

(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2019-110142
(P2019-110142A)

(43) 公開日 令和1年7月4日(2019.7.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/24 (2006.01)	H05B 33/24	3K107
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/10	
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 A	
H05B 33/26 (2006.01)	H05B 33/22 C	
	H05B 33/22 A	

審査請求 有 請求項の数 3 O L 外国語出願 (全 44 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2019-74815 (P2019-74815)	(71) 出願人	513317345 カティーバ, インコーポレイテッド アメリカ合衆国 カリフォルニア 945 60, ニューアーク, ゲートウェイ ブルバード 7015
(22) 出願日	平成31年4月10日 (2019.4.10)	(74) 代理人	100078282 弁理士 山本 秀策
(62) 分割の表示	特願2016-103006 (P2016-103006) の分割	(74) 代理人	100113413 弁理士 森下 夏樹
原出願日	平成24年6月20日 (2012.6.20)	(74) 代理人	100181674 弁理士 飯田 貴敏
(31) 優先権主張番号	61/499,496	(74) 代理人	100181641 弁理士 石川 大輔
(32) 優先日	平成23年6月21日 (2011.6.21)	(74) 代理人	230113332 弁護士 山本 健策
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	61/499,465		
(32) 優先日	平成23年6月21日 (2011.6.21)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	13/333,867		
(32) 優先日	平成23年12月21日 (2011.12.21)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 O L E Dマイクロキャピティおよび緩衝層のための材料および方法

(57) 【要約】

【課題】O L E Dマイクロキャピティおよび緩衝層のための材料および方法の提供。

【解決手段】本教示は、インクジェット印刷または熱印刷プロセスを使用して、有機発光素子 (O L E D) のための有機層を形成する方法を提供する。本方法はさらに、O L E D積層を作成するために、真空熱蒸着 (V T E) 等の1つ以上の追加のプロセスを使用することができる。O L E D積層構造はまた、電荷注入または電荷輸送層のうちの少なくとも1つが、高堆積率において、インクジェット印刷または熱印刷方法によって形成されるように提供される。有機層の構造は、堆積パラメータおよび後処理条件に応じて、非晶質、結晶質、多孔性、高密度、平滑、粗面、またはそれらの組み合わせであることができる。O L E Dマイクロキャピティもまた、提供され、本方法の1つ以上によって形成されることができる。

【選択図】 図3

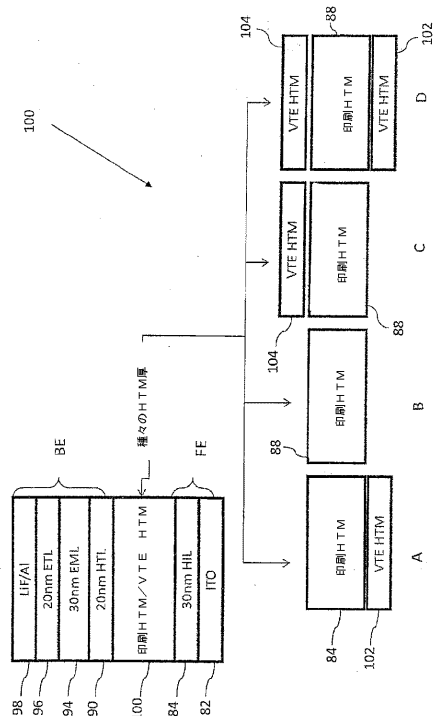


FIG. 3

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

装置またはシステムまたは方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願)

本願は、2011年12月21日出願の米国特許出願第13/333,867号および2012年1月27日出願の米国特許出願第13/360,597号の利益を主張するものであって、また、両方とも、2011年6月21日出願の米国仮特許出願第61/499,465号および第61/499,496号の優先権を主張するものであって、全て参照することによって全体として本明細書に組み込まれるものである。

【0002】

(技術分野)

本教示は、有機発光素子(OLED)の層を形成するためのプロセスに関する。本教示はまた、OLED積層構造に関する。

【背景技術】

【0003】

OLEDは、電圧が素子にわたって印加されると、光を放出する、薄有機膜を利用する。OLEDは、フラットパネルディスプレイ、照明、および背面照明等の用途において使用するためのますます関心が高まっている技術である。OLED技術は、非特許文献1において論じられており、いくつかのOLED材料および構成は、特許文献1、特許文献2、および特許文献3に説明されており、これらは、参照することによって全体として本明細書に組み込まれる。

【0004】

多くの場合、OLED内の発光層から発生する光の大部分は、空気界面における内部反射、端発光、発光層または他の層内の散逸、素子の発光層または他の層(すなわち、輸送層、注入層等)内の導波路効果、および他の効果により、素子から逃散しない。典型的OLEDでは、発光層によって発生される光の最大50~60%が、導波モードにおいて捕捉され得、したがって、素子から出射しない。加えて、典型的OLED内の発光材料によって放出される光の最大20~30%が、ガラスモードのままであり得る。典型的OLEDの光取り出し効率は、したがって、約20%程度であり得る。例えば、特許文献4(参照することによって全体として本明細書に組み込まれる)を参照されたい。

【0005】

有機OLED層は、従来のプロセスでは、真空熱蒸着(VTE)によって堆積される。そのようなOLED堆積プロセスでは、有機層は、通常、低堆積率(1オングストローム/秒~5オングストローム/秒)で堆積され、堆積時間は、厚い緩衝層が堆積されるとき、望ましくないほど長くなる。さらに、層厚を修正するために、ステンシルマスクが、通常、蒸気流動を遮断するか、またはそれを基板上に通過させるかのいずれかのために適用される。さらに、結果として生じる有機層は、通常、基板ガラスの屈折率より有意に高い屈折率を有する。したがって、放出光の一部は、有機層内に捕捉され、導波モードにおいて喪失され得る。

【0006】

真空熱蒸着(VTE)では、正孔輸送材料(HTM)の層が、低率で、例えば、約0.2nm/秒で、110nmの場合、約550秒または約9.0分の総時間で、真空内で堆積される。有機薄膜を形成するためのVTE等のいずれの従来の技法も、インクジェット印刷の面積パターン化能力を提供せず、またはインクジェット印刷の能力と蒸着によって達成される高均一性、純度、および厚さ制御を組み合わせるものはない。高膜品質および費用効果的大面積拡張性の両方をもたらすことができる技法を開発することが所望される。

10

20

30

40

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】米国特許第5,844,363号明細書

【特許文献2】米国特許第6,303,238号明細書

【特許文献3】米国特許第5,707,745号明細書

【特許文献4】米国特許出願公開第2008/0238310号明細書

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】Geffroy、他“Organic light-emitting diode (OLED) technology: material devices and display technologies,” Polym., Int., 55: 572-582 (2006)

10

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0009】

種々の実施形態によると、本教示は、OLED積層の製造の際、発光層(EML)と電極との間に高速で緩衝層を形成するための堆積方法に関する。本方法は、大規模微細パターン化超高堆積率を提供することができ、堆積後熱処理方法を使用して、緩衝層の粗度を低減させることができる。インクジェット印刷および/または熱印刷を使用する、印刷プロセスは、有機層の形態、ならびにそのナノ構造、マイクロ構造、電気特性、および光学特性を修正する能力を提供し、したがって、OLED性能の改良につながる。本教示の方法は、堆積条件の制御ならびに緩衝層形態、構造、および特性の操作を可能にする。いくつかの実施例では、本方法は、電荷注入障壁の低下、屈折率の低下、光取り出し効率の増加、および電子または正孔電荷が再結合し、光子が発生される、再結合区域における界面面積の増加を提供することができる。

20

【0010】

種々の実施形態によると、多孔性緩衝層が、透明電極に隣接して形成されることができる。緩衝層は、シリカガラスに匹敵する、低屈折率を示し、EMLからの光抽出をより効率的にすることができる。いくつかの実施形態では、緩衝層表面は、より多くの光が、散乱され、透明電極層中に取り出されることができるよう、粗面にされる。いくつかの実施形態では、緩衝層は、結晶質にされ、電荷移動度を増加させ、電圧降下を減少させ、かつ全体的効率を改善する。いくつかの実施形態では、緩衝層厚は、各色/波長に対して最適化され、発光色度を改善し、マイクロキャピティ効果を達成する。いくつかの実施形態では、緩衝層は、OLED色度を改善するために使用することができる。

30

【0011】

種々の実施形態によると、緩衝層は、標準的真空堆積技法(VTE)とインクジェット印刷および/または熱印刷堆積技法を組み合わせる方法によって作製されることができる。層厚を変化させることによって、発光スペクトルは、ある色または波長、例えば、赤色、緑色、または青色に対して最適化されるように調整することができる。例示的実施形態では、緩衝層厚は、赤色に対して最も厚く、緑色に対して中間厚に、青色に対して最も薄く作製されることができる。本方法は、高非平衡率で印刷された緩衝層が、非常に異なるナノ構造の領域(高密度対多孔性、非晶質対結晶質、および平滑対粗面)を有するように作製され得るように、制御されることができる。

40

【0012】

種々の実施形態によると、有機発光素子のための乾燥された有機層を形成する方法が、本教示によって提供される。いくつかの実施形態では、本方法は、適用、励起、移転、および焼成ステップを含むことができる。有機発光素子の層を形成するための液体インクが、移転表面に適用されることができる。液体インクは、キャリア流体と溶解または懸濁された膜を形成する有機材料とによって規定されることができる。移転表面は、実質的に、

50

キャリア流体を蒸発させ、乾燥膜有機材料を移転表面上に形成するように励起されることができる。乾燥膜有機材料は、乾燥膜有機材料が、実質的に、固相において、基板上に堆積されるように、移転表面から基板に移転されることができる。ここでは、そのような適用、励起、および移転プロセスは、熱印刷と称される。使用され得る熱印刷技法および装置として、例えば、米国特許出願公開第US2008/0311307A1号、第US2008/0308037A1号、第US2006/0115585A1号、第US2010/0188457A1号、第US2011/0008541A1号、第US2010/0171780A1号、および第US2010/0201749A1号に説明され、全て参照することによって全体として本明細書に組み込まれるものが挙げられる。いくつかの実施形態では、移転表面は、移転の際、基板から、約1.0 μm ~ 約10.0 mmの距離、例えば、基板から、約10.0 μm ~ 約100.0 μmの距離に位置付けられることができる。乾燥膜有機材料は、約0.1 nm / 秒 ~ 約1.0 mm / 秒の率で層厚を築き上げ、有機層を基板上に形成するように堆積されることができる。いくつかの実施形態では、有機層は、約50 ~ 約250 の第1の焼成温度において、約5.0 ミリ秒 ~ 約5.0 時間の第1の焼成時間の間、焼成され、有機発光素子のための第1の焼成された有機層を形成することができる。

10

20

30

40

50

【0013】

いくつかの実施形態では、液体インクが、インクジェット印刷を使用して、直接、基板または有機層に移転される。基板への液体インクの適用後、キャリアは、熱、真空、気体流、照射暴露、またはそれらの組み合わせによって、除去され、熱印刷プロセスを参照する前述のように焼成され得る、有機層を形成することができる。本明細書に説明される本方法および他の方法の場合、液体インクは、インクジェット印刷ヘッドの1回以上の通過を使用して、基板上の特定の場所に移転され、したがって、有機層を形成することができる。インクジェット印刷ヘッドの後続通過は、層厚を築き上げるために使用されることができる。後続通過は、以前の通過によってインクを堆積させた面積より小さい面積上にインクジェットインクを移転するように構成されることができる。より小さい面積上への印刷は、第1の通過によって被覆されたものと正確に同一の面積が、第2の通過によって被覆されるよう試みられる場合に生じ得る、インクジェットインクの溢出、流出、および滲出を防止するために使用されることができる。特定の液体インクのためのキャリア、例えば、溶媒は、実質的に、既に堆積された下層内に有機材料を溶解または懸濁させないであろうように選定されることができる。ある場合には、異なるキャリアまたは溶媒が、同一の有機材料に対して、異なる相対的溶解度を提供するように使用されることができる。

【0014】

有機発光素子のための結晶質有機層を形成する方法が、本教示によって提供される。いくつかの実施形態では、本方法は、少なくとも、インクジェット印刷ステップ後、焼成ステップが続くことができる。いくつかの実施形態では、本方法は、適用ステップ、励起ステップ、移転ステップ、および焼成ステップを含み、例えば、熱印刷ステップ後、焼成ステップが続くことができる。熱印刷ステップが使用される場合、液体インクが、移転表面に適用され、有機発光素子の層を形成することができる。液体インクは、キャリア流体と溶解または懸濁された膜を形成する有機材料とによって規定されることができる。膜を形成する有機材料は、OLEDの層に対して所望の特性を示す材料を含むことができる。移転表面は、実質的に、キャリア流体を蒸発させ、乾燥膜有機材料を移転表面上に形成するように励起されることができる。乾燥膜有機材料は、ガラス転移範囲を有することができる。乾燥膜有機材料は、乾燥膜有機材料が、実質的に、固相において、基板上に堆積されるように、移転表面から基板に移転されることができる。移転表面は、移転の際、基板から、約1.0 μm ~ 約10.0 mmの距離、例えば、基板から、約10.0 μm ~ 約100.0 μmの距離に位置付けられることができる。乾燥膜有機材料は、約0.1 nm / 秒 ~ 約1.0 mm / 秒の率において、層厚を築き上げるように堆積され、焼成前有機層を基板上に形成することができる。焼成前有機層は、ガラス転移範囲内からガラス転移範囲を上回る焼成温度で焼成され、したがって、有機発光素子のための結晶質有機層を形成する

ことができる。結晶質有機層は、約 $1.0 \times 10^{-9} \text{ S/m}$ ~ 約 $1.0 \times 10^{-1} \text{ S/m}$ の伝導性、例えば、約 $1.0 \times 10^{-9} \text{ S/m}$ ~ 約 $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/m}$ 、または約 $1.0 \times 10^{-9} \text{ S/m}$ ~ 約 $1.0 \times 10^{-7} \text{ S/m}$ の伝導性を有することができる。より高い伝導性 HTM 層材料は、より高い伝導性を達成するために使用されることができる。

【0015】

いくつかの実施形態では、有機発光素子のための結晶質有機層は、インクジェット印刷を使用することによって、液体インクを、直接、基板に、または直接、既存の有機層に移転することによって形成される。基板への液体インクの適用後、キャリアは、熱、真空、気体流、照射暴露、またはそれらの組み合わせによって除去されることができる。乾燥された有機層は、次いで、焼成され、熱印刷プロセスを参照する前述のように、結晶質構造を形成することができる。熱印刷技法を参照する前述の距離、堆積率、および伝導性は、同様に、インクジェット印刷を使用して、類似層を形成するために使用および達成されることができる。

10

【0016】

有機発光素子もまた、本教示に従って提供される。本素子は、第1の電極、結晶質有機層、発光層、および第2の電極を備えていることができる。結晶質有機層は、第1の電極を覆って、それと電気的に関連付けられることができ、約 $1.0 \times 10^{-9} \text{ S/m}$ ~ 約 $1.0 \times 10^{-7} \text{ S/m}$ の伝導性を有することができる。発光層は、結晶質有機層に隣接して提供され、それと電気的に関連付けられることができ、発光波長において光を放出する発光有機材料を備えていることができる。第2の電極は、発光層が、第1と第2の電極間に挟まれるように、発光層を覆って提供され、それと電気的に関連付けられることができる。

20

【0017】

有機層の屈折率を低下させる方法が、本教示のさらなる実施形態に従って提供される。本方法は、インクジェット印刷ステップ、すなわち、適用ステップ、励起ステップ、および移転ステップを組み合わせる印刷を含むことができる。印刷は、それぞれ異なる溶解または懸濁された膜を形成する有機材料を含む、種々の液体インクの複数回の適用に対して繰り返されるることができる。熱印刷が使用される場合、各液体インクは、有機発光素子のそれぞれの層を形成するために、移転表面に適用されることができる。移転表面は、実質的に、キャリア流体を蒸発させ、乾燥膜有機材料を移転表面上に形成するように励起されることができる。乾燥膜有機材料は、次いで、乾燥膜有機材料が、実質的に、固相において、半透明または透光性電極上に堆積されるように、移転表面から、半透明または透光性基板上に配置される半透明または透光性電極に移転されることができる。移転表面は、移転の際、基板から、約 $1.0 \mu\text{m}$ ~ 約 10.0 mm の距離、例えば、基板から、約 $10.0 \mu\text{m}$ ~ 約 $100.0 \mu\text{m}$ の距離に位置付けられることができる。乾燥膜有機材料は、約 100 nm / 秒未満の率において、層厚を築き上げるように堆積され、第1の有機層を形成することができる。第2の液体インクは、第2の移転表面に適用されることができ、第2の液体インクは、有機発光素子の層を形成するためのキャリア流体と溶解または懸濁された膜を形成する有機材料とによって規定される。第2の移転表面は、実質的に、キャリア流体を蒸発させ、第2の乾燥膜有機材料を第2の移転表面上に形成するように励起されることができる。第2の乾燥膜有機材料は、第2の乾燥膜有機材料が、実質的に、固相において、堆積されるように、第2の移転表面から、第1の有機層に移転されることができる。乾燥膜有機材料は、約 0.1 nm / 秒 ~ 約 1.0 mm / 秒の率で層厚を築き上げるように堆積され、第2の有機層を形成することができる。第1の有機層の屈折率は、半透明または透光性基板の屈折率と第2の有機層の屈折率との間の中間であることができる。いくつかの実施形態では、液体インクは、インクジェット印刷を使用して、直接、基板または有機層に移転される。基板への液体インクの適用後、キャリアは、熱、真空、気体流、照射、またはそれらの組み合わせによって、除去され、熱印刷プロセスを参照する前述のように焼成され得る有機層を形成することができる。熱印刷技法を参照する前述の距離、堆積率、および屈折率は、同様に、インクジェット印刷技法に関連して使用されることが

30

40

50

できる。

【0018】

有機発光素子中の光散乱を増加させる方法もまた、本教示の種々の実施形態に従う。本方法は、インクジェット印刷ステップ、すなわち、適用ステップ、励起ステップ、および移転ステップの組み合わせを含むことができる。熱印刷技法が使用される場合、液体インクは、移転表面に適用されることができる。液体インクは、キャリア流体と溶解または懸濁された膜を形成する有機材料とによって規定されることができる。移転表面は、実質的に、キャリア流体を蒸発させ、乾燥膜有機材料を移転表面上に形成するように励起されることができる。乾燥膜有機材料は、次いで、乾燥膜有機材料が、実質的に、固相において、基板上に堆積されるように、移転表面から、基板に移転されることができ、移転表面は、基板から、約200 μm 未満の距離に位置付けられる。移転される有機膜材料は、約0.1nm/秒~約1.0mm/秒の率および約1.0ng/秒~約100 μg /秒の質量堆積率において、層厚を築き上げるように堆積され、多層粗面有機層を形成することができる。多層粗面有機層は、約2~約200のサブ層を備え、面積100 μm^2 内の表面厚偏差の二乗平均平方根として、約5.0nm~約10.0nmの粗度を有することができる。いくつかの実施形態では、測定される面積は、10 μm ×10 μm 表面である。例えば、多層粗面有機層は、約2~約100サブ層または約2~約200のサブ層を備えていることができる。発光材料は、多層粗面有機層を覆って堆積され、発光層および有機発光素子積層の少なくとも一部を形成することができる。多層粗面有機層および発光層を含む、有機発光素子積層は、約1.01~約2.0の光度効率を示すことができる、すなわち、有機発光素子積層は、同一であるが、第2の表面が、10×10 μm^2 の面積内の表面厚偏差の二乗平均平方根として表される、5.0nm未満の表面粗度を有するマイクロキャピティの光度と比較して、約1.01~約2.0倍の光度の増加を示すことができる。

10

20

【0019】

光散乱を増加させるためのいくつかの実施形態では、液体インクは、直接、インクジェット印刷を使用して、基板または有機層に移転される。基板への液体インクの適用後、キャリアは、熱、真空、気体流、照射暴露、またはそれらの組み合わせによって、除去され、随意に焼成され得る、有機層を形成することができる。熱印刷プロセスを参照する前述のものと同じの距離、厚さ築き上げ率、質量堆積率、表面粗度、層数、および光度効率が、インクジェット印刷技法のために使用されることができる。

30

【0020】

有機発光素子積層もまた、本教示の実施形態によって提供される。積層は、基板および基板上に形成される乾燥膜有機材料層を備えていることができる。乾燥膜有機層は、約2~約20のサブ層、基板に対向する第1の表面、および第1の表面と反対の第2の表面を備えていることができる。積層は、乾燥膜有機材料層が、基板と発光層との間にあるように、乾燥膜有機材料層を覆って形成される発光層を備えていることができる。発光層は、励起に応じて、特定の発光波長、例えば、ピーク波長において、光を放出する、発光有機材料を備えていることができる。第2の表面は、10 μm^2 の面積内の表面厚偏差の二乗平均平方根として、約0.5nm~約1.0 μm の表面粗度、例えば、10 μm^2 の面積内の表面厚偏差の二乗平均平方根として、約1.0nm~約10.0nmを示すことができる。いくつかの実施形態では、測定される面積は、10 μm ×10 μm 表面である。有機発光素子積層は、同一であるが、第2の表面が、10×10 μm^2 の面積内の表面厚偏差の二乗平均平方根として表される、5.0nm未満の表面粗度を有するマイクロキャピティの光度と比較して、約1.01~約2.0倍の光度の増加を示すことができる。

40

【0021】

いくつかの実施形態では、有機発光素子のためのマイクロキャピティを形成する方法が、提供される。本方法は、インクジェット印刷ステップ、すなわち、適用ステップ、励起ステップ、および移転ステップの組み合わせを含むことができる。熱印刷技法が使用される場合、液体インクが、移転表面に適用されることができる。液体インクは、キャリア流体と溶解または懸濁された膜を形成する有機材料とによって規定されることができる。移

50

転表面は、実質的に、キャリア流体を蒸発させ、乾燥膜有機材料を移転表面上に形成するように励起されることができる。乾燥膜有機材料は、乾燥膜有機材料が、実質的に、固相において、基板上に堆積され、第1の有機緩衝層を形成するように、移転表面から、基板に移転されることができる。基板は、第1の反射電極を備えていることができ、移転表面は、移転の際、基板から、約1.0 μm ~ 約10.0 mmの距離、例えば、基板から、約10.0 μm ~ 約100.0 μmの距離に位置付けられることができる。乾燥膜有機材料は、約0.1 nm / 秒 ~ 約500 nm / 秒の率、例えば、約0.1 nm / 秒 ~ 約50 nm / 秒の率で層厚を築き上げるように堆積されることができる。発光有機材料は、第1の有機緩衝層が、基板と発光層との間にあるように、第1の有機緩衝層を覆って堆積され、発光層を形成することができる。第2の反射電極は、発光層が、第1の反射電極と第2の反射電極との間にあるように、発光層を覆って堆積され、OLEDマイクロキャビティを形成することができる。第1および第2の反射電極のうちの少なくとも1つは、半透明または透光性であることができ、第1の反射電極および第2の反射電極は、ある距離だけ、互から分離されることができる。距離は、マイクロキャビティの深度に対応することができる。マイクロキャビティの深度は、発光有機材料の発光波長の共振発光のために構成されることができる。

10

【0022】

いくつかの実施形態では、マイクロキャビティを形成する方法は、インクジェット印刷を使用して、液体インクを、直接、基板または既存の有機層に移転するステップを含む。基板への液体インクの適用後、キャリアは、熱、真空、気体流、照射暴露、またはそれらの組み合わせによって、除去され、熱印刷プロセスを参照して本明細書に説明されるように焼成され得る有機層を形成することができる。

20

【0023】

本教示のさらに他の実施形態では、有機発光素子のためのマイクロキャビティが、提供される。マイクロキャビティは、基板、乾燥膜有機材料層、発光層、および第2の反射電極を備えていることができる。基板は、第1の反射電極を備えていることができる。乾燥膜有機材料層は、基板上に形成され、基板に対向する第1の表面および第1の表面と反対の第2の表面を備えていることができる。乾燥膜有機材料層を覆う発光層は、乾燥膜有機材料層が、第1の反射電極と発光層との間に配置されるように提供されることができる。発光層は、発光有機材料を備えていることができる。第2の反射電極は、発光層が、第1の反射電極と第2の反射電極との間に配置されるように、発光層を覆って提供されることができる。第2の表面は、 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ の面積内の表面厚偏差の二乗平均平方根として、約0.5 nm ~ 約1.0 μmの表面粗度、例えば、約0.5 nm ~ 約10.0 nm、約1.0 nm ~ 約1.0 μm、約5.0 nm ~ 約1.0 μm、または約10.0 nm ~ 約500 nmの表面粗度を示すことができる。いくつかの実施形態では、測定される面積は、 $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 表面である。有機発光素子積層は、同一であるが、第2の表面が、 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ の面積内の表面厚偏差の二乗平均平方根として表される、5.0 nm未満の表面粗度を有するマイクロキャビティの光度と比較して、約1.01 ~ 約2.0倍の光度の増加を示すことができる。粗面表面界面は、色度が、光取り出し効果から向上され、したがって、光度効率が向上されるように、マイクロキャビティ効果を分離するために使用されることができる。第1および第2の反射電極のうちの少なくとも1つは、半透明または透光性であることができる。第1の反射電極および第2の反射電極は、ある距離だけ、互から分離されることができる。距離は、マイクロキャビティの深度に対応することができる。マイクロキャビティの深度は、発光有機材料の発光波長の共振発光のために構成されることができる。

30

40

例えば、本願発明は以下の項目を提供する。

(項目1)

有機発光素子のためのマイクロキャビティを形成する方法であって、前記方法は、インクをインクジェット印刷ヘッドから第1の反射電極を備えている基板上に堆積させ、印刷された層を形成することであって、前記インクは、キャリアと溶解または懸濁され

50

た膜を形成する有機材料とによって規定される、ことと、

前記キャリアを前記印刷された層から除去し、第1の有機緩衝層を前記基板上に形成することと、

発光有機材料を前記第1の有機緩衝層を覆って堆積させ、発光層を形成することであって、前記第1の有機緩衝層は、前記基板と前記発光層との間に配置され、前記発光有機材料は、励起に応じて、ピーク発光波長において光を放出する、ことと、

第2の反射電極を前記発光層を覆って堆積させ、OLEDマイクロキャビティを形成することであって、前記発光層は、前記第1の反射電極と前記第2の反射電極との間に配置される、ことと

を含み、

前記第1および第2の反射電極のうち少なくとも1つは、半透明であり、前記第1の反射電極および前記第2の反射電極は、ある距離だけ、互から分離され、前記距離は、前記マイクロキャビティの深度に対応し、前記マイクロキャビティの深度は、前記ピーク発光波長の共振発光のために構成されている、方法。

(項目2)

前記第1の有機緩衝層は、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、および電子注入層のうち少なくとも1つを備えている、項目1に記載の方法。

(項目3)

約50 ~ 約250 の第1の焼成温度において、約5.0ミリ秒~約5.0時間の第1の焼成時間の間、前記第1の有機緩衝層を焼成し、有機発光素子のための第1の焼成された有機層を形成することをさらに含む、項目1に記載の方法。

(項目4)

前記焼成温度、前記焼成時間、前記インク中の前記膜を形成する有機材料の濃度、および前記第1の有機緩衝層の厚さのうち少なくとも1つは、前記第1の焼成された有機層が、多孔性構造を示すように調節される、項目3に記載の方法。

(項目5)

前記焼成温度および焼成時間のうち少なくとも1つは、前記第1の焼成された有機層が、粗面性を示すように調節される、項目3に記載の方法。

(項目6)

前記焼成温度および焼成時間のうち少なくとも1つは、前記第1の焼成された有機層が、平滑性を示すように調節される、項目3に記載の方法。

(項目7)

前記焼成温度、前記焼成時間、前記インク中の前記膜を形成する有機材料の濃度、および前記第1の有機緩衝層の厚さのうち少なくとも1つは、前記第1の焼成された有機層が、約0.5nm~約10nmの表面粗度を有するように調節され、前記表面粗度は、 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ の面積内の表面厚偏差の二乗平均平方根として表される、項目6に記載の方法。

(項目8)

前記膜を形成する有機材料は、ガラス転移温度範囲を示し、前記方法は、前記ガラス転移温度範囲内から前記ガラス転移温度範囲を上回る焼成温度において、前記第1の有機緩衝層を焼成し、約 $1.0 \times 10^{-9} \text{ S/m}$ ~約 $1.0 \times 10^{-1} \text{ S/m}$ の伝導性を有する結晶質有機層を形成することをさらに含む、項目1に記載の方法。

(項目9)

第2のインクをインクジェット印刷ヘッドから前記第1の有機緩衝層に堆積させることであって、前記第2のインクは、第2のキャリアと溶解または懸濁された膜を形成する有機材料とによって規定される、ことと、

前記第2のキャリアを除去し、有機材料層を前記第1の有機緩衝層上に形成することとをさらに含み、

前記第1の反射電極は、半透明であり、前記第1の有機緩衝層は、前記基板の屈折率と前記有機材料層の屈折率との間の中間の屈折率を示す、項目1に記載の方法。

10

20

30

40

50

(項目10)

項目1に記載の方法によって形成される、有機発光素子(OLED)マイクロキャビティ。

(項目11)

有機発光素子のためのマイクロキャビティであって、前記マイクロキャビティは、第1の反射電極を備えている基板と、

前記基板上に形成されている乾燥膜有機材料層であって、前記乾燥膜有機材料層は、前記基板に対向する第1の表面および前記第1の表面と反対の第2の表面を備えている、乾燥膜有機材料層と、

前記乾燥膜有機材料層を覆う発光層であって、前記乾燥膜有機材料層は、前記第1の反射電極と前記発光層との間にあり、前記発光層は、励起に応じて、ピーク発光波長において光を放出する発光有機材料を備えている、発光層と、

前記発光層を覆う第2の反射電極であって、前記発光層は、前記第1の反射電極と前記第2の反射電極との間にある、第2の反射電極とを備え、

前記第2の表面は、約5.0nm~約1.0 μ mの表面粗度を示し、前記表面粗度は、10 \times 10 μ m²の面積内の表面厚偏差の二乗平均平方根として表され、

前記有機発光素子積層は、同一であるが、第2の表面が、5.0nm未満の表面粗度を有するマイクロキャビティの光度と比較して、約1.01~約2.0倍の光度の増加を示し、前記表面粗度は、10 \times 10 μ m²の面積内の表面厚偏差の二乗平均平方根として表され、前記第1および第2の反射電極のうち少なくとも1つは、半透明であり、前記第1の反射電極および前記第2の反射電極は、ある距離だけ、互から分離され、前記距離は、前記マイクロキャビティの深度に対応し、前記マイクロキャビティの深度は、前記ピーク発光波長の共振発光のために構成されている、マイクロキャビティ。

(項目12)

有機発光素子のための有機層を形成する方法であって、前記方法は、

インクをインクジェット印刷ヘッドから基板上に堆積させることであって、前記インクは、キャリアと溶解または懸濁された膜を形成する第1の有機材料とによって規定される、ことと、

前記キャリアを除去し、前記膜を形成する第1の有機材料を堆積させ、焼成前有機層を前記基板上に形成することと、

約50~約250の第1の焼成温度において、約5.0ミリ秒~約5.0時間の第1の焼成時間の間、前記焼成前有機層を焼成し、有機発光素子のための第1の焼成された有機層を形成することと

を含む、方法。

(項目13)

前記焼成温度、前記焼成時間、前記インク中の前記膜を形成する第1の有機材料の濃度、および前記焼成前有機層の厚さのうち少なくとも1つは、前記第1の焼成された有機層が、多孔性構造を示すように調節される、項目12に記載の方法。

(項目14)

第2のインクをインクジェット印刷ヘッドから前記第1の焼成された有機層上に堆積させることであって、前記第2のインクは、第2のキャリアと溶解または懸濁された膜を形成する第2の有機材料とによって規定される、ことと、

前記第2のキャリアを除去し、前記膜を形成する第2の有機材料を堆積させ、第2の焼成前有機層を形成することと、

約50~約235の第2の焼成温度において、約5.0ミリ秒~約5.0時間の第2の焼成時間の間、前記第2の焼成前有機層を焼成し、第2の焼成された有機層を形成することと

をさらに含み、

前記第2の焼成温度は、前記第1の焼成温度未満であり、前記膜を形成する第2の有機

10

20

30

40

50

材料は、前記膜を形成する第 1 の有機材料と同一であるかまたは異なり、随意に、前記第 2 の焼成時間は、前記第 1 の焼成時間未満である、項目 1 2 に記載の方法。

(項目 1 5)

有機発光素子のための結晶質有機層を形成する方法であって、前記方法は、インクをインクジェット印刷ヘッドから基板上に堆積させることであって、前記インクは、キャリアとガラス転移範囲を有する溶解または懸濁された膜を形成する第 1 の有機材料とによって規定される、ことと、

前記キャリアを除去し、前記膜を形成する第 1 の有機材料を堆積させ、焼成前有機層を前記基板上に形成することと、

前記ガラス転移範囲内から前記ガラス転移範囲を上回る焼成温度において、前記焼成前有機層を焼成し、有機発光素子のための結晶質有機層を形成することと

を含み、

前記結晶質有機層は、約 $1.0 \times 10^{-7} \text{ S/m}$ ~ 約 $1.0 \times 10^{-1} \text{ S/m}$ の伝導性を有する、方法。

(項目 1 6)

前記結晶質有機層は、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、および電子注入層のうちの少なくとも 1 つを備えている、項目 1 5 に記載の方法。

(項目 1 7)

項目 1 5 に記載の方法によって形成される結晶質有機層を備えている有機発光素子。

(項目 1 8)

有機層の屈折率を低下させる方法であって、前記方法は、

インクをインクジェット印刷ヘッドから透光性基板上に配置されている透光性電極上に堆積させることであって、前記インクは、キャリアと溶解または懸濁された膜を形成する第 1 の有機材料とによって規定される、ことと、

前記キャリアを除去し、前記膜を形成する第 1 の有機材料を堆積させ、第 1 の有機層を前記透光性電極上に形成することと、

第 2 のインクをインクジェット印刷ヘッドから前記第 1 の有機層に堆積させることであって、前記インクは、第 2 のキャリアと溶解または懸濁された膜を形成する第 2 の有機材料とによって規定される、ことと、

前記第 2 のキャリアを除去し、前記膜を形成する第 2 の有機材料を堆積させ、第 2 の有機層を前記第 1 の有機層上に形成することと

を含み、

前記第 1 の有機層の屈折率は、前記透光性基板の屈折率と前記第 2 の有機層の屈折率との間の中間である、方法。

(項目 1 9)

有機発光素子中の光散乱を増加させる方法であって、前記方法は、

インクをインクジェット印刷ヘッドから基板上に堆積させることであって、前記インクは、キャリアと溶解または懸濁された膜を形成する第 1 の有機材料とによって規定される、ことと、

前記キャリアを除去し、前記膜を形成する第 1 の有機材料を堆積させ、多層粗面有機層を形成することであって、前記多層粗面有機層は、約 2 ~ 約 20 のサブ層を備え、約 5 . 0 nm ~ 約 1 . 0 μm の粗度を有し、前記粗度は、 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ の面積内の表面厚偏差の二乗平均平方根として表される、ことと、

発光材料を前記多層粗面有機層を覆って堆積させ、発光層および有機発光素子積層を形成することと

を含み、

前記有機発光素子積層は、約 1 . 0 1 ~ 約 2 . 0 の光度効率を示す、方法。

(項目 2 0)

項目 1 9 に記載の方法によって形成されている有機発光素子。

(項目 2 1)

10

20

30

40

50

有機発光素子であって、
第1の電極と、

前記第1の電極を覆い、前記第1の電極に電気的に関連付けられている結晶質有機層であって、前記結晶質有機層は、約 $1.0 \times 10^{-7} \text{ S/m}$ ~ 約 $1.0 \times 10^{-1} \text{ S/m}$ の伝導性を有する、結晶質有機層と、

前記結晶質有機層を覆い、前記結晶質有機層に電気的に関連付けられている発光層であって、前記発光層は、励起に応じて、発光波長において光を放出する発光有機材料を備えている、発光層と、

前記発光層を覆い、前記発光層に電気的に関連付けられている第2の電極とを備えている、有機発光素子。

10

(項目22)

有機発光素子積層であって、
基板と、

前記基板上に形成されている乾燥膜有機材料層であって、前記乾燥膜有機材料層は、約2 ~ 約20のサブ層、前記基板に対向する第1の表面、および前記第1の表面と反対の第2の表面を備えている、乾燥膜有機材料層と、

前記乾燥膜有機材料層を覆う発光層であって、前記乾燥膜有機材料層は、前記基板と前記発光層との間にあり、前記発光層は、発光波長において光を放出する発光有機材料を備えている、発光層と

を備え、

20

前記第2の表面は、約 5.0 nm ~ 約 $1.0 \mu\text{m}$ の表面粗度を示し、前記表面粗度は、 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ の面積内の表面厚偏差の二乗平均平方根として表され、前記有機発光素子積層は、約 1.01 ~ 約 2.0 の光度効率を示す、有機発光素子積層。

【図面の簡単な説明】

【0024】

本教示の特徴および利点のさらなる理解は、本教示を図示するものであって、限定することを意図するものではない、付随の図面を参照して提供される。用語「印刷」が、これらの図面中で使用される場合、インクジェット印刷、熱印刷、または両方が、別様に規定されない限り、包含されることを意図する。

【図1】図1は、本教示の種々の実施形態による、プロセスフローを示す、流れ図である。

30

【図2A】図2A - 2Dは、本教示の種々の実施形態による、層堆積シーケンスを伴う、素子積層の概略図である。

【図2B】図2A - 2Dは、本教示の種々の実施形態による、層堆積シーケンスを伴う、素子積層の概略図である。

【図2C】図2A - 2Dは、本教示の種々の実施形態による、層堆積シーケンスを伴う、素子積層の概略図である。

【図2D】図2A - 2Dは、本教示の種々の実施形態による、層堆積シーケンスを伴う、素子積層の概略図である。

【図3】図3は、本教示の種々の実施形態による、HTM層厚を変動させ、素子発光スペクトルを調整するために使用することができる、VTEプロセス、熱印刷プロセス、インクジェット印刷プロセス、またはそれらの組み合わせを図示する、概略図である。

40

【図4】図4は、本教示の種々の実施形態による、有機発光素子のための乾燥された有機層を形成する方法の流れ図である。

【図5】図5は、本教示の種々の実施形態による、種々の堆積条件下で形成される3つの異なる膜形態を図示する、概略図である。

【図6】図6は、本教示の種々の実施形態による、有機発光素子のための結晶質有機層を形成する方法の流れ図である。

【図7】図7は、本教示の種々の実施形態による、光取り出し層として、熱印刷された低屈折率正孔輸送材料 (HTM) を使用して構築することができる、OLED積層を図示す

50

る、概略図である。

【図 8】図 8 は、本教示の種々の実施形態による、有機層の屈折率を低下させる方法の流れ図である。

【図 9】図 9 は、本教示の種々の実施形態による、有機発光素子中の光散乱を増加させる方法の流れ図である。

【図 10 A】図 10 A は、本教示の種々の実施形態による、ファブリペロー (FP) マイクロキャビティの基本モードの略図であって、 $m = 1$ 、対応する共振波長は、 $2n$ に等しく (すなわち、 $\lambda = 2n$)、キャビティ内の他の波長は、再配列された光学モード密度のため、抑制される。

【図 10 B】図 10 B は、本教示の種々の実施形態による、図 10 A に示されるファブリペロー (FP) マイクロキャビティに対する EML の位置付けの略図である。

【図 11】図 11 は、本教示の種々の実施形態に従って達成することができる、ファブリペロー (FP) マイクロキャビティモード ($m = 2$) の略図である。

【図 12】図 12 は、本教示の種々の実施形態による、素子積層の概略図であって、発光層 (EML) は、マイクロキャビティの波腹位置に形成され、光放出を向上させるために使用される。

【図 13】図 13 は、本教示の種々の実施形態による、HIL 2 厚 (xnm) の関数として、青色 OLED 発光色度を示す、グラフである。

【図 14】図 14 は、本教示の種々の実施形態による、有機発光素子のためのマイクロキャビティを形成する方法の流れ図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

種々の実施形態によると、OLED は、アノードとカソードとの間に配置され、それらと電気接続する、少なくとも 1 つの有機層を備えているように形成される。電流が印加されると、有機層に、アノードは、正孔を注入し、カソードは、電子を注入する。注入された正孔および電子は、それぞれ、反対の電荷を帯びた電極に向かって移動する。電子および正孔が、有機層内の同一の分子上に局在すると、励起されたエネルギー状態を有する局在電子 - 正孔対を備えている「励起子」が、形成される。光は、光電子放出機構を介して、励起子が緩和すると、放出される。

【0026】

方法は、OLED 素子または他の有機多層光発生構造の特性を制御するために、緩衝層を含む種々の層を形成するステップを含むことができる。例えば、緩衝層または他の層が、素子内に形成され、含まれることができ、該他の層は、正孔注入層 (HIL)、正孔輸送層 (HTL)、発光層 (EML)、電子輸送層 (ETL)、電子注入層 (EIL)、および遮断層 (BL) のうちの少なくとも 1 つを備えている。保護層等の他の層もまた、結果として生じる素子に形成、および / または組み込まれることができる。インク濃度、堆積 (蓄積) 率、質量堆積率、焼成温度、および / または焼成時間等の 1 つ以上のパラメータが、本明細書に説明されるように、最初の焼成される有機層、緩衝層、または任意の他の層が、1 つ以上の OLED 用途に好適な層を作製するための所望の特性を具備し得るように、採用および / または調節されることができる。

【0027】

インクジェット印刷、熱印刷、または両方は、層のうちの 1 つ以上を形成するために使用されることができ、多くのパラメータのうちの 1 つ以上を調節することによって、制御されることができる。パラメータは、有機層構造および粗度を変化させるため、および、有機層内に一意の特徴を生成するために調整されることができる。インクジェット印刷および / または熱印刷条件を制御することによって、有機層の構造および特性は、OLED 性能の 1 つ以上の側面が向上され得るように適応されることができる。膜堆積プロセスは、基板上への膜材料の蓄積を伴い得、堆積される材料が、最初に、分子レベルで堆積し、次いで、集塊を形成する。集塊は、次いで、島状構造となるサイズに成長し、次いで、合体し、最後に、連続膜を形成することができる。低充填密度および強結合指向性を有する

10

20

30

40

50

典型的有機材料の場合、これらは、非晶質状態で堆積されることができる。熱照射の影響下または溶媒蒸気の存在下、有機分子は、膜成長の間、表面移動、再配列、および/または緩和を受け得、これは、結果として、特に高堆積率での円柱状または結晶質構造の成長につながり得る。さらに、膜が、熱処理を受け、表面張力が内部摩擦を克服するほど十分に粘度が低い場合、膜は、リフローを開始することができる。膜が、下層基板と適切に適合しない場合、基板を引き上げ、そこから除湿を開始することができ、その結果、例えば、スピノーダル分解によって、異なる表面パターンを形成し得る。ある場合には、本教示のインクジェット印刷および/または熱印刷された膜は、例えば、シード層または緩衝層として作用し、他の層の堆積のためのクッションを提供することができる。ある場合には、他の層が、OLED積層の残りの層を備えていることができる。インクジェット印刷および/または熱印刷と堆積後熱処理の組み合わせを使用して、マイクロまたはナノスケールにおいて、独特の表面パターンを生成することができる。層厚が、変更されることができるか、または有機層の表面粗度が、変更されることができ、そのような変更は、光度効率等の特徴を向上させるために実装され得る。

10

20

30

40

50

【0028】

図面を参照すると、図1は、本教示の種々の実施形態による、プロセスフロー10を示す、流れ図である。OLED基板20は、基板フロントエンド30の一部として提供されることができる。HIL/HTLインク40が、インクジェット印刷または熱印刷50を使用して、OLED基板20に適用され、基板フロントエンド30を構築することができる。基板フロントエンド30は、インク移転後、焼成後処理60に曝されることができる。基板バックエンド70は、次いで、最終OLED80が形成され得るように、完成したフロントエンド上に構築されることができる。

【0029】

残りの図面を参照すると、異なる図面において使用される同じ参照番号は、他の図面に関連して説明されるような同一の層材料および厚さを示す。図2A-2Dは、本教示に従って形成される層堆積シーケンスを伴う、素子積層の概略図である。積層はそれぞれ、フロントエンド(FE)、介在インクジェット印刷または熱印刷された正孔輸送材料(HTM)層88、およびバックエンド(BE)を有する。図2Aは、本教示の種々の実施形態に従って製作され得る、OLED積層の略図である。積層のフロントエンドは、アノード82、HIL84、およびHTM層86を備えていることができる。積層のバックエンドは、HTL90、EML94、ETL96、およびカソード98を備えていることができる。追加の層、置換層、または異なる配列の層もまた、使用されることができる。アノード82は、例えば、インジウムスズ酸化物(ITO)を含むことができる。HIL84は、任意の好適な厚さ、例えば、10nm~50nm厚または30nm厚であることができ、例えば、米国特許出願公開第US2011/0057171A1号に説明され、参照することによって全体として本明細書に組み込まれる材料を含むことができる。HTM層86は、任意の好適な厚さ、例えば、10nm~30nm厚または20nm厚であることができ、例えば、米国特許出願公開第US2007/0134512A1号に示され、参照することによって全体として本明細書に組み込まれる化学式2の材料を含むことができる。HTL90は、任意の好適な厚さ、例えば、10nm~30nm厚または20nm厚であることができ、NPBを含むことができる。EML94は、任意の好適な厚さ、例えば、10nm~50nm厚または30nm厚であることができる。ETL96は、任意の好適な厚さ、例えば、10nm~30nm厚または20nm厚であることができ、例えば、米国特許出願公開第US2009/0167162A1号に説明され、参照することによって全体として本明細書に組み込まれる材料を含むことができる。カソード98は、フッ化リチウムおよび/またはアルミニウムを含むことができる。

【0030】

図2Bは、本教示による、別のOLED積層の略図である。積層のフロントエンド(FE)は、アノード82およびHIL84を備えていることができる。積層のバックエンド(BE)は、HTL90、EML94、ETL96、およびカソード98を備えているこ

とができる。種々の層の厚さは、図 2 A に関連して説明されるものと同一であることができる。

【 0 0 3 1 】

図 2 C は、本教示の種々の実施形態による、さらに別の積層の略図である。積層のフロントエンド (F E) は、アノード 8 2 および H I L 8 4 を備えていることができる。積層のバックエンド (B E) は、H T M 層 8 6、H T L 9 0、E M L 9 4、E T L 9 6、およびカソード 9 8 を備えていることができる。種々の層の厚さは、図 2 A に関連して説明されるものと同一であることができる。

【 0 0 3 2 】

図 2 D は、本教示の種々の実施形態による、さらに別の積層の略図である。積層のフロントエンド (F E) は、アノード 8 2、H I L 8 4、および H T M 層 8 6 を備えていることができる。積層のバックエンド (B E) は、別の H T M 層 8 6、H T L 9 0、E M L 9 4、E T L 9 6、およびカソード 9 8 を備えていることができる。種々の層の厚さは、図 2 A に関連して説明されるものと同一であることができる。

10

【 0 0 3 3 】

本教示のインクジェット印刷または熱印刷方法は、いくつかのパラメータのいずれかを変更することによって、膜厚が修正されることを可能にする。例えば、本方法は、液体インク中の具体的有機材料濃度、具体的印刷ピッチ、ピクセルあたりの具体的インク滴下数、および/または具体的蒸着条件 (例えば、圧力、温度、および持続時間) の使用を伴い得る。H I L または H T L を堆積させるためのインク調製は、続いて使用されるであろう、具体的 E M L インクを考慮することができる。「フロントエンド」(F E) は、インクジェット印刷または熱印刷前に堆積されるそれらの層および行われるステップを指す。O L E D フロントエンドプロセスは、基板化学洗浄、漱ぎ、焼成、U V オゾン処理、酸素プラズマ洗浄、および V T E または他の堆積方法による、H I L または H T L の塗膜を含むことができる。「バックエンドプロセス」(B E) は、V T E による H I L または H T L の塗膜、E M L の堆積、E T L の堆積、および電極の形成を含むことができる。プロセスが、アノードまたはカソードから開始するかどうかに応じて、F E または B E と関連付けられた層は、反転されることができる。本教示による、いくつかの F E および B E プロセスの実施例が、図 3 に示される。

20

【 0 0 3 4 】

図 3 は、F E および B E 層と、H T M 層を形成するために使用され得る、種々の堆積技法および堆積技法の組み合わせとを図示する、概略図である。図から分かるように、V T E プロセス、熱印刷プロセス、インクジェット印刷プロセス、またはそれらの組み合わせを使用して、例えば、厚さを変えた異なる H T M 層を形成することができる。堆積技法は、本教示に従って、素子発光スペクトルを調整するように適応されるすることができる。フロントエンド (F E) においてアノード 8 2 および H I L 8 4 を備えた O L E D 積層が、示される。H T M 層 1 0 0 は、フロントエンドとバックエンドとの間に位置し、熱印刷、インクジェット印刷、V T E、またはそれらの組み合わせによって、堆積されることことができる。バックエンドは、H T L 9 0、E M L 9 4、E T L 9 6、およびカソード 9 8 を備えていることができる。H T M 層 1 0 0 の 4 つの異なる実施形態が、示される。実施形態 A は、V T E - H T M 層 1 0 2 後、インクジェット印刷または熱印刷された H T M 層 8 8 を形成することを含む。実施形態 B は、インクジェット印刷または熱印刷単独によって、H T M 層 8 8 を形成するステップを含む。実施形態 C は、V T E - H T M 層 1 0 4 の形成と組み合わせで、インクジェット印刷または熱印刷によって、H T M 層 8 8 を形成することを含む。実施形態 D は、第 1 の V T E - H T M 層 1 0 2 を形成することと、インクジェット印刷または熱印刷によって、H T M 層 8 8 を形成することと、第 2 の V T E - H T M 層 1 0 4 を形成することとを、この順序において、または別の順序において、含む。

30

40

【 0 0 3 5 】

図 4 は、本教示によって提供される、有機発光素子のための乾燥された有機層を形成する熱印刷方法を図示する。方法は、適用、励起、移転、および焼成ステップを含むことが

50

できる。例えば、図4は、本教示による、有機発光素子のための乾燥された有機層を形成する方法110の流れ図である。適用ステップ120後、励起ステップ130、移転ステップ140、および焼成ステップ150が続くように示される。

【0036】

液体インクが、最初に、有機発光素子の層を形成するために、移転表面に適用されることができる。液体インクは、キャリア流体、および溶解または懸濁された膜を形成する有機材料によって規定されることができる。移転表面は、次いで、実質的に、キャリア流体を蒸発させ、乾燥膜有機材料を移転表面上に形成するように励起されることができる。乾燥膜有機材料は、次いで、乾燥膜有機材料が、実質的に、固相において、基板上に堆積されるように、移転表面から、基板に移転されることができる。移転表面は、移転の際、基板から、約1.0 μm ~ 約50.0 mmの距離、例えば、基板から、約10.0 μm ~ 約100.0 μmの距離に位置付けられることができる。乾燥膜有機材料は、約0.1 nm / 秒 ~ 約1.0 mm / 秒の率で層厚を築き上げるように堆積され、焼成前有機層を基板上に形成することができる。焼成前有機層は、約50 ~ 約250 の第1の焼成温度において、約5.0 ミリ秒 ~ 約5.0 時間の第1の焼成時間の間、焼成され、有機発光素子のための第1の焼成された有機層を形成することができる。

10

【0037】

任意のタイプの移転表面または組み合わせの移転表面タイプが、本教示の方法とともに採用されることができる。移転表面タイプの実施例として、ノズル、平坦表面、およびチャンネルが挙げられ得る。任意の数の移転表面が、採用されることができ、任意の特定の移転表面は、インク、有機材料、または他の種類の材料を吐出または別様に移転するための1つ以上の開口部を備えていることができる。有機材料は、1つ以上のタイプの有機分子を含むことができる。「有機材料」は、本明細書で説明される場合、少なくとも1つの種類の有機材料を含むが、有機材料はまた、無機性質の不純物または少量の無機材料を含むことができる。

20

【0038】

移転ステップは、有機材料を基板上に移転することを含むことができる。移転表面は、少なくとも1つの有機材料の堆積の間、基板から任意の所望の距離に位置付けられることができ、選定される距離は、所望の特性を堆積される有機層に提供するために利用されることができる。移転表面と基板との間の距離は、例えば、約1.0 μm ~ 約500 mm、約20 μm ~ 約10 mm、約30 μm ~ 約2.0 mm、約10.0 μm ~ 約100.0 μm、約40 μm ~ 約60 μm、または約50 μmであることができる。これらの距離は、焼成ステップを含まない実施形態においても使用されることができる。

30

【0039】

いくつかの実施形態では、インクジェット印刷技法が、熱印刷技法の代わりに、堆積ステップのために使用される。インクジェット印刷または熱印刷が使用されるかどうかにかかわらず、焼成前有機層が形成され、次いで、以下に説明されるように、さらに処理されることができる。

【0040】

堆積ステップの間に堆積される少なくとも1つの有機材料は、任意の所望の率において、層厚を築き上げ、焼成前有機層を形成することができる。例えば、層厚は、約0.1 nm / 秒 ~ 約1.0 mm / 秒、約0.5 nm / 秒 ~ 約750 μm / 秒、約1.0 nm / 秒 ~ 約600 μm / 秒、約5.0 nm / 秒 ~ 約500 μm / 秒、約10 nm / 秒 ~ 約400 μm / 秒、約25 nm / 秒 ~ 約250 μm / 秒、約50 nm / 秒 ~ 約100 μm / 秒、約100 nm / 秒 ~ 約1.0 μm / 秒、約150 nm / 秒 ~ 約750 nm / 秒、または約250 nm / 秒 ~ 約500 nm / 秒の率において、築き上げられることができる。

40

【0041】

焼成前有機層または堆積される任意の他の有機層は、任意の所望の温度において、任意の所望の持続時間の間、焼成されることができる。好ましくは、層は、少なくとも、移転される有機材料のガラス転移温度の温度において焼成される。焼成温度は、約30 ~ 約

50

450、約40～約400、約45～約300、約50～約250、約55～約235、約60～約220、約70～約205、約80～約180、または約100～約160であることができる。

【0042】

焼成持続時間または2つの異なる焼成時間の間の焼成持続時間の差異は、約5.0ミリ秒～約5.0時間、約10ミリ秒～約2.5時間、約50ミリ秒～約1.5時間、約100ミリ秒～約1.0時間、約250ミリ秒～約30分、約500ミリ秒～約15分、約1.0秒～約10分、約5.0秒～約2.5分、約10秒～約1.0分、約15秒～約50秒、または約20秒～約45秒であることができる。例えば、焼成は、基板を高温まで加熱し、一定期間の間、例えば、約3分、約150～約180に保持することができる。温度は、HILまたはHTL有機材料のガラス転移温度に近づき、またはそれを超え、有機材料をリフローまたは再配列させ、したがって、表面粗度を最小限にすることができる。焼成温度および時間は、層の結晶化または再蒸発を防止するように、ある限界を超えないように設定されることができる。

10

【0043】

方法は、任意の所望の回数だけ行われ、任意の所望の層数を形成することができる。複数の焼成された有機層が形成される場合、各後続層の焼成温度は、以前に焼成された層または複数の層を焼成するために使用された焼成温度未満であるべきである。すなわち、各層からのガラス転移温度まで加熱することが所望される場合、各続いて焼成される層のガラス転移温度は、以前に焼成された層の移動または改変を防止あるいは最小限にするように、任意の先行焼成層のガラス転移温度未満であるべきである。2つの連続して堆積される層の焼成温度および/またはガラス転移温度の差異は、約1.0～約500、約15～約250、約20～約100、約25～約75、約40～約70、または約45～約65であることができる。例えば、第1の有機層のための焼成温度は、約50～約250であることができ、第2の有機層のための焼成温度は、約50～約235であることができるが、第1の層のために使用されたもの未満であり、第3の有機層のための焼成温度は、約50～約220であることができるが、第2の層のために使用されるもの未満である等となる。いくつかの実施形態では、特定の有機層は、1つ以上の温度で焼成されることができる。後続層のための焼成持続時間は、以前の層の焼成時間と同一またはそれ未満であることができる。例えば、第2の焼成時間は、第1の焼成時間未満であることができ、第3の焼成時間は、第2の焼成時間未満であることができ、第4の焼成時間は、第3の焼成時間未満であることができ、第5の焼成時間は、第4の焼成時間未満であることができる。

20

30

【0044】

本明細書により詳細に説明されるように、インク濃度、堆積（移転／蓄積）率、質量堆積率、焼成温度、および/または焼成時間等の1つ以上のパラメータが、特定の所望の特性を伴う有機層を産生するために、採用および/または変動されることができる。例えば、堆積率および焼成時間のうちの少なくとも1つは、有機層が、結晶質性を有するように調節されることができる。より高速の堆積（移転蓄積）率、より高い温度における焼成、および/またはより長い焼成時間の間の焼成の採用は、結晶質層の達成を支援することができる。堆積率および焼成時間のうちの少なくとも1つは、有機層が、多孔性を有するように調節されることができる。いくつかの実施形態では、高速堆積率、低焼成温度、および/または短焼成時間は、多孔性層をもたらすのに役立つ。より高い質量堆積率、低焼成温度、および/または短焼成時間は、粗面層を産生するために使用されることができる。堆積率および焼成時間のうちの少なくとも1つは、焼成された層が、粗面性を有するように調節されることができる。

40

【0045】

図5は、本教示の種々の実施形態による、種々の堆積条件下で形成される3つの異なる膜形態を図示する、概略図である。正孔輸送材料（HTM）は、ガラス基板上に積層されたインジウムスズ酸化物層を含み得るアノード82に融剤をインクジェット印刷する、ま

50

たは融剤を熱印刷することによって、堆積されることができる。図の左側に示される積層では、ナノ結晶質形態を有するインクジェット印刷または熱印刷されたHTM層106が、アノード82上に形成され、VTE-HTM層102、HTL90、EML94、ETL96、およびカソード98によって覆われて示される。図の中央に示される積層では、ナノ多孔性形態を有するインクジェット印刷または熱印刷されたHTM層108が、アノード82上にあり、VTE-HTM層102、HTL90、EML94、ETL96、およびカソード98と続くように示される。図の右側に示される積層では、粗面/高密度HTM層103が、アノード82上にあり、HTL91、EML95、ETL96、およびカソード98が続くように示される。

【0046】

移転表面から移転される有機材料の移転率は、例えば、特定の時間期間にわたって吐出される有機材料の質量の観点から、調節されることができる。質量移転率は、約0.5 ng/秒～約500 μg/秒、約1.0 ng/秒～約100 μg/秒、約5.0 ng/秒～約80 μg/秒、約15 ng/秒～約10 μg/秒、約50 ng/秒～約1 μg/秒、約100 ng/秒～約500 ng/秒、または約200 ng/秒～約400 ng/秒であることができる。

【0047】

有機層は、任意の所望の厚さから形成されることができる。有機層は、約0.5 nm～約100 μm、約1.0 nm～約50 μm、約10 nm～約10 μm、約20 nm～約1.0 μm、約50 nm～約500 nm、または約100 nm～約300 nmの厚さを有することができる。

【0048】

有機層のいずれも、任意の所望の密度から形成されることができる。有機層は、約0.1 g/cm³～約7.5 g/cm³、約0.25 g/cm³～約5.0 g/cm³、約0.5 g/cm³～約2.5 g/cm³、約1.0 g/cm³～約2.0 g/cm³、または約1.25 g/cm³～約1.5 g/cm³の密度を有することができる。

【0049】

有機層のいずれも、任意の所望の表面粗度から形成されることができる。有機層は、10 μm²の面積内の表面厚偏差の二乗平均平方根として表される、約0.1 nm～約10 μm、約0.25 nm～約5.0 μm、約0.5 nm～約1.0 μm、約0.5 nm～約10.0 nm、約1.0 nm～約500 nm、約5.0 nm～約250 nm、約10 nm～約125 nm、約20 nm～約100 nm、約25 nm～約75 nm、または約40 nm～約50 μmの表面粗度を有することができる。例えば、粗度は、20 nm未満または5 nm未満のスケールで提供されることができる。いくつかの実施形態では、測定される面積は、10 μm×10 μm表面である。

【0050】

第1の焼成される有機層または本明細書に説明される任意の他の有機層は、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、および遮断層のうち少なくとも1つを備えていることができる。本明細書で使用される場合、用語「有機」は、光電子素子を製作するために使用され得る、小分子有機材料ならびに高分子を含むことができる。小分子は、高分子ではない、任意の有機材料を指すことができ、「小分子」は、サイズおよび/または質量が比較的大きいことが可能である。小分子は、反復単位を含むことができる。小分子はまた、例えば、高分子骨格上のペンダント基として、または骨格の一部として、高分子に組み込まれることができる。小分子はまた、核部分に構築された一連の化学殻から成る dendrimer の核部分としての役割も果たすことができる。dendrimer の核部分は、蛍光性または燐光性小分子エミッタであることができる。dendrimer は、「小分子」であることができ、OLEDの分野で使用される全dendrimerは、小分子であることができる。小分子は、概して、単一の分子量を伴う明確な化学式を有する一方、高分子は、化学式および分子量範囲または分子毎に変動し得る重量を有する。本明細書で使用される場合、「有機」はまた、ある場合には、炭化水素およびヘテロ原子置換炭化水素リ

10

20

30

40

50

ガンドの金属錯体を含むことができる。

【0051】

任意の好適な正孔注入材料が、正孔注入層または他の層のために採用されることができる。正孔注入層(HIL)は、アノードから正孔注入材料への効率的正孔注入を提供するように、アノード表面を平坦化または湿潤させることができる。いくつかの実施形態では、正孔注入層は、スピン塗膜された高分子、例えば、PEDOT:PSS等の溶液堆積された材料を含むことができるか、または蒸着された小分子材料、例えば、CuPcまたはMTDATAを含むことができる。正孔注入層はまた、それらの本明細書に説明される相対的イオン化ポテンシャル(IP)エネルギーによって定義されるような、HILの第1の側の隣接するアノード層およびHILの第2の反対側の正孔輸送層と好ましく調和するHOMO(最高占有分子軌道)エネルギー準位を有する電荷担持成分を有することができる。「電荷担持成分」は、実際に正孔を輸送する、HOMOエネルギー準位に関与する材料である。この成分は、HILの基材であることができる、またはドーパントであることができる。ドーパされたHILの使用は、ドーパントが、その電気特性のために選択され、主体が、濡れ性、可撓性、頑丈さ等の形態特性のために選択されることを可能にする。HIL材料の特性は、正孔が、アノードからHIL材料に効率的に注入され得るように提供されることができる。HILの厚さは、アノード層の表面を平坦化または湿潤させるのに役立つために十分な厚さ、例えば、約10nm~約50nmの厚さであることができる。

10

【0052】

任意の好適な正孔輸送材料は、正孔輸送層または他の層のために採用されることができる。例えば、正孔輸送層は、正孔を輸送可能な材料を含むことができる。正孔輸送層は、真性(ドーパされていない)であることができるか、またはドーパされることができる。ドーピングは、伝導性を向上させるために使用されることができる。-NPDおよびTPDは、真性正孔輸送層の実施例である。Forrest、他の米国特許出願公開第US2003/0230980A1号に説明され、参照することによって全体として本明細書に組み込まれる、p-ドーパ正孔輸送層の実施例は、モル比50:1において、F₄-TCNQでドーパされたm-MTDAである。他の正孔輸送層も、使用されることができる。

20

【0053】

任意の好適な発光材料が、発光層(EML)のために採用されることができる。EMLは、電流がアノードとカソードとの間を通過されると、光を放出可能な有機材料を備えていることができる。発光層は、燐光性発光材料を含むことができるが、蛍光性発光材料が、代わりに、または加えて、使用されることもできる。燐光性材料は、より高い発光効率を有することができる。発光層はまた、発光材料でドーパされた、電子および/または正孔を輸送可能な主体材料を含むことができ、発光材料は、例えば、電子、正孔、および/または(励起子が光電子放出機構を介して発光材料から緩和するような)励起子を捕捉し得る。発光層は、輸送および発光特性を組み合わせる、単一材料を含むことができる。発光材料が、ドーパントまたは主成分であるかどうかにかかわらず、発光層は、発光材料の発光を調整する、ドーパント等の他の材料を含むことができる。EMLは、組み合わせ、光の所望のスペクトルを放出可能な複数の発光材料を含むことができる。燐光性発光材料の実施例として、Ir(ppy)₃が挙げられる。蛍光性発光材料の実施例として、DCMおよびDMQAが挙げられる。主体材料の実施例として、Alq₃、CBP、およびmCPが挙げられる。発光材料および主体材料の実施例は、Thompson、他の米国特許第US6,303,238B1号に説明されており、参照することによって全体として本明細書に組み込まれる。

30

40

【0054】

発光材料は、いくつかの方法でEML内に含まれることができる。例えば、発光小分子が、高分子内に組み込まれることができる。例えば、小分子は、共重合体を形成するように、高分子の骨格内への組み込みによって、または高分子上にペンダント基として結合す

50

ることによって、別個かつ異なる分子種として、高分子内に組み込まれることができる。他の発光層材料および構造も、使用されることができる。例えば、小分子発光材料は、デンドリマーの核として存在することができる。

【0055】

任意の好適な電子輸送材料が、電子輸送層のために採用されることができる。電子輸送層は、電子を輸送可能な材料を含むことができる。電子輸送層は、真性である（ドーピングされていない）か、またはドーピングされるることができる。ドーピングは、伝導性を向上させるために使用されることができる。Alq₃は、真性電子輸送層の実施例である。n-ドーピング電子輸送層の実施例は、Forrest、他の米国特許出願公開第US2003/02309890A1号に説明され、参照することによって全体として本明細書に組み込まれるように、モル比1:1において、LiでドーピングされたBPhenである。他の電子輸送層も、代わりに、または加えて、使用されることができる。

10

【0056】

任意の好適な電子注入材料が、電子注入層のために採用されることができる。電子注入層は、電子輸送層内への電子の注入を改善する、任意の層であることができる。LiF/Alは、隣接する層から、電子を電子輸送層に注入する、電子注入層として使用され得る、材料の実施例である。他の材料または材料の組み合わせも、注入層のために使用されることができる。注入層の実施例は、米国特許出願公開第US2004/0174116A1号に提供されており、参照することによって全体として本明細書に組み込まれる。

20

【0057】

遮断層は、EMLを離れる、電荷キャリア（電子または正孔）の数および/または励起子の数を低減させるために使用されることができる。電子遮断層は、EMLとHTLとの間に位置し、電子が、HTLの方向に発光層から離れないように遮断することができる。含まれる場合、正孔遮断層は、EMLとETLとの間に位置し、正孔が、電子輸送層の方向に発光層から離れないように遮断することができる。遮断層はまた、または代わりに、励起子が、発光層から拡散しないように遮断するために使用されることができる。遮断層の理論および使用は、Forrest、他の米国特許第6,097,147号および米国特許出願公開第US2003/02309890A1号により詳細に説明されており、参照することによって全体として本明細書に組み込まれる。「遮断層」は、必ずしも、電荷キャリアおよび/または励起子を完全に遮断するわけではないが、素子を通る電荷キャリアおよび/または励起子の輸送を有意に阻害する障壁を提供することができる層である。素子内のそのような遮断層の存在は、実質的に、遮断層を欠いた類似素子と比較して、より高い効率をもたらすことができる。遮断層は、OLEDの所望の領域に発光を閉じ込めるために使用されることができる。

30

【0058】

保護層は、後続製作プロセスの間、下層を保護するために使用されることができる。例えば、金属または金属酸化物電極を製作するために使用されるプロセスは、有機層に損傷を及ぼし得、保護層は、そのような損傷を低減または排除するために使用されることができる。保護層は、素子の動作電圧を有意に増加させないように、輸送するキャリアのタイプに対して、高キャリア移動度を有することができる。CuPc、BCP、および種々の金属フタロシアニンは、保護層内で使用され得る材料の実施例である。他の材料または材料の組み合わせも、使用されることができる。保護層の厚さは、好ましくは、有機保護層が堆積された後に生じる、製作プロセスによる下層への損傷が最小限となるように十分に厚いが、素子の動作電圧を有意に増加させるほど厚くないものであることができる。保護層は、その伝導性を増加させるようにドーピングされることができる。例えば、CuPcまたはBCP保護層は、Liでドーピングされることができる。保護層は、米国特許出願公開第US2004/0174116A1号に説明され、参照することによって全体として本明細書に組み込まれるように採用されることができる。

40

【0059】

本明細書の装置および方法によって堆積され得る材料として、とりわけ、有機材料、金

50

属材料、ならびに、無機半導体および絶縁体（例えば、無機酸化物、カルコゲニド、I V族半導体、I I I - V族化合物半導体、およびI I - V I族半導体）が挙げられる。以下の材料または当技術分野において公知のその他のいずれかが、採用され得る：4, 4 - N, N - ジカルバゾール - ビフェニル m - M T D A T A : 4, 4, 4 " - トリス (3 - メチルフェニルフェニルアミノ) トリフェニルアミン (C B P) ; 8 - トリス - ヒドロキシキノリン・アルミニウム (A l q₃) ; 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン (B p h e n) ; テトラフルオロ - テトラシアノ - キノジメタン (F₄ - T C N Q) ; トリス (2 - フェニルピリジン) - イリジウム (I r (p p y)₃) ; 2, 9 - ジメチル - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン (B C P) ; 銅フタロシアニン (C u P c) ; インジウムスズ酸化物 (I T O) ; N, N - ジフェニル - N - N - ジ (1 - ナフチル) - ベンジジン (N P D) ; N, N - ジフェニル - N - N - ジ (3 - トリ) - ベンジジン (T P D) ; 1, 3 - N, N - ジカルバゾール - ベンゼン (m C P) ; 4 - (ジシアノエチレン) - 6 - (4 - ジメチルアミノスチリル - 2 - メチル) - 4 H - ピラン (D C M) ; N, N - ジメチルキナクリドン (D M Q A) ; ポリ (3, 4 - エチレンジオキシチオフェン) (P E D O T) とポリスチレンスルホン酸 (P S S) の水分散液 ; N, N - ジ (ナフタレン - 1 - y l) - N, N - ジフェニル - ベンジジン (N P B) 、および第 U S 2 0 0 9 / 0 0 4 5 7 3 9 A 1 号に説明され、参照することによって全体として本明細書に組み込まれる、他の材料 ; 第 U S 2 0 0 9 / 0 1 6 7 1 6 2 A 1 号に説明され、参照することによって全体として本明細書に組み込まれるもの等の電子輸送材料 ; ならびに、例えば、第 U S 2 0 0 7 / 0 1 3 4 5 1 2 A 1 号に説明され、参照することによって全体として本明細書に組み込まれる、正孔輸送材料。

10

20

【0060】

移転または別様に堆積されるべき材料は、特定の堆積方法と適合性があるように修正されることができる。例えば、分岐または非分岐アルキルおよびアリール基等の置換基が、溶液処理を受けるその能力を向上させるために、小分子内で使用されることができる。置換基が、使用されることができる。非対称材料は、再結晶化する傾向が低くあり得るため、非対称構造を伴う材料は、対称構造を有するものより優れた溶液処理可能性を有し得る。デンドリマー置換基は、溶液処理を受ける小分子の能力を向上させるために使用されることができる。

【0061】

本教示の方法は、概して、インクジェット印刷または熱印刷用印刷ヘッドを採用し、少なくとも1つの有機層または他の層を基板上に堆積させる。真空熱蒸着 (V T E) 等による他の手段による堆積も、代替として、または加えて、1つ以上の層を基板上に形成するために使用されることができる。例えば、本方法はさらに、真空熱蒸着によって、少なくとも1つの有機材料または他の材料を基板および第1の焼成された有機層のうちの少なくとも1つ上に堆積させ、有機層を形成することを含むことができる。真空熱蒸着ステップは、インクジェット印刷または熱印刷ステップ前および/または後に行われることができる。熱印刷、インクジェット印刷、真空熱蒸着、または他の堆積方法の任意の組み合わせを採用して、1つ以上の層を築き上げることができる。例えば、インクジェット印刷または熱印刷および真空熱蒸着の組み合わせを採用して、緩衝層を堆積させることができる。インクジェット印刷または熱印刷および真空熱蒸着の組み合わせは、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、および電子注入層のうちの少なくとも1つを築き上げるために採用されることができる。

30

40

【0062】

堆積ステップおよび焼成ステップのうちの少なくとも1つは、不活性雰囲気内で行われることができる。他のステップもまた、不活性雰囲気内で行われることができる。任意の好適な不活性雰囲気が、採用されることができる。例えば、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、または任意のそれらの組み合わせを含む、雰囲気が、採用されることができる。非不活性雰囲気もまた、採用されることができる。不活性雰囲気が採用されるとき、完全に不活性である必要はなく、低レベルの反応性分子を含むことが

50

できる。ある場合には、窒素気体 (N_2) 雰囲気、100ppm以下の酸素気体を含むように使用されることができる。

【0063】

本教示に従って使用される基板は、所望の構造特性を提供する、任意の好適な基板であることができる。基板は、可撓性または剛体であることができる。基板は、透明、半透明、透光性、または不透明であることができる。プラスチックおよびガラスは、好ましい剛体基板材料の実施例である。プラスチックおよび金属箔は、好ましい可撓性基板材料の実施例である。基板は、回路の製作を促進する、半導体材料を含むことができる。例えば、基板は、その上に回路が製作され、続いて、基板上に堆積されるOLED層を制御可能なシリコンウエハを備えていることができる。他の基板材料も、使用されることができる。基板の材料および厚さは、所望の構造および光学特性を得るために選定されることができる。

10

【0064】

1つ以上の電極が、本教示の方法、装置、およびシステム内で採用されることができる。電極は、アノード、カソード、または両方を備えていることができる。第1の焼成された有機層または別の層は、電極に直に隣接して形成されることができる。第1の焼成された有機層または他の層は、直接、電極上に形成されることができる。第1の電極の移転、堆積、または他の適用を含む方法はさらに、第2の電極を1つ以上の第1の焼成された有機層上またはその上に堆積される層上に移転し、OLED構造を形成することを含むことができる。少なくとも1つの有機層または他の層が、第1の焼成された有機層と第2の電極との間に堆積されることができる。

20

【0065】

OLEDは、概して(常時ではないが)、電極のうちの少なくとも1つを通して光を放出するように意図され、1つ以上の透明電極は、有機光電子素子において有用であり得る。例えば、インジウムスズ酸化物(ITO)等の透明電極材料が、使用されることができる。米国特許第5,703,436号および第5,707,745号に説明され、参照することによって全体として本明細書に組み込まれるような透明上部電極が、使用されることもできる。透明底部電極が、透明上部電極の代わりに、またはそれと組み合わせで、使用されることもできる。一方の電極を通してのみ、光を放出するように意図された素子の場合、他方の電極は、透明である必要はなく、代わりに、高電気伝導性を有する、厚く、かつ反射性の金属層を備えていることができる。一方の電極を通してのみ光を放出するように意図された素子の場合、他方の電極は、不透明および/または反射性であることができる。電極が、透明である必要がない場合、より厚い層の使用は、より優れた伝導性およびより優れた安定性を提供することができ、反射性電極の使用は、透明電極に向かって光を反射させることによって、他方の電極を通して放出される光の量を増加させることができる。

30

【0066】

完全または部分的に透明である素子は、両方の電極が、少なくとも部分的に透明である場合、本教示に従って作製されることができる。いくつかの実施形態では、側面放出型OLEDが、製作されることができ、一方または両方の電極は、そのような素子内で不透明または反射性であることができる。

40

【0067】

電極、アノード、またはカソードは、任意の好適な材料または材料の組み合わせから構築されることができる。本教示に従って使用されるアノードは、正孔を有機層に輸送するために十分に伝導性である、任意の好適なアノードであることができる。アノード材料として、インジウムスズ酸化物(ITO)、インジウム酸化亜鉛(IZO)、アルミニウム酸化亜鉛(ALZnO)、および金属等の伝導性金属酸化物が挙げられ得る。アノードおよび基板は、OLED積層のアノード側からの発光を可能にする素子を生成するために十分に透明であることができる。透明基板およびアノードの組み合わせの実施例は、ガラスまたはプラスチック(基板)上に堆積される市販のITO(アノード)である。可撓性お

50

よび透明基板アノードの組み合わせは、米国特許第 5, 844, 363 号および第 US 6, 602, 540 B 2 号に説明されており、参照することによって全体として本明細書に組み込まれる。アノードは、透光性、透明、半透明、不透明、および/または反射性であることができる。アノードの材料および厚さは、所望の伝導性および光学特性を得るために選定されることができる。アノードが、透明である場合、特定の材料のための厚さの範囲が存在し得、それによって、材料は、所望の伝導性を提供するために十分に厚いが、所望の透明度、ある場合には、可撓性を提供するために十分に薄い。他のアノード材料および構造も、使用されることができる。

【0068】

カソードは、カソードが、電子を伝導させ、素子の有機層内にそれらを注入可能であるように、当技術分野において公知の任意の好適な材料または材料の組み合わせを含むことができる。カソードは、透光性、透明、半透明、不透明、および/または反射性であることができる。金属および金属酸化物は、好適なカソード材料の実施例である。カソードは、単一層を備えていることができる、または複合構造を有することができる。例えば、カソードは、薄い金属層およびより厚い伝導性金属酸化物層を有する、複合カソードとして提供されることができる。複合カソードでは、より厚い層のための材料として、ITO、IZO、および当技術分野において公知の他の材料が挙げられ得る。米国特許第 5, 703, 436 号、第 5, 707, 745 号、第 US 6, 548, 956 B 2 号、および第 US 6, 576, 134 B 2 号（参照することによって全体として本明細書に組み込まれる）は、Mg:Ag 等の金属の薄層と、上層の透明な電氣的に伝導性であるスパッタ堆積された ITO 層とを有する、複合カソードを含む、カソードの実施例を説明する。他のカソード材料および構造も、使用されることができる。薄膜トランジスタ (TFET) および/または他の電子要素も、OLED 内に、例えば、電極に隣接して、組み込まれることができる。

【0069】

熱印刷は、米国特許出願公開第 US 2008/0311307 A 1 号、第 US 2008/0308037 A 1 号、第 US 2006/0115585 A 1 号、第 US 2010/0188457 A 1 号、第 US 2011/0008541 A 1 号、第 US 2010/0171780 A 1 号、および第 US 2010/0201749 A 1 号に説明され、参照することによって全体として本明細書に組み込まれるような方法およびインクを使用して行われることができる。インクディスペンサおよび移転表面、例えば、組み合わせて、印刷ヘッドを備えていることができるノズルが、採用されることができる。インクディスペンサは、例えば、インクジェットを備えていることができ、移転表面は、実質的に、乾燥または固体形態において、材料の膜を排出するように適応されることができる。液体インクを 1 つ以上の移転表面上/内に吐出するための任意の数の開口部 (オリフィス) を有する、インクジェットディスペンサが、採用されることができる。始動に応じて、インク液滴は、チャンバから吐出されることができる。インクを吐出するための始動手段 (例えば、熱および/または機械的等のエネルギー源または複数源) は、複数の液滴が、実質的に同時に吐出されるように構成されることができる。加えて、または代わりに、始動手段は、複数の液滴が、各オリフィスから連続的に吐出されるように構成されることができる。液滴は、複数のインク保持チャンバからアレイに向けられたオリフィスを使用して、単一標的微小孔アレイ上に堆積されることができる。標的微小孔アレイと関連付けられた複数のチャンバの各々は、液体インク液滴をそこに送達するための 1 つ以上のオリフィスを含むことができる。

【0070】

採用され得る排出デバイスとして、例えば、米国特許出願公開第 US 2006/0115585 A 1 号に説明され、参照することによって全体として本明細書に組み込まれるものが挙げられる。有機材料を基板上に堆積させるための例示的装置として、移転表面、例えば、一端のノズルと、他端のリザーバ (チャンバ) とを有する、筐体が挙げられ得る。リザーバは、OLED 膜を形成するために使用される有機成分を含むことができる。有機

10

20

30

40

50

成分は、液体、固体、またはそれらの組み合わせであることができる。熱源は、リザーバおよびその内容物を加熱するために提供されることができる。熱源は、例えば、約100～約700の温度までの加熱を提供することができる。熱源または他の加熱器は、パルス状様式において始動され、熱を排出デバイスに循環的に提供することができる。装置筐体は、随意に、入口および出口を含むことができる。入口および出口は、キャリア気体または輸送気体を受け取るように適応されたフランジによって画定されることができる。キャリア気体は、任意の好適な気体または気体の組み合わせ、例えば、窒素、アルゴン、または本明細書に説明される他の不活性気体等の不活性気体であることができる。送達経路が、筐体内に形成され、キャリア気体の流動を誘導することができる。熱遮蔽が、排出デバイスおよびその中またはその上に含まれる有機粒子を保護するように、熱照射を熱源から偏向させるために位置付けられることができる。キャリア気体は、種々の実施形態によると、採用される必要はなく、使用されない。移転表面と基板との間の近接および好ましい濃度勾配は、有機または他の材料の移転を支援することができる。

10

20

30

40

50

【0071】

材料を基板上に堆積させるための例示的装置は、チャンバ、複数のオリフィス、移転表面、および微小孔と称される1つ以上の微小多孔性導管を備えていることができる。チャンバは、インクを液体形態で受け取り、インクをオリフィスから移転表面に通じさせることができる。インクは、例えば、キャリア液体または溶媒中に懸濁または溶解された粒子を含むことができる。これらの粒子は、例えば、単一分子または原子、分子および/または原子の凝集、あるいは任意のそれらの組み合わせを含むことができる。移転表面は、区画によって分離される微小孔を備えていることができる。微小孔は、その中に微小多孔性材料を含むことができる。オリフィスに近位の移転表面の表面は、移転表面への入口ポートを画定することができる一方、オリフィスから外方に向く、移転表面の遠位表面は、出口ポートを画定することができる。基板は、そこから堆積されるインクを受け取るために、移転表面の出口ポートの近位に位置付けられることができる。孔は、任意の好適なサイズであることができる。例えば、孔サイズは、約5.0nm～約100μmであることができる。

【0072】

加熱器が、インクまたは他の有機材料を加熱および/または分注するために、チャンバに追加されることができる。任意の好適な加熱器、例えば、MEMS加熱器が、使用されることができる。加熱器は、パルス状エネルギーを液体インクに提供し、それによって、各オリフィスを通して、液体インクのそれぞれの液滴を排出するために、チャンバおよび/またはオリフィスに動作可能に連結される、任意の熱エネルギー源を備えていることができる。加熱器は、1分以下の持続時間を有するパルスにおいて、熱を送達することができる。加熱器は、可変デューティサイクルおよびサイクル周波数1kHzを有する方形波によって励起されることができる。加熱器エネルギーは、チャンバから排出ノズルに送達されるインクまたは他の有機材料の量を計測するために使用されることができる。チャンバはまた、OLEDまたはトランジスタの製作に使用される膜または他の層を形成するための有用なインク以外の材料を含むことができる。オリフィスは、チャンバ内の液体の表面張力が、インクを分注するための機構の始動に先立って、液体の排出を防止するように構成されることができる。任意の好適なエネルギー源が、液体インクの液滴をオリフィスから吐出するために十分なエネルギーを提供可能であるように、チャンバに連結されることができる。例示的源として、例えば、機械および振動源が挙げられる。圧電材料が、加熱器の代わりに、またはそれに加え、使用されることができる。各オリフィスは、別個の加熱器および/または圧電材料に連結されることができる。例えば、3つの加熱要素が、各オリフィスに1つずつ、それに近接して、提供されることができる。

【0073】

移転表面または他の排出デバイスは、導管または微小孔によって分離される区画（または、剛体部分）を含むことができる。微小孔および剛体部分は、集合的に、微小多孔性環境を画定することができる。微小多孔性環境は、例えば、シリコンまたは炭化ケイ素の微

小多孔性アルミナまたは固体膜を含む、種々の材料を含むことができ、これは、微小製作孔を有する。微小孔は、媒体が適切に始動されるまで、液体内に溶解または懸濁された材料が移転表面を通して逃散しないように防止するように構成される。排出された液体の液滴が、移転表面に遭遇すると、液体は、毛細管作用からの支援によって、微小孔内に引き込まれる。インク中の液体は、排出ノズルの始動に先立って蒸発し、微小孔壁上に、懸濁または溶解された粒子の塗膜を残し得る。

【0074】

キャリア液体は、例えば、1つ以上の溶媒を含むことができる。インク中の液体は、比較的到低蒸気圧を有する、1つ以上の溶媒を含むことができる。代替として、または加えて、インク中の液体は、比較的到高蒸気圧を伴う、1つ以上の溶媒を含むことができる。1つ以上の溶媒は、輸送および堆積プロセスの間、溶媒が、実質的に、蒸発され、キャリア液体によって担持されていた複数の粒子が、固体粒子として堆積されるような蒸気圧を有することができる。したがって、堆積される複数の固体粒子は、膜または層を基板に含むことができる。キャリア液体中の粒子の濃度は、任意の好適な測定基準を使用して測定されることができる。例えば、液体インク中の固体内容物は、濃度測定値として使用されることができる。

10

【0075】

インク中の液体の蒸発は、移転表面を加熱することによって促進または加速されることができる。蒸発した液体は、例えば、移転表面の1つ以上の面にわたって、気体を流動させることによって、チャンバから除去され、続いて、収集されることができる。所望の用途に応じて、微小孔は、数ナノメートル~数百ミクロンの最小線形断面距離 W を有する、導管(または、通路)を提供することができる。移転表面または他の排出デバイスを構成する、微小多孔性領域は、所望の用途に応じて、異なる形状をとり、異なる面積(例えば、長方形、L-形状、三角形、山形状等)を覆うことができ、数百ナノメートル~数十または数百ミリメートルの典型的最大線形断面寸法 DL を伴う。一実施形態では、 W/D の比率は、約 $1/5$ ~約 $1/1000$ の範囲内である。

20

【0076】

移転表面は、加熱器によって、例えば、ノズル加熱器によって作動されることができる。加熱器は、移転表面の近位に位置付けられることができる。任意のタイプの加熱器、例えば、MEMS加熱器が使用されることができる。加熱器は、薄金属膜を備えていることができる。薄金属膜は、例えば、白金を含むことができる。始動されると、加熱器は、パルス状熱エネルギーを移転表面に提供することができ、これは、微小孔または導管内に含まれる材料を取り除く作用をする。材料は、続いて、移転表面から移転されることができる。いくつかの実施形態では、パルス化は、1分以下の時間スケールに基づいて変動されることができる。移転表面は、所望の温度または複数の温度まで、あるいは温度範囲にわたって、移転表面上の材料を加熱するように適応されることができる。例えば、加熱器は、約 75 ~ 約 500 、または約 100 ~ 約 400 の範囲内の1つ以上の温度まで、移転表面上の材料を加熱することができる。

30

【0077】

インク粒子を取り除くことは、例えば、昇華、または溶解および後続の沸騰のいずれかによって、気化を通して生じることができる。移転表面上の材料(例えば、キャリア液体内のインク粒子)は、最初に、例えば、約 100 まで加熱され、キャリア液体を蒸発させることができる。残りの固体(例えば、溶媒がない、または実質的にない、インク粒子)が、次いで、気体になるように、例えば、約 300 まで加熱される。その後、気体は、基板上に堆積され、固化し得る。1つ以上の膜は、それによって、形成されることができる。粒子は、例えば、単一分子または原子から、分子または原子の集塊、またはそれらの組み合わせのあらゆるものを含み得る。移転表面または他の排出デバイスに連結される任意の好適なエネルギー源が、移転表面または他の排出デバイスを励起させ、それによって、材料を微小孔から排出可能であるように採用されることができる。ある実施例では、機械的(例えば、振動)エネルギーが使用される。本教示の一実施形態では、圧電材料

40

50

が、1つ以上の加熱器の代わりに、またはそれに加え、使用されることができる。

【0078】

溶媒のない材料が、例えば、本教示に従って、多オリフィスインクジェットを有する印刷ヘッドによって、基板上に堆積されることができる。さらに、複数の印刷ヘッドが、複数の移転表面を有する装置内に配列されることができ、各々、対応する多オリフィスインクジェットを伴う。なおもさらに、1つ以上のリザーバは、液体インクを印刷ヘッド装置のチャンバに供給することができる。印刷ヘッドは、インクを1つ以上の関連付けられた液体保持チャンバに供給する複数のリザーバとともに、配列されることができる。液体インクを受け取るように意図された微小孔の標的アレイは、微小孔の入口に供給されるインクおよび/または他の材料を機械的に閉じ込めるための閉じ込め井戸を形成する、滞留壁によって囲まれることができる。位置決めシステムが、印刷ヘッドまたは印刷ヘッドアレイの位置を調節するために採用されることができる。基板位置決めシステムが、採用されることができる。微小孔の側壁は、非円筒形幾何学形状を画定することができ、例えば、各微小孔の直径が、入口端から出口端へ方向に増加するように先細にされることができる。制御システムが、多オリフィス液体保持チャンバおよび移転表面を有する印刷ヘッドを制御するために提供されることができる。

10

【0079】

本明細書に説明されるように、熱印刷システムは、インクジェット印刷ヘッドを使用して、後続熱印刷のための移転表面を装填することができる。本教示の側面は、熱印刷技法を使用するが、いくつかの実施形態では、インクジェット印刷技法が使用され、移転インクを熱印刷用印刷ヘッドに移転するのではなく、インクを、直接、素子に、例えば、直接、基板または既に基板上に堆積された有機層に移転する。インクジェット印刷は、したがって、1つ以上の層をフロントエンド素子または中間構造、バックエンド素子または中間構造、あるいは最終的に、素子内に組み込まれ、その一部となるであろう別の構造上に堆積させるために使用されることができる。直接、インクジェット印刷によって、基板上へ液体インクを適用後、キャリアは、熱、真空、圧力、気体流、照射への暴露、またはそれらの組み合わせによって、除去されることができる。インクジェット印刷は、したがって、前述の、例えば、熱印刷プロセスに続いて、有機材料焼成前層が、前述の種々の目的のために焼成される同一の方法のように焼成され得る、有機材料焼成前層を形成することができる。

20

30

【0080】

インクジェット印刷では、加熱を使用して、キャリアを除去することができ、続いて層を焼成するステップと別個かつ異なるステップを含むことができる。ある場合には、インクキャリアまたは溶媒を除去するための加熱は、焼成と連続することができる。比較的低い加熱温度および/または持続時間が、周囲圧力、照射への暴露等に応じて、使用されることができる。真空条件の存在および強度は、キャリアの除去を加速させることができる。より高い加熱温度は、より短い加熱持続時間を可能にすることができる。

【0081】

液体インクは、インクジェット印刷ヘッドの1回以上の通過を使用して、インクジェット印刷によって、堆積されることができる。基板上の任意のある特定の場所が、インクジェットプリンタを使用して、インクでパターン化され、有機層またはパターンを形成することができる。複数回の通過を使用する場合、各通過は、OLED素子内で有用な特定の有機層を備えている、サブ層をもたらすことができる。基板の表面特性は、堆積される液体インクの各層に伴って変化し得るため、堆積から生じる表面特性の変化が、材料の後続層を上部に堆積させるとき、考慮され得る。例えば、ある層の材料が、概して、親水性である場合、層は、第1の溶媒中に溶解された材料の後続層を容易に受け取り得るが、材料が、概して、疎水性である場合、層は、後続層を容易に受け取り得ない。そのような場合、具体的材料の層を受け取るように設定された表面の変化特性を補償する、溶媒の組み合わせが、使用され得る。後続通過は、続いて、以前堆積された層と比較して、より少量の液体インクを堆積させる、またはより小さい面積を被覆することができ、これは、例えば

40

50

、所与のピクセルの溢出、流出、および滲出を防止または最小限にするために有用となり得る。

【0082】

堆積されるべき特定の有機材料に非常に好適な適切なキャリアの使用は、実質的に、その上にインクが堆積されるべき有機材料を溶解または懸濁させない、インクをもたらすことができる。インクは、以前に堆積された複数の層のいずれにも影響を及ぼさないであろうように選定されることができる。例えば、直交の(orthogonal)液体インクシステムが、第1のキャリアを含む第1のインクが第1の層を形成するように堆積された後、第2のインクが、第1の層に干渉しないキャリアを含むように選定されるように、使用されることができる。ある実施例では、第2のインクは、以前に堆積された材料層を溶解しない溶媒を含むように、使用される。直交のセットの2つの液体インクのそれぞれのキャリアは、他のキャリア中に溶解された有機材料を溶解しないか、または少なくとも実質的に溶解しないであろう。インクは、各続いて堆積されるインクが、ガラス転移温度または1つ以上の以前に堆積された有機材料層の有機材料より低い温度範囲を有する、有機材料を含むように選定されることができる。加熱は、キャリアを除去するために使用されることができ、かつ加熱は、層の有機材料のガラス転移温度または温度範囲を下回る、それに等しい、あるいはそれを上回ることができる。いくつかの実施形態では、加熱は、以前に堆積されたつ以上の有機材料のガラス転移温度または温度範囲を下回る。

10

【0083】

本教示は、有機層の堆積に限定されず、加えて、または代替として、基板上への金属材料の堆積を含むことができる。堆積される金属材料は、実質的に、固体形態において、堆積されることができる。堆積される材料は、溶媒中に溶解または懸濁された有機金属前駆体材料を利用して形成される金属、あるいは溶媒中に溶解または懸濁された金属を含むことができる。溶媒中に溶解または懸濁された金属は、少なくとも部分的に、有機化合物で塗膜され得る、ナノ粒子を含むことができる。金属は、例えば、金、銀、アルミニウム、マグネシウム、または銅を含むことができる。金属は、複数の金属の合金または混合物を含むことができる。そのような金属材料は、例えば、薄膜電極として、電子回路要素間の電氣的相互接続として、および受動的吸収または反射パターンを形成するために、多くの用途において有用である。排出装置によって堆積される金属膜は、OLED、トランジスタ、光検出器、太陽電池、および化学センサ等の有機電子素子を含む、回路内で利用される電極および電氣的相互接続を堆積させるために使用されることができる。有機金属または金属材料は、移転表面または他の排出デバイスに送達されることができ、移転表面の始動に応じて、基板に送達されることができる。有機金属材料を金属材料に変換する反応は、チャンバから移転表面への液体の送達、排出ノズルから基板への送達に先立って行われることができ、および/またはその間に、あるいは基板上への堆積後に生じることができる。インクジェット印刷または熱印刷が、1つ以上の金属層を基板上に堆積させるために使用されることができる。

20

30

【0084】

実質的に固体形態における無機半導体または絶縁体材料が、本教示に従って、基板上に堆積されることができる。堆積材料は、キャリア液体中に溶解または懸濁された有機および無機前駆体材料、あるいはキャリア液体中に溶解または懸濁された無機半導体または絶縁体材料を含むことができる。液体中に溶解または懸濁された無機半導体または絶縁体材料は、有機化合物で塗膜され得る、ナノ粒子を含むことができる(全部または部分的に)。無機半導体または絶縁体は、例えば、IⅤ族半導体(例えば、炭素、シリコン、ゲルマニウム)、IⅢ-Ⅴ族化合物半導体(例えば、窒化ガリウム、リン化インジウム、ガリウムヒ素)、IⅡ-Ⅵ族化合物半導体(例えば、セレン化カドミウム、セレン化亜鉛、硫化カドミウム、テルル化水銀)、無機酸化物(例えば、インジウムスズ酸化物、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ケイ素)、およびカルコゲニドを含むことができる。無機半導体または絶縁体は、複数の無機化合物の合金または混合物を含むことができる。半導体または絶縁体材料は、多くの用途において、例えば、電極のための透明導体として、電

40

50

子回路要素間の電氣的相互接続として、絶縁および不動態化層として、および電子または光電子素子内の活性層として、有用であり得る。一緒に統合されると、これらの層は、OLED、トランジスタ、光検出器、太陽電池、および化学センサ等の有機電子素子を含む回路内で利用されることができる。

【0085】

本教示は、米国特許出願公開第US2010/0201749A1号に説明され、参照することによって全体として本明細書に組み込まれるような熱印刷装置、システム、および方法を採用することができる。インクジェット印刷または熱印刷動作は、OLED印刷を含むことができ、印刷されるべき材料として、任意の好適なインク組成物が挙げられ得る。例示的实施形態では、印刷プロセスは、1つ以上のチャンバを有する、負荷係止プリンタ筐体において行われることができる。各チャンバは、物理的ゲートまたは流体カーテンによって、他のチャンバから区切られることができる。コントローラは、システムを通る基板の輸送を調整し、適切なゲートを適時開放することによって、システムをパージすることができる。基板は、複数の真空および気体入力ポータルを使用して形成される、気体軸受を使用して輸送されることができる。コントローラはまた、気体軸受のために使用される気体と同様または異なる気体を使用して、チャンバ内の非酸化環境を提供することができる。コントローラはまた、基板が実質的に印刷ヘッドの下に位置付けられると、印刷ヘッドを励起させることによって、印刷動作を制御することができる。コントローラは、負荷係止印刷システムを通る基板の場所を識別し、基板が印刷ヘッドに対して精密な場所にあるときのみ、印刷ヘッドからインクを分注することができる。印刷の位置合わせは、同一の基板上で行われた以前の印刷プロセスに対する、ある印刷プロセスの整合およびサイズを参照するように採用されることができる。印刷の位置合わせは、パターン認識を備えていることができる。平行移動不整合、回転不整合、倍率不整合、および組み合わせ不整合等の基板不整合は、補正されることができる。

10

20

【0086】

本教示は、2010年11月29日出願の米国特許出願第12/954,910号に説明され、参照することによって全体として本明細書に組み込まれるような熱印刷装置、システム、および方法を採用することができる。特に、本願の移転部材、材料組成物、溶液、および懸濁液は、参照することによって組み込まれる。OLED膜または層は、ある量の液体インクを移転表面に提供することによって形成されることができる。液体インクは、溶解または懸濁された膜材料を含むキャリア流体によって特徴付けられることができる。液体インクは、微小パターン化構造を用いて、移転表面上で規定のパターンに編成されることができる。移転表面は、実質的に、キャリア流体を蒸発させ、乾燥膜材料を移転表面上に形成するように励起されることができる。膜材料は、実質的に、固相において、膜材料が堆積するように、移転表面から、基板に移転されることができる。基板上に堆積される膜材料は、パターン化形状を有することができる、または堆積面積全体にわたる均一塗膜であることができる。

30

【0087】

液体インクの実施例は、キャリア流体中に溶解または懸濁された膜材料である。液体インクの別の実施例は、周囲システム温度における液体である膜材料、または膜材料が液体融液を形成するように高温に維持される膜材料等、液相中の純膜材料である。固体インクの実施例は、膜材料の固体粒子を含むものである。固体インクの別の実施例は、キャリア固体中に分散された膜材料である。気体蒸気インクの実施例は、気化した膜材料である。気体蒸気インクの別の実施例は、キャリア気体中に分散された気化した膜材料である。インクは、液体または固体として、移転表面上に堆積することができ、そのような相は、送達の間インクの層と同一または異なることができる。ある実施例では、膜材料は、気体蒸気インクとして送達され、固相において、移転表面上に堆積されることができる。別の実施例では、膜材料は、液体インクとして送達され、液相において、移転表面上に堆積されることができる。インクは、膜材料のみ、堆積し、キャリア材料が、堆積しないように、移転表面上に堆積されることができる。インクはまた、膜材料ならびにキャリア材料のう

40

50

ちの1つ以上が堆積するように、堆積することができる。

【0088】

インク濃度、堆積（移転／蓄積）率、質量堆積率、焼成温度、および／または焼成時間等の1つ以上のパラメータが、本明細書に説明されるように、第1の焼成された有機層または他の層が、結晶質性を具備するように、採用および／または調節されることができる。結晶性の任意の所望のスケール、タイプ、または程度が、達成されることができる。例えば、マイクロ結晶性またはナノ結晶性が、達成されることができる。層は、結晶質領域および非晶質領域のうちの1つ以上を備えていることができる。形成される有機層は、所与の層またはその選定される部分の体積の重量または体積の重量パーセントあるいは体積パーセントのいずれかで、1.0%未満、約1.0%～約100%、約5.0%～90%、約20%～約70%、約30%～約60%、または約40%～約60%の結晶性の割合を有することができる。層の結晶性は、任意の好適な手段によって測定または表現されることができる。例えば、結晶性は、粒度によって測定されることができる。いくつかの実施形態では、結晶性は、平均粒度によって測定される。有機層または他の層の結晶性は、粒度、例えば、約0.5nm未満、約0.5nm～約500 μ m、約10nm～約250 μ m、約50nm～約100 μ m、約100nm～約10 μ m、約500nm～約5.0 μ m、または約200nm～約1.0 μ mの平均粒度を有することができる。

10

【0089】

有機発光素子のための結晶質有機層を形成する方法が、本教示によって提供される。本方法は、焼成ステップと組み合わせられるインクジェット印刷ステップ、または、適用ステップ、励起ステップ、移転ステップ、およびその後の焼成ステップの組み合わせを使用する、熱印刷技法を含むことができる。例えば、図6は、本教示に従って、有機発光素子のための結晶質有機層を形成する方法210の流れ図である。適用ステップ220後に、励起ステップ230、移転ステップ240、および焼成ステップ250が続くように示される。液体インクが、有機発光素子の層を形成するために、移転表面に適用されることができる。液体インクは、キャリア流体と、溶解または懸濁された膜を形成する有機材料とによって規定されることができる。移転表面は、実質的に、キャリア流体を蒸発させ、乾燥膜有機材料を移転表面上に形成するように励起されることができる。乾燥膜有機材料は、ガラス転移範囲を有することができる。乾燥膜有機材料は、乾燥膜有機材料が、実質的に、固相において、基板上に堆積されるように、移転表面から、基板に移転されることができる。移転表面は、移転の際、基板から、約1.0 μ m～約10.0mmの距離、例えば、基板から、約10.0 μ m～約100.0 μ mの距離に位置付けられることができる。乾燥膜有機材料は、約0.1nm/秒～約1.0mm/秒の率で層厚を築き上げるように堆積され、焼成前有機層を基板上に形成することができる。焼成前有機層は、ガラス転移範囲内からガラス転移範囲を上回る焼成温度において焼成され、有機発光素子のための結晶質有機層を形成することができる。結晶質有機層は、約 1.0×10^{-9} S/m～約 1.0×10^{-7} S/mの伝導性を有することができる。

20

30

【0090】

いくつかの実施形態では、液体インクは、直接、インクジェット印刷を使用して、基板または有機層に移転される。基板への液体インクの適用後、キャリアは、熱、真空、気体流、照射への暴露、またはそれらの組み合わせによって除去され、熱印刷プロセスに関連して説明されたように焼成され、次いで、結晶質層構造を形成し得る、有機層を形成することができる。

40

【0091】

1つ以上の層への結晶性の付与は、結晶性が層の伝導性を増加させ得るので、有利である。結晶性は、特に、OLED積層の電極に隣接する層に有利である。結晶性は、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、または遮断層のうちの1つ以上に付与されることができる。結晶質層または任意の他の層は、任意の好適な伝導性を具備することができる。例えば、伝導性は、約 1.0×10^{-9} S/m未満、約 1.0×10^{-9} S/m～約 1.0×10^{-7} S/m、約 2.5×10^{-9} S/m～約 7.5×10^{-8}

50

S/m、約 5.0×10^{-9} S/m ~ 約 5.0×10^{-8} S/m、約 7.5×10^{-9} S/m ~ 約 1.0×10^{-8} S/m、または約 1.0×10^{-7} S/m 超であることができる。伝導性は、層の特性を変化させることによって、桁違いに変更され得る。例えば、有機層内への不純物の添加を使用して、層の伝導性を 10^{-9} S/m から 10^{-1} S/m に変化させることができる。

【0092】

インク濃度、堆積（移転／蓄積）率、質量堆積率、焼成温度、および／または焼成時間等の1つ以上のパラメータが、本明細書に説明されるように、第1の焼成された有機層または他の層が、多孔性を具備するように、採用および／または調節されることができる。多孔性は、層の屈折率を低減させ、屈折率をOLEDディスプレイのためのガラス基板等の基板の屈折率により近づけるため、層に有利である。任意の好適な屈折率が、多孔性有機層のために提供されることができる。有機多孔性層は、約1.01未満、約1.01 ~ 約1.60、約1.10 ~ 約1.50、約1.20 ~ 約1.40、約1.25 ~ 約1.35、または約1.60超の屈折率を有することができる。第1の有機層または他の層の屈折率は、半透明または透光性基板の屈折率と第2の有機層の屈折率との間の中間であることができる。例えば、半透明または透光性基板の屈折率は、約1.01 ~ 約1.55であることができ、第2の有機層の屈折率は、約1.60 ~ 約5.01であることができる。いくつかの実施形態では、第2の有機層の屈折率は、約1.60 ~ 約1.80である。

10

【0093】

有機発光素子もまた、本教示に従って提供される。素子は、第1の電極、結晶質有機層、発光層、および第2の電極を備えていることができる。結晶質有機層は、第1の電極を覆って提供され、それと電気的に関連付けられることができ、約 1.0×10^{-9} S/m ~ 約 1.0×10^{-7} S/m の伝導性を示すことができる。発光層は、結晶質有機層を覆って提供され、それと電気的に関連付けられることができる。発光層は、励起に応じて、発光波長において光を放出する発光有機材料を備えていることができる。第2の電極は、発光層を覆って提供され、それと電気的に関連付けられることができる。有機材料は、励起に応じて、ある範囲の波長にわたって光を放出する。波長の範囲は、湿度および温度等の環境条件に基づいて、変動し得る。概して、波長範囲は、比較的狭く、例えば、範囲内のピーク発光波長の強度の高さの半分において、 5.0 nm ~ 約 10 nm である。本開示の目的のために、発光波長範囲内のわずかな変動は、マイクロキャビティ寸法の計算に対しては無視され得る。本教示のマイクロキャビティおよび構造は、通常動作条件下で示される有機発光材料のピーク発光波長を共振させるように構成される。

20

30

【0094】

図7は、本教示による、光取り出し層として、熱またはインクジェット印刷された低屈折率正孔輸送材料（HTM）層を使用して構築され得る、OLED積層を図示する、概略図である。低屈折率HTM層は、電荷を注入および／または輸送し、光を取り出すために使用される。ナノ多孔性層（np-HTM）は、 $n(\text{HTM}) > n(\text{np-HTM})$ として表され得る、「HTM」層未満の屈折率を有する。積層は、アノード82、ナノ多孔性HTM層109、HTM層105、HTL91、EML95、EIL96、およびカソード98を備えている。

40

【0095】

有機層の屈折率を低下させる方法が、本教示に従って提供される。本方法は、適用ステップ、励起ステップ、および移転ステップを含むことができ、一緒に、種々の液体インクの複数回の適用のために繰り返されることができる。例えば、図8は、本教示に従って、有機層の屈折率を低下させる方法310の流れ図である。適用ステップ320後、励起ステップ330、および移転ステップ340が続くように示される。第2の適用ステップ350後、また、第2の励起ステップ360および第2の移転ステップ370が続くように示される。液体インクが、有機発光素子の層を形成するために、移転表面に適用されることができる。液体インクは、キャリア流体と溶解または懸濁された膜を形成する有機材料とによって規定されることができる。移転表面は、実質的に、キャリア流体を蒸発させ、

50

乾燥膜有機材料を移転表面上に形成するように励起されることができる。乾燥膜有機材料は、乾燥膜有機材料が、実質的に、固相において、半透明または透光性電極上に堆積されるように、移転表面から、半透明または透光性基板上に配置される半透明または透光性電極に移転されることができる。移転表面は、移転の際、基板から、約 $1.0 \mu\text{m}$ ~ 約 10.0mm の距離、例えば、基板から、約 $10.0 \mu\text{m}$ ~ 約 $100.0 \mu\text{m}$ の距離に位置付けられることができる。乾燥膜有機材料は、約 100nm / 秒未満の率で層厚を築き上げるように堆積され、第1の有機層を形成することができる。第2の液体インクが、次いで、第2の移転表面または同一の第1の移転表面に適用されることができる。第2の液体インクは、有機発光素子の層を形成するために、キャリア流体と溶解または懸濁された膜を形成する有機材料とによって規定されることができる。第2の移転表面は、実質的に、キャリア流体を蒸発させ、第2の乾燥膜有機材料を第2の移転表面上に形成するように励起されることができる。第2の乾燥膜有機材料は、第2の乾燥膜有機材料が、実質的に、固相において、堆積されるように、第2の移転表面から、第1の有機層に移転されることができる。乾燥膜有機材料は、約 0.1nm / 秒 ~ 約 1.0mm / 秒の率で層厚を築き上げるように堆積され、第2の有機層を形成することができる。第1の有機層の屈折率は、半透明または透光性基板の屈折率と第2の有機層の屈折率との間の中間であることができる。いくつかの実施形態では、液体インクは、直接、インクジェット印刷を使用して、基板または有機層に移転される。基板への液体インクの適用後、キャリアは、熱、真空、またはそれらの組み合わせによって除去され、熱印刷プロセスに関して説明されるように焼成され得る、有機層を形成することができる。

10

20

【0096】

本教示によると、多孔性緩衝層が、最初に、基板表面から離れて、例えば、約 $200 \mu\text{m}$ 超の距離から、印刷することによって、ITO（アノード）の上部に堆積されることができる。インクジェット印刷または熱印刷が、使用されることができる。大きな距離は、過飽和有機蒸気が凝結し、基板上に到着する前に、分子が自由空間内で凝集することを可能にする。次いで、堆積ステップが、膜が高密度となり得るように、より近接した間隙、例えば、約 $100 \mu\text{m}$ 未満の距離において、続く。底部多孔性層は、より低い屈折率（多孔率に関連する%）を示し得る一方、上部高密度層は、EML内への電荷輸送および注入を向上させるために十分に粗面である。全体的素子効率は、増加することができる。そのような構造を使用する例示的積層は、図7に示される。多孔率は、例えば、ナノ多孔性および/またはマイクロ多孔性であることができる。

30

【0097】

インク濃度、堆積（移転/蓄積）率、質量堆積率、焼成温度、および/または焼成時間等の1つ以上のパラメータが、本明細書に説明されるように、第1の焼成された有機層または他の層が、粗面性を具備するように採用および/または調節されることができる。OLEDの1つ以上の層への粗面性の付与は、印加される電流または電圧およびOLEDから出る光の量の観点において、光散乱を助長し、光度効率の増加をもたらすことができるので、有利である。層は、例えば、層がOLED積層またはディスプレイ内に組み込まれると、特定の光度効率を達成するように、任意の望ましい粗度を具備することができる。そのようなOLEDは、同一表面であるが、 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ の面積内の表面厚偏差の二乗平均平方根として表される、 5.0nm 未満の表面粗度を有するマイクロキャビティの光度と比較して、約 1.01 ~ 約 2.0 、約 1.10 ~ 約 1.90 、約 1.20 ~ 約 1.80 、約 1.30 ~ 約 1.70 、約 1.40 ~ 約 1.60 、または約 2.0 超倍の光度の増加を示すことができる。本教示の1つ以上の方法を使用する、OLED内への粗面有機層の組み込みは、所望の倍数だけ、光度を増加させることができる。

40

【0098】

有機発光素子中の光散乱を増加させる方法が、本教示によって提供される。本方法は、適用ステップ、励起ステップ、移転ステップ、および堆積ステップを含むことができる。例えば、図9は、本教示に従って、有機発光素子中の光散乱を増加させる方法410の流れ図である。適用ステップ420後、励起ステップ430、移転ステップ440、および

50

堆積ステップ450が続くように示される。液体インクが、有機発光素子の層を形成するために、移転表面に適用されることができる。液体インクは、キャリア流体と溶解または懸濁された膜を形成する有機材料とによって規定されることができる。移転表面は、実質的に、キャリア流体を蒸発させ、乾燥膜有機材料を移転表面上に形成するように励起されることができる。乾燥膜有機材料は、乾燥膜有機材料が、実質的に、固相において、基板上に堆積されるように、移転表面から、基板に移転されることができ、移転表面は、基板から、約200 μm 未満の距離に位置付けられる。移転される有機膜材料は、約0.1nm/秒~約1.0mm/秒の率で層厚を築き上げるように堆積されることができる。移転される有機膜材料は、約1.0ng/秒~約100 μg /秒の質量堆積率において堆積され、多層粗面有機層を形成することができる。多層粗面有機層は、約2~約20のサブ層を備えていることができ、10 μm^2 の面積内の表面厚偏差の二乗平均平方根として、約5.0nm~約1.0 μm の粗度を有することができる。いくつかの実施形態では、測定される面積は、10 $\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ の表面である。発光材料は、多層粗面有機層を覆って堆積され、発光層を形成し、有機発光素子積層を形成することができる。有機発光素子積層は、同一であるが、10 $\times 10\mu\text{m}^2$ の面積内の表面厚偏差の二乗平均平方根として表される、5.0nm未満の表面粗度を伴う表面を有するマイクロキャビティの光度と比較して、約1.01~約2.0倍の光度の増加を示すことができる。

【0099】

いくつかの実施形態では、光散乱増加層が、インクジェット印刷を使用して、直接、基板または前の有機層上に形成される。基板への液体インクの適用後、キャリアは、熱、真空、気体流、照射への暴露、またはそれらの組み合わせによって除去され、熱印刷プロセスに関連して前述のように焼成され得る、焼成前有機層を形成することができる。

【0100】

有機発光素子積層が、本教示によって提供される。積層は、基板を備えていることができる。積層は、基板上に形成され、約2~約300のサブ層、基板に対向する第1の表面、および第1の表面と反対の第2の表面を備えている乾燥膜有機材料層を備えていることができる。例えば、多層粗面有機層は、約2~約100のサブ層または約2~約20のサブ層を備えていることができる。各サブ層が、単分子層を備えているとき、多層粗面有機層は、約2~約300のサブ層、約10のサブ層~約200のサブ層、または約50のサブ層~約150のサブ層を備えていることができる。多層粗面有機層は、厚さ、例えば、約2nm~約300nm、約20nm~約200nm、または約50nm~約150nmを有することができる。積層は、乾燥膜有機材料層が、基板と発光層との間にあるように、乾燥膜有機材料層を覆う発光層を備えていることができる。発光層は、発光波長において光を放出する発光有機材料を備えていることができる。第2の表面は、10 μm^2 の面積内の表面厚偏差の二乗平均平方根として、約0.5nm~約1.0 μm 、例えば、約1.0nm~約500nm、約5.0nm~約500nm、または約0.5nm~約10nmの表面粗度を示すことができる。いくつかの実施形態では、測定される面積は、10 $\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 表面である。有機発光素子積層は、同一であるが、10 $\times 10\mu\text{m}^2$ の面積内の表面厚偏差の二乗平均平方根として表される、5.0nm未満の表面粗度を有する表面を伴う、マイクロキャビティの光度と比較して、約1.01~約2.0倍の光度の増加を示すことができる。

【0101】

本教示は、米国特許第5,405,710号、第US6,811,896B2号、第US6,861,800B2号、第US6,917,159B2号、第US7,023,013B2号、および第US7,247,394B2号；米国特許出願公開第US2006/0115585A1号、第US2007/0286944A1号、第US2008/0238310A1号、第US2008/0311289A1号、第US2008/0311307A1号、第US2009/0115706A1号、第US2009/0220680A1号、第US2010/0171780A1号、第US2010/0188457A1号、第US2010/0201749A1号、およびUS2011/0008541

10

20

30

40

50

A 1号; 2010年11月29日出願の米国特許出願第12/954,910号; Gefroy、他、“Organic light-emitting diode (OLED) technology: material devices and display technologies,” Polym., Int., 55: 572-582 (2006); Chin, “Effective hole transport layer structure for top-emitting organic light emitting devices based on laser transfer patterning,” J. Phys. D: Appl. Phys. 40: 5541-5546 (2007); Huang、他、“Reducing Blueshift of Viewing Angle for Top-emitting Organic Light-Emitting Devices” (2008); Lee、他、“Microcavity Effect of Top-Emission Organic Light-Emitting Diodes Using Aluminum Cathode and Anode,” Bull. Korean Chem. Soc., 2005, Vol. 26, No. 9; Organic Electronics: Materials, Processing, Devices, and Applications, (So, ed.), CRC Press New York (2010); Bulovic、他、Phys., Rev. B 58: 3730 (1998); ならびに、Lee、他、Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 033303に説明され、参照することによって全体として本明細書に組み込まれる、装置、システム、方法、インク、有機材料、無機材料、膜、層、電極、および/または薄膜トランジスタ(TFT)のうちの1つ以上を採用することができる。

10

20

【0102】

OLED素子内でのマイクロキャビティの使用は、発光帯域幅を低減させ、発光の色純度または色度を改善させることが示されており、例えば、米国特許第US 6,326,224 B1号(参照することによって全体として本明細書に組み込まれる本明細書)を参照されたい。マイクロキャビティはまた、OLED素子からの発光の角度分布を有意に変化させることができる。本教示の1つ以上の方法は、1つ以上のOLEDマイクロキャビティを形成するために採用されることができる。インク濃度堆積(蓄積)率、質量堆積率、インクジェット通過回数、焼成温度、および/または焼成時間等の1つ以上のパラメータが、本明細書に説明されるように、OLEDマイクロキャビティを形成するように採用および/または調節されることができる。マイクロキャビティの長さおよび深度は、有機緩衝層の適用によって調節されることができる。有機緩衝層は、本明細書に説明されるインクジェットおよび/または熱印刷形成層のいずれかを備えていることができる。OLEDマイクロキャビティは、発光層ならびに第1および第2の反射電極を備えている。発光層は、第1の反射電極から、第1の距離だけ離間され、第2の反射電極から、第2の距離だけ離間されることができる。第1および第2の距離は、動作中、マイクロキャビティの最大光度のために最適化されることができる。OLEDマイクロキャビティを構築する際、堆積ステップは、第1の有機緩衝層または他の層を、直接、第1の反射電極上に堆積させることを含むことができる。第1の有機発光層は、緩衝層を備えている、または直接、その上に堆積されることができる。第1の有機緩衝層または他の層は、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、および電子注入層のうち少なくとも1つを備えていることができる。

30

40

【0103】

図10Aおよび10Bは、ファブリペロー(FP)マイクロキャビティの基本モードの略図であり、ここでは、 $m = 1$ であり、対応する共振波長は、 $\lambda = 2n$ に等しい。キャビティ内側での再配列された光学モード密度による他の波長は、抑制される。単純同一平面FPマイクロキャビティは、反射率Rおよび図10Aの矢印によって示される間隔dの一对の鏡を有することができる。このキャビティの共振条件は、本式を満たすべきである(光学モードの場合)。キャビティ間隔dが、2倍になると($m = 2$ または $\lambda = 2/n$)、2

50

つの反射体間の発光曲線（定在波）と重複される、あるモードが存在する。この場合、鏡距離は、ある波長（発光スペクトルのピーク波長）に等しい。この場合、発光は、FPマイクロキャビティの間隔によって決定されるだけでなく、また、キャビティ定在波効果により、2つの反射体内の活性層の位置に大きく依存する。

【0104】

図11は、本教示に従って達成され得る、ファブリペロー（FP）マイクロキャビティモード（ $m = 2$ ）の略図である。図11は、定在波の最小電場強度が、キャビティの中心（波節）にあることを示す。

【0105】

図12は、本教示による、素子積層の概略図であり、光放出を向上させるために使用されるようなマイクロキャビティの波腹位置における発光層（EML）を図示する。積層は、ガラス基板81、アノード82、HIL84、1つ以上のHTM層100、HTL90、EML94、ETL96、およびカソード98を備えている。積層幾何学形状は、EML94が、マイクロキャビティの波腹と整合し、カソード98が金属反射体として作用するように、ファブリペローマイクロキャビティと整合される。発光層（EML）が、中心/波節に位置付けられる場合、その発光は、抑制されるであろう。一方、EMLが、定常波の電場強度が最大である、波腹に位置付けられる場合（図示されるように）、発光は、向上され得る。この単純モードおよびマイクロキャビティ間隔 d に基づいて、2つの反射体間のEML位置は両方とも、発光色度およびその輝度を含む、光学発光特性に大きく影響し、したがって、マイクロキャビティ効果を規定することができる。

10

20

【0106】

調節された正孔輸送層（HTL）/正孔注入層（HIL）は、基板を効果的に平滑化し、HTL厚が変動するにつれて、マイクロキャビティ効果を含む、発光スペクトルに影響を及ぼすことができる。マイクロキャビティモデルを使用して、発光スペクトル（色）および光放出強度（輝度）を調整する実施例は、図13および表1に与えられる。正孔注入層II（HIL2）は、熱印刷技法を使用して印刷され、その厚さは、 $0\text{ nm} \sim 120\text{ nm}$ に変動される。図13は、本教示による、HIL2厚（ $x\text{ nm}$ ）の関数として、青色OLED発光色度を示す、グラフである。HIL2厚が増加するにつれて、円形パターンが、その発光スペクトル（または、CIE座標）に観察される。なぜなら、マイクロキャビティ内の共振光学モードが、HIL2層厚が増加するにつれて、基本モード（ $m = 1$ ）から第2の高調波モード（ $m = 2$ ）に移行したからである。

30

【0107】

【表 1】

表 1

H I L 2 厚 (n m)	C I E - x	C I E - y
0	0. 1 3 4	0. 1 7 0
1 5	0. 1 3 4	0. 1 9 2
3 5	0. 1 3 5	0. 2 0 8
6 5	0. 1 3 8	0. 2 2 7
7 1	0. 1 4 4	0. 2 0 7
1 0 0	0. 1 4 3	0. 1 7 0
1 1 0	0. 1 3 9	0. 1 5 6
1 2 0	0. 1 3 5	0. 1 6 3

10

20

【 0 1 0 8 】

有機発光素子のためのマイクロキャピティを形成する方法が、本教示によって提供される。本方法は、適用ステップ、励起ステップ、移転ステップ、および堆積ステップを含むことができる。例えば、図 1 4 は、本教示に従って、有機発光素子のためのマイクロキャピティを形成する方法 5 1 0 の流れ図である。適用ステップ 5 2 0 後、励起ステップ 5 3 0、移転ステップ 5 4 0、堆積ステップ 5 5 0、および第 2 の堆積ステップ 5 6 0 が続くように示される。液体インクが、有機発光素子の層を形成するために、移転表面に適用されることができる。液体インクは、キャリア流体と溶解または懸濁された膜を形成する有機材料とによって規定されることができる。移転表面は、実質的に、キャリア流体を蒸発させ、乾燥膜有機材料を移転表面上に形成するように励起されることができる。乾燥膜有機材料は、乾燥膜有機材料が、実質的に、固相において、基板の上に堆積されるように、移転表面から、基板に移転されることができる。その結果は、第 1 の有機緩衝層の形成である。

30

【 0 1 0 9 】

基板は、第 1 の反射電極を備えていることができる。移転表面は、移転の際、基板から、約 1 . 0 μm ~ 約 1 0 . 0 mm の距離、例えば、基板から、約 1 0 . 0 μm ~ 約 1 0 0 . 0 μm の距離に位置付けられることができる。乾燥膜有機材料は、約 0 . 1 $\text{nm}/\text{秒}$ ~ 約 5 0 0 $\text{nm}/\text{秒}$ の率、例えば、約 0 . 1 $\text{nm}/\text{秒}$ ~ 約 5 0 $\text{nm}/\text{秒}$ の率で層厚を築き上げるように堆積されることができる。

40

【 0 1 1 0 】

いくつかの実施形態では、インクは、直接、インクジェット印刷を使用して、基板または有機層に移転される。基板への液体インクの適用後、キャリアは、熱、真空、気体流、照射への暴露、またはそれらの組み合わせによって除去され、熱印刷プロセスに関連して前述のように焼成され得る、焼成前有機層を形成することができる。

【 0 1 1 1 】

発光有機材料は、第 1 の有機緩衝層が、基板と発光層との間にあるように、第 1 の有機緩衝層を覆って堆積され、発光層を形成することができる。発光有機材料は、発光波長において、光を放出することができる。第 2 の反射電極は、発光層が、第 1 の反射電極と第

50

2の反射電極との間にあり、OLEDマイクロキャビティが、形成されるように、発光層を覆って堆積されることができる。第1および第2の反射電極のうちの少なくとも1つは、半透明または透光性であることができる。第1の反射電極および第2の反射電極は、ある距離だけ、互から分離されることができる。距離は、マイクロキャビティの深度に対応することができる。マイクロキャビティの深度は、発光有機材料の発光波長の共振発光のために構成されることができる。

【0112】

有機発光素子のためのマイクロキャビティが、本教示によって提供される。マイクロキャビティは、基板、乾燥膜有機材料層、発光層、および第2の反射電極を備えていることができる。基板は、第1の反射電極を備えていることができる。乾燥膜有機材料層は、基板上に形成され、基板に対向する第1の表面および第1の表面と反対の第2の表面を備えていることができる。乾燥膜有機材料層を覆う発光層は、乾燥膜有機材料層が、第1の反射電極と発光層との間にあるように、提供されることができる。発光層は、発光波長において光を放出する発光有機材料を備えていることができる。発光層を覆う第2の反射電極は、発光層が、第1の反射電極と第2の反射電極との間にあるように、提供されることができる。第2の表面は、 $10\mu\text{m}^2$ の面積内の表面厚偏差の二乗平均平方根として、約 0.5nm ~約 $1.0\mu\text{m}$ 、例えば、約 1.0nm ~約 500nm または約 5.0nm ~約 500nm の表面粗度を示すことができる。いくつかの実施形態では、測定される面積は、 $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ 表面である。有機発光素子積層は、約 1.01 ~約 2.0 の光度効率を示すことができ、すなわち、同一であるが、 $10\times 10\mu\text{m}^2$ の面積内の表面厚偏差の二乗平均平方根として表される、 5.0nm 未満の表面粗度を有する平滑表面を伴う、マイクロキャビティの光度と比較して、約 1.01 ~約 2.0 倍の光度の増加を示すことができる。第1および第2の反射電極のうちの少なくとも1つは、半透明または透光性であることができる。第1の反射電極および第2の反射電極は、ある距離だけ、互から分離されることができる。距離は、マイクロキャビティの深度に対応することができ、マイクロキャビティの深度は、発光有機材料の発光波長の共振発光のために構成されることができる。

【0113】

例えば、米国特許第5,405,710号、第US6,861,800B2号、第US6,917,159B2号、第US7,023,013B2号、および第US7,247,394B2号；米国特許出願公開第US2007/0286944A1号および第US2009/0115706A1号；Huang、他、“Reducing Blueshift of Viewing Angle for Top-emitting Organic Light-Emitting Devices”(2008)；Lee、他、“Microcavity Effect of Top-Emission Organic Light-Emitting Diodes Using Aluminum Cathode and Anode,” Bull. Korean Chem. Soc., 2005, Vol. 26, No. 9；Wu、他、“Microcavity Effects in Organic Light-Emitting Devices, Chapter 9, pp. 265-292 in Organic Electronics: Materials, Processing, Devices, and Applications, (So, ed.), CRC Press New York (2010)；Bulovic、他、Phys., Rev. B 58:3730(1998)；および、Lee、他、Appl. Phys. Lett. 92(2008)033303に説明され、参照することによって全体として本明細書に組み込まれるものを含め、任意のマイクロキャビティまたはその特徴は、本教示のマイクロキャビティおよび方法において採用されることができる。

【0114】

マイクロキャビティは、1つ以上の4分の1波長積層(QWS)を組み込むことができる。QWSは、高屈折率誘電薄膜と低屈折率誘電薄膜とが交互する多層積層であり、各々

、4分の1波長厚である。QWSは、所望の範囲の波長にわたって、高反射率、低透過率、および低吸収率を有するように調整されることができる。

【0115】

透明伝導相層の使用は、随意である。透明伝導相層が使用される場合、透明伝導相層および有機EL媒体構造の組み合わせられた厚さは、所定の波長において共振を有するように、マイクロキャピティOLED素子を調整するように選択されることができる。例えば、そのような所定の波長は、本教示に従って構築されたマイクロキャピティOLED素子から放出される赤色、緑色、または青色光のうちの1つの中心波長に対応することができる。厚さは、以下の式を満たすことができる。

$$2 n_1 L_i + 2 N_s L_s + (Q_{m1} + Q_{m2}) / 2 = m$$

式中、 n_i は、屈折率であり、 L_i は、有機EL媒体構造の*i*番目のサブ層の厚さであり、 n_s は、屈折率であり、 L_s は、透明伝導相層のゼロであり得る厚さであり、 Q_{m1} および Q_{m2} は、それぞれ、2つの有機EL媒体構造金属電極界面におけるラジアンでの位相シフトであり、 λ は、素子から放出されるべき所定の波長であり、 m は、非負整数である。製造上の配慮を容易にするため、かつ色純度のため、青色ピクセルに対しては1に等しく、緑色および赤色ピクセルに対しては0または1に等しい m を有することが好ましい。

10

【0116】

アノードとカソードとの間の距離は、マイクロキャピティ共振波長を決定するのに役立つ。共振波長、より具体的には、共振の強度とともに、素子の結果として生じる効率もまた、EMLと2つの電極の各々との間の距離に依存する。特に、最適素子性能に対して、電極とEMLの中心点との間の距離は、ほぼ以下の式を満たすことができる。

$$2 n_1 L_s + Q_{m1} / 2 = m_D$$

式中、 n_i は、屈折率であり、 L_i は、有機EL媒体構造内の*i*番目のサブ層の厚さであり、 Q_{m1} は、有機EL媒体構造金属カソード界面におけるラジアンでの位相シフトであり、 λ は、素子から放出されるべき所定の波長であり、 m_D は、非負整数である。

20

【0117】

光透過性金属電極による光の吸収を最小限にするのに役立つために、高屈折率吸収低減層が、光透過性電極と基板との間に採用されることができる。吸収低減層は、光波によって発生される電場を低減させ、光透過性電極内の光波を吸収することができる。かなり正確な概算に対して、この結果は、素子から出て行く光の電場に破壊するように干渉し、したがって、それを部分的にキャンセルするように、この吸収低減層と基板との間の界面から反射する光波の電場を有することによって達成され得る。基板より高い屈折率を有する吸収低減層の場合、以下の式が、ほぼ満たされることができる。

$$2 n_A L_A + n_T L_T = (m_A + 1 / 2)$$

式中、 n_A および L_A は、それぞれ、吸収低減層の屈折率および厚さであり、 n_T および L_T は、それぞれ、光透過性金属底部電極の屈折率および厚さの実部であり、 m_A は、非負整数である。値 m_A は、できる限り小さくあり得、例えば、約0~約2である。吸収低減層の有益な効果は、概して、より高い屈折率材料が使用されるとき、より高くなる。

30

【0118】

以下の実施例は、本発明の性質を図示するために与えられる。しかしながら、本発明は、これらの実施例に記載される具体的条件または詳細に限定されないことを理解されたい。

40

【0119】

(実施例)

(実施例1)

本実施例は、本教示による、OLED構成要素の機能的かつ優れた特性およびそれを発生する方法を実証する。100nm厚膜に対して、2滴のインク(約12ピコリットル)が、1.2%インク濃度かつ100Hzにおいて適用された。装填温度は、150であった。約250の沸騰温度が、約200ミリ秒~約1.0秒の間、使用された。250

50

~ 380 温度傾斜が、次いで、約200ミリ秒~800ミリ秒の間、使用され、固体を蒸発させた。350 ~ 900 の洗浄温度が、次いで、使用された。印刷ピッチは、約50 μ mであった。堆積時の膜は、濁って見え、AFM表面粗度は、5.0nmより大きかった。印刷された膜は、窒素環境内のホットプレート上において、約150 ~ 約200 で約10秒~約5.0分間、後焼成を受けた。原子間力顕微鏡検査(AFM)データによって、表面粗度が2nm以下に低減されたことを確認した。

【0120】

本明細書に説明される装置、システム、および方法は、性質上、例示であり、他の材料および構造も、使用されることができる。機能的OLEDは、異なる方法で説明される種々の層を組み合わせることによって達成されることができ、または層は、設計、性能、およびコスト要因等の配慮のために、完全に省略されることができる。具体的に説明されない他の層もまた、含まれることができる。具体的に説明されたもの以外の材料も、使用されることができる。本明細書に提供される例示的实施形態の多くは、単一材料を含むように、種々の層を説明するが、主体およびドーパントの混合物等の材料の組み合わせ、またはより一般的には、混合物も使用されることができることを理解されたい。また、層は、種々のサブ層を有することができる。本明細書において種々の層に与えられる名称は、厳密な限定として意図されない。例えば、正孔を輸送し、発光層内に正孔を注入する、正孔輸送層は、正孔輸送層または正孔注入層またはHTL/HILとして説明されることができる。OLEDは、カソードとアノードとの間に配置される「有機層」を有するように説明されることができる。この有機層は、単一層を備えていることができるか、またはさらに、本明細書に説明されるような異なる有機材料の複数の層を備えていることができる。

10

20

【0121】

米国特許第5,247,190号に説明され、参照することによって全体として本明細書に組み込まれるものを含む、高分子材料(PLED)から成るOLED等、その他の点では説明されない材料、システム、および方法もまた、使用されることができる。さらなる実施例として、単一有機層を有するOLEDも、使用されることができる。OLEDは、例えば、Forrest、他の米国特許第5,707,745号に説明され、参照することによって全体として本明細書に組み込まれるような積層であることができる。例えば、基板は、Forrest、他の米国特許第6,091,195号に説明されるメサ構造、および/またはBulovic、他の米国特許第5,834,893号に説明されるようなピット構造等、角度付けられた反射表面を含み、光取り出しを改善することができる(上記特許は、参照することによって全体として本明細書に組み込まれる)。

30

【0122】

少なくとも1つの層が、熱またはインクジェット印刷によって堆積されるが、任意の層が、代わりに、または加えて、任意の好適な方法によって堆積されることができる。有機層の場合、方法として、熱蒸着方法、米国特許第6,013,982号および第6,087,196号(参照することによって全体として本明細書に組み込まれる)に説明されるようなインクジェット方法、Forrest、他の米国特許第US6,337,102B1号(参照することによって全体として本明細書に組み込まれる)に説明されるような有機気相堆積(OVPD)法、および米国特許第US7,431,968B1号(参照することによって全体として本明細書に組み込まれる)に説明されるような有機蒸気ジェット印刷(OVJP)法が挙げられ得る。OVPDは、本明細書に説明される熱印刷技法と別個かつ異なる技法である。他の好適な堆積方法として、スピン塗膜および他の溶液系プロセスが挙げられ得る。溶液系プロセスは、好ましくは、窒素または他の不活性雰囲気下で行われる。他の層の場合、他の方法として、熱蒸着が挙げられる。使用され得るパターン化方法として、マスクを通じた堆積、米国特許第6,294,398号および第6,468,819号(参照することによって全体として本明細書に組み込まれる)に説明されるような冷間圧接、ならびにインクジェットおよびOVJP等の堆積方法と関連付けられたパターン化が挙げられる。

40

【0123】

50

本教示に従って製作される素子は、フラットパネルディスプレイ、コンピュータモニタ、テレビ、掲示板、内部または外部照明および/または信号移転のための光、ヘッドアップディスプレイ、完全透明ディスプレイ、フレキシブルディスプレイ、レーザプリンタ、固定電話、携帯電話、携帯情報端末（PDA）、ラップトップコンピュータ、デジタルカメラ、カムコーダ、ファインダ、マイクロディスプレイ、車両、大面積の壁、映画館またはスタジアムの画面、または標識等の種々の消費者製品内に組み込まれることができる。種々の制御機構は、受動マトリクスおよび能動マトリクス制御機構を含む、本教示に従って製作される素子を制御するために使用されることができる。本明細書に説明される装置、方法、およびシステムは、OLED以外の素子における用途を有することができる。そのような他の用途の実施例として、有機太陽電池および有機光検出器等の光電子素子、ならびに有機トランジスタ等の有機素子が挙げられる。

10

【0124】

本教示による、OLED内のマイクロキャビティの利用は、以下の利点を提供することができる：スペクトル狭小化を通じた色純度の改善、EML効率および輝度の向上、ならびに有機レーザの形成。マイクロキャビティの深度は、所望の波長のレーザを達成するように調節されることができる。誘導発光が、マイクロキャビティ内で生じ、コーヒーレント光を産生する。電極は、所望のサイズおよび形状の開口を具備し、レーザビームをマイクロキャビティから出射させることができる。

【0125】

本開示の実施形態が、本明細書に図示および説明されたが、そのような実施形態が、一例として提供されるにすぎないことは、当業者に明白となるであろう。ここで、多数の変形例、変更、および代用が、本開示から逸脱することなく、当業者に想起されるであろう。本明細書に説明される本開示の実施形態の種々の代替が、本開示を実践する際に使用されることができることを理解されたい。

20

【図1】

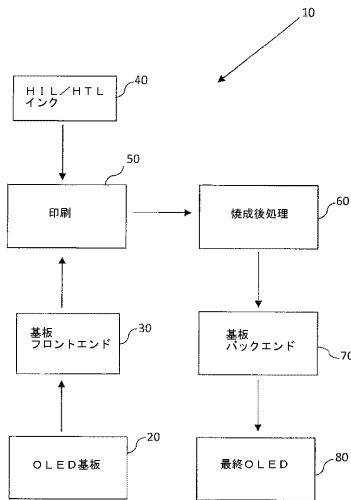


FIG. 1

【図2A】

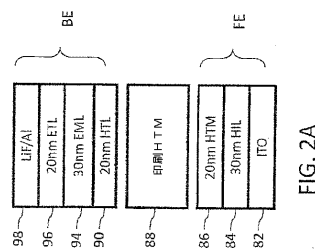


FIG. 2A

【図2B】

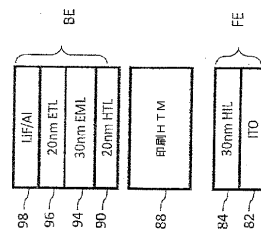


FIG. 2B

【図2C】

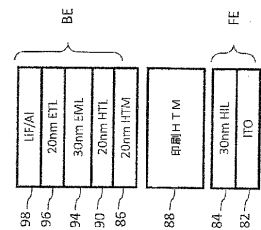


FIG. 2C

【 図 2 D 】

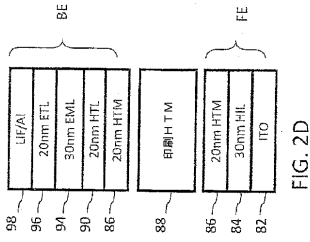


FIG. 2D

【 図 3 】

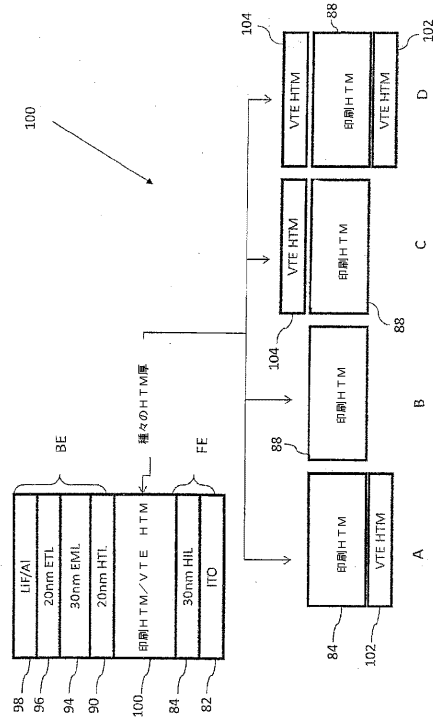


FIG. 3

【 図 4 】

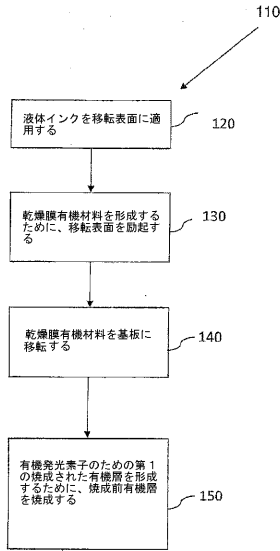


FIG. 4

【 図 5 】

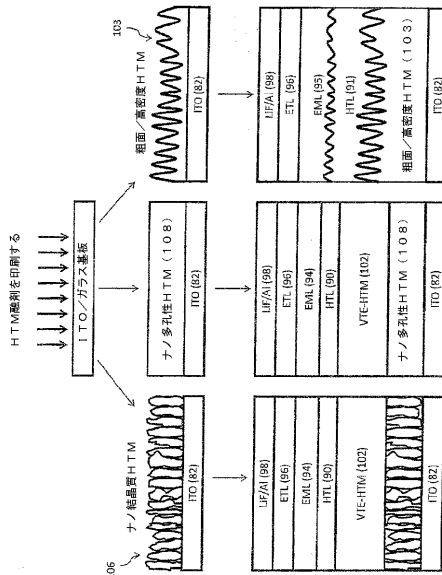


FIG. 5

【 図 6 】

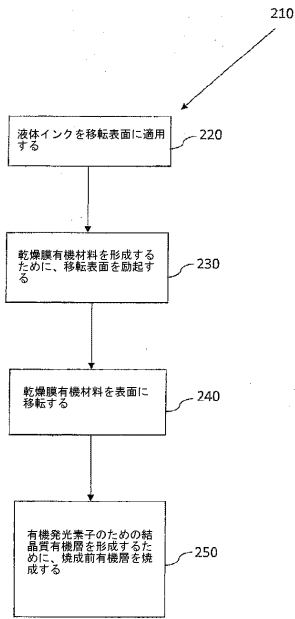


FIG. 6

【 図 7 】

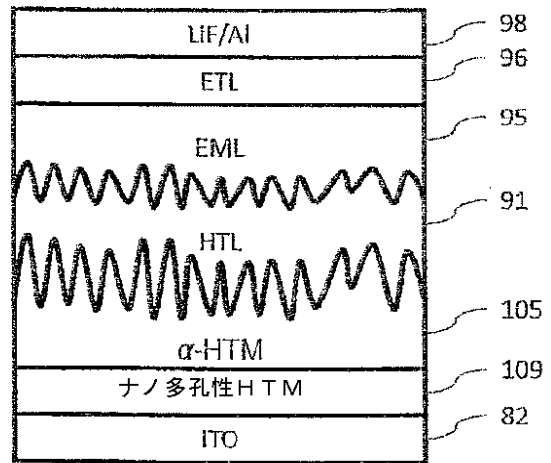


FIG. 7

【 図 8 】

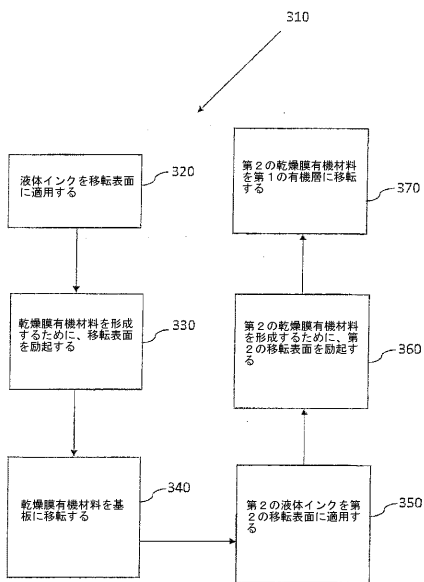


FIG. 8

【 図 9 】

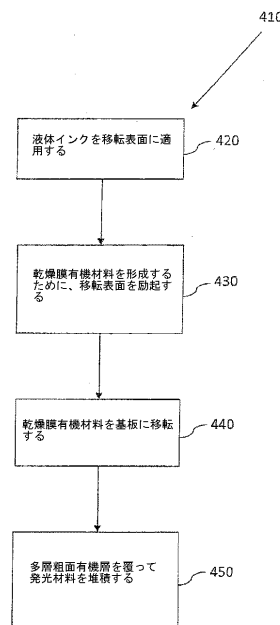


FIG. 9

【 図 1 0 A 】

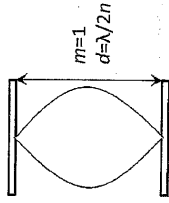


FIG. 10A

【 図 1 0 B 】

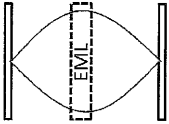


FIG. 10B

【 図 1 1 】

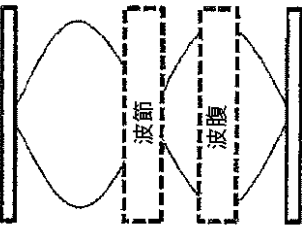


FIG. 11

【 図 1 3 】

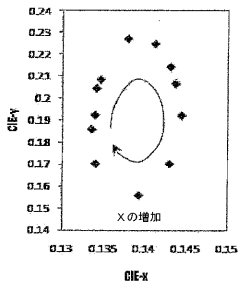


FIG. 13

【 図 1 2 】

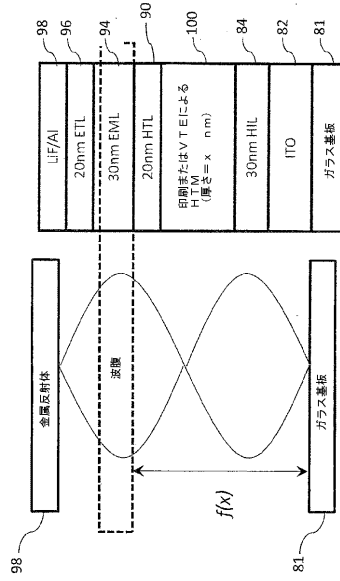


FIG. 12

【 図 1 4 】

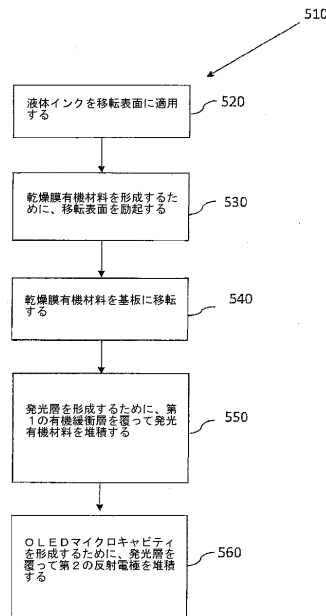


FIG. 14

【手続補正書】

【提出日】令和1年5月10日(2019.5.10)

【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】

有機発光素子であって、
第1の電極と、

前記第1の電極に電氣的に関連付けられている正孔輸送層であって、前記正孔輸送層は、底部層と上部層とを含み、前記底部層は、有機正孔輸送材料を含み、前記上部層は、有機輸送材料を含むが、前記底部層は、前記上部層よりも多孔性であり、かつ、前記上部層よりも低い屈折率を有し、前記上部層は、前記底部層よりも高い密度および前記底部層よりも高い表面粗度を有する、正孔輸送層と、

前記正孔輸送層に電氣的に関連付けられている発光層であって、前記発光層は、励起されると、発光波長において光を放出する発光有機材料を含む、発光層と、

前記発光層に電氣的に関連付けられている第2の電極と
を含む、有機発光素子。

【請求項2】

前記発光層に電氣的に関連付けられている電子輸送層をさらに含む、請求項1に記載の有機発光素子。

【請求項3】

前記底部層および前記上部層は、同一の材料を含む、請求項1に記載の有機発光素子。

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 33/26 Z

(31)優先権主張番号 13/360,597

(32)優先日 平成24年1月27日(2012.1.27)

(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 チェン ジャンロン

アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 4 0 2 5 , メンロー パーク , オブライエン ドライブ
1 4 3 0 , スイート エー

(72)発明者 イアン ミラード

アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 4 0 2 5 , メンロー パーク , オブライエン ドライブ
1 4 3 0 , スイート エー

(72)発明者 スティーブン バン スライク

アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 4 0 2 5 , メンロー パーク , オブライエン ドライブ
1 4 3 0 , スイート エー

(72)発明者 イナ トレガブ

アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 4 0 2 5 , メンロー パーク , オブライエン ドライブ
1 4 3 0 , スイート エー

(72)発明者 コナー マディガン

アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 4 0 2 5 , メンロー パーク , オブライエン ドライブ
1 4 3 0 , スイート エー

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC05 CC45 DD10 DD23 DD28 DD71 DD74
GG04 GG07 GG08

【外国語明細書】

2019110142000001.pdf

专利名称(译)	用于OLED微腔和缓冲层的材料和方法		
公开(公告)号	JP2019110142A	公开(公告)日	2019-07-04
申请号	JP2019074815	申请日	2019-04-10
[标]申请(专利权)人(译)	科迪华公司		
申请(专利权)人(译)	Katiba公司		
[标]发明人	チェンジャンロン イアンミラード ステーブンバンスライク イナトレガブ コナーマディガン		
发明人	チェン ジャンロン イアン ミラード ステーブン バン スライク イナ トレガブ コナー マディガン		
IPC分类号	H05B33/24 H05B33/10 H01L51/50 H05B33/26		
FI分类号	H05B33/24 H05B33/10 H05B33/14.A H05B33/22.C H05B33/22.A H05B33/26.Z		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC05 3K107/CC45 3K107/DD10 3K107/DD23 3K107/DD28 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/GG04 3K107/GG07 3K107/GG08		
代理人(译)	夏木森下 饭田TakashiSatoshi 石川大介 山本健作		
优先权	61/499496 2011-06-21 US 61/499465 2011-06-21 US 13/333867 2011-12-21 US 13/360597 2012-01-27 US		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供了用于OLED微腔和缓冲层的材料和方法。本教导提供了使用喷墨印刷或热印刷工艺形成用于有机发光器件(OLED)的有机层的方法。该方法可以进一步使用一个或多个附加工艺,例如真空热蒸发(VTE),以产生OLED叠层。还提供OLED堆叠,使得电荷注入或电荷传输层中的至少一个通过喷墨印刷或热印刷方法以高沉积速率形成。取决于沉积参数和后处理条件,有机层的结构可以是无定形的,结晶的,多孔的,致密的,光滑的,粗糙的或其组合。还提供了OLED微腔,并且可以通过一种或多种本方法形成OLED微腔。[选中图]图3

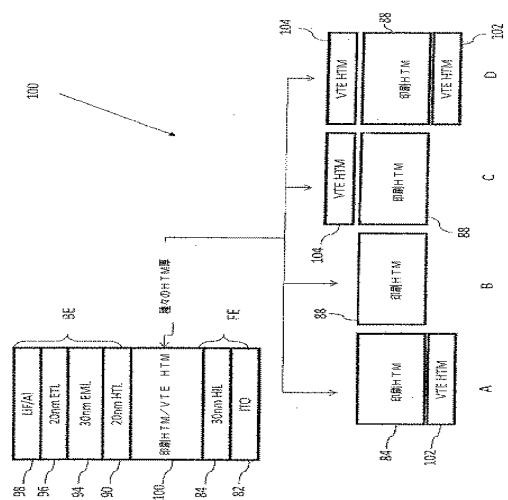


FIG. 3