

(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2009-535767  
(P2009-535767A)

(43) 公表日 平成21年10月1日(2009.10.1)

(51) Int.Cl.

H05B 33/26 (2006.01)  
H01L 51/50 (2006.01)

F 1

H05B 33/26  
H05B 33/14Z  
A

テーマコード(参考)

3K107

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2009-507958 (P2009-507958)  
 (86) (22) 出願日 平成19年4月26日 (2007.4.26)  
 (85) 翻訳文提出日 平成20年11月18日 (2008.11.18)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2007/067548  
 (87) 國際公開番号 WO2007/127870  
 (87) 國際公開日 平成19年11月8日 (2007.11.8)  
 (31) 優先権主張番号 60/796,647  
 (32) 優先日 平成18年4月26日 (2006.4.26)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

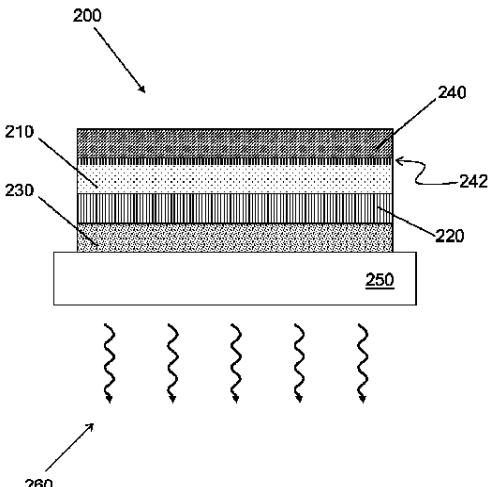
(71) 出願人 500210903  
 ザ、リージェンツ、オブ、ザ、ユニバーシティ、オブ、カリフォルニア  
 THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA  
 アメリカ合衆国カリフォルニア州、オークランド、フランクリン ストリート 1111  
 (74) 代理人 100068755  
 弁理士 恩田 博宣  
 (74) 代理人 100105957  
 弁理士 恩田 誠  
 (74) 代理人 100142907  
 弁理士 本田 淳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】構造化された電極を有する有機発光ダイオード

## (57) 【要約】

OLEDの有機物層の中に延びているナノ構造を含む陰極について説明している。陰極は、ナノチューブ・アレイ、または陰極の表面から外方に延びているナノクラスター層を有することができる。他の配置では、陰極はパターン形成されエッチングされて、標準的なリソグラフィー・プロセスを用いて、突出したナノ構造を形成する。これらの構造を製作する様々な方法を提供しており、これらの様々な方法のすべては大規模製造と互換性を有している。これらの新規な電極を含んで製作されたOLEDは、電子注入が大幅に増大するとともに、良好な環境安定性を有している。



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

電極から外方に延びている複数のナノ構造からなる、構造化された電極。

**【請求項 2】**

前記複数のナノ構造が複数のカーボン・ナノチューブである、請求項 1 に記載の電極。

**【請求項 3】**

前記複数のカーボン・ナノチューブのそれぞれが鋭い先端部を有している、請求項 2 に記載の電極。

**【請求項 4】**

前記複数のナノ構造のそれぞれがアルカリ混合物をさらに含む、請求項 1 に記載の電極。 10

**【請求項 5】**

前記複数のナノ構造が複数のナノクラスターである、請求項 1 に記載の電極。

**【請求項 6】**

前記複数のナノクラスターが少なくとも 1 つの金属合金を含む、請求項 5 に記載の電極。

**【請求項 7】**

前記複数のナノ構造がリソグラフィーで形成する複数のナノ構造である、請求項 1 に記載の電極。

**【請求項 8】**

陰極から外方に延びている複数のナノ構造を含む陰極と、

前記陰極ナノ構造に接続している有機物層とを備え、 20

前記複数のナノ構造が実質的に前記有機物層の中に配置されている、有機発光ダイオード・デバイス。

**【請求項 9】**

前記有機物層に接続している陽極をさらに備える、請求項 8 に記載のデバイス。

**【請求項 10】**

前記陽極に接続している基板をさらに備える、請求項 9 に記載のデバイス。

**【請求項 11】**

前記複数のナノ構造が複数のカーボン・ナノチューブである、請求項 8 に記載のデバイス。 30

**【請求項 12】**

前記複数のカーボン・ナノチューブのそれぞれが鋭い先端部を有している、請求項 11 に記載のデバイス。

**【請求項 13】**

前記複数のナノ構造のそれぞれがアルカリ混合物をさらに備える、請求項 8 に記載のデバイス。

**【請求項 14】**

前記複数のナノ構造が複数のナノクラスターである、請求項 8 に記載のデバイス。

**【請求項 15】**

前記複数のナノクラスターが少なくとも 1 つの金属合金を含む、請求項 14 に記載のデバイス。 40

**【請求項 16】**

前記複数のナノ構造がリソグラフィーで形成する複数のナノ構造である、請求項 8 に記載のデバイス。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、有機物層を組み込んだ電子デバイスに関する。さらに詳細には、本発明は、有機発光ダイオード（「OLED」）、太陽電池、およびその種の他のもののようなデバイス用の構造化された陰極に関する。

（関連出願の参照）

50

本出願は、2006年4月26日に出願された米国特許仮出願第60/796,647号に対する優先権を主張し、その出願は参照により本明細書に組み入れられる。

(政府の支援に関する記載)

本明細書に説明されクレームされた本発明は、部分的に、契約番号DE-A C 02-05 C H 11231に基づいて米国エネルギー省が提供した基金を利用して行われた。米国政府は、本発明に特定の権利を有している。

【背景技術】

【0002】

有機光起電性デバイスおよび有機電界発光デバイスを含む効率のよい薄膜デバイスは、近年多くの前進がなされた対象であった。特に、有機発光小分子およびポリマーは、大面積、低コストの発光デバイスの製造において大きな関心を集めた。これらの有機発光小分子およびポリマーは、テレビ画面、コンピュータ・ディスプレイ、広告および情報板用途、ならびにその種の他のものにおいて光生成要素として使用することができる。また、OLEDは照明装置において使用することもできる。

10

【0003】

有機発光ダイオード(OLED)は、電流が流れると発光する電界発光導電性ポリマーまたは小分子を使用する。それらは、フルスペクトラム・カラー・ディスプレイを製造するために使用することができ、作り出された光に対して比較的少ない電力量を必要とする。真空にする必要がなく、発光材料は工業用インクジェット印刷または蒸着プロセスから派生する技術を用いて基板上に蒸着することができる。ダイオードは堅固な基板上または柔軟性のある基板上のどちらにも製作することができる。

20

【0004】

OLEDの根本的に異なった製造プロセスは、LCD技術で製造されたフラット・パネル・ディスプレイにはない多数の利点をもたらす。OLEDは、インクジェット式プリンタを用いて、またはスクリーン印刷技術を用いてさえ任意の好適な基板上に印刷することができ、それによりLCDまたはプラズマ・ディスプレイと比較して大幅な低コストをもたらすことができる。さらに、OLEDの柔軟性のある基板への印刷は、ロールアップ・ディスプレイ、ならびにカーテン、衣服、およびその種の他のもの内に組み込まれたディスプレイのような新しい用途への道を開く。

30

【0005】

OLEDは、OLED画素が直接発光するため、LCDよりも広範囲の色、輝度、および視野角を可能にする。OLED画素色は、視野角が垂直方向から90度に近づくときでさえ、正しくかつ変化せずに表示される。LCDはバックライトを使用しており、本当の黒色を表すことができないが、「オフ」OLED要素は光を発生せず、電力を消費しない。LCDはバックライトにより放射された光のうちの約半分を取り去る偏光子を必要とするため、LCDではエネルギーが浪費される。さらに、カラーLCD内のカラー・フィルタは、光の3分の2を取り去る。

【0006】

図1の模式図に示すように、OLED100は、発光層110と、トランスポート層120と、陽極130と、陰極140とを、すべて基板150上に有している。層110、120は、有機半導体小分子またはポリマーで作られている。陽極120が陰極140に対して正になるようにOLED100を横切って電圧が印加されるとき、陰極140は発光層110に電子145を注入し、陽極130はトランスポート層120に正孔135を注入する。電子145および正孔135は互いの方へ移動して、再結合する。再結合は放射光160の放射を引き起こし、この放射光160の周波数は通常可視領域にあり、また赤外線および紫外線領域にあってもよい。

40

【0007】

電界発光有機小分子またはポリマー内の電子軌道は、無機半導体内の価電子帯エッジおよび伝導帯エッジに類似しており、すなわち、最高占有分子軌道(HOMO)の下方の状態が占有されており、最低非占有分子軌道(LUMO)の上方の状態が空いている。HO

50

M<sub>O</sub>およびLUMOは、通常、光学エネルギー領域内のエネルギー・ギャップにより分離されている。したがって、電子がLUMOからHOMOに遷移するとき、可視光を発生させることができる。

#### 【0008】

陽極材料としてはインジウムすず酸化物（ITO）が一般的に使用されている。インジウムすず酸化物（ITO）は、可視光に対して透明であり、高い仕事関数を有しており、有機物層への正孔の注入を促進する。比較的低い仕事関数を有していることからアルミニウムおよびカルシウムのような金属が陰極に対して使用されることが多く、有機発光層への電子の注入を促進する。

#### 【0009】

有機小分子とは異なり、電界発光ポリマーは、数十万原子単位の分子量を有する長鎖炭化水素に基づく共役分子である。スピン・コーティングまたは印刷により基板に電界発光ポリマーを塗布して、非晶質膜を形成することができる。OLEDディスプレイで使用される典型的なポリマーは、ポリ（p-フェニレンビニレン）およびポリ（フルオレン）の誘導体を含んでいる。所望の性能および処理の容易さを実現するために、ポリマー・バックボーンに対する側鎖を置換することにより、放射光の色、またはポリマーの安定性および溶解度を決定してもよい。

#### 【0010】

OLED技術の可能性を商業的に実現できるようにする前に、克服しなければならないいくつかの障害が存在する。OLED内の陰極と有機物層の間の境界面は電子放出に対する障壁を提供しており、それにより電子放出効率を減少させるとともに、著しく大きなデバイス動作電圧に通じ全体的なデバイス効率を低下させる可能性がある。さらに、障壁は境界面での温度上昇をもたらし、この温度上昇はデバイスを破損させる可能性がある。100を超える温度に達する可能性があり、それによりOLEDに深刻な損傷を生じさせる可能性がある。他の障害はOLEDの安定性に関係している。環境（例えば、熱、H<sub>2</sub>O、およびO<sub>2</sub>）に対する露出が特に大きな損傷を与える可能性があり、デバイス性能の著しい低下につながる。最後に、OLED内で有機分子が放射する光の多くはデバイス内に捕捉されたまま残り、見る人に到達しない。

#### 【0011】

一般に、陰極および陽極の電極の仕事関数が有機材料内のそれぞれのLUMOおよびHOMOレベルに適合しているとき、ポリマーに電子正孔対の安定した供給量を注入して光を発生させることは容易である。透明導電体インジウムすず酸化物（ITO）の薄膜層は陽極の標準的材料になったが、最適な陰極材料をさらに開発する必要がある。陰極における金属接点とポリマーのLUMOとの間のエネルギー障壁を小さくすることは電子の効率的な注入を促進するものと一般に信じられている。したがって、仕事関数が低い様々な金属、特にアルカリ金属が、動作電圧を低下させデバイス効率を向上させるために広く使用してきた。

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0012】

アルカリ金属またはアルカリ土類金属は、すべての金属元素のうちで最も低い仕事関数（2～3eV）を示し、したがって陰極に使用するのに適しているが、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の高い反応性およびそれに関連する製造コストは、低コストで高効率のOLEDデバイスを実現するために大きな難問であった。したがって、カーボン・ナノチューブおよびナノチューブ・アルカリ混合物ネットワークと、安定した低仕事関数合金ナノクラスターのアレイといったサブ波長サイズ構造を有する陰極の開発により、駆動電圧を下げてかつデバイス安定性と光導出とを向上させることにより、デバイス欠陥を改善する可能性がある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0013】

10

20

30

40

50

本発明の実施形態は、電界放出構造を用いてOLEDデバイスの陰極の電荷注入特性を大幅に改善し、その結果、電気的光学的エネルギー変換効率を向上させる。また、本明細書に開示した陰極構造は、酸素および水により実質的に損傷を受けず、OLEDの加工処理およびパッケージングをより容易にするとともに、デバイスの耐用年数を延ばす。

#### 【0014】

電界放出は、OLED層への電子放出の有効な供給源である。十分大きい電場を受けるとき、陰極材料のフェルミ準位近傍の電子はエネルギー障壁に打ち勝つて、真空準位に逃げることができる。電子放出に関する基礎物理は公知である。電界放出エミッタが低仕事関数材料で作られているときおよび／または非常に小さい先端部半径を有しているときは、電子を引き出すのに低動作電圧を使用することができる。

10

#### 【0015】

効率的なOLEDを開発するために、陰極は、可視光の波長(～0.5 μm)よりも短い寸法を有する構造に基づいて開発されている。陰極構造要素はOLED発光波長よりも小さいため、本質的に陰極層は光を吸収できない。さらに、サブ波長構造は、それらの大きな表面積対容積比により金属ポリマー界面での加熱効果を低減することができるため、これらのデバイス内の熱の損傷効果を緩和するとともに、より高いデバイス信頼性を実現する。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0016】

本明細書に組み込まれるとともに本明細書の一部を構成している添付図面は本発明の1つ以上の実施形態を示しており、詳細な説明と一緒にになって本発明の原理および実施態様を説明するのに役立つ。

20

#### 【0017】

本明細書では構造化された電極を有する有機発光ダイオードとの関連で実施形態を説明している。下記の詳細な説明は、あくまで例を示したに過ぎず、いかなる方法によっても限定するものではないということを当業者は理解するであろう。他の実施形態は、本開示の利益を得る技能者に容易に連想されるであろう。

#### 【0018】

分かりやすくするために、本明細書に説明した実施態様の通常の特徴のすべてが図示され説明されているというわけではない。そのようないかなる実際の実施態様の開発においても、用途関連の、およびビジネス関連の規制の遵守のような開発者固有の目標を達成するために、実施態様固有の多数の決定を行わなければならないということ、およびこれらの固有の目標は実施態様ごとに、および開発者ごとに異なるであろうということがもちろん理解されるであろう。さらに、そのような開発努力は、複雑でかつ手間がかかるものであるかもしれないが、それでもやはり本開示の利益を得る当業者にとって工学の通常の仕事であるということが理解されるであろう。

30

#### (定義)

カーボン・ナノチューブは、基本的に、円筒形状に構成されたカーボン分子シートである。本明細書で使用する「カーボン・ナノチューブ」は、特に指定のない限り単層および多層のカーボン・ナノチューブを含むものとする。金属のおよび半導体のn型およびp型ナノチューブと、非円筒形ナノチューブと、カーボンおよび他の原子の混合体とを含む任意の寸法または直径すべてが、本発明の実施形態に有用であると想定されている。

40

#### 【0019】

用語「ナノ構造」は、ナノメートル領域の少なくとも一次元を有する構造を意味している。本開示の目的において、用語「ナノ構造」は、ミクロン領域の少なくとも一次元を有する構造を含むように、より広い意味で使用されている。

#### (ナノチューブおよびナノクラスター陰極)

図2は、ナノチューブに基づく陰極を使用する本発明の実施形態を示している断面模式図である。OLED200は、陰極240と、発光有機物層210と、トランスポート層220と、陽極230と、基板250と、を有している。陽極230はインジウムすず酸

50

化物（ITO）のような透明材料で作られていてもよく、基板250はプラスチック、ガラス、およびその種の他のもののような任意の既知の基板であってもよい。光は矢印260の方向に、またはその反対方向に放射されてもよい。

#### 【0020】

陰極240は、外方に向かって発光有機物層210の中に延びている複数のナノ構造242を有している。ナノ構造242は、ナノチューブ、ナノロッド、またはナノクラスターのような任意の種類の構造であってもよい。ナノ構造242は、陰極基板240から延びるナノチューブであることが可能である。あるいは、ナノ構造242は、陰極基板240上に蒸着されたナノクラスターであることが可能である。

#### 【0021】

ナノチューブは、それらの小さい先端部半径のために良好な電界放出エミッタであり、これらの小さい先端部半径は約1ナノメートルから1ミクロン程度まで多岐にわたる可能性がある。先端部半径が小さければ小さいほど、先端部における電場の集中は、より強くなる。先端部における高電場は高電子放出率をもたらし、その結果、電子の非常に効率的な放出を生じさせる。陰極240から発光有機物層210への電子注入を改善することに加えて、ナノチューブ242の小さい先端部および一様な分布は、デバイス内のバランスのとれた電荷分布を提供し、陰極240近傍での励起子クエンチングを低減し、電子放出を達成するために低めの電圧を使用することを可能にする。さらに、カーボン・ナノチューブは化学的に安定しており、陰極240の環境感受性を低下させる。

10

#### 【0022】

伝導性小分子またはポリマー・マトリックス内の電荷移動のバランスをとるために、本明細書で使用するナノチューブはn型またはp型であってもよい。当業者は、このバランスをどのように最適化すべきかを理解しているであろう。

20

#### 【0023】

ナノチューブは導電性ポリマーと結び付いて、ポリマー側鎖がナノチューブを包み込んで、ファン・デル・ワールス力によりナノチューブに結合するようになされてもよい。

他の実施形態では、ドープされたナノチューブ・アルカリ混合物は、また、発光ポリマーへの電子注入を改善することもできる。Liドープされたカーボン46分子の電子的特性は、約1.5eVという非常に低い仕事関数を有する金属的振舞いを示すことが先に示された。したがって、Li、Mg、またはそれらの合金のような混合物でドープされたカーボン・ナノチューブは、非常に低い仕事関数を有しており、電子注入効率のさらなる向上をもたらすことができる。

30

#### 【0024】

本発明の一実施形態では、テンプレートで支援されたナノチューブ・アレイの配列を用いて、OLEDデバイス用の構造化された陰極を形成する。自己組織化陽極の酸化アルミニウムまたは他の材料のナノメータ・スケールの細孔の内側への材料の限定的蒸着に基づいているテンプレート手法は、配列されたナノ構造アレイを製作するために、ますます重要なになってきている。この方法は、ナノ構造化電極と機能的OLEDデバイスとの容易な一体化を可能にする。

#### 【0025】

図3は、本発明の実施形態の、配列されたナノチューブ・アレイを有する構造化された電極を形成するステップを説明するフローチャートである。ステップ300で、基板上にアルミニウム膜を蒸着する。基板は様々な材料のうちのいずれかであることが可能である。ステップ302で、膜を有する基板を電気化学セル内に配設する。セルは、例えば、硝酸を含むことができる。陽極としてアルミニウムを有する基板を用いて、ステップ304で電圧を印加する。電圧は、約10ボルトと500ボルトの間であることが可能である。セルの一部として陰極（例えば、白金）を設ける。電流が流れるととき、アルミニウム層内に自己組織化細孔が形成され、残りのアルミニウムは酸化されてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（アルミナ）を形成し、その結果、基板上にテンプレートを形成する。

40

#### 【0026】

50

プロセスAでは、ステップ310でナノクラスターを細孔の中に蒸着する。化学気相蒸着法または超高速レーザ・アブレーションのどちらかと一緒に前駆ガスを使用する。例えば、穴または細孔の中へのカーボン・アルカリ・ガスの搬送は、黒鉛・アルカリ混合物試料のレーザ・アブレーションにより行われてもよい。ステップ312で、酸性溶液を用いてテンプレートから不要な残留物を除去する。ステップ314で、結果として得られる構造の機械研磨またはイオン・ミリングにより、基板上に配列されたナノ構造アレイの薄膜を提供することで、OLEDの発光層に結合する準備ができている。

## 【0027】

プロセスBでは、ステップ320でテンプレート上および細孔の中に金属触媒（例えば、Ni、Fe、Co）を蒸着する。ステップ322で、イオン・ミリングを用いてアルミニナの表面上の触媒を除去し、基板上のテンプレートの細孔内に触媒を残す。ステップ324で、細孔内に残っている触媒からナノチューブ・アレイを成長させる。陰極をOLEDの発光層に結合する準備ができている。

10

## 【0028】

図4は、上述したような基板上のアルミニナ・テンプレートの図を示している。細孔415を有するテンプレート405は、基板425全体を覆って配置されている。基板425の小さい領域435だけが、触媒の受け入れ、ならびにその後の核形成およびナノチューブの成長に利用できる。

## 【0029】

図5A、図5B、および図5Cは、カーボン・ナノチューブ構造化陰極を有するOLEDデバイスから収集した性能データを、非構造化陰極を有する標準的デバイスからのデータと対比して示している。デバイスは、陰極を除いて同じ構造を有している。図2を参照すると、基板205はガラスであり、陽極230はITOであり、トランスポート層220は、ポリ(3,4-エチレンジオキシオフェン)ポリ(スチレンスルホン酸塩)(PEDOT:PSS)であり、発光層210は、ポリ[2-メトキシ-5-(2'-エチル-ヘキシリオキシ)-1,4-フェニレンビニレン](MEH-PPV)である。陰極240は、標準的デバイスでは単にアルミニウムであり、構造化された電極を有するデバイスでは発光層210の中に延びているカーボン・ナノチューブ242を有するアルミニウムである。

20

## 【0030】

図5Aは、標準的デバイス510およびカーボン・ナノチューブ陰極を有するデバイス520に対して、波長の関数として光強度をプロットした図である。ナノチューブ層を有する構造化陰極を用いても発光スペクトルに著しい変化は見られない。

30

## 【0031】

図5Bは、標準的デバイス530およびカーボン・ナノチューブ陰極を有するデバイス540に対して、電圧の関数として電流密度をプロットした図である。構造化陰極に対して電流密度の著しい増加が見られる。これは、構造化ナノチューブ陰極からの電子注入の増大を示唆している。

## 【0032】

図5Cは、標準的デバイス550およびカーボン・ナノチューブ陰極を有するデバイス560に対して、電圧の関数として輝度をプロットした図である。構造化陰極に対して輝度の著しい増加が見られる。

40

## (リソグラフィーで形成する陰極)

図6は、リソグラフィーで形成するマイクロ構造またはナノ構造を有する陰極を使用する本発明の実施形態を示している断面模式図である。リソグラフィーで形成するマイクロ構造を有する陰極は、ナノ構造で上述したような電子注入の増大によりOLEDデバイス性能を改善することができる。用語「ナノ構造」は以下の議論の中で使用されるが、この用語「ナノ構造」にはマイクロ構造も含むことを意図していることを理解すべきである。OLED600は、陰極640と、発光有機物層610と、トランスポート層620と、陽極630と、基板650と、を有している。陽極630はインジウムすず酸化物(IT

50

O)のような透明材料で作られていてもよく、基板650はプラスチック、ガラス、およびその種の他のもののような任意の既知の基板であってもよい。光は矢印660の方向に、またはその反対方向に放射されてもよい。陰極640は、外方に向かって発光有機物層610の中に延びているリソグラフィーで形成する複数のナノ構造(またはマイクロ構造)644を有している。

#### 【0033】

陰極640は、外方に向かって陰極640から発光層610の中に延びているリソグラフィーで形成する複数のナノ構造644を有している。ナノ構造644は、低仕事関数金属または金属合金材料である。

#### 【0034】

アルカリ金属は非常に低い仕事関数を有しているため、それらがOLED陰極として使用されるとき電子放出を増大させると予想できる。しかしながら、アルカリ金属層がだいたい1単層以下の厚さであるときにアルカリ金属層の電子放出の増大化が最大になるということが分かった。残念ながら、アルカリ金属は物理的および化学的に不安定であり、そのような薄いアルカリ金属層を製作して保持することは非常に困難である。

10

#### 【0035】

リソグラフィーで形成するナノ構造644は、アルミニウム(A1)のような金属から、または銅(Cu)-リチウム(Li)のような金属合金から形成することができる。合金陰極は、従来のアルカリ薄膜陰極が持っていた欠点を克服する。ホスト金属(例えば、Cu)の表面上の低仕事関数(例えば、Li)層は、電子放出電流密度を増大させるとともに、低しきい値電圧をもたらすことができる。Cu-Li合金では、Liの単層は合金の表面に対して分離することができ、熱力学的に安定で低仕事関数のアルカリ金属層を形成することができるということが示された。合金表面上のLi単層は、金属伝導帯とLi吸着物質原子の間の電荷移動を引き起こし、アルカリ金属元素単独の仕事関数よりもさらに低い実効的仕事関数をもたらす。

20

#### 【0036】

図7は、リソグラフィーで形成するナノ構造を有する構造化された電極を形成するステップを示すフローチャートである。ステップ700で金属基板にフォトレジストを塗布する。プロセスAでは、金属基板は、アルミニウムまたはOLED陰極として好適な合金であることが可能である。プロセスBでは、基板は、リソグラフィー処理に適した任意の種類の固体材料であることが可能である。ステップ702で、標準的なリソグラフィー・プロセスを用いて、マスクを使用してフォトレジストにパターンを形成し、フォトレジストを現像してクリーニングする。ステップ704で、凹部を形成するために金属基板上に残っているパターンをエッティングする。ステップ706で、残っているフォトレジストおよびいかなるエッティング残留物をも除去する。パターンは、エッティングしたとき凹部を形成する長い線に限定されない。エッティング後に基板から突出するナノ構造を作り出すことができる任意のパターンを使用することができる。

30

#### 【0037】

プロセスAのステップ710では、エッティングした金属基板はリソグラフィーで形成するナノ構造陰極であり、OLED内の発光ポリマー層に結合することができる。

40

プロセスBのステップ720では、エッティングした金属基板をスタンプとして使用する。ステップ722で、エッティングした金属基板をOLED内の発光ポリマー層に押し付けて、凸部および凹部のパターンを形成する。ステップ724で、スタンプで押した有機物層上にアルミニウムのような金属を蒸着して凹部を充填し、リソグラフィーで形成されるナノ構造陰極を形成する。

#### 【0038】

あるいは、OLEDの発光ポリマー層にフォトレジストを塗布することが可能であり、凸部および凹部のパターンを有するポリマー層をそのままにして、ポリマー層上で後続のステップ702、704、706を実行することができる。その後、ステップ724のようにポリマー層上にアルミニウムのような金属を蒸着して凹部を充填し、リソグラフィー

50

で形成されるナノ構造陰極を形成することができる。

【0039】

図8は、マイクロ構造化された長い凸部を形成するためにエッティングした金属陰極またはスタンプ表面を示している原子間力顯微鏡画像である。明るい領域は凸部であり、暗い領域は凹部である。

【0040】

図9A、図9B、および図9Cは、リソグラフィーで形成する構造化陰極を有するOLEDデバイスから収集した性能データを、非構造化陰極を有する標準的デバイスからのデータと対比して示している。デバイスは、陰極を除いて同じ構造を有している。図6を参照すると、基板605はガラスであり、陽極630はITOであり、トランスポート層660は、ポリ(3,4-エチレンジオキシオフェン)ポリ(スチレンスルホン酸塩)(PEDOT:PSS)であり、発光層610は、ポリ[6-メトキシ-5-(6'-エチル-ヘキシリオキシ)-1,4-フェニレンビニレン](MEH-PPV)である。陰極640は、標準的デバイスでは単にアルミニウムであり、構造化された電極を有するデバイスでは発光層610の中に伸びているリソグラフィーで形成するアルミニウム・ナノ構造644を有するアルミニウムである。

【0041】

図9Aは、標準的デバイス(実線)910およびカーボン・ナノチューブ陰極(点線)を有するデバイス920に対して、波長の関数として光強度をプロットした図である。リソグラフィーで形成するナノ構造を有する構造化陰極を用いても発光スペクトルに著しい変化は見られない。

【0042】

図9Bは、標準的デバイス930およびリソグラフィーで形成するナノ構造陰極を有するデバイス940に対して、電圧の関数として電流密度をプロットした図である。構造化陰極に対して電流密度の著しい増加が見られる。これは、構造化ナノチューブ陰極からの電子注入の増大を示唆している。

【0043】

図9Cは、標準的デバイス950およびリソグラフィーで形成するナノ構造陰極を有するデバイス960に対して、電圧の関数として輝度をプロットした図である。構造化陰極に対して輝度の著しい増加が見られる。

【0044】

本発明の実施形態および応用について図示し説明したが、本開示の利益を得る当業者にとって、本明細書の発明概念を逸脱することなく、上述したよりもさらに多くの変更が可能であるということは明らかであろう。したがって、本発明は添付クレームの要旨以外では制限されるべきではない。

【0045】

新規な原理の適用に関連する情報を当業者に提供し、かつこののような専用の構成要素を要求されているように構成して使用するために、本明細書で本発明についてかなり詳細に説明した。しかしながら、異なった機器、材料、およびデバイスで本発明を実施することができるとともに、本発明自体の範囲を逸脱することなく、機器と操作手順の両方に關して様々な変更を達成することができるということが理解されるべきである。

【0046】

OLED技術は、携帯電話およびポータブル・デジタル・オーディオ・プレーヤー(MP3プレーヤー)用の小型スクリーン、自動車ラジオ、デジタルカメラ、ならびにヘッド・マウント・ディスプレイ用の高解像度ディスプレイのような商業用途で使用されている。そのような携行用途は、OLEDの高光出力、日光のもとでの読み易さ、および小電力排出のためにOLEDに有利に働く。OLED特有の特性を使用する柔軟で丸く巻くことができるディスプレイの試作品が作られている。

【0047】

また、OLEDを固体光源として使用することもでき、OLEDを全般照明に使用する

10

20

30

40

50

ことへの関心も大きい。OLEDの効率および長寿命は、既に白熱電球の効率および寿命を超えている。

【0048】

本明細書で開示しクレームした本発明の実施形態は、以前利用可能であったOLEDよりも高い輝度を、OLEDに対する低消費電力で提供する。

【図面の簡単な説明】

【0049】

【図1】OLEDの基本的な構成要素を示している模式図。

【図2】本発明の実施形態のナノチューブ構造化陰極を有するOLEDの基本的な構成要素を示している模式図。  
10

【図3】本発明の実施形態の、ナノチューブ構造化陰極を形成するステップの概要を説明するフロー・チャート。

【図4】ナノチューブ・アレイを成長させるための細孔を有する酸化したアルミニウム・テンプレートを示している斜視図。

【図5A】非構造化陰極を有する標準的OLEDからの性能データと、ナノチューブ構造化陰極からの性能データと、を示しているグラフ。

【図5B】非構造化陰極を有する標準的OLEDからの性能データと、ナノチューブ構造化陰極からの性能データと、を示しているグラフ。

【図5C】非構造化陰極を有する標準的OLEDからの性能データと、ナノチューブ構造化陰極からの性能データと、を示しているグラフ。  
20

【図6】本発明の実施形態のリソグラフィーで形成するナノ構造陰極を有するOLEDの基本的な構成要素を示している模式図。

【図7】本発明の実施形態の、リソグラフィーで形成するナノ構造陰極を形成するステップの概要を説明するフロー・チャート。

【図8】リソグラフィーで形成するナノ構造陰極のためにエッチングしたアルミニウム基板の原子間力顯微鏡画像。

【図9A】非構造化陰極を有する標準的OLEDからの性能データと、リソグラフィーで形成するナノ構造陰極からの性能データと、を示しているグラフ。

【図9B】非構造化陰極を有する標準的OLEDからの性能データと、リソグラフィーで形成するナノ構造陰極からの性能データと、を示しているグラフ。  
30

【図9C】非構造化陰極を有する標準的OLEDからの性能データと、リソグラフィーで形成するナノ構造陰極からの性能データと、を示しているグラフ。

【図1】

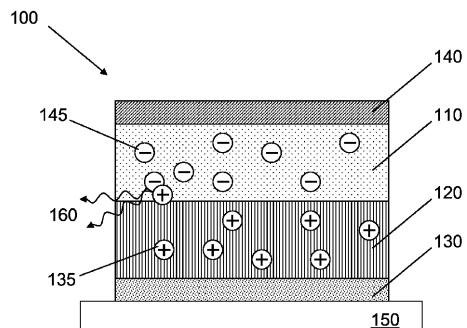


FIG. 1

【図2】

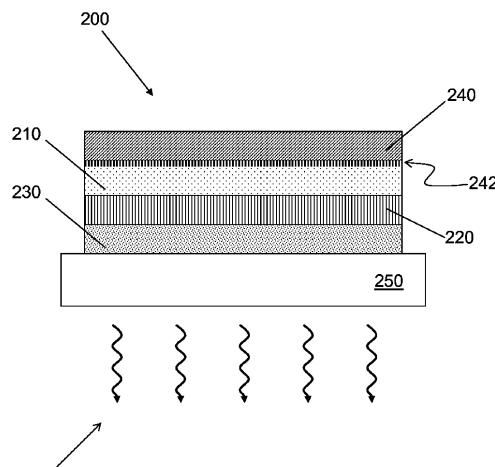
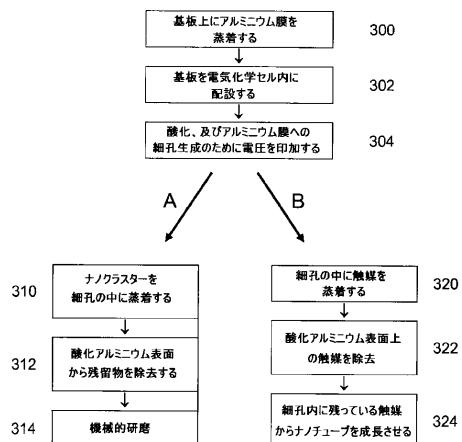
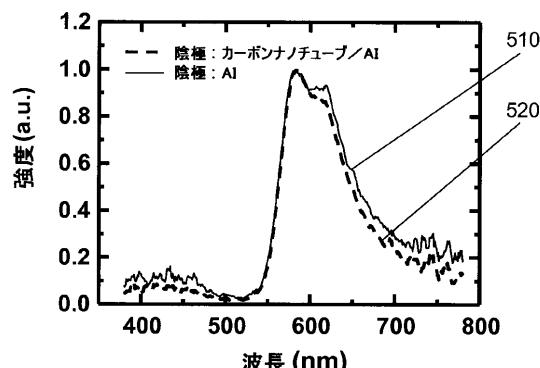


FIG. 2

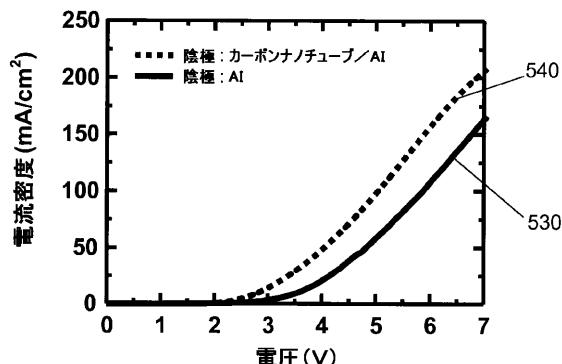
【図3】



【図5 A】



【図5 B】



【図4】

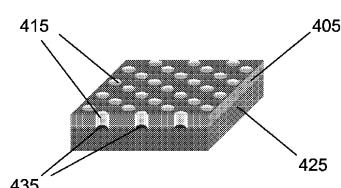
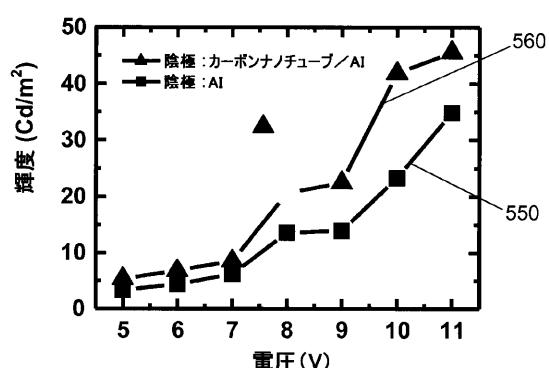


FIG. 4

【図 5 C】



【図 6】

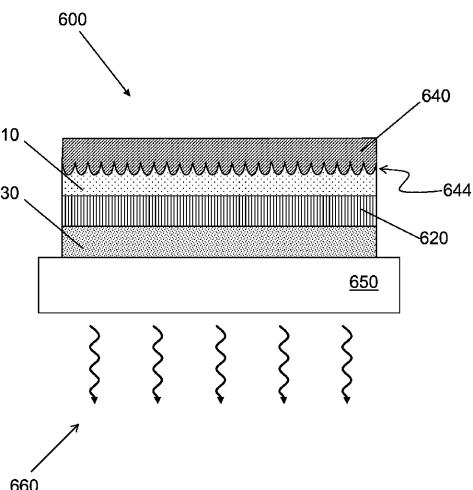
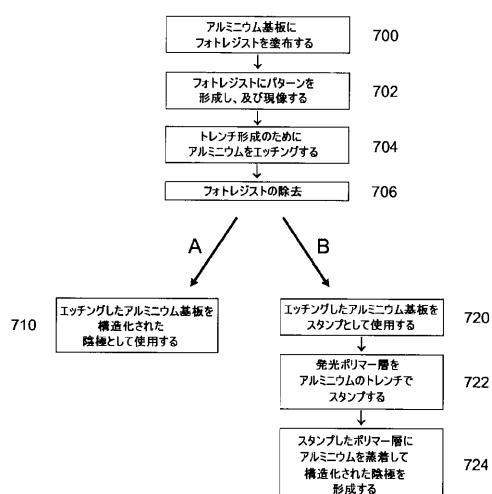


FIG. 6

【図 7】



【図 8】

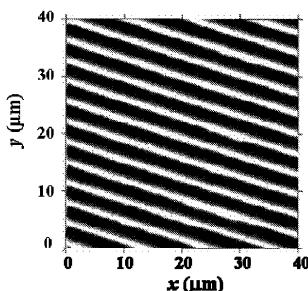
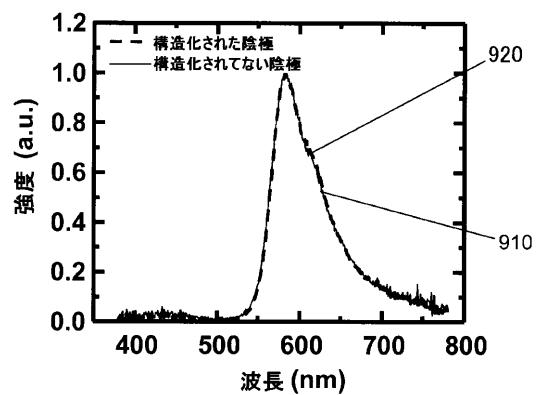
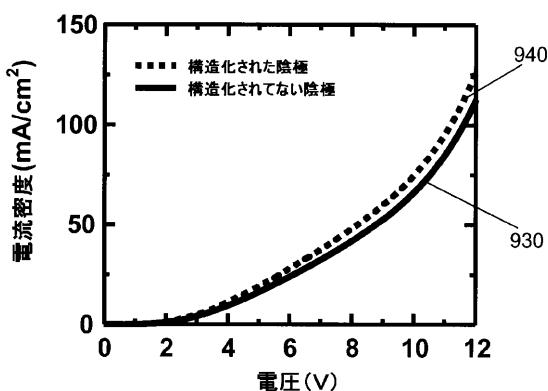


FIG. 8

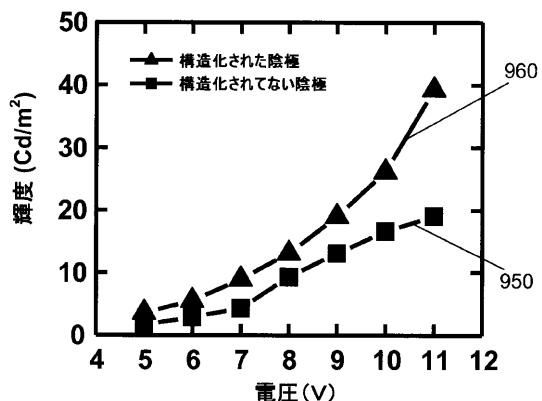
【図 9 A】



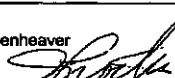
【図 9 B】



【図 9 C】



## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US07/67548												
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(8) - H01L 51/52 (2007.01) USPC - 313/498 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) IPC(8) - H01L 51/52 (2007.01) USPC - 313/498														
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) PatBase														
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X -- Y</td> <td style="padding: 2px;">WO 2004/088766 A1 (SAGE et al) 14 October 2004 (14.10.2004) entire document</td> <td style="padding: 2px; vertical-align: top;">1,4-10, 13-16 ----- 2, 3, 11, 12</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">US 2004/0102577 A1 (HSU et al) 27 May 2004 (27.05.2004) entire document</td> <td style="padding: 2px; vertical-align: top;">2, 3, 11, 12</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">US 6,999,222 B2 (BAZAN et al) 14 February 2006 (14.02.2006) entire document</td> <td style="padding: 2px; vertical-align: top;">1-16</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X -- Y	WO 2004/088766 A1 (SAGE et al) 14 October 2004 (14.10.2004) entire document	1,4-10, 13-16 ----- 2, 3, 11, 12	Y	US 2004/0102577 A1 (HSU et al) 27 May 2004 (27.05.2004) entire document	2, 3, 11, 12	A	US 6,999,222 B2 (BAZAN et al) 14 February 2006 (14.02.2006) entire document	1-16
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X -- Y	WO 2004/088766 A1 (SAGE et al) 14 October 2004 (14.10.2004) entire document	1,4-10, 13-16 ----- 2, 3, 11, 12												
Y	US 2004/0102577 A1 (HSU et al) 27 May 2004 (27.05.2004) entire document	2, 3, 11, 12												
A	US 6,999,222 B2 (BAZAN et al) 14 February 2006 (14.02.2006) entire document	1-16												
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>														
* 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 but 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 "&" document member of the same patent family														
Date of the actual completion of the international search 25 September 2007	Date of mailing of the international search report <b>25 MAR 2008</b>													
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201	Authorized officer: Blaine R. Copenheaver  <small>PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774</small>													

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,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,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100149641

弁理士 池上 美穂

(72)発明者 マオ、サミュエル エス.

アメリカ合衆国 9 4 5 2 カリフォルニア州 カストロ バレー ラマー ループ 7 3 2 5

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB06 CC04 CC12 CC21 CC23 CC45 DD26

DD30 DD41Y DD44Y GG11