

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4559069号  
(P4559069)

(45) 発行日 平成22年10月6日 (2010. 10. 6)

(24) 登録日 平成22年7月30日 (2010. 7. 30)

(51) Int. Cl.	F I
HO 5 B 33/10 (2006. 01)	HO 5 B 33/10
HO 1 L 51/50 (2006. 01)	HO 5 B 33/14 B
HO 5 B 33/26 (2006. 01)	HO 5 B 33/26 Z

請求項の数 24 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2003-509493 (P2003-509493)	(73) 特許権者	501348760
(86) (22) 出願日	平成14年6月5日 (2002. 6. 5)		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
(65) 公表番号	特表2004-531870 (P2004-531870A)		アメリカ合衆国, アリゾナ 85737,
(43) 公表日	平成16年10月14日 (2004. 10. 14)		タクソン, ノース スタラード プレイス
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/017727		10960
(87) 国際公開番号	W02003/003411	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開日	平成15年1月9日 (2003. 1. 9)		弁理士 青木 篤
審査請求日	平成17年5月17日 (2005. 5. 17)	(74) 代理人	100077517
(31) 優先権主張番号	09/892, 120		弁理士 石田 敬
(32) 優先日	平成13年6月26日 (2001. 6. 26)	(74) 代理人	100087413
(33) 優先権主張国	米国 (US)		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ニック複合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 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)、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) からなる群から選択された第一フォトニック材料とアクリレート、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) アルミニウムキノリノラート (Alq) からなる第二フォトニック材料とアクリレート、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、

10

20

(h) 前記第二フィルムを硬化させて第二固体フォトリソ層を形成する工程と、  
 (i) 前記第二固体フォトリソ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  $2 \times 10^8 \Omega/\square$  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 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。

10

【請求項 3】

前記第一電極層に、可撓性基板を結合している、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

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 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。

20

【請求項 7】

前記第一フォトリソ材料が電子供与体材料であり、前記第二フォトリソ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  $10 \sim 100 \Omega/\square$  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 8】

(a) 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)、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 ) からなる群から選択された第一フォトリソ材料である電子供与体材料とアクリレート、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、

30

(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) アルミニウムキノリノラート (Alq) からなる第二フォトリソ材料である電子受容体材料とアクリレート、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、

40

(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  $2 \times 10^8 \Omega/\square$  であり、

前記凝縮工程を、連続基板上で実施する、  
 方法。

50

## 【請求項 9】

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 8 に記載の方法。

## 【請求項 10】

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 8 に記載の方法。

## 【請求項 11】

( a ) N , N ' - ビス ( 3 - メチルフェニル ) - N , N ' - ジフェニルベンジジン ( T P D )、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 ) からなる群から選択された第一フォトニック材料とアクリレート、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硬化性第一モノマー組成物とを、溶媒の不存在的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 ) アルミニウムキノリノラート ( A l q ) からなる第二フォトニック材料とアクリレート、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硬化性第二モノマー組成物とを、溶媒の不存在的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  $2 \text{ } / \text{ s q}$  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 12】

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 11 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 11 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 11 に記載の方法。

## 【請求項 15】

( a ) N , N ' - ビス ( 3 - メチルフェニル ) - N , N ' - ジフェニルベンジジン ( T P D )、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 ) からなる群から選択された第一フォトニック材料である電子供与体材料と硬化性第一モノマー組成物とを、溶媒の不存在的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、

10

20

30

40

50

(e) アルミニウムキノリノラート (Alq) からなる第二フォトニック材料である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  $2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  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 16】

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 15 に記載の方法。

【請求項 17】

(a) 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)、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) からなる群から選択された第一フォトニック材料と、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、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) アルミニウムキノリノラート (Alq) からなる第二フォトニック材料とアクリレート、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、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ニ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  $2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  である、

方法。

【請求項 18】

(a) 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)、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) からなる群から選択された第一フォトニック材料である電子供与体材料とアクリレート、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、

10

20

30

40

50

- (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) アルミニウムキノリノラート (Alq) からなる第二フォトニック材料である電子受容体材料とアクリレート、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、

10

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 19】

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。

20

【請求項 20】

請求項 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。

【請求項 21】

請求項 11 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 22】

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。

【請求項 23】

請求項 17 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 24】

請求項 18 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

【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。

40

【0003】

埋封された異物粒子、マイクロ介在物、又はマイ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

50

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】

現在の有機フォトリ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リ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リ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リ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リ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LED構造体を提供することにある。

【0007】

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ック構造体を提供することにある。

【0008】

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ック複合体の有利な製造方法を提供することにある。

【0009】

別の目的は、可撓性基板上にフォトリック層(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ック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。

【0010】

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。

【0011】

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。

【0012】

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。

【0013】

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。

【0014】

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ック複合体を製

10

20

30

40

50

造するのに好適である方法を提供することにある。

【0015】

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。

【0016】

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、小フォトニック有機分子と、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ニック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。

10

【0017】

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。

20

【0018】

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ニック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、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。

30

【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場所である。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。

40

【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、加熱押し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、同等の方法で使用できる。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、ウエブ又はフィルム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

50

、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ず、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

10

#### 【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ニック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））を集電及び電気接続のために設けてもよい。

20

#### 【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ニック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。

30

40

#### 【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

50

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上に付着したものである。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。

#### 【0024】

10

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な熱力学的性質が得られるように選択する。

#### 【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、本発明に必要な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。

20

#### 【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。

30

#### 【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 / sqより大きくなければならず、好ましくは10 / sq超、最適には約100 / 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 / 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 / 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

40

50

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、フォトニック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/μm
ビスフェノール-A-ジアクリレート	0.25	0.08	300
エトキシ化ビスフェノール-A-ジアクリレート	0.36	0.10	420
ヘキサンジオールジアクリレート	0.44	0.12	500
トリプロピレングリコールジアクリレート	0.53	0.13	720
トリエチレングリコールジアクリレート	0.66	0.12	850

【0030】

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5~10%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、O: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。

【0031】

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。

#### 【0032】

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ニック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、フォトニック材料50～90%（w/w）とそれに対応してモノマー又はオリゴマー50～10%（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300～800°F（約150～430）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-20～30）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。

#### 【0033】

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～10秒のオーダー、好ましくは10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200～400W/インチであり、電子線の場合には5～200mAの電流で5～20kVである。

#### 【実施例】

#### 【0034】

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ータウンにある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塗布ウェブ基板の上に付着させた。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。

#### 【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。

【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層バリアーフィルムを、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。

【0038】

#### 実施例2

TPDをエトキシ化ビスフェノール-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。

【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OLED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状態である。

【0045】

これらの実施例から、有機フォトリソグラフィ分子(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)を可撓性ウエ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OLED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

10

20

30

40

50

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】

フォトリソグラフィ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一つが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成分を一緒にシールする場合に特に便利であろう。

10

【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】

20

【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。

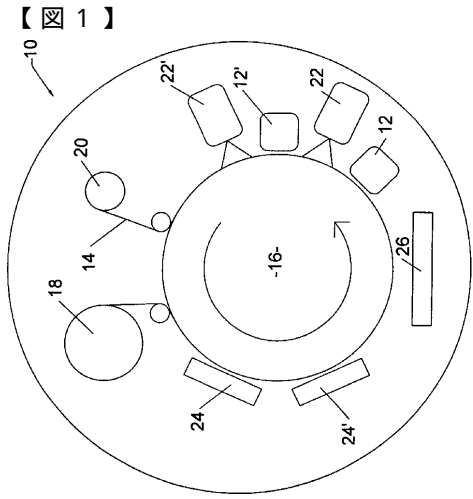


Fig. 1

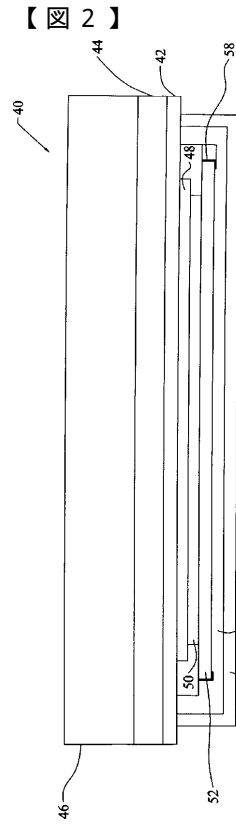


Figure 2

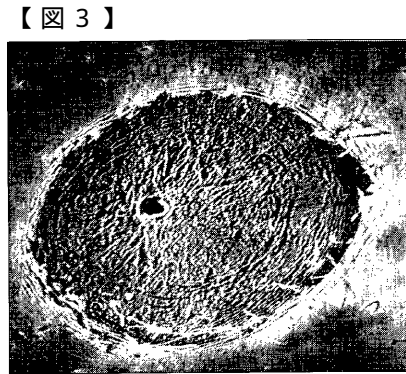


Fig. 3

---

フロントページの続き

(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 85750, タクソン, ノース メイナー ドライブ 3349

(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 85737, タクソン, ノース カチナ ドライブ 13680

審査官 本田 博幸

(56)参考文献 特表2001-518530(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H05B 33/10

H05B 33/26

H01L 51/50

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="#">JP4559069B2</a>	公开(公告)日	2010-10-06
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		
当前申请(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 H01L51/50 H05B33/26 C23C14/12 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/40 H01L51/52 H01L51/56		
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		
代理人(译)	青木 笃 石田 敬 西山雅也		
审查员(译)	本田博之		
优先权	09/892120 2001-06-26 US		
其他公开文献	JP2004531870A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

小的电子供体的有机分子和可聚合单体的非均相混合物，从而获得在分子水平气相混合物后，急骤蒸发，阳极层（42）均匀液层，其包括柔性幅材上（48）在线。该操作在电子受体有机材料（50）上重复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），并且复合OLED产品被封装。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。

