

(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2004-531870

(P2004-531870A)

(43) 公表日 平成16年10月14日(2004.10.14)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H05B 33/10

H05B 33/14

H05B 33/26

F I

H05B 33/10

H05B 33/14

H05B 33/26

テーマコード (参考)

3K007

B

Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 50 頁)

(21) 出願番号 特願2003-509493 (P2003-509493)  
 (86) (22) 出願日 平成14年6月5日 (2002.6.5)  
 (85) 翻訳文提出日 平成15年12月11日 (2003.12.11)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/017727  
 (87) 国際公開番号 W02003/003411  
 (87) 国際公開日 平成15年1月9日 (2003.1.9)  
 (31) 優先権主張番号 09/892, 120  
 (32) 優先日 平成13年6月26日 (2001.6.26)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

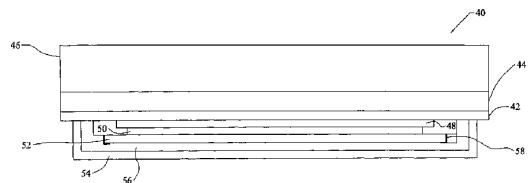
(71) 出願人 501348760  
 シグマ テクノロジーズ インターナショナル、インコーポレイティド  
 アメリカ合衆国、アリゾナ 85737、  
 タクソン、ノース スタラード プレイス  
 10960  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100111903  
 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光源用自己回復性可撓性フォトリック複合体

## (57) 【要約】

小さな電子供与体有機分子と重合性モノマーとの不均質配合物を、フラッシュ蒸発して分子レベルの気相混合物を得た後、アノード層(42)を含む可撓性ウェブ上に均質液体層(48)としてインラインで凝縮及び硬化する。この操作を、電子受容体有機物質(50)について反復して電子供与体層(48)の上に付着させる。次に、金属カソード(52)を電子受容体層上に付着させ、複合OLED製品をパッケージ化する。金属カソード(52)の電気特性及び厚さ並びにポリマー層(48、50)の組成は、絶縁破壊に発生する元素状炭素のガス化及び露出したカソード表面(52)の酸化が生じることにより、短絡により生じた損傷の伝搬を防止する組込み機構が形成されるように選択される。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) フォトニック材料と硬化性モノマー組成物とを、溶媒の不存在下で混合して配合物を得る工程と、  
 (b) 前記配合物を蒸着装置で蒸発させて蒸気を得る工程と、  
 (c) 前記蒸気を第一電極層上に凝縮させる工程と、  
 (d) 前記配合物中の前記モノマー組成物を硬化させて固体フォトニック層を形成する工程と、  
 (e) 前記固体フォトニック層上に第二電極層を配置する工程と、  
 を含む有機発光ダイオードの製造方法であって、  
 前記第一電極層と前記第二電極層のうちの一方の表面抵抗が、少なくとも  $2 \times 10^4 \text{ } \Omega/\square$  である、  
 方法。

10

## 【請求項 2】

前記第一電極層と前記第二電極層のうちの一方の厚さが、250 Å 未満である、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記第一電極層が、可撓性基板を含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記蒸発工程がフラッシュ蒸発を含む、請求項 1 に記載の方法。

20

## 【請求項 5】

前記蒸発工程を約  $10^{-1} \sim 10^{-7}$  トールの圧力で実施する、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記蒸発工程を約  $150 \sim 430^\circ\text{C}$  の温度で実施する、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記凝縮工程を約  $-20 \sim 30^\circ\text{C}$  の温度で実施する、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記硬化工程を、前記凝縮工程の完了後 10 秒以内に実施する、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 9】

さらに前記第二電極層上に保護層を付着させる工程を含む、請求項 1 に記載の方法。

30

## 【請求項 10】

前記第一電極層と前記第二電極層のうちの一方の表面抵抗が、 $10 \sim 100 \text{ } \Omega/\square$  の間であり、また厚さが 200 Å 未満である、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 11】

前記モノマーが、アクリレート、メタクリレート、脂環式エポキシ、ビニルエーテル、二環状脂肪族化合物、ポリスチレン、ポリエチレン、ビニルカルバゾール及びそれらの混合物からなる群から選択されたものである、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 12】

前記凝縮工程を、前記蒸着装置を通っている連続基板上で行う、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 13】

前記工程 (b) ~ (e) を、単一の蒸着装置で実施する、請求項 1 に記載の方法。

40

## 【請求項 14】

前記第一電極層と前記第二電極層のうちの一方が、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、銀及びそれらの混合物からなる群から選択された材料を含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 15】

(a) 第一フォトニック材料と硬化性第一モノマー組成物とを、溶媒の不存在下で混合して第一配合物を得る工程と、  
 (b) 前記第一配合物を蒸着装置で蒸発させて第一蒸気を得る工程と、  
 (c) 前記第一蒸気を第一電極層上に第一フィルムとして凝縮させる工程と、

50

(d) 前記第一フィルムを硬化させて第一固体フォトリック層を形成する工程と、  
 (e) 第二フォトリック材料と硬化性第二モノマー組成物とを、溶媒の不存在下で混合して第二配合物を得る工程と、  
 (f) 前記第二配合物を蒸着装置で蒸発させて第二蒸気を得る工程と、  
 (g) 前記第二蒸気を前記第一固体フォトリック層上に第二フィルムとして凝縮させる工程と、  
 (h) 前記第二フィルムを硬化させて第二固体フォトリック層を形成する工程と、  
 (i) 前記第二固体フォトリック層上に第二電極層を配置する工程と、  
 を含む有機発光ダイオードの製造方法であって、  
 前記第一電極層と前記第二電極層のうちの一方の表面抵抗が、少なくとも  $2 \times 10^{-4} \text{ } \Omega/\text{sq}$  である、  
 方法。

【請求項 16】

前記第一電極層と前記第二電極層のうちの一方の厚さが、250 Å 未満である、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記第一電極層が、可撓性基板を含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 18】

前記蒸発工程がフラッシュ蒸発を含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 19】

前記蒸発工程を約  $10^{-1} \sim 10^{-7}$  トールの圧力で実施する、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 20】

前記蒸発工程を約  $150 \sim 430$  °C の温度で実施する、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 21】

前記凝縮工程を約  $-20 \sim 30$  °C の温度で実施する、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 22】

前記硬化工程を、前記対応の凝縮工程の完了後 10 秒以内に実施する、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 23】

さらに前記第二電極層上に保護層を付着させる工程を含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 24】

前記第一電極層と前記第二電極層のうちの一方の表面抵抗が、 $10 \sim 100 \text{ } \Omega/\text{sq}$  の間であり、また厚さが 200 Å 未満である、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 25】

前記工程 (b) ~ (d) 及び工程 (f) ~ (i) を、単一の蒸着装置で実施する、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 26】

前記第一電極層と前記第二電極層のうちの一方が、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、銀及びそれらの混合物からなる群から選択された材料を含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 27】

前記第一フォトリック材料が電子供与体材料であり、前記第二フォトリック材料が電子受容体材料であり、前記第二電極層が表面抵抗  $10 \sim 100 \text{ } \Omega/\text{sq}$  であり、また厚さが 200 Å 未満である、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 28】

前記第一モノマー及び前記第二モノマーが、アクリレート、メタクリレート、脂環式エポキシ、ビニルエーテル、二環状脂肪族化合物、ポリスチレン、ポリエチレン、ビニルカルバゾール及びそれらの混合物からなる群から選択されたものである、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 29】

(a) 電子供与体材料と硬化性第一モノマー組成物とを、溶媒の不存在下で混合して第一配合物を得る工程と、  
 (b) 前記第一配合物を蒸着装置で蒸発させて第一蒸気を得る工程と、  
 (c) 前記第一蒸気をアノード層上に第一フィルムとして凝縮させる工程と、  
 (d) 前記第一フィルムを硬化させて固体電子供与体層を形成する工程と、  
 (e) 電子受容体材料と硬化性第二モノマー組成物とを、溶媒の不存在下で混合して第二配合物を得る工程と、  
 (f) 前記第二配合物を蒸着装置で蒸発させて第二蒸気を得る工程と、  
 (g) 前記第二蒸気をカソード層上に第二フィルムとして凝縮させる工程と、  
 (h) 前記第二フィルムを硬化させて固体電子受容体層を形成する工程と、  
 (i) 前記電子供与体層と前記電子受容体層とを接合して有機発光ダイオードを形成する工程と、  
 を含む有機発光ダイオードの製造方法であって、  
 前記カソード層の表面抵抗が、少なくとも  $2 \times 10^4 \text{ } \Omega/\text{sq}$  である、  
 方法。

10

【請求項 30】

前記第一モノマー組成物と前記第二モノマー組成物が、アクリレート、メタクリレート、脂環式エポキシ、ビニルエーテル、二環状脂肪族化合物、ポリスチレン、ポリエチレン、ビニルカルバゾール及びそれらの混合物からなる群から選択されたものである、請求項 29 に記載の方法。

20

【請求項 31】

前記工程 (b) ~ (d) 及び工程 (f) ~ (h) を、単一のチャンバーで実施する、請求項 29 に記載の方法。

【請求項 32】

前記カソードが、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、銀及びそれらの混合物からなる群から選択された材料を含む、請求項 29 に記載の方法。

【請求項 33】

請求項 1 の方法により製造された、自己回復性有機発光ダイオード。

【請求項 34】

請求項 15 の方法により製造された、自己回復性有機発光ダイオード。

30

【請求項 35】

請求項 29 の方法により製造された、自己回復性有機発光ダイオード。

【請求項 36】

アノード層、  
 電子供与材料と硬化した第一モノマー組成物との混合物を含む電子供与体層、  
 電子受容材料と硬化した第二モノマー組成物との混合物を含む電子受容体層、及び  
 カソード層を含む自己回復性有機発光ダイオードであって、そのカソード層の表面抵抗が、  
 少なくとも  $2 \times 10^4 \text{ } \Omega/\text{sq}$  である、自己回復性有機発光ダイオード。

【請求項 37】

そのカソード層の表面抵抗が、 $10 \sim 100 \text{ } \Omega/\text{sq}$  の範囲にある、請求項 36 に記載の自己回復性有機発光ダイオード。

40

【請求項 38】

前記カソード層が、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、銀及びそれらの混合物からなる群から選択された材料を含む、請求項 36 に記載の自己回復性有機発光ダイオード。

【請求項 39】

前記第一モノマー組成物と第二モノマー組成物が同じである、請求項 36 に記載の自己回復性有機発光ダイオード。

【請求項 40】

前記第一モノマー及び前記第二モノマーが、アクリレート、メタクリレート、脂環式エポ

50

キシ、ビニルエーテル、二環状脂肪族化合物、ポリスチレン、ポリエチレン、ビニルカルバゾール及びそれらの混合物からなる群から選択されたものである、請求項36に記載の自己回復性有機発光ダイオード。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般的にフォトニックポリマー複合フィルムの製造方法に関する。特に、本発明は、フラッシュ蒸発、真空蒸着及び放射線硬化により製造される、自己回復性を有する大面積可撓性フォトニックフィルムに関する。

【0002】

背景技術

有機発光ダイオード（OLED）は、正孔輸送（電子供与体）有機材料と、有機金属物質等の電子輸送（電子受容体）化合物との組み合わせからなる。両方の材料は、2つの電極間に挟持された単一層又は複数層の複合体構造に組み合わせたモノマー、オリゴマー又はポリマーの形態であることができる。複合体は、典型的には溶媒型法又は蒸着法により担持基板上に付着させる。例えば、米国特許第5,902,641号及び第6,040,017号は、それぞれフラッシュ蒸着法による単層構造及び多層構造の付着について記載している。

【0003】

埋封された異物粒子、ミクロ介在物、又はミクロ突起により生じることのあるようなOLEDの活性層における製造欠陥により、電気化学的及び誘電的に弱いスポットを生じ、次にこのため局部的に構造破壊が生じることがある。これらのピンホールの発生により、典型的にはOLEDのアノード電極とカソード電極との間に高局在電流の流れ、又はアークさえも生じる。この種の絶縁破壊が生じると、まず2つの電極間に保存された容量性エネルギーが放出され、次にOLEDを通電する電源により供給される連続電流の流れを放出する。この種の破壊及び付随する高電流により、元素状炭素が形成されて、さらに損傷スポットの近傍の電極間の導電性が高まることにより、より多くの電流が生じ、そのためより多くの導電性炭素が形成される。したがって、損傷が伝搬し、制御できない場合には、完全に破損し、OLED装置が機能的に破壊される。これは、数多くの見込みのある用途について現在利用できるOLED技術を利用する際の主要な欠点であり、これらの欠点がいなければ有利に利用されることができよう。

【0004】

現在の有機フォトニック系の別の問題に、これらの構造の剛性及び脆性がある。正孔輸送層（HTL）及び電子輸送層（ETL）を形成するのに使用される全ての小有機分子は、極めて脆い薄膜を形成する結晶からなる。したがって、これらの材料が小面積ガラス担持装置には適当なことがあるが、大面積可撓性光源には、脆性の小さく且つ強靱な薄膜が必要とされる。したがって、ポリマーマトリックスの内部にこのような活性小分子を含ませることによりフォトニックフィルムの機械特性を改善することの可能性について、研究がなされた。高分子材料に対するフォトニック分子の溶解性が悪いことと、これらの分子が高分子マトリックスから分離する傾向があるため、この方向の研究では、満足のいく結果は得られなかった。

【0005】

したがって、ピンホール絶縁破損から自己回復できるとともに、大面積OLED装置の製造を確実にするのに十分な可撓性を有する有機フォトニック構造体が依然として必要とされている。本発明は、可撓性自己回復性複合フォトニック層が得られるように選択されたパラメータの下で種々の成分のフラッシュ蒸発、蒸着及び硬化によりこれらの目的を達成するための新規な方法に関する。

【0006】

発明の概要

本発明の第一の目的は、装置の電極間の短絡の発生により生じた損傷の伝搬を防ぐ有機L

10

20

30

40

50

E D 構造体を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

別の重要な目的は、可撓性基板上に大面積用途を可能とするのに十分な可撓性を有するフォトリソグラフィ構造体を提供することにある。

【 0 0 0 8 】

別の目的は、このような自己回復性で且つ可撓性の構造特性を有するフォトリソグラフィ複合体の有利な製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 9 】

別の目的は、可撓性基板上にフォトリソグラフィ層（単層又は多層）を直接付着させることにより大面積フォトリソグラフィ製品を製造するのに好適な製造方法を提供することにある。

10

【 0 0 1 0 】

別の目的は、高生産速度で実施できる方法を提供することにある。

【 0 0 1 1 】

さらに別の目的は、高度に均質な欠陥のないフィルムの製造方法を提供することにある。

【 0 0 1 2 】

具体的には、本発明の目的は、壁、天井及びウインドウサイン用等の建物の大きな光源を製造するのに特に好適な方法を提供することにある。

【 0 0 1 3 】

別の具体的な目的は、自動車産業用の薄膜光源を製造するのに特に好適な方法を提供することにある。

20

【 0 0 1 4 】

さらに具体的な目的は、一般的な装飾用途に用いられる可撓性フォトリソグラフィ複合体を製造するのに好適である方法を提供することにある。

【 0 0 1 5 】

最後の目的は、改良された従来技術蒸着技術を用いて比較的容易に且つ経済的に実行できる製造方法を提供することにある。

【 0 0 1 6 】

したがって、これら及び他の目的による本発明の一態様は、小フォトリソグラフィ有機分子と、重合性モノマー又はオリゴマーからなるバインダーとの不均質な配合物をフラッシュ蒸発させて分子レベルの気相混合物を得ることからなる。次に、この混合物を、基板上に均質液体層として凝縮させ、均質凝縮フィルムの相分離が生じないようにするために極めて短時間（ミリ秒のオーダー）でインライン硬化させる。本発明の別の態様によれば、金属カソードの表面抵抗及びフォトリソグラフィ構造体におけるポリマーバインダーの化学特性は、カソードの露出した部分の溶融及び酸化並びに装置の絶縁破壊中に形成される元素状炭素を完全に燃焼させることにより、導電性を最小限とする組込み機構を形成するとともに短絡により生じる損傷の伝搬を防止するように選択される。得られるOLED構造の自己回復性及び可撓性の特性は、自動車、サイン及び装飾用途の大面積可撓性光源を製造するのに有利に使用される。

30

【 0 0 1 7 】

本発明の種々の他の目的及び利点が、明細書の以下の説明及び特に請求の範囲に記載の新規な特徴から明らかになるであろう。したがって、上記の目的を達成するために、本発明は、以下の図面で説明し、好ましい実施態様の説明で十分に説明され、且つ請求の範囲で具体的に示されている特徴からなる。しかしながら、このような図面及び説明は、本発明を実施できる種々の方法の一つを開示しているにすぎない。

40

【 0 0 1 8 】

発明の好ましい態様

本発明は、電極の物理的特性及び有機発光ダイオードの化学構造を操作して、絶縁破壊により生じる短絡部位に絶縁バリアー及び燃料欠損環境を生じさせることに基づいている。これは、電極材料及び厚さ並びにフォトリソグラフィ複合体の層状構造におけるバインダー組成を慎重に選択することにより達成される。さらに、本発明は、操作の汎用性があり

50

、可撓性基板上に大面積OLEDを形成することもできることから、フラッシュ蒸発法を用いて実施するのが好ましい。しかしながら、他の蒸着法も、同様な自己回復性及び構造的な可撓性の目的を達成するのに好適である。

#### 【0019】

本発明において使用される用語「オリゴマー」は、当該技術分野において通常それ自体呼ばれている分子鎖（典型的には2～10モノマー分子を含有）だけでなく、低分子量ポリマーをも意味する。具体的には、オリゴマーは、熱分解温度よりも低い温度で真空下で蒸発できる十分に低い分子量を有する重合分子を含むことを意味する。現在の真空技術では、このような最大分子量は、約5,000であり、正確な分子量は使用される具体的なモノマーによって異なるが、より高真空な条件が得られる場合には、より大きな分子量が本発明の実施に利用できるようになることが理解できるところである。用語「モノマー」のみを、本発明の説明全体を通じて便宜上しばしば使用されるが、上記で定義したようなオリゴマーも含める。

10

#### 【0020】

説明を明瞭にするために、本発明を、図1に概略示した通常のフラッシュ蒸発装置10を参照して説明する。一般的に、供給溜（図示せず）からの液状モノマーを、毛細管及びアトマイザー12を介して真空蒸着チャンバー10の加熱蒸発器部に供給する。ここでモノマーを、真空下でフラッシュ蒸発させる。同様に、固体モノマーを、米国特許出願第09/346,877号（引用することにより本明細書の内容とする）に記載のようにして、加熱押出し機及びノズルを介して供給してフラッシュ蒸発させることにより、同等の方法で使用する。得られたモノマー蒸気を、装置の凝縮部に通し、そこで蒸気が、ウェブ又はフィルム14等の適切な基板の冷表面と接触して凝縮し、薄い液状フィルムを形成し、次にそれが供給ロール18から巻き取りロール20に進行するときに冷回転ドラム16と接触する。付着した液状フィルムを、次に電子線又は紫外線源22にあてて硬化させる。対応の液状（又は固体）モノマー供給溜、毛細管、アトマイザー12'及び放射線源22'を備えた二重ポリマーコーティングシステムを直列で利用して、二種のモノマーコーティングを単一パスでフィルム基板14上に適用できる。追加の塗布装置を直列に用いて多層複合体を製造できる。したがって、デュアルスパッタリング装置24、24'を別個のパスで用いてセラミックスバリアー及び種々の目的のために他の金属酸化物層を付着させることができる。最終の目的は固体フィルムの形成にあるので、最初の液状モノマーは、重合できなければならない、且つ確実に十分に大きな高分子が得られて、固体生成物を得るのに十分な反応基を有していなければならない。金属蒸発装置26を使用して、ウェブ14上にインライン多層蒸着用の電極膜等の薄い金属層を付着させることもできる。通常のプラズマガス処理システム（図示せず）を使用して、必要に応じて付着前にウェブ又はフィルム14を清浄化し準備することもできる。

20

30

#### 【0021】

現在では当該技術分野において認識されているように、固体/液状配合物のフラッシュ蒸発により、最初の配合物が均質状態であるか不均質状態であるかとは無関係に、完全に均質な混合物がまず蒸気状態、続いて硬化及び架橋状態で得られる。したがって、蒸着のこの性質は、重合性モノマーと配合した富電子分子及び貧電子分子からのフォトリソ材料の単層又は多層複合体を得るのに利用されてきた（例えば、層状構造体が米国特許第6,040,017号に開示されている）。図2（断面図）に示されているように、典型的な多層OLEDの場合のように、本発明の装置40は、支持基板46（例えば、PETフィルム）に透明バリアー44が付着しており、透明バリアー44上にアノード層42（例えば、インジウム錫酸化物材料（ITO））が設けられている。ポリマーに埋め込んだ有機電子供与体分子の複合マトリックス48をアノード42上に付着させた後、同一又は別の高分子材料に含有させた有機電子受容体分子の別の複合マトリックス50を付着させる。次に、カソード層52を層50上に付着させ、最後に、構造体全体を、高バリアー保護層54（典型的には複数層を含む）にパッケージングする。絶縁ポリマー層56、さらには厚膜カソードコンタクト58（及び対応のアノードコンタクト（図示せず））を集電及び

40

50

電気接続のために設けてもよい。

【0022】

本発明によれば、装置40を、幅1~4フィート及び長さ1~10フィートで有利に構成できる。構造の可撓性及び従来よりも大きなOLEDサイズは、可撓性連結ウェブ上にパッケージ層を含むフォトリソ複合体を構成する種々の層を順次蒸着させることにより得られる。例えば、ITOのアノード層42を、まず一回で数百平方フィートといった大きな製品を得ることができる連続プロセスで可撓性基板又はウェブ18上に付着できる。好ましい基板46は、ポリエチレンテレフタレート(PET)系又はポリエチレンナフタレンジカルボキシレート(PEN)系フィルムからなることができる。層48は、電子供与体分子、例えば、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニルベンジジン(TPD)とアクリレートモノマー又はオリゴマーバインダーとの配合物をフラッシュ蒸発し、凝縮し、アノード42上に迅速に硬化させたものからなる。TPDの代替供与体分子は、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン又はいずれかの芳香族第三アミン(続いての硬化又は架橋のためにビニル、エポキシ又はアクリレート基で官能化したもの)からなることができる。別のバインダーとして、官能ビニル-カルバゾール又はビシクロ-脂肪族エポキシモノマー又はヒートシール性若しくは感圧接着剤オリゴマーをあげることができる。

10

【0023】

好ましい電子輸送層50は、アルミニウムキノリノラート(Alq)等の電子受容体分子とアクリレートモノマー又はオリゴマーバインダーとの配合物からなる。この配合物(液状又は固体状)を、正孔輸送層48上で、フラッシュ蒸発し、付着させ、硬化させる。また、Al-キノリノラート層は、ヒートシール性又は感圧接着性オリゴマーを含むものでもよい。同様に、Al-キノリノラート成分は、続いての硬化又は架橋のためにビニル又はエポキシモノマーと混合してもよい。カソード層52は、好ましくはアルミニウム、マグネシウム又はカルシウム(単独か、組み合わせか、又は亜鉛及び/若しくは銀との合金(例えば、マグネシウム/銀、アルミニウム/亜鉛及びアルミニウム/銀))のフィルムを直接電子受容体層50上に付着したものからなる。最後に、超高バリアー被膜を付着して複合パッケージ10を完成させる。このような被膜54は、例えば、ポリマー/無機材料/ポリマー層からなることができる。これに使用される典型的なポリマーは、アクリレートからなり、典型的な無機材料は、アルミニウム、酸化アルミニウム及び酸化ケイ素である。

20

30

【0024】

本発明の主要な態様によれば、複合OLED層における絶縁破壊により生じる損傷の自己破壊伝搬は、カソード材料及び誘電材料並びに特性を慎重に選択することにより制御できるという認識にある。このため、絶縁破壊により露出した電極の酸化及びこのような絶縁破壊に付随して生じる電流放電により生じる元素状炭素の燃焼を確実にする、金属電極と電子供与体/電子受容体高分子複合体を使用する。これらの2つの導電経路を排除すると、短絡が阻止され、OLED構造の損傷が抑制される。したがって、カソード材料及び厚さは、有効なOLED性能が得られるだけでなく、自己回復プロセスに必要とする熱力学的性質が得られるように選択する。

40

【0025】

OLEDアノード用途に好適である現在利用できる唯一の透明材料が、典型的な絶縁破壊に関連した高電流放電に損傷せずに耐えることのできるITOである。したがって、本発明に必要とされる自己回復性を、OLED構造におけるカソードについてのみ説明するが、同様のことがアノード、すなわち、両方の電極について実施できる。

【0026】

自己回復が生じるには、カソードは、短絡により生じる高電流により溶融され且つ酸化されなければならない、誘電体の破壊により放出される炭素は、酸素、水素又は窒素との反応により排除されなければならない。したがって、カソードの表面抵抗は、カソードを溶融し且つその露出面が酸化されるのに十分な熱を発生するのに必要とする程度にのみアー

50

クにおける電流を制限するのに十分な高さでなければならない。抵抗が低いと、過剰なアーク電流が生じて、損傷レベルを増加し、自己回復のおこる確率が最小限なものとなることがある。誘電体層は、酸化反応を支持するのに十分な酸素を含有し、それによりカソード上に絶縁酸化物層が形成されなければならない。さらに、誘電体は、高電流の流れにより生じた遊離炭素を結合するのに十分な酸素原子、水素原子及び窒素原子（又は他の好適な元素）を含有しなければならない。

#### 【0027】

本発明者等は、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム及び種々の合金及び/又はこれらの材料単独の多層の組み合わせ又は他の金属との多層の組み合わせ（例えば、Al/Zn、Al/Mg及びAl/Ag）を使用して、自己回復カソードを形成できることを見出した。本発明にとって重要である要素として、カソード層の表面抵抗は、約  $2 \text{ } \Omega/\text{sq}$  より大きくなければならず、好ましくは  $10 \text{ } \Omega/\text{sq}$  超、最適には約  $100 \text{ } \Omega/\text{sq}$  超である。さもないと、自己回復プロセスを持続するのに十分な熱が短絡により発生しない。本発明者等は、さらにカソードの厚さが、好ましくは約 250 オングストローム未満、最適には 200 オングストローム未満でなければならないことを見出した。この範囲内でないと、酸化に必要な局所的溶融が確実に生じさせることができない。これらのパラメータ内で、表面抵抗と金属カソードの厚さとの間の関係が、使用される具体的な材料によって変化する。例えば、一材料では厚さ 120 オングストロームで表面抵抗が  $10 \text{ } \Omega/\text{sq}$  で、別の材料では厚さ 200 オングストロームで同じ表面抵抗のことがある。カソードの厚さが薄い方が、より容易に溶融し且つ酸化するので、自己回復性が向上するので好ましい。実際の装置では、自己回復プロセスを促進するために高  $\text{ } \Omega/\text{sq}$  を有する必要性は、装置の動作電圧とパワー損失を最小限とするために低表面抵抗を有する必要性とバランスをとる必要がある。

#### 【0028】

電子輸送誘電マトリックス及び正孔輸送誘電マトリックスを得るのに使用される重合したモノマーバインダーの化学的性質は、自己回復をおこなうのに重要な別の変化しうる事柄である。一定の電圧で動作する一定の高分子誘電体/電極系では、この性質は、ポリマー分子における O:C 比及び H:C 比並びに芳香族度と大きく関係している。誘電体の破壊中に、アーク温度により、ポリマーが燃焼し、もし有害な導体として作用する得られた炭素が代わりに CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>、CH<sub>4</sub> 及び/又は他の炭化水素ガス（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等の非導電性電極酸化物の形成の他に）の形成により除去される場合には、自己回復を生じることができる。したがって、ポリマーマトリックス材料、すなわち、バインダー材料の化学的性質は、活性 OLED 分子（正孔輸送分子及び電子輸送分子）と適合する（すなわち、電荷の捕獲を生じない）だけでなく、自己回復プロセスを促進するように選択する必要がある。本発明者等は、これは、O:C 比が少なくとも 0.1（0.35 などのもっと大きな数が極めて好ましい）であるか、H:C 比が少なくとも 0.10（1.11 ~ 1.12 の範囲が極めて好ましい）である分子構造により達成されることを見出した。当業者には理解されるように、各比について許容範囲を正確に定量化することはできない。これは、本発明の自己回復性が、電極の抵抗率、ポリマーの化学的性質、層間圧力、印加電圧、電極の融点、フォトリソ材料の組成及びパッケージ材料の性質を含む数多くの因子の組み合わせに依存するからである。したがって、これらのパラメータは、金属電極、及び遊離炭素との反応に対して所望の溶融効果及び酸化効果が得られるように組み合わせで選択する必要がある。一定の組み合わせの自己回復特性は、各パラメータが変化すると連続して変わる。したがって、一定の OLED（例えば、所定の表面抵抗及び厚さのアノードとともに一定電圧で動作する構造）についての所望の自己回復性は、十分な酸化と炭素のガス化が短絡中に確実に生じるように O:C 比及び/又は H:C 比を操作することにより得られる。以下の表は、多数のモノマーバインダーについてのこれらのパラメータを示す。

#### 【0029】

モノマー	O : C 比	H : C 比	V / $\mu\text{m}$	
ビスフェノール - A - ジアクリレート	0.25	0.08	300	50

エトキシ化ビスフェノール - A - ジアクリレート	0 . 3 6	0 . 1 0	4 2 0
ヘキサジオールジアクリレート	0 . 4 4	0 . 1 2	5 0 0
トリプロピレングリコールジアクリレート	0 . 5 3	0 . 1 3	7 2 0
トリエチレングリコールジアクリレート	0 . 6 6	0 . 1 2	8 5 0

## 【 0 0 3 0 】

装置がもはや自己回復せず、したがって、完全に破壊する最大電界（V / マイクロメートル）をみつけるために、電圧を増加しながら、図 2 に示したのと同様の装置構成でこれらのモノマーに加えた。試料は、表面抵抗が同一（約 2 ~ 5 / sq）で、誘電層の厚さが 1 / 2 ミクロンである、2 つの金属電極から作製した。試料間で、酸素 / 炭素比及び水素 / 炭素比を増加した。全ての試験試料は、表の示した最大電界の約 5 ~ 1 0 % で短絡及び自己回復が開始した。最大電界は、誘電体が連続的に破壊及び除去されて装置構造が完全に損傷する電界として定義される。表は、この破壊電界が、予想通り、0 : C 比及び H : C 比の増加とともに増加することを示している。さらに、同様の比を有する他のモノマーと同様の結果がエトキシ化ビスフェノール - A - ジアクリレートで得られることは、自己回復挙動を達成するための本発明の概念が妥当であることを支持している。

10

## 【 0 0 3 1 】

本発明の構成によれば、高分子誘電層（単一又は複数）に絶縁破壊が生じると、破壊部位の近傍の薄い金属電極が迅速に溶融（又はさらに蒸発）する。電極の露出部の溶融回復及び酸化並びに誘電体から形成された遊離炭素粒子のガス化により、電極間の完全分離が修復され、且つアークがなくなる。したがって、このプロセスにより、アークにより大きな損傷を生じること及び最後に OLED 装置全体が破壊することが防止される。図 3 は、走査型電子顕微鏡写真によって確認される自己回復の結果を示している。絶縁破壊がほぼ中央に明瞭に示されており、絶縁破壊の周囲に脱金属化領域が見られる。動作条件及び材料のパラメータに応じて、除去プロセスにより、装置の全面と比較して相対的に極めて小さい（例えば、1 平方ミリメートル）電極領域が除去される。

20

## 【 0 0 3 2 】

したがって、一般的に、本発明の方法は、電子輸送材料又は正孔輸送材料と硬化性モノマー又はオリゴマーを、本発明による有機フォトリソグラフィ成分を含有し且つ自己回復性を有する固体樹脂マトリックスの形成に好適な割合で含有する適切な配合物（均質又は不均質）を調製する工程が含まれる。好ましくは、本発明者等は、フォトリソグラフィ材料 5 0 ~ 9 0 %（w / w）とそれに対応してモノマー又はオリゴマー 5 0 ~ 1 0 %（w / w）（さらに 1 ~ 3 %（w / w）の好適な触媒及び開始剤とともに）であると、本発明を実施するのに有用な配合物が得られることを見出した。上記したように、このような混合物は、典型的には室温で液状の懸濁液である（これらは、もっと多くのモノマー及びオリゴマーを使用するときには半固体又は固体混合物のことがある）。配合物を、真空（ $10^{-1} \sim 10^{-7}$  トール）下約 3 0 0 ~ 8 0 0 ° F（約 1 5 0 ~ 4 3 0 ° C）で、ホットエバポレータに、ノズルを通して（又は固体の場合は押し出して）入れる。当業者には、好ましい温度及び真空圧は、使用されている具体的な材料の蒸気圧と分解温度に基づいて選択されることが、容易に理解されるであろう。配合物を、フラッシュ蒸発させた後、温度制御された回転ドラムと良好に接触（約 - 2 0 ~ 3 0 ° C）でしている可撓性移動ウェブ上に凝縮させる。得られた凝縮膜を、次に高エネルギー紫外線又は電子線により迅速に硬化（架橋）させて、均一な固体フィルムを得る。

30

40

## 【 0 0 3 3 】

凝縮と架橋との間の時間の空白を、極めて小さくして（1 マイクロ秒 ~ 1 0 秒のオーダー、好ましくは 1 0 ミリ秒未満）可能性のある結晶化又は相分離を回避しなければならない。典型的な照射条件は、UV 処理の場合は 2 0 0 ~ 4 0 0 W / インチであり、電子線の場合には 5 ~ 2 0 0 m A の電流で 5 ~ 2 0 k V である。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 3 4 】

50

以下、実施例により本発明を説明する。特記のない限りは、全ての実施例について、一般的な操作条件及び材料を使用した。

#### 【0035】

##### 実施例 1

透明導電性ITO層を塗布した光学グレードのPETフィルム（厚さ5～7ミル）のロールを、本発明による多層可撓性光源用基板として使用した。ITO層は、最終装置においてアノードとなるものであった。電子供与体材料N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニルベンジジン(TPD)を、エトキシル化ビスフェノール-A-ジアクリレートモノマーと、75/25%w/w比で配合した。さらに光開始剤Irgacure（登録商標）184（ニューヨーク州テリタウンにあるCiba Specialty Chemicals Additives製）2%w/w（得られた配合物全量に対して）を、配合物に添加した。最終配合物を、押出して予備加熱した（約300°F、150）真空蒸発器（約 $3 \times 10^{-4}$ トール）に入れ、フラッシュ蒸発させ、ITO塗布ウエブ基板上に付着させた。凝縮直後（好ましくは約100ミリ秒以内）に、凝縮層に、電子線（EB）を照射して硬化及び架橋した（別法として、UV照射で同様の結果を得ることができた）。得られた硬化フィルムで、OLED構造の正孔輸送層（厚さ約60nm）を構成した。

10

#### 【0036】

電子受容体材料であるアルミニウムキノリノレート(Alq)を、同じジアクリレートモノマーと同様に混合比75/25%w/wで混合し、さらにIrgacure（登録商標）184を2%w/w（得られた配合物全量に対して）添加した。この新しい配合物を、押出して第二の予備加熱した（約300°F、150）真空蒸発器（約 $3 \times 10^{-4}$ トール）に入れ、フラッシュ蒸発させ、硬化した正孔輸送層の上面に付着させた。凝縮層に、直ちに（ここでも、好ましくは付着の約100ミリ秒内）、EB線又はUV線を照射して硬化及び架橋させた。硬化フィルムにより、OLED装置の電子輸送層（厚さ約60nm）を構成した。

20

#### 【0037】

カソード材料としてのアルミニウムの層を、無機蒸発ステーションから蒸発させ、硬化した電子輸送層の上面に付着させた。最後に、アクリレート/金属酸化物/アクリレートの順序で設けた3層バリアフィルムを、カソード及び集電体の上面に付着させた。このバリアーは、装置を湿分、酸素及び蒸気から保護するように構成した。

30

#### 【0038】

##### 実施例 2

TPDをエトキシル化ビスフェノール-A-ジアクリレートモノマーと90/10%w/w比で配合し、Alqを同様に同じジアクリレートモノマーと90/10%w/w比で混合した以外は、実施例1と同様の操作をおこなった。

#### 【0039】

##### 実施例 3

TPDをエトキシル化ビスフェノール-A-ジアクリレートモノマーと50/50%w/w比で配合し、Alqを同様に同じジアクリレートモノマーと50/50%w/w比で混合した以外は、実施例1と同様の操作をおこなった。

40

#### 【0040】

別の実験では、マグネシウム/銀、アルミニウム/銀、アルミニウム/マグネシウム、カルシウム及び銀を、カソード層として使用した。ある場合には、アルミニウム層を、追加の集電体金属層としてカソードの上面に付着した。また、ジアクリレートの代替モノマーとして、メタクリレート、脂環式エポキシ、ビニルエーテル及びそれらの混合物を使用しても、満足のいく結果が得られた。

#### 【0041】

##### 実施例 4

炭化水素オリゴマー（二環脂肪族炭化水素、ポリスチレン及びポリエチレン）を、アクリ

50

レートモノマーの代わりに使用した以外は、実施例 1 ~ 3 と同様の操作をおこなった。

【0042】

#### 実施例 5

カチオン重合性モノマー（ビニルカルバゾール、脂環式ジエポキシ及びビニルエーテル）を、アクリレートモノマーの代わりに使用した以外は、実施例 1 ~ 3 と同様の操作をおこなった。

【0043】

全てのこれらの実施例から得られた O L E D 複合体の性能を、通常のエネルギー効率試験、スペクトル測定試験及び環境試験（例えば、酸素透過度及び透湿度）により試験した。

【0044】

予備加熱工程は、約 300 ~ 800 ° F ( 150 ~ 430 ) の範囲の温度で同等に実施でき、同様に、フラッシュ蒸発工程は、典型的には  $10^{-1}$  ~  $10^{-6}$  トールの圧力で実施される。これらは、従来技術のフラッシュ蒸発における通常の条件である。

【0045】

これらの実施例から、有機フォトリソ分子（正孔輸送及び電子輸送）と放射線硬化性モノマー及びオリゴマーとの配合物を多層蒸着することにより可撓性大面積光源を製造できることが明らかである。開示した方法には、無溶媒であり、環境に優しく、高速蒸着ができるという利点がある。すなわち、大面積の製品（最大数百平方フィート）を可撓性ウェブ基板上に低コストで製造できる。得られた製品は、光源として使用できる非常に均一で、均質で、欠陥がなく、可撓性の O L E D の形態である。さらに、連続付着プロセスにより、各具体的用途に合わせて調整されたインライン金属化及びパッケージ化が可能となる。最後に且つ最も重要なこととして、本発明の方法により、自己回復特性により非常に改善された耐久性を有する O L E D 製品が得られることが挙げられる。

【0046】

フォトリソ物質が真空蒸着チャンバーの操作条件下で分解することなく蒸発できるかぎりは、このような O L E D 成分を上記で示した方法及び実施例と同等の方法で本発明により処理できる。

【0047】

説明した詳細、工程及び成分を、本明細書に示し且つ請求の範囲で規定されている原理及び範囲内で当業者により種々に変更できる。例えば、O L E D 層の付着の順序は、具体的な用途に合わせて変更できる。すなわち、電子供与体誘電層と電子受容体誘電層を、それぞれアノードとカソードに別個に付着後、接合し且つパッケージ化して O L E D 構造体を形成できる。これは、バインダーのうちの 하나가熱可塑性シール性オリゴマー、例えば、二環式脂肪族オリゴマーを含有していて、次に 2 成分と一緒にシールする場合に特に便利であろう。

【0048】

本発明を、最も実用的且つ好ましいと思われるものについて本明細書で示し、説明したが、いずれか及び全ての等価の方法及び製品を包含するように、本明細書で開示されている詳細に限定されるべきでないが請求の範囲の全範囲に一致すべきである本発明の範囲内でそこから逸脱できる。

【図面の簡単な説明】

【0049】

【図 1】本発明を実施するのに使用される真空チャンバーにおける通常の真空蒸着装置及び真空室中の放射線硬化装置の概略図である。

【図 2】多層 O L E D 装置の概略断面図である。

【図 3】本発明による自己回復を示す走査型電子顕微鏡写真であり、ポリマー誘電体における絶縁破壊を示すとともに、電極が熔融回復して絶縁破壊アークが消失することを示している。

10

20

30

40

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

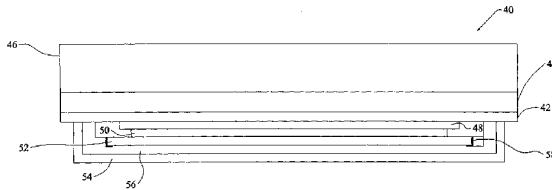
(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
9 January 2003 (09.01.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/003411 A2

- (51) International Patent Classification: **H01L** CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GH, GM, GR, HU, ID, IT, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PT, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) International Application Number: PCT/US02/17727
- (22) International Filing Date: 5 June 2002 (05.06.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/892,120 26 June 2001 (26.06.2001) US
- (71) Applicant: SIGMA TECHNOLOGIES INTERNATIONAL, INC. [US/US]; 10960 N. Stallard Place, Tucson, AZ 85737 (US).
- (72) Inventors: MIKHAIL, Michael, G.; 3349 N. Manor Drive, Tucson, AZ 85750 (US); VIALIZIS, Angelo; 11060 N. Poinsettia Drive, Tucson, AZ 85737 (US).
- (74) Agent: DURANDO, Antonio, R.; Durando Birdwell & Janke, P.L.C., 2929 E. Broadway Blvd., Tucson, AZ 85716 (US).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GH, GM, GR, HU, ID, IT, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PT, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Declarations under Rule 4.17:**  
— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii)) for all designations  
— as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii)) for all designations
- Published:**  
without international search report and to be republished upon receipt of that report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: SELF-HEALING FLEXIBLE PHOTONIC COMPOSITES FOR LIGHT SOURCES



(57) Abstract: A heterogeneous blend of small electron-donor organic molecules and polymerizable monomers is flash evaporated to provide a molecular-level vapor-phase mixture, which is then condensed and cured in-line as a homogeneous liquid layer (48) on a flexible web containing an anodic layer (42). The procedure is repeated with an electron-acceptor organic substance (50), which is deposited over the electron-donor layer (48). A metallic cathode (52) is then deposited over the electron-acceptor layer and the composite OLED product is packaged. The electrical characteristics and the thickness of the metallic cathode (52) and the composition of the polymer layers (48, 50) are selected such as to produce the gasification of elemental carbon generated by dielectric breakdowns and the oxidation of any exposed cathodic surface (52), thereby providing a built-in mechanism to prevent the propagation of the damage caused by electrical shorts.

WO 03/003411 A2

WO 03/003411

PCT/US02/17727

1

SELFHEALING FLEXIBLE PHOTONIC COMPOSITES  
FOR LIGHT SOURCES

## BACKGROUND OF THE INVENTION

5

Field of the Invention

This invention is related in general to processes for the manufacture of photonic polymer composite films. In particular, the invention pertains to large-area flexible photonic films with self-healing properties produced by flash evaporation, vacuum deposition and radiation curing.

Description of the Related Art

Organic light-emitting diodes (OLEDs) consist of the combination of a hole-transport (electron-donor) organic material with an electron-transport (electron-acceptor) compound such as an organometallic substance. Both materials may be in the form of monomers, oligomers or polymers combined in a single layer or in multi-layer composite structures sandwiched between two electrodes. The composites are typically deposited on a carrying substrate either by a solvent-based technique or a vapor-deposition process. For example, U.S. Patents No. 5,902,641 and No. 6,040,017 describe flash-evaporation techniques for the deposition of single- and multi-layer structures, respectively.

Manufacturing defects in the active layers of OLEDs, such as may be caused by embedded foreign particles, micro-inclusions, or micro-protrusions, can produce electromechanically and dielectrically weak spots that in turn can lead to localized structural breakdowns. These pinhole occurrences typically result in a high localized current flow, or even in the formation of an arc, between the anode and the cathode electrodes of the OLED. When this kind of dielectric breakdown occurs, the capacitive energy stored between the two electrodes is first

WO 03/003411

PCT/US02/17727

2

discharged, and then it is followed by a continuous current flow supplied by the power source energizing the OLED. This type of breakdown and the attendant high currents cause the formation of elemental carbon that further enhances the electrical conductivity between the electrodes in the vicinity of the damaged spot, thereby producing more current and in turn the formation of more conductive carbon. Thus, the damage propagates and, if not controlled, it leads to complete failure and functional destruction of the OLED device. This is a major drawback in the utilization of currently available OLED technology for many potential applications in which it could otherwise be advantageously adopted.

Another problem with present organic photonic systems lies in the rigidity and brittleness of their structure. All small organic molecules used to produce hole-transport layers (HTL) and electron-transport layers (ETL) consist of crystals that form very brittle thin films. Thus, while these materials may be appropriate for small-area glass-supported devices, less brittle and tougher thin films are required for large-area flexible light sources. Accordingly, the possibility of improving the mechanical properties of photonic films by including such active small molecules inside a polymer matrix has been investigated. Because of the poor solubility of photonic molecules in polymeric materials and the tendency of these molecules to separate out of the polymeric matrix, this line of research has not produced satisfactory results.

Therefore, there is still a need for an organic photonic structure that is both self-healing from pin-hole dielectric failures and sufficiently flexible to warrant the manufacture of large-area OLED devices. This invention is directed at a novel process for achieving these objectives through flash evaporation, vapor deposition, and curing of the various constituents under

WO 03/003411

PCT/US02/17727

3

parameters selected to yield a flexible, self-healing,  
composite photonic layer.

5 BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

The primary objective of this invention is an organic LED  
structure that prevents the propagation of the damage  
caused by the occurrence of an electrical short between  
10 the electrodes of the device.

Another important objective is a sufficiently flexible  
photonic structure to permit large-area applications over  
flexible substrates.

15 Another goal is an advantageous method of manufacture for  
photonic composites that have such self-healing and  
flexible-structure characteristics.

20 Yet another goal is a production process suitable for  
making large-area photonic products by direct deposition  
of the photonic layer or layers over a flexible substrate.

Another objective is a process that can be implemented at  
25 high production rates.

Still another goal is a process that produces a highly  
homogeneous, defect-free, film.

30 Specifically, a goal of the invention is a process  
particularly suitable for manufacturing large light  
sources for buildings, such as for wall, ceiling, and  
window signs.

35 Another specific goal is a process particularly suitable  
for manufacturing thin-film lights for the automotive  
industry.

WO 03/003411

PCT/US02/17727

4

Yet another specific goal is a process suitable for manufacturing flexible photonic composites for general decorative applications.

5 A final objective is a method of manufacture that can be implemented relatively easily and economically utilizing modified prior-art vapor deposition technology.

Therefore, according to these and other objectives, one  
10 aspect of the invention consists of flash evaporating a heterogeneous blend of small photonic organic molecules and a binder consisting of polymerizable monomers or oligomers to provide a vapor-phase mixture at the molecular level. The mixture is then condensed as a  
15 homogeneous liquid layer on a substrate and cured in-line within a very short time (in the order of milliseconds) to ensure that phase separation of the homogeneous condensed film does not occur. According to another aspect of the invention, the surface resistance of the metallic cathode  
20 and the chemical characteristics of the polymer binder in the photonic structure are selected such as to ensure the melting and oxidation of exposed portions of the cathode and the complete combustion of elemental carbon generated during a dielectric breakdown in the device, thereby  
25 providing a built-in mechanism for minimizing conductivity and preventing the propagation of the damage caused by electrical shorts. The resulting characteristics of self-healing and flexibility of the OLED structure are advantageously utilized to produce large-area flexible  
30 light sources for automotive, sign, and decorative applications.

Various other purposes and advantages of the invention will become clear from its description in the  
35 specification that follows and from the novel features particularly pointed out in the appended claims.  
Therefore, to the accomplishment of the objectives

WO 03/003411

PCT/US02/17727

5

described above, this invention consists of the features hereinafter illustrated in the drawings, fully described in the detailed description of the preferred embodiment and particularly pointed out in the claims. However, such 5 drawings and description disclose but one of the various ways in which the invention may be practiced.

## BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

10

Fig. 1 is a schematic representation of conventional vacuum vapor deposition and radiation curing units in a vacuum chamber used to practice the invention.

15 Fig. 2 is a schematic cross-sectional representations of a multi-layer OLED device.

Fig. 3 is a scanning-electron photomicrograph of a self-healing event according to the invention, showing a 20 breakdown in the polymer dielectric and a melt-back of the electrode causing the breakdown arc to become extinguished.

## 25 DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS OF THE INVENTION

This invention is based on the idea of manipulating the physical characteristics of the electrodes and the chemical structure of organic light-emitting diodes to 30 produce an insulating barrier and a fuel-deficient environment at the sites of electrical shorts caused by dielectric breakdowns. This is accomplished by judiciously selecting the electrode material and thickness and the binder's composition in the layered structure of 35 the photonic composite. Moreover, the invention is preferably carried out with flash-evaporation processes because of their versatility of operation, which also

WO 03/003411

PCT/US02/17727

6

makes it possible to produce large-area OLEDs on flexible substrates. It should be recognized, however, that other methods of deposition may also be suitable for achieving the same self-healing and structural-flexibility objectives.

As used herein, the term oligomer is intended to refer not only to molecular chains normally designated as such in the art (typically containing between two and ten monomer molecules), but also to low-molecular weight polymers; specifically, oligomer is meant to encompass any polymerized molecule having a molecular weight sufficiently low to permit its vaporization under vacuum at a temperature lower than its temperature of thermal decomposition. With current vacuum technology, such maximum molecular weight is approximately 5,000, the precise molecular weight depending on the specific monomer used, but it is understood that greater molecular weights would become available for inclusion in the practice of the invention if greater vacuum conditions were obtained. The term monomer alone is used often for convenience throughout the description of the invention, but it is intended to include oligomers as well, as oligomers are defined above.

For clarity of illustration, the invention is described with reference to conventional flash-evaporation apparatus 10, as illustrated schematically in Fig. 1. In general, a liquid monomer from a supply reservoir (not shown) is fed through a capillary tube and an atomizer 12 into the heated evaporator section of a vacuum deposition chamber 10, where the monomer is flash vaporized under vacuum. Similarly, a solid monomer may be used in equivalent fashion by feeding it through a heated extruder and a nozzle for flash evaporation, as described in U.S. Ser. No. 09/346,877, hereby incorporated by reference. The resulting monomer vapor is passed into a condensation

WO 03/003411

PCT/US02/17727

7

section of the unit, where it condenses and forms a thin liquid film upon contact with the cold surface of an appropriate substrate, such as a web or film 14, which in turn is contacted by a cold rotating drum 16 as it progresses from a feed roll 18 to a take-up roll 20. The deposited liquid film is then cured by exposure to an electron-beam or ultraviolet radiation source 22. A duplicate polymer coating system with a corresponding liquid (or solid) monomer supply reservoir, capillary tube, atomizer 12', and radiation source 22' may be utilized in series to apply two monomer coatings over the film substrate 14 in a single pass. Additional coating units could be employed serially to manufacture multiple-layer composites. Accordingly, dual sputtering units 24, 24' may be employed in separate passes to deposit ceramics barriers and other metal-oxide layers for various purposes. Since the ultimate objective is the formation of solid films, the initial liquid monomers must be capable of polymerization and contain enough reactive groups to ensure that a sufficiently large polymeric molecule results and yields a solid product. A metal vaporization unit 26 may also be used to deposit a thin metal layer, such as an electrode film, for in-line multi-layer deposition over the web 14. A conventional plasma-gas treating system (not shown) may also be used to clean and prepare the web or film 14 prior to deposition, if desired.

As is now recognized in the art, the flash vaporization of a solid/liquid blend produces a perfectly homogeneous mixture first in the vapor state and subsequently in the cured and crosslinked state, regardless of the homogeneous or heterogeneous condition of the original blend. Therefore, this property of vapor deposition has been exploited to yield single or multi-layered composites of photonic material from electron-rich and electron-poor molecules blended with polymerizable monomers. (See for

WO 03/003411

PCT/US02/17727

8

example, the layered structures disclosed in U.S. Patent No. 6,040,017.) As illustrated in cross-section in Fig. 2, as in the case of a typical multi-layer OLED, a device 40 according to the invention includes an anodic layer 42 (such as indium tin oxide material, ITO) deposited over a transparent barrier 44 adhered to a supporting substrate 46 (such as a PET film). A composite matrix 48 of organic electron-donor molecules embedded in a polymer is deposited over the anode 42, followed by another composite matrix 50 of organic electron-acceptor molecules incorporated into the same or another polymeric material. A cathodic layer 52 is then deposited over the layer 50 and, finally, the entire structure is packaged into a high-barrier protective layer 54 (which typically includes multiple layers). An insulated polymer layer 56 may also be provided, as well as a thick-film cathode contact 58 (and a corresponding anode contact, not shown) for current collection and electrical connection.

According to the invention, the device 40 can be advantageously constructed in widths of 1-4 feet and lengths of 1-10 feet. Structural flexibility and larger OLED sizes than previously achieved are obtained by successive vapor depositions of the various layers constituting the photonic composites, including the packaging layers, over a flexible, continuous web. For example, an anodic layer 42 of ITO may first be deposited over a flexible substrate or web 18 in a continuous process that can yield as many as hundreds of square feet of product in a single run. Preferred substrates 46 may consist of a polyethylene terephthalate (PET) or a polyethylene naphthalenedicarboxylate (PEN) base film. The layer 48 consists of electron-donor molecules, such as N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine (TPD) blended with an acrylate monomer or oligomer binder, flash evaporated, condensed and rapidly cured over the anode 42. Alternative donor molecules to TPD may consist of

WO 03/003411

PCT/US02/17727

9

polyaniline, polypyrrol, polythiophene, or any aromatic tertiary amines functionalized with vinyl, epoxy or acrylate groups for subsequent curing or cross-linking. Alternative binders may be functional vinyl-carbazole or  
5 bicyclo-alyphatic epoxy monomers, or heat-sealing or pressure-sensitive adhesive oligomers.

The preferred electron-transport layer 50 consists of a blend of electron-acceptor molecules, such as aluminum  
10 quinolinolate (Alq), blended with an acrylate monomer or oligomer binder. The blend (liquid or solid) is flash evaporated, deposited, and cured over the hole-transport layer 48. The Al-quinolinolate layer may alternatively include heat-sealing or pressure-sensitive adhesive  
15 oligomers. Similarly, the Al-quinolinolate component may also be mixed with vinyl or epoxy monomers for subsequent curing or cross-linking. The cathode layer 52 preferably consists of a film of aluminum, magnesium or calcium, either alone, in combination, or in alloys with zinc  
20 and/or silver (such as magnesium/silver, aluminum/zinc and aluminum/silver) deposited directly over the electron-acceptor layer 50. Finally, an ultra-high barrier coating is deposited to complete the composite package 10. Such a coating 54 may consist, for example, of  
25 polymer/inorganic/polymer layers. Typical polymers used for this purpose consist of acrylates; typical inorganic materials are aluminum, aluminum oxide and silicon oxide.

The main aspect of the invention lies in the recognition  
30 that the self-destructing propagation of the damage caused by a dielectric breakdown in the composite OLED's strata can be controlled by the judicious selection of the cathode and the dielectric materials and properties. The idea is to use a metallic electrode and electron-  
35 donor/electron-acceptor polymeric composites that will ensure the oxidation of the electrode exposed by a dielectric breakdown and the combustion of the elemental

WO 03/003411

PCT/US02/17727

10

carbon produced by the current discharge that follows such dielectric failure. If these two conductive paths are eliminated, the electrical short is interrupted and the damage to the OLED structure is contained. Accordingly, 5 the choice of cathode material and thickness is made based not only on producing an effective OLED performance but also on providing the thermodynamic properties required for a self-healing process.

10 It is noted that the only transparent material currently available that is suitable for OLED anode applications is ITO, which can withstand without damage the high current discharges associated with typical dielectric failures. Accordingly, the self-healing properties required for the 15 invention are described only with reference to the cathode in the OLED structure, but it is understood that the same principles could be implemented through the anode, or through both electrodes.

20 In order for self-healing to occur, the cathode must melt and become oxidized by the high current produced by an electrical short, and the carbon released by the breakdown of the dielectric material must be eliminated through reaction with oxygen, hydrogen or nitrogen. Accordingly, 25 the surface resistance of the cathode must be sufficiently high to limit the current in the arc to only what is required to generate enough heat to melt the cathode and allow the oxidation of its exposed surface. Low resistance can lead to excessive arc currents that 30 increase the level of damage and minimize the probability of the self-healing event. The dielectric layers must contain sufficient oxygen to support the oxidation reaction and thereby create an insulating oxide layer on the cathode. In addition, the dielectric material must 35 contain sufficient oxygen, hydrogen and nitrogen atoms (or other suitable elements) to bind the free carbon produced by the high current flow.

WO 03/003411

PCT/US02/17727

11

We found that aluminum, magnesium, calcium and various alloys and/or multilayer combinations of these materials alone or with other metals (e.g., Al/Zn, Al/Mg and Al/Ag) can be used to form a self-healing cathode. As a critical  
5 element of the invention, the surface resistance of the cathode layer needs to be greater than about 2 ohm/sq, preferably greater than 10 ohm/sq, and optimally about 100 ohm/sq; otherwise, not enough heat is generated by an electrical short to sustain the self-healing process. We  
10 also found that the cathode should preferably have a thickness of less than about 250 Å, optimally less than 200 Å; otherwise, the localized melting required for oxidation is not reliably obtained. Within these parameters, the relationship between the surface  
15 resistance and the thickness of the metallic cathode will change depending on the specific material used. For example, one material may have a surface resistance of 10 ohm/sq in a 120 Å thickness while another has same surface resistance at a thickness of 200 Å. The thinner cathode  
20 will have better self-healing properties, and therefore will be preferred, because it will more readily melt and oxidize. In the actual device, the need to have high ohm/sq to help the self-healing process should be balanced with the need to have low surface resistance to minimize  
25 the device's operating voltage and power losses.

The chemistry of the polymerized monomer binder used to produce the electron- and hole-transport dielectric matrices is another important variable to effect self-  
30 healing. For a given polymeric dielectric/electrode system operating at a given voltage, this property is to a large extent a function of the O:C and H:C ratios and the degree of aromaticity in the polymer molecule. During a breakdown of the dielectric, the arc temperature causes  
35 the polymer to burn, which can lead to the self-healing event if the resulting carbon, which acts as a destructive conductor, is instead removed by the formation of CO, CO<sub>2</sub>,

WO 03/003411

PCT/US02/17727

12

CH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, and/or other hydrocarbon gases (in addition to the formation of nonconductive electrode oxides, such as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Therefore, the chemistry of the polymer matrix material, or binder material, needs to be chosen not only to be compatible (that is, not causing charge trapping) with the active OLED molecules (hole-transport and electron-transport molecules), but also to aid the self-healing process. We found that this is accomplished by molecular structures that have either an O:C ratio of at least 0.1, larger numbers such as 0.35 being very preferable, or an H:C ratio of at least 0.10, numbers in the 1.11-1.12 range being very preferable. As one skilled in the art would appreciate, it is not possible to quantify an acceptable range for each ratio exactly because the self-healing properties of the invention depend on the combination of many factors, including electrode resistivity, polymer chemistry, interlayer pressure, applied voltage, melting point of the electrodes, composition of the photonic materials, and the nature of the packaging materials. Thus, these parameters need be selected in combination so as to produce the desired melting and oxidation effects on the metallic electrode and reaction with free carbon. The self-healing characteristics of a given combination will vary on a continuum as each parameter is changed. Therefore, the desired self-healing properties for a given OLED (e.g., a structure operating at a given voltage with an anode of predetermined surface resistance and thickness) are obtained by manipulating the O:C and/or the H:C ratios to ensure that sufficient oxidation and carbon gasification are produced during an electrical short. The table below illustrates these parameters for a number of monomer binders.

WO 03/003411

PCT/US02/17727

13

Monomer	O:C Ratio	H:C Ratio	V/ $\mu$ m
Bisphenol-A-diacrylate	0.25	0.08	300
Ethoxylated bisphenol-A-diacrylate	0.36	0.10	420
Hexanediol diacrylate	0.44	0.12	500
5 Tripropylene glycol diacrylate	0.53	0.13	720
Triethylene glycol diacrylate	0.66	0.12	850

Increasing voltages were applied to these monomers in a device configuration equivalent to the one illustrated in Fig. 2 in order to find the maximum electric field, V/ $\mu$ m, at which the device would no longer self-heal and, therefore, completely fail. Samples were made from two metal electrodes with the same surface resistance (about 2-5 ohm/sq) and one-half micron thick dielectric layer. The oxygen/carbon and hydrogen/carbon ratios were increased between samples. All tested samples started to short and self-heal at about 5-10% of the maximum field reported in the table. The maximum field is defined as the electric field at which the dielectric material undergoes continuous breakdown and clearing which lead to complete damage for the device structure. The table illustrates the fact that this breakdown field increases with both O:C and H:C ratios, as expected. Moreover, the fact that ethoxylated bisphenol-A-diacrylate produced results comparable to other monomers with similar ratios supports the validity of the concept of the invention for attaining a self-healing behavior.

As a result of the design criteria of the invention, when a puncture develops in the polymeric dielectric layer or layers, the thin metallic electrode in the vicinity of the failure site is rapidly melted (or even vaporized). The melt-back and oxidation of the exposed portions of the electrode and the gasification of the free-carbon particles formed from the dielectric material restore the complete isolation between electrodes and cause the arc to become extinguished. Thus, the process prevents the arc

WO 03/003411

PCT/US02/17727

14

from leading to large-scale damage and to the eventual  
breakdown of the whole OLED device. Fig. 3 illustrates  
the result of a self-healing event as seen through a  
scanning-electron photomicrograph. The puncture is  
5 clearly shown in the approximate center, and the  
demetallized region is seen around the puncture.  
Depending on operating conditions and material parameters,  
the clearing process removes an electrode area that is  
relatively very small (for example, a square mm) compared  
10 to the entire surface of the device.

Thus, in general the process of the invention involves the  
steps of preparing an appropriate formulation (either  
homogeneous or heterogeneous) containing an electron- or a  
15 hole-transport material and a curable monomer or oligomer  
in proportions suitable for the formation of a solid resin  
matrix incorporating the organic photonic ingredient and  
having self-healing properties according to the invention.  
Preferably, we found that 50-90% w/w photonic material and  
20 correspondingly 50-10% w/w monomer or oligomer (with an  
additional 1-3% w/w suitable catalysts and initiators)  
provide useful blends to practice the invention. As  
mentioned, such mixtures are typically liquid suspensions  
at room temperature (they may be semi-solid or solid  
25 mixtures when heavier monomers and oligomers are used).  
The blend is injected (or, if solid, extruded) through a  
nozzle into a hot evaporator at about 300-800°F (about  
150°C-430°C) under vacuum ( $10^{-4}$ - $10^{-7}$  torr). As one skilled  
in the art would readily understand, preferred temperature  
30 and vacuum pressure are selected based on the vapor  
pressure and the degradation temperature of the particular  
material being used. The blend is flash evaporated and  
then condensed onto a flexible moving web that is in good  
contact with a temperature-controlled rotating drum (at  
35 about -20°C to 30°C). The condensed film is then quickly  
cured (crosslinked) with high-energy ultraviolet or  
electron-beam radiation to produce a uniform solid film.

WO 03/003411

PCT/US02/17727

15

The time gap between condensation and crosslinking must be very small (in the order of one microsecond to 10 seconds, preferably less than 10 milliseconds) to avoid any possible crystallization or phase separation. Typical  
5 irradiating conditions are 200-400 W/inch for UV treatment, and 5-20 KV with 5-200 mA currents for electron-beam radiation.

The following examples illustrate the invention. Except  
10 as noted, common operating conditions and materials were used for all examples.

## Example 1

A roll of optical-grade PET film (5-7 mil thick) coated  
15 with a clear conductive ITO layer was used as a substrate for a multilayer flexible light source according to the invention. The ITO layer was intended to be the anode in the final device. The electron-donor material N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine (TPD) was blended  
20 with ethoxylated bisphenol-A-diacrylate monomer in a 75/25% w/w ratio. An additional 2% w/w (of the total resulting blend) of the photoinitiator Irgacure®184 (from Ciba Specialty Chemicals Additives in Terrytown, NY) was added to the blend. The final blend was extruded into a  
25 preheated (about 300°F, 150°C) vacuum evaporator (at about  $3 \times 10^{-4}$  torr), flash evaporated, and deposited onto the ITO coated web substrate. Immediately after condensation (preferably within about 100 milliseconds), the condensed layer was irradiated with an electron beam (EB) for curing  
30 and crosslinking (alternatively, UV radiation could be used with equivalent results). The resulting cured film constituted the hole-transport layer (about 60 nm thick) of the OLED structure.

35 The electron-acceptor material, aluminum quinolinolate (Alq), was similarly mixed in a 75/25% w/w ratio with the same diacrylate monomer and an additional 2% w/w (of the

WO 03/003411

PCT/US02/17727

16

total resulting blend) of Irgacure®184 was added. The new blend was extruded into a second preheated (at about 300°F, 150°C) vacuum evaporator (at about  $3 \times 10^{-4}$  torr), flash evaporated, and deposited onto the top of the cured hole transporting layer. The condensed layer was immediately irradiated with EB or UV radiation for curing and crosslinking (again, preferably within about 100 milliseconds of deposit). The cured film constituted the electron-transport layer (about 60 nm thick) of the OLED device.

As cathode material, a layer of aluminum was evaporated from the inorganic evaporation station and deposited on top of the cured electron-transport layer. Finally, a three-layer barrier film composed of an acrylate/metal-oxide/acrylate sequence was deposited on top of the cathode and current collector. This barrier was designed to protect the device from moisture, oxygen and vapors.

#### 20 Example 2

The same as Example 1, but TPD was blended in a 90/10% w/w ratio with ethoxylated bisphenol-A-diacrylate monomer; and Alq was similarly mixed in a 90/10% w/w ratio with the same diacrylate monomer.

25

#### Example 3

The same as Example 1, but TPD was blended in a 50/50% w/w ratio with ethoxylated bisphenol-A-diacrylate monomer; and Alq was similarly mixed in a 50/50% w/w ratio with the same diacrylate monomer.

30

In alternative runs, magnesium/silver, aluminum/silver, aluminum/magnesium, calcium, and silver were used as the cathode layer. In some cases, an aluminum layer was deposited on top of the cathode as an additional current-collector metal layer. Also, as alternative monomers to the diacrylate, methacrylates, cycloaliphatic epoxies,

WO 03/003411

PCT/US02/17727

17

vinylethers, and mixtures thereof were successfully used.

#### Example 4

The same as Examples 1-3, but hydrocarbon oligomers  
5 (bicycloaliphatic, polystyrenes and polyethylenes) where  
used instead of the acrylate monomer.

#### Example 5

The same as Examples 1-3, but cationically polymerizable  
10 monomers (vinyl carbazole, cycloaliphatic di-epoxy, and  
vinyl ether) where used instead of the acrylate monomer.

The OLED composites resulting from all these examples were  
tested for performance by conventional energy-efficiency  
15 tests, spectral-measurements tests, and environmental  
tests (such as oxygen and moisture permeability).

It is understood that the preheating step can be carried  
out equivalently at temperatures in the range of about  
20 300-800°F (150°C-430°C); similarly the flash evaporation  
step is typically carried out at pressures in the range of  
10<sup>-3</sup>-10<sup>-6</sup> torr. These are normal conditions for prior-art  
flash evaporation.

25 These examples demonstrate the feasibility of  
manufacturing flexible, large-area, light sources by  
multi-layer vapor deposition of blends of organic photonic  
molecules (hole-transport and electron-transport) with  
radiation-curable monomers and oligomers. The disclosed  
30 process possesses the advantages of being solvent-free,  
environmentally safe, and deposited at a high rate. Thus,  
large areas of product (up to hundreds of square feet) can  
be produced at low cost on a flexible web substrate. The  
resulting products are in the form of highly uniform,  
35 homogeneous, defect-free, and flexible OLEDs that can be  
used as light sources. Moreover, the continuous  
deposition process makes it possible to provide in-line

WO 03/003411

PCT/US02/17727

18

metallization and packaging tailored to the needs of each specific application. Finally, and most importantly, the process of the invention yields an OLED product with much improved durability as a result of its self-healing characteristics.

It is noted that so long as the photonic substance is capable of vaporization without degradation under the operating conditions of a vacuum deposition chamber, any such OLED component can be processed according to the invention in a manner equivalent to the method and examples illustrated above.

Various changes in the details, steps and components that have been described may be made by those skilled in the art within the principles and scope of the invention herein illustrated and defined in the appended claims. For example, the order of deposition of the OLED layers could be changed to suit particular applications. Thus, the electron-donor and the electron-acceptor dielectric layers could be deposited separately on the anode and cathode, respectively, and then joined and packaged to form the OLED structure. This would be particularly attractive if one of the binders included a thermoplastic sealable oligomer, such as a bicycloaliphatic oligomer, which could then be used to seal the two components together.

Therefore, while the present invention has been shown and described herein in what is believed to be the most practical and preferred embodiments, it is recognized that departures can be made therefrom within the scope of the invention, which is not to be limited to the details disclosed herein but is to be accorded the full scope of the claims so as to embrace any and all equivalent processes and products.

WO 03/003411

PCT/US02/17727

19

We claim:

1. A process for manufacturing an organic light-emitting diode, comprising the following steps:
  - 5 (a) mixing a photonic material with a curable monomer composition in the absence of a solvent to produce a blend;
  - (b) evaporating the blend in a vapor deposition unit to produce a vapor;
  - 10 (c) condensing the vapor onto a first electrode layer; (d) curing the monomer composition in the blend to produce a solid photonic layer; and
  - (e) placing a second electrode layer over said solid photonic layer;
  - 15 wherein one of said first and second electrode layers has a surface resistance of at least 2 ohm/sq.
2. The process of Claim 1, wherein said one of said first and second electrode layers has a thickness less than 250  
20 Å.
3. The process of Claim 1, wherein said first electrode layer comprises a flexible substrate.
- 25 4. The process of Claim 1, wherein said evaporating step includes flash evaporation.
5. The process of Claim 1, wherein said evaporating step is carried out at a pressure of about  $10^{-1}$  to  $10^{-7}$  torr.  
30
6. The process of Claim 1, wherein said evaporating step is carried out at a temperature of about 150°C-430°C.
7. The process of Claim 1, wherein said condensing step  
35 is carried out at a temperature of about -20°C to 30°C.

WO 03/003411

PCT/US02/17727

20

8. The process of Claim 1, wherein said curing step is carried out within 10 seconds after completion of the condensing step.

5 9. The process of Claim 1, further including the step of depositing a protective layer over said second electrode layer.

10. The process of Claim 1, wherein said one of said  
10 first and second electrode layers has a surface resistance between 10 and 100 ohm/sq and a thickness less than 200 Å.

11. The process of Claim 1, wherein said monomer is selected from the group consisting of acrylates,  
15 methacrylates, cycloaliphatic epoxies, vinyl ethers, bicycloaliphatics, polystyrenes, polyethylenes, vinyl carbazoles, and mixtures thereof.

12. The process of Claim 1, wherein said condensing step  
20 is conducted over a continuous substrate passing through the vapor deposition unit.

13. The process of Claim 1, wherein said steps (b)  
through (e) are carried out in a single vapor deposition  
25 unit.

14. The process of Claim 1, wherein said one of said first and second electrode layers comprises a material selected from the group consisting of aluminum, magnesium,  
30 calcium, zinc, silver, and mixtures thereof.

15. A process for manufacturing an organic light-emitting diode, comprising the following steps:

- (a) mixing a first photonic material with a curable,  
35 first monomer composition in the absence of solvent to produce a first blend;  
(b) evaporating the first blend in a vapor deposition

WO 03/003411

PCT/US02/17727

21

- unit to produce a first vapor;  
(c) condensing the first vapor as a first film onto a first electrode layer;  
(d) curing the first film to produce a first solid  
5 photonic layer;  
(e) mixing a second photonic material with a curable, second monomer composition in the absence of solvent to produce a second blend;  
(f) evaporating the second blend in a vapor  
10 deposition unit to produce a second vapor;  
(g) condensing the second vapor as a second film onto said first solid photonic layer;  
(h) curing the second film to produce a second solid photonic layer; and  
15 (i) placing a second electrode layer over said second solid photonic layer;  
wherein one of said first and second electrode layers has a surface resistance of at least 2 ohm/sq.
- 20 16. The process of Claim 15, wherein said one of said first and second electrode layers has a thickness less than 250 Å.
17. The process of Claim 15, wherein said first electrode  
25 layer comprises a flexible substrate.
18. The process of Claim 15, wherein said evaporating steps include flash evaporation.
- 30 19. The process of Claim 15, wherein said evaporating steps are carried out at a pressure of about  $10^{-1}$  to  $10^{-7}$  torr.
20. The process of Claim 15, wherein said evaporating  
35 steps are carried out at a temperature of about 150°C-430°C.

WO 03/003411

PCT/US02/17727

22

21. The process of Claim 15, wherein said condensing steps are carried out at a temperature of about -20°C to 30°C.

5 22. The process of Claim 15, wherein said curing steps are carried out within 10 seconds after completion of the corresponding condensing step.

23. The process of Claim 15, further including the step  
10 of depositing a protective layer over said second electrode layer.

24. The process of Claim 15, wherein said one of said first and second electrode layers has a surface resistance  
15 between 10 and 100 ohm/sq and a thickness less than 200 Å.

25. The process of Claim 15, wherein said steps (b) through (d) and (f) through (i) are carried out in a single vapor deposition unit.

20

26. The process of Claim 15, wherein said one of said first and second electrode layers comprises a material selected from the group consisting of aluminum, magnesium, calcium, zinc, silver, and mixtures thereof.

25

27. The process of Claim 15, wherein said first photonic material is an electron-donor material, said second photonic material is an electron-acceptor material, and said second electrode layer has a surface resistance  
30 between 10 and 100 ohm/sq and a thickness less than 200 Å.

28. The process of Claim 15, wherein said first and second monomers are selected from the group consisting of acrylates, methacrylates, cycloaliphatic epoxies,  
35 vinyl ethers, bicycloaliphatics, polystyrenes, polyethylenes, vinyl carbazoles, and mixtures thereof.

WO 03/003411

PCT/US02/17727

23

29. A process for manufacturing an organic light-emitting diode, comprising the following steps:

(a) mixing an electron-donor material with a curable, first monomer composition in the absence of solvent to  
5 produce a first blend;

(b) evaporating the first blend in a vapor deposition unit to produce a first vapor;

(c) condensing the first vapor as a first film onto an anode layer;

10 (d) curing the first film to produce a solid electron-donor layer;

(e) mixing an electron-acceptor material with a curable, second monomer composition in the absence of solvent to produce a second blend;

15 (f) evaporating the second blend in a vapor deposition unit to produce a second vapor;

(g) condensing the second vapor as a second film onto a cathode layer;

20 (h) curing the second film to produce a solid electron-acceptor layer; and

(i) joining said electron-donor and said electron-acceptor layers to form an organic light-emitting diode; wherein cathode layer has a surface resistance of at least 2 ohm/sq.

25

30. The process of Claim 29, wherein said first and second monomer compositions are selected from the group consisting of acrylates, methacrylates, cycloaliphatic epoxies, vinyl ethers, bicycloaliphatics, polystyrenes,  
30 polyethylenes, vinyl carbazoles, and mixtures thereof.

31. The process of Claim 29, wherein said steps (b) through (d) and (f) through (h) are carried out in a single chamber.

35

32. The process of Claim 29, wherein said cathode comprises a material selected from the group consisting of

WO 03/003411

PCT/US02/17727

24

aluminum, magnesium, calcium, zinc, silver, and mixtures thereof.

33. A self-healing organic light-emitting diode  
5 manufactured according to the process of Claim 1.

34. A self-healing organic light-emitting diode  
manufactured according to the process of Claim 15.

10 35. A self-healing organic light-emitting diode  
manufactured according to the process of Claim 29.

36. A self-healing organic light-emitting diode  
comprising:

15 an anode layer;  
an electron-donor layer including a mixture of an  
electron-donor material and a cured first monomer  
composition;  
an electron-acceptor layer including a mixture of an  
20 electron-acceptor material and a cured second monomer  
composition; and  
a cathode layer;  
wherein cathode layer has a surface resistance of at  
least 2 ohm/sq.

25

37. The self-healing organic light-emitting diode of  
Claim 36, wherein said cathode layer has a surface  
resistance between 10 and 100 ohm/sq and a thickness less  
than 200 Å.

30

38. The self-healing organic light-emitting diode of  
Claim 36, wherein said cathode layer comprises a material  
selected from the group consisting of aluminum, magnesium,  
calcium, zinc, silver, and mixtures thereof.

35

39. The self-healing organic light-emitting diode of  
Claim 36, wherein said first and second monomer

WO 03/003411

PCT/US02/17727

25

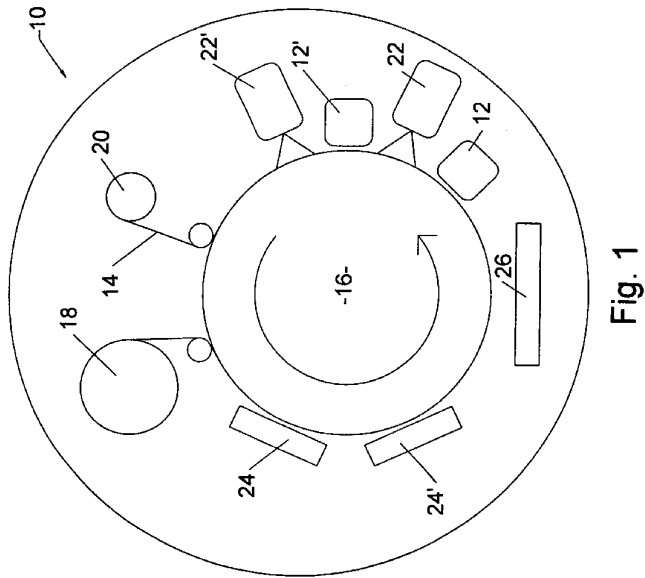
compositions are the same.

40. The self-healing organic light-emitting diode of  
Claim 36, wherein said first and second monomer  
5 compositions are selected from the group consisting of  
acrylates, methacrylates, cycloaliphatic epoxies,  
vinylethers, bicycloaliphatics, polystyrenes,  
polyethylenes, vinyl carbazoles, and mixtures thereof.

WO 03/003411

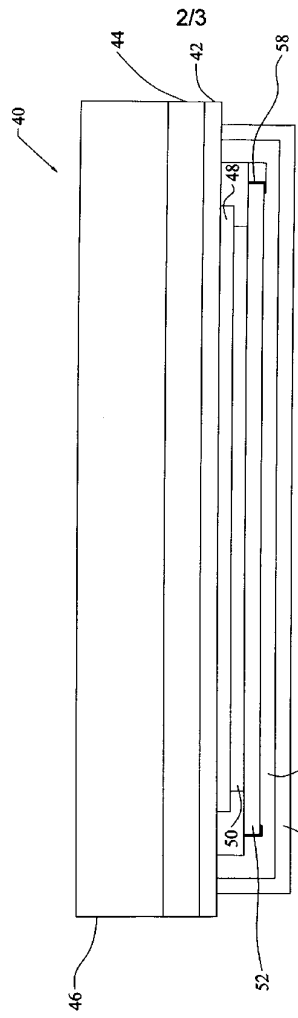
PCT/US02/17727

1/3



WO 03/003411

PCT/US02/17727



WO 03/003411

PCT/US02/17727

3/3

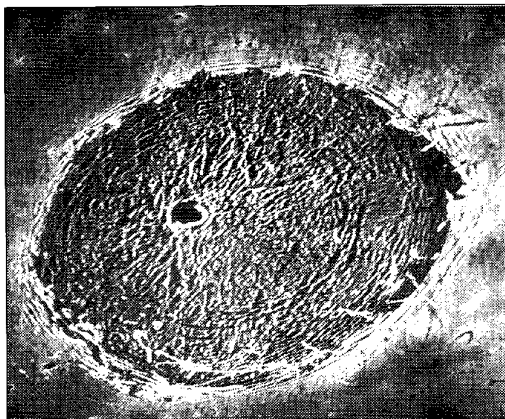


Fig. 3

## 【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
9 January 2003 (09.01.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/003411 A3(51) International Patent Classification: H05B 33/00,  
33/10, 33/14, 33/20

(21) International Application Number: PCT/US02/17727

(22) International Filing Date: 5 June 2002 (05.06.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 09/892,120 26 June 2001 (26.06.2001) US

CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GH, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Declarations under Rule 4.17:

as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii)) for all designations  
— as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii)) for all designationsPublished:  
with international search report

(71) Applicant: SIGMA TECHNOLOGIES INTERNATIONAL, INC. (US/US); 10960 N. Stallard Place, Tucson, AZ 85737 (US).

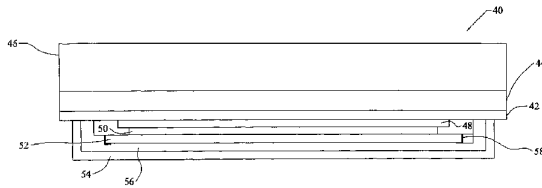
(72) Inventors: MIKHAEL, Michael, G.; 3349 N. Manor Drive, Tucson, AZ 85750 (US); VIALIZIS, Angelo; 11060 N. Poinsettia Drive, Tucson, AZ 85737 (US).

(74) Agent: DURANDO, Antonio, R.; Durando Birdwell &amp; Janke, P.L.C., 2929 E. Broadway Blvd., Tucson, AZ 85716 (US).

(88) Date of publication of the international search report: 6 November 2003

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: SELF-HEALING FLEXIBLE PHOTONIC COMPOSITES FOR LIGHT SOURCES



(57) Abstract: A heterogeneous blend of small electron-donor organic molecules and polymerizable monomers is flash evaporated to provide a molecular-level vapor-phase mixture, which is then condensed and cured in-line as a homogeneous liquid layer (48) on a flexible web containing an anodic layer (42). The procedure is repeated with an electron-acceptor organic substance (50), which is deposited over the electron-donor layer (48). A metallic cathode (52) is then deposited over the electron-acceptor layer and the composite OLED product is packaged. The electrical characteristics and the thickness of the metallic cathode (52) and the composition of the polymer layers (48, 50) are selected such as to produce the gasification of elemental carbon generated by dielectric breakdowns and the oxidation of any exposed cathodic surface (52), thereby providing a built-in mechanism to prevent the propagation of the damage caused by electrical shorts.

WO 03/003411 A3

## 【手続補正書】

【提出日】平成15年8月12日(2003.8.12)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) フォトニック材料と硬化性モノマー組成物とを、溶媒の不存在下で混合して配合物を得る工程と、

(b) 前記配合物を蒸着装置でフラッシュ蒸発させて蒸気を得る工程と、

(c) 前記蒸気を第一電極層上に凝縮させる工程と、

(d) 前記配合物中の前記モノマー組成物を硬化させて固体フォトニック層を形成する工程と、

(e) 前記固体フォトニック層上に第二電極層を配置する工程と、

を含む有機発光ダイオードの製造方法であって、

前記第一電極層と前記第二電極層のうちの一方の表面抵抗が、少なくとも  $2 \times 10^4 \text{ } \Omega/\square$  であり、

前記凝縮工程を、前記蒸着装置を通っている連続基板上でおこなう、方法。

【請求項2】

前記第一電極層と前記第二電極層のうちの一方の厚さが、250オングストローム未満である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記第一電極層が、可撓性基板を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

前記硬化工程を、前記凝縮工程の完了後10秒以内に実施する、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

さらに前記第二電極層上に保護層を付着させる工程を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

前記モノマーが、アクリレート、メタクリレート、脂環式エポキシ、ビニルエーテル、二環状脂肪族化合物、ポリスチレン、ポリエチレン、ビニルカルバゾール及びそれらの混合物からなる群から選択されたものである、請求項1に記載の方法。

【請求項7】

前記工程(b)～(e)を、単一の蒸着装置で実施する、請求項1に記載の方法。

【請求項8】

前記第一電極層と前記第二電極層のうちの一方が、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、銀及びそれらの混合物からなる群から選択された材料を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項9】

(a) 第一フォトニック材料と硬化性第一モノマー組成物とを、溶媒の不存在下で混合して第一配合物を得る工程と、

(b) 前記第一配合物を蒸着装置でフラッシュ蒸発させて第一蒸気を得る工程と、

(c) 前記第一蒸気を第一電極層上に第一フィルムとして凝縮させる工程と、

(d) 前記第一フィルムを硬化させて第一固体フォトニック層を形成する工程と、

(e) 第二フォトニック材料と硬化性第二モノマー組成物とを、溶媒の不存在下で混合して第二配合物を得る工程と、

(f) 前記第二配合物を蒸着装置でフラッシュ蒸発させて第二蒸気を得る工程と、

(g) 前記第二蒸気を前記第一固体フォトニック層上に第二フィルムとして凝縮させる工

程と、

(h) 前記第二フィルムを硬化させて第二固体フォトリック層を形成する工程と、

(i) 前記第二固体フォトリック層上に第二電極層を配置する工程と、

を含む有機発光ダイオードの製造方法であって、

前記第一電極層と前記第二電極層のうちの一方の表面抵抗が、少なくとも  $2 \times 10^4 \text{ } \Omega/\square$  であり、

前記工程 (b) ~ (d) 及び工程 (f) ~ (i) を、単一の蒸着装置で実施する、方法。

【請求項 10】

前記第一電極層と前記第二電極層のうちの一方の厚さが、250 Å 未満である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記第一電極層が、可撓性基板を含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】

前記硬化工程を、前記対応の凝縮工程の完了後 10 秒以内に実施する、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 13】

さらに前記第二電極層上に保護層を付着させる工程を含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 14】

前記第一電極層と前記第二電極層のうちの一方が、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、銀及びそれらの混合物からなる群から選択された材料を含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 15】

前記第一フォトリック材料が電子供与体材料であり、前記第二フォトリック材料が電子受容体材料であり、前記第二電極層が表面抵抗  $10 \sim 100 \times 10^4 \text{ } \Omega/\square$  であり、また厚さが 200 Å 未満である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 16】

前記第一モノマー及び前記第二モノマーが、アクリレート、メタクリレート、脂環式エポキシ、ビニルエーテル、二環状脂肪族化合物、ポリスチレン、ポリエチレン、ビニルカルバゾール及びそれらの混合物からなる群から選択されたものである、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 17】

(a) 電子供与体材料と硬化性第一モノマー組成物とを、溶媒の不存在下で混合して第一配合物を得る工程と、

(b) 前記第一配合物を蒸着装置でフラッシュ蒸発させて第一蒸気を得る工程と、

(c) 前記第一蒸気をアノード層上に第一フィルムとして凝縮させる工程と、

(d) 前記第一フィルムを硬化させて固体電子供与体層を形成する工程と、

(e) 電子受容体材料と硬化性第二モノマー組成物とを、溶媒の不存在下で混合して第二配合物を得る工程と、

(f) 前記第二配合物を蒸着装置でフラッシュ蒸発させて第二蒸気を得る工程と、

(g) 前記第二蒸気をカソード層上に第二フィルムとして凝縮させる工程と、

(h) 前記第二フィルムを硬化させて固体電子受容体層を形成する工程と、

(i) 前記電子供与体層と前記電子受容体層とを接合して有機発光ダイオードを形成する工程と、

を含む有機発光ダイオードの製造方法であって、

前記カソード層の表面抵抗が、少なくとも  $2 \times 10^4 \text{ } \Omega/\square$  であり、

前記凝縮工程を、連続基板上で実施する、

方法。

【請求項 18】

前記第一モノマー組成物と前記第二モノマー組成物が、アクリレート、メタクリレート、

脂環式エポキシ、ビニルエーテル、二環状脂肪族化合物、ポリスチレン、ポリエチレン、ビニルカルバゾール及びそれらの混合物からなる群から選択されたものである、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

前記工程 (b) ~ (d) 及び工程 (f) ~ (h) を、単一のチャンバーで実施する、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 20】

前記カソードが、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、銀及びそれらの混合物からなる群から選択された材料を含む、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 21】

(a) フォトニック材料と硬化性モノマー組成物とを、溶媒の不存在下で混合して配合物を得る工程と、

(b) 前記配合物を蒸着装置でフラッシュ蒸発させて蒸気を得る工程と、

(c) 前記蒸気を第一電極層上に凝縮させる工程と、

(d) 前記配合物中の前記モノマー組成物を硬化させて固体フォトニック層を形成する工程と、

(e) 前記固体フォトニック層上に第二電極層を配置する工程と、

を含む有機発光ダイオードの製造方法であって、

前記第一電極層と前記第二電極層のうちの一方の表面抵抗が、少なくとも  $2 \times 10^4 \Omega/\square$  であり、

前記工程 (b) ~ (e) を、単一の蒸着装置で実施する、方法。

【請求項 22】

前記第一電極層と前記第二電極層のうちの一方の厚さが、250 Å 未満である、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

前記第一電極層が、可撓性基板を含む、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 24】

さらに前記第二電極層上に保護層を付着させる工程を含む、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 25】

前記モノマーが、アクリレート、メタクリレート、脂環式エポキシ、ビニルエーテル、二環状脂肪族化合物、ポリスチレン、ポリエチレン、ビニルカルバゾール及びそれらの混合物からなる群から選択されたものである、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 26】

前記第一電極層と前記第二電極層のうちの一方が、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、銀及びそれらの混合物からなる群から選択された材料を含む、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 27】

(a) 第一フォトニック材料と硬化性第一モノマー組成物とを、溶媒の不存在下で混合して第一配合物を得る工程と、

(b) 前記第一配合物を蒸着装置でフラッシュ蒸発させて第一蒸気を得る工程と、

(c) 前記第一蒸気を第一電極層上に第一フィルムとして凝縮させる工程と、

(d) 前記第一フィルムを硬化させて第一固体フォトニック層を形成する工程と、

(e) 第二フォトニック材料と硬化性第二モノマー組成物とを、溶媒の不存在下で混合して第二配合物を得る工程と、

(f) 前記第二配合物を蒸着装置でフラッシュ蒸発させて第二蒸気を得る工程と、

(g) 前記第二蒸気を前記第一固体フォトニック層上に第二フィルムとして凝縮させる工程と、

(h) 前記第二フィルムを硬化させて第二固体フォトニック層を形成する工程と、

(i) 前記第二固体フォトニック層上に第二電極層を配置する工程と、

を含む有機発光ダイオードの製造方法であって、  
前記第一電極層と前記第二電極層のうちの一方の表面抵抗が、少なくとも  $2 \times 10^4 \text{ } \Omega/\text{sq}$  であり、  
前記凝縮工程を、連続基板上でおこなう、  
方法。

【請求項 28】

前記第一電極層と前記第二電極層のうちの一方の厚さが、250 Å 未満である、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 29】

前記第一電極層が、可撓性基板を含む、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 30】

さらに前記第二電極層上に保護層を付着させる工程を含む、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 31】

前記モノマーが、アクリレート、メタクリレート、脂環式エポキシ、ビニルエーテル、二環状脂肪族化合物、ポリスチレン、ポリエチレン、ビニルカルバゾール及びそれらの混合物からなる群から選択されたものである、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 32】

前記第一電極層と前記第二電極層のうちの一方が、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、銀及びそれらの混合物からなる群から選択された材料を含む、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 33】

(a) 電子供与体材料と硬化性第一モノマー組成物とを、溶媒の不存在下で混合して第一配合物を得る工程と、

(b) 前記第一配合物を蒸着装置でフラッシュ蒸発させて第一蒸気を得る工程と、

(c) 前記第一蒸気をアノード層上に第一フィルムとして凝縮させる工程と、

(d) 前記第一フィルムを硬化させて固体電子供与体層を形成する工程と、

(e) 電子受容体材料と硬化性第二モノマー組成物とを、溶媒の不存在下で混合して第二配合物を得る工程と、

(f) 前記第二配合物を蒸着装置でフラッシュ蒸発させて第二蒸気を得る工程と、

(g) 前記第二蒸気をカソード層上に第二フィルムとして凝縮させる工程と、

(h) 前記第二フィルムを硬化させて固体電子受容体層を形成する工程と、

(i) 前記電子供与体層と前記電子受容体層とを接合して有機発光ダイオードを形成する工程と、

を含む有機発光ダイオードの製造方法であって、

前記カソード層の表面抵抗が、少なくとも  $2 \times 10^4 \text{ } \Omega/\text{sq}$  であり、

前記工程 (b) ~ (d) 及び工程 (f) ~ (h) を、単一のチャンバーで実施する、  
方法。

【請求項 34】

前記第一モノマー組成物と前記第二モノマー組成物が、アクリレート、メタクリレート、脂環式エポキシ、ビニルエーテル、二環状脂肪族化合物、ポリスチレン、ポリエチレン、ビニルカルバゾール及びそれらの混合物からなる群から選択されたものである、請求項 33 に記載の方法。

【請求項 35】

前記カソードが、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、銀及びそれらの混合物からなる群から選択された材料を含む、請求項 33 に記載の方法。

【請求項 36】

(a) フォトニック材料と硬化性モノマー組成物とを、溶媒の不存在下で混合して配合物を得る工程と、

(b) 前記配合物を蒸着装置でフラッシュ蒸発させて蒸気を得る工程と、

(c) 前記蒸気を第一電極層上に凝縮させる工程と、

(d) 前記配合物中の前記モノマー組成物を硬化させて固体フォトリック層を形成する工程と、

(e) 前記固体フォトリック層上に第二電極層を配置する工程と、

を含む有機発光ダイオードの製造方法であって、

前記第一電極層と前記第二電極層のうちの一方の表面抵抗が、前記第一電極層と前記第二電極層のうちの一方が短絡により生じた電流に暴露したときに前記固体フォトリック層と反応することにより溶融及び酸化した状態となるのに必要とする、少なくとも  $2 \times 10^4 \Omega$  である、

方法。

【請求項 37】

(a) 第一フォトリック材料と硬化性第一モノマー組成物とを、溶媒の不存在下で混合して第一配合物を得る工程と、

(b) 前記第一配合物を蒸着装置でフラッシュ蒸発させて第一蒸気を得る工程と、

(c) 前記第一蒸気を第一電極層上に第一フィルムとして凝縮させる工程と、

(d) 前記第一フィルムを硬化させて第一固体フォトリック層を形成する工程と、

(e) 第二フォトリック材料と硬化性第二モノマー組成物とを、溶媒の不存在下で混合して第二配合物を得る工程と、

(f) 前記第二配合物を蒸着装置でフラッシュ蒸発させて第二蒸気を得る工程と、

(g) 前記第二蒸気を前記第一固体フォトリック層上に第二フィルムとして凝縮させる工程と、

(h) 前記第二フィルムを硬化させて第二固体フォトリック層を形成する工程と、

(i) 前記第二固体フォトリック層上に第二電極層を配置する工程と、

を含む有機発光ダイオードの製造方法であって、

前記第一電極層と前記第二電極層のうちの一方の表面抵抗が、前記第一電極層と前記第二電極層のうちの一方が短絡により生じた電流に暴露したときに対応の固体フォトリック層と反応することにより溶融及び酸化した状態となるのに必要とする、少なくとも  $2 \times 10^4 \Omega$  である、

方法。

【請求項 38】

(a) 電子供与体材料と硬化性第一モノマー組成物とを、溶媒の不存在下で混合して第一配合物を得る工程と、

(b) 前記第一配合物を蒸着装置でフラッシュ蒸発させて第一蒸気を得る工程と、

(c) 前記第一蒸気をアノード層上に第一フィルムとして凝縮させる工程と、

(d) 前記第一フィルムを硬化させて固体電子供与体層を形成する工程と、

(e) 電子受容体材料と硬化性第二モノマー組成物とを、溶媒の不存在下で混合して第二配合物を得る工程と、

(f) 前記第二配合物を蒸着装置でフラッシュ蒸発させて第二蒸気を得る工程と、

(g) 前記第二蒸気をカソード層上に第二フィルムとして凝縮させる工程と、

(h) 前記第二フィルムを硬化させて固体電子受容体層を形成する工程と、

(i) 前記電子供与体層と前記電子受容体層とを接合して有機発光ダイオードを形成する工程と、

を含む有機発光ダイオードの製造方法であって、

前記カソード層の表面抵抗が、前記カソード層が短絡により生じた電流に暴露したときに前記固体電子受容体層と反応することにより溶融及び酸化した状態となるのに必要とする、少なくとも  $2 \times 10^4 \Omega$  である、

方法。

【請求項 39】

請求項 1 の方法により製造された、自己回復性有機発光ダイオード。

【請求項 40】

請求項 9 の方法により製造された、自己回復性有機発光ダイオード。

## 【請求項 4 1】

請求項 1 7 の方法により製造された、自己回復性有機発光ダイオード。

## 【請求項 4 2】

請求項 2 1 の方法により製造された、自己回復性有機発光ダイオード。

## 【請求項 4 3】

請求項 2 7 の方法により製造された、自己回復性有機発光ダイオード。

## 【請求項 4 4】

請求項 3 3 の方法により製造された、自己回復性有機発光ダイオード。

## 【請求項 4 5】

請求項 3 6 の方法により製造された、自己回復性有機発光ダイオード。

## 【請求項 4 6】

請求項 3 7 の方法により製造された、自己回復性有機発光ダイオード。

## 【請求項 4 7】

請求項 3 8 の方法により製造された、自己回復性有機発光ダイオード。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US02/17727																								
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(7) : H05B 33/00, 33/10, 33/14, 33/20 US CL : 313/502, 503, 504, 506, 509; 427/66, 68, 69, 70 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																										
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 313/502, 503, 504, 506, 509; 427/66, 68, 69, 70 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) Please See Continuation Sheet																										
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category *</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 5,705,284 A (HOSOKAWA et al.) 06 January 1998 (06.01.1998), see entire document</td> <td>1-10, 12-27, 29, 31-40</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 5,955,209 A (MURATA et al.) 21 September 1999 (21.09.1999)</td> <td>12-27, 29, 31-40</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 5,427,858 A (NAKAMURA et al.) 27 June 1995 (27.06.1995)</td> <td>1-40</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 6,143,433 A (MURATA et al.) 07 November 2000 (07.11.2000)</td> <td>12-27, 29, 31-40</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 4,769,292 A (TANG et al.) 06 September 1988 (06.09.1988)</td> <td>1-40</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 5,540,999 A (YAMAMOTO et al.) 30 July 1996 (30.07.1996)</td> <td>1-40</td> </tr> <tr> <td>A, P</td> <td>US 6,379,743 B1 (LEE et al.) 30 April 2002 (30.04.2002)</td> <td>1-40</td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 5,705,284 A (HOSOKAWA et al.) 06 January 1998 (06.01.1998), see entire document	1-10, 12-27, 29, 31-40	X	US 5,955,209 A (MURATA et al.) 21 September 1999 (21.09.1999)	12-27, 29, 31-40	A	US 5,427,858 A (NAKAMURA et al.) 27 June 1995 (27.06.1995)	1-40	X	US 6,143,433 A (MURATA et al.) 07 November 2000 (07.11.2000)	12-27, 29, 31-40	A	US 4,769,292 A (TANG et al.) 06 September 1988 (06.09.1988)	1-40	A	US 5,540,999 A (YAMAMOTO et al.) 30 July 1996 (30.07.1996)	1-40	A, P	US 6,379,743 B1 (LEE et al.) 30 April 2002 (30.04.2002)	1-40
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																								
X	US 5,705,284 A (HOSOKAWA et al.) 06 January 1998 (06.01.1998), see entire document	1-10, 12-27, 29, 31-40																								
X	US 5,955,209 A (MURATA et al.) 21 September 1999 (21.09.1999)	12-27, 29, 31-40																								
A	US 5,427,858 A (NAKAMURA et al.) 27 June 1995 (27.06.1995)	1-40																								
X	US 6,143,433 A (MURATA et al.) 07 November 2000 (07.11.2000)	12-27, 29, 31-40																								
A	US 4,769,292 A (TANG et al.) 06 September 1988 (06.09.1988)	1-40																								
A	US 5,540,999 A (YAMAMOTO et al.) 30 July 1996 (30.07.1996)	1-40																								
A, P	US 6,379,743 B1 (LEE et al.) 30 April 2002 (30.04.2002)	1-40																								
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 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 "Δ" documents member of the same patent family																										
Date of the actual completion of the international search 20 December 2002 (20.12.2002)		Date of mailing of the international search report 27 JAN 2003																								
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703)305-3230		Authorized officer Nimeshkumar D Patel Telephone No. (703)308-8956 Deborah P. Vega Paralegal Specialist Technology Center 2800 (703) 308-3078																								

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ミカエル, マイケル ジー .

アメリカ合衆国, アリゾナ 8 5 7 5 0 , タクソン, ノース メイナー ドライブ 3 3 4 9

(72)発明者 イアリジス, アンジェロ

アメリカ合衆国, アリゾナ 8 5 7 3 7 , タクソン, ノース カチナ ドライブ 1 3 6 8 0

Fターム(参考) 3K007 AB11 AB18 BA07 CA05 CA06 CC00 DB03 FA00 FA01

专利名称(译)	用于光源的自愈合柔性光子复合材料		
公开(公告)号	<a href="#">JP2004531870A</a>	公开(公告)日	2004-10-14
申请号	JP2003509493	申请日	2002-06-05
[标]申请(专利权)人(译)	西格玛技术国际公司雷开球德		
申请(专利权)人(译)	西格玛技术国际股份有限公司雷开球德		
[标]发明人	ミカエルマイケルジー イアリジスアンジェロ		
发明人	ミカエル, マイケル ジー. イアリジス, アンジェロ		
IPC分类号	H05B33/10 C23C14/12 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/40 H01L51/50 H01L51/52 H01L51/56 H05B33/26 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/56 C23C14/12 H01L51/0002 H01L51/001 H01L51/0035 H01L51/0036 H01L51/0042 H01L51/0059 H01L51/0081 H01L51/5012 H01L51/5221 H01L2251/568 Y10T428/239 Y10T428/31504		
FI分类号	H05B33/10 H05B33/14.B H05B33/26.Z		
F-TERM分类号	3K007/AB11 3K007/AB18 3K007/BA07 3K007/CA05 3K007/CA06 3K007/CC00 3K007/DB03 3K007/FA00 3K007/FA01		
代理人(译)	青木 笃 石田 敬 西山雅也		
优先权	09/892120 2001-06-26 US		
其他公开文献	JP4559069B2		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

# 摘要(译)

闪蒸出小的电子给体有机分子和可聚合单体的非均相混合物以获得分子级气相混合物，然后在包含阳极层（42）的柔性网上沉积均匀的液体层48）在线。在电子受体有机材料（50）上重复该操作并沉积在电子供体层（48）上。接下来，在电子受体层上沉积金属阴极（52）并包封复合OLED产品。金属阴极（52）的电特性和厚度以及聚合物层（48,50）的组成使得在暴露的阴极表面（52）的介电击穿和氧化中发生的元素碳的气化从而形成一种集成机制，防止后者造成的损害的传播。

