



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00810523.5

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1182601C

[22] 申请日 2000.7.18 [21] 申请号 00810523.5  
 [30] 优先权  
 [32] 1999. 7. 19 [33] US [31] 60/144251  
 [86] 国际申请 PCT/US2000/019476 2000. 7. 18  
 [87] 国际公布 WO2001/006576 英 2001. 1. 25  
 [85] 进入国家阶段日期 2002. 1. 17  
 [71] 专利权人 杜邦显示器股份有限公司  
 地址 美国加利福尼亚州  
 [72] 发明人 M·B·奥雷甘 张 驰  
 审查员 白 燕

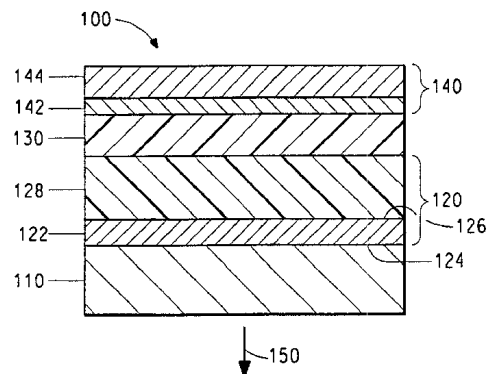
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
 代理人 王景朝 姜建成

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 4 页

[54] 发明名称 具有改进的发光效率和辐射率的长效聚合物发光装置

### [57] 摘要

通过在装置中使用包括低逸出功层和高逸出功高反射率层的多层阴极以及高逸出功高反射率阳极材料可以提高由有机发光材料制造的发光二极管(LEDs)的发光效率和辐射率。



1. 一种发光装置(100)，该装置包括一个阳极(120)和一个阴极(140)，所述阳极(120)包括一个具有高反射率和高逸出功的半透明层(122)，所述阴极(140)包括至少一个选自金属、金属氧化物及其结合物的低逸出功材料的第一阴极层(142)和至少一个具有高反射率和高逸出功的第二阴极层(144)，其中半透明层在发射波长处具有至少为92%的反射率并且选自高逸出功的高反射率金属。

5
2. 权利要求1的装置，其中第二阴极层具有大于4 eV的逸出功。
3. 权利要求1的装置，其中第二阴极层包括一种选自金属和金属合金的阴极材料。

10
4. 权利要求1-3任意一项的装置，其中至少一个选自半透明层和至少一个第二阴极层的装置组件包括银。
5. 权利要求1-3任意一项的装置，其中半透明层具有与阴极相邻的第一表面(124)和相对的第二表面(126)，并且阳极进一步包括一个与第一表面相邻的钝化层(128)，该钝化层包括一种选自聚苯胺、聚苯胺共混物、聚噻吩和聚噻吩共混物的钝化材料。

15
6. 权利要求1-3任意一项的装置，其中半透明层具有与阴极相邻的第一表面和相对的第二表面，并且阳极进一步包括一个与半透明层的第二表面相邻的铟/锡氧化物透明层。

20
7. 权利要求1-3任意一项的装置，其中半透明层在发射波长处具有92-96.5%的反射率。
8. 权利要求1-3任意一项的装置，其中半透明层在发射波长处具有94-96.5%的反射率。
9. 权利要求1-3任意一项的装置，其中半透明层在发射波长处具有大于约96%的反射率。

25
10. 权利要求1-3任意一项的装置，其中半透明层包括一种选自金属和金属合金的阳极材料。

## 具有改进的发光效率和辐射率的长效聚合物发光装置

## 技术领域

5 本发明涉及具有改进的发光效率和改进的辐射率的有机聚合物发光二极管。

## 背景技术

由共轭有机聚合物层制造的二极管，且特别是发光二极管 (LEDs)，由于其在显示器技术方面的应用潜力而倍受关注。标准的聚合物 LED 结构包括下列相接触的序列层：具有铟-锡氧化物 (ITO) 涂层的基材、钝化层、发射性聚合物、然后是一个阴极单层。在有机聚合物基 LEDs 领域，通常使用较高逸出功的金属作为阳极，用于在具有半导体性质的电致发光聚合物的其他填充 $\pi$ -带注入空穴。较低逸出功金属优选作为阴极材料，用于在具有半导体性质的电致发光聚合物的其他空 $\pi$ -带注入电子。在阳极注入的空穴和在阴极注入的电子在活性层内重新辐射性结合并发光。典型的用作阳极材料的较高逸出功材料包括透明的铟/锡-氧化物导电薄膜。或者，可以使用导电翠绿亚胺盐形式的聚苯胺薄膜。铟/锡-氧化物薄膜和导电翠绿亚胺盐形式的聚苯胺薄膜通常是优选的，因为作为透明电极，两者均允许从 LED 中发射的光以有用的水平从装置中发射出去。

20 美国专利 5,619,058 公开了一种发光装置，该装置包括：包括用适当的掺杂剂掺杂的硅的第一装置区域；包括发光有机材料的第三装置区域；介于所述第一装置区域和所述第三装置区域之间的第二装置区域，该第二装置区域用于降低所述第一装置区域和所述第三装置区域之间的能量势垒，其中所述第二装置区域具有大约 20 到大约 60 埃的厚度；和包括导电材料的第四装置区域，该第四装置区域是至少半透明的，位于所述第三装置区域之上，其中所述发光有机材料对施加到所述发光装置的偏压响应而发光。

30 典型的适于用作阴极材料的较低逸出功金属为诸如钙、镁和钡的金属。碱金属趋向于太易流动并且会掺入发射层(例如电致发光聚合物)，由此引起短路及不能被接受的短的装置使用寿命。

在本领域中已知低逸出功金属超薄层[见 Cao, Y.; PCT WO

98/57381 和 Pichler, K., 国际专利申请 WO 98/10621]或低逸出功金属氧化物超薄层[见 Cao, Y.; PCT 申请 99 US/23775]形式的阴极产生的 LEDs 与使用传统厚膜阴极的类似 LEDs 相比, 可提供同等或更好的初始性能(例如亮度和效率)及延长的运行寿命。

5 虽然制造聚合物 LEDs 的方法有所改进, 但仍存在需要解决的问题。例如, 聚合物 LEDs 的亮度和效率足以使其用于某些显示器应用领域。但是, 在靠电池运转的装置中, 发光效率是一个关键参数。较高的发光效率在无需使电池再充电的情况下可直接得到更长的使用期限。更一般而言, 较高的发光效率能够用于更大范围的显示器应用领域。  
10 因此, 对具有较高发光效率的 LEDs 仍然存在需求。在具体应用中, 光输出优选沿前进方向为一个窄锥体。在这种应用中, 高辐射率是特别重要的。

#### 发明内容

15 本发明涉及包括一个阳极和一个阴极的发光二极管, 所述阳极包括一个具有高反射率和高逸出功的半透明层, 所述阴极包括至少一个选自金属、金属氧化物及其结合物的低逸出功材料的第一阴极层和至少一个具有高反射率和高逸出功的第二阴极层。

20 本发明涉及一种发光装置(100), 该装置包括一个阳极(120)和一个阴极(140), 所述阳极(120)包括一个具有高反射率和高逸出功的半透明层(122), 所述阴极(140)包括至少一个选自金属、金属氧化物及其结合物的低逸出功材料的第一阴极层(142)和至少一个具有高反射率和高逸出功的第二阴极层(144), 其中半透明层在发射波长处具有至少为 92% 的反射率并且选自高逸出功的高反射率金属。

25 本发明获得了改进的发光效率和改进的辐射率。在第一个实施方案中, 半透明层或第二个阴极层具有至少 91.4% 的反射率和大于约 4 eV 的逸出功。在第二个实施方案中, 半透明层和/或第二个阴极层在 400-500 nm 的发射波长范围内具有至少 86% 的反射率。在优选的实施方案中, 半透明层和第二个阴极层均为银。

30 此处所用短语“相邻”未必表示一层紧邻另一层。在所述的相邻层之间可存在一个或多个中间层。

此处所用短语“在发射波长范围内...反射率”是指在光的特定波长处一层的反射率。所引反射率处的波长为从装置中发射的峰值波

长。反射率值可从 J. H. Weaver, H. P. R. Frederikse 在 CRC 手册 12-117 页的“金属和半导体的光学性能”的标准教程表中读出。

此处所用短语“半透明”定义为表示能够透过至少部分光，优选透过所感兴趣的特定波长光量的约 4%-25%。

#### 5 优选实施方案描述

从图 1 中可以很好地看出,LED 装置 100 包括基材 110 和阳极 120。阳极 120 包括一个高反射率金属的半透明层 122 和一个选择性的钝化层 128。半透明层 122 具有一个与基材 110 相邻的第一表面 124 和一个相对的第二表面 126。在阳极 120 和阴极 140 之间放置至少一个发射层 130。阴极 140 包括一个低逸出功材料的第一阴极层 142 和一个高反射率金属的第二阴极层 144。光如箭头 150 所示从基材 110 发出。  
基材

可以用作基材 110 的适宜材料包括例如玻璃和聚合物薄膜。

#### 阳极

15 虽然在发光装置的发光侧面实际上通常使用透明电极如 ITO,但为了使通过电极的透光损失最少,本发明用一个高反射率金属薄层 126 替代或增加透明电极以提高装置的效率。从图 1 中可以很好地看出,阳极 120 可以是一个复合材料层,由半透明层 126 和涂布在半透明层 126 的第二表面 124 上的导电聚合物的钝化层 128 组成。

20 在第一个替代的实施方案(未示出)中,阳极只包括一个可以用作注入空穴层的导电载流层,而不包括钝化层。在第二个替代的实施方案(未示出)中,阳极包括一个与半透明层 126 的第一表面 124 相邻的透明导电层如 ITO 以及钝化层 128。在第三个替代的实施方案(未示出)中,阳极包括一个与半透明层 126 的第一表面 124 相邻的透明导电层如 ITO 而不包括钝化层。复合材料阳极 120 的半透明层 126 或替代的  
25 单一阳极层(未示出)是由选自高逸出功(一般大于约 4.0 eV)的高反射率金属的阳极材料制成的。适宜金属的实例包括银、金、铝和铜。在一个优选的实施方案中,半透明层 126 在发射波长处具有至少 91.4% 的反射率,是一种良好的电导体(导电率为约  $10^2$ -约  $10^8 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , 并且能够形成光滑的接触的薄膜)。在第二个优选的实施方案中,半透明层  
30 在发射波长处具有大于约 92% 的反射率。在第三个优选的实施方案中,半透明层在发射波长处具有约 92%-约 96.5% 的反射率。在第四

个优选的实施方案中，半透明层在发射波长处具有约 94%—约 96.5% 的反射率。在第五个优选的实施方案中，半透明层 126 在发射波长处具有大于约 96% 的反射率。在另一个优选的实施方案中，半透明层 126 在 400–500 nm 的发射波长范围内具有至少 86% 的反射率。这种阳极材料的实例包括银、铝、金和铜以及这些金属的合金。

半透明层 126 一般可使用薄膜沉积领域中任何已知的技术，利用例如纯金属或合金或其他薄膜前体制造，所述技术包括例如真空蒸发、溅射沉积、电子束沉积、或化学蒸气沉积。金属层的厚度可通过蒸发/沉积的速率和时间控制。典型的蒸发/沉积速率为约 0.5–10 Å/sec。半透明层的厚度应足够薄以透过至少部分光(以使之成为半透明的)，并且还足够厚以提供连续的层。一般，半透明金属层 126 具有约 100–约 500 Å 的厚度。在第一个优选实施方案中，半透明层具有约 250–约 400 Å 的厚度。在第二个优选实施方案中，半透明层具有约 275–约 350 Å 的厚度。在第三个优选实施方案中，半透明层具有约 275–约 325 Å 的厚度。

导电材料的选择性钝化层 128 允许使用具有不能与所利用的发射聚合物精确匹配的逸出功的高反射率金属。用于本发明的导电材料的精确形式可以广泛变化并且不是关键的。适宜的导电材料实例包括但不限于聚苯胺、聚苯胺共混物、聚噻吩和聚噻吩共混物。有用的导电聚苯胺包括均聚物、衍生物及与本体聚合物的共混物。有用的聚苯胺实例包括 U. S. 专利 5,232,631 和 U. S. 专利 5,723,873 中所公开者。有用的导电聚噻吩包括均聚物、衍生物及与本体聚合物的共混物。有用的聚噻吩实例包括聚(亚乙基二氧噻吩) (PEDT)，如聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)，及 U. S. 专利 5,766,515 和 U. S. 专利 5,035,926 中所公开者。术语“聚苯胺”和“聚噻吩”在此一般用来包括取代和未取代的材料。同样用这种方式来包括任何附带的掺杂剂，特别是用于赋予材料导电性的酸性材料。

#### 阴极

第一阴极层 142 选自低逸出功金属或低逸出功金属氧化物(一般小于约 3.5 eV)。适宜的低逸出功材料实例包括碱金属、碱土金属和镧系金属及碱金属、碱土金属和镧系金属的氧化物。术语“碱金属”在此以传统的意义用来表示周期表 IA 族的元素。术语“碱金属氧化物”

在此以传统的意义用来表示碱金属和氧的化合物。方便起见，碱金属氧化物在此用相应的简单氧化物的化学式表示(例如  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$  和  $\text{Cs}_2\text{O}$ )；但是，这种用简单氧化物的表示旨在包括其他氧化物，包括混合氧化物和非化学计量的氧化物(例如  $\text{Li}_x\text{O}$ ,  $\text{Na}_x\text{O}$ ,  $\text{K}_x\text{O}$ ,  $\text{Rb}_x\text{O}$  和  $\text{Cs}_x\text{O}$ ，其中  $x$  为约 0.1-约 2)。

术语“碱土金属”在此以传统的意义用来表示周期表 IIA 族的元素。优选的碱土金属包括镁(即 Mg)、钙(即 Ca)、锶(即 Sr)和钡(即 Ba)。术语“碱土金属氧化物”在此以传统的意义用来表示碱土金属和氧的化合物。方便起见，碱土金属氧化物在此用相应的简单氧化物的化学式表示(例如  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  和  $\text{BaO}$ )；但是，这种用简单氧化物的表示旨在包括其他氧化物，包括混合氧化物和非化学计量的氧化物(例如  $\text{Mg}_x\text{O}$ ,  $\text{Ba}_x\text{O}$ ,  $\text{Ca}_x\text{O}$ ,  $\text{Sr}_x\text{O}$  和  $\text{Ba}_x\text{O}$ ，其中  $x$  为约 0.1-约 1)。

术语“镧系金属”在此以传统的意义用来表示周期表镧系的元素，从铈(即 Ce)到镱(即 Lu)。优选的镧系金属包括钐(即 Sm)、铒(即 Yb)和钕(即 Nd)。术语“镧系金属氧化物”在此以传统的意义用来表示镧系金属和氧的化合物。方便起见，镧系金属氧化物在此用相应的+3价态的简单氧化物的化学式表示(例如  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  和  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ )；但是，这种用简单氧化物的表示旨在包括其他氧化物，包括混合氧化物和非化学计量的氧化物(例如  $\text{Sm}_x\text{O}$ ,  $\text{Yb}_x\text{O}$  和  $\text{Nd}_x\text{O}$ ，其中  $x$  为约 0.1-约 1.5)。

在一个优选的实施方案中，第一阴极层 142 包括低逸出功金属氧化物。第一阴极层 142 一般可以通过热真空蒸发沉积。一般第一阴极层 142 的厚度为约 10-200 Å。典型的蒸发/沉积速率为约 0.2-约 4 Å 每秒。

与半透明层 126 类似，第二阴极层 144 具有高反射率和高逸出功，并且由可以形成光滑、接触的薄膜的材料制成。一般第二阴极层 144 具有大于 4 eV 的逸出功。在一个优选的实施方案中，第二阴极层 144 在发射波长处具有至少 91.4% 的反射率。在第二个优选的实施方案中，第二阴极层在发射波长处具有约 92%-约 96.5% 的反射率。在第三个优选的实施方案中，第二阴极层在发射波长处具有约 94%-约 96.5% 的反射率。在第四个优选的实施方案中，第二阴极层在发射波长处的反射率大于 96%。在另一个优选的实施方案中，使用在 400-500 nm 的发射波长范围内具有至少 86% 反射率的金属作为第二阴极层

144。与半透明层 126 类似，第二阴极层 144 包括选自金属和金属合金的阴极材料。适宜的高逸出功金属的实例包括铝、银、铜、金等以及这些金属的合金。

5 优选的实施方案使用在发射波长处具有至少 91.4% 反射率的金属或金属合金同时作为半透明层 126 和第二阴极层 144。在另一个优选的实施方案中，使用在 400-500 nm 的发射波长范围内反射率至少为 86% 的金属同时作为半透明层 126 和第二阴极层 144。

一般而言，第二阴极层 144 不必与用于半透明层 126 者为同一种材料。例如，金可用作高逸出功半透明阳极，而银可用作双层阴极中的高反射率金属层。在一个优选的实施方案中，高反射层 142 含有反射率至少为 91.4% 或在 400-500 nm 的发射波长范围内反射率至少为 86% 的金属同时作为第二阴极层 144 和半透明层 126。在一个更加优选的实施方案中，用银 (Ag) 作为双层阴极中的高反射率金属层和半透明阳极。

15 任选可以使用多层阴极体系 (未示出)。例如，第一高反射率阴极层 (优选足够厚以便不透明) 可被另一个高反射率阴极层 (反射率可以比第一高反射率阴极层高或低) 覆盖。在一个三层阴极盖结构中，最上层金属可以是能够形成光滑、接触的薄膜的任何稳定金属，例如铝或铝合金。为了特殊功能，例如为了钝化和密封装置可以添加后继层。用于密封装置的层的实例包括对空气稳定的盖层。术语“对空气稳定”是指保护盖层以下的层免受可能存在于装置周围的环境氧气和潮气影响的能力。适用于对空气稳定盖层的材料包括金属或金属合金。

25 与半透明层 126 类似，第二阴极层 144 可以使用已知的沉积技术制造。典型的蒸发/沉积速率为约 1-20 Å/sec。第二阴极层 144 的厚度应足够厚以覆盖第一阴极层并且足够不透明以在令人感兴趣的波长给出高反射率。一般第二阴极层的厚度至少为约 800 Å。

#### 发射层

30 在本发明的 LEDs 中，所述至少一个发射层 130 (也称作发光层或电致发光层) 包括一种电致发光的半导体有机材料。一般用作 LEDs 中发射层的材料包括显示电致发光性的聚合或分子材料，更具体而言，包括显示电致发光性并且是可溶的且可从溶液中被加工形成均匀薄膜的材料。

有用的分子发射材料的实例包括已知显示电致发光性的简单有机分子如蒽、噻二唑衍生物和香豆素衍生物。此外，复合物如带有三价金属离子，特别是铝的8-羟基喹啉盐也是适宜的发射材料，例如在Tang等人的美国专利5,552,678中所述。

5 有用的聚合物发射材料的实例包括半导体共轭聚合物。适宜的半导体共轭聚合物的实例包括聚(亚苯基亚乙烯基)，PPV和PPV的可溶性衍生物如聚(2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基)、MEH-PPV，一种能隙  $E_g$  为  $\sim 2.1$  eV 的半导体聚合物。该材料在 Wudl, F., Hoger, S., Zhang, C., Pakbaz, K., Heeger, A. J., Polymer  
10 Preprints, 1993, 34 (no. 1), 197 中有更详细描述。另一种在本申请中所述的有用材料为聚(2,5-二胆甾烷氧基-1,4-亚苯基亚乙烯基)BCHA-PPV，一种能隙  $E_g$  为  $\sim 2.2$  eV 的半导体聚合物。该材料在美国专利 5,189,136 中有更详细描述。其他适宜的聚合物包括例如  
15 Braun, D., Gustafsson, G., McBranch D. 和 Heeger, A. J. 在“聚(3-噻吩)二极管中的电致发光和电传输”，J. Appl. Phys., 1992, 72, 564 中所述的聚(3-烷基噻吩)；Grem, G., Leditzky, G., Ullrich, B. 和 Leising, G. 在“使用聚(对亚苯基)的蓝光发射装置的实现”，Adv. Mater., 1992, 4, 36 中所述的聚(对亚苯基)及 Yang, Z., Sokolik, I 和 Karasz F. E. 在“可溶性发蓝光聚合物”，Macromolecules, 1993,  
20 26, 1188 中所述的其可溶性衍生物；以及 Parker, I. D., Pei, Q., Marrocco, M 在“来自氟代聚喹啉的有效蓝光电致发光”，Appl. Phys. Lett., 1994, 65, 1272 中所述的聚喹啉。共轭半导体聚合物与非共轭主体或载体聚合物的共混物也可用作聚合物 LEDs 中的活性层，如  
25 Zhang, C., von Seggern, H., Pakbaz, K., Kraabel, B., Schmidt, H. W. 和 Heeger, A. J. 在“利用聚(对苯基亚苯基亚乙烯基)在聚(9-乙烯基吡啶)中的共混物的蓝光电致发光二极管”，Synthetic Metals, 1994, 62, 35 中所述。同样有用的是包括两种或多种共轭聚合物的共混物，如 Yu, G. 和 Heeger, A. J. 在“由半导体聚合物制备的高效发光装置”，Synthetic Metals, 1997, 85, 1183 中所述。

30 在一个实施方案中，电致发光有机材料为一种电致发光半导体有机聚合物，该聚合物为 $\pi$ -共轭聚合物或含有 $\pi$ -共轭部分链段的共聚物。共轭聚合物在本领域是为人熟知的。适宜的电致发光半导体有机

聚合物的实例包括但不限于:

(i) 聚(对亚苯基亚乙烯基)及其在亚苯基部分上各位置被取代的衍生物;

5 (ii) 聚(对亚苯基亚乙烯基)及其在亚乙烯基部分上各位置被取代的衍生物;

(iii) 聚(对亚苯基亚乙烯基)及其在亚苯基部分上各位置被取代的并且在亚乙烯基部分上各位置被取代的衍生物;

(iv) 聚(亚芳基亚乙烯基), 其中亚芳基可以是诸如亚萘基、亚蒽基、亚喹啉基、亚噻吩基、噁二唑等部分;

10 (v) 聚(亚芳基亚乙烯基)衍生物, 其中亚芳基可以同以上(iv), 并且在亚芳基的各位置上另外带有取代基;

(vi) 聚(亚芳基亚乙烯基)衍生物, 其中亚芳基可以同以上(iv), 并且在亚乙烯基的各位置上另外带有取代基;

15 (vii) 聚(亚芳基亚乙烯基)衍生物, 其中亚芳基可以同以上(iv), 并且在亚芳基的各位置上和亚乙烯基的各位置上另外带有取代基;

(viii) 亚芳基亚乙烯基低聚物的共聚物, 如(iv), (v), (vi)和(vii)中所述者与非共轭低聚物的共聚物;

(ix) 聚对亚苯基及其在亚苯基部分上各位置被取代的衍生物, 包括梯形聚合物衍生物如聚(9,9-二烷基芴)等;

20 (x) 聚亚芳基, 其中亚芳基可以是诸如亚萘基、亚蒽基、亚喹啉基、亚噻吩基、噁二唑等部分; 及其在亚芳基的各位置上被取代的衍生物;

(xi) 低聚亚芳基如在(x)中所述者与非共轭低聚物的共聚物;

(xii) 聚喹啉及其衍生物;

25 (xiii) 聚喹啉与对亚苯基的共聚物, 所述对亚苯基在亚苯基上被例如烷基或烷氧基取代以提供溶解性;

(xiv) 刚性棒状聚合物如聚(对亚苯基-2,6-苯并二噻唑)、聚(对亚苯基-2,6-苯并二噁唑)、聚(对亚苯基-2,6-苯并咪唑)及其衍生物; 等等。

30 同样有用的是半导体共轭聚合物与离散分子、与和半导体共轭聚合物共混或通过共价键共价连接的离散分子化合物的结合物。同样有用的是聚芴衍生物。见例如美国专利 5,777,070; 美国专利 5,708,130; 和美国专利 5,900,327。

在一个实施方案中，电致发光半导体有机材料为一种电致发光半导体有机聚合物。在优选的实施方案中，电致发光半导体有机材料选自聚（对亚苯基亚乙烯基）、聚（亚芳基亚乙烯基）、聚（对亚苯基）和聚亚芳基。

5 发射层还可包括其他材料，如载体聚合物和添加剂。一般发射层的厚度为约 600-约 1100 Å，依赖于所需发射波长以及空穴尺寸。

发射层一般可利用本领域任何已知的技术，特别是有机分子和有机聚合物 LEDs 领域中已知的方法制造，所述技术包括例如直接从溶液中浇铸、以及浇铸聚合物前体然后进行反应（例如通过加热）形成所需  
10 聚合物。

我们已经发现使用一个多层阴极和一个阳极可以获得优异的电子注入、高反射率、微孔结构中的高 Q 及由此改进的发光效率和改进的辐射率，所述阴极包括至少一个覆盖有高反射率金属的低逸出功金属或金属氧化物超薄层（提供有效电子注入），所述阳极包括一个半透明  
15 的高反射率金属层。我们认为微孔效应提高了发光效率和亮度。该装置半透明金属阳极和阴极双层的较高反射率形成微孔结构的高性能聚合物 LED。微孔效应使得发光带变窄。变窄的结果使发射光子的主波长向人眼更敏感的区域移动（见图 2）并由此显著提高了发光结构的发光效率。用相同的发光聚合物以传统结构制造的聚合物 LED 的宽电致发  
20 光光谱示于图 3 中以资比较。

### 封装

一般优选将本发明的 LEDs 封装以防止长期降解。封装方法是本领域为人熟知的。例如，可将装置密封在玻璃版之间，或者密封在隔离聚合物层之间。

25 附图说明

图 1 为用于本发明的聚合物 LED 装置的构造示意图。没有按比例绘制。

图 2 显示了作为波长函数的人眼对光的敏感度。

图 3 显示了使用 Covion PDO 122 由 ITO 电极和 Ba/Al 电极制造  
30 的对比例聚合物 LED 的电致发光光谱（即对比例 A）。

图 4 显示了本发明的由 300 Å 银阳极和 Ba/Ag 电极制造的聚合物 LED 的电致发光光谱（即实施例 3）。

图 5 显示了使用 Covion PDY 131 由 ITO 电极和 Ba/Al 电极制造的对比例聚合物 LED 的电致发光光谱(即对比例 C)。

图 6 显示了使用 Covion PDY 131 由 300 Å 银阳极和 Ba/Ag 阴极制造的本发明聚合物 LED 的电致发光光谱(即实施例 4)。

5 图 7 显示了实施例 4 和对比例 C 装置的亮度对电压的曲线。

具体实施方式

#### 实施例

下列实施例说明了本发明的某些特征和优点。它们旨在说明本发明而非对其进行限制。

10 在下面的实施例和对比例中, 根据下列方法进行下列测量:

#### 效率:

效率是使用 UDT S370 视力计(由 San Diego, CA 的 Gamma Scientific 分部 UDT 提供)测定的, 该视力计包括一个使用下述步骤校准的光电二极管, 光电二极管是如下校准的: 使用一个具有已知均匀发射光的 NIST 校准光源。使用一个面罩以便只发射象素活性面积 (active area) 的光束。将光电二极管放置在光的给定距离处, 并记录电压值。由此得知对应特殊光密度 ( $340 \text{ cd/m}^2$ ) 的电压值。

#### 辐射率:

20 辐射率是使用 Newport 光电二极管(由 Irvine, CA 的 Newport Corporation 提供)测定的。

#### 寿命:

25 为了进行运行寿命试验, 使用环氧树脂和一个玻璃罩将 LEDs 密封起来。寿命试验是在空气中于以恒定电流、0.5 msec 脉冲、0.5% 循环周期、5mA 每象素点的装置中的单各象素点上进行的。使用带有校准光电二极管的 UDT S370 视力计测定象素衰减到零光输出所需的时间。

#### 对比例 A

30 如下制造聚合物 LED 装置: 在部分用 ITO 涂布的玻璃基材上以 6,000 rpm 在空气中旋涂聚苯胺共混物的溶液(一般的制备方法描述于美国专利 5,626,795 中)。将所得薄膜在 50°C 的热板上干燥 30 分钟并随后于 70°C 真空下过夜。将由 Covion Organic Semiconductors GmbH (法兰克福, 德国)提供的 Covion PDO 122 的甲苯溶液以 1,800 rpm 旋涂在 pAni 薄膜上(在氮气手套箱中)。将薄膜在室温下真空干燥 1 小

时。使钡阴极在 Covion PDO 122 聚合物薄膜上蒸气淀积至厚度为 30 埃。在钡层的上面蒸气淀积一层厚度为 3,000 Å 的铝层。

#### 对比例 B

5 按对比例 A 制造聚合物 LED 装置，但铝层被厚度为 3,000 Å 的蒸气淀积的银层替代。

#### 实施例 1

按对比例 A 制造聚合物 LED 装置，但 ITO 被厚度为 300 Å 的蒸气淀积的银层替代。

#### 实施例 2

10 按对比例 A 制造聚合物 LED 装置，但将厚度为 300 Å 的银层蒸气淀积在 ITO 顶部。该装置的性能类似于实施例 1 和下面描述的实施例 3 的装置性能。

#### 实施例 3

15 按实施例 1 或实施例 2 制造聚合物 LED 装置，但铝层被蒸气淀积的厚度为 3,000 Å 的银层替代。测定这些装置的效率。

这些装置的性能归纳在表 1 中：

表 1 装置在 0.3 mA 时的效率 (cd/A) 和运行电压

实施例	0.3 mA 时的效率 (cd/A)	电压 (V)
对比例 A	5.25	11.3
对比例 B	4.54	9.6
实施例 1	5.9	10.2
实施例 2	9.5	10.4

20 以上表 1 显示用 300 Å 银层替代 ITO (但铝留在原位) 在某种程度上改进了光输出，亮度提高了 12% (即对比例 A 相对实施例 1)。但是，最显著的改进是在实施例 3 所描述的结构装置中获得的，其中使用了银阳极，并且银是双层阴极结构中所用的高反射率金属。实施例 3 的装置比对比例 A 的装置亮 80% 以上。表 1 还说明只是在阴极一侧用银替代铝 (对比例 A 相对 B) 而保持阳极不变不能改进装置的效率。事实上，光输出还有所减少。

25 还以辐射线测量单位 ( $W/Sr/m^2$ ) 对实施例 1 和 3 装置的发射进行了测量，该测量忽略了人眼响应效应而测量的是绝对意义的光输出。结

果归纳在下面的表 2 中。注意来自根据本发明(实施例 3)制造的装置的辐射比用相同发光聚合物以传统聚合物 LED 结构制造的装置的辐射高 2.5 倍。

图 4 显示了来自实施例 3 的装置的电致发光光谱。注意相对于图 3 所示光谱,电致发光发射谱变窄,尽管在两个装置中使用的是相同的发光聚合物。我们认为是 Covion PDO 122 被限制在实施例 3 的微孔中导致发射谱变窄。

表 2 装置的辐射率  
 实施例 0.3 mA 时的辐射率  
 (W/Sr/m<sup>2</sup>)

对比例 A	32
对比例 B	28
实施例 1	41
实施例 3	102

10 对比例 C

按对比例 A 制造聚合物 LED 装置,但所用半导体共轭聚合物为由 Covion Organic Semiconductors GmbH (法兰克福,德国)提供的 Covion PDY 131,并且 Covion PDY 131 薄膜是以 3,000 rpm 旋涂的。钽层厚度为 15 Å。

15 该装置的电致发光光谱示于图 5 中。

实施例 4

按实施例 3 制造聚合物 LED 装置,但所用半导体共轭聚合物为 Covion PDY 131,并且 Covion PDY 131 薄膜是以 3,000 rpm 旋涂的。Ba 层厚度为 15 Å。

20 该装置的电致发光光谱示于图 6 中。

表 3 实施例中装置在 0.3 mA 时的效率 (cd/A) 和运行电压

实施例	效率 (cd/A)	电压 (V)
对比例 C	10.8	8.9
实施例 4	27.4	10

表 4 实施例 4 中装置的辐射率  
 实施例 0.3 mA 时的辐射率  
 (W/Sr/m<sup>2</sup>)

对比例 C	36
实施例 4	83

以上表 3 和 4 显示了对比例 C 和实施例 4 中装置的结果。显然本  
 发明并不限于一种半导体聚合物，因为当阴极覆盖金属由铝换成银，  
 5 并且在阳极一侧 ITO 由银替代时，用另一种半导体聚合物同样实现了  
 光输出的显著改进。来自实施例 4 的装置显示了比对比例 C 中装置高  
 2.5 倍的发光效率(表 3)。

10 测定了实施例 4 和对比例 C 的装置的光输出对电压(L-V)曲线，并  
 且测量曲线示于图 7 中。图 7 中数据证明在实施例 4 中制造的装置的  
 亮度得到了显著提高。

下面的表 5 显示实施例 1 和 3 的装置比包括 ITO 阳极层的对比装  
 置具有更长的寿命并且更稳定。

表 5 高电流(应力)条件下装置的寿命

实施例	至零光输出时的时间(h)
对比例 A	2.5
实施例 1	试验终止时未达到(15 h)
实施例 3	试验终止时未达到(15 h)

15 在被认为是非常高的电流条件(0.5 msec 脉冲, 0.5%循环周期,  
 5 mA 每象素点)下测试实施例 1 和 3 以及对比例 A 的装置, 以便加速老  
 化过程并由此可以测试许多装置。在三个装置中, 对比例 A 的装置发  
 出最少的光并且最快下降到零点(2.5 小时后无光发射)。实施例 1 和 3  
 的装置在其寿命期间显示了非常不同的行为。在每种情况下, 亮度下  
 降至初始值的约 50% 并随后保持在该水平。在实施例 1 和 3 装置的  
 20 情况下, 在认为试验完成之前不能到达失败点。

因此, 虽然 ITO 一般优选于银作为阳极层, 但本发明以银结构获  
 得了比 ITO 装置更长的运行寿命。

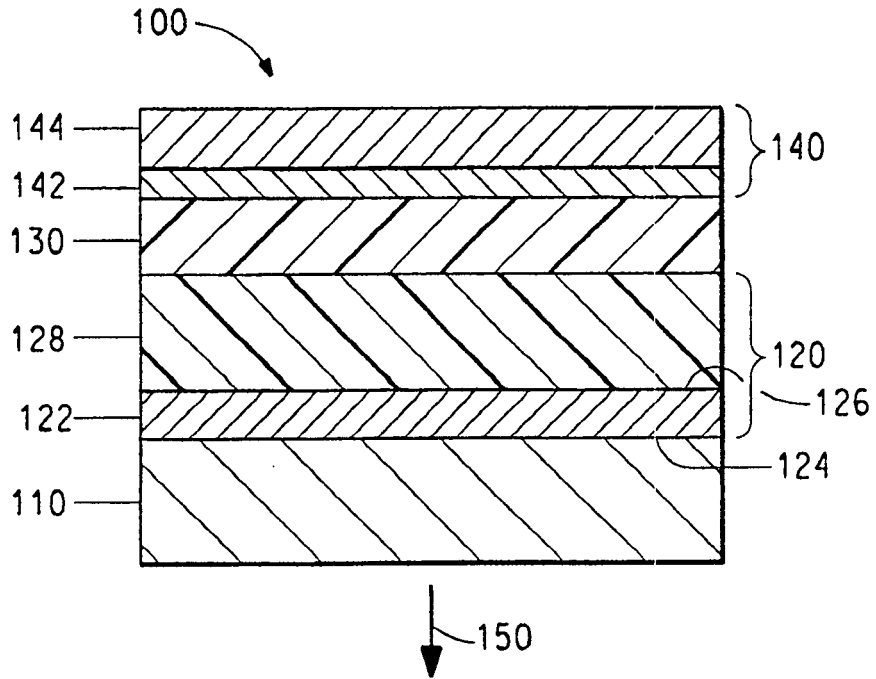


图 1

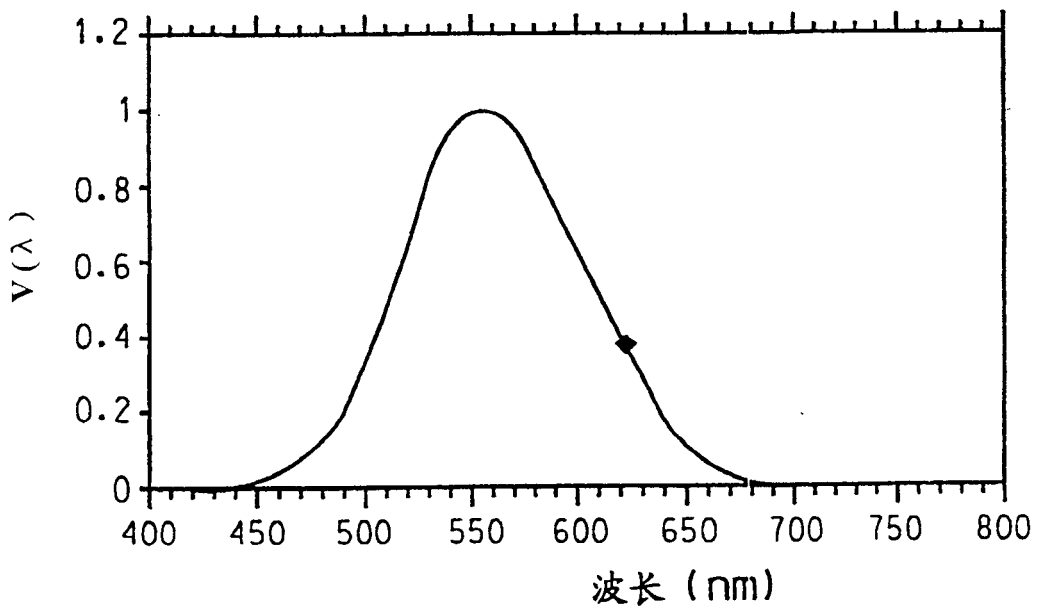


图 2

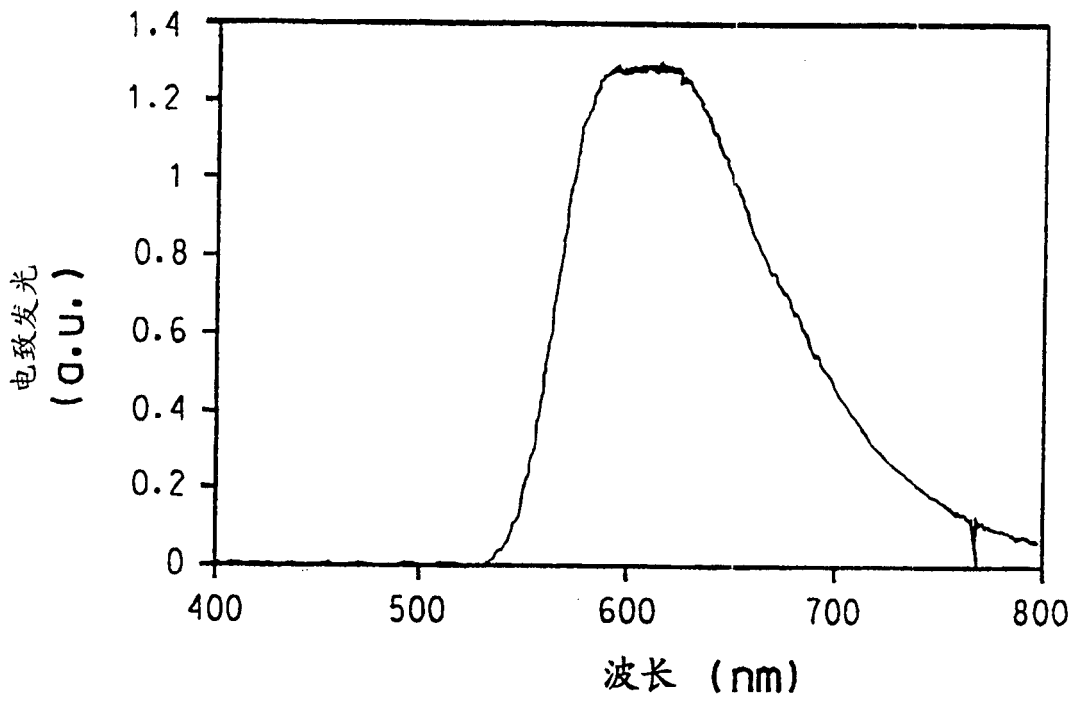


图 3(现有技术)

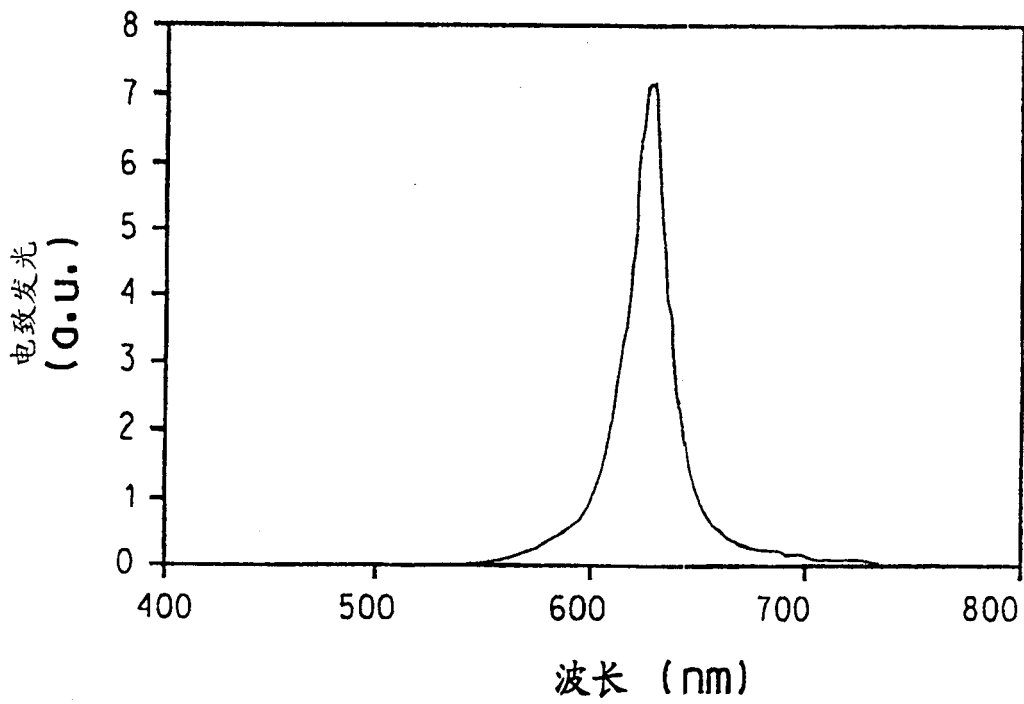


图 4

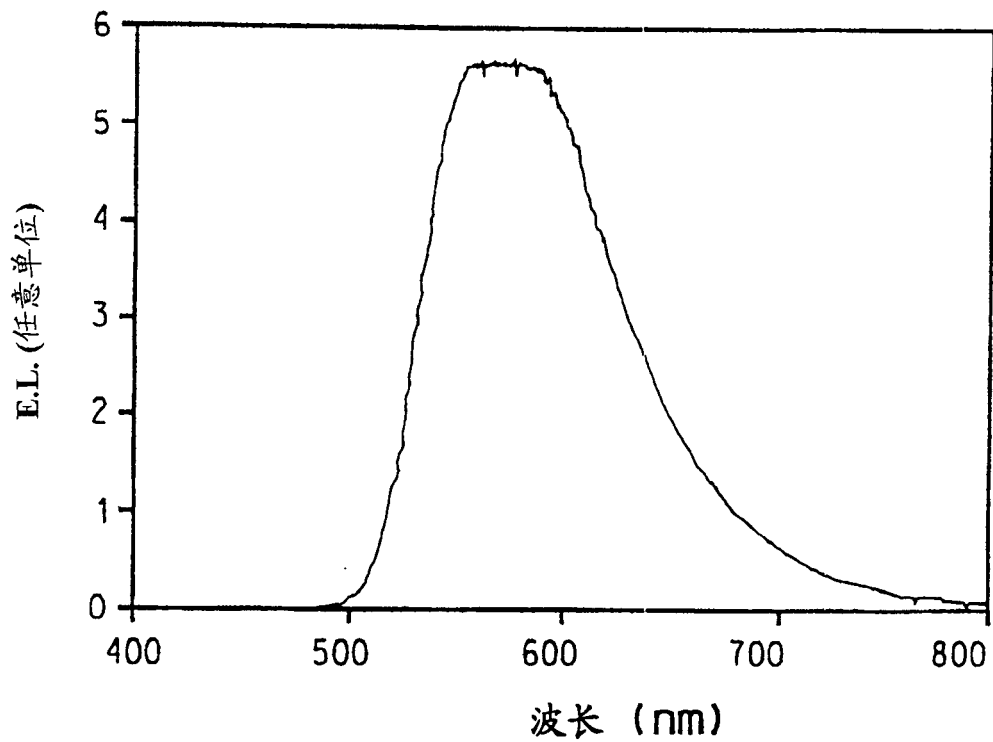


图 5(现有技术)

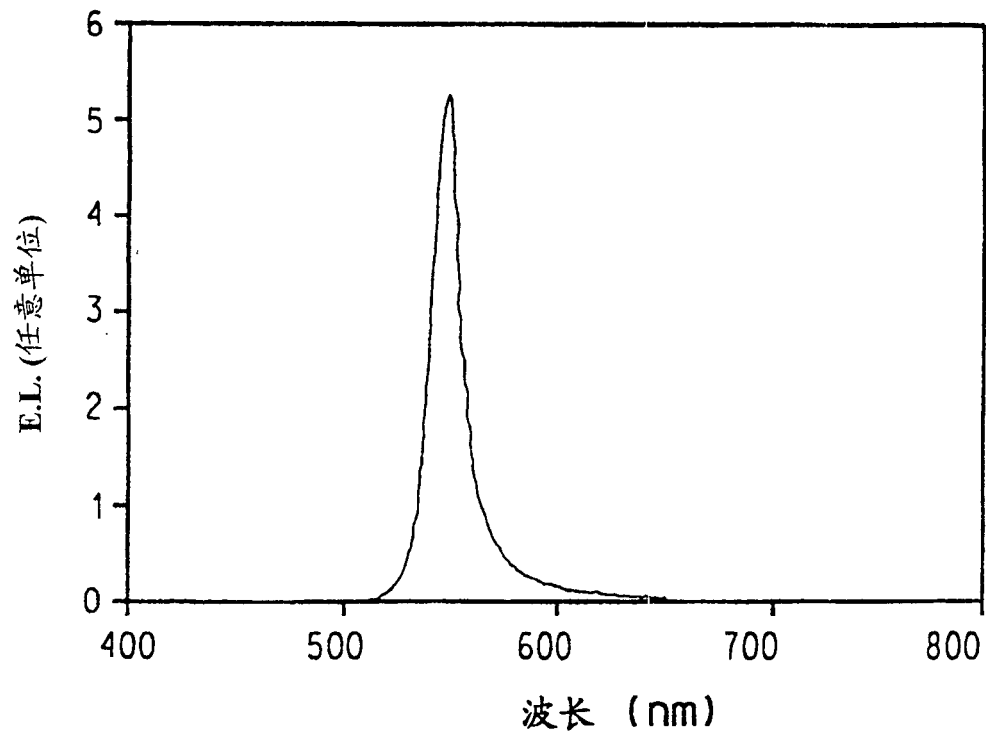


图 6

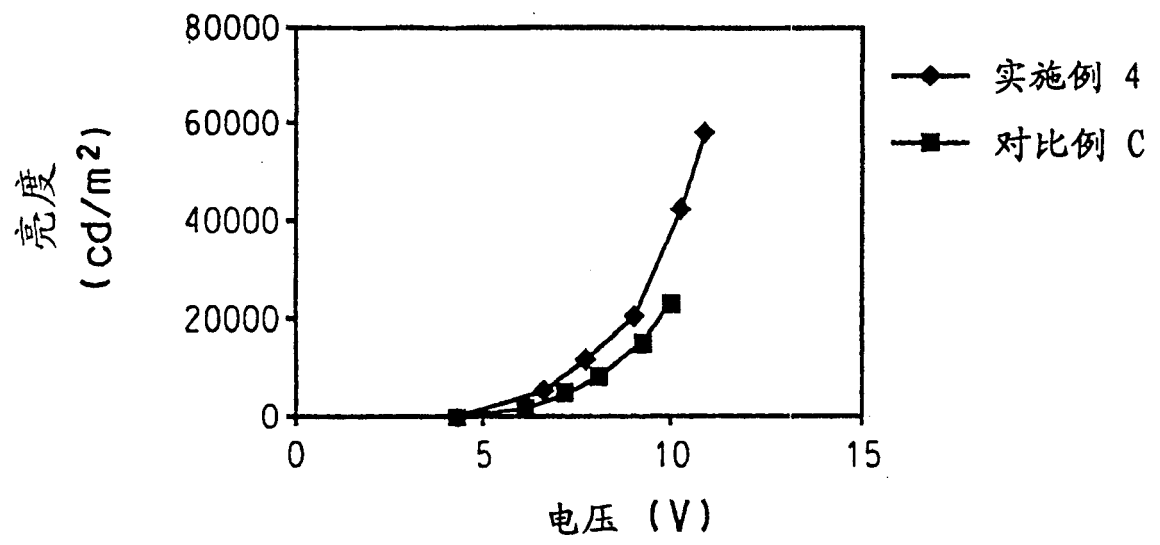


图 7

专利名称(译)	具有改进的发光效率和辐射率的长效聚合物发光装置		
公开(公告)号	<a href="#">CN1182601C</a>	公开(公告)日	2004-12-29
申请号	CN00810523.5	申请日	2000-07-18
当前申请(专利权)人(译)	杜邦显示器股份有限公司		
[标]发明人	MB奥雷甘 张驰		
发明人	M· B· 奥雷甘 张驰		
IPC分类号	H05B33/28 H01L33/00 H01L51/50 H01L51/52 H05B33/24 H05B33/26 H01L51/20		
CPC分类号	H01L51/5203 H01L51/5265		
代理人(译)	王景朝 姜建成		
优先权	60/144251 1999-07-19 US		
其他公开文献	CN1373908A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

通过在装置中使用包括低逸出功层和高逸出功高反射率层的多层阴极以及高逸出功高反射率阳极材料可以提高由有机发光材料制造的发光二极管(LEDs)的发光效率和辐射率。

