(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2005-501384
(P2005-501384A)
(43)公表日　平成17年1月13日(2005.1.13)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
H05B 33/14	H05B 33/14	B	3K007
H05B 33/22	H05B 33/22	B	
H05B 33/26	H05B 33/26	Z	

審査請求 有　予備審査請求 有　（全 32 頁）

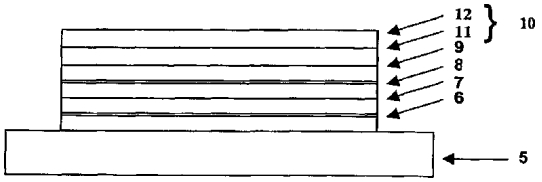
(21)出願番号　特願2003-523037(P2003-523037)
(86)(22)出願日　平成14年8月23日(2002.8.23)
(85)翻訳文提出日　平成16年2月25日(2004.2.25)
(86)国際出願番号　PCT/GB2002/003882
(87)国際公開番号　WO2003/019696
(87)国際公開日　平成15年3月6日(2003.3.6)
(31)優先権主張番号　0120746.3
(32)優先日　平成13年8月25日(2001.8.25)
(33)優先権主張国　英国(GB)
(31)優先権主張番号　0207704.8
(32)優先日　平成14年4月3日(2002.4.3)
(33)優先権主張国　英国(GB)

(71)出願人　500097223
ケンブリッジ　ディスプレイ　テクノロジー　リミテッド
イギリス国　シービー３　６ディーダブリュ　ケンブリッジシャイア　ケンボルン　ビジネス　パーク，ビルディング　２０２０
(74)代理人　230104019
弁護士　大野　聖二
(74)代理人　100106840
弁理士　森田　耕司
(74)代理人　100105991
弁理士　田中　玲子
(74)代理人　100115679
弁理士　山田　勇毅

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電子冷光放射装置

(57)【要約】
アノード、カソード、アノード及びカソード間の有機半導体材料、カソード及び有機半導体材料間の電子輸送材料からなり、ここで、有機半導体材料は硫黄を含有し、電子輸送層はバリウムを含有する光学装置。
【選択図】図２



【特許請求の範囲】
【請求項１】
アノード、カソード、アノード及びカソード間の有機半導体材料、並びにカソード及び有機半導体材料間の電子輸送材料からなり、ここで、有機半導体材料は硫黄を含有し、電子輸送層はバリウムを含有する光学装置。
【請求項２】
アノード、カソード、アノードとカソードの間に位置する赤色、緑色及び青色電子冷光放射有機半導体材料、並びに電子冷光放射有機半導体材料及びカソードの間に位置しバリウムを含有する電子輸送層からなる光学装置。
【請求項３】
電子輸送層が主要構成要素として単金属バリウムを含有する請求項１又は２に記載の光学装置。
【請求項４】
電子輸送層が主要構成要素として誘電性バリウムを含有する請求項１又は２に記載の光学装置。
【請求項５】
誘電性バリウムがフッ化バリウムである請求項４に記載の光学装置。
【請求項６】
半導体材料がポリマーである請求項１ないし５のいずれかに記載の光学装置。
【請求項７】
ポリマーの少なくとも１つが選択的に置換されたポリフルオレン繰り返単位を含む請求項６に記載の光学装置。
【請求項８】
半導体材料が硫黄含有複素環式繰返し単位を含む請求項１，３，４，５，６又は７のいずれかに記載の光学装置。
【請求項９】
複素環式繰返し単位は選択的に置換された４，７－結合ベンゾチアジアゾール、２，５－結合チオフェン及びこれらの組合せから選択される請求項８に記載の装置。
【請求項１０】
有機半導体材料が赤色有機電子冷光放射性材料である請求項１，３，４，５，６又は７のいずれかに記載の光学装置。
【請求項１１】
有機半導体材料が緑色有機電子冷光放射性材料である請求項１，３，４，５，６又は７のいずれかに記載の光学装置。
【請求項１２】
アノードと電子輸送層の間に赤色、緑色及び青色有機電子冷光放射性材料を有する請求項１０又は１１に記載の光学装置。
【請求項１３】
バリウムを有する層が１～６ｎｍの厚さを有する請求項１ないし１２のいずれかに記載の光学装置。
【請求項１４】
カソードがアルミニウム層を有する請求項１ないし１３のいずれかに記載の光学装置。
【請求項１５】
アルミニウム層が２００～７００ｎｍの範囲の厚さを有する請求項１４に記載の光学装置。
【請求項１６】
カソードが電子輸送層とアルミニウム層の間のカルシウム層を有する請求項１４又は１５に記載の装置。
【請求項１７】
カルシウム層が５～２５Åの厚さを有する光学装置。

【請求項１８】
ポリ（エチレンジオキシチオフェン）及びポリスチレンサルファネート（ＰＥＤＯＴ－ＰＳＳ）有する正孔注入層がアノードと半導体材料の間に位置される請求項１ないし１７のいずれかに記載の光学装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は光学装置のカソード、特に、光学装置における有機冷光放射性及び光起電性装置に関する。
【背景技術】
【０００２】
光電気装置の１分類として、光放射用又は光セル若しくは光検出器（「光起電装置」）の動的構成要素として有機材料を使用することである。これらの装置の基本的構造は、負電荷キャリア（電子）を放出又は受領するカソードと有機層に正電荷（正孔）を注入又は受領するアノードとの間に形成された半導体有機層である。
【０００３】
有機電子冷光放射装置においては、電子及び正孔は半導体有機層に注入され、そこで、これらは結合し、放射的崩壊を受ける励起をする。ＷＯ９０／１３１４８においては、有機発光材料はポリマー、すなわち、ポリ（ｐ－フェニレンビニレン）（ＰＰＶ）である。この技術分野で知られている他の発光ポリマーはポリフルオレン及びポリフェニレンである。ＵＳ４，５３９，５０７においては、有機発光材料は（８－ヒドロキシキノリン）アルミニウム（Ａｌｑ３）のような低分子材料として知られる分類のものである。実用的装置においては、電極の１つは透明であり、光子が装置を避けて通ることを可能にする。
有機光起電性装置は、有機電子冷光放射性装置として同じ構造を有するが、電荷は、例えば、ＷＯ９６／１６４４９に記載されるように結合するより分離する。
【０００４】
図１は、典型的な有機発光装置の断面図を示す。ＯＬＥＤは、インジウム錫酸化物のような透明第１電極２で被覆されたガラス又はプラスチック基板上に形成される。少なくとも１つの冷光放射性有機材料３の薄膜層は第１電極を覆う。最後に、カソード４は電子冷光放射性有機材料を覆う。カソードは典型的には金属又は合金であり、アルミニウムのような単層又はカルシウム及びアルミニウムのような複層を包含する。他の層は、例えば、電極から電子冷光放射材料への電子の注入を改良するために、装置に組み込むことができる。例えば、ポリ（エチレンジオキシチオフェン）／ポリスチレンスルフォン酸塩（ＰＥＤＯＴ－ＰＳＳ）又はポリアニリンのような正孔注入層がアノード２及び電子冷光放射材料３の間に提供され得る。電源から電極間に電圧が印加されるとき、１つの電極がカソードとして働き、もう一つがアノードとして働く。
【０００５】
電極の性質は装置の効率及び寿命に強い影響を与える。カソード電極としては、多くの材料が提案されており、低い仕事関数を有する材料が通常好まれる。カソード及び電子冷光放射層の間への高双極子誘電材料の組み込みは電子注入を助けることにより装置効率を改善することが示されている。例えば、下記特許文献１（ＥＰ０８２２６０３）は、ＥＬ層と厚い伝導層の間に位置する薄いフッ化物層を開示する。フッ化物層は、フッ化アルカリ金属及びフッ化アルカリ土類金属の群から選択できる。導電層は、金属、金属合金及び導電性材料から選ばれる。フッ化物層としては、０．３～０．５ｎｍの範囲の厚さが知られている。Ａｐｐｌｉｅｄ Ｐｈｙｓｉｃｓ Ｌｅｔｔｅｒｓ ７９（５），２００１，５６３－５６５はフッ化金属及びＡｌカソードについて開示している。さらに、下記特許文献２（ＷＯ００／４８２５７）は、金属フッ化物層、カルシウム層及びアルミニウム層からなる構成を開示している。
【０００６】
ＯＬＥＤ分野の焦点は、有機赤、緑及び青（ＲＧＢ）電子冷光放射材料を使用するフルカ

ラーディスプレイの開発にあった。この目的のため、低分子及び高分子の赤、緑及び青放射材料の開発に仕事の大半が報告されている。これらの放射材料は、置換体を運ぶことができる芳香族部を包含する。芳香族部及び／又はその置換体の適切な選択は発色の色調調整を可能にする。チオフェン又はベンゾチアジゾール繰返し単位からなるポリマーのような硫黄を含有する電子冷光放射材料が報告されている。例えば、これらの単位を含む赤及び緑発色材料が下記特許文献３（ＷＯ００／４６３２１）に開示されている。

【０００７】

【特許文献１】

欧州特許第０８２２６０３号明細書

【特許文献２】

国際公開００／４８２５７号パンフレット

【特許文献３】

国際公開００／４６３２１号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

フルカラーＯＬＥＤは、Ｓｙｎｔｈｅｔｉｃ　Ｍｅｔａｌｓ　１１１－１１３（２０００）、１２５－１２８に開示されている。これらの装置の難点は、緑及び青放射材料の少なくとも１つに対応するカソードの非交換性からくる貧弱な全体的なパフォーマンス（例えば、効率、寿命など）にある。例えば、Ｓｙｎｔｈｅｔｉｃ　Ｍｅｔａｌｓ　１１１－１１２（２０００），１２５－１２８に開示されるＬｉＦ－Ｃａカソードは、緑色放射材料には格別に効率的であるが、緑色及び特に赤色放射材料には貧弱なパフォーマンスしか示さない。緑色及び赤色の効率の悪化の問題は、これらの色の画素が駆動しないときに特に顕著となる。

【０００９】

本発明の発明者は、前記装置におけるカソードと硫黄含有材料との間の有害な相互作用を発見した。ＯＬＥＤにおける有害な作用に加えて、同じ有害な同語作用は、有機光励起装置における有機材料の半導体特性にも影響を与える。したがって、硫黄を含有する有機半導体材料の互換性を高めることが本発明の目的である。赤、緑及び青の冷光放射有機半導体材料と改良された互換性を有するカソードを提供することが本発明の別の目的である。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本発明の第１の側面は、アノード、カソード、アノード及びカソード間の有機半導体材料、カソード及び有機半導体材料間の電子輸送材料からなり、ここで、こで、有機半導体材料は硫黄を含有し、電子輸送層はびバリウムを含有する光学装置を提供する。

【００１１】

本発明の第１の側面の１つも好ましい実施態様において、光学装置は電子冷光放射装置であり、より好ましくは、表示装置である。本発明の第１の側面における第２の好ましい実施態様において、光学装置は光励起装置である。

【００１２】

本発明の第２の側面は、アノード、カソード、アノードとカソードの間に位置する赤色、緑色及び青色電子冷光放射有機半導体材料、電子冷光放射有機半導体材料及びカソードの間に位置し、バリウムを含む電子輸送層からなる光学装置を提供する。

【００１３】

１つの好ましい側面において、電子輸送層は主要な構成要素としてバリウムを含有する。この点において、電子輸送層は、伝導性材料であるからカソードの構成要素としても見なされる。他の好ましい側面において、電位輸送層は、誘電バリウムを主要な構成要素として含有する。好ましい誘電バリウム成分はハロゲン化バリウム及び酸化バリウム、最も好ましくはフッ化バリウムを含む。好ましくは、バリウムを含む層は１－６ｎｍの範囲の厚さを有する。

【００１４】
理論に縛られることなく言うならば、十分に薄い誘電層が使用されるとき、カソード層の特性はカソードから放射層への電荷の注入に影響する。装置のパフォーマンスが向上するようにカソード材料を組みあわせを選択することができる。この向上のための可能なメカニズムは次のものを含むと信じられている。（ａ）カソード材料の注入特性の少なくとも幾つかを保持しながら、有機層とカソードの間の逆の相互作用の誘電層による防御、及び（ｂ）カソードからの電子注入を助ける中間状態の誘電層（例えば、有機層を有する）による形成。誘電層は、この効果が生じるように十分薄いが、再現性良くかつ均一に（過剰な欠陥が無く）蒸着できる程度には厚くあるべきである。一般的に、改良されたパフォーマンス生じる可能なメカニズムは、誘導された双極子、変形された仕事関数、化学的に安定な化合物の電荷移送の形成及びドープ注入層を形成するカソード層の化合物層の分離を含む。

【００１５】
有機半導体材料は低分子であり得るが、好ましくはポリマーである。このような材料の例としては、選択的に置換されたポリ（フェニレンビニレン）及び選択的に置換されたポリフルオレンのホモポリマーとコポリマーを含む。コポリマーは特に好ましい。有機半導体材料は、例えば、トリアリールアミン又は複素環式化合物、特に硫黄含有複素環化合物からなる。１つの実施例において、有機半導体材料は、選択的に置換された４，７－結合ベンゾチアジアゾール、２，５－結合チオフェン及びこの組合せから選択される複素環式繰返し単位からなるポリマーである。

【００１６】
カソードは導電性材料、特に、アルミニウムのような金属又は合金の単一層からなり得る。代替的に、カソードは導電材料の２以上を含有し、特に、カソードは異なる仕事関数の２つの金属からなる２層であり得る。第１の実施例においては、カソードはアルミニウム層を含む。好ましくは、アルミニウム層は２００～７００ｎｍの範囲の厚さを有する。第２の実施例において、カソードはカルシウム及びアルミニウムからなり、ここでカルシウム層は誘電層に接触している。好ましくは、カルシウム層は５～２５Åの厚さを有する。

【００１７】
好ましくは、ＰＥＤＯＴ：ＰＳＳを含有する正孔注入層はアノードと半導体材料の間に位置する。

【００１８】
「赤色冷光放射性有機半導体材料」は、６００～７５０ｎｍ、好ましくは６００～７００ｎｍ、より好ましくは６１０～６５０ｎｍ及び最も好ましくは６５０～６６０ｎｍの範囲の波帯のピーク放射波長を有する放射をする材料を意味する。
「緑色冷光放射性有機半導体材料」は、５１０～５８０ｎｍ、好ましくは５１０～５７０ｎｍの範囲の波長を有する放射をする材料を意味する。
「青色冷光放射性有機半導体材料」は、４００～５００ｎｍ、好ましくは４３０～５００ｎｍの範囲の波長を有する放射をする材料を意味する。
電子輸送層の「主要構成要素」は、電子輸送層の５０－１００％、好ましくは９０％以上、より好ましくは実質的に１００％からなる構成要素を意味する。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１９】
Ａ）モノクロ電子冷光放射装置
次の実施例は、電子冷光放射材料が硫黄を含有し、カソードがバリウムを含有する層を有しない装置に比較する目的で、カソードがバリウムを含有する電子冷光放射装置の製造方法について述べる。

【００２０】
図２は、実施例による有機発光装置を示す。装置は、透明ガラス又はプラスチック基板５を有する。基板上には、ＩＴＯからなる透明アノード電極６が形成されている。アノード上には、ポリ（エチレンジオキシチオフェン）／ポリスチレンスルフォン酸塩（ＰＥＤＯ

Ｔ－ＰＳＳ）の正孔注入層７がある。正孔注入層の上には有機発光材料８があり、その上には、カルシウム１１層及びアルミニウム１２層からなるカソード１０で覆われたフッ化バリウムの誘電電子輸送層９がある。

【００２１】

図２に記載の装置を形成するために、アノード６を形成するためにＩＴＯ透明層がガラスシート５の上に蒸着される。ガラスシートは、例えば、１ｍｍの厚さを有するソーダ石灰又はホウケイ酸塩ガラスであり得る。ＩＴＯ被膜の厚さは、適切には１００～１５０である。基板５及びアノード電極６は、事前に用意された市販されているＩＴＯ被覆ガラスシートを使用することができる。

【００２２】

ＩＴＯ上には、ポリ（エチレンジオキシチオフェン）／ポリスチレンスルフォン酸塩（ＰＥＤＯＴ：ＰＳＳが約１．５）を含む溶液から形成される。正孔輸送層の厚さは約５００Åである。正孔輸送層は、溶液からスピンコートされ、２００℃の窒素雰囲気中で１時間焼成される。

【００２３】

次に、電子冷光放射材料８が蒸着される。本発明のモノクロの赤及び緑の装置（以下、それぞれ「赤装置」及び「緑装置」という）が、次に示される電子冷光放射層の例にしたがって製造される。

赤装置：Ｆ８ＢＴ、ＴＦＢ及び赤の混合。

緑装置：ホスト材料とＦ８ＢＴの混合。

Ｆ８ＢＴは、ポリ（２，７－（９，９－ジ－ｎ－オクチルフルオレン）－コ－３，６－ベンゾチアジアゾール）である。

ＴＦＢは、ポリ（２，７－（９，９－ジ－ｎ－オクチルフルオレン）－コ－（１，４－フェニレン－（（４－セク－ブチルフェニル）アミノ）－１，４－フェニレン）である。

赤は、ポリ（２，７－（９，９－ジ－んーオクチルフルオレン）－コ－（２，５－チエニレン－３，６－ベンゾチアジアゾール－２，５－チエニレン）である。

ホスト材料は、２，７－（９，９－ジ－ｎ－オクチルフルオレン）９０％及び１，４－フェニレン－（（４－セク－ブチルフェニル）アミノ）－１，４－フェニレンである。

【００２４】

これら材料の製造方法は、ＷＯ９９／５４３８５、ＷＯ００／４６３２１及びＷＯ００／５５９２７に開示されており、その内容は、引用文献として本明細書に組み込まれる。

【００２５】

フルカラーディスプレイ用の装置の構造の適合性を評価するために、類似の青色装置が製造された。ここで、電子冷光放射層は、ポリ（２，７－（９，９－ジ－ｎ－オクチルフルオレン）、１，４－フェンニレン－（（４－セク－ブチルフェニル）アミノ）－１，４－フェニレン及び１，４－フェニレン－（（４－ｎ－ブチルフェニル）アミノ）－１，４－フェニレン－（（４－ｎ－ブチルフェニル）アミノ）－１，４－フェニレンのランダム共重合体からなる。

【００２６】

単色装置用の電子冷光放射材料は、約７５０Åの厚さでスピンコートされる。

バリウムを含有する電子冷光放射層９は、４ｎｍの厚さまで蒸着される。次いで、カルシウム層１１の蒸発によってカソード１０が厚さ約１５Åまで蒸着され、アルミニウム層が約４０００Åの厚さまで蒸着される。好ましくは、層の間の境界面の汚染を減少するために、連続層の蒸発の間に真空状態は保たれる。フッ化バリウムのような誘電層が蒸着されるとき、この材料の蒸発は好ましくは非常に遅い速度で行われる。例えば、これより幾分か速いものもあり得るが、好ましくは、１Å／ｓ以下である。好ましくは、各カソード層が蒸着される前に、その蒸発温度以下の高めの温度、便宜的には６５０～６７０℃で約５～１０分間、脱ガスされる。

【００２７】

アノード６とカソード１０の層１２の間に電源が接続される。電源は、カソード１０をア

ノード６に対して負になるような電圧がかかるように調整される。
最後に、装置はエポキシ樹脂によって封止される。
Ｂ）フルカラー電子冷光放射装置
【００２８】
本発明のフルカラー装置が上記方法に従って製造された。ただし、例えば、ＥＰ０８８０３０３に開示されるように、スピンコーティングではなく、インクジェット印刷プロセスによってより優位に蒸着された赤色、緑色、青色の電子冷光放射材料からなる。
装置のパフォーマンス
【００２９】
フッ化バリウム／カルシウム／アルミニウムカソードからなる赤色、緑色、青色の単色装置のパフォーマンスが、従来技術のカソードであるフッ化リチウム／カルシウム／アルミニウム及びカルシウム／アルミニウムからなる装置のパフォーマンスと比較された。これらの比較によって、本発明の発明者は、バリウムを含む電子輸送層の使用は、リチウムを含む電子輸送層にありがちな硫黄含有電子冷光放射材料との有害な相互作用を明らかに排除することができることを発見した。
【００３０】
比較例の装置として、フッ化バリウムからなる電子輸送層９の代わりにフッ化リチウム層が使用されるか、全く使用されない点を除いて、上記の装置と同じ単色装置の製造にしたがって製造された。
【００３１】
図３及び図４は、電流密度に対するバイアス曲線を、それぞれ、赤装置及び緑色装置について示す。この図は、装置の操作に必要とされるバイアスを示しており、本発明の装置は、比較例の装置に対して同様のパフォーマンスを示すことがわかる。青色装置の同じ比較データは、３つのカソードについて類似のパフォーマンスを示している。
【００３２】
図５及び図６は、赤色装置及び緑色装置についての時間の経過に対する輝度を示しており、図７は青色装置についての同じデータを示している。図５からわかるように、フッ化バリウム／カルシウム／アルミニウムを有する赤色装置の時間の経過に対する輝度は、フッ化リチウム／カルシウム／アルミニウムカソード又はカルシウム／アルミニウムカソードを有する赤色装置のそれより優れている。フッ化バリウム／カルシウム／アルミニウムカソードを有する本発明の装置とフッ化リチウム／カルシウム／アルミニウムカソードを有する比較例の装置の違いは特に注目すべきである。さらに、図７は、カルシウム／アルミニウムカソードを有する装置は、青色発光材料と共に用いられたときに特に貧弱なパフォーマンスを示し、一方、フッ化バリウム／カルシウム／アルミニウムカソードを有する装置は特に悪いパフォーマンスを示さない。
【００３３】
さらに、フッ化リチウム／カルシウム／アルミニウムカソードを有する緑色及び、特に、赤色の装置（例えば、硫黄を含む有機電子冷光放射層を有する装置）のパフォーマンスは、オフ状態である時間保持されると寿命がかなり短くなることが確定された。これに対して、フッ化バリウム／カルシウム／アルミニウムカソードを有する赤色及び緑色の装置の寿命は、継続して稼動しようと、ある時間オフ状態に保持されても、変わらない。
【００３４】
単金属バリウムは、電子輸送層として、例えば、銀層との組合せでカソードとして導入され、上述したように、バリウムを有しない電子輸送層として本質的に同じ利点を有することが発見された。
【００３５】
理論に拘束されずに言うなら、リチウムは電子冷光放射材料に混入する可能性があり、また、硫黄含有物に結合しやすく、これらの電子冷光放射性をクエンチする可能性がある。一方、より大きなバリウム原子又はイオンはそのような混入は起きにくい。
【００３６】

本発明は特に良好な実施例によって説明されたが、本明細書で開示された特徴の多様な変形又は組合せは、本発明の特許請求の範囲の精神及び範囲から逸脱しない限り、当業者にとって自明であると言える。

【図面の簡単な説明】

【００３７】

【図１】従来の電子冷光放射装置を示す。

【図２】実施例の電子冷光放射装置を示す。

【図３】赤色電子冷光放射装置における電流密度とバイアス電圧の関係を示す。

【図４】緑色電子冷光放射装置における電流密度とバイアス電圧の関係を示す。

【図５】赤色電子冷光放射装置における輝度と時間の関係を示す。

【図６】緑色電子冷光放射装置における輝度と時間の関係を示す。

【図７】青色電子冷光放射装置における輝度と時間の関係を示す。

【符号の説明】

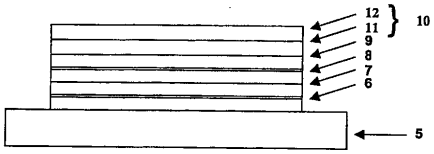
【００３８】

1　プラスチック基板
2　透明第１電極
3　冷光放射性材料薄膜
4　カソード
5　ガラスシート
6　アノード
7　正孔注入層
8　有機発光材料層
9　誘電電子輸送層
10　カソード
11　カルシウム層
12　アルミニウム層

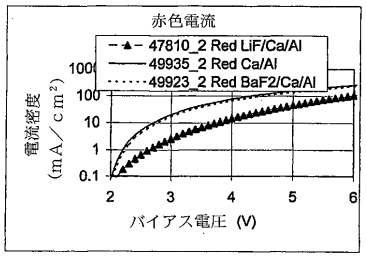
【図１】



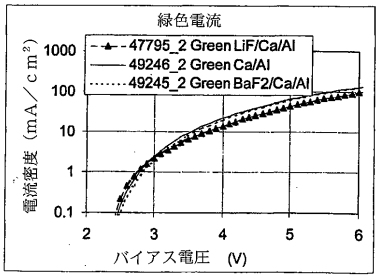
【図２】



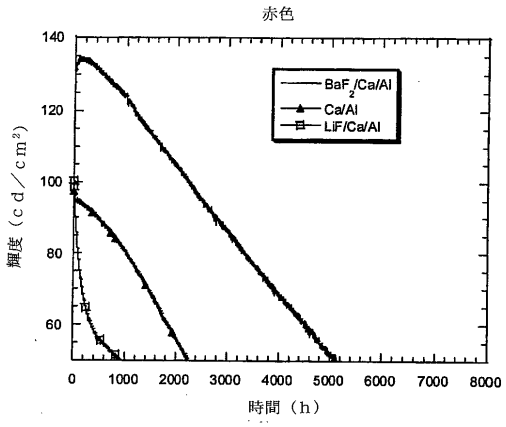
【図３】



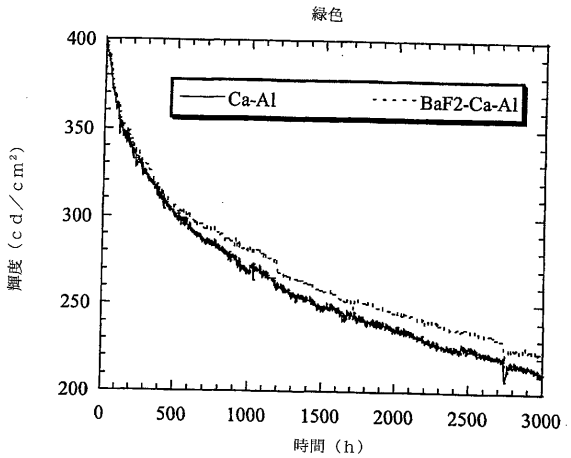
【図４】



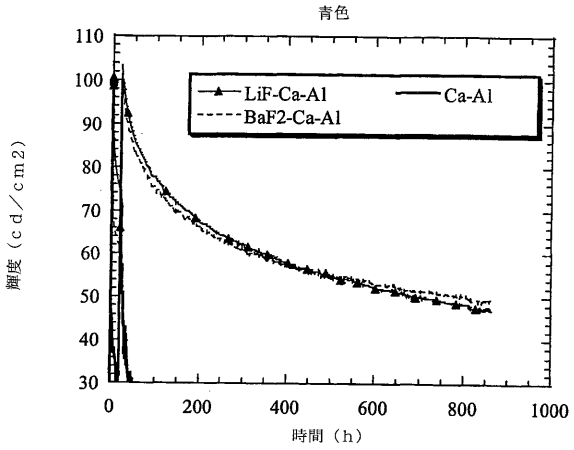
【図５】



【図６】



【図７】



【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
6 March 2003 (06.03.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/019696 A2

(51) International Patent Classification⁷: H01L 51/20

(21) International Application Number: PCT/GB02/03882

(22) International Filing Date: 23 August 2002 (23.08.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
0120746.3 25 August 2001 (25.08.2001) GB
0207704.8 3 April 2002 (03.04.2002) GB

(71) Applicant *(for all designated States except US)*: **CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOLOGY LIMITED** [GB/GB]; IP Department, Greenwich House, Madingley Road, Madingley Rise, Cambridge, Cambridgeshire CB3 0TX (GB).

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant *(for US only)*: **CINA, Salvatore** [IT/GB]; 49 Pheasant Rise, Bar Hill, Cambridge, Cambridgeshire CB3 8SA (GB).

(74) Agent: **GILANI, Anwar**; IP Analyst, Cambridge Display Technology Limited, Greenwich House, Madingley Road, Madingley Rise, Cambridge, Cambridgeshire CB3 0TX (GB).

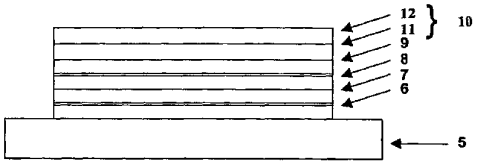
(81) Designated States *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States *(regional)*: ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: ELECTROLUMINESCENT DEVICE



(57) Abstract: An optical device comprising: an anode, a cathode, an organic semiconducting material between the anode and the cathode and, an electron transport layer between the cathode and the organic semiconducting material wherein the organic semiconducting material comprises sulfur and the electron transport layer comprises barium.

WO 03/019696 A2

Electroluminescent Device

Field of the Invention

The invention relates to cathodes for optical devices, in particular organic electroluminescent and photovoltaic devices.

Background of the Invention

One class of opto-electrical devices is that using an organic material for light emission or as the active component of a photocell or photodetector (a "photovoltaic" device). The basic structure of these devices is a semiconducting organic layer sandwiched between a cathode for injecting or accepting negative charge carriers (electrons) and an anode for injecting or accepting positive charge carriers (holes) into the organic layer.

In an organic electroluminescent device, electrons and holes are injected into the semiconducting organic layer where they combine in to generate excitons that undergo radiative decay. In WO 90/13148 the organic light-emissive material is a polymer, namely poly (p-phenylenevinylene) ("PPV"). Other light emitting polymers known in the art include polyfluorenes and polyphenylenes. In US 4,539,507 the organic light-emissive material is of the class known as small molecule materials, such as (8-hydroxyquinoline) aluminium ("Alq3"). In a practical device one of the electrodes is transparent, to allow photons to escape the device.

A organic photovoltaic device has the same construction as an organic electroluminescent device, however charge is separated rather than combined as described in, for example, WO 96/16449.

Figure 1 illustrates the cross-sectional structure of a typical organic light-emissive device ("OLED"). The OLED is typically fabricated on a glass or plastic substrate 1 coated with a transparent first electrode 2 such as indium-tin-oxide ("ITO"). A layer of a thin film of at least one electroluminescent organic material 3 covers the first electrode. Finally, a cathode 4 covers the layer of electroluminescent organic material. The cathode is typically a metal or alloy and may comprise a single layer, such as aluminium, or a plurality of layers such as calcium and aluminium. Other layers can be added to the device, for example to improve charge injection from the electrodes to the

CONFIRMATION COPY

electroluminescent material. For example, a hole injection layer such as poly(ethylene dioxythiophene) / polystyrene sulfonate (PEDOT-PSS) or polyaniline may be provided between the anode 2 and the electroluminescent material 3. When a voltage is applied between the electrodes from a power supply one of the electrodes acts as a cathode and the other as an anode.

The nature of the electrodes has a strong influence on the efficiency, and also lifetime, of the device. For the cathode electrode a number of materials have been proposed, with materials having a low work-function being generally preferred. The inclusion of a high dipole dielectric layer between the cathode and the electroluminescent layer has been shown to improve device efficiency by assisting electron injection. For example, EP 0822603 discloses a thin fluoride layer between the EL layer and a thick conductive layer. The fluoride can be selected from the group of alkali fluorides and alkali earth fluorides. The conductive layer can be selected from the group of elemental metals, metal alloys and conductive materials. For the fluoride layer thicknesses in the range 0.3 to 5.0nm are taught. Similarly, Applied Physics Letters 79(5), 2001, 563-565 discloses metal fluoride / Al cathodes. In addition, WO 00/48257 describes an arrangement comprising a metal fluoride layer, a layer of calcium and a layer of aluminium.

A focus in the field of OLEDs has been the development of full colour displays utilising organic red, green and blue (RGB) electroluminescent materials. To this end, a large body of work has been reported in the development of both small molecule and polymeric red, green and blue emitters. These emitters comprise aromatic moieties which may carry substituents. Appropriate selection of the aromatic moiety, and / or the substituents therefor, enables tuning of the colour of emission. Electroluminescent materials comprising sulfur, such as polymers comprising thiophene or benzothiadiazole repeat units, have been reported. For example, red and green emitters comprising these units are disclosed in WO 00/46321.

Full colour OLEDs have been disclosed in, for example, Synthetic Metals 111-112 (2000), 125-128. A difficulty with these devices is poor overall device performance (i.e. efficiency, lifetime, etc.) resulting from incompatibility of the cathode with at least one of the red green and blue emitters. For example, the cathode disclosed in Synthetic Metals 111-112 (2000), 125-128 is LiF / Ca / Al which is particularly efficacious with respect to

the blue emissive material but which shows poor performance with respect to green and, especially, red emitters. A particular problem of degradation in green and red efficiency has been observed when pixels of these colours are not driven.

The present inventors have identified deleterious interactions between the cathode and sulfur containing materials in the aforementioned devices. In addition to the deleterious effect of this interaction on an OLED, the same deleterious interaction will affect the semiconducting properties of the organic material in an organic photovoltaic device. It is therefore a purpose of the invention to provide a cathode that has improved compatibility with organic semiconducting materials comprising sulfur. It is a further purpose of the invention to provide a cathode which has improved compatibility with all of red, green and blue electroluminescent organic semiconducting materials.

Summary of the Invention

In a first aspect, the invention provides an optical device comprising

- an anode
- a cathode
- an organic semiconducting material between the anode and the cathode and
- an electron transport layer between the cathode and the organic semiconducting material

wherein the organic semiconducting material comprises sulfur and the electron transport layer comprises barium.

In one preferred embodiment of the first aspect of the invention, the optical device is an electroluminescent device, more preferably a display device. In a second preferred embodiment of the first aspect of the invention, the optical device is a photovoltaic device.

In a second aspect, the invention provides an optical device comprising an anode, a cathode, red, green and blue electroluminescent organic semiconducting materials located between the anode and the cathode and an electron transport layer located

between the electroluminescent organic semiconducting materials and the cathode wherein the electron transport layer comprises barium.

In one preferred aspect, the electron transport layer comprises elemental barium as a major component. In this aspect, the electron transport layer may be regarded as a further component of the cathode since it is a conductive material. In another preferred aspect, the electron transport layer comprises a dielectric barium compound as a major component. Preferred dielectric barium compounds include barium halides and barium oxide, most preferably barium fluoride. Preferably the layer comprising barium has a thickness in the range of 1-6 nm.

Without wishing to be bound by any theory, it is believed that when a sufficiently thin dielectric layer is used, the properties of the overlying cathode layer can influence charge injection from the cathode into the emissive layer, there is an opportunity to select materials for the cathode such that by a combination of their properties the performance of the device can be enhanced. Possible mechanisms for this enhancement are believed to include: (a) prevention by the dielectric layer of adverse interactions between the organic layer(s) and the cathode, whilst retaining at least some of the injection properties of the material of the cathode; and (b) the formation by the dielectric layer (e.g. with the organic layer or layers) of intermediate states that aid electron injection from the cathode. The dielectric layer should be sufficiently thin to allow the effect to occur but sufficiently thick that it can be deposited reproducibly and uniformly (without excessive defects). In general, possible mechanisms giving rise to improved performance include surface induced dipoles, modified work functions, charge transfer formation of chemically stable compounds and dissociation of the compound layer of the cathode to form a doped injection layer.

The or each organic semiconducting material may be a small molecule but is preferably a polymer. Examples of such materials include homopolymers and copolymers of optionally substituted poly(phenylene vinylenes) and optionally substituted polyfluorenes. Copolymers are particularly preferred. The organic semiconducting material may comprise, for example, triarylamines or heterocycles, in particular sulfur containing heterocycles. In one embodiment, the organic semiconducting material is a polymer comprising heterocyclic repeat units selected from optionally substituted 4,7-linked benzothiadiazole, 2,5-linked thiophene and combinations thereof

The cathode may consist of a single layer of conductive material, in particular a metal such as aluminium or an alloy. Alternatively, the cathode may comprise more than one layer of conductive material, in particular the cathode may be a bilayer comprising two metals of differing workfunctions. In a first embodiment, the cathode comprises a layer of aluminium. Preferably, the layer of aluminium has a thickness in the range of 200 to 700 nm. In a second embodiment, the cathode comprises a bilayer of calcium and aluminium wherein the layer of calcium is in contact with the layer of dielectric material. Preferably, the calcium layer has a thickness of 5-25Å.

Preferably, a hole injecting layer comprising PEDOT:PSS is located between the anode and the semiconducting material.

By "red electroluminescent organic semiconducting material" is meant an organic material that by electroluminescence emits radiation having a wavelength in the range of 600-750 nm, preferably 600-700 nm, more preferably 610-650 nm and most preferably having an emission peak around 650-660 nm.

By "green electroluminescent organic semiconducting material" is meant an organic material that by electroluminescence emits radiation having a wavelength in the range of 510-580 nm, preferably 510-570 nm.

By "blue electroluminescent organic semiconducting material" is meant an organic material that by electroluminescence emits radiation having a wavelength in the range of 400-500 nm, more preferably 430-500 nm.

By "major component" of the electron transport layer is meant a component comprising 50-100 %, preferably more than 90%, most preferably substantially all, of the electron transport layer.

Brief Description of the Drawings

The present invention will now be described in further detail, by way of example only, with reference to the accompanying drawings in which:

FIGURE 1 shows a prior art electroluminescent device

FIGURE 2 shows an electroluminescent device according to the examples

FIGURE 3 shows a plot of current density vs. bias for a red electroluminescent device

FIGURE 4 shows a plot of current density vs. bias for a green electroluminescent device

FIGURE 5 shows a plot of luminance vs. time for a red electroluminescent device

FIGURE 6 shows a plot of luminance vs. time for a green electroluminescent device

FIGURE 7 shows a plot of luminance vs. time for a blue electroluminescent device

Examples

A) Monochrome electroluminescent devices

The following examples describe the preparation of electroluminescent devices wherein the electroluminescent material comprises sulfur and the cathode comprises a barium halide layer for the purpose of comparison with corresponding devices not having a layer comprising barium.

Figure 2 shows an organic light-emissive device according to the examples. The device comprises a transparent glass or plastic substrate 5. Over the substrate is a transparent anode electrode 6 formed of ITO. Over the anode is hole injecting layer 7 of poly(ethylene dioxythiophene) / polystyrene sulfonate (PEDOT-PSS). Over the hole injecting layer is organic light-emissive material 8 and over that is a dielectric electron transport layer 9 of barium fluoride capped with a cathode 10 comprising a layer of calcium 11 and a layer of aluminium 12.

To form the device of figure 2 a transparent layer of ITO to form the anode 6 is deposited on a sheet of glass 5. The glass sheet could be a sheet of sodalime or borosilicate glass having a thickness of, for instance, 1 mm. The thickness of the ITO coating is suitably around 100 to 150. The substrate 5 and the anode electrode 6 may be a pre-prepared commercially available ITO-coated glass sheet.

Over the ITO is deposited a hole injecting layer 7 formed from a solution containing poly(ethylene dioxythiophene) / polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) with a PEDOT:PSS ratio of around 1:5. The thickness of the hole transport layer is around 500Å. The hole transport layer is spin-coated from solution and then baked at around 200°C for 1 hour in a nitrogen environment.

Then the electroluminescent material 8 is deposited. Monochrome red and green devices according to the invention, hereinafter referred to as the red device and green device respectively, were prepared in accordance with this example wherein the electroluminescent layers are as follows:

Red device: blend of F8BT, TFB and Red

Green device: blend of Host and F8BT

F8BT = poly(2,7-(9,9-di-n-octylfluorene)-co-3,6-benzothiadiazole)

TFB = poly(2,7-(9,9-di-n-octylfluorene)-co-(1,4-phenylene-((4-sec-butylphenyl)amino)-1,4-phenylene)

Red = poly(2,7-(9,9-di-n-octylfluorene)-co-(2,5-thienylene-3,6-benzothiadiazole-2,5-thienylene)

Host = random copolymer of 90% 2,7-(9,9-di-n-octylfluorene) and 10% 1,4-phenylene-((4-sec-butylphenyl)amino)-1,4-phenylene

The preparation of these materials is disclosed in WO 99/54385, WO 00/46321 and WO 00/55927, the contents of which are incorporated herein by reference.

In order to assess the suitability of this device architecture for a full colour display, an analogous blue device was also prepared wherein the electroluminescent layer comprises a random copolymer of poly(2,7-(9,9-di-n-octylfluorene), 1,4-phenylene-((4-sec-butylphenyl)amino)-1,4-phenylene and 1,4-phenylene-((4-n-butylphenyl)amino)-1,4-phenylene-((4-n-butylphenyl)amino)-1,4-phenylene.

The electroluminescent material for these monochrome devices is spin-coated to a thickness of around 750Å.

The electron transporting layer 9 comprising barium is then deposited by evaporation to a thickness of around 4 nm followed by formation of the cathode 10 by evaporation of a calcium layer 11 to a thickness of around 15Å and a layer of aluminium 12 to a thickness of around 4000Å. Preferably the vacuum is not broken between evaporation of successive layers to reduce contamination of the interfaces between layers. If a dielectric material such as barium fluoride is to be deposited, evaporation of this material

at least is preferably done at a very low rate: preferably less than 1 Å/s, although somewhat higher rates could be used. Preferably, before the material of each cathode layer is deposited it is outgassed by being held at an elevated temperature below its evaporation point – conveniently around 650 to 670°C – for around 5 to 10 minutes.

A power supply is connected between the anode 6 and layer 12 of the cathode 10. The power supply is arranged to apply a voltage between the electrodes so as to make cathode 10 electrically negative with respect to anode 6.

Finally, the device is encapsulated with an epoxy resin.

B) Full colour electroluminescent device

A full colour display display device according to the invention may be prepared in accordance with the method outlined above except that the device comprises red, green and blue electroluminescent materials which are advantageously deposited by an inkjet printing process rather than by spin coating as disclosed in, for example, EP 0880303.

Device Performance

Performance of red, green and blue monochrome devices comprising a barium fluoride / calcium / aluminium cathode was compared with the performance of devices comprising prior art cathodes lithium fluoride / calcium / aluminium and calcium / aluminium. Through these comparisons, the present inventors have found that use of an electron transport layer comprising barium apparently does not result in the deleterious interactions with the electroluminescent layers comprising sulfur that electron transport layers comprising lithium are prone to.

Comparative devices were prepared in accordance with the monochrome device examples outlined above except that electron transporting layer 9 comprising barium fluoride was either replaced with lithium fluoride or not deposited at all.

Figures 3 and 4 show comparative plots of current density vs. bias for, respectively, the red device and green device. This illustrates the bias required for device operation – as can be seen, devices according to the invention show similar performance to the comparative devices. The same comparative data for a blue device also showed comparable performance with the three cathodes.

Figures 5 and 6 show the luminance over time for the red device and green device and figure 7 shows the same data for the blue device. As can be seen from figure 5, the luminance over time of red devices having a barium fluoride / calcium / aluminium is superior to that of red devices with a lithium fluoride / calcium / aluminium cathode or a calcium / aluminium cathode. The difference between the device according to the invention with a barium fluoride / calcium / aluminium cathode and the comparative device with a lithium fluoride / calcium / aluminium cathode is particularly marked. In addition, figure 7 shows that a device having a calcium / aluminium cathode shows particularly poor lifetime when used with the blue emissive material whereas devices having the barium fluoride / calcium / aluminium cathode do not show any particular weakness.

Furthermore, it has been established that performance of the green and, especially, the red devices (i.e. devices with organic electroluminescent layers comprising sulfur) having a lithium fluoride / calcium / aluminium cathode show a very significant fall in lifetime when left in an off state for any length of time. By comparison, it has been found that the lifetime of the red and the green devices having a barium fluoride / calcium / aluminium cathode remains constant regardless of whether they are driven constantly or left in an off state for a length of time.

Elemental barium has also been employed as the electron transport layer, for example in combination with a layer of silver as the cathode, and has been found to possess essentially the same advantages as a barium fluoride electron transport layer over devices not containing barium, as outlined above.

Without wishing to be bound by any theory, it is believed that lithium may be able to migrate into the electroluminescent material and bind to sulfur containing species, thus quenching the electroluminescence of these species whereas the larger barium atom or ion is much less capable of such migration.

Although the present invention has been described in terms of specific exemplary embodiments, it will be appreciated that various modifications, alterations and / or combinations of features disclosed herein will be apparent to those skilled in the art without departing from the spirit and scope of the invention as set forth in the following claims.

Claims

1) An optical device comprising

   - an anode
   - a cathode
   - an organic semiconducting material between the anode and the cathode and
   - an electron transport layer between the cathode and the organic semiconducting material

   wherein the organic semiconducting material comprises sulfur and the electron transport layer comprises barium.

2) An optical device comprising an anode, a cathode, red, green and blue electroluminescent organic semiconducting materials located between the anode and the cathode and an electron transport layer located between the electroluminescent semiconducting materials and the cathode wherein the electron transport layer comprises barium.

3) An optical device according to claims 1 or 2 wherein the electron transport layer comprises elemental barium as a major component.

4) An optical device according to claims 1 or 2 wherein the electron transport layer comprises a dielectric barium compound as a major component.

5) An optical device according to claim 4 wherein the dielectric barium compound is barium fluoride.

6) An optical device according to any preceding claim wherein the or each semiconducting material is a polymer.

7) An optical device according to claim 6 wherein at least one of the polymers comprises optionally substituted polyfluorene repeat units.

8) An optical device according to claim 1 or any one of claims 3-7 as dependent on claim 1 wherein the semiconducting material comprises a sulfur containing heterocyclic repeat unit.

9) An optical device according to claim 8 wherein the heterocyclic repeat unit is selected from optionally substituted 4,7-linked benzothiadiazole, 2,5-linked thiophene and combinations thereof.

10) An optical device according to claim 1 or any one of claims 3-9 as dependent on claim 1 wherein the organic semiconducting material is a red organic electroluminescent material.

11) An optical device according to claim 1 or any one of claims 3-9 as dependent on claim 1 wherein the organic semiconducting material is a green organic electroluminescent material.

12) An optical device according to claim 10 or 11 comprising red, green and blue organic electroluminescent materials between the anode and the electron transport layer.

13) An optical according to any preceding claim wherein the layer comprising barium has a thickness in the range of 1-6 nm.

14) An optical device as claimed in any preceding claim wherein the cathode comprises a layer of aluminium.

15) An optical device as claimed in claim 14 wherein the layer of aluminium has a thickness in the range of 200 to 700 nm.

16) An optical device according to claim 14 or 15 wherein the cathode comprises a layer of calcium between the electron transport layer and the layer of aluminium.

17) An optical device as claimed in claim 16 wherein the layer of calcium has a thickness of 5-25Å.

18) An optical device as claimed in any preceding claim wherein a hole injecting layer comprising PEDOT:PSS is located between the anode and the semiconducting material.

19) An optical device substantially as described herein with reference to the drawings.

Figure 1

PRIOR ART



Figure 2

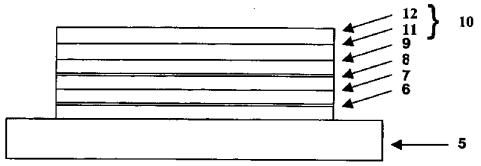


Figure 3

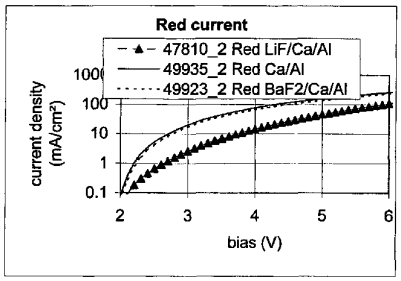


Figure 4

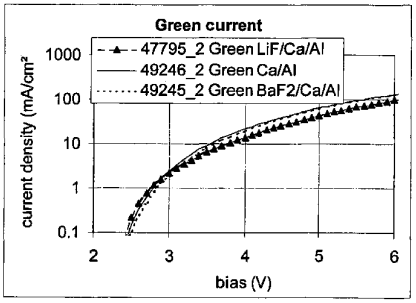


Figure 5

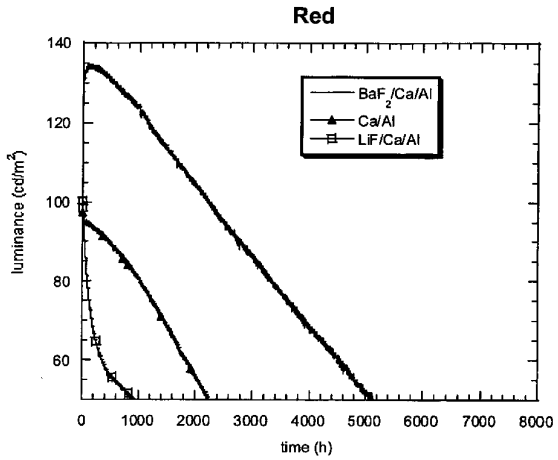

Red
BaF2/Ca/Al
Ca/Al
LiF/Ca/Al
luminance (cd/m2)
time (h)
140
120
100
80
60
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
8000

Figure 6

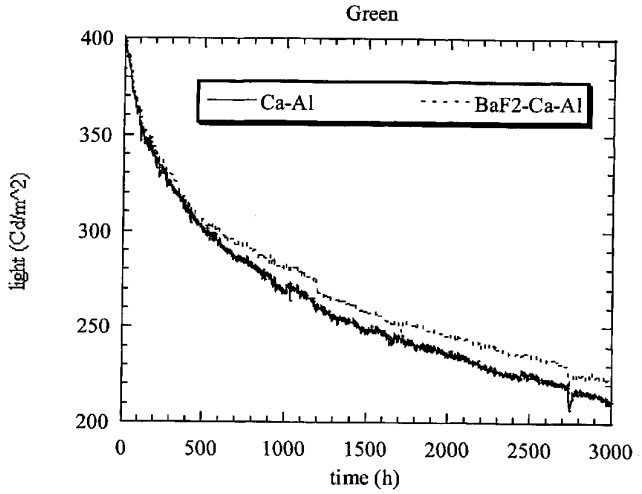
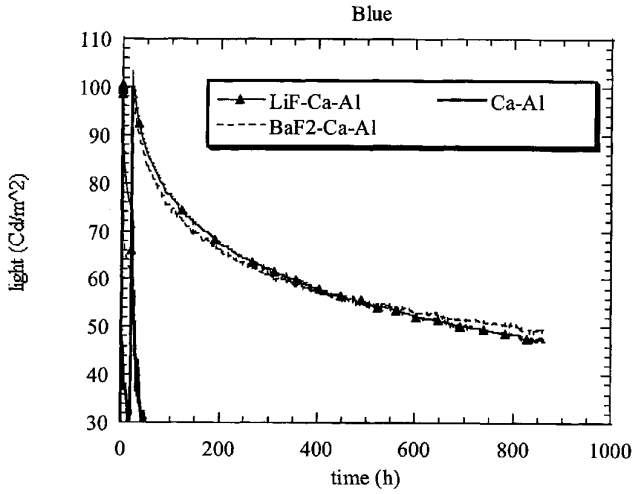

Green
400
350
300
250
200
light (Cd/m^2)
Ca-Al
BaF2-Ca-Al
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
time (h)

Figure 7


Blue
110
100
90
80
70
60
50
40
30
light (Cd/m^2)
LiF-Ca-Al
Ca-Al
BaF2-Ca-Al
0
200
400
600
800
1000
time (h)

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
6 March 2003 (06.03.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/019696 A3

(51) International Patent Classification⁷: H01L 51/20

(21) International Application Number: PCT/GB02/03882

(22) International Filing Date: 23 August 2002 (23.08.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
0120746.3 25 August 2001 (25.08.2001) GB
0207704.8 3 April 2002 (03.04.2002) GB

(71) Applicant *(for all designated States except US)*: CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOLOGY LIMITED [GB/GB]; IP Department, Greenwich House, Madingley Road, Madingley Rise, Cambridge, Cambridgeshire CB3 0TX (GB).

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant *(for US only)*: CINA, Salvatore [IT/GB]; 49 Pheasant Rise, Bar Hill, Cambridge, Cambridgeshire CB3 8SA (GB).

(74) Agent: GILANI, Anwar; IP Analyst, Cambridge Display Technology Limited, Greenwich House, Madingley Road, Madingley Rise, Cambridge, Cambridgeshire CB3 0TX (GB).

(81) Designated States *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States *(regional)*: ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
with international search report

(88) Date of publication of the international search report:
30 October 2003

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: ELECTROLUMINESCENT DEVICE



(57) Abstract: An optical device comprising: an anode (6), a cathode (10), an organic semiconducting material (8) between the anode (6) and the cathode (10) and, an electron transport layer (9) between the cathode (10) and the organic semiconducting material (8) wherein the organic semiconducting material (8) comprises sulfur and the electron transport layer (9) comprises barium.

WO 03/019696 A3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna Application No
PCT/GB 02/03882

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 H05B C09K

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 0 822 603 A (EASTMAN KODAK CO) 4 February 1998 (1998-02-04) the whole document	1,4-6,8, 13,14 7,9
X Y	EP 0 817 281 A (PHILIPS PATENTVERWALTUNG ;PHILIPS ELECTRONICS NV (NL)) 7 January 1998 (1998-01-07) page 2	1,2,8, 10-12 7,9
X	EP 0 893 940 A (TDK CORP) 27 January 1999 (1999-01-27) column 12, line 25 -column 13, line 19	1,3,6,8, 14,15
X	EP 0 869 701 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 7 October 1998 (1998-10-07) column 9, line 37 -column 12, line 14 -/--	1,4-6,8, 13-17

[X] Further documents are listed in the continuation of box C. [X] 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	Date of mailing of the international search report
24 June 2003	02/07/2003

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Pusch, C

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter application No
PCT/US 02/03882

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 00 46321 A (DOW CHEMICAL CO) 10 August 2000 (2000-08-10) page 3; figures 1,2 page 13; figures 11-15	7,9

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No
PCT/GB 02/03882

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0822603	A	04-02-1998	US	5776622 A	07-07-1998
			EP	0822603 A2	04-02-1998
			JP	10074586 A	17-03-1998
EP 0817281	A	07-01-1998	DE	19625993 A1	02-01-1998
			EP	0817281 A2	07-01-1998
			JP	10097895 A	14-04-1998
			US	5989738 A	23-11-1999
EP 0893940	A	27-01-1999	JP	10223376 A	21-08-1998
			EP	0893940 A1	27-01-1999
			US	6091196 A	18-07-2000
			WO	9835535 A1	13-08-1998
EP 0869701	A	07-10-1998	EP	0869701 A2	07-10-1998
			JP	11026167 A	29-01-1999
			US	6121727 A	19-09-2000
WO 0046321	A	10-08-2000	CA	2360644 A1	10-08-2000
			CN	1337987 T	27-02-2002
			EP	1155096 A1	21-11-2001
			JP	2002536492 T	29-10-2002
			WO	0046321 A1	10-08-2000
			US	6353083 B1	05-03-2002

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100114465
弁理士 北野 健
(72)発明者 チーナ, サルバトーレ
イギリス国 シー ビー ３ ８ エス エー ケンブリッジシャイア, ケンブリッジ, バー ヒル, フィーザント ライズ ４９

Ｆターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB11 CC00 DB03