

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-519830

(P2004-519830A)

(43) 公表日 平成16年7月2日(2004.7.2)

(51) Int.Cl.⁷

H05B 33/28

H05B 33/14

F I

H05B 33/28

H05B 33/14

テーマコード (参考)

3K007

A

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2002-581601 (P2002-581601)
 (86) (22) 出願日 平成14年4月8日 (2002.4.8)
 (85) 翻訳文提出日 平成14年12月26日 (2002.12.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2002/001283
 (87) 国際公開番号 W02002/084759
 (87) 国際公開日 平成14年10月24日 (2002.10.24)
 (31) 優先権主張番号 01201391.8
 (32) 優先日 平成13年4月17日 (2001.4.17)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), CN, JP, KR

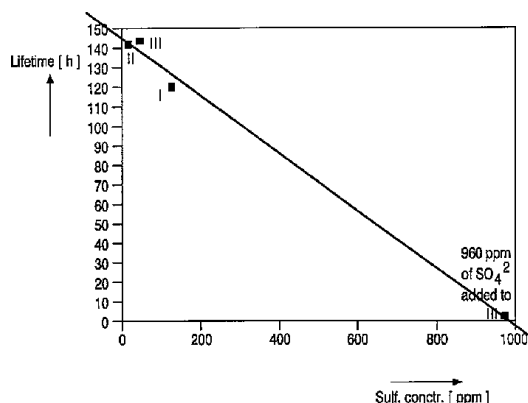
(71) 出願人 590000248
 コーニンクレッカ フィリップス エレクトロニクス エヌ ヴィ
 Koninklijke Philips Electronics N. V.
 オランダ国 5621 ペーアー アインドーフェン フルーネヴァウツウェッハ 1
 Groenewoudseweg 1, 5621 BA Eindhoven, The Netherlands
 (74) 代理人 100087789
 弁理士 津軽 進
 (74) 代理人 100114753
 弁理士 宮崎 昭彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低硫酸塩含有及び高金属イオン含有の導電性透明ポリマ層を有するLED

(57) 【要約】

本発明は、有機発光ダイオード (LED) に関する。このダイオードは、金属カソードが重なる発光ポリマ、オリゴマ又は低分子量の化合物の層が重なる導電性透明ポリマ (CTP) の層が重なる透明電極を有する。このダイオードは、CTP層が7,500ppm未満の硫酸塩イオン含有量と、0.04mmol/g以上の金属イオン含有量とを有する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機発光ダイオードであって、透明電極を有し、この透明電極は導電性透明ポリマの層が重ねられ、このポリマの層は金属カソードが重なる発光ポリマ、オリゴマ又は低分子量化合物の層が重ねられ、

前記導電性透明ポリマ層は、7, 500 ppmを下回る硫酸塩イオン含有物と、0.04 mmol/gを上回る金属イオン含有物とを有する、ダイオード。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のダイオードであって、前記導電性透明ポリマは、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアミン、ポリアニリン及びポリアセチレンから選択されたポリマを有する、ダイオード。 10

【請求項 3】

請求項 2 に記載のダイオードであって、前記導電性透明ポリマは、ポリ-3, 4-エチレンジオキシチオフェン及びポリスチレンスルホン酸の混合物である、ダイオード。

【請求項 4】

請求項 1 ないし 3 のうちいずれか 1 つに記載のダイオードであって、1, 250 ppmを下回る硫酸塩イオン含有物を含む導電性透明ポリマ層を有する、ダイオード。

【請求項 5】

請求項 1 ないし 4 のうちいずれか 1 つに記載のダイオードであって、前記金属イオンが0.5 mmol/gを上回る含有量とされた導電性透明ポリマ層を有する、ダイオード。 20

【請求項 6】

請求項 1 ないし 5 のうちいずれか 1 つに記載のダイオードであって、前記金属イオンがK, Rb, Cs, Mg, Ba及び／又はCaを代表とするアルカリ又は土類アルカリ金属とされた導電性透明ポリマ層を有する、ダイオード。

【請求項 7】

請求項 1 ないし 6 のうちいずれか 1 つに記載のダイオードであって、前記透明電極層は、インジウム酸化物又はインジウム錫酸化物である、ダイオード。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機発光ダイオード(LED)に関し、透明電極を有し、この透明電極は導電性透明ポリマ(conductive transparent polymer:CTP)の層が重ねられ、このポリマの層は金属カソードが重なる発光ポリマ、オリゴマ又は低分子量化合物の層が重ねられ、当該CTP層が小なる含有量の硫酸塩及び大なる含有量の金属イオンを有するものに関する。 30

【0002】

【従来の技術】

導電性透明ポリマを有するLEDは、本質的にポリマLEDの寿命を長くする技術において知られている。CTP層を有するLEDは、例えば国際特許出願WO96/08047号に記載されている。色々なポリマ材料が、LEDにおいて一方では電気絶縁の領域に使われ他方では実際の正孔注入アノードを担う電気伝導領域に使われる材料として用いるのに適していると記述されている。場所によって導電状態及び非導電状態になることができるこのようなポリマは、ポリチオフェン、ポリアミン、ポリピルロール、ポリアニリン及びポリアセチレンの部類において知られており、かかるポリマは、アルキル基やアルコキシ基、ハロゲンなどと置換されうるものである。これらCTP層の厚さは50ないし500 nmとされるものとの報告がある。薄い層は、当該LEDの性能を落とすことになってしまう可視光の十分な吸収を回避するのが好ましい。しかしながら、実際上は、これらの層は、漏れ電流や短絡、ピンホールを避けるため、そして装置寿命を向上させるために比較的厚くしなければならない。 40

【0003】

これらC T P層の主な欠点は、例えばマトリクス型又はセグメント型の有機L E Dディスプレイに用いるため導電及び非導電領域を有する層を形成する方法が複雑で高コストである点である。全体の層にわたり同一の導電性を有する層を形成することは実に有利なことである。C T P層を介して電氣的に接続される画素は、多重駆動の下で1画素内の発光の不均等な減衰（いわゆるアノード収縮）を被る。多重駆動の例については、米国特許公報第6, 014, 119号において知ることが出来る。アノード収縮は、最初は当該ディスプレイの側方において視認することができ、当該マトリクスディスプレイの内側において行から行へ又は列から列へ順々に伝搬するのが普通である。一般的に、アノード収縮は、ディスプレイのいずれか2つの画素又はセグメント間において生じうる。さらに、これらC T Pポリマの層は、分散液、溶液又は懸濁液に含まれる化合物のため当該装置の寿命に影響を及ぼす。 10

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、かかる収縮による画素の劣化を改善し装置の寿命を向上させることである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

C T P層の堆積のためにインクジェットを適用することによっても、1つ以上の画素をカバーする結合C T P層を、他の画素もカバーすべく1つの画素に与えられるC T P分散液、懸濁液又は溶液を避けるための1つの画素の周りに隔離壁を伴う基板アーキテクチャを用いるよりも簡単かつ低廉に実現することができる。このような画素は、C T P層により電氣的に接続されるものであり、多重駆動の下で収縮を受ける。 20

【0006】

C T P層が7, 500 p p m未満の含有量の硫酸塩イオン (SO_4^{2-}) 及び0.04ミリモル/gを超える金属イオン含有量を有する場合、L E Dの寿命及びアノード収縮が著しく向上する。したがって、本発明は、有機発光ダイオード (L E D) であって、透明電極を有し、この透明電極は、好ましくはインジウム酸化物又はインジウム錫酸化物 (I T O) とされ、また導電性透明ポリマ (C T P) の層が重ねられ、このポリマの層は、金属カソードが重なる発光ポリマ、オリゴマ又は低分子量化合物の層が重ねられ、前記導電性透明ポリマ層は、7, 500 p p mを下回る硫酸塩イオン含有物と、0.04 m m o l / gを上回る金属イオン含有物とを有する、とされたダイオードに関係する。 30

【0007】

かかる導電性透明ポリマは、適正ないずれかの方法で、層に形成することができるものであり、一般的には溶液、分散液又は懸濁液に基づくスピンコーティング処理により、或いはインクジェット処理により堆積される。有機L E Dディスプレイにおける適用のため、導電性透明ポリマの乾燥フィルムは、長寿命化、アノード収縮の最小化だけでなく高効率性を達成するために以下の特性の1つ以上を満足するのが好ましい。

【0008】

前記導電性透明ポリマは、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアミン、ポリアニリン及びポリアセチレンの部類から選択される。 40

【0009】

対イオンとしての役割を担う塩又は高分子電解質は、ポリスチレンスルホン酸 (p o l y s t y r e n e s u l f o n i c a c i d) やパラ・トルエンスルホン酸 (p a r a - t o l u e n e s u l f o n i c a c i d) などのスルホン酸から選ばれる。

【0010】

当該乾燥フィルムにおける硫酸塩濃度は、1, 250 p p mよりも低い。

【0011】

当該乾燥フィルムにおける金属イオン濃度は、マトリクス又はセグメントタイプのディスプレイにおけるアノード収縮を回避するため、0.5ミリモル/gより大きくする。

【0012】

当該金属イオンは、アルカリ又は土類アルカリ金属イオンであるのが好ましい。より好ましくは、当該金属イオンが実質的にK, Rb, Cs, Mg, Ba及び／又はCaとされる。実質的に当該金属イオンがK, Rb, Cs, Mg, Ba及び／又はCaとされる好ましい条件は、装置の長寿命化を実現しアノード収縮を回避するためにCTP層をアクティブマトリクス基板上に用いられる場合に特に重要なものとなる。そして金属イオン濃度は高くなければならないが、Li及びNaイオン濃度は、なるべく低く、好ましくは1平方センチメートル毎 10^{10} 個のイオンよりも少ない方がよい。これにより、MOS不安定化作用を回避しゲート誘電性を最適化することになる。金属イオンは、その酸化物、水酸化物又は塩類の形態で添加可能である。好適な塩類は、例えば、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化合物（フッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物）、有機塩並びにこれらの混合物が挙げられる。 10

【0013】

当該乾燥層における硫酸塩含有量は、7,500ppmより下回るものでなければならず、これは、4重量%の固体CTP分散液において硫酸塩含有量が300ppm未満であるときに得られるものである。1,250ppmの乾燥層における硫酸塩含有量は、CTP層を作るために用いられる4重量%分散液における50ppmの含有量に相当する。

【0014】

乾燥層における金属イオン含有量は、0.04ミリモル/g未満でなければならず、これは金属イオン含有量がCTP層を作るために用いられる4重量%固体CTP分散液において $1.6\mu\text{mol/g}$ を超えるときに得られる。0.5mmol/gの乾燥層における金属イオン含有量は、4重量%分散液における0.02mmol/gの含有量に相当する。 20

【0015】

CTP層に適したポリマは、この技術分野において知られている。特に、国際特許出願WO96/08047号を参照すると、これには色々な材料とこれの提供方法が開示されており、参照することにより内容が組み入れられる。有用なポリマは、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリアミン及びポリアセチレンである。特に有益なのは、コンクエスト（Con Quest）（例えばオランダのDSM）などのポリウレタン、ポリアニリン（PANI）、ポリ-3,4-エチレン・ジオキシチオフェン（poly-3,4-ethylene dioxithiophene）である。このポリマは、モノマ、オリゴマ又は他のポリマと混合されてもよい。CTP層に用いるのに好適な材料は、ポリ-3,4-エチレン・ジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸（PEDOT）である。 30

【0016】

当該活性層は、導電性材料の2つの電極層の間に位置する。これら電極層のうちの少なくとも1つは、当該活性層において発せられた光に対し透明又は半透明でなければならない。これら電極層のうちの一方は、正孔をその活性層に注入するための（正極性）電極を担う。この電極層の材料は、高い仕事関数を有し、インジウム酸化物又はインジウム錫酸化物（ITO）の層により形成されるのが一般的である。これに加え、このような層は、当該活性層における発光光に対し透明である。特にITOは、他方氣的伝導性及び高い透明 40
度のために好適である。他方の電極層は、活性層に電子を注入するための（負極性）電極を担う。この層の材料は、低い仕事関数を有し、例えばインジウム、カルシウム、バリウム又はマグネシウムの層より形成されるのが一般的である。

【0017】

ITOの電極層は、真空蒸着、スパッタリング又はCVD処理によって設けられる。例えばカルシウムによるこの電極層及び場合によってはその負極性電極層は、慣習的なフォトリソグラフィの処理によって、或いはディスプレイの所望のパターンに対応する、真空蒸着処理におけるマスクで部分的にそれを被覆することによってパターンに応じて形成される。ディスプレイの代表的な例においては、当該第1及び第2電極層の電極が、互いに直角に交差しこれにより独立して駆動可能な矩形LEDのマトリクスを形成する線状構造を 50

有する。これら矩形LEDは、当該ディスプレイの画素又は画像エレメントを構成する。第1及び第2電極層の電極が電氣的ソースに接続される場合、発光画素は、電極の交差部に形成される。このように簡単な手法でディスプレイを形成することができる。かかる画素構造は、特定の形状に限定されない。基本的には、例えばアイコン又は簡単な形を示すためのセグメント化されたディスプレイを導くのに全ての画素形状が可能である。

【0018】

上記発光ポリマ、オリゴマ又は低分子量化合物は、国際特許出願WO97/33323号に開示されているようなポリフルオレン共重合体 (polyfluorene copolymer) やドイツ特許出願DE 19615128号に開示されているようなポリスピロ共重合体 (polyspiro copolymer)、国際特許出願WO98/27136号に開示されているようなポリ(3-アルキルチオフェン) (poly(3-alkylthiophene)) 及びポリ(p-フェニレン ビニレン) (poly(p-phenylene vinylene)) (PPV) などのエレクトロルミネッセント材料とすることができる。好ましくは溶解可能な共役ポリマ及びオリゴマが用いられる。何故ならこれらは例えばスピンコート処理により又はインクジェットにより簡単に塗布することが出来るからである。溶解可能な共役PPV誘電体の好ましい例は、ポリ(ジアルキル-p-フェニレン ビニレン) (poly(dialkyl-p-phenylene vinylene)) とポリ(ジアルコキシ-p-フェニレン ビニレン) (poly(dialkoxy-p-phenylene vinylene)) が挙げられる。当該発光材料はまた、ドーピングされた低分子材料としてもよい。かかる材料には、真空処理により堆積されたキナクリドンのような、染料が注入された8-ヒドロキシキノリン-アルミニウム (8-hydroxyquinolin-aluminum) のようなものもある。

【0019】

共役ポリマの提供によっては、当該ポリマが5ないし10%の非共役単位を有するものとすることができる。このような非共役単位は、活性層における注入電子当たりのフォトン数によって規定されるエレクトロルミネセンス効率を向上させることが判明している。

【0020】

上述した共役PPV誘導体は、慣習的有機溶剤、例えばハロゲン化された炭化水素(クロロホルムなど)や芳香性炭化水素(トルエンなど)に溶解可能である。アクトン及びテトラヒドロフラン(tetrahydrofuran)も溶剤として用いることができる。

【0021】

かかる共役ポリマの重合の度合は、10ないし100,000の範囲に及ぶ。

【0022】

共役ポリマの発光層の層の厚さは、場合によって10ないし250nm、特定の場合は50ないし130nmの範囲に及ぶ。

【0023】

LED構造体は、例えばガラス、水晶ガラス、セラミック又は合成樹脂材料によって形成される基板上に設けることができる。トランジスタ又は他の電子的手段は、かかる基板と透明電極との間に存在可能であり、いわゆるアクティブマトリクス基板を形成する。好ましいのは半透明又は透明基板を用いることである。フレキシブルなエレクトロルミネセントデバイスとする場合は、合成樹脂の透明膜が用いられる。好適な透明フレキシブル合成樹脂は、例えばポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエテン、及びポリビニル塩化物である。

【0024】

【発明の実施の形態】

以下、上記態様その他の本発明の態様を実施例に基づいて詳細に説明する。

【0025】

基板3には、真空中のスパッタ処理によりシャドウマスクを介して、構造化されたITO

(又はもう一方の透明電極) 4 が設けられる。C T P 層 5 は、当該構造化された I T O 上の閉鎖層としてスピコートにより堆積される。有機発光材料 6 は、C T P 層上に閉鎖層としてスピコートされる。電極 7 は、発光層 6 上にマスクを介し真空蒸着される。

【0026】

電極 4 の電極 7 との各交差部は画素を形成する。例示すると、電極 7 の 1 つ (図 4 の中央の電極) と電極 4 の 1 つ (図 4 の左側の電極) は、電氣的ソースと接続され、電極 7 は接地される。画素 11 の箇所における有機発光層 6 は、基板 3 を介して当該 L E D を出る光を発する (図 5 の矢印 13 により示される)。

【0027】

有機発光デバイス 1 は、酸素及び水分と接しないよう封止 (カプセル化) される。

10

【0028】

有機発光デバイス 1 はさらに、輝度 200 cd/m^2 以上の光の発光が得られるのに十分な電流を供給することの可能な電氣的ソースを含む。

【0029】

デバイス 1 の画素は、多重駆動法により画素毎に駆動されるマトリクス又はセグメント式ディスプレイを形成する。米国特許公報第 6, 014, 119 号において記述されているような多重駆動法においては、例えば 200 cd/m^2 の時間平均輝度となる所定の時間において、各画素に電氣的パルスを供給する。また、全ての電極 4 を互いに接続することも、電極 7 を互いに接続することも可能であり、一定の電流を供給することができる。この場合、全ての画素は、同時に同じ電流密度を有する。ここではこれを D C 駆動と呼ぶ。

20

【0030】

有機発光デバイス 1 は、D C 駆動サービス寿命テストを受けることができる。かかるテストにおいては、電流源の正極が全てのアノード 4 に接続され、負電極が全てのカソード 7 に接続される。そして、このデバイスは、 80°C の周囲温度を維持しながら 200 cd/m^2 の初期輝度で一定の電流で駆動される。かかるサービス (稼動) 寿命は、当該輝度がその初期値の半分に落ちる時間として定義される。D C 駆動寿命テストは、全ての画素のエレクトロルミネセンスの均等な減衰をもたらすことになる。代表的な結果が硫酸塩濃度の関数として図 1 に示される。

【0031】

図 1 : 200 cd/m^2 の初期輝度をもって D C 駆動下 80°C での当該 C T P 層 P E D O T の分散液中の硫酸塩濃度とポリ L E D の寿命との相関。

30

【0032】

I は、合成し、当該分散液に SO_4^{2-} イオンを 120 ppm 含有させ、ポリ-3, 4-エチレン ジオキシチオフエン (poly-3, 4-ethylene dioxythiophene) : P S S の比 = 1 : 20 を有した後の P E D O T である。

【0033】

I I は、当該分散液に 10 ppm を下回る SO_4^{2-} イオンをもたらす I のイオン交換されたものである (適用した方法の検出限界)。

【0034】

I I I は、当該分散液において 42 ppm の SO_4^{2-} イオンを伴う標準的な洗浄されたバッチである (ポリ-3, 4-エチレン ジオキシチオフエン : P S S の比 = 1 : 6)。

40

【0035】

960 ppm の SO_4^{2-} イオンが I I I に添加すると、寿命は 4 時間に減った。

【0036】

図 1 からは、 SO_4^{2-} イオン濃度を 300 ppm 未満とすべきであり、特に L E D ディスプレイが通信機器分野に用いられるときには 4 重量%の分散液において 50 ppm 未満とするのが好ましいと結論付けることができる。好ましくは、通信機器のマトリクスディスプレイは、 80°C で少なくとも 125 時間稼動するのが良い。

【0037】

多重駆動法によるサービス寿命テストにおいては、 200 cd/m^2 の当該デバイスの初

50

期輝度をもたらす所定の時間期間において各画素に電気的パルスが供給される。

【0038】

この実例は、かかるサービス寿命テストの間における多重駆動の下でのアノード収縮と図2示されるような画素の行におけるエレクトロルミネセンスの不均等な劣化を示している。

【0039】

図2は、多重駆動の下でのサービス寿命テスト後のアノード収縮を呈している画素の写真を示している。左は表1の登録番号13（1.0 mmol/gのNa）であり、右は表1の登録番号3（0.086 mmol/gのNa）である。

【0040】

ディスプレイにおいては、多重駆動の下で劣化現象が生じ、これはアノード収縮と呼ばれている。この現象は、図2に示されるように寿命テストの間においてその中央部へと延びる側方から画素変質をもたらすことが多い。一般には、ディスプレイのいずれか2つの画素又はセグメント間においてアノード収縮が起こりうる。

【0041】

例3に示されるように、エレクトロルミネセンスの不均等な劣化は、発光ポリマとは関係がないがCTP層とは関係がある。

【0042】

アノード収縮に対する金属イオンの作用も確認された。例えば、PEDOT分散液にナトリウムをナトリウム水酸化物（NaOH）として添加した。

【0043】

ナトリウム濃度とアノード収縮量とに相関関係を見出した（図2及び表1参照）。

【0044】

【表1】

アノード収縮				
登録番号	PEDOT 比 #	Na [mmoles/g]	SO ₄ ²⁻ [ppm]	収縮態様
1	1/12	0.010	350	-
2	1/20	0.027	875	-
3	1/12	0.086	1,300	*
4	1/20	0.131	1,700	*
5	1/12	0.161	500	*
6	1/12	0.165	675	*
7	1/20	0.253	<250###	*
8	1/20	0.286	275	**
9	1/20	0.288	<250	**
10	1/20	0.398	<250	**
11	1/12	0.475	<250	**
12	1/12	0.543	<250	**
13	1/6##	1.000	1,050	***

ポリ-3,4-エチレン ジオキシチオフエン:PSS比

標準 PEDOT (比 1/6)

検出限界

【0045】

表1：星印で質を表したアノード収縮（－は使用不可，＊は不満足，＊＊は中間，＊＊＊は最良の材料）と乾燥したPEDOT層のナトリウム濃度との相関。

【0046】

0.08 mmol/gの周辺において改善が見られる。0.25 mmol/gを上回るナトリウム濃度が好ましい。

【0047】

登録番号2の材料は、80℃で24時間後に3行分の画素の損失を呈した。塩化ナトリウムの形態の0.022 mmol/gのナトリウムを登録番号2の材料の分散液に添加したディスプレイは、80℃で24時間後にアノード収縮の兆候を呈しなかった。同様の作用が他の金属イオンについても見い出された。塩化ナトリウムの形態の0.088 mmol/gのナトリウムを登録番号2の材料に添加したディスプレイは、サービス寿命テストにおいてアノード収縮を呈しなかった。 10

【0048】

このことは、付加的なナトリウムイオンをCTP層に添加することは有益であることを実証するものである。但し、ナトリウムイオン（及びリチウムイオン）は、トランジスタのゲート絶縁体に有害なものである。したがって、現在のCTP層がアクティブマトリクス基板に用いられる場合は、リチウム及びナトリウムイオンを用いないのが良い。多数のイオンすなわち2価、3価及び4価のイオンは、ゲート絶縁体に影響を及ぼすことなくアノード収縮を回避するのに有益であると判明した。したがって、アルカリ金属イオンが用いられる場合、K、Rb及び／又はCsを用いるのが好ましい。Li及びNaイオンは、それらのゲート絶縁体に対する有害な作用のために当該デバイスの寿命を制限すると思われる。 20

【0049】

好ましい実施例においては、透明電極（好ましくはITO）及びカソードだけを構成する。PEDOT及び発光ポリマ又はオリゴマは、当該構成された透明電極（ITO）にわたり全面的にスピコートされ、異なる画素のいずれかにわたり接続される、当該デバイスにおける閉鎖層として残る。何故なら、このポリマの構成は、実現不可能又は困難であるからである。ここで用いられるアーキテクチャは、その簡単な用意のために、ポリマLEDの最先端技術である。

【0050】

この「接続されたPEDOT層」のデバイスアーキテクチャにより、アノード収縮は、いずれかの画素が閉鎖PEDOT膜を通じて接続されることにより生じる問題がある。なお、PEDOTは他のポリマで置き換えることができる。したがって、ここでの説明においてはPEDOTを述べたが、他の適切なポリマも用いることができる。 30

【0051】

本発明は、次の例によって示される。

・例1

図4及び図5を参照するに、有機LEDは、次のようにして構成される。

【0052】

a) ソーダ石灰ガラスの基板3にシャドウマスクを介しスパッタ処理によりインジウム錫酸化物（ITO、170 nmの厚さでBalzersで実行）をコートし、図4の構造化された層4を形成する。CTP層の堆積の前に、この基板は、超音波処理の下で水で洗浄され、遠心分離機において乾燥され、15分間UV／オゾン洗浄された。 40

【0053】

b) 構造化されたこのITO層は、今度はスピコート処理により提供されるCTP材料PEDOT（1：20の比のポリ－3，4－エチレンジオキシチオフエンとポリスチレンスルホン酸）（例えば、Bayer社のBaytron P，PSSが1：20の比で加えられた）の200 nmの層5によって被覆される。かかる層を加熱プレート上の空気において、170℃で15分間乾燥させた。後者の2つの層（ITOとPEDOT）は、共に正孔注入電極を構成した。乾燥したPEDOT層は、Naの0.027 mmol/g 50

のNa及び875ppmの硫酸塩を含んだ(表1の登録番号2)。

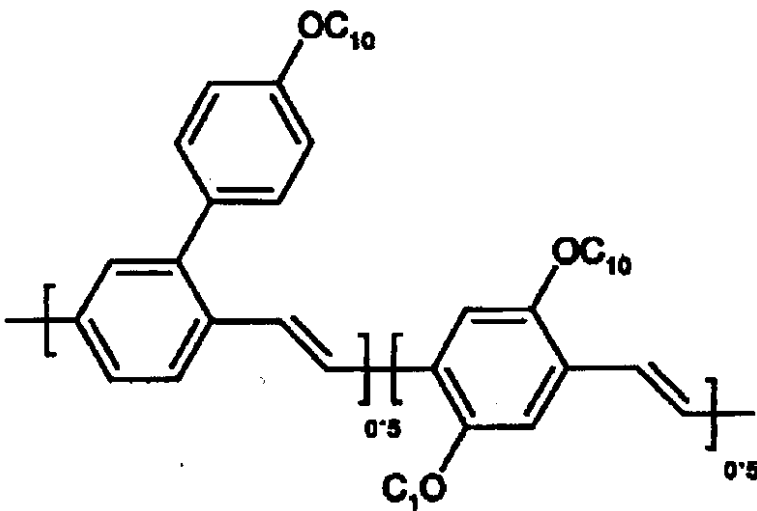
【0054】

エレクトロルミネッセント層6も、スピンコートによって設けられ、式I(下記参照)の反復単位のアリル置換されたポリ-p-アリーレンビニレンからなる材料により形成された。式Iのポリマは、国際特許出願WO98/27136号やブロム(P. W. M. Blom)氏、スクー(H. F. M. Schoo)氏及びマッターズ(M. Matters)氏によるAppl. Phys. Lett. 73, 1998, 3914-3916, p. 3916, Fig. 2の差し絵並びに赤からオレンジ光のフォトルミネセンス及びエレクトロルミネセンスから知られている。

【0055】

当該発光ポリマは式Iを有する。

【化1】



式 I

d) エレクトロルミネッセント層6は、連続的にそれぞれ10及び10nmの厚さのBa及びAl層で被覆され、これらが共に電子注入電極を形成した。これらの層の各々は、シャドウマスクを介して真空中金属蒸着の堆積により塗布され、図4及び図5に示される画素形成されたデバイスを導く。

【0056】

有機発光デバイス1は、DC駆動されるサービス寿命テストを受けた。かかるテストでは、電流源の正極は全アノード4に負極は当該デバイスの全カソード7に接続され、当該デバイスは周囲温度を80℃に保ちつつ一定電流でかつ200cd/m²の初期輝度にて駆動された。このようにして定められる、輝度とその初期値の半分に下降する時間として定義されるサービス寿命は、全ての画素において発射光が均等に減衰することを条件として約140時間であった。

【0057】

200cd/m²のデバイス初期輝度をもたらす所定の時間期間において電気パルスが画素毎に供給される多重駆動法の下での寿命テストでは、140時間のサービス寿命が達成された。本実例は、多重駆動の下でアノード収縮を示した。80℃で96時間経過後には、図3に示されるように4行分の画素において不均等なエレクトロルミネセンスが得られた。かかるエレクトロルミネセンスの不均等な劣化は、発光ポリマには関係ないがCTP層とは関係がある(例3参照)。

【0058】

図3：多重駆動力の下での80℃のサービス寿命テストを96時間経過させた後のLEDのアノード収縮。

・例2

例1を繰り返したが、異なる濃度の硫酸塩イオンをPEDOT分散液に添加した。SO₄

10

20

30

40

50

$^{2-}$ イオンがポリLEDの寿命及び効率に害があることを実証するために硫酸 (H_2SO_4) がPEDOTに添加された。

【0059】

例1の100mlのPEDOT分散液は、4重量%の固体含有量を有しており、そのうちの約95重量%はPSSである。これは、100mlのPEDOTにおける0.021モルのPSSのモノマに相当する。

【0060】

H_2SO_4 を0.001モル ($=0.096g=100ml$ 当たり960ppmの SO_4^{2-}) と0.005モル ($=0.48g=100ml$ 当たり4800ppmの SO_4^{2-}) それぞれPEDOT分散液に添加した。デバイスの効率と寿命は表2に示されるように劇的に落ちた。

【0061】

PEDOT分散液に添加される K_2SO_4 のような金属イオン硫酸塩は、 H_2SO_4 と同様に害のある作用を呈した。

【0062】

【表2】

	4重量%分散液中 の SO_4^{2-} [ppm]	乾燥フィルム中 の SO_4^{2-} [ppm]	室温で4V下の 効率cd/A	80℃での寿命 [時間]
表1のPEDOT登録番号2	35	875	2.1	140
0.096gの H_2SO_4 を追加	960	24,000	0.6	4
0.48gの H_2SO_4 を追加	4,800	120,000	0	0

【0063】

表2：PEDOTの標準的なものと改変されたものによる室温での効率と80℃、200cd/m²での発光ポリマのDC駆動下での寿命。全てのカソードと全てのアノードが接続され一定の電流が供給されて室温で200cd/m²の初期輝度をもたらした。

【0064】

・例3

図4に表されたようなアノード収縮を回避すべくPEDOT分散液にNaClが添加されたことを除き例1を繰り返し、当該分散液に0.022mmol/gのナトリウムを付与した。例1において用いられたような材料は、多重駆動下において80℃で24時間経過した後既に4行分の画素において不均等なエレクトロルミネセンスを呈する一方、0.022mmol/gのナトリウムを含有する添加物を伴うアクティブディスプレイは24時間後もアノード収縮を見せなかった。

【0065】

・例4

PEDOT分散液にNaClを添加して当該分散液に0.088mmol/gのナトリウムを付与することを除き、例1を繰り返した。多重駆動法の下で96時間サービス寿命テストをした後において、アクティブディスプレイはアノード収縮を見せなかった。

【0066】

上記例は、有機LEDに用いられる電荷輸送ポリマ (charge transport polymer: CTP) 層におけるナトリウムの量によって、当該LEDが多重駆動法において駆動される短縮 (加速) したサービス寿命テストにおいて観察されるアノード収縮の程度に大きな作用を呈しうるものであることを示している。これらの例において用いた発光ポリマは、PPVである。

【0067】

同様の結果は、発光ポリマとしてのポリフルオレンに対しても得られる。赤色発光ポリフルオレンと約0.25mmol/gのNaを有するCTP層とを有するLEDの特定例

10

20

30

40

50

においては、80℃で600時間行った寿命テストにおいてアノード収縮は見られない。比較として同じCTP層がナトリウムなしで用いられた場合には、激しいアノード収縮は見られた。かかる赤色発光ポリフルオレンを緑色発光ポリフルオレンと置き換えた場合に同じ結果が得られる。すなわち、ナトリウム含有CTP層において非収縮であり当該CTP層がナトリウムのない場合は激しいアノード収縮を生じるのである。

【0068】

発光ポリマとしてのPPVを有するLEDの寿命は、当該CTP層に存在するナトリウムの量によっては若干であってそれほど強い影響を受けない。代表例として、0.003 mmol/gのNaを有するPEDOTのCTP層を持つPPV-LEDの寿命が77時間である場合、CTP層が1 mmol/gのNaを有することを除く全ての点で同一のLEDの寿命は111時間に増える。

10

【0069】

但し、下の表に示されるようにポリフルオレンは、ナトリウム量の寿命に対してより複雑な作用を呈している。

【0070】

【表3】

PEDOT層番号	Na (mmol/g)	L (t=0) in Cd/m ²	lifetime (時間)
1	2.2	382	24
2	0.34	545	107
3	0.15	599	166
4	0.003	656	30

20

【0071】

表3において、2番目の列はCTP層におけるNaの濃度を、3番目の列はサービス寿命テストの開始時点における輝度LについてのLEDの効率を、最後の列は、6.25 mA/cm²の一定電流密度におけるDCサービス寿命テストたるサービス寿命テストを強調した場合におけるLEDの寿命を示している。多重化の条件の下で同様の結果が見込める。驚くべきことに、通常信じられているものとは対照的に、表3は、サービス寿命テストの開始時における効率がナトリウムの量が低くなるほど着実に増大するものの、寿命は同じ傾向に従わず、約0.15 mmol/gのNaで最適値を示すのである。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】200 cd/m²の初期輝度をもってDC駆動下80℃での当該CTP層PEDOTの分散液中の硫酸塩濃度とポリLEDの寿命との相関を示すグラフ。

【図2】多重駆動の下でのサービス寿命テスト後のアノード収縮を呈している画素の写真の複写図。

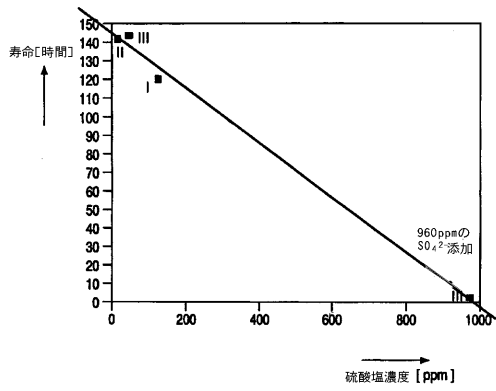
【図3】多重駆動力の下での80℃のサービス寿命テストを96時間経過させた後のLEDのアノード収縮の写真の複写図。

【図4】ディスプレイの形態のエレクトロルミネッセント装置を概略的に示す平面図。

40

【図5】図4のII-II線に沿って破断した概略断面図。

【図 1】



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
24 October 2002 (24.10.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/084759 A1(51) International Patent Classification: H01L 51/20,
51/30, H01B 1/12GREUEL, Georg; Prof. Holstlaan 6, NL-5656 AA Eind-
hoven (NL). DE KOK-VAN BREEMEN, Margaretha,
M.; Prof. Holstlaan 6, NL-5656 AA Eindhoven (NL).
VAN DE WELDER, Peter; Prof. Holstlaan 6, NL-5656
AA Eindhoven (NL).

(21) International Application Number: PCT/IB02/01283

(22) International Filing Date: 8 April 2002 (08.04.2002)

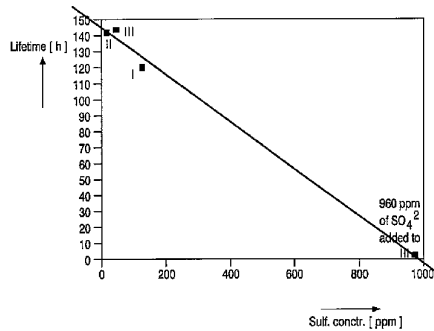
(74) Agent: TOL, Arie, J., W.; Internationaal Octrooibureau
B.V., Prof. Holstlaan 6, NL-5656 AA Eindhoven (NL).

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(81) Designated States (national): CN, JP, KR.

(30) Priority Data: 01201391.8 17 April 2001 (17.04.2001) EP

(84) Designated States (regional): European patent (AT, BE,
CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LI, MC,
NL, PT, SE, TR).(71) Applicant: KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRON-
ICS N.V. [NL/NL]; Groenewoudseweg 1, NL-5621 BA
Eindhoven (NL).Published:
— with international search report(72) Inventors: BUECHEL, Michael; Prof. Holstlaan 6,
NL-5656 AA Eindhoven (NL). JACOBS, Boudewijn,
J., C.; Prof. Holstlaan 6, NL-5656 AA Eindhoven (NL).For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.(54) Title: LED COMPRISING A CONDUCTIVE TRANSPARENT POLYMER LAYER WITH LOW SULFATE AND HIGH
METAL ION CONTENT

(57) Abstract: The invention pertains to an organic light emitting diode (LED) comprising a transparent electrode, superposed by a layer of a conductive transparent polymer (CTP), superposed by a layer of a light emitting polymer, oligomer, or low molecular weight compound superposed by a metal cathode, characterized in that the CTP layer has a sulfate ion content of less than 7,500 ppm, and a metal ion content of more than 0.04 mmol/g.

WO 02/084759 A1

WO 02/084759

PCT/IB02/01283

1

Led comprising a conductive transparent polymer layer with low sulfate and high metal ion content

The invention pertains to an organic light emitting diode (LED) comprising a transparent electrode, superposed by a layer of a conductive transparent polymer (CTP), superposed by a layer of a light emitting polymer, oligomer, or low molecular weight compound, superposed by a metal cathode, wherein the CTP layer has a low sulfate and high metal ion content.

LEDs comprising a conductive transparent polymer are known in the art to increase the lifetime of polymer LEDs essentially. LEDs with CTP layers have been described, for instance, in patent application WO 96/08047. Various polymeric materials have been described as suitable for use in LEDs as materials that on the one hand provide areas of electric insulation, and at the other hand provide electroconductive areas that serve as real hole-injection anodes. Such polymers that, depending on the location, can be in the conductive and non-conductive state, have been found in the classes of polythiophenes, polyamines, polypyrroles, polyanilines, and polyacetylenes, which polymers may be substituted with alkyl and alkoxy groups, halogens, and the like. The thickness of these CTP layers is reported to be between 50 and 500 nm. Thin layers are preferred to prevent substantial absorption of the visible light, which decreases the performance of the LED. However, in practice these layers must be relatively thick to prevent leakage currents, short-circuit, and pinholes, and to improve the device lifetime.

The major disadvantage of these CTP layers is the complicated and expensive method of making layers with conductive and non-conductive areas, e.g. for use in a matrix or segmented organic LED displays. It would be a substantial advantage to make layers that have the same conductivity over the whole layer. Pixels that are electrically connected through the CTP layer suffer from an inhomogeneous decay of emitted light within one pixel under multiplexed driving, the so called anode shrinkage. Examples of multiplexed driving can be found in US 6,014,119. Typically, anode shrinkage is first visible at the sides of the display and propagates row after row, or column after column inside the matrix display. In general anode shrinkage can appear between any two pixels or segments of a display. Moreover, generally layers of these CTP polymers influence the lifetime of the device due to compounds included in the dispersion, solution, or suspension. It is an object of the present

WO 02/084759

PCT/IB02/01283

2

invention to improve the pixel degradation due to the shrinkage and to improve the lifetime of the device. Also by applying ink jetting for the deposition of the CTP layer, it is possible that a connected CTP layer covering more than one pixel is easier and cheaper to realize than preparing a substrate architecture with separation walls around one pixel that prevents the CTP dispersion, suspension, or solution, dispensed to one pixel, to cover other pixels also. Such pixels, which are electrically connected via the CTP layer suffer from shrinkage under multiplied driving.

It has now been found that when the CTP layer has a sulfate ion (SO_4^{2-}) content less than 7,500 ppm, and a metal ion content more than 0.04 mmoles/g, the lifetime and the anode shrinkage of the LEDs is considerably improved. The present invention therefore pertains to an organic light emitting diode (LED) comprising a transparent electrode, which preferably is a layer of indium oxide or indium-tin oxide (ITO), superposed by a layer of a conductive transparent polymer (CTP), superposed by a layer of a light emitting polymer, oligomer, or low molecular weight compound, superposed by a metal cathode, characterized in that the CTP layer has a sulfate ion content of less than 7,500 ppm, and a metal ion content of more than 0.04 mmoles/g.

The conductive transparent polymer can be made to a layer by any suitable method, and in general is deposited by a spin coating process from a solution, dispersion, or suspension, or by an ink jet process. For application in an organic LED display, the dried film of the conductive transparent polymer preferably satisfies one or more of the following properties to achieve a long lifetime and a minimum anode shrinkage, as well as a large efficiency:

The conductive transparent polymer is selected from of the class of polythiophenes, polypyrroles, polyanilines, polyamines, and polyacetylenes.

The salt or polyelectrolyte serving as a counter ion is selected from a sulfonic acid, such as polystyrenesulfonic acid and para-toluenesulfonic acid.

The sulfate concentration in the dried film is less than 1,250 ppm.

The metal ion concentration in the dried film is more than 0.5 mmoles/g to avoid anode shrinkage in a matrix or segmented display.

The metal ion is preferably an alkali or earth alkali metal ion. With more preference the metal ion is substantially an ion of K, Rb, Cs, Mg, Ba, and/or Ca.

The preferred requirement that the metal ions are substantially only K, Rb, Cs, Mg, Ba, and/or Ca is of particular importance when the CTP layer is used on an active matrix substrate to realize a long lifetime of the device and to avoid anode shrinkage. The metal ion

WO 02/084759

PCT/IB02/01283

3

concentration has then to be high, but the Li and Na ion concentration should be as low as possible, preferably less than 10^{10} ions/cm², to avoid MOS instability effects and to optimize the gate dielectrics. The metal ions can be added in the form of their oxides, hydroxides, or salts. Suitable salts are, for instance, carbonates, nitrates, halides (fluorides, chlorides, bromides, and iodides), organic salts, and mixtures thereof.

The sulfate content in the dried layer must be less than 7,500 ppm, which is obtained when the sulfate content is less than 300 ppm in a 4 wt.% solid CTP dispersion. A sulfate content in the dried layer of 1,250 ppm corresponds to a content of 50 ppm in a 4 wt.% dispersion that is used for making the CTP layer.

The metal ion content in the dried layer must be more than 0.04 mmoles/g, which is obtained when the metal ion content is more than $1.6 \mu\text{mol/g}$ in a 4 wt.% solid CTP dispersion that is used for making the CTP layer. An metal ion content in the dried layer of 0.5 mmoles/g corresponds to a content of 0.02 mmoles/g in a 4 wt.% dispersion.

The polymers that are suitable for the CTP layer are known in the art.

Particularly, reference is made to patent application WO 96/08047, which discloses various materials and methods of preparation thereof, and which contents are incorporated by reference. Useful polymers are polythiophenes, polypyrroles, polyanilines, polyamines, and polyacetylenes. Particularly useful are poly-3,4-ethylene dioxythiophene, polyaniline (PANI), and polyurethanes such as ConQuest (ex. DSM, The Netherlands). The polymer may be mixed with monomers, oligomers, or other polymers. A preferred material for use in the CTP layer is the mixture of poly-3,4-ethylene dioxythiophene and polystyrene sulfonic acid (PEDOT).

The active layer is situated between two electrode layers of electroconductive materials. At least one of said electrode layers must be transparent or translucent to the emitted light in the active layer. One of the electrode layers serves as the (positive) electrode for injecting holes into the active layer. The material of this electrode layer has a high work function and is generally formed by a layer of indium oxide or indium-tin oxide (ITO). In addition, such layers are transparent to the emitted light in the active layer. Particularly ITO is suitable because of its satisfactory electrical conductivity and high transparency. The other electrode layer serves as the (negative) electrode for injecting electrons into the active layer. The material for this layer has a lower work function and is generally formed from a layer of, for example, indium, calcium, barium, or magnesium.

The electrode layer of ITO is provided by vacuum evaporation, sputtering, or a CVD process. This electrode layer and often also the negative electrode layer, for example,

WO 02/084759

PCT/IB02/01283

4

of calcium, are structured in accordance with a pattern by means of a customary photolithographic process or by partly covering it with a mask during the vacuum deposition process which corresponds to the desired pattern for a display. In a typical example of a display, the electrodes of the first and second electrode layers have line structures which intersect each other at right angles and hence form a matrix of separately drivable rectangular LEDs. The rectangular LEDs constitute the pixels or picture elements of the display. If the electrodes of the first and second electrode layers are connected to an electrical source, light-emitting pixels are formed at the intersection of the electrodes. In this way a display can be formed in a simple manner. The pixel structure is not limited to a particular shape. Basically all pixel shapes are possible leading to a segmented display, e.g. for showing icons or simple figures.

The light emitting polymers, oligomers, or low molecular weight compounds may be any electroluminescent material, such as polyfluorene copolymers such as disclosed in WO 97/33323, polyspiro copolymers such as disclosed in DE 19615128, poly(3-alkylthiophene), and poly(p-phenylene vinylene) (PPV) such as disclosed in WO 98/27136. Preferably, soluble conjugated polymers and oligomers are used because they can be easily applied, for example in a spin-coating process or by ink jetting. Preferred examples of soluble conjugated PPV derivatives are poly(dialkyl-p-phenylene vinylene) and poly(dialkoxy-p-phenylene vinylene). The light emitting material may also be a doped low molecular material, such as 8-hydroxyquinolin-aluminum doped with a dye, such as quinacridone, deposited in a vacuum process.

Dependent upon the preparation of the conjugated polymer, said polymer may comprise 5 to 10% non-conjugated units. It has been found that such non-conjugated units increase the electroluminescence efficiency, which is defined by the number of photons per injected electron in the active layer.

The above-mentioned conjugated PPV derivatives can be dissolved in the customary organic solvents, for example halogenated hydrocarbons such as chloroform, and aromatic hydrocarbons such as toluene. Acetone and tetrahydrofuran can also be used as solvents.

The degree of polymerization of the conjugated polymer ranges between 10 and 100,000.

The layer thickness of the light emitting layer of the conjugated polymer often ranges between 10 and 250 nm, in particular between 50 and 130 nm.

WO 02/084759

PCT/IB02/01283

5

The LED structure can be provided on a substrate which is made, for example, from glass, quartz glass, ceramic, or synthetic resin material. Transistors or other electronic means may be present between the substrate and the transparent electrode forming a so called active matrix substrate. Preferably, use is made of a translucent or transparent substrate. If a flexible electroluminescent device is desired, use is made of a transparent foil of a synthetic resin. Suitable transparent and flexible synthetic resins are, for example, polyimide, polyethylene terephthalate, polycarbonate, polyethene, and polyvinyl chloride.

These and other aspects of the invention will be apparent from and elucidated with reference to the embodiments described hereinafter.

In the drawings:

Fig. 4 schematically shows a plan view of an electroluminescent device in the form of a display,

Fig. 5 schematically shows a cross-sectional view taken on the line II-II in Fig.

A substrate 3 is provided with structured ITO (or another transparent electrode) 4 via a shadow mask in a sputter process in vacuum. The CTP layer 5 is deposited by spin coating as a closed layer over the structured ITO. The organic light emitting material 6 is spin coated as a closed layer over the CTP layer. Electrodes 7 are vacuum evaporated via a mask on the light emitting layer 6.

Each crossing of an electrode 4 with an electrode 7 defines a pixel. By the way of example, one of the electrodes 7 (the middle electrode of Fig. 4) and one of the electrodes 4 (the leftmost electrode of Fig. 4) are connected to an electrical source, the electrodes 7 being earthed. The organic light emitting layer 6, at the location of pixel 11, emits light, which leaves the LED via the substrate 3 (indicated by arrows 13, Fig. 5).

The organic light emitting device 1 is encapsulated so as to avoid contact with oxygen and water.

The organic light emitting device 1 further includes an electrical source capable of providing a current sufficient to obtain an emission of light of brightness 200 cd/m² or more.

The pixels in device 1 form a matrix or segmented display, where pixel for pixel is driven in a multiplexed driving scheme. In a multiplexed driving scheme, as described in patent US 6,014,119 electrical pulses are applied to each pixel for a certain time

WO 02/084759

PCT/IB02/01283

6

resulting in a time averaged brightness of, for example, 200 cd/m². It is also possible to connect all electrodes 4 with each other, as well as electrodes 7 with each other, and to apply a constant current. In this case all pixels have the same current density at the same time, called here DC-driving.

5 The organic light emitting device 1 can be subjected to a DC-driving service life test wherein the positive pole of the current source is connected to all anodes 4 and the negative electrode to all cathodes 7, and the device is driven at constant current and at an initial brightness of 200 Cd/m², while maintaining an ambient temperature of 80°C. The service life is defined as the time wherein the brightness drops to half its initial value. A DC-
10 driving lifetime test results in a homogeneous decay of electroluminescence of all pixels. A typical result is shown in Fig. 1 as function of the sulfate concentration.

Fig. 1. Correlation between the sulfate concentration in the dispersion of the CTP layer PEDOT and the lifetime of a polyLED at 80°C under DC-driving with an initial brightness of 200 cd/m².

15 I is PEDOT after synthesis, containing 120 ppm of SO₄²⁻ ions in the dispersion, and having a ratio poly-3,4-ethylene dioxythiophene : PSS = 1:20.

II is ion-exchanged I resulting in less than 10 ppm SO₄²⁻ ions in the dispersion (the detection limit of the used method).

20 III is a standard cleaned batch with 42 ppm SO₄²⁻ ions in the dispersion (ratio poly-3,4-ethylene dioxythiophene : PSS = 1:6).

When 960 ppm of SO₄²⁻ ions were added to III, the lifetime decreased to 4h.

From Fig. 1 it can be concluded that the SO₄²⁻ ion concentration should be less than 300 ppm, preferably less than 50 ppm in a 4 wt.% dispersion, particularly when the LED display is used in the telecom market. A telecom matrix display should preferably live
25 for at least 125 h at 80°C.

In a service life test under a multiplexed driving scheme electrical pulses are applied to each pixel for a certain period of time resulting in an initial brightness of the device of 200cd/m².

30 The sample shows during the service life test anode shrinkage under multiplexed driving, an inhomogeneous degradation of electroluminescence in the rows of pixels as shown in Fig. 2.

WO 02/084759

PCT/IB02/01283

7

Fig. 2 shows photographs of pixels exhibiting anode shrinkage after service life testing under multiplexed driving. Left: entry 13 of Table 1 (1.0 mmole/g of Na). Right: entry 3 of Table 1 (0.086 mmole/g of Na).

In a display a degradation phenomenon occurs under multiplexed driving, which is called anode shrinkage. This phenomenon leads to pixel degradation typically from the sides extending to the center during the lifetime test as shown in Fig. 2. In general anode shrinkage can appear between any two pixels or segments of a display.

The inhomogeneous degradation of the electroluminescence is not related to the light emitting polymer but to the CTP layer, as is shown in example 3.

The effect of metal ions on anode shrinkage was also determined. For example, sodium was added as sodium hydroxide (NaOH) to a PEDOT dispersion.

A correlation between the sodium concentration and the amount of anode shrinkage was found, see Fig. 2 and Table 1.

15

Table 1

Anode shrinkage				
Entry	PEDOT ratio#	Na [mmoles/g]	SO ₄ ²⁻ [ppm]	Shrinkage performance
1	1/12	0.010	350	-
2	1/20	0.027	875	-
3	1/12	0.086	1,300	*
4	1/20	0.131	1,700	*
5	1/12	0.161	500	*
6	1/12	0.165	675	*
7	1/20	0.253	<250###	*
8	1/20	0.286	275	**
9	1/20	0.288	<250	**
10	1/20	0.398	<250	**
11	1/12	0.475	<250	**
12	1/12	0.543	<250	**
13	1/6##	1.000	1,050	***

poly-3,4-ethylene dioxythiophene:PSS ratio

standard PEDOT (ratio 1/6)

detection limit

WO 02/084759

PCT/IB02/01283

8

Table 1. Correlation between the anode shrinkage expressed qualitatively with a star (- = useless, * = poor; ** = medium; *** = best material) and the sodium concentration of the dried PEDOT layer. An improvement is visible around 0.08 mmol/g. A sodium concentration more than 0.25 mmol/g is preferred.

5 The material of entry 2 showed after 24 h at 80°C a loss of three rows of pixels. A display wherein 0.022 mmol/g of sodium in the form of sodium chloride were added to the dispersion of the material of entry 2 did not show signs of anode shrinkage after 24 h at 80°C. A similar effect was found for other metal ions. A display wherein 0.088 mmol/g of sodium in the form of sodium chloride were added to the materials of entry 2
10 did not show anode shrinkage during the service life test.

This demonstrates that it is beneficial to add extra sodium ions to the CTP layer. However, sodium ions (and also lithium ions) are detrimental for the gate dielectrics of transistors. Thus when the present CTP layers are used on active matrix substrates, it is better not to use lithium and sodium ions. Larger ions or di-, tri-, and tetravalent ions were found to
15 be beneficial for preventing anode shrinkage without affecting the gate dielectrics. When alkali metal ions are used, it is therefore preferred to use K, Rb, and/or Cs. Li and Na ions would limit the lifetime of the device due to their detrimental effect on the gate dielectric.

In a preferred embodiment only the transparent electrode (preferably ITO) and the cathode are structured. PEDOT and light emitting polymer or oligomer are spin coated
20 over the structured transparent electrode (ITO) and remain as a closed layer in the device, connected over any of the different pixels, because structuring the polymers is not possible or difficult. The used architecture is, due to its easy preparation, the state of the art in polymeric LEDs.

With this "connected PEDOT layer" device architecture anode shrinkage is a
25 problem that occurs because any of the pixels are connected through the closed PEDOT film. Note that PEDOT can be replaced by another polymer. Thus where PEDOT is described in this description, any other of the suitable polymers can also be used.

The invention is illustrated by the following examples.

30 Example 1

An organic LED was constructed in the following manner, referring to Fig. 4 and 5:

WO 02/084759

PCT/IB02/01283

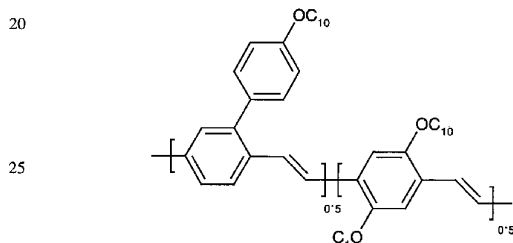
9

a) A substrate 3 of soda lime glass was coated with indium tin oxide in a sputter process via shadow mask (ITO, 170 nm thick, executed by Balzers) resulting in the structured layer 4 in Fig. 4. Before the deposition of the CTP layer the substrate was washed with water under ultrasonic treatment, dried in a centrifuge, and UV/ozone cleaned for 15 min.

b) In turn the structured ITO layer was covered by a 200 nm layer 5 of CTP material PEDOT (poly-3,4-ethylenedioxythiophene and polystyrenesulfonic acid in the ratio 1:20) (ex. Bayer, Baytron P, PSS was added to the ratio 1:20), provided by means of a spin coating process. The layer was dried for 5 min at 170°C in air on a hotplate. The latter two layers (ITO and PEDOT) together constituted the hole-injecting electrode. The dried PEDOT layer contained 0.027 mmol/g of Na and 875 ppm of sulfate (entry 2 of Table 1).

The electroluminescent layer 6 was also provided by means of spin coating and was made of a material consisting of an aryl-substituted poly-p-arylenevinylene of the repeating unit of formula I (see below). The polymer of formula I is known from WO 98/27136 and from P.W.M. Blom, H.F.M. Schoo and M. Matters, Appl. Phys. Lett. 73, 1998, 3914-3916, p. 3916, inlet in Fig. 2, and photo- and electroluminescences red to orange light.

The light emitting polymer has the formula I:



d) The electroluminescent layer 6 was covered, in succession, with a Ba and an Al layer of 10 and 100 nm thickness, respectively, which together form the electron-injecting electrode, each layer being applied by means of deposition of metal vapor in vacuo via a shadow mask, resulting in the pixelated device shown in Fig. 4 and 5.

The organic light emitting device 1 was subjected to a DC driven service life test in which the positive pole of the current source was connected to all anodes 4 and the

WO 02/084759

PCT/IB02/01283

10

negative electrode to all cathodes 7 of the device, and the device was driven at a constant current and at an initial brightness of 200 Cd/m², while maintaining an ambient temperature of 80°C. The service life, defined as the time wherein the brightness drops to half its initial value, thus determined was about 140 h with a homogeneous decrease of the emitted light intensity in all pixels.

In a lifetime test under a multiplexed driving scheme where electrical pulses were applied to each pixel for a certain period of time, resulting in an initial brightness of the device of 200cd/m², a service lifetime of about 140 h was achieved. The sample showed anode shrinkage under multiplexed driving. After 96 h at 80°C an inhomogeneous electroluminescence in four rows of pixels was obtained as shown in Fig. 3. The inhomogeneous degradation of the electroluminescence was not related to the light emitting polymer but to the CTP layer (see Example 3).

Fig. 3. Anode shrinkage of a LED after 96 h service lifetime test at 80°C under multiplexed driving.

Example 2

Example 1 was repeated, except that different concentrations of sulfate ions were added to the PEDOT dispersion. To demonstrate that SO₄²⁻ ions are detrimental to lifetime and efficiency of a polyLED, sulfuric acid (H₂SO₄) was added to PEDOT:

A 100 ml of the PEDOT dispersion of Example 1 has a 4 wt.% solid content, of which about 95 wt.% is PSS. This corresponds to 0.021 mole monomer of PSS in 100 ml of PEDOT.

Respectively, 0.001 mole (= 0.096 g = 960 ppm SO₄²⁻ per 100 ml) and 0.005 moles (= 0.48 g = 4800 ppm SO₄²⁻ per 100 ml) of H₂SO₄ were added to the PEDOT dispersion. The efficiency and lifetime of the devices decreased dramatically as shown in Table 2.

Metal ion sulfates, such as K₂SO₄, added to the PEDOT dispersion had the same detrimental effect as H₂SO₄.

	SO ₄ ²⁻ [ppm] in the 4 wt.% dispersion	SO ₄ ²⁻ [ppm] in the dried film	Efficiency cd/A at 4V at room temperature	Lifetime [h] at 80°C
PEDOT entry 2 of Table 1	35	875	2,1	140
plus 0.096 g of H ₂ SO ₄	960	24,000	0,6	4
plus 0.48 g of H ₂ SO ₄	4,800	120,000	0	0

Table 2. Efficiency at room temperature and lifetime under DC driving of the light emitting polymer at 80°C, 200 cd/m² with standard and modified PEDOT. All cathodes and all anodes were connected and a constant current was applied resulting in 200 cd/m² initial brightness at room temperature.

Example 3

Example 1 was repeated, except that NaCl was added to the PEDOT dispersion to prevent anode shrinkage as presented in Fig. 4, to give 0.022 mmol/g of sodium in the dispersion. The material as used in Example 1 showed an inhomogeneous electroluminescence in four rows of pixels already after 24 h at 80°C under multiplexed driving, whereas the matrix display in addition containing 0.022 mmol/g of sodium did not give anode shrinkage after 24 h.

Example 4

Example 1 was repeated, except that NaCl was added to the PEDOT dispersion to give 0.088 mmol/g of sodium in the dispersion. After 96 h service lifetime test under a multiplexed driving scheme, the matrix display showed no anode shrinkage.

The examples hereinabove illustrate that the amount of sodium in a charge transport polymer (CTP) layer for use in an organic LED may have a significant effect on the extent of anode shrinkage observed in accelerated service life tests in which the LED is driven in a multiplexed driving scheme. The light emitting polymer used in these examples is a PPV.

Similar results are obtained for polyfluorenes as light emitting polymer. In a specific example of a LED comprising a red emitting polyfluorene and a CTP layer comprising about 0.25 mmol/g Na, no anode shrinkage is observed in a lifetime test performed at 80 °C for 600 h. By comparison, if the same CTP layer is used but without sodium severe anode shrinkage is observed. Identical results are obtained if the red-emitting polyfluorene is replaced with a green-emitting polyfluorene: no shrinkage in the sodium-containing CTP layer severe shrinkage if the CTP layer is sodium free.

The lifetime of a LED comprising a PPV as the light emitting polymer is somewhat but not severely affected by the amount of sodium present in the CTP layer. As a

WO 02/084759

PCT/IB02/01283

12

typical example, if the lifetime of a PPV LED having a PEDOT CTP layer comprising 0.003 mmol/g Na is 77 h, the lifetime of a LED which is identical in all aspects except that the CTP layer comprises 1 mmol/g Na increases to 111 h.

However, polyfluorenes show a more complex effect of amount of sodium on lifetime
5 as illustrated in the table below.

Table 2

PEDOT layer no.	Na (mmol/g)	L (t=0) in Cd/m ²	lifetime (h)
1	2.2	382	24
2	0.34	545	107
3	0.15	599	166
4	0.003	656	30

In the table 2 the second column indicates the concentration of Na in the CTP
10 layer, column 3 the efficiency of the LED in terms of the luminance L at the beginning of the service life test and the last column indicates the lifetime of the LED when stressed the service life test being a DC service life test at a constant current density of 6.25 mA/cm². A similar result is expected under multiplexed conditions. Surprisingly, contrary to common belief, the table 2 shows that although the efficiency at the beginning of the service life test
15 steadily increases as the amount of sodium is lowered, the lifetime does not follow the same trend and shows an optimum at about 0.15 mmol/g Na.

WO 02/084759

PCT/IB02/01283

13

CLAIMS:

1. An organic light emitting diode (LED) comprising a transparent electrode layer, superposed by a layer of a conductive transparent polymer (CTP), superposed by a layer of a light emitting polymer, oligomer, or low molecular weight compound superposed by a metal cathode, characterized in that the CTP layer has a sulfate ion content of less than 7,500 ppm, and a metal ion content of more than 0.04 mmoles/g.
2. The LED of claim 1 wherein the CTP comprises a polymer selected from polythiophene, polypyrrole, polyamine, polyaniline, and polyacetylene.
3. The LED of claim 2 wherein the CTP is a mixture of poly-3, 4-ethylene dioxathiophene and polystyrenesulfonic acid (PEDOT).
4. The LED of any one of claims 1-3 having a CTP layer wherein the sulfate ion content is less than 1,250 ppm.
5. The LED of any one of claims 1-4 having a CTP layer wherein the metal ion content is more than 0.5 mmoles/g.
6. The LED of any one of claims 1-5 having a CTP layer wherein the metal ion is an alkali or earth alkali metal, preferably K, Rb, Cs, Mg, Ba, and/or Ca.
7. The LED of any one of claims 1-6 wherein the transparent electrode layer is a layer of indium oxide or indium-tin oxide (ITO).

WO 02/084759

PCT/IB02/01283

1/3

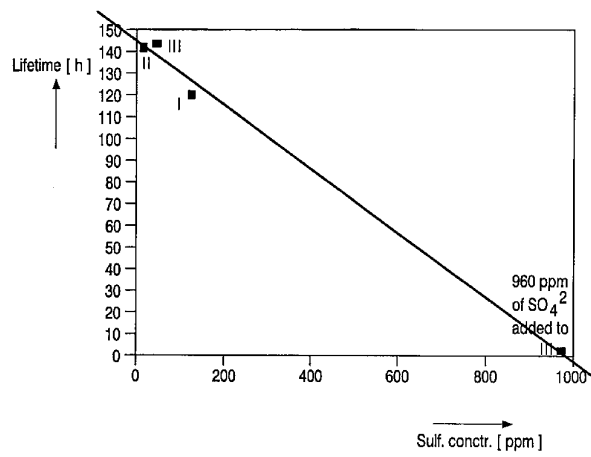


FIG. 1

WO 02/084759

PCT/IB02/01283

2/3

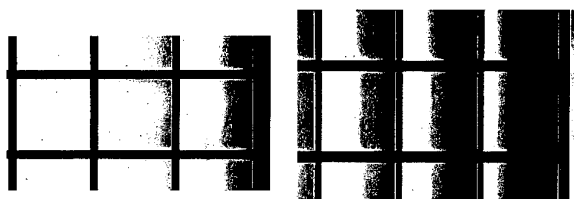


FIG. 2

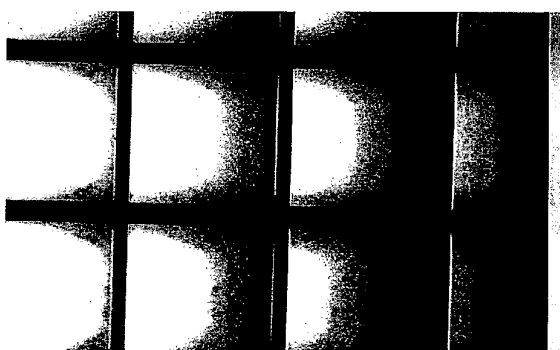


FIG. 3

WO 02/084759

PCT/IB02/01283

3/3

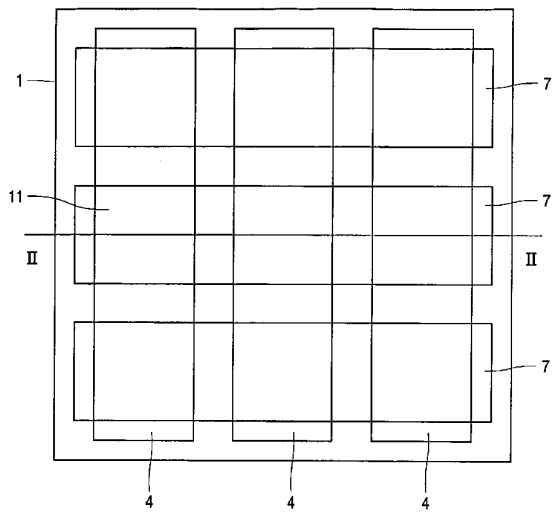


FIG. 4

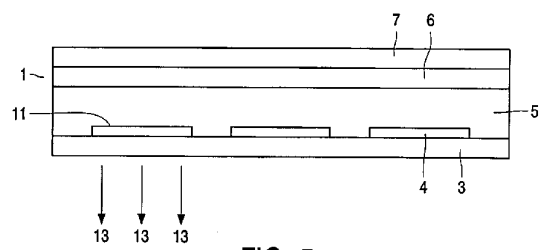


FIG. 5

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/IB 02/01283
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01L51/23 H01L51/30 H01B1/12		
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 H01B		
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) EPO-Internal, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BROWN T M ET AL: "EFFECT OF POLY(3,4-ETHYLENE DIOXYTHIOPHENE) ON THE BUILT-IN FIELD IN POLYMER LIGHT-EMITTING DIODES PROBED BY ELECTROABSORPTION SPECTROSCOPY" SYNTHETIC METALS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 111/112, 1 June 2000 (2000-06-01), pages 285-287, XP000961517 ISSN: 0379-6779 the whole document	1-3, 7
A	WO 96 08047 A (PHILIPS ELECTRONICS NV ; PHILIPS NORDEN AB (SE)) 14 March 1996 (1996-03-14) cited in the application the whole document	1-3
--- -/-		
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ 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 "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 July 2002	Date of mailing of the international search report 01/08/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2000 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3010	Authorized officer De Laere, A	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PC1/18 02/01283
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 991 303 A (BAYER AG) 5 April 2000 (2000-04-05) the whole document ---	1,2,7
A	BERNTSEN A ET AL: "Stability of polymer LEDs" OPTICAL MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V. AMSTERDAM, NL, vol. 9, no. 1-4, 1998, pages 125-133, XP004123011 ISSN: 0925-3467 page 130-131 -----	1-3,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International Application No. PCT/JP 02/01283	
Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9608047	A	14-03-1996	EP 0727100 A1		21-08-1996
			WO 9608047 A2		14-03-1996
			JP 2001506393 T		15-05-2001
			US 5705888 A		06-01-1998
			US 5986400 A		16-11-1999
EP 0991303	A	05-04-2000	DE 19841803 A1		16-03-2000
			EP 0991303 A2		05-04-2000
			JP 2000091081 A		31-03-2000
			TW 463524 B		11-11-2001
			US 6391481 B1		21-05-2002

フロントページの続き

(74)代理人 100121083

弁理士 青木 宏義

(72)発明者 ブエッセル ミカエル

オランダ国 5 6 5 6 アーアー アインドーフエン プロフ ホルストラーン 6

(72)発明者 ヤコブス ボウデュアイン ジェイ シー

オランダ国 5 6 5 6 アーアー アインドーフエン プロフ ホルストラーン 6

(72)発明者 グリュエル ジョージ

オランダ国 5 6 5 6 アーアー アインドーフエン プロフ ホルストラーン 6

(72)発明者 デ コクーヴァン ブレーメン マルガリータ エム

オランダ国 5 6 5 6 アーアー アインドーフエン プロフ ホルストラーン 6

(72)発明者 ヴァン デ ウェアイアー ペーター

オランダ国 5 6 5 6 アーアー アインドーフエン プロフ ホルストラーン 6

Fターム(参考) 3K007 AB03 BA06 CB01 CB04 DB03 FA01

专利名称(译)	LED具有导电含硫和高金属离子含量的导电透明聚合物层		
公开(公告)号	JP2004519830A	公开(公告)日	2004-07-02
申请号	JP2002581601	申请日	2002-04-08
[标]申请(专利权)人(译)	皇家飞利浦电子股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	皇家飞利浦电子股份有限公司的Vie		
[标]发明人	ブエッセルミカエル ヤコブスボウデュアインジェイシー グリュールジョージ デコクヴァンブレイメンマルガリータエム ヴァンデウエアアイアーペーター		
发明人	ブエッセル ミカエル ヤコブス ボウデュアイン ジェイ シー グリュール ジョージ デコク-ヴァン ブレイメン マルガリータ エム ヴァン デウエアアイアー ペーター		
IPC分类号	H05B33/28 C09K11/06 H01B1/12 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/50 H01L51/52 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/5088 C09K11/06 C09K2211/1408 C09K2211/1425 H01B1/128 H01L51/0037 H01L51/0038		
FI分类号	H05B33/28 H05B33/14.A		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/BA06 3K007/CB01 3K007/CB04 3K007/DB03 3K007/FA01		
代理人(译)	宫崎明彦		
优先权	2001201391 2001-04-17 EP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

有机发光二极管技术领域本发明涉及有机发光二极管 (LED)。二极管具有透明电极，其上的导电透明聚合物 (CTP) 层与发光聚合物，低聚合物或与金属阴极重叠的低分子量化合物层重叠。二极管在CTP层中的硫酸根离子含量小于7,500ppm，金属离子含量为0.04mmol / g或更多。