

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-104492

(P2012-104492A)

(43) 公開日 平成24年5月31日(2012.5.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/10	3 K 1 O 7
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 A	
H05B 33/02 (2006.01)	H05B 33/22 B	
H05B 33/28 (2006.01)	H05B 33/22 D	
	H05B 33/02	
審査請求 有 請求項の数 23 O L 外国語出願 (全 31 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2011-275676 (P2011-275676)	(71) 出願人	591003552
(22) 出願日	平成23年12月16日 (2011.12.16)		ザ、トラスティーズ オブ プリンストン
(62) 分割の表示	特願2008-301649 (P2008-301649)		ユニバーシティ
原出願日	平成9年7月30日 (1997.7.30)		アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州
(31) 優先権主張番号	60/024,001		08544、プリンストン、ピー・オー・
(32) 優先日	平成8年8月12日 (1996.8.12)	(74) 代理人	ボックス 36
(33) 優先権主張国	米国 (US)		100108453
(31) 優先権主張番号	08/789,319		弁理士 村山 靖彦
(32) 優先日	平成9年1月23日 (1997.1.23)	(74) 代理人	100064908
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉
		最終頁に続く	

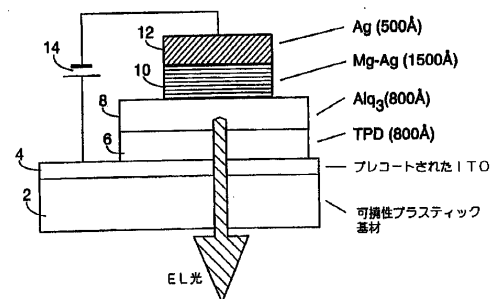
(54) 【発明の名称】 非ポリマー可撓性有機発光デバイス

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】改良されたエレクトロルミネッセンス特性を有し、かつ、OLEDを製造するために通常に用いられている真空蒸着技術を用いて容易に製造される可撓性のOLEDの製造方法を提供する。

【解決手段】ヘテロ構造を用いた可撓性OLEDにおいて、ホール輸送層6、電子輸送層および／または発光層8は、非ポリマー材料、即ち、有機材料の小分子を含む層を含む。さらに、ホール輸送層6、電子輸送層および／または発光層8が真空蒸着技術を用いて製造される、可撓性OLEDの製造方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

可撓性基材層、および、

a) 非ポリマー材料を含むホール輸送層、または、

b) 非ポリマー材料を含む電子輸送層、

を含む有機発光デバイスを含む、可撓性有機発光デバイス。

【請求項 2】

前記有機発光デバイスは非ポリマー材料を含むホール輸送層および非ポリマー材料を含む電子輸送層を含む、請求項 1 記載の可撓性有機発光デバイス。

【請求項 3】

前記有機発光デバイスは非ポリマー材料を含む別個の発光層をさらに含む、請求項 1 記載の可撓性有機発光デバイス。

【請求項 4】

前記可撓性基材は透明である、請求項 1 記載の可撓性有機発光デバイス。

【請求項 5】

前記可撓性基材はポリマーである、請求項 1 記載の可撓性有機発光デバイス。

【請求項 6】

前記可撓性基材はポリエステルを含む、請求項 1 記載の可撓性有機発光デバイス。

【請求項 7】

前記有機発光デバイスはインジウム錫オキシドを含む陽極層をさらに含む、請求項 1 記載の可撓性有機発光デバイス。

【請求項 8】

前記ホール輸送層は N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)1-1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを含む、請求項 1 記載の可撓性有機発光デバイス。

【請求項 9】

前記電子輸送層はトリス-(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムを含む、請求項 1 記載の可撓性有機発光デバイス。

【請求項 10】

可撓性基材、

前記可撓性基材上にある陽極層、

前記陽極層上にあるホール輸送層、

前記ホール輸送層上にある電子輸送層、および、

前記電子輸送層上にある陰極層、

を含む、前記ホール輸送層または前記電子輸送層が非ポリマー材料を含む、可撓性有機発光デバイス。

【請求項 11】

可撓性基材、

前記可撓性基材上にある陰極層、

前記陰極層上にあるホール輸送層、

前記ホール輸送層上にある電子輸送層、および、

前記電子輸送層上にある陽極層、

を含み、前記ホール輸送層または前記電子輸送層が非ポリマー材料を含む、可撓性有機発光デバイス。

【請求項 12】

可撓性基材上に有機発光デバイスを形成させることを含む可撓性有機発光デバイスの製造法であって、

前記有機発光デバイスの形成は、ホール輸送層を真空蒸着する工程または電子輸送層を真空蒸着する工程を含む、方法。

【請求項 13】

前記有機発光デバイスの形成の工程はホール輸送層を真空蒸着する工程および電子輸送

10

20

30

40

50

層を真空蒸着する工程を含む、請求項 1 2 記載の方法。

【請求項 1 4】

前記有機発光デバイスの形成の工程は、別個の発光層を真空蒸着する工程を含む、請求項 1 2 記載の方法。

【請求項 1 5】

可撓性有機発光デバイスをディスプレイ装置中に取り込むことを含むディスプレイ装置の製造法であって、

前記可撓性有機発光デバイスは、ホール輸送層を真空蒸着する工程または電子輸送層を真空蒸着する工程を含む方法を用いて、可撓性基材上に形成される、方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 ～ 1 1 のいずれか 1 項記載の可撓性有機発光デバイスを含む、ディスプレイ。

【請求項 1 7】

請求項 1 ～ 1 1 のいずれか 1 項記載の可撓性有機発光デバイスの電子輸送層を含む、乗物。

【請求項 1 8】

請求項 1 ～ 1 1 のいずれか 1 項記載の可撓性有機発光デバイスの電子輸送層を含む、コンピュータ。

【請求項 1 9】

請求項 1 ～ 1 1 のいずれか 1 項記載の可撓性有機発光デバイスの電子輸送層を含む、テレビジョン。

【請求項 2 0】

請求項 1 ～ 1 1 のいずれか 1 項記載の可撓性有機発光デバイスの電子輸送層を含む、プリンター。

【請求項 2 1】

請求項 1 ～ 1 1 のいずれか 1 項記載の可撓性有機発光デバイスの電子輸送層を含む、壁、シアターまたはスタジアムスクリーン。

【請求項 2 2】

請求項 1 ～ 1 1 のいずれか 1 項記載の可撓性有機発光デバイスを含む、ビルボードまたはサイン。

【請求項 2 3】

可撓性の透明なポリエステル基材、

前記可撓性の透明なポリエステル基材上にある、インジウム錫オキシドを含む陽極層、前記陽極層の上にある、N，N'-ジフェニル-N，N'-ビス(3-メチルフェニル)1-1'-ビフェニル-4，4'-ジアミンを含むホール輸送層、

前記ホール輸送層上にある、トリス-(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムを含む電子輸送層、および、

前記電子輸送層の上にある陰極層、を含む、可撓性有機発光デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願

本発明は 1996 年 8 月 12 日の仮出願第 60/024, 001 号に関連する。

【0002】

発明の分野

本発明は、真空蒸着された、非ポリマー材料を含むホール輸送層および／または電子輸送層を含む、可撓性の有機発光デバイス(OLED)に関する。

【背景技術】

【0003】

発明の背景

10

20

30

40

50

電氣的に制御される発光デバイスの1つのタイプにおいて、電子を注入することができる導電性材料の層と、ホールを注入することができる導電性材料の層との間に、有機材料が配置されている。適切な極性の電圧を、外側の導電性材料の層の間に印加したときに、一方の層からの電子は、他方の層からのホールと結合し、それにより、光としてエネルギーを放出し、即ち、エレクトロルミネッセンス（EL）を生じる。これらのデバイスは有機発光デバイス、OLEDと呼ばれる。

【0004】

OLEDは、軽量でポータブルなロールアップディスプレイのために用いることができ、または、曲面を有することがある窓、ウィンドシールドまたは計器パネルに容易に取り付けることができる適合性ディスプレイのために用いることができるほど非常に有利な可撓性を有するようにポリマーから製造されている；"The Plastic LED : A Flexible Light-Emitting Device Using a Polyaniline Transparent Electrode", G. Gustafsson ら、"Synthetic Metals", 55~57 4123 ~4227 (1993)。非可撓性のガラス基材上に製造されており、ホール放出層としてITOを用いる、真空蒸着された、小分子をベースとするヘテロ構造のOLEDの用途は広いが、Gustafssonのデバイスはポリマー、即ち、可溶性の半導体ポリマーであるポリ（2-メトキシ5-（2'-エチルヘキソキシ）-1,4-フェニレンビニレン）（MEH-PPV）を発光層として用いて製造されたものである。これは、ポリマーの機械特性はこのようなデバイスを製造するのにユニークであると認められたからである。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】The Plastic LED : A Flexible Light-Emitting Device Using a Polyaniline Transparent Electrode", G. Gustafsson ら、"Synthetic Metals", 55~57 4123 ~4227 (1993)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

改良されたエレクトロルミネッセンス特性を有し、かつ、OLEDを製造するために通常に用いられている真空蒸着技術を用いて容易に製造されるという利点を有する可撓性のOLEDを製造することができるならば望ましいであろう。

【課題を解決するための手段】

【0007】

発明の要旨

本発明によると、有機材料の小分子をベースとするヘテロ構造を用いた可撓性OLEDは提供され、そのOLEDにおいて、ホール輸送層、電子輸送層および／または発光層は、別個に存在するならば、非ポリマー材料、即ち、小分子を含む層を含む。

【0008】

用語「小分子」は、このような分子はポリマー材料中に存在するような複数の繰り返し分子単位から構成されていないという意味で小さい分子を指すように本明細書中において用いられる。この為、本発明の目的では、用語「小分子」とは用語「非ポリマー」と相互互換的に用いられることが意図される。実際、用語「小分子」はOLED中に存在するホール輸送層、電子輸送層および／または発光層中に通常に用いられるような比較的に大きな分子を包含することができる。

【0009】

本発明は、さらに、ホール輸送層、電子輸送層および／または発光層が、存在するならば、Gustafssonらにより用いられたようなあまり便利ではない製造技術を用いるのではなく、即ち、ポリアニリンのようなポリマーの層を可撓性基材上にスピンコーティングするのではなく、真空蒸着技術を用いて製造されうる、可撓性OLEDの製造法に関する。このような真空蒸着法は本発明のOLEDを製造するために使用するのに特に適切である。

というのは、O L E Dの他の層も、通常、真空蒸着技術を用いて製造されるからである。溶剤を用いる必要がなく、または、真空チャンバーから空気感受性の層を取り出しそして周囲条件にさらすことなく、全ての真空蒸着工程を単一の全体のシーケンスの工程に統合すると、さらなる特に有利な利点が得られる。この為、本発明は、ホール輸送層、電子輸送層および／または別個の発光層が、存在するならば、真空蒸着工程を用いて製造される方法に関する。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は本発明により製造された可撓性O L E Dの1態様を示す断面図である。

【図2】図2は図1に示すようなO L E Dの繰り返しの曲げの前および後の電流／電圧特性を示すグラフと、可撓性ポリエステル基材の代わりにガラス基材を有する従来技術のO L E Dの電流／電圧特性を示すグラフを含む。

【図3】図3は図1に示すようなO L E Dの繰り返しの曲げの前および後の光出力／電流特性を示すグラフと、可撓性ポリエステル基材の代わりにガラス基材において用いた従来技術のO L E Dの電流／電圧特性を示すグラフを含む。

【図4】図4はI T Oをコーティングしたポリエステル基材フィルムの原子間力顕微鏡(atomic force microscope) (A F M) 画像を示し、(a)はI T O基材(上)を示し、そして(b)はポリエステル基材(下)を示す。画像の高さ範囲は約50nm(ナノメートル)であった。

【図5】図5は9個のパッケージされていない1cm²の真空蒸着された非ポリマー可撓性O L E Dの配列の写真を示す。プローブアームと接触している1つのデバイスが示されており、通常のビデオディスプレイ輝度(約100cd/m²)で良好に照射された室内で空気中において操作している。

【発明を実施するための形態】

【0011】

好ましい態様の詳細な説明

本発明は、以下において、本発明の特定の好ましい態様について詳細に説明されるであろう。これらの態様は例示として示されるだけであることが意図され、そして本発明はそれらに制限されないことは理解されるであろう。

【0012】

本発明の例示の態様として、本発明のO L E Dはシングルヘテロ構造またはダブルヘテロ構造中に含まれることができる。シングルヘテロ構造およびダブルヘテロ構造を製造するための材料、方法および装置は、例えば、米国特許第5,554,220号明細書中に開示されており、引用によりその全体を本明細書中に取り入れる。ここに開示される本発明は、1996年12月23日に各々出願した同時係属出願："High Reliability, High Efficiency, Integratable Organic Light Emitting Devices and Methods of Producing Same;" "Novel Materials for Multicolor LED's;" "Electron Transporting and Light Emitting Layers Based on Organic Free Radicals;" "Multicolor Display Devices;" "Red-Emitting Organic Light Emitting Devices (LED's);"および"High Efficiency Organic Light Emitting Device Structures と組み合わせて用いられてよく、そして引用によりそれらの全体を本明細書中に取り入れる。本発明は、また、同時係属米国特許出願第08/354,674号、同第08/613,207号、同第08/632,316号、同第08/632,322号および同第08/693,359号明細書と組み合わせて用いてよく、そして引用によりそれらの全体を本明細書中に取り入れる。

【0013】

本明細書中において参照されるシングルヘテロ構造またはダブルヘテロ構造は、本発明を用いるO L E Dがいかに製造されるかを示す例であることを単に意図するものであり、示した層を製造する特定のシーケンスまたは順序に本発明を制限することを意図しない。例えば、本発明のシングルヘテロ構造O L E Dは、好ましくは透明である可撓性基材；通常にインジウム錫オキシド(I T O)陽極層であってよい第一電極；ホール輸送層；電

10

20

30

40

50

子輸送層；第二電極、例えば、Mg：Agの金属陰極層；および、Mg：Ag陰極層を大気中での酸化から保護するための、例えば、Agの層からできた、金属保護層、を含む。ダブルヘテロ構造は、また、発光性材料を含むさらなる層を含む。このさらなる層は、他の層と区別するために、本明細書中において「別個の発光層」と呼ぶ。というのは、ホール輸送層および電子輸送層は、この別個の発光層がなくても、エレクトロルミネッセンス発光を生じるように製造することができるからである。

【0014】

本明細書中に引用する厚さ範囲に制限するわけではないが、ITO陽極層は約1000 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ cm}$) から約4000 Åを超える厚さであることができ、ホール輸送層は約50 Åから約1000 Åを超える厚さであることができ、発光性材料を含む層は約50 Åから約200 Åの厚さであることができ、電子輸送層は約50 Åから約1000 Åの厚さであることができ、そして各々の金属層は約50 Åから100 Åを越える厚さであることができ、または、もし陰極層を透明にしようとしなければ、実質的により厚くすることができる。

【0015】

非常に可撓性であるディスプレイの真空蒸着された分子有機材料であって、安定なエレクトロルミネッセンス特性を有するものを得ることができるかどうかの能力は、とりわけ、次の2つのファクターにより決まる。第一に、OLEDを構成する薄い膜の機械特性を担う分子結合は曲げたときに構造体にかかる応力に合理的に耐えうることが必要であり、そして、第二に、成長または曲げの間に機械的欠陥が形成しないように基材は十分に平坦かつ均質である必要がある。

【0016】

第一のファクターに関しては、真空蒸着されたOLED中に用いられる実質的に全ての有機材料は非常に可撓性のファンデルワールス結合により互いに保持されている。以前に、OLED中に用いられるのと同様の芳香族分子の結合は非常に圧縮性があることが、Y. ZhangおよびS. R. Forrest、Phys. Rev. Lett. 71, 2765 (1993)に示された。例えば、ファンデルワールス結合されたナフタレンをベースとする分子結晶NTCDAはInまたはAlのような殆どの延性金属よりも約20倍の圧縮性を有することが示された。C. Kittel, Solid State Physics、第4版 (Wiley, New York, 1971)、p.143。なぜ本発明は安定なエレクトロルミネッセンスを生じることができるかという理論に拘束されるつもりはないが、このような考察は、なぜここに開示した分子材料がクラッキングを起こすことなく大きな応力を経験することができるほど十分に延性であるかを説明するのに助けになる。

【0017】

用いられる基材が十分に平坦であるという第二のファクターは原子間力顕微鏡により生じた画像を用いることにより決定された。例えば、図4に示すように、これらの画像はITO表面がわずか1.8 nmのrms粗さを有し、一方、可撓性基材のポリエステル表面は幾分か粗く、2.8 nmのrms粗さを有したことを示す。基材により幾分か異なったが、ITO表面の粗さは3.6 nmを越えなかった。いずれの場合にも、基材は十分に滑らかであり（即ち、表面の造形部の高さは合計のデバイスの厚さの小さい分率であった）、その為、成長または曲げの時に、このOLEDのヘテロ構造に有意な損傷は観測されなかった。

【0018】

[発明の効果]

このような考察を基に、可撓性基材上に成長された本発明のデバイスは、ガラス上に成長された従来の真空蒸着されたOLEDと同等の効率を有することが判り、このようなデバイスは機械的に強いことが判った。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明は、以下において、本発明のある特定の代表的な態様がどのように製造されるか

を詳細に説明するであろう。材料、装置および方法の工程は例示のみを意図する例として理解される。特に、本発明は、ここに具体的に引用した方法、材料、条件、プロセスパラメータ、装置等に限定されることが意図されない。

【0020】

例

図1に示した本発明の特定の態様の断面図において、デバイスのための可撓性基材2はポリエステルのような適切な可撓性ポリマーシートのいずれかからなる。好ましくは、可撓性基材は0.5cm以下の曲率半径にまで曲げることができる。可撓性基材2はインジウム錫オキシド、ITOでプレコートされた薄いフィルム4であり、ITOは、例えば、Southwall Technologies, Inc., 1029 Corporation Way, Palo Alto, Calif., 94303, Part No.903-6011から入手可能である。この特定の態様において、ホール輸送層6はN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)を含み、そして電子輸送層8はトリス-(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(Alq_3)を含んだ。ホール輸送層、電子輸送層および発光層を製造するための当業界において知られているような他の非ポリマー材料も用いられてよい。TPDのホール輸送層6はホール注入性ITO層4の上に形成され、そして Alq_3 の発光層8は層6の上に形成される。または、層6および層8の代わりに単一の層は用いられてよく、この場合、TPDおよび Alq_3 が混合されている。Mg-Agの層10は Alq_3 層8の上に形成され、そしてAgの層12はMg-Ag層10の上に形成される。電源14はAg層12とプレコートされたITO層4との間に接続される。

【0021】

層は下記の表に示した厚さと異なる厚さを有してもよいが、示した厚さは図2および図3のグラフにより示した特性を生じたものである。

層番号	層の厚さ
層2	175 μ M
層6	800 Å
層8	800 Å
層10	1500 Å
層12	500 Å

【0022】

本発明の別の態様によると、図1の発光デバイスは次のように製造されうる。この例において、基材2は175 μ Mの厚さ(1 μ M = 10^{-6} メートル)の透明なポリエステルシートであり、透明な導電性ITOの薄膜4によりプレコートされている。可撓性基材の厚さはOLEDが用いられる特定の用途の要求により、実質的にこれより厚くても、またはこれより薄くてもよい。ITO薄膜4のシート抵抗率は60オーム/□であり、そしてコーティングされた基材の透過率は可視スペクトル全体にわたって約80%であった。有機フィルムの蒸着の前に、基材2を洗剤中で2分間超音波洗浄し、その後、脱イオン水で濯いだ。次に、それを2-プロパノール中で濯ぎ、室温に2~3分間保持し、そしてその後、再び2-プロパノール中で2~3分間沸騰させ、次に、ろ過された乾燥窒素のストリームを用いてブローガンで乾燥した。ホール輸送層であるTPDの800 Åの厚さの層6を 4×10^{-7} トルの真空中で熱蒸発により蒸着し、次に、800 Åの厚さの Alq_3 層を蒸着した。上部電極はシャドーマスクを通して蒸着した1500 Åの厚さのMg-Ag層および500 Åの厚さのAgキャップからなった。ITOでプレコートされたガラス基材上の従来のデバイスを、比較のために、同一の洗浄および蒸着手順を用いて同時に製造した。ITOでプレコートされたガラス基材のシート抵抗率および透過率は、それぞれ、20オーム/□および約90%であった。

【0023】

図2は曲げの前の1mm直径の可撓性デバイスの電流/電圧特性である曲線16、小さい曲率半径(約0.5cm)での繰り返しの曲げ(4~5回)の後の電流/電圧特性である曲線18、および、ガラス基材上の従来のデバイスの電流/電圧特性である曲線20を

示す。全ての電流／電圧曲線は電圧に対する電流の出力法則依存性 (power law dependence) に従うことを示す。より低い電圧では、電流／電圧曲線はオーム的な挙動を示し、より高い電圧では、曲線は $I \propto V^{m+1}$ (式中、 $m=7$) に従い、O L E D の典型的なトラップ制限電導を示唆する。出力法則依存性は高い電流の領域において少なくとも4桁の大きさの電流の変化が観測された。デバイスを繰り返し曲げた後に、電流／電圧特性の明白な変化はなかった。3つの曲線のターンオン電圧 (オームおよびトラップ制限電導による電流が等しい電圧として規定される) は殆ど同一であり (約6.5 V)、可撓性デバイスの低い電圧におけるリーク電流は従来のデバイスのものよりもさらに低く、そして曲げの後に増加しなかった。このことは、可撓性基材上にプレコートされたI T Oフィルムは十分に均質であり、その為、非常に薄い膜 (約1600 Åの分子有機構造) でも、曲げの後に、上部接触および下部接触12および4の間の電流流路が形成しないことを示した。

10

【0024】

曲げの前および後の可撓性デバイスの光出力／電流 ($L-I$) 特性、および、従来のデバイスの光出力／電流 ($L-I$) 特性をグラフ22により図3に示している。曲線24はガラス基材を有する標準的なデバイスの $L-I$ 出力を示す。可撓性デバイスの外部量子効率 (EQE) は0.20%であり、そして従来のデバイスの外部量子効率は0.14%であった。両方の場合に、効率は前方散乱方向にのみ放出された光により計算した。これは、真の量子効率をかなり過少評価するものであるが、デバイス同士の比較のためには有用である。ここでも、可撓性デバイスの量子効率は繰り返しの曲げに影響されないことが示された。デバイスを曲げた後に $I-V$ または $L-I$ 特性のいずれにも評価できる変化が生じなかったという事実は、I T O接触、有機層および合金上部接触は小さい曲率半径で曲げても有意に影響を受けないことを示した。

20

【0025】

大面積 (約1 cm²) のデバイスも同様の方法により製造した。より小さいデバイスの場合のように、これらの大きいデバイスも約0.5 cmの半径に曲げ、明らかな劣化を起こすことはなかった。これらの大きい面積を得ることができることは、可撓性のO L E Dは、大きく、ロールアップされ、または、適合性であるフラットパネルディスプレイにおいて用いることができることを示す。このことは、I T Oでプレコートされた基材が大きなスプールとして入手できることと考え合わせると、可撓性のO L E Dをベースとするディスプレイは、有機気相蒸着のような適切な体積成長技術の使用により、ロール巻きベースで大量生産されうることを示す。

30

【0026】

大面積デバイスの破損モードも研究した。曲面基材の凸側上において、ポリエステルフィルム中に永久のヒダ (fold) が生じた後にもデバイスを破損させずに曲げられるか。デバイスの凹側において、0.5 cmの曲率半径まで曲げたときに、デバイスは依然として操作可能であるか。より小さい半径では、デバイスを通してクラックが成長し、そしてさらなる曲げの後に、上部接触および下部接触の間に電流流路が形成される。I T Oでプレコートされた基材も同様に曲げたときに、同様のクラッキング現象を観測した。このことから、クラックはO L E D自体ではなくI T Oにおいて生じているものと推測できる。

【0027】

結論として、図5に示すような、真空蒸着された、ファンデルワールス結合された、非ポリマーの可撓性O L E DはI T Oでプレコートされた透明ポリエステルフィルムを基材として用いて形成された。I T Oの薄いフィルムは、可撓性基材上にプレコートされたときに、平坦であり、非常に透明であり、導電性であり、可撓性である、O L E D用途に適切な接触を提供することが示された。このホール注入性のI T Oコートされた基材は、また、ポリマーからなるポリマーホール輸送層、電子輸送層および／または発光層を含むO L E Dとともに用いることもできる。さらに、より大きな可撓性が特定の用途において要求されていたとしても有用であることができるポリアニリンのようなポリマーの透明なホール注入性接触上に非ポリマーデバイスが真空蒸着されたとしても、ここに開示されたのと同様の性能は期待される。

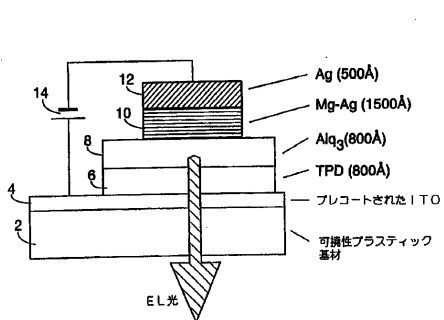
40

50

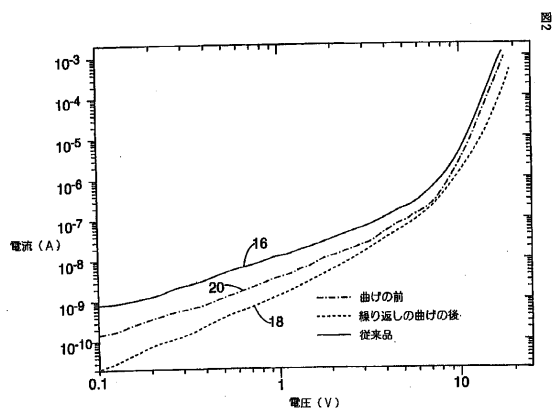
【0028】

図1の特定のOLED構造を記載したが、真空形成された層を有するいずれのOLED構造も本発明により可撓性ポリマー基材上に形成されることは理解されるべきである。当業者は本発明の種々の態様の特定の変更は添付の請求項の精神および範囲により網羅されるであろうことを認識することができる。

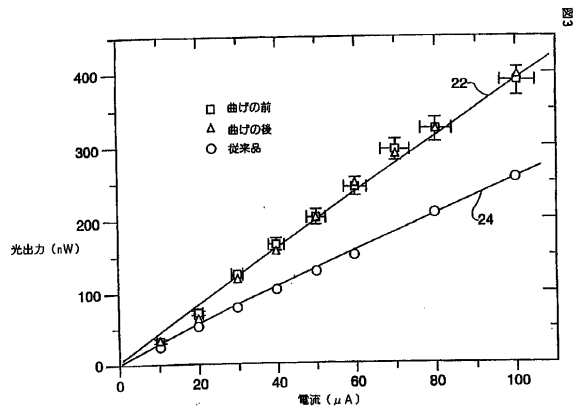
【図1】



【図2】



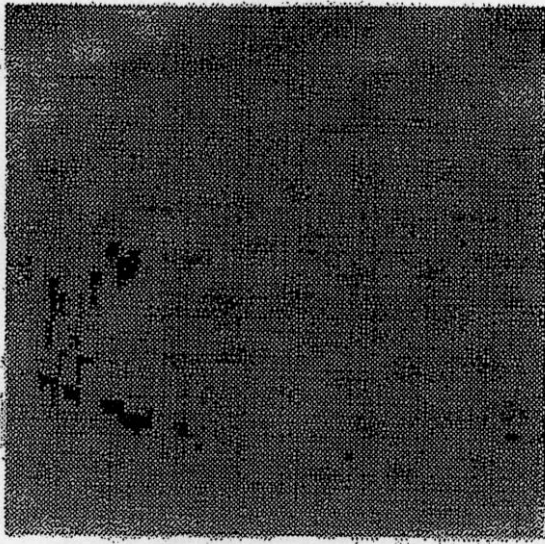
【図3】



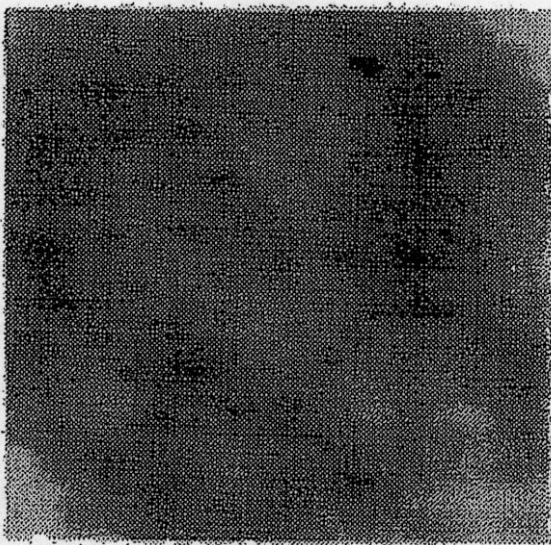
【図 4】

図4

A



B



【図 5】

図5



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

H 0 5 B 33/28

(72)発明者 グ、コング

アメリカ合衆国、ニュージャージー 0 8 5 4 0、プリンストン、キング ストリート 2 4 イー

(72)発明者 バロウズ、ポール

アメリカ合衆国、ニュージャージー 0 8 5 5 0、プリンストン ジャンクション、クラークスビ
ル ロード 4 1 3

(72)発明者 フォレスト、スティーブン、アール

アメリカ合衆国、ニュージャージー 0 8 5 4 0、プリンストン、ハント ドライブ 1 4 8

F ターム (参考) 3K107 AA01 BB01 BB04 BB06 BB08 CC45 DD02 DD03 DD16 DD17

DD22 DD26 DD46X DD59 DD71 DD74 DD78 DD80 GG04 GG28

【外国語明細書】

NON-POLYMERIC FLEXIBLE ORGANIC LIGHT EMITTING DEVICE

RELATED APPLICATION

This invention is related to provisional Application 60/024,001 dated August 12, 1996.

FIELD OF THE INVENTION

The subject invention is directed to flexible organic light emitting devices (OLED's) including a hole transporting layer and/or an electron transporting layer comprised of a vacuum-deposited, non-polymeric material.

BACKGROUND OF THE INVENTION

In one type of electrically controlled light emitting device, organic material is placed between a layer of conductive material that can inject electrons and a layer of conductive material that can inject holes. When a voltage of proper polarity is applied between the outer layers of conductive material, electrons from one layer combine with holes from the other so as to release energy as light that is, to produce electroluminescence (EL). These devices are referred to as organic light emitting devices, OLED's.

OLED's have been constructed from polymers so as to have a highly advantageous flexibility that enables them to be used for light weight, portable, roll-up displays or to be used for conformable displays which can be readily attached to windows, windshields or instrument panels that may have curved surfaces; "The Plastic LED: A Flexible Light-Emitting Device Using a Polyaniline Transparent Electrode" by G. Gustafsson et al in "Synthetic Metals", 55-57 4123-4227 (1993). Even though there is a widespread application of vacuum-deposited, small-

molecule-based heterostructural OLED's, which have been constructed on inflexible glass substrates and use ITO as the hole emitting layer, the devices of Gustafsson were fabricated using a polymer, that is, soluble semiconducting polymer poly(2-methoxy,5-(2'-ethyl-hexoxy)-1,4-phenylene-vinylene) (MEH-PPV) as the emissive layer, since the mechanical properties of polymers were deemed to be unique with respect to making such devices.

It would be desirable if flexible OLED's could be fabricated having improved electroluminescent properties as well as the advantage of being readily fabricated using the vacuum deposition techniques typically used for preparing OLED's.

SUMMARY OF THE INVENTION

In accordance with this invention, a flexible OLED using small molecule based heterostructure of organic material is provided in which the hole transporting layer, the electron transporting layer, and/or the emissive layer, if separately present, includes a non-polymeric material, that is, a layer comprised of small molecules.

The term "small molecules" is used herein to refer to molecules which are small in the sense that such molecules are not made up of a plurality of repeating molecular units such as are present in a polymeric material. Thus, for purposes of this invention, the term "small molecule" is intended to be used interchangeably with the term "non-polymeric." In fact, the term "small molecules" may embrace relatively large molecules such as are typically used in the hole transporting layer, the electron transporting layer and/or the emissive layer that is present in an OLED.

The subject invention is further directed to a method of fabricating flexible OLED's wherein the hole transporting layer, the electron transporting layer and/or the emissive

layer, if present, may be prepared using vacuum deposition techniques, rather than using the less convenient fabrication technique such as employed by Gustafsson et al, that is, rather than spin coating a layer of polymer, such as polyaniline onto the flexible substrate. Such vacuum deposition methods are particularly suitable for use in fabricating the OLED's of the subject invention since the other layers of the OLED are also typically prepared using vacuum deposition techniques. Integration of all the vacuum deposition steps into a single overall sequence of steps for fabricating the OLED, without requiring the use of solvents or removing the air sensitive layers from a vacuum chamber and exposing them to ambient conditions provides an additional especially beneficial advantage. Thus, the subject invention is directed to a method, wherein the hole transporting, electron transporting, and/or separate emissive layer, if present, may be prepared using vacuum deposition steps.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is a cross section of one embodiment of a flexible OLED constructed in accordance with this invention;

Fig. 2 contains graphs illustrating the current vs. voltage characteristic of an OLED such as shown in Fig. 1 before and after repeated bending and the current vs. voltage characteristic of a prior art OLED having a glass substrate in place of the flexible polyester substrate; and

Fig. 3 contains graphs illustrating the optical power vs. current characteristics of an OLED such as shown in Fig. 1 before and after repeated bending and the current vs. voltage characteristic of a prior art OLED used in a glass substrate in place of the flexible polyester substrate.

Fig. 4 shows atomic force microscope (AFM) images of a typical ITO-coated polyester substrate film wherein (a) shows the ITO

(top) substrate and (b) shows the polyester (bottom) substrate surface. The height range of the images was ~50 nm (nanometers).

Fig. 5 shows a photograph of an array of nine unpackaged 1 cm² vacuum-deposited, non-polymeric flexible OLED's. One device in contact with the probe arm is shown operating in air in a well-illuminated room at normal video display brightness (~100 cd/m²).

DETAILED DESCRIPTION OF PREFERRED EMBODIMENTS

The subject invention will now be described in detail for specific preferred embodiments of the invention, it being understood that these embodiments are intended only as illustrative examples and the invention is not to be limited thereto.

As illustrative embodiments of the subject invention, the subject OLED's may be incorporated into a single heterostructure or in a double heterostructure. The materials, methods and apparatus for preparing the single and double heterostructures are disclosed, for example, in U.S. Patent No. 5,554,220, which is herein incorporated in its entirety by reference. The subject invention as disclosed herein may be used in conjunction with co-pending applications, "High Reliability, High Efficiency, Integratable Organic Light Emitting Devices and Methods of Producing Same;" "Novel Materials for Multicolor LED's;" "Electron Transporting and Light Emitting Layers Based on Organic Free Radicals;" "Multicolor Display Devices;" "Red-Emitting Organic Light Emitting Devices (LED's);" and "High Efficiency Organic Light Emitting Device Structures;" each of said co-pending application being filed on December 23, 1996, and being herein incorporated in their entirety by reference. The subject invention may also be used in conjunction with co-pending U.S. Serial Nos. 08/354,674; 08/613,207; 08/632,316; 08/632,322;

and 08/693,359; which are also herein incorporated in their entirety by reference.

The single or double heterostructures, as referred to herein, are intended solely as examples showing how an OLED embodying the subject invention may be fabricated without in any way intending the invention to be limited to the particular sequence or order of making the layers shown. For example, a single heterostructural OLED of the subject invention includes a flexible substrate, which is preferably transparent; a first electrode, which may typically be an indium tin oxide (ITO) anode layer; a hole transporting layer; an electron transporting layer; a second electrode layer, for example, a metal cathode layer of Mg:Ag; and a metal protective layer, for example, made of a layer of Ag, for protecting the Mg:Ag cathode layer from atmospheric oxidation. A double heterostructure would also include an additional layer containing an emissive material. This additional layer is herein referred to as a "separate emissive layer" so as to distinguish it from the other layers, since the hole transporting layer and the electron transporting layer can be made to produce electroluminescent emission without the need for this separate emissive layer.

Although not limited to the thickness ranges recited herein, the ITO anode layer may be about 1000 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ cm}$) to greater than about 4000 Å thick; the hole transporting layer about 50 Å to greater than about 1000 Å thick; the layer containing emissive material about 50 Å to about 200 Å thick; the electron transporting layer about 50 Å to about 1000 Å thick; and each metal layer, about 50 Å to greater than about 100 Å thick, or substantially thicker if the cathode layer is not intended to be transparent.

The ability to achieve highly flexible displays vacuum-deposited molecular organic materials, which have stable electroluminescent properties, depends on, inter alia, the

following two factors. First, the molecular bonds responsible for the mechanical properties of the thin films comprising the OLED needs to be reasonably tolerant of the stress applied to the structure on bending, and, second, the substrates needs to be sufficiently flat and uniform such that mechanical defects are not formed during growth or flexing.

Concerning the first factor, virtually all organic materials used in vacuum-deposited OLED's are held together by highly flexible van der Waals bonds. Previously, it has been shown, Y. Zhang and S. R. Forrest, *Phys. Rev. Lett.* 71, 2765 (1993), that the bonding of aromatic molecules similar to those used in OLED's is highly compressible. For example, it was shown that the compressibility of the van der Waals-bonded naphthalene-based molecular crystal NTCDA has a roughly 20-times-higher compressibility than most ductile metals such as In or Al. C. Kittel, *Solid State Physics*, 4th ed. (Wiley, New York, 1971) p. 143. While not intending to be limited to the theory of why the subject invention is capable of producing stable electroluminescence, such considerations help to explain why the molecular materials disclosed herein are sufficiently ductile to undergo significant stress without cracking.

The second factor, that the substrates used be sufficiently flat, was established through the use of images produced by an atomic force microscope. These images, such as shown in Fig. 4, shows that the ITO surface had a rms roughness of only 1.8 nm, whereas the polyester surface of the flexible was somewhat rougher, with a rms value of 2.8 nm. Although there was some variation from substrate to substrate, ITO surface roughness did not exceed 3.6 nm. In either case, the substrates were sufficiently smooth (i.e., the height of the surface features was a small fraction of the total device thickness) such that no significant damage was observed for the subject OLED heterostructure on growth or bending.

Based on such considerations, the subject devices grown on flexible substrates were found to have efficiencies comparable with conventional vacuum-deposited OLED's grown on glass and, furthermore, such devices were found to be mechanically robust.

This invention will now be described in detail with respect to showing how certain specific representative embodiments thereof will be made, the materials, apparatus and process steps being understood as examples that are intended to be illustrative only. In particular, the invention is not intended to be limited to the methods, materials, conditions, process parameters, apparatus and the like specifically recited herein.

EXAMPLES

In the cross section of the particular embodiment of the invention illustrated in Fig. 1, a flexible substrate 2 for the device is comprised of any suitable flexible polymer sheet such as a polyester. Preferably, the flexible substrate is capable of being bent to a radius of curvature down to 0.5 cm or less. The flexible substrate 2 is precoated with a thin film 4 of indium tin oxide, ITO, such as is available from Southwall Technologies, Inc., 1029 Corporation Way, Palo Alto, Calif., 94303, Part No. 903-6011. In this particular embodiment, the hole transport layer 6 was comprised of N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1-1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD), and the electron transporting layer 8 was comprised of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum(Alq₃). Other non-polymeric materials, such as known in the art for preparing hole transporting layers, electron transporting layers and emissive layers may also be used. The hole conducting layer 6 of TPD is formed on top of the hole injecting ITO layer 4, and a light emitting layer 8 of Alq₃ is formed on the layer 6. Alternatively, a single layer can be used in place of the layers 6 and 8 in which TPD and Alq₃ are combined. A layer 10 of Mg-Ag is formed on the Alq₃ layer 8, and a layer 12 of Ag is

formed on the Mg-Ag layer 10. A power supply 14 is connected between the Ag layer 12 and the precoated ITO layer 4.

Although the layers could have different thicknesses than those shown in the table below, the thicknesses shown produced the characteristics illustrated by the graphs of Figs. 2 and 3.

<u>Layer No.</u>	<u>Layer Thickness</u>
layer 2	175 μM
layer 6	800 $\text{\AA}$
layer 8	800 $\text{\AA}$
layer 10	1500 $\text{\AA}$
layer 12	500 $\text{\AA}$

In accordance with another aspect of the invention, the light emitting device of Fig. 1 may be fabricated as follows. In this example, the substrate 2 is a 175 μM thick ($1 \mu\text{M} = 10^{-6}$ meters) transparent polyester sheet precoated with a transparent, conducting ITO thin film 4. The thickness of the flexible substrate may be either substantially thicker or thinner depending on the needs of the particular application which the OLED is used. The sheet resistance of the ITO thin film 4 was $60 \Omega/\square$, and the transparency of the coated substrate was ~80% throughout the visible spectrum. Prior to the deposition of the organic film, the substrate 2 was ultrasonically cleaned in detergent for two minutes, then rinsed with deionized water. Next, it was rinsed in 2-propanol, held at room temperature for two to three minutes, and then boiled in 2-propanol again for two to three minutes, followed by drying with a blow gun using a stream of filtered dry nitrogen. An 800 $\text{\AA}$ thick layer 6 of the hole conducting material, TPD, was deposited by thermal evaporation in a vacuum of $<4 \times 10^{-7}$ Torr, followed by the deposition of a 800 $\text{\AA}$ thick Alq_3 layer. The top electrode consisted of a 1500 $\text{\AA}$ thick layer of Mg-Ag and a 500 $\text{\AA}$ thick Ag cap deposited

through a shadow mask. A conventional device on an ITO-precoated glass substrate was simultaneously fabricated for comparison using identical cleaning and deposition procedures. The sheet resistance and transparency of the ITO-precoated glass substrate was $20 \Omega/\square$ and ~90%, respectively.

Fig. 2 shows the current-voltage characteristics of a 1 mm diameter flexible device prior to bending, curve 16, after repeated bending (4 to 5 times) over a small radius of curvature (~0.5 cm), curve 18, and the conventional device on a glass substrate, curve 20. All the current/voltage curves are shown to follow the power law dependence of current-on-voltage. At lower voltages, the current/voltage curves indicate ohmic behavior; while at higher voltages, the curves follow $I = V^m$ with $m=7$, suggestive of trap-limited conduction typical of OLED's. The power law dependence was observed for at least four orders of magnitude change in current in the high current region. There was no obvious change in the current/voltage characteristics after the device was repeatedly flexed. The turn-on voltages (defined as the voltages at which the current due to ohmic and trap limited conduction are equal) of the three curves was almost identical (~6.5V), while the leakage current at low voltages of the flexible device was even less than that of the conventional device, and was not increased after bending. This indicated that the ITO film precoated on the flexible substrate is sufficiently uniform such that current shunt paths between the top and bottom contacts 12 and 4 are not induced after bending, even for very thin film (~1600 Å molecular organic structures).

The light output power versus current (L-I) characteristics of the flexible device before and after bending, and of the conventional device are shown in Fig. 3 by graph 22. Curve 24 illustrates the L-I output of a standard device having a glass substrate. The external quantum efficiency of the flexible device was 0.20%, and that of the conventional device was

0.14%. In both cases, the efficiency was calculated from light emitted only in the forward scattering direction. This considerably underestimates the true quantum efficiency but is useful for comparing between devices. Once again, the quantum efficiency of the flexible device was demonstrated not to be affected by repeated bending. The fact that there was no appreciable change in either the I-V or L-I characteristics after the device was flexed indicated that the ITO contact, the organic layers, and the alloy top contact were not significantly affected by bending even over a small radius of curvature.

Large-area ($\sim 1 \text{ cm}^2$) devices were also fabricated by similar methods. As in the case of the smaller devices, the large devices were also bent over radii of $\sim 0.5 \text{ cm}$ without apparent degradation. That these larger areas can be achieved indicates that flexible OLED's can be used in large, roll-up, or conformable flat panel displays. This, in conjunction with the fact that the ITO-precoated substrate is available in large spools, indicates that flexible, OLED-based displays can be mass manufactured on a roll-to-roll basis by use of suitable volume growth technologies such as organic vapor phase deposition.

Failure modes of the large-area device were also studied. If on the convex side of a curved substrate the device can be bent without failure even after a permanent fold occurs in the polyester film. If on the concave side the device remains operational when bent over a radius of curvature down to 0.5 cm . At smaller radii, cracks propagate through the device, and current-shunt paths are created between bottom and top contacts after further bending. When ITO-precoated substrates are similarly bent, the same cracking phenomenon is observed, from which it can be inferred that the cracks occur in the ITO rather than in the OLED itself.

In conclusion, vacuum-deposited, van der Waals-bonded, non-polymeric flexible OLED's, such as illustrated in Fig. 5, have been fabricated using an ITO-precoated transparent polyester film as the substrate. It has been shown that an ITO thin film, when precoated on a flexible substrate, provides a flat, highly transparent, conductive, flexible contact suitable for OLED applications. This hole-injecting ITO-coated substrate may also be used with OLED's comprising polymeric hole transporting, electron transporting, and/or emissive layers comprised of polymers. In addition, performance similar to that disclosed herein is expected if non-polymeric devices are vacuum deposited on polymeric, transparent hole-injecting contacts such as polyaniline, which may be useful if even greater flexibility is required in certain applications.

Although a particular OLED structure of Fig. 1 has been described, it is to be understood that any OLED structure having layers that are vacuum formed could be formed on a flexible polymeric substrate in accordance with this invention. Those of skill in the art may recognize certain modifications to the various embodiments of the invention, which modifications are meant to be covered by the spirit and scope of the appended claims.

1. A flexible organic light emitting device comprising:
an organic light emitting device comprising a flexible
substrate layer and;

a) a hole transporting layer comprised of a non-polymeric
material or

b) an electron transporting layer comprised of a non-
polymeric material.
2. The flexible organic light emitting device of claim 1
wherein said organic light emitting device includes a
hole transporting layer comprised of a non-polymeric
material and an electron transporting layer comprised of
a non-polymeric material.
3. The flexible organic light emitting device of claim 1
wherein said organic light emitting device further
includes a separate emissive layer comprised of a non-
polymeric material.
4. The flexible organic light emitting device of claim 1
wherein said flexible substrate is transparent.
5. The flexible organic light emitting device of claim 1
wherein said flexible substrate is polymeric.
6. The flexible organic light emitting device of claim 1
wherein said flexible substrate comprises a polyester.
7. The flexible organic light emitting device of claim 1
wherein said organic light emitting device further
includes an anode layer comprised of indium tin oxide.

8. The flexible organic light emitting device of claim 1 wherein said hole transporting layer comprises N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1-1'-biphenyl-4,4'-diamine.
9. The flexible organic light emitting device of claim 1 wherein said electron transporting layer comprises tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum.
10. A flexible organic light emitting device comprising:
a flexible substrate,
an anode layer on said flexible substrate,
a hole transporting layer on said anode layer,
an electron transporting layer on said hole transporting layer and
a cathode layer on said electron transporting layer,
wherein said hole transporting layer or said electron transporting layer is comprised of a non-polymeric material.
11. A flexible organic light emitting device comprising:
a flexible substrate,
a cathode layer on said flexible substrate,
a hole transporting layer on said cathode layer,
an electron transporting layer on said hole transporting layer and
an anode layer on said electron transporting layer,
wherein said hole transporting layer or said electron transporting layer is comprised of a non-polymeric material.
12. A method of preparing a flexible organic light emitting device comprising:
fabricating an organic light emitting device on a flexible substrate wherein the fabrication of said organic light emitting device includes the step of vacuum depositing a hole transporting layer or the step of vacuum depositing an electron transporting layer.

13. The method according to claim 12 wherein said fabrication step includes the steps of vacuum depositing a hole transporting layer and of vacuum depositing an electron transporting layer.
14. The method according to claim 12 wherein said fabrication step further includes the step of vacuum depositing a separate emissive layer.
15. A method of preparing a display device comprising:
incorporating a flexible organic light emitting device into a display device wherein said flexible organic light emitting device is fabricated on a flexible substrate using a method that includes the step of vacuum depositing a hole transporting layer or the step of vacuum depositing an electron transporting layer.
16. A display incorporating the flexible organic light emitting device of any one of claims 1 through 11.
17. A vehicle incorporating the flexible organic light emitting device electron transporting layer of any one of claims 1 through 11.
18. A computer incorporating the flexible organic light emitting device electron transporting layer of any one of claims 1 through 11.
19. A television incorporating the flexible organic light emitting device electron transporting layer of any one of claims 1 through 11.
20. A printer incorporating the flexible organic light emitting device electron transporting layer of any one of claims 1 through 11.

21. A wall, theater or stadium screen incorporating the flexible organic light emitting device electron transporting layer of any one of claims 1 through 11.
22. A billboard or a sign incorporating the flexible organic light emitting device of any one of claims 1 through 11.
23. A flexible organic light emitting device comprising:
a flexible, transparent polyester substrate,
an anode layer on said flexible, transparent polyester substrate, said anode layer being comprised of indium tin oxide;
a hole transporting layer on said anode layer, said hole transporting layer being comprised of N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine;
an electron transporting layer on said hole transporting layer, said electron transporting layer being comprised of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum; and
a cathode layer on said electron transporting layer.

1. Abstract

An organic light emitting device (OLED) is disclosed for which the hole transporting layer, the electron transporting layer and/or the emissive layer, if separately present, is comprised of a non-polymeric material. A method for preparing the OLED's using vacuum deposition techniques is further disclosed.

2. Representative Drawing

None

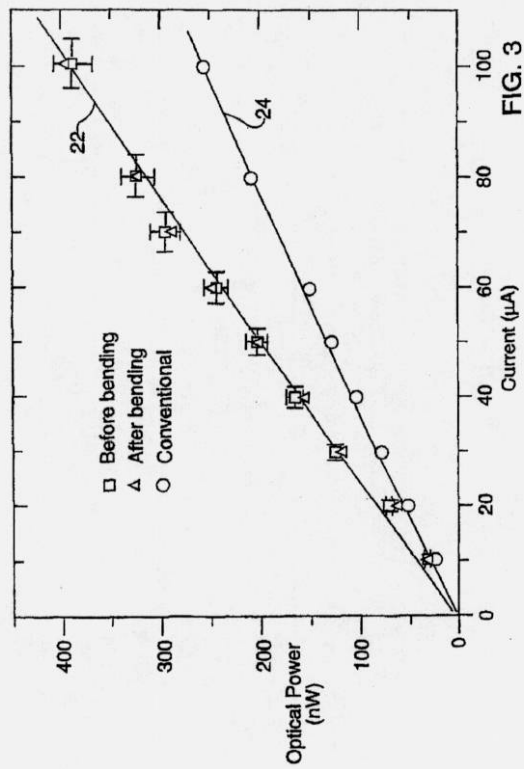
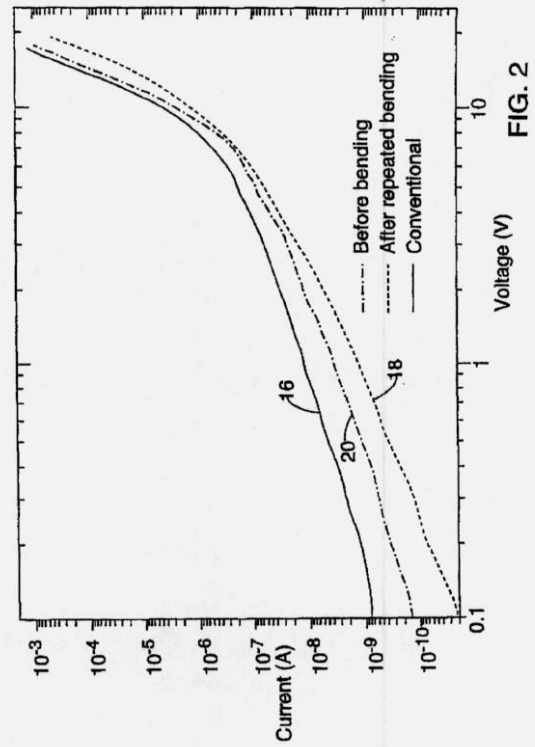
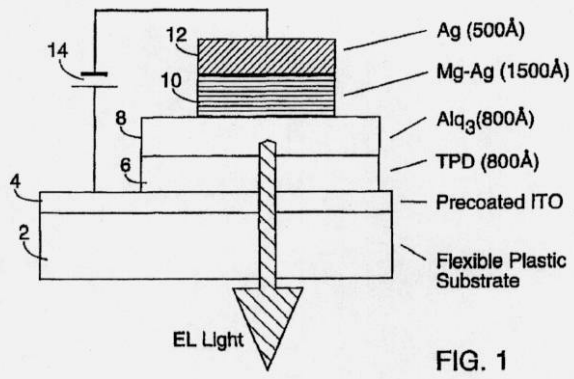


FIG. 4A

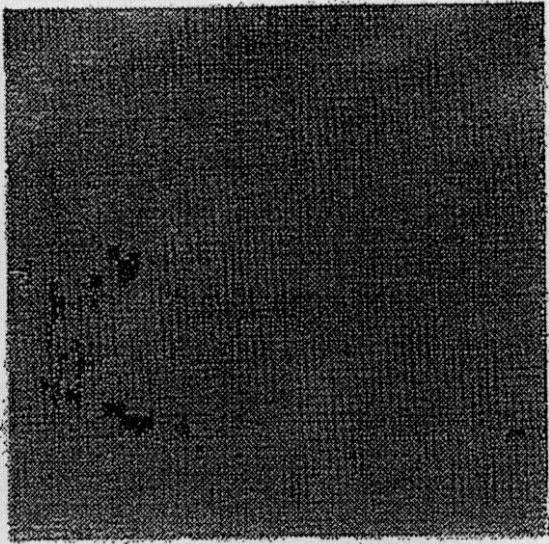


FIG. 4B

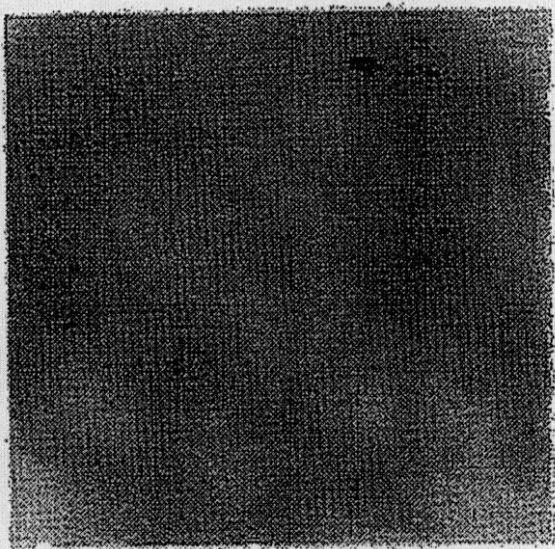


FIG. 5

