

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A) (11)特許出願公表番号

特表2003 - 505823

(P2003 - 505823A)

(43)公表日 平成15年2月12日(2003.2.12)

(51) Int. Cl ⁷	識別記号	F I	テ-マ-コード (参考)
H 0 5 B 33/28		H 0 5 B 33/28	3 K 0 0 7
33/14		33/14	A 5 F 0 4 1
33/24		33/24	
33/26		33/26	Z
// H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	E

審査請求 未請求 予備審査請求 (全 31数)

(21)出願番号 特願2001 - 510925(P2001 - 510925)

(86)(22)出願日 平成12年7月18日(2000.7.18)

(85)翻訳文提出日 平成14年1月21日(2002.1.21)

(86)国際出願番号 PCT/US00/19476

(87)国際公開番号 W001/006576

(87)国際公開日 平成13年1月25日(2001.1.25)

(31)優先権主張番号 60/144,251

(32)優先日 平成11年7月19日(1999.7.19)

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 デュポン ディスプレイズ インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 カリフォルニア 93117,
 サンタ バーバラ, コルトナ ドライブ
 6780

(72)発明者 マリー ビー . オレガン
 アメリカ合衆国 93105 カリフォルニア州
 サンタ バーバラ チェルテナム ロー
 ド 1068

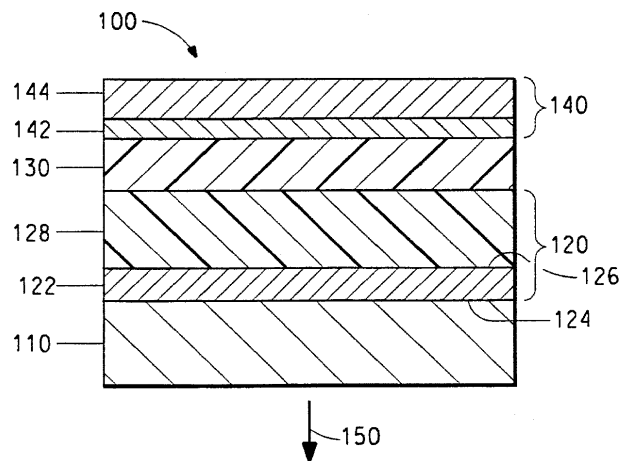
(74)代理人 弁理士 谷 義一 (外 2 名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 発光効率および放射輝度が向上した長寿命の重合体発光素子

(57)【要約】

有機発光材料から作製される発光ダイオード (L E D) の発光効率および放射輝度は、低仕事関数層および高仕事関数高反射率層を含んだ多層カソード層を、高仕事関数高反射率アノード材料と組み合わせて素子中で用いることによって向上させることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 高反射率および高仕事関数を有する半透明層(122)を含むアノード(120)と、
金属、金属酸化物およびこれらの組合せから選択される低仕事関数材料の少なくとも1つの第1カソード層(142)および高反射率および高仕事関数を有する少なくとも1つの第2カソード層(144)を含むカソード(140)とを含むことを特徴とする発光素子(100)。

【請求項2】 半透明層が、4 eVより大きい仕事関数を有することを特徴とする請求項1に記載の素子。

【請求項3】 半透明層が、金属および金属合金から選択されるアノード材料を含むことを特徴とする請求項1に記載の素子。

【請求項4】 第2カソード層が、4 eVより大きい仕事関数を有することを特徴とする請求項1に記載の素子。

【請求項5】 第2カソード層が、金属および金属合金から選択されるカソード材料を含むことを特徴とする請求項1に記載の素子。

【請求項6】 半透明層および少なくとも1つの第2カソード層から選択される素子構成部品の少なくとも1つが、発光波長で少なくとも91.4%の反射率を有することを特徴とする請求項1に記載の素子。

【請求項7】 半透明層および少なくとも1つの第2カソード層から選択される素子構成部品の少なくとも1つが、波長400 nmから500 nmの発光で少なくとも86%の反射率を有することを特徴とする請求項1に記載の素子。

【請求項8】 半透明層および少なくとも1つの第2カソード層から選択される素子構成部品の少なくとも1つが、銀を含むことを特徴とする請求項1に記載の素子。

【請求項9】 半透明層が、カソードに隣接する第1表面(124)と反対側の第2表面(126)とを有し、アノードが第1表面に隣接して不活性化層(128)をさらに含み、不活性化層が、ポリ(アニリン)、ポリ(アニリン)ブレンド、ポリチオフェン、およびポリチオフェンブレンドから選択される不活性化材料を含むことを特徴とする請求項1に記載の素子。

【請求項10】 半透明層が、カソードに隣接する第1表面および反対側の第2表面を有し、アノードが半透明層の第2表面に隣接してインジウム/スズ酸化物の透明層をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の素子。

【発明の詳細な説明】**【0001】****(発明の分野)**

本発明は、発光効率および放射輝度が改良された有機重合体発光ダイオードに関する。

【0002】**(関連技術の説明)**

共役系有機重合体層で作製されたダイオード、特に発光ダイオード(LED)は、ディスプレイ技術に利用される可能性のために注目を集めている。標準的な重合体LEDの構成は、順次接触した状態で、以下の層を備えている。インジウム-スズ酸化物(ITO)のコーティングを有する基板、不活性化層、発光重合体、次いで単層のカソード。有機重合体ベースのLED分野では、仕事関数が比較的高い金属をアノードとして用いるのが一般的であり、これは、半導体エレクトロルミネセンス重合体の、さもなければ充填されているバンド中に、正孔を注入する役目をしている。カソードの材料としては、仕事関数が比較的低い金属が好ましく、これは、半導体エレクトロルミネセンス重合体の、さもなければ空のバンド中に、電子を注入する役目をしている。アノードに注入された正孔とカソードに注入された電子は、活性層内で放射的に再結合して発光する。アノード材料として使われる仕事関数が比較的高い代表的な材料には、インジウム/スズ酸化物の透明導電薄膜がある。あるいは、導電性エメラルジン塩の形をしたポリアニリンの薄膜も使用できる。インジウム/スズ酸化物の薄膜および導電性エメラルジン塩の形をしたポリアニリンの薄膜は、透明電極として、どちらもLEDからの発光が素子から有用なレベルで放射されるため、従来から好まれてきた。

【0003】

カソード材料として用いるのに適当な、仕事関数が比較的低い代表的な金属は、カルシウム、マグネシウム、バリウムなどである。アルカリ金属は、過度に動きやすく、発光層(例えば、エレクトロルミネセンス重合体)をドーピングする作用があり、これによってショートを引き起こし、素子の寿命を許容できないほど縮

めてしまう。

【0004】

低仕事関数の金属(CaO, Y₂O₃、PCT WO98/57381、およびPichler, K.、国際特許出願WO98/10621を参照)の極薄層、または低仕事関数の金属酸化物(CaO, Y₂O₃、PCT出願No. 99US/23775)の極薄層の形をしたカソードによって、従来の厚膜カソードを用いた類似のLEDと比べて、初期性能(例えば、輝度および効率)が比較的またはより良く、耐用年数が高いLEDが得られることが、当技術分野で知られている。

【0005】

重合体LEDの作製は改良されてきたが、解決すべき課題が残っている。例えば、重合体LEDの輝度と効率については、これらを特定のディスプレイ用途に使うには十分である。しかし、電池動作の装置では、発光効率は決定的なパラメータである。より高い発光効率によって、電池を再充電せずに、直接より長い使用期間が得られる。より一般的には、発光効率が高ければ、より広い範囲のディスプレイ用途に使えるようになる。それゆえ、より高い発光効率を有する重合体LEDが求められている。特定の用途では、光出力は、前方への狭い円錐形であることが好ましい。こうした用途では、高い放射輝度が特に重要である。

【0006】

(発明の概要)

本発明は、高反射率および高仕事関数を有する半透明層を含むアノードと、金属、金属酸化物およびこれらの組合せから選択される低仕事関数材料の少なくとも1つの第1カソード層および高反射率および高仕事関数を有する少なくとも1つの第2カソード層を含むカソードとを含む発光ダイオードに関する。

【0007】

本発明は、改良された発光効率および改良された放射輝度を達成する。第1の実施形態では、半透明層または第2カソード層は、少なくとも91.4%の反射率および約4 eVより大きい仕事関数を有する。第2の実施形態では、半透明層および/または第2カソード層は、400~500 nmの発光波長で少なくとも86%の反射率を有する。好ましい実施形態では、半透明層および第2カソード

層はいずれも銀である。

【0008】

本明細書で用いる句「隣接する」は、1層が他の層のすぐ隣にあることを必ずしも意味しない。1つまたは複数の中間層を、隣接すると言われた層の間に設けることができる。

【0009】

本明細書で用いる句「発光の波長での反射率．．．」は、光の特定波長である層の反射率を言う。反射率を示す波長は、素子からのピーク発光の波長である。J．H．Weaver、H．P．R．Frederikse in CRC Handbook「Optical Properties of metals and semiconductors」12～117頁の標準表から反射率の値を読む。

【0010】

本明細書で用いる句「半透明」は、少なくとも多少の光を、好ましくは、対象の特定波長の光量の約4%と25%の間を透過させることができることを意味するものと定義する。

【0011】

(好ましい実施形態の説明)

図1で最もよくわかるように、LED素子100は、基板110およびアノード120を含む。アノード120は、高反射率金属の半透明層122および任意選択の不活性化層128を含む。半透明層122は、基板110に隣接する第1表面124と反対側の第2表面126とを有する。少なくとも1つの発光層130が、アノード120とカソード140との間に配設されている。カソード140は、低仕事関数材料の第1カソード層142および高反射率金属の第2カソード層144を含む。矢印150で示したように、光は基板110を通過して放射する。

【0012】

基板

基板110として使用できる適当な材料には、例えば、ガラスや重合体フィル

ムが含まれる。

【0013】

アノード

素子の光放射側にITOなどの透明電極を用いることが普通のやり方であるが、電極中の透過損失を最小限にするため、本発明では透明電極を高反射率金属層の薄層で置換えまたは強化して素子の効率を向上させる。図1で最もよくわかるように、アノード120は、半透明層122と、半透明層122の第2表面126上にコーティングされた導電性重合体の不活性化層128とからなる複合層とすることができる。

【0014】

第1の代替実施形態(図示せず)では、アノードは、正孔注入層として働くことができる導電性の電流搬送層のみを含み不活性化層を含んでいない。第2の代替実施形態(図示せず)では、アノードは、半透明層122の第1表面124に隣接してITOなどの透明導電層、および不活性化層128を含む。第3の代替実施形態(図示せず)では、アノードは、半透明層122の第1表面124に隣接してITOなどの透明導電層を含み不活性化層を含んでいない。複合アノード120の半透明層122または代替の単一アノード層(図示せず)は、高仕事関数(一般的には約4.0 eVより大きい)の高反射率金属の群から選択されるアノード材料から作られる。適当な金属の例としては、銀、金、アルミニウム、および銅が含まれる。好ましい実施形態では、半透明層122は、発光波長での反射率が少なくとも91.4%であり、良導体である(導電性が約 $10^2 \sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$ で、滑らかな連続のフィルムを形成することができる)。第2の好ましい実施形態では、半透明層は、発光波長での反射率が約92%より大きい。第3の好ましい実施形態では、半透明層は、発光波長での反射率が約92%~約96.5%である。第4の好ましい実施形態では、半透明層は、発光波長での反射率が約94%~約96.5%である。第5の好ましい実施形態では、半透明層122は、発光波長での反射率が約96%より大きい。他の好ましい実施形態では、半透明層122は、発光波長400nm~500nmでの反射率が少なくとも86%である。こうしたアノード材料の例には、銀、アルミニウム、金、および

銅、ならびにこのような金属の合金が含まれる。

【0015】

半透明層122は、薄膜付着用の当分野で既知の任意の技術を用いて一般に作製することができ、例えば純金属または合金または他の膜前駆体を用いた、例えば真空蒸着、スパッタ付着、電子ビーム付着、または化学真空メッキが含まれる。金属層の厚さは、蒸着/付着の速度および時間によって制御することができる。蒸着/付着の一般の速度は、約0.5~10 /秒である。半透明層の厚さは、少なくとも多少の光を透過させるのに十分な程度薄く(半透明となるように)、連続層を形成するのに十分な程度に厚いものとする。一般には、半透明金属層122は、厚みが約100~約500 である。第1の好ましい実施形態では、半透明層は、厚みが約250~約400 である。第2の好ましい実施形態では、半透明層は、厚みが約275~約350 である。第3の好ましい実施形態では、半透明層は、厚みが約275~約325 である。

【0016】

導電性材料の光学的不活性化層128によって、用いる発光性重合体と仕事関数がきちんと整合していない高反射率金属を使用できるようになった。本発明で有用な導電性材料の正確な形態は、多種多様であり決定的ではない。適当な導電性材料には、それだけには限らないが、ポリ(アニリン)、ポリ(アニリン)ブレンド、ポリチオフェン、およびポリチオフェンブレンドが含まれる。有用な導電性ポリ(アニリン)には、ホモポリマー(単独重合体)、誘導体、およびバルクポリマー(塊状重合体)とのブレンドが含まれる。有用なポリ(アニリン)の例には、米国特許第5,232,631号、および第5,723,873号に開示されたものが含まれる。有用な導電性ポリチオフェンには、ホモポリマー、誘導体、およびバルクポリマーとのブレンドが含まれる。有用なポリチオフェンの例には、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)などのポリ(エチレンジオキシチオフェン)(PEDT)、および米国特許第5,766,515号や第5,035,926号に開示されたものが含まれる。用語「ポリアニリン」および「ポリチオフェン」は、本明細書では、総称して置換および非置換の材料を含めて用いる。この用語は、任意の随伴ドーパント、特に材料を導電性にするため

に使う酸性材料も含めるようにして用いる。

【0017】

カソード

第1カソード層142は、低仕事関数金属または低仕事関数金属酸化物から選択される（一般に約3.5 eV未満）。適当な低仕事関数材料の例には、アルカリ金属、アルカリ土類金属、およびランタニド金属、および、アルカリ金属、アルカリ土類金属、およびランタニド金属の酸化物が含まれる。用語「アルカリ金属」は、本明細書では、周期表IA族の元素を指す通常の意味で用いる。用語「アルカリ金属酸化物」は、本明細書では、アルカリ金属と酸素の化合物を指す通常の意味で用いる。本明細書では、アルカリ金属酸化物は、便宜上、対応する単純な酸化物の化学式（例えば、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、および Cs_2O ）によって表す。ただし、この単純酸化物の記号が表す内容は、混合酸化物および非化学量論的酸化物を含めた他の酸化物（例えば、 Li_xO 、 Na_xO 、 K_xO 、 Rb_xO 、および Cs_xO 、ただしxは約0.1～約2である）をも包含するものである。

【0018】

用語「アルカリ土類金属」は、本明細書では、周期表IIA族の元素を指す通常の意味で用いる。好ましいアルカリ土類金属には、マグネシウム（すなわち、Mg）、カルシウム（すなわち、Ca）、ストロンチウム（すなわち、Sr）、およびバリウム（すなわち、Ba）が含まれる。用語「アルカリ土類金属酸化物」は、本明細書では、アルカリ土類金属と酸素の化合物を指す通常の意味で用いる。本明細書では、アルカリ土類金属酸化物は、便宜上、対応する単純な酸化物の化学式（例えば、 MgO 、 BaO 、 CaO 、 SrO 、および BaO ）によって表す。ただし、この単純酸化物の記号が表す内容は、混合酸化物および非化学量論的酸化物を含めた他の酸化物（例えば、 Mg_xO 、 Ba_xO 、 Ca_xO 、 Sr_xO 、および Ba_xO 、ただしxは約0.1～約1である）をも包含するものである。

【0019】

用語「ランタニド金属」は、本明細書では、セリウム（すなわち、Ce）から

ルテチウム(すなわち、Lu)までの、周期表のランタニド系列の元素を指す通常の意味で用いる。好ましいランタニド金属には、サマリウム(すなわち、Sm)、イッテルビウム(すなわち、Yb)、およびネオジム(すなわち、Nd)が含まれる。用語「ランタニド金属酸化物」は、本明細書では、ランタニド金属と酸素の化合物を指す通常の意味で用いる。本明細書では、ランタニド金属酸化物は、便宜上、+3価状態の対応する単純な酸化物の化学式(例えば、 Sm_2O_3 、 Yb_2O_3 、および Nd_2O_3)によって表す。ただし、この単純酸化物の記号が表す内容は、混合酸化物および非化学量論的酸化物を含めた他の酸化物(例えば、 Sm_xO 、 Yb_xO 、および Nd_xO 、ただしxは約0.1~約1.5である)をも包含するものである。

【0020】

好ましい実施形態では、第1カソード層142は、低仕事関数金属酸化物を含む。第1カソード層142は、一般に熱真空蒸着によって付着することができる。一般に、第1カソード層142は、厚さが約10から200である。蒸着/付着の一般の速度は、毎秒約0.2から4である。

【0021】

半透明層122と同様に、第2カソード層144は、高い反射率と高い仕事関数を有し、滑らかで連続した膜を形成することができる材料から作られる。一般には、第2カソード層144は、4eVより大きい仕事関数を有する。好ましい実施形態では、第2カソード層144は、発光波長での反射率が少なくとも91.4%である。第2の好ましい実施形態では、第2カソード層は、発光波長での反射率が92%から96.5%である。第3の好ましい実施形態では、第2カソード層は、発光波長での反射率が94%から96.5%である。第4の好ましい実施形態では、第2カソード層は、発光波長での反射率が96%を超える。他の好ましい実施形態では、第2カソード層144として、発光波長400nmから500nmでの反射率が少なくとも86%の金属を用いる。半透明層122と同様に、第2カソード層144は、金属および金属合金から選択されるカソード材料を含む。適当な高仕事関数金属の例には、アルミニウム、銀、銅、金などと、このような金属の合金が含まれる。

【0022】

好ましい実施形態では、半透明層122および第2カソード層144のいずれにも、発光波長での反射率が少なくとも91.4%の金属または金属合金が用いられる。他の好ましい実施形態では、発光波長400nmから500nmでの反射率が少なくとも86%の金属が、半透明層122および第2カソード層144のいずれにも用いられる。

【0023】

一般に、第2カソード層144は、半透明層122に用いられる材料と同じである必要はない。例えば、高仕事関数半透明アノードには金を使うことができ、2層カソードの高反射率金属層として銀を使うことができる。好ましい実施形態では、高反射率層、すなわち第2カソード層144および半透明層122はいずれも、反射率が少なくとも91.4%の金属、または発光波長400nmから500nmでの反射率が少なくとも86%の金属を有する。より好ましい実施形態では、2層カソードの高反射率金属層および半透明アノードのいずれにも銀(Ag)を使う。

【0024】

任意選択で、複層カソードシステム(図示せず)を使うことができる。例えば、高反射率カソード層の第1層(好ましくは、不透明とするのに十分な厚さを有する)を、他の1層の高反射率カソード層によって覆うことができる。この層の反射率は、第1高反射率カソード層より高くても低くてもよい。3層のカソードキャッピング構成では、最上端の金属は、滑らかな連続膜を形成することができる任意の安定な金属、例えば、アルミニウムまたはアルミニウム合金でよい。後続の層を、例えば素子の不活性化や密封など特定の機能を目的として、追加することができる。素子の密封に有用な層の例には、空気安定キャッピング層が含まれる。用語「空気安定」は、素子の周りに存在する恐れのある周囲酸素や水分から、キャッピング層の下層を保護する能力を指す。空気安定キャッピング層用の適当な材料は、金属および金属合金である。

【0025】

半透明層122と同様に、第2カソード層144は、既知の付着技術を用いて

作製することができる。一般的な蒸着/付着速度は、約1~20 /秒である。第2カソード層144は、第1カソード層を覆うのに十分な厚さを有し、対象の波長で高い反射率が得られる程度に不透明とする。一般には、第2カソード層は、少なくとも約800 の厚さを有する。

【0026】

発光層衛生

本発明のLEDでは、少なくとも1つの発光層130（ルミネセンス層、またはエレクトロルミネセンス層とも呼ばれる）は、エレクトロルミネセンス半導体有機材料を含む。一般に、LEDで発光層として使用される材料は、エレクトロルミネセンスを示す重合体または分子材料を含み、特に、エレクトロルミネセンスを示し、かつ可溶性であって溶液から均質な薄膜に加工可能な材料を含む。

【0027】

有用な分子発光材料の例には、アントラセン、チアジアゾール誘導体など単純な有機分子が含まれ、クマリン誘導体はエレクトロルミネセンスを示すことが知られている。さらに、例えばTang他の米国特許第5,552,678号に記載のように、8-ヒドロキシキノリンと3価金属イオン、特にアルミニウムなどとの錯体も適当な発光材料である。

【0028】

有用な重合体発光材料の例には、半導体共役重合体が含まれる。適当な半導体共役重合体の例には、ポリ（フェニレンビニレン）、PPV、およびエネルギーギャップ E_g が約2.1 eVの半導体重合体である、ポリ（2-メトキシ-5-（2-エチル-ヘキシルオキシ）-1,4-フェニレンビニレン）、MEH-PPV、などのPPVの可溶性誘導体が含まれる。この材料は、Wudl, F., Heger, S., Zhang, C., Pakbaz, K., Heeger, A. J., *Polymer Preprints*, 1993年, 34巻 (no. 1), 197頁により詳細に記載されている。この用途に有用であると記載された他の材料は、エネルギーギャップ E_g が約2.2 eVの半導体重合体である、ポリ（2,5-ビス（コレスタノキシ）-1,4-フェニレンビニレン）、BCHA-PPVである。この材料は、米国特許第5,189,136号

により詳細に記載されている。他の適当な重合体には、例えば、Braun, D., Gustafsson, G., McBranch D., および Heeger, A. J., 「Electroluminescence and electrical transport in poly(3-thiophene) diodes」 J. Appl. Phys., 1992年、72巻、564頁に記載のポリ(3-アルキルチオフェン); Grem, G., Leditzky, G., Ullrich, B., および Leising, G., 「Realization of blue-light-emitting device using poly(-p-phenylene)」 Adv. Mater., 1992年、4巻、36頁に記載のポリ(パラ-フェニレン)および Yang, Z., Sokolik, L., および Karasz F. E., 「Soluble blue light-emitting polymer」 Macromolecules, 1993年、26巻、1188頁に記載のその可溶性誘導体; ならびに Parker I. D., Pei, Q., Marrocco, M., 「Efficient blue electroluminescence from a fluorinated polyquinoline」 Appl. Phys. Lett., 1994年、65巻、1272頁に記載のポリキノリンが含まれる。共役半導体重合体と非共役のホスト重合体または担体重合体とのブレンドも、Zhang, C., von Seggern, H., Pakabaz, K., Kraabel, B., Schmidt, H.W., および Heeger, A. J., 「Blue electroluminescent diodes utilizing blends of poly(p-phenylphenylene vinylene) in poly(9-vinylcarbazole)」, Synthetic Metals, 1994年、62巻、35頁に記載のように、重合体LEDの活性層として有用である。Yu, G., および Heeger, A. J., 「High efficiency photonic devices made with semiconducting polymers」,

Synthetic Metals, 1997年, 85巻, 1183頁
に記載のように、2つ以上の共役重合体を含むブレンドも有用である。

【0029】

一実施形態では、エレクトロルミネセンス有機材料が、エレクトロルミネセンス半導体有機重合体であり、この重合体は、共役重合体または共役部分のセグメントを含む共重合体である。共役重合体は、当技術分野でよく知られている。エレクトロルミネセンス半導体有機重合体の適当な例には、それだけには限らないが、

(i) ポリ(p-フェニレンビニレン)およびフェニレン部分の様々な位置を置換したその誘導体；

(ii) ポリ(p-フェニレンビニレン)およびビニレン部分の様々な位置を置換したその誘導体；

(iii) ポリ(p-フェニレンビニレン)およびフェニレン部分の様々な位置を置換し、かつビニレン部分の様々な位置も置換したその誘導体；

(iv) ポリ(アリーレンビニレン)、ただしアリーレンを、ナフタレン、アントラセン、フリレン、チエニレン、オキサジアゾールなどの部分とすることができる；

(v) ポリ(アリーレンビニレン)の誘導体、ただしアリーレンを上記(iv)のようにすることができ、さらにアリーレンの様々な位置に置換基があってもよい；

(vi) ポリ(アリーレンビニレン)の誘導体、ただしアリーレンを上記(iv)のようにすることができ、さらにビニレンの様々な位置に置換基があってもよい；

(vii) ポリ(アリーレンビニレン)の誘導体、ただしアリーレンを上記(iv)のようにすることができ、さらにアリーレンの様々な位置に置換基があってもよく、ビニレンの様々な位置に置換基があってもよい；

(viii) (iv)、(v)、(vi)、および(vii)などのアリーレンビニレンオリゴマーと、非共役オリゴマーとの共重合体；

(ix) ポリ(9,9-ジアルキルフルオレン)などのはしご形重合体誘導体

などを含めて、ポリ(p-フェニレン)およびフェニレン部分の様々な位置を置換したその誘導体；

(x) ポリ(アリーレン)、ただし、アリーレンを、ナフタレン、アントラセン、フリレン、チエニレン、オキサジアゾールなどの部分とすることができ、またアリーレン部分の様々な位置を置換したその誘導体とすることができる；

(x i) (x) などのオリゴアリーレンと、非共役オリゴマーとの共重合体；

(x i i) ポリキノリンおよびその誘導体；

(x i i i) ポリキノリンと、例えば、溶解性を与えるためにアルキルまたはアルコキシ基でフェニレンを置換したp-フェニレンとの共重合体；

(x i v) ポリ(p-フェニレン-2,6-ベンゾビスチアゾール)、ポリ(p-フェニレン-2,6-ベンゾビスオキサゾール)、ポリ(p-フェニレン-2,6-ベンズイミダゾール)、およびこれらの誘導体などの剛直ロッド重合体；

などが含まれる。

【0030】

半導体共役重合体に、個別の分子化合物をブレンドしたり、または共有結合で付加した、半導体共役重合体と個別分子との組合せも有用である。ポリ(フルオレン)誘導体も有用である。例えば、米国特許第5,777,070号、第5,708,130号、および第5,900,327号を参照されたい。

【0031】

一実施形態では、エレクトロルミネセンス半導体有機材料が、エレクトロルミネセンス半導体有機重合体である。好ましい実施形態では、エレクトロルミネセンス半導体有機材料は、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ(アリーレンビニレン)、ポリ(p-フェニレン)、およびポリ(アリーレン)からなる群から選択される。

【0032】

発光層は、担体重合体および添加物など、他の材料を含むこともできる。一般には、発光層は、所望の発光波長、したがって共振器サイズに応じて、約600から約1100の厚さを有する。

【0033】

発光層は、一般に当技術分野で既知の任意の技術、特に、例えば溶液から直接キャストすること、および重合体前駆体をキャストし引き続き反応（例えば、加熱）させて所望の重合体を生成することを含めて、有機分子および有機重合体LEDの技術分野で既知の方法を用いて作製することができる。

【0034】

半透明高反射率金属層を含むアノードとともに、高反射率金属でキャッピングした少なくとも1つの低仕事関数金属または金属酸化物の極薄層を（効率的な電子注入のために）含む多層カソードを用いて、優れた電子注入、高反射率、微小共振器構成の高いQを達成することができ、それによって発光効率および放射輝度が改良されることがわかった。微小共振器効果が、発光効率および輝度を高めると思われる。この素子の半透明金属アノードおよび2層カソードの反射率が比較的高いことによって、微小共振器構造中に高性能重合体LEDが形成される。微小共振器効果が、放射した光のバンド幅を狭める。この狭まりの結果、放射した大部分の光子の波長が、ヒトの眼の高感度領域へシフトし（図2参照）、これによって発光構造の発光効率が著しく増大する。同じルミネセンス重合体を用いて従来の構造に作製した重合体LEDの広いエレクトロルミネセンススペクトルを、比較のため図3に示す。

【0035】

カプセル封じ

長期の劣化を防止するために、一般に、本発明のLEDをカプセルで包むことが好ましい。カプセル封じの方法は、当技術分野でよく知られている。例えば、素子を、ガラス板の間に密封すること、またはバリヤー重合体層の間に密封することができる。

【0036】

実施例

以下の実施例は、本発明のある特徴および利点を説明するものである。これらは、本発明を例示するものであるが、限定するものではない。

【0037】

下記の実施例および比較例では、以下の測定値を求めるために以下の手順に従った。

【0038】

効率

UDT S370 オプトメータ (米国カリフォルニア州サンディエゴの Gamma Scientific の一部、UDT から市販) を用いて効率を測定した。このオプトメータはフォトダイオードを有し、これは下記の手順を用いて較正する。フォトダイオードは、以下のように較正する。既知の均質な発光を示す NIST 較正光源を用いた。画素活性領域の大きさの光線のみが発生するようにマスクを用いた。この光から所与の距離にフォトダイオードを配置し、電圧値を記録した。このようにして、特定の光強度 (340 cd/m^2) に対応する電圧値を得た。

【0039】

放射輝度

放射輝度は、Newport フォトダイオード (米国カリフォルニア州の Newport Corporation of Irvine から市販) を用いて測定した。

【0040】

寿命

耐用年数試験用に、エポキシ樹脂およびガラスカバーを用いて LED を密封した。寿命試験は、空気中で、素子内の個々の画素について、定電流、パルス 0.5 msec 、デューティサイクル 0.5% 、画素あたり 5 mA で実施した。フォトダイオードを較正した UDT S370 オプトメータを用いて、1画素が光出力ゼロまで減衰するのに要した時間を測定した。

【0041】

比較例 A

以下のようにして重合体 LED を作製した。部分的に ITO をコーティングしたガラス基板に、ポリ (アニリン) ブレンド (一般的な調製方法が米国特許第 5,626,795 号に記載されている) 溶液を、空気中 $6,000 \text{ rpm}$ でスピ

ンコートした。得られた膜を50の熱板上で30分間、次いで真空下70で一昼夜乾燥した。Covion Organic Semiconductors GmbH(ドイツ、フランクフルト)から市販の、Covion PDO 122のトルエン溶液を、pAni薄膜上に1,800rpmでスピコートした(窒素のグローブボックス中)。この膜を、真空下室温で1時間乾燥した。Covion PDO 122の重合体膜上に、バリウムカソードを厚さ30オングストロームに蒸着した。バリウム層の上にアルミニウム層を3,000に蒸着した。

【0042】

比較例B

アルミニウムを、厚さ3,000の銀蒸着層で置換した以外は、比較例Aと同様にして重合体LEDを作製した。

【0043】

実施例1

ITOを、厚さ300の銀蒸着層で置換した以外は、比較例Aと同様にして重合体LEDを作製した。

【0044】

実施例2

ITOの上に、厚さ300の銀を蒸着した以外は、比較例Aと同様にして重合体LEDを作製した。この素子の性能は、下記のように実施例1および実施例3の性能とほぼ同等である。

【0045】

実施例3

アルミニウム層を、厚さ3,000の銀蒸着層で置換した以外は、実施例1または実施例2に記載のようにして重合体LEDを作製した。これらの素子の効率を測定した。

【0046】

素子の性能を表1に要約して示す。

【0047】

【表1】

表 1

0.3 mAでの素子の効率 (cd/A) および動作電圧		
実施例番号	0.3 mAでの効率 (Cd/A)	電圧 (V)
比較例A	5.25	11.3
比較例B	4.54	9.6
実施例1	5.9	10.2
実施例3	9.5	10.4

【0048】

上記の表1によると、ITOを銀300で置換すると(ただし、アルミニウムは変えない)、光の出力が多少向上して、輝度が12%増大する(すなわち、比較例A対実施例1)。しかし、実施例3に記載の構造を有する素子で、最も劇的な向上を達成した。この実施例では、銀アノードを用い、かつ銀は2層カソード構造に用いた高反射率金属である。実施例3の素子は、比較例Aの素子より80%を超えて明るい。表1は、アノード側を変えずに、カソード側のアルミニウムを銀に置換するだけでは(比較例A対B)、素子の効率は向上しないことも示している。実際、光の出力は低下している。

【0049】

実施例1および3の素子の発光を、放射単位(W/Sr/m²)でも測定した。この測定は、ヒトの眼の反応の影響を無視し、光の出力を絶対項として測定する。結果を下記の表2に要約して示す。本発明によって作製された素子の放射輝度(実施例3)は、同じルミネセンス重合体を用いて従来の重合体LED構造に作製した素子の放射輝度より2.5倍大きかったことに注目されたい。

【0050】

図4は、実施例3の素子のエレクトロルミネセンススペクトルを示す図である。どちらの素子にも同じ発光重合体を使用しているにもかかわらず、図3に見られるスペクトルと比べて、エレクトロルミネセンス発光が狭くなっていることに注目されたい。実施例3の微小共振器中にCovion PDO 122が閉じ込められることが、発光を狭くしていると思われる。

【0051】

【表2】

表 2

素子の放射輝度	
実施例番号	0.3mAでの放射輝度 (W/Sr/m ²)
比較例A	32
比較例B	28
実施例1	41
実施例3	102

【0052】

比較例C

用いた半導体共役重合体が、Covion Organic Semiconductors GmbH (ドイツ、フランクフルト) から市販の、Covion PDY 131であり、Covion PDY 131の膜を3,000rpmでスピコートした以外は、比較例Aと同様にして重合体LEDを作製した。バリウム層の厚さは15 であった。

【0053】

この素子のエレクトロルミネセンススペクトルを図5に示す。

【0054】

実施例4

用いた半導体共役重合体がCovion PDY 131であり、Covion PDY 131の膜を3,000rpmでスピコートした以外は、実施例3と同様にして重合体LEDを作製した。バリウムの厚さは15 であった。

【0055】

この素子のエレクトロルミネセンススペクトルを図6に示す。

【0056】

【表3】

表 3

0.3 mAでの実施例の素子の効率 (cd/A) および動作電圧		
実施例番号	効率 (cd/A)	電圧 (V)
比較例C	10.8	8.9
実施例4	27.4	10

【0057】

【表4】

表 4

実施例の素子の放射輝度	
実施例番号	0.3 mAでの放射輝度 (W/Sr/m ²)
比較例C	36
実施例4	83

【0058】

上記の表3および表4は、比較例Cおよび実施例4の素子の結果を示す。カソードキャッピング金属をアルミニウムから銀に変え、アノード側のITOを銀で置換した場合、他の半導体重合体を用いても光の出力の大きな向上が実現されたことにより、本発明は1つの半導体重合体に限定されるものではないことが明らかになった。実施例4の素子は、比較例Cの素子よりも2.5倍大きい発光効率を示した(表3)。

【0059】

実施例4および比較例Cの素子について、光の出力対電圧(L-V)曲線を測定し、測定値を図7に示した。図7のデータは、実施例4で作製された素子から著しく高い輝度が得られたことを示している。

【0060】

下記の表5は、比較対象とするITOアノード層を有する素子よりも、実施例1および実施例3の素子の方がより長い寿命を有し、より安定であることを示している。

【0061】

【表5】

表 5

高電流（ストレス）条件下での素子の寿命	
実施例番号	光出力ゼロまでの時間（h）
比較例A	2.5
実施例1	試験終了時（15時間）には到達せず
実施例3	試験終了時（15時間）には到達せず

【0062】

実施例1および実施例3、ならびに比較例Aの素子は、エージングプロセスを加速して多くの素子の試験ができるように、非常に高い電流条件とみなされる条件（パルス0.5msec、デューティサイクル0.5%、画素あたり5mA）で試験した。これら3つの素子のなかで、比較例Aの素子は、発光が最も少なく、最も急速にゼロに減少した（2.5時間後には発光なし）。実施例1および実施例3の素子は、その寿命について非常に異なる動作を示す。どちらの場合も、輝度は初期値の約50%まで減少し、次いでそのレベルに留まる。実施例1および実施例3の素子の場合、試験完了前には故障点に到達しなかった。

【0063】

したがって、アノード層として一般にはITOが銀より好まれているが、本発明で銀構造を用いることによって、ITO素子を用いるよりも向上した耐用年数を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に有用な重合体LED素子構成の概略図である。この図は、一定の縮尺を意図したものではない。

【図2】

光に対するヒトの目の感度を、波長の関数として示す図である。

【図3】

ITO電極およびBa/Al電極を有する、Covion PDO 122を用いて製造した比較例の重合体LED（すなわち比較例A）のエレクトロルミネセンススペクトルを示す図である。

【図4】

300 の銀アノードおよびBa/Ag電極を有する、本発明の重合体LED（すなわち実施例3）のエレクトロルミネセンススペクトルを示す図である。

【図5】

ITO電極およびBa/Al電極を有する、Covion PDY 131を用いて製造した比較用重合体LED（すなわち比較例C）のエレクトロルミネセンススペクトルを示す図である。

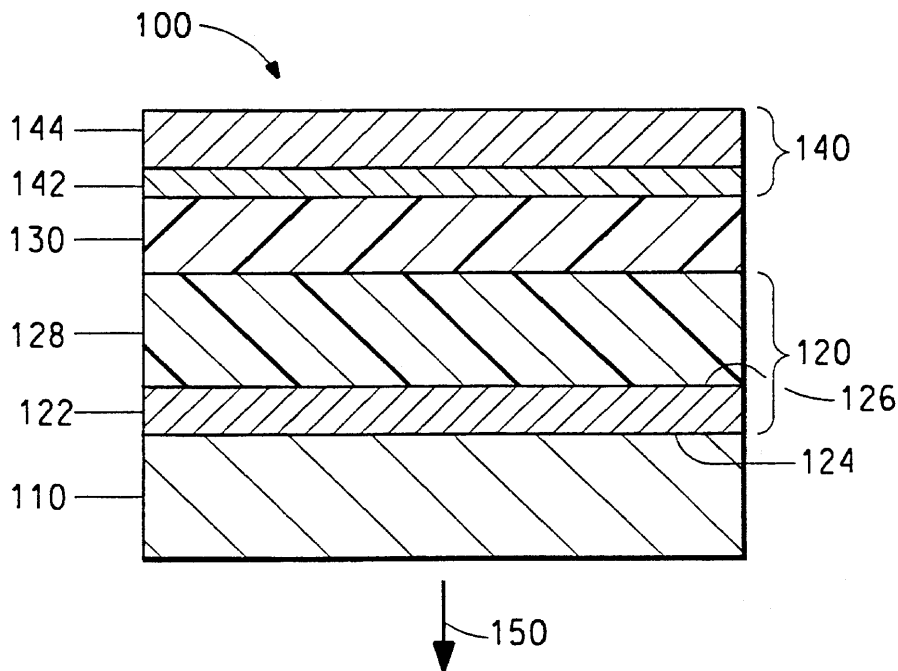
【図6】

300 の銀アノードおよびBa/Agカソードを有する、Covion PDY 131を用いて製造した本発明の重合体LED（すなわち実施例4）のエレクトロルミネセンススペクトルを示す図である。

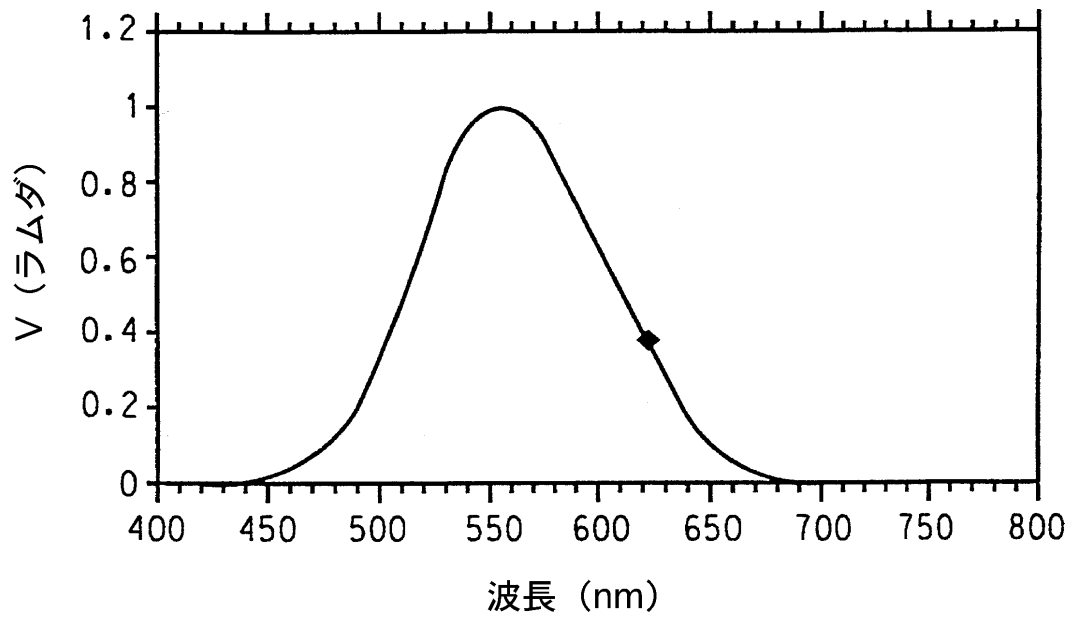
【図7】

実施例4および比較例Cの素子における、輝度対電圧曲線のグラフを示す図である。

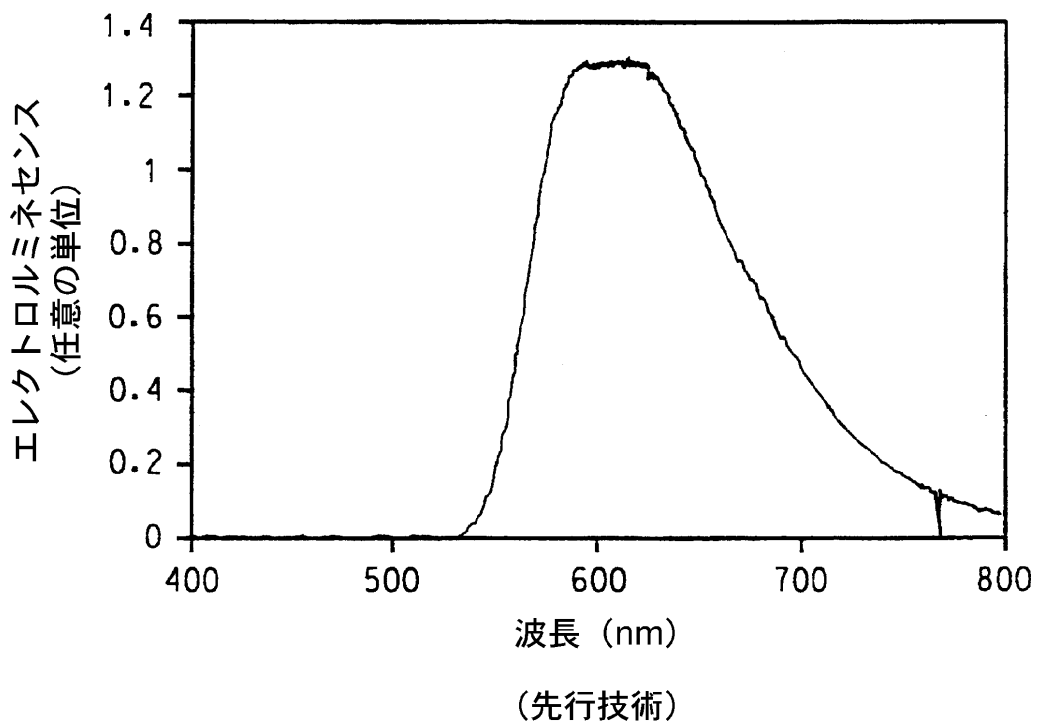
【図1】



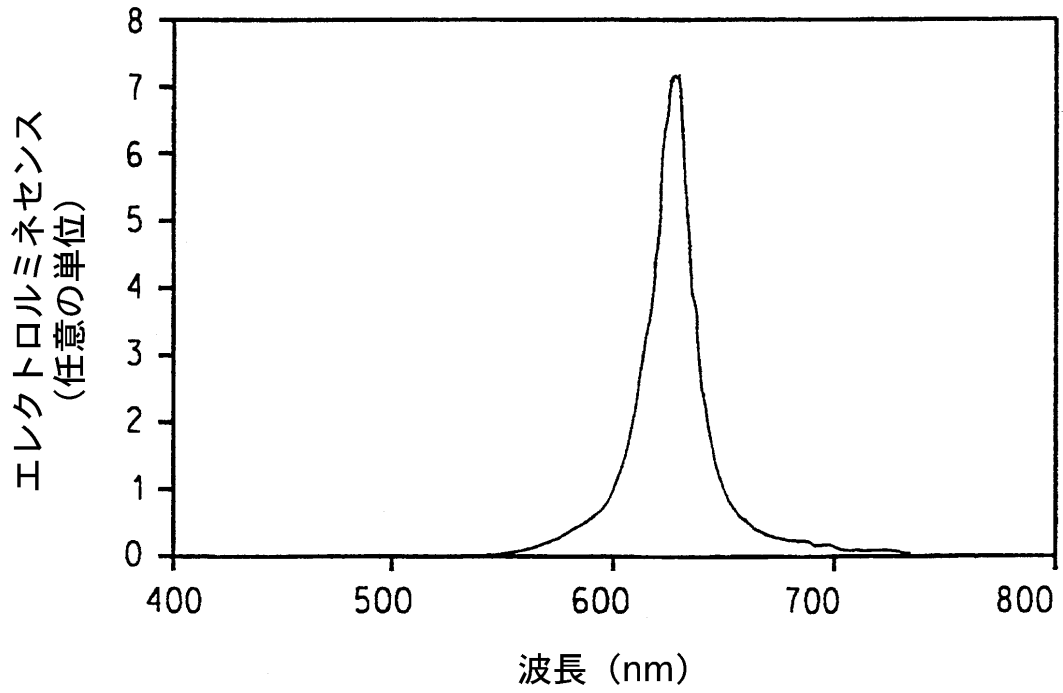
【図2】



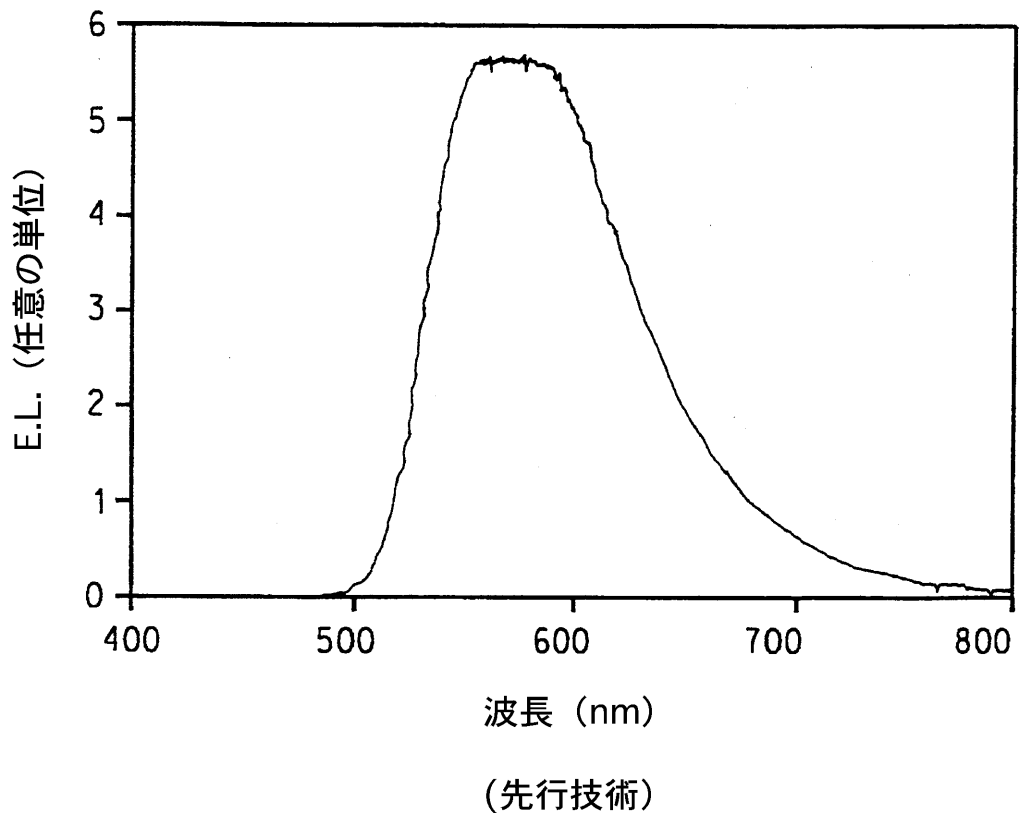
【図3】



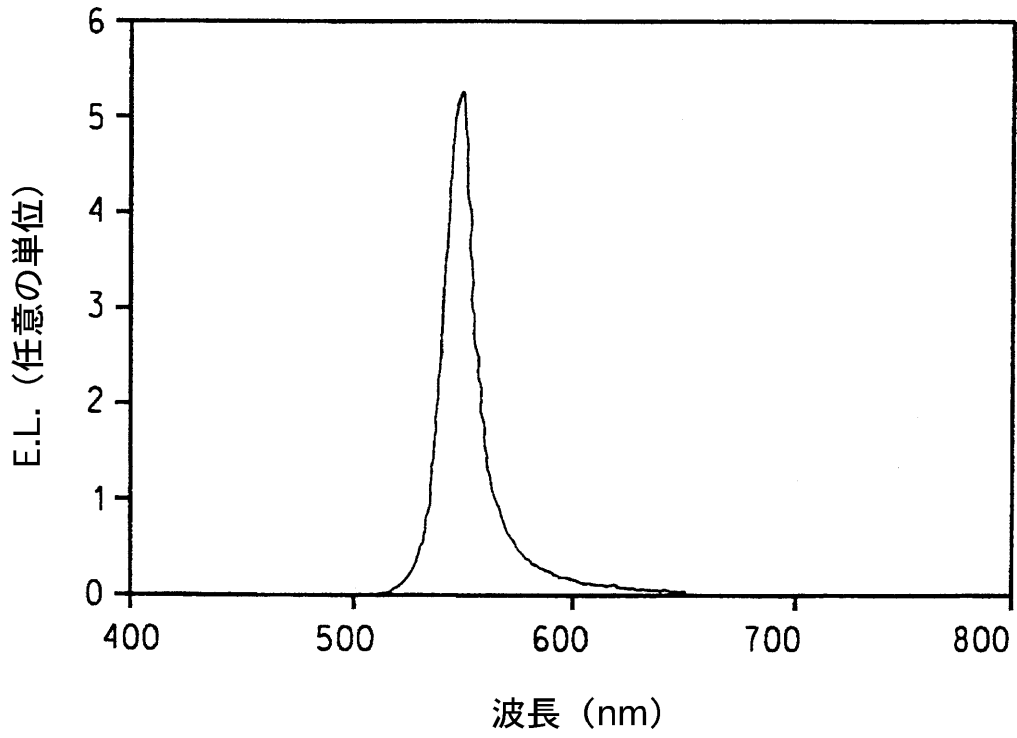
【図4】



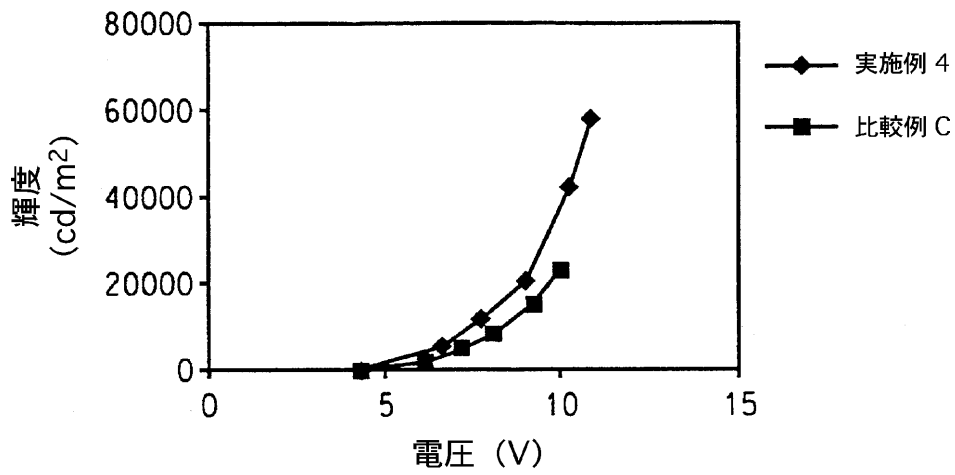
【図5】



【図6】



【図7】



【手続補正書】**【提出日】**平成14年3月8日(2002.3.8)**【手続補正1】****【補正対象書類名】**明細書**【補正対象項目名】**特許請求の範囲**【補正方法】**変更**【補正の内容】****【特許請求の範囲】**

【請求項1】 高反射率および高仕事関数を有する半透明層(122)を含むアノード(120)と、金属、金属酸化物およびこれらの組合せから選択される低仕事関数材料の少なくとも1つの第1カソード層(142)および高反射率および高仕事関数を有する少なくとも1つの第2カソード層(144)を含むカソード(140)とを含み、

半透明層が、発光波長で少なくとも92%の反射率を有することを特徴とする発光素子(100)。

【請求項2】 第2カソード層が、4eVより大きい仕事関数を有することを特徴とする請求項1に記載の素子。

【請求項3】 半透明層および少なくとも1つの第2カソード層から選択される少なくとも1つの素子構成部品が、銀を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の素子。

【國際調查報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International Application No PCT/US 00/19476
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01L51/20		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H01L		
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 practical, search terms used) INSPEC, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SCOTT J ET AL: "Hole limited recombination in polymer LEDs" APPLIED PHYSICS LETTERS, 15 MARCH 1999, vol. 74, no. 11, pages 1510-1512, XP002151227 ISSN: 0003-6951	1-5
A	page 1510, right-hand column, paragraph 2 -page 1511, left-hand column, paragraph 3 ---	6,7
X	KOWALSKY W ET AL: "Improved lifetime and efficiency of OLEDs" LED RESEARCH, MANUFACTURING, AND APPLICATIONS, SAN JOSE, 27-28 JAN 1999, vol. 3621, pages 103-114, XP000956290 ISSN: 0277-786X	1,2,4,5, 7,8,10
A	page 108, paragraph 3 -page 111 ---	6,9
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document 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 26 October 2000		Date of mailing of the international search report 08/11/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer van der Linden, J.E.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/US 00/19476

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP 0 668 620 A (AT & T CORP) 23 August 1995 (1995-08-23) column 3, line 38 -column 8 ---	1-5 6,7
X	JORDAN R ET AL: "Efficiency enhancement of microcavity OLEDs" APPLIED PHYSICS LETTERS, SEPT 1996, vol. 69, no. 14, pages 1997-1999, XP000636148 ISSN: 0003-6951 the whole document ---	1,2,4,5, 10
A	TAKADA N ET AL: "Control of emission characteristics in organic thin-film EL diodes using a microcavity structure" APPLIED PHYSICS LETTERS, OCT 1993, vol. 63, no. 15, pages 2032-2034, XP000397816 ISSN: 0003-6951 the whole document ---	1-3,5
A	WITTMANN H ET AL: "Microcavity effect in a single-layer polymer LED" ADVANCED MATERIALS, JUNE 1995, vol. 7, no. 6, pages 541-544, XP000508443 ISSN: 0935-9648 the whole document ---	1-7
P,X	WO 99 59379 A (FED CORP) 18 November 1999 (1999-11-18) page 3, paragraph 3 -page 5 -----	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US 00/19476

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0668620 A	23-08-1995	US 5619058 A JP 7263742 A	08-04-1997 13-10-1995
NO 9959379 A	18-11-1999	NONE	

フロントページの続き

(72)発明者 チ ツァン

アメリカ合衆国 93117 カリフォルニア
州 ゴーレタ エンシーナ ロード 5817
アパートメント ナンバー102

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB11 CB01 CB04
DB03

5F041 AA03 AA04 CA45 CA46 CA77
CA82 CA83 CA88 CA92 CA94
CA98 CB13 FF01

专利名称(译)	长寿命聚合物发光器件，具有更高的发光效率和光泽度		
公开(公告)号	JP2003505823A	公开(公告)日	2003-02-12
申请号	JP2001510925	申请日	2000-07-18
[标]申请(专利权)人(译)	杜邦显示器股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	杜邦显示器公司		
[标]发明人	マリービーオレガン チツァン		
发明人	マリー ビー.オレガン チ ツァン		
IPC分类号	H05B33/28 H01L33/00 H01L51/50 H01L51/52 H05B33/24 H05B33/26 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/5203 H01L51/5265		
FI分类号	H05B33/28 H05B33/14.A H05B33/24 H05B33/26.Z H01L33/00.E		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB11 3K007/CB01 3K007/CB04 3K007/DB03 5F041/AA03 5F041/AA04 5F041/CA45 5F041/CA46 5F041/CA77 5F041/CA82 5F041/CA83 5F041/CA88 5F041/CA92 5F041/CA94 5F041/CA98 5F041/CB13 5F041/FF01		
优先权	60/144251 1999-07-19 US		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

由有机发光材料制成的发光二极管 (LED) 的发光效率和辐射表明，包含低功函数层和高功函数高反射率层的多层阴极层与高功函数高反射率阳极材料组合。通过在设备中使用它可以进行改进。

