성되어 있는 것이 확인되었다.
- [0262] 도 10 에는, 일례로서 샘플 C-2 에 있어서 얻어진, 전류-전압 특성의 측정 결과를 나타냈다.
- [0263] 이들 결과로부터, 전자 수송층으로서 비정질 금속 산화물의 박막을 사용한 경우, 음극으로부터 전자 수송층을 향해, 전자의 양호한 주입 특성이 얻어지는 것을 알 수 있었다.
- [0264] 일반적으로, 전자 수송층으로서 Alq3 층을 사용한 경우, 이 Alq3 층과 음극 재료 사이에, 전자 주입층을 개재시키지 않으면, 전자 수송층과 음극 재료 사이에 옴릭 접합이 얻어지지 않는 것이 알려져 있다.
- [0265] 이에 대하여, 상기 결과가 나타내는 바와 같이, 전자 수송층으로서 비정질 금속 산화물의 박막을 사용한 경우, 전자 주입층을 개재시키지 않아도, 전자 수송층과 음극 재료 간에 옴릭 접합을 형성할 수 있다. 이 때문에, 전자 수송층으로서 비정질 금속 산화물의 박막을 사용한 경우, 유기 EL 소자의 구동 전압을 저하시키는 것이 가능해진다. 또, 유기 EL 소자의 제조 프로세스를 간략화하는 것이 가능해진다.
- [0266] 또한, 이 실험으로부터, 일반적으로 양극 재료로서 사용되는 FTO 및 ITO 를, 음극 재료로서 사용할 수 있는 것을 알 수 있었다.
- [0267] (예 33)
- [0268] 이하의 방법에 의해, 유기 EL 소자를 모의한 샘플 D 를 제작하였다. 샘플 D 는, 유리 기판, 양극 (ITO), 전자 수송층 (비정질 금속 산화물의 박막), 발광층 (CBP + Ir(ppy)₃), 홀 수송층 (α -NPD), 홀 주입층 (MoO_x), 및 음극 (Ag) 을 이 순서로 갖는다.

- [0269] 먼저, 무알칼리 유리 기판 상에, 일반적인 스퍼터링 방법으로 ITO 층 (두께 100 nm) 을 성막하였다. 다음으로, ITO 층 상에, 전자 수송층으로서 Zn-Si-O 계의 비정질 금속 산화물의 박막 (두께 50 nm) 을 성막하였다. 성막 조건은, 전술한 예 21 의 경우와 동일하게 하였다.
- [0270] 다음으로, 비정질 금속 산화물의 박막 상에, 증착법에 의해 CBP + Ir(ppy)₃ 층 (두께 35 nm) 을 성막하였다. 증착원으로는, 몰리브덴제의 제 1 도가니에 첨가한 CBP 분말과, 제 2 도가니에 첨가한 Ir(ppy)₃ 분말을 사용하고, 성막 시에는, Ir(ppy)₃ 이 6 wt% 가 되도록 해, 2 물질을 공증착시켰다. 성막 속도는, 0.1 nm/초로 하였다.
- [0271] 다음으로, 저항 가열 증착법에 의해, 이 발광층 상에 α-NPD 층 (두께 40 nm) 을 성막하였다. 증착원으로는, 몰리브덴제의 도가니에 첨가한 NPD 분말을 사용하고, 성막 속도는, 0.1 nm/초로 하였다.
- [0272] 다음으로, 저항 가열 증착법에 의해, α-NPD 층 상에, MoO_x 층 (두께 0.8 nm) 을 형성하였다. 증착원으로는 MoO₃ 분말을 사용하고, 성막 속도는, 0.1 nm/초로 하였다.
- [0273] 다음으로, 저항 가열 증착법에 의해, MoO_x 층 상에 Ag 층 (두께 80 nm) 을 성막하였다. 증착원으로는, Ag 과립을 사용하고, 성막 속도는, 1.0 nm/초로 하였다.
- [0274] 챔버 내의 진공도는, 모두 2×10^{-6} Pa 로 하였다.
- [0275] 동일한 방법에 의해, 유기 EL 소자를 모의한 샘플 E 를 제작하였다.
- [0276] 단, 샘플 E 에서는, 전자 수송층으로서 비정질 금속 산화물의 박막 대신에, Alq3 층 (두께 50 nm) 을 사용하였다. Alq3 층은, 전술한 바와 같은 진공 증착법에 의해 성막하였다. 그 밖의 층 구성은, 샘플 D 와 동일하다.
- [0277] 제작한 샘플 D 및 E 를 사용하여, 휘도 특성을 평가하였다. 결과를 도 11 에 나타낸다.
- [0278] 도 11 에는, 양 샘플 D, E 의 휘도-전압 특성이 나타나 있다. 이 도면으로부터, 샘플 D 의 경우 10 cd/m² 의 휘도가 얻어질 때의 구동 전압은, 약 13 V 정도인데 대해, 샘플 E 의 경우 동일 휘도가 얻어질 때의 구동 전압은, 약 29 V 정도인 것을 알 수 있다.
- [0279] 이와 같이, 전자 수송층으로서 Zn-Si-O 계의 비정질 금속 산화물을 사용한 유기 EL 소자의 경우, 구동 전압을 유의하게 저감할 수 있는 것이 확인되었다.
- [0280] (예 34)
- [0281] 이하의 방법에 의해, 유기 EL 소자를 모의한 샘플 F 를 제작하였다. 샘플 F 는, 유리 기판, 음극 (ITO), 전자 수송층 (비정질 금속 산화물의 박막), 발광층 (Alq3), 홀 수송층 (α-NPD), 홀 주입층 (MoO_x), 및 양극 (Ag) 을 이 순서로 갖는다.
- [0282] 먼저, 무알칼리 유리 기판 상에, 일반적인 스퍼터링 방법으로 ITO 층 (두께 100 nm) 을 성막하였다. 다음으로, ITO 층 상에, 전자 수송층으로서 Zn-Si-O 계의 비정질 금속 산화물의 박막 (두께 50 nm) 을 성막하였다. 성막 조건은, 전술한 예 22 의 경우와 동일하게 하였다.
- [0283] 다음으로, 비정질 금속 산화물의 박막 상에, 발광층으로서 Alq3 층 (두께 50 nm) 을 성막하였다. Alq3 층은, 전술한 바와 같은 진공 증착법에 의해 성막하였다.
- [0284] 다음으로, 저항 가열 증착법에 의해, 이 발광층 상에 α-NPD 층 (두께 450 nm) 을 성막하였다. 증착원으로는, 몰리브덴제의 도가니에 첨가한 NPD 분말을 사용하고, 성막 속도는, 0.1 nm/초로 하였다.
- [0285] 다음으로, 저항 가열 증착법에 의해, α-NPD 층 상에, MoO_x 층 (두께 5 nm) 을 형성하였다. 증착원으로는 MoO₃ 분말을 사용하고, 성막 속도는, 0.1 nm/초로 하였다.
- [0286] 다음으로, 저항 가열 증착법에 의해, MoO_x 층 상에 Ag 층 (두께 80 nm) 을 성막하였다. 증착원으로는, Ag 과립을 사용하고, 성막 속도는, 1.0 nm/초로 하였다.

- [0287] 챔버 내의 진공도는, 모두 2×10^{-6} Pa 로 하였다.
- [0288] 얻어진 샘플 F 를 사용하여, 휘도 특성을 평가하였다. 결과를 도 12 에 나타낸다.
- [0289] 도 12 에는, 샘플 F 의 휘도-전압 특성이 나타나 있다. 이 도면으로부터, 샘플 F 의 경우, 10 cd/m^2 의 휘도가 얻어질 때의 구동 전압은, 약 6.1 V 정도이고, 충분히 낮은 것을 알 수 있다.
- [0290] 이와 같이, 전자 수송층으로서 Zn-Si-O 계의 비정질 금속 산화물을 사용한 유기 EL 소자의 경우, 구동 전압을 유의하게 저감할 수 있는 것이 확인되었다.
- [0291] (예 35)
- [0292] 이하의 방법에 의해, 유기 EL 소자를 모의한 샘플 G 를 제작하였다. 샘플 G 는, 유리 기판, 음극 (ITO), 전자 수송층 (비정질 금속 산화물의 박막), 전자 주입층 (비정질 C12A7 일렉트라이드 박막), 발광층 (Alq3), 홀 수송층 (α -NPD), 홀 주입층 (MoO_x), 및 양극 (Ag) 을 이 순서로 갖는다.
- [0293] 먼저, 무알칼리 유리 기판 상에, 일반적인 스퍼터링 방법으로 ITO 층 (두께 100 nm) 을 성막하였다. 다음으로, ITO 층 상에, 전자 수송층으로서 Zn-Si-O 계의 비정질 금속 산화물의 박막 (두께 100 nm) 을 성막하였다. 성막 조건은, 전술한 예 21 의 경우와 동일하게 하였다.
- [0294] 다음으로, 비정질 금속 산화물의 박막 상에, 비정질 C12A7 일렉트라이드 박막 (두께 4 nm) 을 형성하였다.
- [0295] 이 박막은, 스퍼터링법에 의해 형성하였다. 타겟으로는, $72 \text{ mm} \times 72 \text{ mm}$ 치수의, 결정질 C12A7 일렉트라이드 소결체를 사용하였다. 성막에는, 대향 타겟 스퍼터링 장치를 이용하고, 아르곤 가스압을 0.1 Pa 로 하고, RF 파워는 100 W 로 하였다.
- [0296] 다음으로, 비정질 C12A7 일렉트라이드 박막 상에, 발광층으로서 Alq3 층 (두께 50 nm) 을 성막하였다. Alq3 층은, 전술한 바와 같은 진공 증착법에 의해 성막하였다.
- [0297] 다음으로, 저항 가열 증착법에 의해, 이 발광층 상에 α -NPD 층 (두께 50 nm) 을 성막하였다. 증착원으로는, 폴리브텐계 도가니에 첨가한 NPD 분말을 사용하고, 성막 속도는, 0.1 nm/초로 하였다.
- [0298] 다음으로, 저항 가열 증착법에 의해, α -NPD 층 상에, MoO_x 층 (두께 5 nm) 을 형성하였다. 증착원으로는 MoO_3 분말을 사용하고, 성막 속도는, 0.1 nm/초로 하였다.
- [0299] 다음으로, 저항 가열 증착법에 의해, MoO_x 층 상에 Ag 층 (두께 80 nm) 을 성막하였다. 증착원으로는, Ag 과립을 사용하고, 성막 속도는, 1.0 nm/초로 하였다.
- [0300] 챔버 내의 진공도는, 모두 2×10^{-6} Pa 로 하였다.
- [0301] 얻어진 샘플 G 를 사용하여, 휘도 특성을 평가하였다. 결과를 도 13 에 나타낸다.
- [0302] 도 13 에는, 샘플 G 의 휘도-전압 특성이 나타나 있다. 이 도면으로부터, 샘플 G 의 경우, 10 cd/m^2 의 휘도가 얻어질 때의 구동 전압은, 약 5.2 V 정도이고, 충분히 낮은 것을 알 수 있다.
- [0303] 이와 같이, 전자 수송층으로서 Zn-Si-O 계의 비정질 금속 산화물을 사용한 유기 EL 소자의 경우, 구동 전압을 유의하게 저감할 수 있는 것이 확인되었다.
- [0304] (예 36)
- [0305] 이하의 방법에 의해, 유기 EL 소자를 모의한 샘플 H ~ M 을 제작하였다. 이들 샘플은 음극으로부터 전자가 주입되지만, 양극으로부터 정공은 주입되기 어려운 구성으로 되어 있고, 전자의 흐름 용이성을 평가하고 있다. 이하에 각 샘플의 구성을 나타낸다.
- [0306] 샘플 H 는, 유리 기판, 음극 (ITO, 두께 100 nm), 전자 수송층 (Zn-Si-O 계의 비정질 금속 산화물의 박막, 두께 40 nm), 홀 블록층 겸 전자 주입층 (비정질 C12A7 일렉트라이드 박막, 두께 4 nm), 전자 수송층 (Alq3, 두께 160 nm), 홀 블록층 (BCP, 두께 20 nm) 및 양극 (Al, 두께 100 nm) 을 이 순서로 갖는다.
- [0307] 샘플 I 는, 유리 기판, 양극 (Al, 두께 80 nm), 홀 블록층 (BCP, 두께 20 nm), 전자 수송층 (Alq3, 두께 160 nm), 전자 주입층 (LiF, 두께 0.5 nm) 및 음극 (Al, 두께 80 nm) 을 이 순서로 갖는다.

- [0308] 샘플 J 는, 유리 기판, 음극 (Al, 두께 80 nm), 전자 주입층 (LiF, 두께 0.5 nm), 전자 수송층 (Alq3, 두께 160 nm), 홀 블록층 (BCP, 두께 20 nm) 및 양극 (Al, 두께 80 nm) 을 이 순서로 갖는다.
- [0309] 샘플 K 는, 유리 기판, 음극 (ITO, 두께 100 nm), 전자 수송층 (Alq3, 두께 160 nm), 홀 블록층 (BCP, 두께 20 nm) 및 양극 (Al, 두께 100 nm) 을 이 순서로 갖는다.
- [0310] 샘플 L 은, 유리 기판, 양극 (Al, 두께 80 nm), 홀 블록층 (BCP, 두께 20 nm), 전자 수송층 (Alq3, 두께 160 nm) 및 음극 (Al, 두께 80 nm) 을 이 순서로 갖는다.
- [0311] 샘플 M 은, 유리 기판, 음극 (Al, 두께 80 nm), 전자 수송층 (Alq3, 160 nm), 홀 블록층 (BCP, 20 nm) 및 양극 (Al, 80 nm) 을 이 순서로 갖는다.
- [0312] 각 층의 성막 방법에 대해 이하에 나타낸다.
- [0313] 샘플 H 및 K 에 있어서의 ITO 는 지오마텍사 제조의 FLAT ITO, 비저항 $140 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ 로 하였다.
- [0314] 샘플 H 에 있어서의 비정질 금속 산화물의 박막은, 스퍼터링 타겟으로서 ZnO 와 SiO₂ 가 몰비로 80 % 와 20 % 의 조성을 갖는 직경 7.6 mm (3 인치) 의 소결체를 사용하였다. 챔버 내를 5×10^{-7} Pa 로 크라이오 펌프를 사용하여 배기한 후, 0.25 % 의 O₂ 와 99.75 % 의 Ar 을 스퍼터링 가스로서 도입하였다. 타겟과 기판 간의 거리를 10 cm 로 하고 RF 마그네트론 스퍼터법에 의해 성막하였다. 압력은 0.4 Pa 로 하였다. RF 파워는 100 W 로 하였다.
- [0315] 샘플 H 에 있어서의 비정질 C12A7 일렉트라이드 박막은, 스퍼터링 타겟으로서 전자 밀도 $1.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 의 다결정질 C12A7 일렉트라이드의 소결체를 사용해, 대향 타겟 스퍼터링법에 의해 성막하였다. 소결체 사이즈는 85 mm × 85 mm × 두께 4 mm 로 하였다. 챔버 내를 5×10^{-5} Pa 로 터보 펌프를 사용하여 배기한 후, 100 % 의 Ar 을 스퍼터링 가스로서 도입하였다. 대향한 타겟과 수직으로 기판을 배치하고, 타겟의 하단 (下端) 과 기판의 거리를 1.7 cm 로 하였다. 압력은 0.1 Pa 로 하였다.
- [0316] 샘플 H ~ M 에 있어서의 Alq3 및 BCP 는, 챔버 내를 5×10^{-6} Pa 로 크라이오 펌프를 사용하여 배기한 후, 진공 증착법에 의해 성막하였다. 성막 속도는 0.1 nm/초로 하였다.
- [0317] 샘플 H ~ M 에 있어서의 Al 은, 챔버 내를 5×10^{-6} Pa 로 크라이오 펌프를 사용하여 배기한 후, 진공 증착법에 의해 성막하였다. 성막 속도는 1 nm/초로 하였다.
- [0318] 샘플 I 및 J 에 있어서의 LiF 는, 챔버 내를 5×10^{-6} Pa 로 크라이오 펌프를 사용하여 배기한 후, 진공 증착법에 의해 성막하였다. 성막 속도는 0.1 nm/초로 하였다.
- [0319] 얻어진 샘플 H ~ M 의 전류 밀도-전압 특성을 도 14 에 나타낸다. $0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 가 되는 전압은 낮은 순서로, 샘플 H, 샘플 I, 샘플 J, 샘플 L, 샘플 M, 샘플 K 로 되어 있고, 샘플 H 의 구성이 가장 전자를 흘리기 쉬운 구성인 것을 알 수 있다.
- [0320] 종래, 기판측의 전극을 음극으로 하고 전자 주입층으로서 LiF 를 증착한 구성 (샘플 J) 에서는, 유기층 상에 전자 주입층으로서 LiF 를 증착한 구성 (샘플 I) 보다 전자를 흘리기 어려웠다. ITO 에 Zn-Si-O 계의 비정질 금속 산화물의 박막 및 비정질 C12A7 일렉트라이드 박막을 스퍼터 성막한 구성 (샘플 H) 으로 함으로써, 기판측의 전극을 음극으로 한 구성이라도, 유기층 상에 전자 주입층과 음극을 배치한 구성보다 전자를 흘리기 쉽게 할 수 있다.
- [0321] 산업상 이용가능성
- [0322] 본 발명의 금속 산화물의 박막은, 유기 일렉트로 루미네선스 소자나 유기 태양전지 등의 유기 디바이스에 적용할 수 있다. 유기 일렉트로 루미네선스 소자는, 복수의 발광층을 중간층에 의해 접속시켜 적층한 탠덤 구조여도 된다. 태양전지는, 유기 태양전지여도 되고 무기 태양전지여도 되며, 복수의 광전 변환층을 접속시켜 적층한 탠덤 구조여도 된다.
- [0323] 본 발명의 유기 일렉트로 루미네선스 소자는, 표시 장치의 표시 소자로서 사용할 수 있다. 본 발명의 유기 일렉트로 루미네선스 소자를 갖는 표시 장치는, 다양한 전자기기에 적용할 수 있다. 예를 들어, 텔레비전 수상기 등의 표시 기기, 디지털 카메라 등의 촬상 기기, 컴퓨터 등의 디지털 정보 처리 기기, 휴대전화 등의 휴대

대단말 장치 등의 표시부에, 표시 장치로서 끼워 넣을 수 있다. 또, 차량 내의 표시부 또는 카 내비게이션 장치의 표시부 등에, 표시 장치로서 끼워 넣을 수 있다.

[0324] 본 발명의 유기 일렉트로 루미네선스 소자를 구비한 표시 장치는, 건축 구조물 또는 이동체 (차량, 항공기 혹은 선박 등) 의, 창, 문, 천정, 바닥, 벽, 칸막이 등에 구비되어 있어도 된다. 또, 광고용 표시 장치로서 공공 교통 기관 차량, 거리의 광고판, 광고탑 등에 구비되어 있어도 된다. 유기 일렉트로 루미네선스 소자는, 조명 장치의 광원이나 표시 장치의 광원으로서 사용해도 된다.

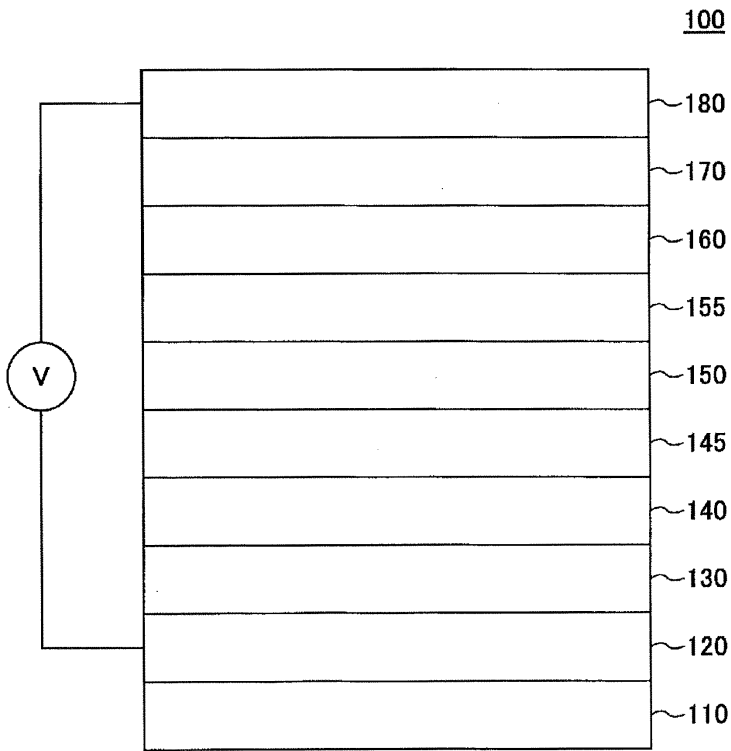
[0325] 본원은, 2013년 12월 26일에 출원한 일본 특허출원 2013-268343호, 및 2014년 9월 18일에 출원한 일본 특허출원 2014-190362호에 근거하는 우선권을 주장하는 것이고 동일 일본 출원의 전체 내용을 본원에 참조에 의해 인용한다.

부호의 설명

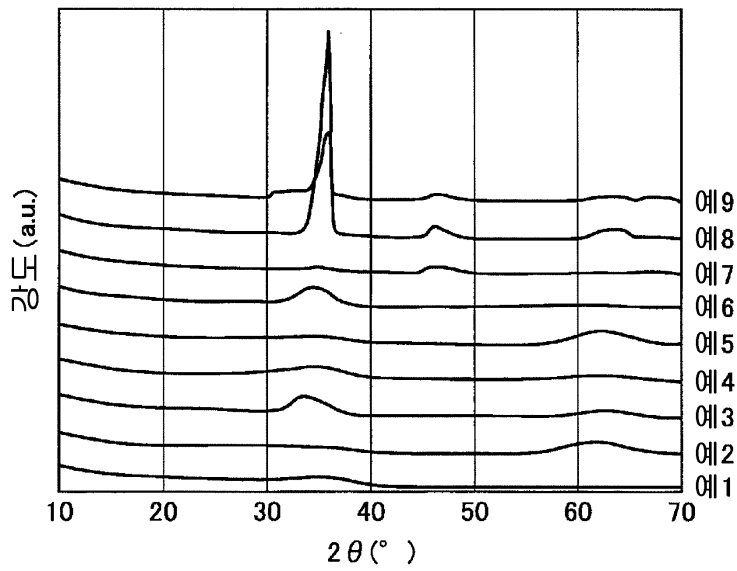
- [0326] 100 : 유기 일렉트로 루미네선스 소자
- 110 : 기관
- 120 : 음극
- 130 : 전자 주입층
- 140 : 전자 수송층
- 145 : 홀 블록층
- 150 : 발광층
- 155 : 전자 블록층
- 160 : 홀 수송층
- 170 : 홀 주입층
- 180 : 양극

도면

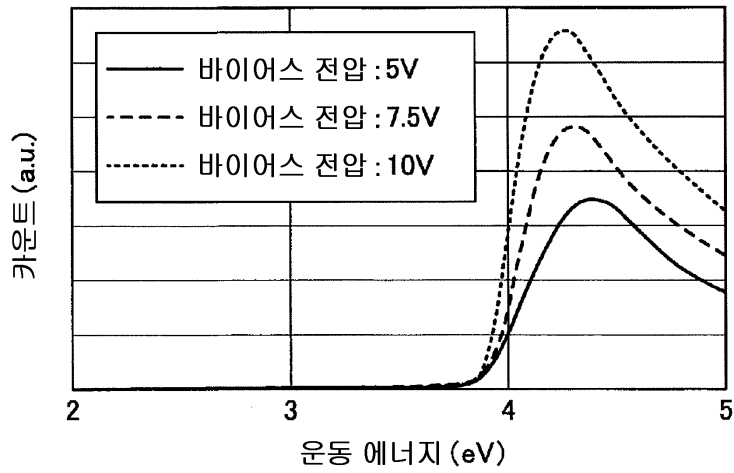
도면1



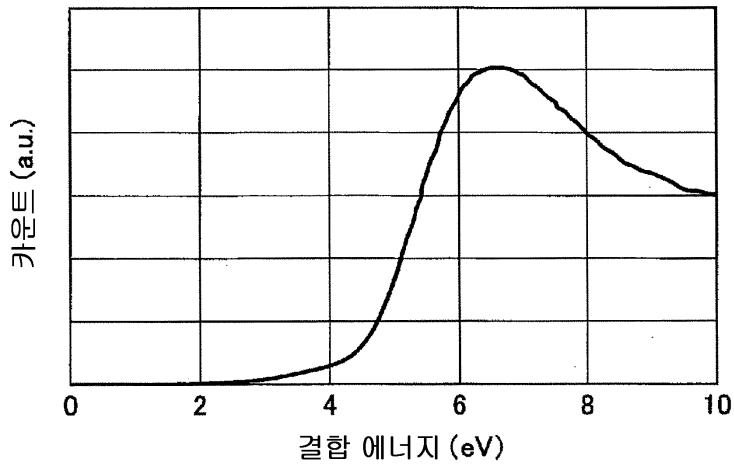
도면2



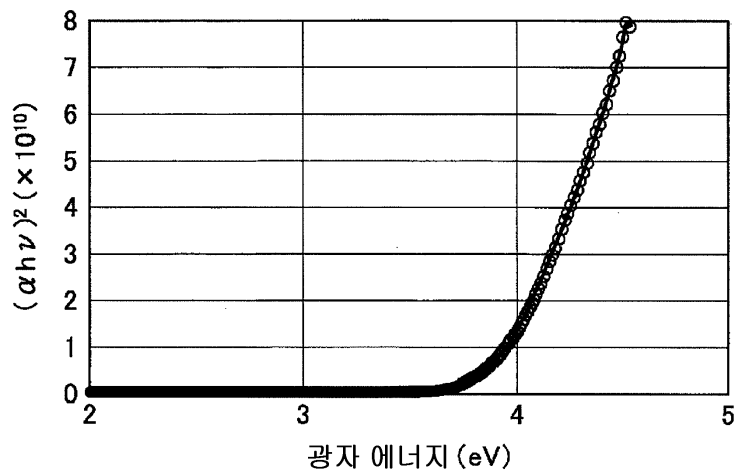
도면3



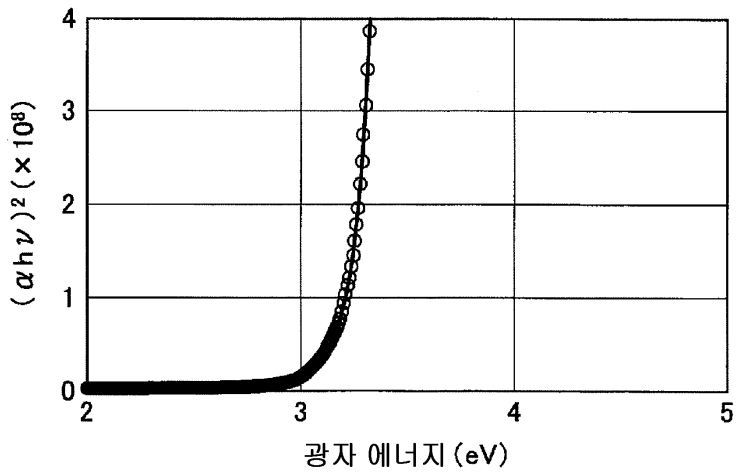
도면4



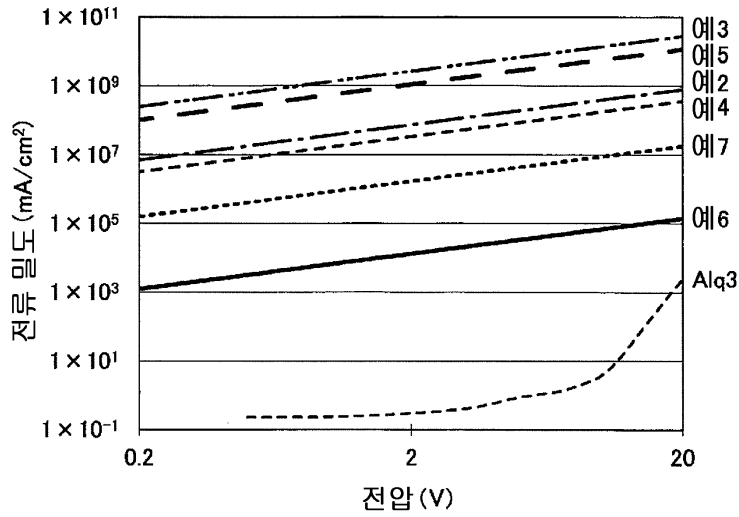
도면5



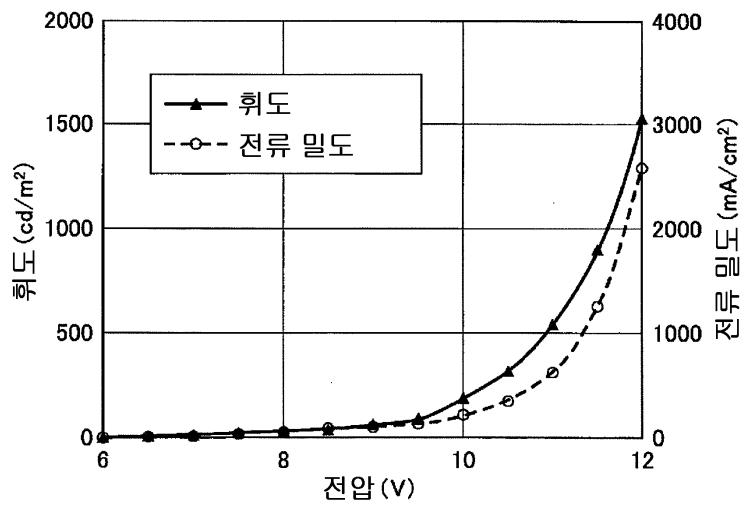
도면6



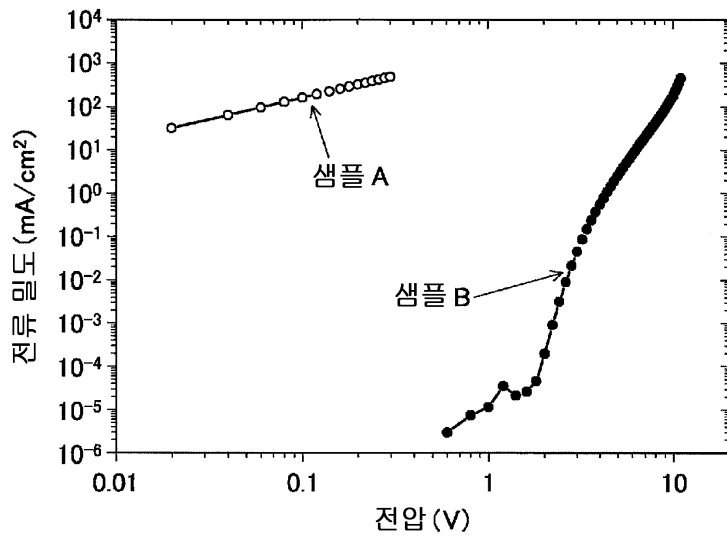
도면7



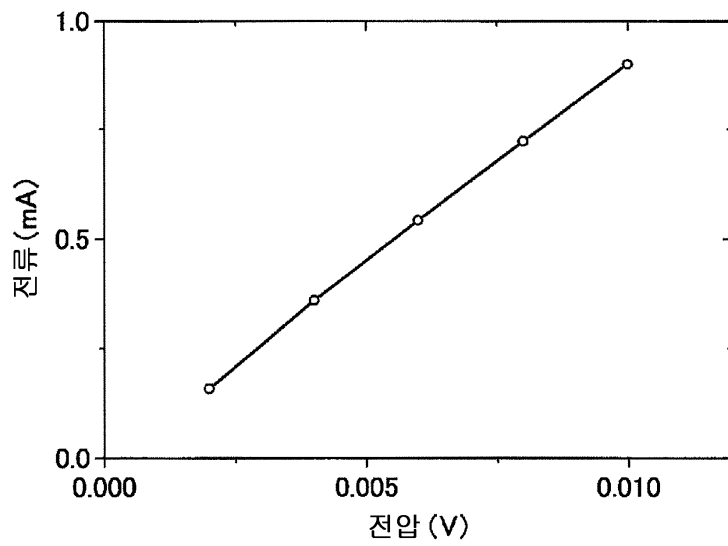
도면8



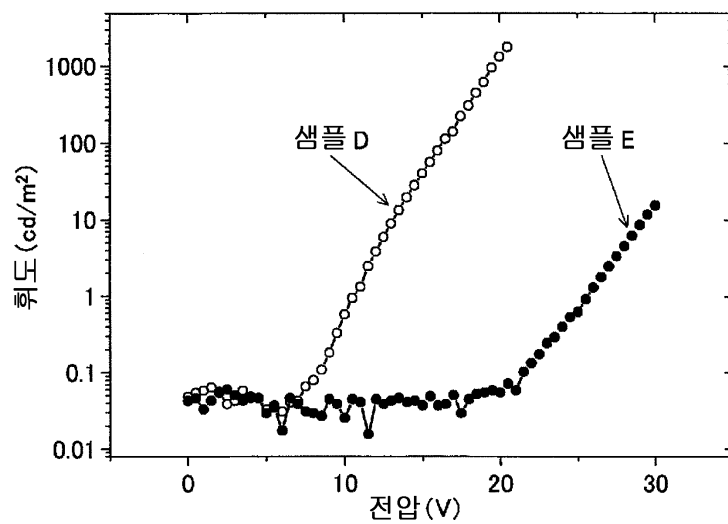
도면9



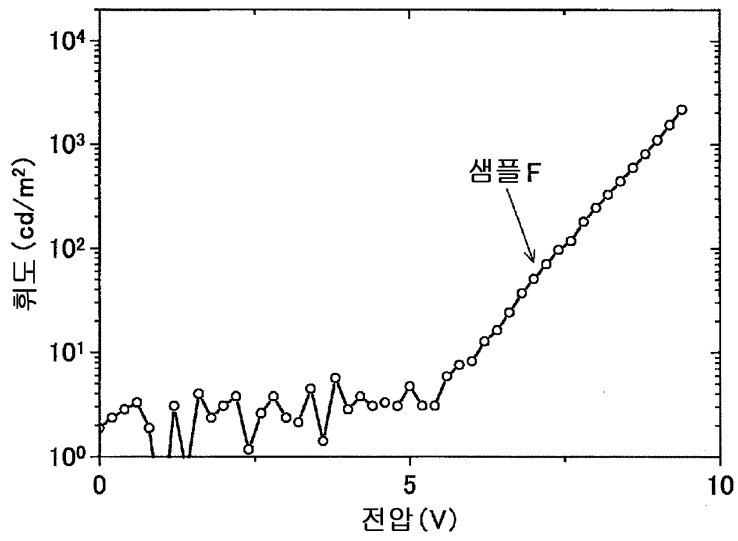
도면10



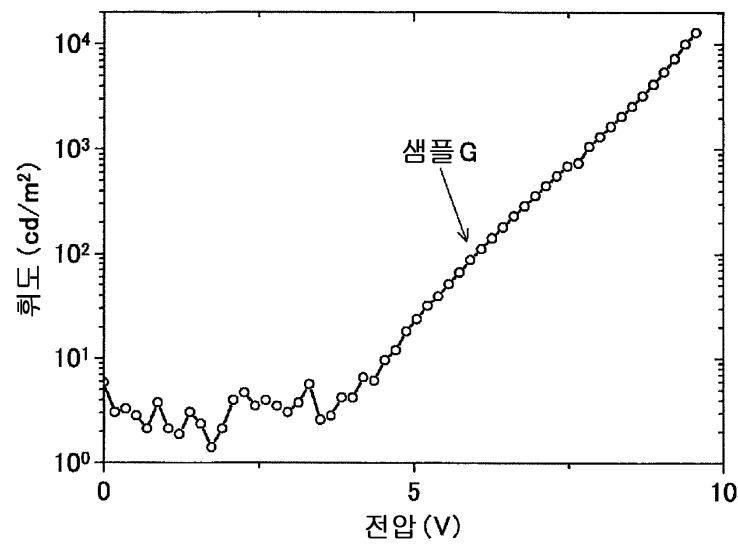
도면11



도면12



도면13



도면14

