

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 51/30 (2006.01)

H01B 1/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02801258.5

[45] 授权公告日 2007 年 12 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100353580C

[22] 申请日 2002.4.8 [21] 申请号 02801258.5

[30] 优先权

[32] 2001.4.17 [33] EP [31] 01201391.8

[86] 国际申请 PCT/IB2002/001283 2002.4.8

[87] 国际公布 WO2002/084759 英 2002.10.24

[85] 进入国家阶段日期 2002.12.16

[73] 专利权人 皇家飞利浦电子有限公司

地址 荷兰艾恩德霍芬

[72] 发明人 M·比歇尔 B·J·C·雅各布斯

G·格罗伊尔

M·M·德科克-范布雷门

P·范德维耶

[56] 参考文献

WO 96/08047 A2 1996.3.14

US 6,014,119 A 2000.1.11

EP 0 991 303 A2 2000.4.5

Effect of poly(3,4-ethylene dioxythiophene) on the built-in field in polymer light-emitting diodes probed by electroabsorption spectroscopy. . T. M. Brown, J. S. Kim, R. H. Friend, et al. Synthetic Metals, Vol. Volumes 111. 112. . 2001

审查员 曹轶乐

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 邵红

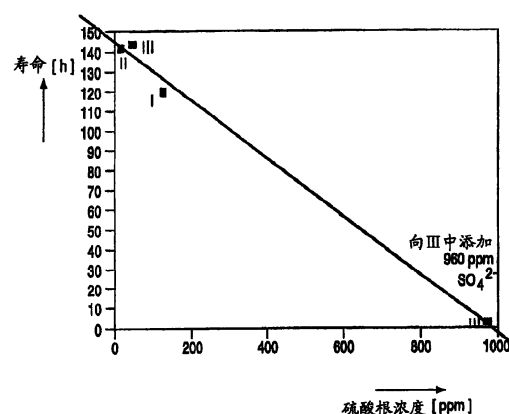
权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 3 页

[54] 发明名称

有机发光二极管

[57] 摘要

本发明涉及一种有机发光二极管(LED), 包含一种透明电极、重叠一层导电透明聚合物(CTP)、再重叠一层发光聚合物、低聚物、或低分子量化合物、再重叠一种金属电极, 其特征在于该 CTP 层有低于 7500ppm 的硫酸根离子含量和高于 0.04mmol/g 的金属离子含量。



1. 一种有机发光二极管, 包含一个透明电极层, 重叠一层导电透明聚合物, 再重叠一层发光的聚合物、低聚物、或低分子量化合物, 再重叠一种金属电极, 其特征在于该导电透明聚合物层有低于 7,500 ppm 的硫酸根离子含量和高于 0.04 mmol/g 的金属离子含量。

2. 权利要求 1 的有机发光二极管, 其中, 该导电透明聚合物包含一种选自聚噻吩、聚吡咯、聚胺、聚苯胺、和聚乙炔的聚合物。

3. 权利要求 2 的有机发光二极管, 其中, 该导电透明聚合物是聚-3,4-亚乙二氧基噻吩与聚苯乙烯磺酸的一种混合物。

4. 权利要求 1~3 中任何一项的有机发光二极管, 其中硫酸根离子含量低于 1,250 ppm。

5. 权利要求 1~3 中任何一项的有机发光二极管, 其中金属离子含量高于 0.5 mmol/g。

6. 权利要求 1~3 中任何一项的有机发光二极管, 其中, 该导电透明聚合物层是碱金属或碱土金属。

7. 权利要求 1~3 中任何一项的有机发光二极管, 其中, 该透明电极层是一层氧化铟或氧化铟锡。

有机发光二极管

技术领域

本发明涉及一种有机发光二极管(LED), 包含一种透明电极、重叠一层导电透明聚合物(CTP)、再重叠一层发光聚合物、低聚物、或低分子量化合物、再重叠一种金属电极, 其中该 CTP 层有低硫酸根和高金属离子含量。

背景技术

包含一种导电透明聚合物的 LED 是业内已知的, 它实质上提高了聚合物 LED 的寿命。例如, 在专利申请 WO 96/08047 中已经描述了有 CTP 层的 LED。各种聚合物材料已被描述适合用于 LED 中作为一方面提供绝缘区域另一方面提供用来作为真实空穴注入阳极的导电区域的材料。在聚噻吩、聚胺、聚吡咯、聚苯胺、和聚乙炔等类别中已经找到了这样一些因位置而异而可能处于导电状态和非导电状态的聚合物, 这些聚合物可以有烷基、烷氧基、卤素等取代。据报告, 这些 CTP 层的厚度在 50~500 nm 之间。较好的是薄层, 以防止可见光的实质性吸收而降低 LED 的性能。然而, 实际上, 这些层必须是相对厚的, 以防止漏电、短路、和针眼以及改善器件寿命。

这些 CTP 层的主要缺点是诸如用于基体或分段有机 LED 显示器中的有导电区域和非导电区域的层制作的复杂和昂贵方法。制作整个层上有相同导电率的层会是一个实质性优点。经由 CTP 层电连接的像素在多路驱动下会蒙受一个像素内发射光的不均匀衰减, 即所谓阳极收缩。多路驱动的实例可参阅 US 6, 014, 119。典型地说, 阳极收缩可先在显示器侧看到, 然后向基体显示器内部一列接一列或一行接一行传播。一般来说, 阳极收缩会在一个显示器的任何两个像素或片段之间出现。进而, 总的来说, 这些 CTP 聚合物的层会由于该分散液、溶液、或悬浮液中所包括的化合物而影响该器件的寿命。本发明的一个目的是改善由于该收缩而引起的像素退化和改善该器件的寿命。此外, 通过将喷墨运用于 CTP 层的配置, 也有可能使一个覆盖不止一个像素的连接 CTP 层比制备一种在一个像素周围有隔离壁以防止分配给一个像素的 CTP 分散液、悬浮液、

或溶液也覆盖其它象素的基材构造更容易且更廉价地实现。此类经由 CTP 层电连接的象素在多路驱动下会蒙受收缩。

发明内容

现在已经发现,当 CTP 层有低于 7,500 ppm 的硫酸根离子 (SO_4^{2-}) 含量和高于 0.04 mmol/g 的金属离子含量时,可观地改善了该 LED 的寿命和阳极收缩。因此,本发明涉及一种有机发光二极管 (LED), 包含一种透明电极、较好是一层氧化铟或氧化铟锡 (ITO), 再重叠一层导电透明聚合物 (CTP), 再重叠一层发光的聚合物、低聚物、或低分子量化合物, 再重叠一种金属电极, 其特征在于该 CTP 层有低于 7,500 ppm 的硫酸根离子含量和高于 0.04 mmol/g 的金属离子含量。

该导电透明聚合物可以用任何适用方法制成一层, 而且一般是用一种旋涂工艺从一种溶液、分散液、或悬浮液或者用一种喷墨工艺沉积而成的。为了应用于一种有机 LED 显示器中, 该导电透明聚合物的干燥薄膜较好满足下列性能中的一种或多种, 以达到长寿命、最低限度阳极收缩、以及高效率:

该导电透明聚合物选自聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺、聚胺、和聚乙炔这一组;

用来作为抗衡离子的盐或聚电解质选自一种磺酸, 例如聚苯乙烯磺酸和对甲苯磺酸;

该干燥薄膜中硫酸根浓度低于 1,250 ppm;

该干燥薄膜中金属离子浓度高于 0.5 mmol/g, 以避免基体或分段显示器中的阳极收缩;

该金属离子较好是一种碱金属离子或碱土金属离子。更好的是, 该金属离子实质上是 K、Rb、Cs、Mg、Ba、和/或 Ca 的离子。

该金属离子实质上只是 K、Rb、Cs、Mg、Ba、和/或 Ca 的这一较好要求, 当该 CTP 层在一种活性基体基材上用来实现该器件的长寿命和避免阳极收缩时具有特别重要意义。因此, 金属离子深度必须是高的, 但 Li 和 Na 离子浓度应当尽可能低、较好低于 10^{10} 离子/ cm^2 , 以避免 MOS 不稳定性效应和优化门介电值 (gate dielectrics)。该金属离子可以以其氧化物、氢氧化物、或盐的形式添加。适用的盐是, 例如, 碳酸盐、

硝酸盐、卤化物（氟化物、氯化物、溴化物、和碘化物）、有机盐、及其混合物。

该干燥层中硫酸根含量必须低于 7,500 ppm，这是当在一种 4 wt% 固体 CTP 分散液中硫酸根含量低于 300 ppm 时得到的。该干燥层中硫酸根含量为 1,250 ppm 对应于在一种用于 CTP 层制作的 4 wt% 分散液中 50 ppm 的含量。

该干燥层中金属离子含量必须高于 0.04 mmol/g，这是当在一种用于制作该 CTP 层的 4 wt% 固体 CTP 分散液中该金属离子含量高于 1.6 $\mu\text{mol/g}$ 时得到的。该干燥层中金属离子含量为 0.5 mmol/g 对应于在一种 4 wt% 分散液中 0.02 mmol/g 的含量。

适用于该 CTP 层的聚合物是业内已知的。具体地说，可参照专利申请 WO 96/08047，该申请公开了各种材料及其制备方法，其内容列为本文参考文献。可用的聚合物是聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺、聚胺、和聚乙炔。尤其可用的是聚-3,4-乙二氧基噻吩、聚苯胺（PANI）、和聚氨酯例如 ConQuest（Ex. DSM，荷兰）。该聚合物可以与单体、低聚物、或其它聚合物混合。用于该 CTP 层的较好材料是聚-3,4-亚乙二氧基噻吩与聚苯乙烯磺酸的混合物（PEDOT）。

该活性层位于两个导电材料电极层之间。所述电极层中至少一个必须对活性层中发出的光线是透明的或半透明的。这些电极层之一用来作为向该活性层中注入空穴的（正）电极。这个电极层的材料有高工作功能而且一般是用一层氧化铟或氧化铟锡（ITO）形成的。此外，这样的层对活性层中发出的光线是透明的。具体地说，ITO 是由于其令人满意的电导率和高透明性才适用的。另一个电极层用来作为向该活性层中注入电子的（负）电极。这一层的材料有较低工作功能而且一般是用一层诸如铟、钙、钡、或镁形成的。

ITO 电极层是用真空蒸发、溅射、或 CVD 工艺提供的。这个电极层且往往还有诸如钙的负电极层，是按照一种图案借助于一种惯常光刻蚀工艺或在真空沉积工艺期间用一种对应于显示器所希望图案的掩膜部分地覆盖它来构造的。在一种显示器的典型实例中，第一电极层和第二电极层的电极具有以直角互相插入的线结构，从而形成可独立驱动矩形 LED 的基体。该矩形 LED 构成该显示器的象素或图象元素。如果将第一电极层和第二电极层的电极连接到一个电源上，则在这些电极的交点上形成

发光象素。这样,就能以一种简单方式形成一种显示器。该象素结构不限于一种特定形状。基本上所有象素形状都可能导致一种诸如用于显示像或简单图形的片段显示器。

该发光的聚合物、低聚物、或低分子量化合物可以是任何一种电致发光材料,例如 WO 97/33323 中公开的聚芴共聚物、DE 19615128 中公开的聚螺共聚物、聚(3-烷基噻吩)、和 WO 98/27136 中公开的聚(对苯乙烯基)(PPV)。较好使用可溶的共轭聚合物和低聚物,因为它们可以容易地用旋涂工艺或用喷墨法施用。可溶的共轭 PPV 衍生物的较好实例是聚(二烷基对苯乙烯基)和聚(二烷氧基对苯乙烯基)。该发光材料也可以是一种掺杂的低分子材料,例如用真空工艺沉积的、掺杂了一种染料例如喹吖啶酮的 8-羟基喹啉铝。

因该共轭聚合物的制备而异,所述聚合物可以包含 5~10%非共轭单元。已经发现,这样的非共轭单元提高了由该活性层中每注入一个电子产生的光子数所定义的电致发光效率。

以上提到的共轭 PPV 衍生物可以溶解于惯常有机溶剂例如卤代烃如氯仿和芳香族烃如甲苯中。也可以使用丙酮和四氢呋喃作为溶剂。

该共轭聚合物的聚合度范围是 10~100,000。

该共轭聚合物发光层的层厚范围往往是 10~250 nm、尤其 50~130 nm。

该 LED 结构可以在诸如从玻璃、石英玻璃、陶瓷、或合成树脂材料制成的一种基材上提供。在该基材与该透明电极之间可以存在晶体管或其它电子手段,形成一种所谓活性基体基材。较好使用一种透明的或半透明的基材。如果希望得到一种可挠曲电致发光器件,则利用一种透明的合成树脂箔。适用透明和可挠曲的合成树脂是,例如,聚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、聚乙烯、和聚氯乙烯。

附图说明

本发明的这些方面及其它方面,将从以下所述实施方案显而易见,并将参照以下所述实施方案加以阐述。

在附图中,

图 1, 在 80°C , 在 DC-驱动下, 初始亮度为 200 cd/m^2 时, CTP 层 PEDOT 的分散液中的硫酸根浓度与一种 polyLED 的寿命之间的相关性。

图 2 显示在多路驱动下的服务寿命测试之后表现出阳极收缩的像素照片。左: 表 1 第 13 条 (1.0 mmol/g Na)。右: 表 1 第 3 条 (0.086 mmol/g Na)。

图 3 是多路驱动下, 在 80°C , 在 96 小时服务寿命测试后, LED 的阳极收缩。

图 4 示意性地显示呈一种显示器形式的一种电致发光器的一幅平面视图,

图 5 示意性地显示图 4 中沿线 II-II 取的一个横截面视图。

具体实施方式

在一种真空溅射工艺中, 经由一个障板给基材 3 提供构建的 IT0 (或另一个透明电极) 4。用旋涂法沉积该 CTP 层, 作为所构建 IT0 上的一个密封层。旋涂该有机发光材料 6, 作为该 CTP 层上的一个密封层。经由一个掩膜, 在该发光层 6 上真空蒸发电极 7。

电极 4 与电极 7 的每次交叉都定义一个像素。例如, 将电极 7 之一 (图 4 的中间电极) 和电极 4 之一 (图 4 的最左边电极) 连接到一个电源上, 将电极 7 接地。像素 11 位置上的有机发光层 6 就会发光, 光线经由基材 3 离开该 LED (如箭头 13 所指出的, 图 5)。

该有机发光器件 1 进行封装, 从而避免与氧气和水接触。

该有机发光器件 1 进一步包括一个能提供足以得到 200 cd/m^2 或以上亮度的光发射的电流的电源。

器件 1 中的像素形成一种基体或片段显示器, 其中, 在一种多路驱动方案中像素是一对一驱动的。在一种如专利 US 6, 014, 119 中所述的多路驱动方案中, 电脉冲对每个像素施加某一定时间, 导致诸如 200 cd/m^2 的时间平均亮度。也可以把电极 4 全都互相连接, 电极 7 也全都互相连接, 以施加恒定电流。在这种情况下, 所有像素在相同时间都有相同电流密度, 在此称之为 DC-驱动。

该有机发光器件 1 可以进行 DC-驱动服务寿命试验, 其中, 该电源的正极连接到所有阳极 4 上、负极连接到所有阴极 7 上, 使该器件以恒定电流并以 200 cd/m^2 的初始亮度驱动, 同时保持 80°C 的环境温度。该

服务寿命定义为其亮度降低到其初始值的一半所需要的时间。DC-驱动寿命试验导致所有像素电致发光的均匀衰减。一个典型结果作为硫酸根浓度的函数显示于图 1 中。

图 1, 在 80℃, 在 DC-驱动下, 初始亮度为 200 cd/m² 时, CTP 层 PEDOT 的分散液中的硫酸根浓度与一种 polyLED 的寿命之间的相关性。

I 是合成后的 PEDOT, 分散液中含有 120 ppm SO₄²⁻ 离子, 其聚-3,4-乙二氧基噻吩:PSS 之比=1:20。

II 是离子交换的 I, 导致分散液中不足 10 ppm SO₄²⁻ 离子 (所使用方法的检测极限)。

III 是一种标准净化物料, 分散液中有 42 ppm SO₄²⁻ (聚-3,4-乙二氧基噻吩:PSS 之比=1:6)。

当向 III 中添加 960 ppm SO₄²⁻ 离子时, 寿命缩短到 4 小时。

从图 1 可以得出结论: 尤其当该 LED 显示器用于电信市场上时, 在一种 4 wt% 分散液中, SO₄²⁻ 离子浓度应当低于 300 ppm、较好低于 50 ppm。一个电信基体显示器较好应当在 80℃ 存活至少 125 小时。

在一种多路驱动方案下的服务寿命测试中, 把电脉冲对每一个像素施加某一段时间以导致该器件的初始亮度为 200 cd/m²。

该样品显示出在多路驱动下的服务寿命测试期间的阳极收缩, 即各列像素中电致发光的不均匀退化, 如图 2 中所示。

图 2 显示在多路驱动下的服务寿命测试之后表现出阳极收缩的像素照片。左: 表 1 第 13 条 (1.0 mmol/g Na)。右: 表 1 第 3 条 (0.086 mmol/g Na)。

在一种显示器中, 退化现象在多路驱动下发生, 称之为阳极收缩。这种现象导致如图 2 中所示在寿命测试期间典型地从边上向中心扩展的像素退化。一般地说, 阳极收缩会在一种显示器的任何两个像素或片段之间出现。

这种电致发光的不均匀退化与该发光聚合物无关, 但与该 CTP 层有关, 如实施例 3 中所示。

也测定了金属离子对阳极收缩的影响。例如, 向一种 PEDOT 分散液中添加氢氧化钠 (NaOH) 形式的钠。

发现了钠浓度与阳极收缩量之间的相关性, 见图 2 和表 1。

表 1

阳极收缩				
条目	PEDOT 比 #	Na [mmoles/g]	SO ₄ ²⁻ [ppm]	收缩表现
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	***

聚-3,4-乙二氧基噻吩:PSS 之比

标准 PEDOT (比值 1/6)

检测极限

表 1. 用星号定性表示的阳极收缩 (- = 无用, * = 不良, ** = 中等, *** = 最佳材料) 与干燥 PEDOT 层的钠浓度之间的相关性。在 0.08 mmol/g 左右可以看到改善, 较好的是 0.25 mmol/g 以上的钠浓度。

第 2 条的材料在 80℃ 24 小时后显示出损失 3 列象素。向第 2 条的材料分散液中添加氯化钠形式的钠 0.022 mmol/g 而制成的显示器, 在 80℃ 24 小时后没有显示出阳极收缩的迹象。对其它金属离子发现类似的效应。向第 2 条的材料中添加氯化钠形式的钠 0.088 mmol/g 而制成的显示器, 在服务寿命测试期间没有显示出阳极收缩。

这证实向 CTP 层中添加过量钠离子是有益的。然而, 钠离子(还有锂离子)对晶体管的门介电值是有害的。因此, 当本 CTP 层用于

活性基体基材上时,较好的是不使用锂和钠离子。已发现,更大的离子或二价、三价、和四价离子有益于防止阳极收缩而不影响门介电值。因此,当使用碱金属离子时,较好的是使用 K、Rb、和/或 Cs。Li 和 Na 离子由于其对门介电值的有害影响而会限制该器件的寿命。

在一个较好的实施方案中,只是构建透明电极(较好 ITO)和阴极。将 PEDOT 和发光聚合物或低聚物旋涂在该构建的透明电极(ITO)上并且仍然作为该器件中的一个密封层在不同像素中任何一个上连接,因为构建该聚合物是不可能的或困难的。所使用的构筑物由于其容易制备而成聚合物 LED 行业的成熟技术。

有了这种“连接的 PEDOT 层”器件构筑物,阳极收缩就成为一个由于像素中的任何一个是由该密封的 PEDOT 薄膜连接的而发生的问题。要说明的是, PEDOT 可以用另一种聚合物代替。因此,尽管本说明书中描述了 PEDOT,但也可以使用适用聚合物中的任何另一种。

以下用实施例说明本发明。

实施例 1

参照图 4 和 5,用以下方式构建一种有机 LED:

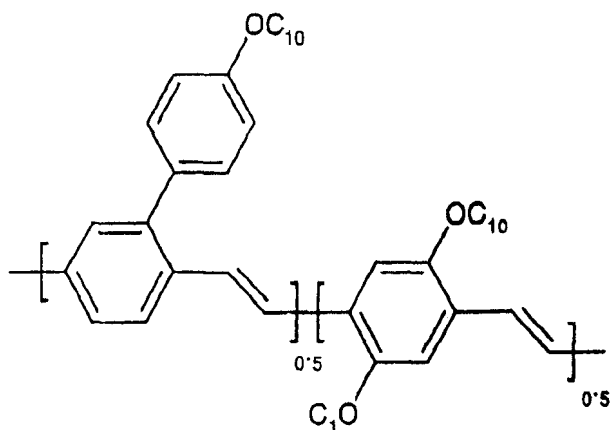
a) 一种钠钙玻璃基材 3 以一种经由障板的溅射工艺涂布氧化铟锡(ITO, 170 nm 厚,由 Balzers 执行),导致图 4 中的构建层 4。在沉积 CTP 层之前,该基材在超声波处理下用水洗涤、离心干燥、用紫外线/臭氧净化 15 分钟。

b) 依次,该构建的 ITO 层覆盖一个借助于旋涂工艺提供的 CTP 材料 PEDOT(聚-3,4-乙二氧基噻吩和聚苯乙烯磺酸,呈 1:20 的比例)(Bayer 公司, BaytronP, PSS 添加到 1:20 的比例)的 200 nm 层 5。该层在热板上于空气中在 170℃干燥 5 分钟。后两层(ITO 和 PEDOT)一起构成该空穴注入电极。该干燥的 PEDOT 层含有 0.027 mmol/g Na 和 875 ppm 硫酸根(表 1 第 2 条)。

c) 该电致发光层 6 也借助于旋涂法提供,而且是用一种由式 I 的重复单元的有芳基取代聚对芳基乙烯基组成的材料制成的(见以下)。式 I 的聚合物引自 W0 98/27136 和 P. W. M. Blom, H. F. M.

Schoo 和 M. Matters, Appl. Phys. Lett. 73, 1998, 3914-3916, p. 3916, 图 2 中入口, 以及红光到橙光的光致和电致发光。

该发光聚合物有式 I:



d) 该电致发光层 6 相继覆盖厚度分别为 10 nm 和 100 nm 的一个 Ba 层和一个 Al 层, 两层一起形成电子注入电极, 每一层都是由障板在真空中用金属蒸气沉积法施用的, 导致图 4 和 5 中显示的象素化器件。

该有机发光器件 1 进行 DC-驱动服务寿命测试, 其中, 电源的正极连接到该器件的所有阳极 4 上而负极连接到其所有阴极 7 上, 使该器件以恒定电流和 200 cd/m^2 的初始亮度驱动, 同时保持 80°C 的环境温度。这样测定的、定义为亮度下降到其初始值的一半所需要的时间的服务寿命是约 140 小时, 且所有象素中发光强度均匀下降。

在一种其中电脉冲对每一个象素都作用某一段时间而导致该器件的初始亮度为 200 cd/m^2 的、多路驱动方案下的寿命测试中, 达到了约 140 小时的服务寿命。该样品显示出多路驱动下的阳极收缩。在 80°C 96 小时后, 如图 3 中所示, 得到了 4 列象素中的不均匀电致发光。这种电致发光的不均匀退化与该发光聚合物无关, 但与 CTP 层有关(见实施例 3)。

图 3 是多路驱动下, 在 80°C , 在 96 小时服务寿命测试后, LED 的阳极收缩。

实施例 2

重复实施例 1, 所不同的是向 PEDOT 分散液中添加不同浓度的硫酸根离子。为了证实 SO_4^{2-} 离子对 PolyLED 的寿命和效率是有害的, 将硫酸 (H_2SO_4) 添加到 PEDOT 中:

实施例 1 的 PEDOT 分散液 100 ml 有 4 wt% 固体含量, 其中约 95 wt% 是 PSS。这对应于 100 ml PEDOT 中 0.021 摩尔 PSS 单体。

分别将 0.001 摩尔 ($0.096 \text{ g} = 960 \text{ ppm } \text{SO}_4^{2-}/100 \text{ ml}$) 和 0.005 摩尔 ($0.48 \text{ g} = 4800 \text{ ppm } \text{SO}_4^{2-}/100 \text{ ml}$) H_2SO_4 添加到 PEDOT 分散液中。如表 2 中所示, 这些器件的效率和寿命大幅下降。

向 PEDOT 分散液中添加的金属离子硫酸盐例如 K_2SO_4 有与 H_2SO_4 同样有害的效果。

表 2

	在 4 wt% 分散液 中的 SO_4^{2-} [ppm]	在干燥薄膜中的 SO_4^{2-} [ppm]	在室温 4V 下的 效率 cd/A	80℃ 的寿命 [小时]
PEDOT, 表 1 中第 2 条	35	875	2, 1	140
加 0.096 g H_2SO_4	960	24, 000	0, 6	4
加 0.48 g H_2SO_4	4, 800	120, 000	0	0

表 2. 用标准的和改性的 PEDOT 时, 该发光聚合物的室温下效率和在 80℃、200 cd/m^2 、DC-驱动下的寿命。连接所有阴极和所有阳极, 施加恒定电流, 导致在室温下 200 cd/m^2 的初始亮度。

实施例 3

重复实施例 1, 所不同的是向 PEDOT 分散液中添加 NaCl 以防止图 4 中所示的阳极收缩, 给出该分散液中 0.022 mmol/g 钠。如实施例 1 中所使用的材料, 在多路驱动下在 80℃ 24 小时后, 已经在 4 列象素中显示出不均匀电致发光, 而在含有 0.022 mmol/g 钠的添加时, 基体显示器在 24 小时后并没有给出阳极收缩。

实施例 4

重复实施例 1, 所不同的是向 PEDOT 分散液中添加 NaCl, 以给出

该分散液中 0.088 mmol/g 钠。

在多路驱动方案下 96 小时服务寿命测试后, 该基体显示器未显示出任何阳极收缩。

以上实施例说明, 在有机 LED 中使用的电荷输送聚合物 (CTP) 中钠的数量, 对以多路驱动方式驱动该 LED 的加速服务寿命测试中观察到的阳极收缩程度有显著影响。这些实施例中使用的发光聚合物是一种 PPV。

对于作为发光聚合物的聚芴, 得到了类似结果。在一个包含一种发射红光聚芴和一种包含约 0.25 mmol/g Na 的 CTP 层的 LED 的特定实施例中, 在 80℃ 进行了 600 小时的寿命测试中没有观察到阳极收缩。相比之下, 若使用相同的 CTP 层但没有钠, 则观察到严重阳极收缩。若以发射绿光的聚芴代替发射红光的聚芴, 则得到相同结果: CTP 层含钠时无收缩, 而 CTP 层无钠时严重收缩。

CTP 层中钠的存在量对包含一种 PPV 作为发光聚合物的 LED 的寿命有一点影响, 但不严重。作为一个典型实施例, 若一种有一个包含 0.003 mmol/g Na 的 PEDOT CTP 层的 PPV LED 的寿命是 77 小时, 则一种除该 CTP 层包含 1 mmol/g Na 外所有方面都相同的 LED 的寿命延长到 111 小时。

然而, 聚芴显示出钠对寿命的一种更复杂影响, 如以下表中所示。

表 3

PEDOT 层号	Na (mmol/g)	$L(t=0)$, Cd/m ²	寿命 (小时)
1	2.2	382	24
2	0.34	545	107
3	0.15	599	166
4	0.003	656	30

在表 3 中, 第 2 栏指出该 CTP 层中 Na 的浓度, 第 3 栏指出该 LED 的效率, 用服务寿命测试开始时的发光度 L 表示, 最后一栏指出当强

调该服务寿命测试是以 6.25 mA/cm^2 的恒定电流密度进行的 DC 服务寿命测试时该 LED 的寿命。预期在多路驱动条件下有类似结果。令人惊讶的是，与普通信念相反，表 3 表明，虽然服务寿命测试开始时效率随钠量的降低而提高，但其寿命并没有遵照相同的趋势，并在约 0.15 mmol/g Na 时显示出最佳效果。

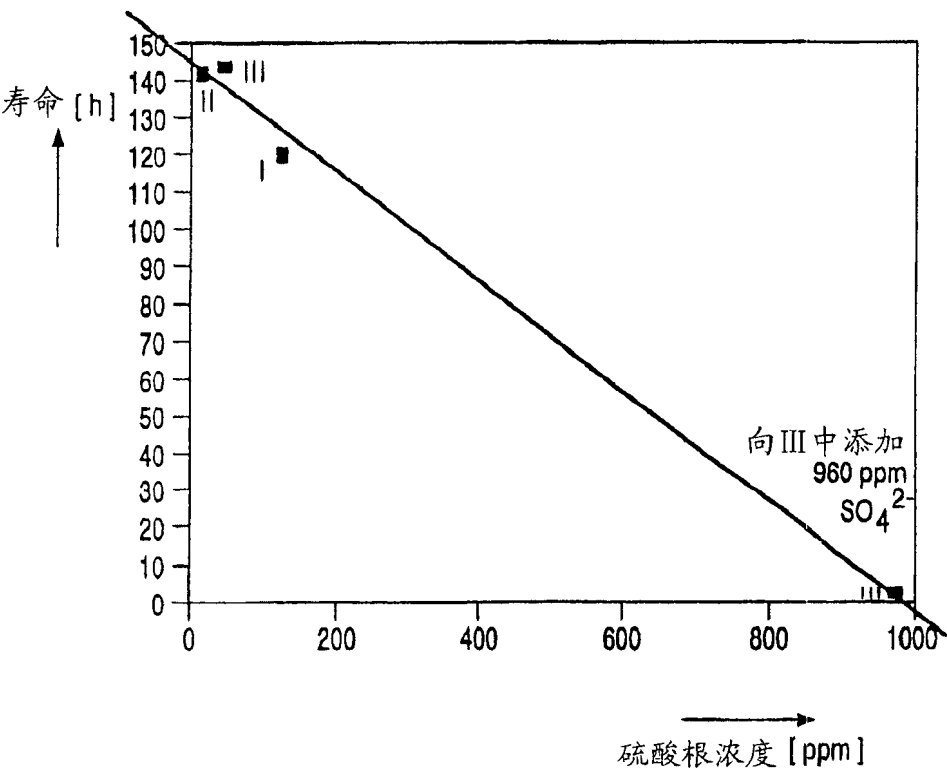


图 1

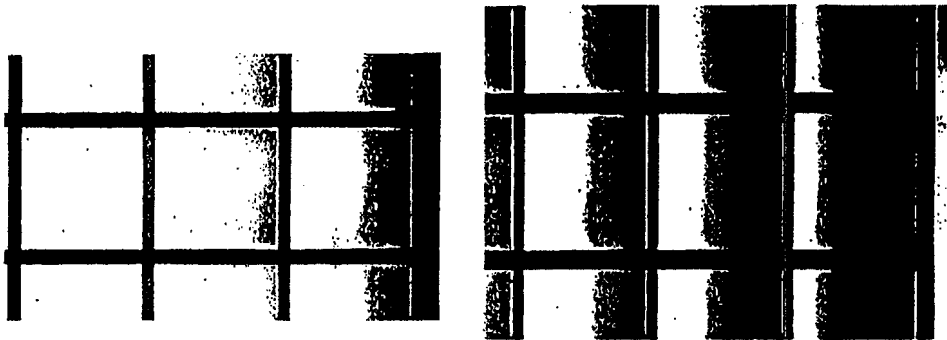


图 2

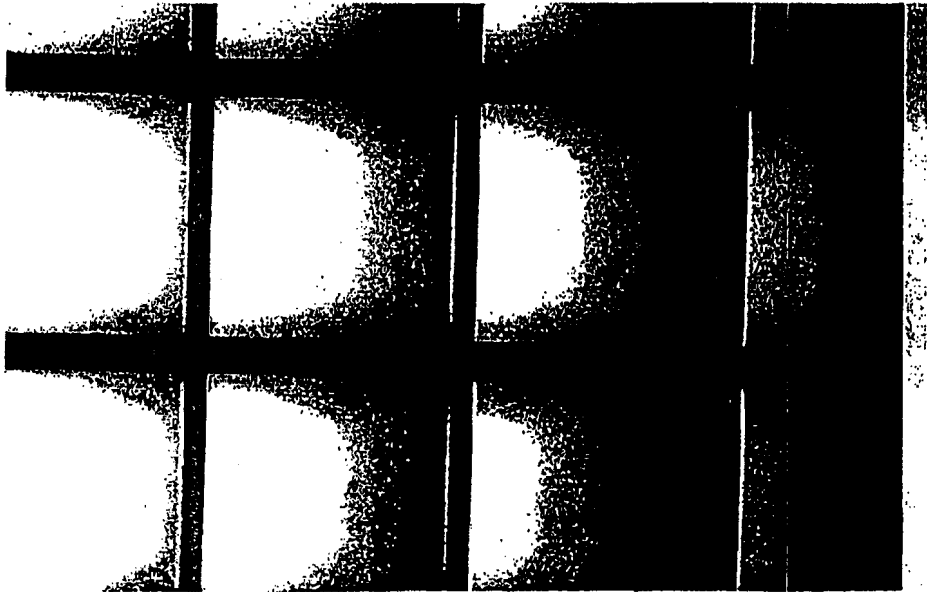


图 3

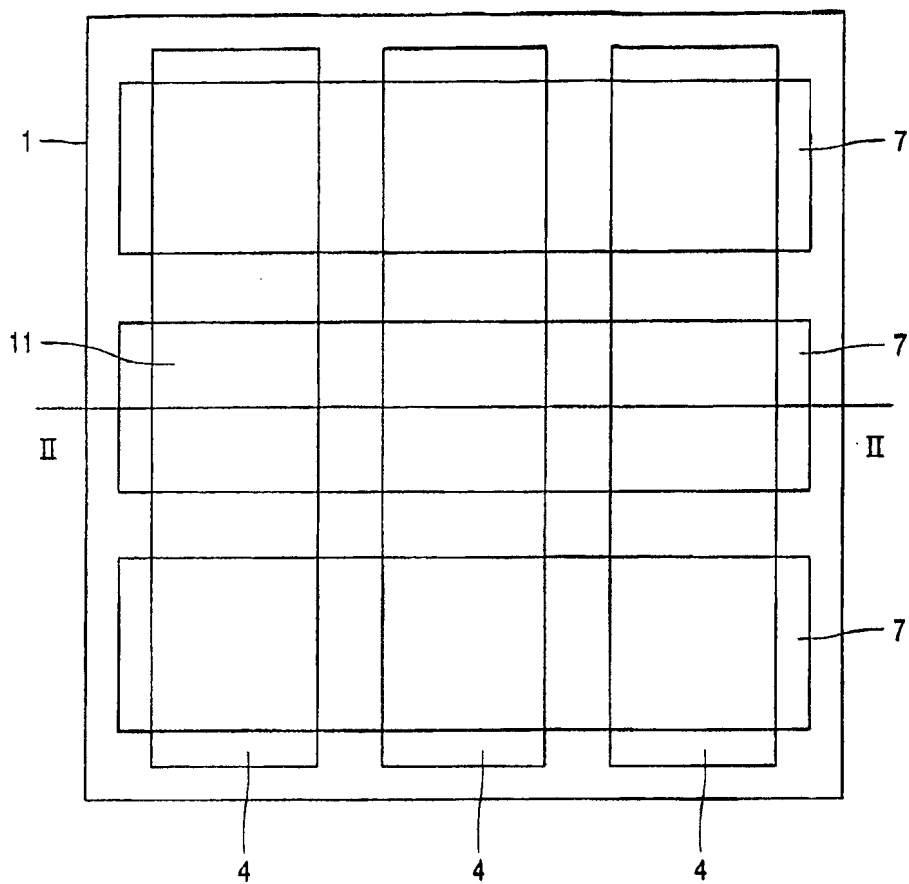


图 4

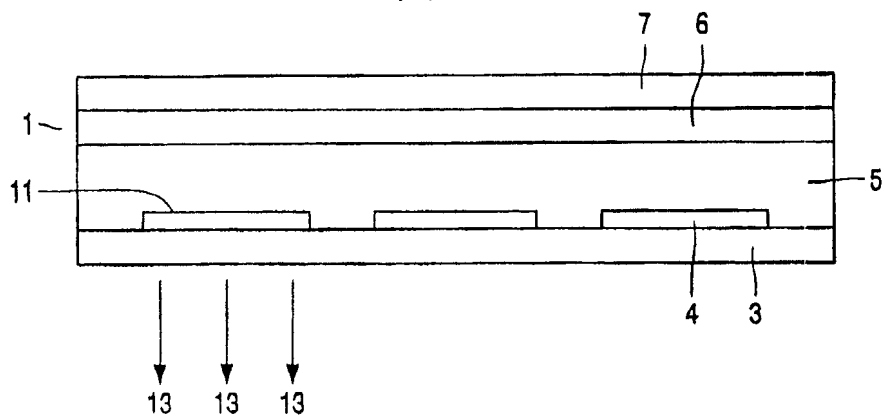


图 5

专利名称(译)	有机发光二极管		
公开(公告)号	CN100353580C	公开(公告)日	2007-12-05
申请号	CN02801258.5	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)	皇家飞利浦电子有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	皇家飞利浦电子有限公司		
[标]发明人	M比歇尔 BJC雅各布斯 G格罗伊尔 P范德维耶		
发明人	M·比歇尔 B·J·C·雅各布斯 G·格罗伊尔 M·M·德科克-范布雷门 P·范德维耶		
IPC分类号	H01L51/30 H01B1/12 H05B33/28 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/50 H01L51/52		
CPC分类号	C09K2211/1425 C09K2211/1408 C09K11/06 H01L51/5088 H01L51/0038 H01B1/128 H01L51/0037		
优先权	2001201391 2001-04-17 EP		
其他公开文献	CN1461500A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种有机发光二极管(LED)，包含一种透明电极、重叠一层导电透明聚合物(CTP)、再重叠一层发光聚合物、低聚物、或低分子量化合物、再重叠一种金属电极，其特征在于该CTP层有低于7500ppm的硫酸根离子含量和高于0.04mmol/g的金属离子含量。

