



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1983661 B

(45) 授权公告日 2013.09.25

(21) 申请号 200610168470.4

C08L 65/00 (2006.01)

(22) 申请日 2006.12.14

C08K 5/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

102005060159.6 2005.12.14 DE

(56) 对比文件

US 2003/0170454 A1, 2003.09.11, 摘要及说明书第 0099 段.

(73) 专利权人 H.C. 施塔克股份有限公司

地址 德国戈斯拉

审查员 张恒君

(72) 发明人 A·埃施纳 P·W·洛维尼克

F·乔纳斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 韦欣华 范赤

(51) Int. Cl.

H01L 51/00 (2006.01)

H01L 51/48 (2006.01)

H01L 51/46 (2006.01)

H01L 51/56 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 21/28 (2006.01)

H01L 23/48 (2006.01)

G02F 1/1343 (2006.01)

H01B 1/12 (2006.01)

权利要求书2页 说明书15页 附图1页

(54) 发明名称

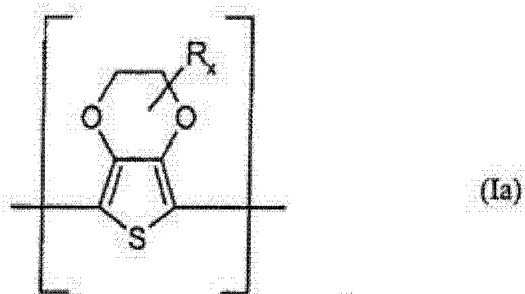
用于光电构造的透明聚合物电极

(57) 摘要

本发明涉及一种由导电性聚合物制造透明多层电极的方法,通过这种方法制造的电极以及其在光电构造中的用途。

1. 一种用于制造包括至少两个层的电极的方法,其特征在于:

- 第一层的制备是通过在适当衬底上施加含有至少一种聚合物磺酸和至少一种含有通式(Ia)的重复单元的聚噻吩的分散液,



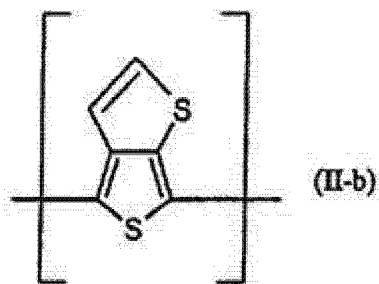
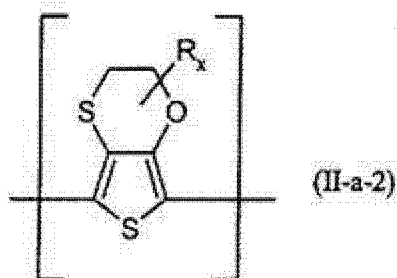
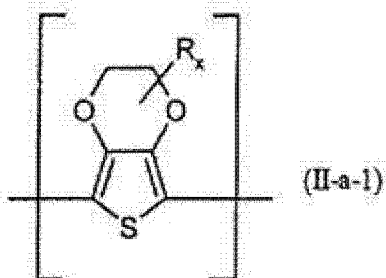
其中

R 表示直链或支链的 C_1 到 C_{18} 烷基、 C_1 到 C_4 羟烷基或羟基,

x 表示 0 或 1, 并且

分散液中 50 wt. % 的颗粒小于 50 nm, 然后使其固化, 然后

- 第二层的制备是通过将至少一种有机空穴注入材料和至少一种聚合物磺酸施加到所述第一层上然后任选地使其固化, 其中所述至少一种有机空穴注入材料是聚噻吩, 其含有通式(II-a-1)、(II-a-2)和 / 或(II-b)的重复单元,



其中

R 和 x 具有上面给出的含义。

2. 根据权利要求 1 的方法,其特征 在于用于制造所述第一层的分散液含有占分散液总重量至少 0.1 wt.% 的一种或多种添加剂,其选自含醚基的化合物、含内酯基的化合物、含酰胺基的化合物、含内酰胺基的化合物、砒、亚砒、糖、糖衍生物、呋喃衍生物或多醇。

3. 根据权利要求 1 的方法,其特征 在于含有通式(Ia)的重复单元的聚噻吩为聚(3,4-乙撑二氧噻吩)。

4. 根据权利要求 1 的方法,其特征 在于所述聚合物磺酸是聚苯乙烯磺酸阴离子。

5. 根据权利要求 1 的方法,其特征 在于含有通式(Ia)的重复单元的聚噻吩与聚合物磺酸以重量比 0.5 :1 到 20 :1 存在于所述第一层中。

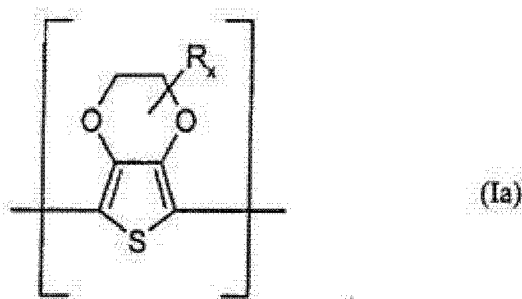
6. 根据权利要求 1 的方法,其特征 在于所述第二层的制备是通过向所述第一层上施加含有至少一种具有通式(II-a-1)、(II-a-2)和 / 或(II-b)的重复单元的聚噻吩的分散液,所述分散液还包含至少一种聚合物磺酸,然后使其固化。

7. 根据权利要求 6 的方法,其特征 在于所述聚噻吩是聚(3,4-乙撑二氧噻吩)。

8. 根据权利要求 1 的方法,其特征 在于所述聚噻吩是聚(3,4-乙撑二氧噻吩)、聚(3,4-乙撑二氧硫代噻吩)或聚(噻吩并[3,4-b]噻吩)。

9. 根据权利要求 1 的方法,其特征 在于用于制造第一层的分散液的粘度为 5 到 300 mPas。

10. 含有至少一种聚合物磺酸、至少一种溶剂和至少一种具有通式(Ia)的重复单元的聚噻吩的分散液,



其中各 R 独立地表示直链或支链的 C_1 到 C_{18} 烷基、 C_1 到 C_4 羟烷基或羟基;并且各 x 独立地表示 0 或 1,

其中所述聚合物磺酸和所述至少一种聚噻吩的重量比是 1:1 到 5:1,其中分散液的粘度为 5 到 300 mPas,其中分散液中 50 wt% 的颗粒小于 50 nm,从而由该分散液形成的膜的导电性至少为 300 Scm^{-1} ,表面粗糙度 Ra 小于 2.5 nm,和

所述分散液还含有占分散液总重量至少 0.1 wt.% 的一种或多种添加剂,所述一种或多种添加剂选自含醚基的化合物、含内酯基的化合物、含酰胺基的化合物、含内酰胺基的化合物、砒、亚砒、糖、糖衍生物、呋喃衍生物或多醇。

用于光电构造的透明聚合物电极

技术领域

[0001] 本发明涉及一种由导电性聚合物制造透明多层电极的方法,通过这种方法制造的电极以及其在光电构造中的用途。

背景技术

[0002] 由于具有特殊的性质,基于有机发光二极管(OLED)的显示器是已有的液晶(LCD)技术的一种替代品。这种新技术特别给涉及不接入市电电源的便携式装置,例如移动电话、寻呼机和玩具的应用提供了好处。

[0003] OLED的好处包括极度平面的设计,能够产生其自身光线的特性,这意味着它们如同液晶显示器(LCD)那样不需要额外的光源,高发光效率以及不受限制的视角。

[0004] 然而,除了显示器之外,OLED还可以用于照明,例如在大面积的辐射发光体中。由于其具有极度平面的设计,它们可以用于制造非常薄的照明元件,这迄今为止还没实现。OLED的发光效率如今已超过了热辐射发光体,例如白炽灯泡,并且其发射光谱基本上可根据需要通过选择适当的发光材料而改变。

[0005] OLED显示器和OLED照明元件都不限于平面刚性的设计。由于有机功能层具有柔性,就可以以任何方式实现柔性或弯曲的设置。

[0006] 有机发光二极管的优点在于其简单的构造。这种构造通常如下:将透明电极加到透明载体,例如玻璃或塑料薄膜上。在这之上至少设置一个有机层(发光层)或者顺序加载的有机层叠层。最后加上金属电极。

[0007] 有机太阳能电池(OSC)的结构大体上相同(Hall等,Nature 1995,376,498),除了其中相反地将光转换成电能。

[0008] 这些新型光电构造在经济上的成功不仅依赖于技术需要的满足,而且主要依赖于其生产成本。简化的工艺步骤使得生产复杂性降低,因而生产成本变得极为重要。

[0009] TC0(透明导电氧化物)层如氧化铟锡(ITO)或氧化铟锡(ATO)或薄金属层迄今为止通常被用作OLED或OSC中的透明电极。这些无机层的沉淀是通过溅射、反应表面雾化(反应溅射法)或者真空中有机材料的热蒸发工艺进行的,因而复杂而成本密集。

[0010] ITO层是OLED或OSC生产中的一个重要成本因素。使用ITO层是因为它们兼具高导电性和高透明度。然而,ITO具有以下颇多缺点:

[0011] a) ITO只能在复杂、成本密集型的真空工艺中进行沉积(通过反应溅射法)。

[0012] b) 如果要获得高导电性,沉积过程中需要 $T > 400^{\circ}\text{C}$ 的温度。特别是对柔性显示器很重要的聚合物衬底不能耐受这种温度。

[0013] c) ITO易碎,当成型时易形成裂缝。

[0014] d) 金属铟是一种产量很有限的原材料,如果消费量进一步增长的话预计会出现供应短缺。

[0015] e) 如何与环境相协调地处理含有重金属铟的光电构造是一个至今仍未解决的问题。

[0016] 尽管有这些缺点,ITO 层仍在被使用,因为其具有较佳的导电性与光吸收比例,最重要的是还没有合适的替代品。所述高导电性需要用以抑制电流驱动结构中透明电极之间的电压降。

[0017] 过去曾讨论过作为电极材料的 ITO 的替代品,但迄今为止还没发现不存在上述缺点并同时能在光电结构中具备较佳性质的替代品。

[0018] 因此,曾经记载过一种在衬底上原位聚合单体以形成导电层的聚合物 ITO 替代物,例如,原位聚合的聚(3,4-乙撑二氧)噻吩,专业人士也将它简称为原位 PEDT(WO-A 96/08047)。然而,除了可能难以在衬底上操作之外,这些原位 PEDT 层还具有一些缺点,特别是对于在 OLED 中的应用来说,首先该材料具有很深的固有颜色,其次用它能够实现的电致发光效率很低。

[0019] 此外,曾提出用聚乙撑二氧噻吩和聚苯乙烯磺酸的配合物,专业人士简称为 PEDT/PSA 或 PEDT : PSA,作为聚合物 ITO 的替代物(EP-A686662, **Inganäs**等,Adv. Mater. 2002, 14,662-665;Lee 等,Thin Solid Films 2000,363,225-228;W. H. Kim 等,Appl. Phys. Lett. 2002, Vol. 80, No. 20,3844-3846)。然而,通过 PEDT : PSA 之比例如为 1 : 2.5(重量百分比)的制剂制成的 PEDT : PSA 层的导电性并不特别高,例如,PEDT/PSA 含水分散液(**Baytron®**,购自 H. C. Starck)大约为 0.1S/cm,远远不足 ITO 的希望值 5000 到 10000S/cm。尽管通过向这种 PEDT/PSA 含水分散液中加入添加剂如二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮、山梨糖醇、乙二醇或甘油,其导电性可以提高到大约 50S/cm,但仍然远低于 ITO 的值。而且,由于其具有粗颗粒的结构,因而这些制剂导致了相对粗燥的层表面,这成为在许多光电应用中使用这些层作为 ITO 的取代物的争论点。特别是在对由于表面粗糙造成的短路很敏感的应用中,例如 OLED 和 OSC 中,因此这些层并不是非常适用。

[0020] 因此仍然需要一种适当的 ITO 替代材料,它没有 ITO 的缺点的同时具有等效的电学性质或光电结构。

发明内容

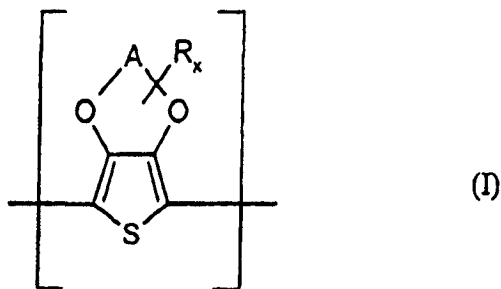
[0021] 因此本发明的目的在于制造能够替代传统 ITO 电极但不具有上述缺点的电极。

[0022] 人们惊讶地发现一种由至少两个电极层构成的电极能够满足这些需要,其中第一电极层由 50wt. % 小于 50nm 的颗粒的聚噻吩分散液制成,其施加到含有空穴注入材料的第二层上。

[0023] 因而本发明提供了一种用于制造包括至少两个层的电极的方法,其特征在于:

[0024] • 第一层的制备是通过在适当衬底上施加含有至少一种聚合物阴离子和至少一种含有通式 (I) 的重复单元的任选取代的聚噻吩的分散液,

[0025]



(I)

[0026] 其中

[0027] A 表示任选取代的 C_1 到 C_5 亚烷基, 优选任选取代的 C_2 到 C_3 亚烷基,

[0028] R 表示直链或支链的、任选取代的 C_1 到 C_{18} 烷基、任选取代的 C_5 至 C_{12} 环烷基、任选取代的 C_6 到 C_{14} 芳基、任选取代的 C_7 到 C_{18} 芳烷基、任选取代的 C_1 到 C_4 羟烷基或羟基,

[0029] x 表示 0 到 8, 优选 0 或 1 的整数, 并且

[0030] 如果数个基团 R 连接到 A 上时, 它们可以相同或者不同,

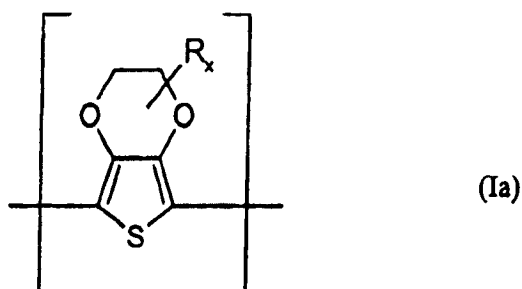
[0031] 分散液中 50wt. % 的颗粒小于 50nm, 然后使其固化, 然后

[0032] • 第二层的制备是通过将至少一种有机空穴注入材料和任选的至少一种阴离子 (通过物理汽相沉积法由溶液或分散液制成) 施加到所述第一层上然后任选地使其固化。

[0033] 通式 (I) 应当理解成指 x 个取代基 R 可连接到亚烷基 A 上。

[0034] 含有通式 (I) 的重复单元的聚噻吩优选是含有通式 (Ia) 的重复单元的实例:

[0035]

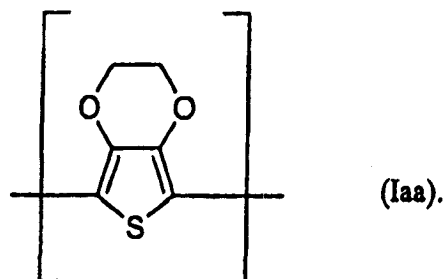


[0036] 其中

[0037] R 和 x 具有上面给出的含义。

[0038] 聚噻吩特别优选是含有通式 (Iaa) 的重复单元的实例:

[0039]



[0040] 在根据本发明的优选实施方式中, 聚噻吩是由通式 (I), 优选通式 (Ia), 特别优选通式 (Iaa) 的重复单元构成的实例。

[0041] 在本发明的含义中, 前缀聚应当理解成指聚合物或聚噻吩中包含有一个以上相同或不同的重复单元。聚噻吩包含总共 n 个通式为 (I) 的重复单元, 其中 n 特别是 2 到 2000, 优选 2 到 100 的整数。聚噻吩中具有通式 (I) 的重复单元可以相同或者不同。优选的聚噻吩具有相同的通式 (I)、优选通式 (Ia)、特别优选通式 (Iaa) 的重复单元。

[0042] 优选聚噻吩的末端基团分别带有 H。

[0043] 在特别优选的实施方式中, 具有通式 (I) 的重复单元的聚噻吩是聚 (3,4- 乙撑二氧噻吩), 即由通式 (Iaa) 的重复单元构成的均聚噻吩。

[0044] 用于制造第一层的分散液优选其中 50wt. % 的颗粒小于 40nm, 优选小于 30nm。

[0045] 颗粒尺寸分布可通过分析超速离心机测定, 如 H. G. Müller ;Progr. Colloid

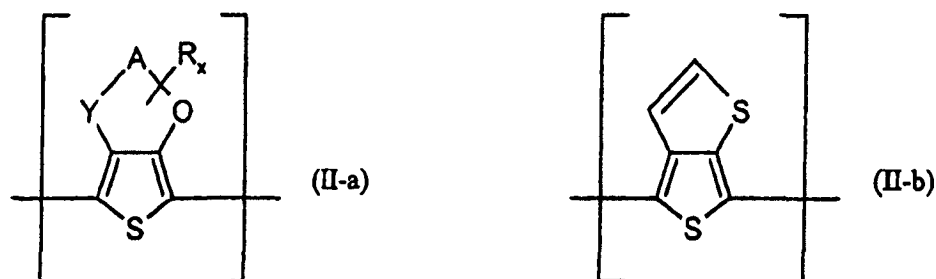
Polym. Sci. 127(2004)9-13 中所述。

[0046] 特别优选向用于制造所述第一层的分散液中加入能提高导电性的一种或多种添加剂,例如,含有醚基团的化合物如四氢呋喃,含有内酯基团的化合物如 γ -丁内酯、 γ -戊内酯,含有酰胺或者内酰胺基团的化合物如己内酰胺、N-甲基己内酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、N-甲基甲酰胺、N-甲基甲酰胺苯胺、N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、N-辛基吡咯烷酮、吡咯烷酮,砜和亚砜如环丁砜 (四亚甲基砜)、二甲基亚砜 (DMSO),糖或糖衍生物如蔗糖、葡萄糖、果糖、乳糖,糖醇如山梨糖醇,甘露醇,呋喃衍生物如 2-呋喃羧酸、3-呋喃羧酸,和 / 或二醇或聚醇,如乙二醇、甘油、二乙二醇或三乙二醇。优选四氢呋喃、N-甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砜或山梨糖醇为提高导电性的添加剂。特别优选二甲基亚砜。添加剂优选以占分散液总重量至少 0.1wt%, 优选至少 0.5wt%, 特别优选至少 1wt% 的量加入用于制造第一层的分散液中。

[0047] 所述有机注入材料可以是聚合物或低分子量材料,后者在业界也称为小分子材料。聚合物空穴注入材料的适合实例包括聚噻吩类、聚苯胺类,例如聚苯胺 / 樟脑磺酸 (PANI-CSA) (G. Gustafsson 等, Nature 357(1992)477), 聚苯胺类,如含四苯基二胺并且掺杂有三 (4-溴苯基) 六氯锑酸铵的聚 (芳醚砜) (PTPDES : TBPAH) (A. Fukase 等, Polym. Adv. Technol. 13(2002)601) 或聚 (2,7-(9,9-二正辛基芴)-alt-(1,4-亚苯基-((4-仲丁基苯基)亚氨基)-1,4-亚苯基)) (TFB) (J. S. Kim 等, Appl. Phys. Lett. 87(2005)23506), 氟化聚合物 (L. S. Hung, Appl. Phys. Lett. 78(2001)673) 以及这些化合物的混合物。

[0048] 优选的聚合物、空穴注入材料是任选取代的、含有通式 (II-a) 和 / 或 (II-b) 的重复单元的聚噻吩类,

[0049]



[0050] 其中

[0051] A 表示任选取代的 C_1 到 C_5 亚烷基, 优选任选取代的 C_2 到 C_3 亚烷基,

[0052] Y 表示 O 或 S,

[0053] R 表示直链或支链的、任选取代的 C_1 到 C_{18} 烷基、任选取代的 C_5 至 C_{12} 环烷基、任选取代的 C_6 到 C_{14} 芳基、任选取代的 C_7 到 C_{18} 芳烷基、任选取代的 C_1 到 C_4 羟烷基或羟基,

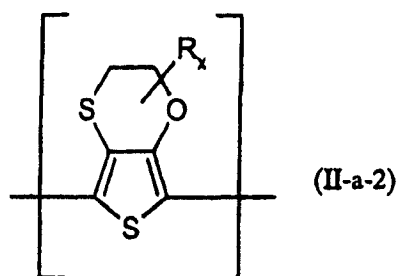
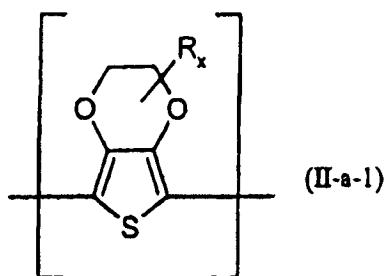
[0054] x 表示 0 到 8, 优选 0 或 1 的整数,

[0055] 如果数个基团 R 连接到 A 上时, 它们可以相同或者不同,

[0056] 还可以任选地包含至少一种聚合物阴离子。

[0057] 含有通式 (II-a) 的重复单元的聚噻吩类优选是含有通式 (II-a-1) 和 / 或 (II-a-2) 的重复单元的实例,

[0058]

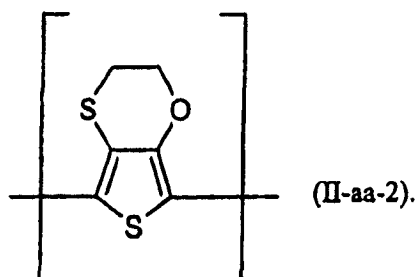
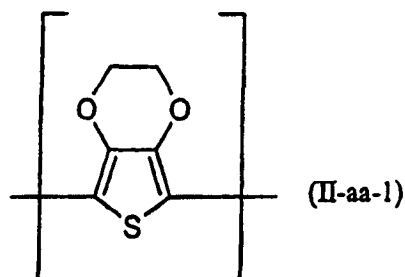


[0059] 其中

[0060] R 和 x 具有上面给出的含义。

[0061] 其特别优选的是含有通式 (II-aa-1) 和 / 或 (II-aa-2) 的重复单元的聚噻吩类。

[0062]



[0063] 在特别优选的实施方式中,具有通式 (II-a) 和 / 或 (H-b) 的重复单元的聚噻吩为聚(3,4-乙撑二氧噻吩)、聚(3,4-乙撑二氧硫代噻吩)或聚(噻吩并[3,4-b]噻吩),换句话说,由具有通式 (II-aa-1)、(II-aa-2) 和 / 或 (II-b) 的重复单元构成的均聚噻吩。

[0064] 在进一步特别优选的实施方式中,具有通式 (II-a) 和 / 或 (II-b) 的重复单元的聚噻吩为由通式 (II-aa-1) 和 (II-aa-2), (II-aa-1) 和 (II-b), (II-aa-2) 和 (II-b) 或者 (II-aa-1)、(II-aa-2) 和 (II-b) 的重复单元构成的共聚物,优选由通式 (II-aa-1) 和 (II-aa-2) 以及 (II-aa-1) 和 (II-b) 的重复单元构成的共聚物。

[0065] 在本发明的含义中, C_1 到 C_5 的亚烷基 A 为:亚甲基、亚乙基、正亚丙基、正亚丁基或正亚戊基。本发明含义内的 C_1 到 C_{18} 烷基表示直链或支链烷基,例如甲基、乙基、正丙基或异丙基、正、异、仲或叔丁基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1-乙基丙基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十六烷基或者正十八烷基, C_5 到 C_{12} 环烷基例如,环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基或环癸基, C_6 到 C_{14} 芳基例如苯基或萘基, C_7 到 C_{18} 芳烷基例如苯甲基、邻、间、对甲苯基、2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-、3,5-二甲苯基或均三甲苯基。以上所列用于举例说明本发明而不应看成是穷举。

[0066] 许多有机基团适于用作 C_1 到 C_5 亚烷基 A 的任选的进一步取代基,例如烷基、环烷基、芳基、卤素、醚、硫醚、二硫化物、亚砷、砷、磺酸基、氨基、醛、酮、羧酸酯、羧酸、碳酸基、羧酸基、氰基、烷基硅烷和烷氧基硅烷基以及羧酰氨基。

[0067] 优选的聚合物阴离子例如,聚合物羧酸阴离子,如聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸或聚马来酸,或聚磺酸,如聚苯乙烯磺酸和聚乙烯基磺酸。这些聚羧酸或聚磺酸也可以是乙烯基羧酸和乙烯基磺酸与其它可聚合单体如丙烯酸酯和苯乙烯的共聚物。

[0068] 特别优选用作共聚物阴离子的是作为反离子的聚苯乙烯磺酸 (PSA) 阴离子。

[0069] 除了上述之外,含有 SO_3^- 或 COO^- 基团的部分氟化或全氟化聚合物也适于用作

第二电极层的聚合物阴离子,特别是与含有通式 (II-a) 和 / 或 (II-b) 的重复单元的聚噻吩类组合使用。这种含有 SO_3M^+ 或 COO^-M^+ 基团的部分氟化或全氟化聚合物例如可以是市售的 **Nafion**[®] 聚苯乙烯磺酸 (PSA) 阴离子和 **Nafion**[®] 的混合物也适于用作第二电极层的聚合物阴离子。

[0070] 传递聚合阴离子的聚合酸类的分子量优选为 1000 到 2,000,000,特别优选 2000 到 500,000。聚合酸类或其碱性盐类在市场上可以买到,例如聚苯乙烯磺酸和聚丙烯酸,或者可以通过已知的方法获得(参见例如, Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Vol. E 20 Makromolekulare Stoffe, Part 2 (1987), p. 1141 ff.)。

[0071] 聚噻吩类可以是中性或者阳性。在优选实施方式中,其为阳性,“阳性”仅指位于聚噻吩主链上的电荷。根据基团 R 上的取代基,聚噻吩类的结构单元中可以带正电荷或者负电荷,正电荷位于聚噻吩主链上而负电荷任选地位于由磺酸基或羧酸基取代的基团 R 上。在这种情况下,聚噻吩主链上的正电荷可以用基团 R 上任选存在的阴离子基团部分或全部饱和。作为整体考虑,这些情况下聚噻吩类可以是阳性、中性或甚至阴性的。不过,在本发明的含义内,其都被看成是阳性的聚噻吩类,因为在聚噻吩主链上的正电荷是决定性的。通式中没有表示出其正电荷,因为其确切数目和位置不能确定。然而,正电荷的数目至少为 1 至多为 n, n 是聚噻吩内所有重复单元(相同或不同)的总数目。

[0072] 为了抵消正电荷,如果所述任选的磺酸或羧酸取代的、以及由此生成的负电荷基团 R 不足以抵消时,则所述阳性聚噻吩类需要阴离子作为反离子。

[0073] 反离子可以是单体或者聚合物阴离子,后者在下文中也称为聚阴离子。

[0074] 聚合物阴离子可以是上面已经列出的那些。适合的单体阴离子例如, C_1 到 C_{20} 链烷烃磺酸类,如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷或较高级的磺酸,如十二烷基磺酸;脂肪族全氟磺酸,如三氟甲烷磺酸、全氟丁烷磺酸或全氟辛烷磺酸;脂肪族 C_1 到 C_{20} 羧酸,如 2-乙基己基羧酸;脂肪族全氟羧酸,如三氟乙酸或全氟辛酸;被 C_1 到 C_{20} 烷基取代的芳族磺酸类,如苯磺酸、邻甲苯磺酸、对甲苯磺酸或十二烷基苯磺酸;以及环烷基磺酸,如樟脑磺酸或四氟硼酸盐、六氟磷酸盐、高氯酸盐、六氟锑酸盐、六氟砷酸盐或六氯锑酸盐的阴离子。

[0075] 特别优选对甲苯磺酸、甲基磺酸或樟脑磺酸的阴离子。

[0076] 含有阴离子作为反离子来抵消电荷的阳离子聚噻吩类通常也被专业人士称为聚噻吩/(聚)阴离子配合物。

[0077] 在含有至少一种聚合物阴离子和至少一种具有通式 (I) 或 (II-a) 和 / 或 (II-b) 的重复单元的聚噻吩的层中,聚合物阴离子可用作反离子。然而,该层中也可以含有其它的反离子。然而优选用聚合物阴离子在所述层中作为反离子。

[0078] 第一层中所包含的聚合物阴离子和聚噻吩的重量比可以是 0.5 : 1 到 20 : 1,优选 1 : 1 到 5 : 1。第二层中所包含的聚合物阴离子和聚噻吩的重量比可以是 0.5 : 1 到 50 : 1,优选 1 : 1 到 30 : 1,特别优选 2 : 1 到 20 : 1。这里聚噻吩类的重量对应于所使用的单体重量,假设聚合过程中发生了完全转化。

[0079] 优选的实施方式中,第一层由含有聚阴离子和具有通式 (I) 的重复单元的聚噻吩的分散液制成,其中 R、A 和 x 的含义如上,该第一层上施加了由含有聚合物阴离子和具有通式 (II-a) 和 / 或 (II-b) 的重复单元的聚噻吩的分散液构成的第二层。

[0080] 在最佳优选的实施方式中,第一层由含有聚苯乙烯磺酸和聚(3,4-乙撑二氧噻

吩)的分散液制成,该第一层上施加了由含有聚苯乙烯磺酸和聚(3,4-乙撑二氧噻吩),业界也称作 PEDT/PSA 或 PEDT : PSA 的分散液制成的第二层。

[0081] 两种分散液(用来制造第一和第二电极层)还可以包含一种或多种溶剂。合适溶剂的实例有脂肪醇类,如甲醇、乙醇、异丙醇和丁醇,脂肪酮类,如丙酮和甲乙酮,脂肪羧酸酯类,如乙酸乙酯和乙酸丁酯,芳香烃类,如甲苯和二甲苯;脂肪烃类,如己烷、庚烷和环己烷,氯化烃类,如二氯甲烷和二氯乙烷,脂肪族腈类,如乙腈,脂肪族亚砷类和砷类,如二甲基亚砷和砷,脂肪族羧酸酰胺类,如甲基乙酰胺、二甲基乙酰胺和二甲基甲酰胺,脂肪族和芳香族脂肪族醚类,如二乙醚和茴香醚。水或水与上述有机溶剂的混合物也可以用作溶剂。优选的溶剂是水或其它质子溶剂如醇类,例如甲醇、乙醇、异丙醇和丁醇,以及水与这些醇类的混合物;特别优选的溶剂是水。

[0082] 如果分散液含有一种或多种溶剂,这些分散液中的固含量优选占分散液总重量的 0.01%到 20%,特别优选为 0.1%到 10%。

[0083] 用于制造第一电极层的分散液优选粘度为 5 到 300mPas,优选 10 到 100mPas。用于制造第二电极层的分散液优选粘度为 2 到 300mPas,优选 5 到 100mPas。

[0084] 这里检测的溶液粘度是利用具有恒温器的 Haake RV 1 流变仪测得。在洁净而干燥的量杯中称重 $13.5\text{g} \pm 0.3\text{g}$ 的被测溶液,放入测量狭缝中并在 20.0°C 、 100s^{-1} 的剪切速率下测量。

[0085] 用以制造第二电极层的分散液中也可以加入其它的成分,例如可溶于有机溶剂的一种或多种有机粘合剂,例如聚乙酸乙烯酯、聚碳酸酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚氯乙烯、聚丁二烯、聚异戊二烯、聚醚类、聚酯类、硅树脂类、苯乙烯/丙烯酸酯、乙酸乙烯酯/丙烯酸酯以及乙烯/乙酸乙烯酯共聚物,水溶性粘合剂,如聚乙烯醇类和/或交联剂,如聚氨酯类或聚氨酯分散液、聚丙烯酸酯类,聚烯烃分散液,环氧硅烷类,如 3-环氧丙基氧丙基三烷氧基硅烷。

[0086] 通过已知的方法将分散液施加到适当的衬底上或第一层上,例如,通过旋涂法、浸渍法、注入法、逐滴加入法、喷雾法、溅射法、刮涂法、刷涂或印刷法、例如喷墨印刷、凹版印刷、丝网印刷、苯胺印刷或压印法。

[0087] 可以在固化(例如通过干燥)之后通过洁净所述层(例如通过清洗),应用所述含有至少一种聚合物阴离子和至少一种具有通式(I)或(II-a)和/或(II-b)的重复单元的聚噻吩的第一和第二层。

[0088] 由具有通式(II)的噻吩类制造分散液可以在例如类似 EP-A 440957 中所述的条件下进行。为了获得这些颗粒尺寸,优选将分散液进行一次或多次均匀化处理,任选地在高压下,以本领域技术人员已知的方式来制造第一层。可以通过选择溶剂的量将固体含量预先调节到预期的程度,之后所述溶剂可以通过已知的方式任选地存在或通过稀释而降低或通过浓缩而升高。

[0089] 也可以制成聚噻吩/聚阴离子配合物然后分散或再分散到一种或多种溶剂中。

[0090] 在分散液含有溶剂的情况下,在施加第二层之前将第一层固化,特别是通过去除溶剂或通过氧化交联的方式,优选通过将分散液层暴露在(环境)氧气中。

[0091] 在室温下通过简单汽化法施加了所述溶液之后可去除任选存在的溶剂。然而,为获得较快的处理速度,有利地是在较高温度下去除溶剂,例如在 20 到 300°C 的温度下,优选

40 到 200℃。根据用于制造第一电极层的分散液中的添加剂,其干燥温度特别优选选择在 100 到 150℃。去除溶剂同时或者涂层生成一定时间之后,可以立即进行加热后处理。根据用于涂层的聚合物的性质,热处理可以持续 5 秒到数小时。具有不同温度和持续时间的温度曲线也可用于所述热处理。

[0092] 所述热处理可以通过,例如,在预定的温度下以使得在选定温度下达到预定的持续时间的速度移动涂覆的衬底通过加热腔,或者通过将其在预定温度下与热板接触预定的持续时间来进行。所述热处理也可以在一个加热炉或数个例如分别具有不同温度的加热炉中进行。

[0093] 衬底例如可以是玻璃,极薄玻璃(柔性玻璃)或塑料。在施加所述含有至少一种导电聚合物的层之前,所述衬底可以用增粘剂进行处理。这种处理例如通过,旋涂法、浸渍法、注入法、逐滴加入法、喷雾法、溅射法、刮涂法、刷涂或印刷法、例如喷墨印刷、凹版印刷、丝网印刷、苯胺印刷或压印法来进行。

[0094] 特别适用于衬底的塑料有:聚碳酸酯,如 PET 和 PEN(分别是聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚萘二甲酸乙二醇酯)、共聚碳酸酯类、聚砒、聚醚砒(PES)、聚酰亚胺、聚乙烯、聚丙烯或环聚烯烃类或环烯烃共聚物(COC),氢化苯乙烯聚合物或氢化苯乙烯共聚物。

[0095] 适当的聚合物衬底可以是薄膜,例如,聚酯膜来自 Sumitomo 的、PAES 膜或者来自 Bayer AG(**Makrofol**[®])的聚碳酸酯膜。

[0096] 优选的低分子量空穴注入材料是任选取代的酞菁类,例如酞菁铜(S. A. Van Slyke 等, Appl. Phys. Lett. 69(1996)2160),或任选取代的苯胺类,例如 4,4'-二(3-甲基苯基苯基氨基)联苯(TPD)或 4,4',4''-三(3-甲基苯基苯基氨基)三苯胺(m-MTDATA)(Y. Shirota 等, Appl. Phys. Lett. 65(1994)807),它还可以任选地掺杂有 2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基喹啉并二甲烷(F4-TCNQ)或其它供体或受体(M. Pferffer 等, Adv. Mat. 14(2002)1633)。

[0097] 根据空穴注入材料,根据本发明的电极的第二层可以从溶液、分散液或气相施加。该第二层优选由溶液或分散液制成。在根据本发明的方法的优选实施方式中,该第二层由含有至少一种聚合物阴离子和至少一种含通式(II-a)和/或(II-b)的重复单元的、任选取代的聚噻吩的分散液制成。

[0098] 因此根据本发明的方法优选在不需要复杂而昂贵的物理气相沉积或溅射过程的情况下实施。其还可以允许应用在较大的表面上。此外,所述聚噻吩/聚阴离子层可以在低温下,优选室温下施加。因而根据本发明的方法还适于应用在通常仅能耐受低温加工而不能承受 ITO 沉积温度的聚合物柔性衬底上。

[0099] 本发明还提供了通过根据本发明的方法可制成、优选已制成的电极。

[0100] 根据本发明的电极优选是透明电极。在本发明含义内的透明指对于可见光透明。

[0101] 根据本发明的电极的第一层的标准颜色值 Y 优选至少为 $Y(D65/10^\circ) = 50$, 特别优选至少为 $Y(D65/10^\circ) = 70$ 。

[0102] 按照 ASTM D 1003 根据波长测定光透射比并按照 ASTM E308 用其计算标准颜色值 Y(通常也称为亮度)。对于完全透明的样品来说, $Y = 100$, 对于不透明样品来说, $Y = 0$ 。在光学工程的术语中, $Y(D65/10^\circ)$ 应理解成利用标准光类型 D65 在 10° 的角度下观察到的标准颜色值(ASTM E308)。所述标准颜色值指纯色层,即还要测量未涂布的衬底作为对照。

[0103] 根据本发明的电极的第一层优选导电性至少为 300Scm^{-1} , 特别优选至少为 400Scm^{-1} 。

[0104] 导电性应理解成是比电阻的倒数。这是根据导电聚合物层的表面电阻和膜厚度的乘积计算出的。导电聚合物的表面电阻根据 DIN EN ISO 3915 测定, 聚合物层的厚度用尖针式形貌检测仪测定。

[0105] 此外, 根据本发明的电极的第一层优选表面粗糙度 R_a 小于 2.5nm , 优选小于 1.5nm 。

[0106] 所述表面粗糙度 R_a 利用扫描力显微镜 (Digital Instruments) 通过对玻璃衬底上大约 150nm 厚的聚合物层进行 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 面积扫描测得。

[0107] 根据本发明的电极第一层的表面粗糙度显著小于已知的 EP-A686662 中的电极, 例如, 使得利用本发明的电极 OLED 和 OSC 的短路可能性得以降低。

[0108] 根据本发明的电极的第一层还优选干膜厚度为 10 到 500nm , 特别优选为 20 到 200nm , 最佳优选 50 到 200nm 。根据本发明的电极的第二层优选干膜厚度为 5 到 300nm , 特别优选为 10 到 200nm , 最佳优选 50 到 150nm 。

[0109] 在优选实施方式中, 电极含有第一层, 其由聚阴离子和具有通式 (I) 的重复单元的聚噻吩构成, 其中 R、A 和 x 的含义如上, 该第一层上施加了由含有聚合物阴离子和具有通式 (II-a) 和 / 或 (II-b) 的重复单元的聚噻吩构成的第二层。

[0110] 在最佳优选的实施方式中, 电极含有第一层, 其由聚苯乙烯磺酸和聚 (3,4- 乙撑二氧噻吩) 构成, 该第一层上施加了由聚苯乙烯磺酸和聚 (3,4- 乙撑二氧噻吩), 业界也称作 PEDT/PSA 或 PEDT : PSA 构成的第二层。

[0111] 根据本发明的电极非常适于用作电结构、优选光电结构中的电极, 特别是在有机发光二极管 (OLED)、有机太阳能电池 (OSC)、电泳或液晶显示器 (LCD) 和光学传感器中。

[0112] 光电结构通常包含两个电极 (其中至少一个是透明的) 以及两电极之间的光电活性涂层系统。在 OLED 的情况下, 光电结构是电致发光层装置, 下文中也简称为电致发光装置或 EL 装置。

[0113] 这种 EL 装置的最简单情况包括两个电极 (其中至少一个是透明的) 以及这两个电极之间的光电活性层。然而, 这种电致发光层结构中还可以包括其它的功能性层, 例如其它的电荷注入、电荷传输、或电荷阻断中间层。这种层结构是本领域技术人员已知的, 并在例如 (J. R. Sheats 等, Science 273(1996), 884) 中有所描述。一个层也可以具有多种功能。在上述最简单的 EL 装置的情况下, 光电活性层, 即通常为发光层, 可以具有其它层的功能。一个或两个电极可加到适当的衬底上, 即适当的载体上。然后使所述层结构具有合适的触点并任选进行围罩和 / 或包裹。

[0114] 多层系统的结构可以通过物理汽相淀积法 (PVD) 获得, 其中所述层从气相连续施加, 或者通过铸模法获得。物理汽相淀积法与荫罩法结合使用可制成采用有机分子作为发光体的结构化 LED。由于较高的加工速度并且产生的废料量较少, 从而节约了成本, 因此通常优选铸模的方法。

[0115] 如上面所述, 根据本发明的电极可以有利地通过溶液 / 分散液来制造。

[0116] 因而本发明还提供了一种由至少两个电极, 以及两电极之间的光电活性层组成的电致发光装置, 其中至少一个电极是透明的, 其特征在于其含有根据本发明的电极作为所

述透明电极。

[0117] 优选的电致发光装置包括了根据本发明的电极,其施加到适当的衬底上,即第一层和第二层上,发光层以及金属阴极。在这种 EL 装置中,所述含有至少一种有机空穴注入材料,优选的至少一种聚合物阴离子和至少一种具有通式 (II-a) 或 (II-b) 的聚噻吩的层例如可以起到空穴注入中间层的作用。任选地包括上面列出的其它功能性材料。

[0118] 特别地,所述导电层设置成与数个作为阳极的高导电性金属导线相接触。

[0119] 本发明的一种优选实施方式是由以下层顺序组成的 EL 装置:

[0120] 衬底 //(聚乙撑二氧噻吩 / 聚苯乙烯磺酸) 层 (第一层) //(聚乙撑二氧噻吩 / 聚苯乙烯磺酸) 层 (第二层) // 发光层 // 金属阴极。

[0121] 任选地包括其它功能性层。

[0122] 具有根据本发明的电极的相应结构在倒置型 OLED 或 OSC 结构中也很有利,即,在所述层以相反顺序组装的情况下。相应的倒置型 OLED 的优选实施方式如下:

[0123] 衬底 // 金属阴极 // 发光层 //(聚乙撑二氧噻吩 / 聚苯乙烯磺酸) 层 (第二层) //(聚乙撑二氧噻吩 / 聚苯乙烯磺酸) 层 (第一层)。

[0124] 倒置型 OLED,特别是与有源矩阵衬底相结合的,受到了很大关注。有源矩阵衬底通常是非透明的 Si 层,其中晶体管电路在各发光像素之下。

[0125] 如果根据本发明的电极用于倒置型 OLED 中时,通常首先将第二层施加到发光层上,如上所述,然后该第二层一固化,就将第一层施加到该发光层上,如上所述。

[0126] 合适的发光材料和用于金属阴极的材料是通常用于光电结构中并且为本领域技术人员已知的那些。金属阴极优选由低逸出功的金属制成,例如 Mg、Ca、Ba、Cs 或金属盐类如 LiF。优选用共轭聚合物如聚亚苯基亚乙烯基或聚茱萸或者低分子量发光体种类之中的发光体,业界也称作“小分子物质”,例如三 (8- 羟基喹啉) 铝 (Alq_3),作为发光材料。

[0127] 在光电结构中,根据本发明的电极与已知的电极相比具有许多优点:

[0128] a) 例如在 OLED 和 OSC 中,不需要 TCO 层,例如 ITO,或薄金属层。

[0129] b) 在柔性衬底的情况下,衬底的弯折不会导致易碎 TCO 层的破裂以及光电结构的失效,因为这些聚合物层非常有柔性和韧性。

[0130] c) 有机层的结构比无机层,例如 ITO 简单。有机层可以用溶剂,通过光辐射 (UV) 或通过热辐射 (激光消融) 再次去除。

[0131] 根据本发明的双层电极包括第一和第二层,其与已知的聚合物电极相比也具有明显的优势。特别是由于细微的颗粒结构和低表面粗糙度,具有本发明的电极的 OLED 和 OSC 的短路可能性大大降低。第一层显著提高的导电性也令人惊讶,因为文献中记载减小颗粒尺寸会增加所得层的表面电阻 (A. Elschner 等, Asia Displa IDW 2001, OEL3-3, p. 1429)。即使加入提高导电性的添加剂也应当不会抵消颗粒精细度对导电性的这种反面影响,更何况是进一步提高其导电性了。OLED 的电致发光效率可以通过使用根据本发明的电极而显著提高。特别是使用根据本发明特别优选的实施方式的电极,其中第一和第二电极层都含有 PEDT : PSA,在相同的装置电流下电致发光效率与单层电极相比能够增加 1 到 3 个数量级。

[0132] 由于两层中仅有的电活性成分是导电性聚噻吩,而聚合物阴离子是电惰性的并且主要用于使导电性聚合物或聚噻吩在聚合过程中保持在溶液中并使增强导电性的添加剂在 120℃ 以上的干燥温度下基本上挥发掉,因而获得的效果是预期之外的。

[0133] 为了使阳极触点和 OLED 阳极之间的电压降保持得非常低,可以使用金属制成的高度导电性导线,即母线。

[0134] 在无源矩阵 OLED 显示器的情况下,本发明可以省去 ITO 地址线。在其位置处,与本发明的电极相结合的金属导电(母线)进行阳极侧寻址(参见图 1)。将具有高导电性的导电线 2a 和像素帧 2b 加到透明载体 1 上,例如玻璃板。它们可以通过金属的汽相淀积法施加或者通过廉价的金属焊料印制法施加。然后将聚合物电极层 3 淀积到所述帧上。首先任选地施加增粘剂,然后是第一电极层,最后是第二电极层。这些层优选通过旋涂法、印刷法和喷墨印刷法施加。余下的结构对应于标准无源矩阵 OLED 中的结构并且是本领域技术人员已知的。

[0135] 在均匀发光的 OLED(OLED 灯)中,本发明可以省去 ITO 电极。在其位置处,与本发明的电极相结合的金属导电(母线)起着全表面阳极的功能(参见图 2)。将具有高导电性的导电线 2 加到透明载体 1 上,例如玻璃板,例如以前一段中所述的方式。然后将聚合物电极层 3 以前一段所述的顺序淀积到上面。余下的结构对应于标准 OLED 灯中的结构。

[0136] 特别适用于制造第一电极层的分散液同样在文献中没有记载,因而由本发明提供。

具体实施方式

[0137] 以下的实施例用于以举例的方式解释本发明,而不应当理解成是一种限制。

[0138] 实施例

[0139] 以下给出的颗粒尺寸分布是利用分析超速离心机测得的,如 H. G. Müller ;Progr. Colloid Polym. Sci. 127 (2004) 9-13 中所述。

[0140] 按照 ASTM D 1003 根据波长测定光透射比,并按照 ASTM E308 用其计算标准颜色值 Y。对于完全透明的样品来说, $Y = 100$,对于不透明样品来说, $Y = 0$ 。在光学工程的术语中, $Y(D65/10^\circ)$ 应理解成利用标准光类型 D65 在 10° 的角度下观察到的标准颜色值(cf. ASTM E308)。利用 UV/VIS 分光光度计(具有光积分球的 PerkinElmer 900)测定透光率,未涂布的玻璃衬底放在对照光束路径中。

[0141] 利用具有恒温器的 Haake RV 1 流变仪测量溶液粘度。在洁净而干燥的量杯中称重 $13.5\text{g} \pm 0.3\text{g}$ 的被测溶液,放入测量狭缝中并在 20.0°C 、 100s^{-1} 的剪切速率下测量。

[0142] 导电性应理解成是比电阻的倒数。这是根据导电聚合物层的表面电阻和膜厚度的乘积计算出的。导电聚合物的表面电阻根据 DIN EN ISO 3915 测定,聚合物层的厚度用尖针式形貌检测仪测定。

[0143] 表面粗糙度 Ra 利用扫描力显微镜(Digital Instruments)通过对玻璃衬底上大约 150nm 厚的聚合物层进行 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 面积扫描测得。

[0144] 实施例 1

[0145] 制备用于制造第一电极层的 PEDT : PSA 分散液

[0146] a) (根据本发明)在市场上可买到的聚乙撑二氧噻吩 / 聚苯乙烯磺酸分散液(PEDT : PSA 分散液)中,其中聚乙撑二氧噻吩 / 聚苯乙烯磺酸重量比为 1 : 2.5,固含量大约为 1wt. %,在 100s^{-1} 的剪切速率和 20°C 下粘度大约为 300mPas(H. C. Starck GmbH 的 **Baytron®** PHCV4),通过均匀化处理建立 d50 值为 25um 的颗粒尺寸分布,即 50wt. % 的颗

粒小于 25nm。然后浓缩该分散液从大约 1wt. % 到固含量为 1.7wt. %, 过滤 (Pa11, 孔大小 : 0.2 μm), 然后与 5wt. % 的二甲基亚砜 (DMSO) 混合。在 20.0 $^{\circ}\text{C}$ 、100 s^{-1} 的剪切速率下该溶液的粘度大约为 45mPas。

[0147] b) (比较例) 过滤市场上可买到的聚乙撑二氧噻吩 / 聚苯乙烯磺酸分散液 (PEDT : PSA 分散液), 其中聚乙撑二氧噻吩 / 聚苯乙烯磺酸重量比为 1 : 2.5, 固含量大约为 1wt. %, 在 100 s^{-1} 的剪切速率和 20 $^{\circ}\text{C}$ 下粘度大约为 300mPas (H. C. Starck GmbH 的 **Baytron**[®] PHC V4), 颗粒尺寸分布的 d50 值为 25nm。由于其粗糙性, 这种分散液只能过滤通过 10 μm 的过滤器。

[0148] c) (比较例) 如 1b) 中所述制造 PEDT : PSA 分散液, 然后与 5wt. % 二甲基亚砜混合。由于其粗糙性, 这种分散液也只能过滤通过 10 μm 的过滤器。

[0149] 实施例 2

[0150] 第一电极层的制备和表征

[0151] a) (根据本发明) 将玻璃衬底切割成 50 $\times$ 50 mm^2 , 清洁并用 UV/ 臭氧活化 15 分钟。然后将实施例 1a) 的分散液通过旋涂器以特定的旋转速度和 500rpm/sec 的加速度在该玻璃衬底上涂布 30 秒。利用荫罩来汽相淀积平行的银触点并测定表面电阻。用尖针式形貌检测仪 (Tencor 500) 测定膜厚度, 用扫描力显微镜 (Digital Instruments) 测定表面粗糙度。

[0152] b) (比较例) 如 2a) 所述制备玻璃衬底, 用实施例 1b) 的分散液涂布, 并测定其标准颜色值、表面电阻、膜厚度和表面粗糙度。

[0153] c) (比较例) 如 2a) 所述制备玻璃衬底, 用实施例 1c) 的分散液涂布, 并测定其标准颜色值、表面电阻、膜厚度和表面粗糙度。

[0154] 表 1 : 实施例 2a)、b) 和 c) 的第一电极层的膜厚度、

[0155] 导电性、标准颜色值和表面粗糙度

[0156]

实施例	旋转速度 [rpm]	膜厚度 [nm]	导电性 [S/cm]	标准颜色值 Y (D65/10 $^{\circ}$)	表面粗糙度 Ra [nm]
2a)	950	129	621	89.1	1.39
2b)	1250	146	56	86.9	1.93
2c)	1200	158	601	85.3	3.53

[0157] 实施例 2a) 到 2c) 的电极层的比较表明, 除具有相当的膜厚度和标准颜色值, 实施例 2a) 的第一电极层的导电性最高, 同时表面粗糙度最低。

[0158] 实施例 3

[0159] 无第二电极层的 OLED 的制备

[0160] 1. 具金手指 (metallic finger) 的衬底

[0161] 将玻璃衬底切割成 50 $\times$ 50 mm^2 并清洁。然后利用荫罩将银中的金手指汽相淀积到衬底上。将 1mm 宽、5mm 间隔的平行金属线通过与其垂直并且高度为 170nm 的中心条

(central bar) 相连接。清洁并用 UV/ 臭氧 (UVP Inc., PR-100) 活化衬底 15 分钟之后即刻进行涂布。

[0162] 2. 利用根据本发明的 PEDT : PSA 分散液施加第一电极层

[0163] 将大约 2ml 实施例 1a) 的分散液倒在具有金手指的衬底上并通过旋涂器以 1000rpm 的速度和 500rpm/sec 的加速度在玻璃衬底上涂布 30 秒。然后将具有仍然湿润的电极层的衬底放在热板上,用 Petri 盘覆盖,在 200℃ 下干燥 5 分钟。所述电极层大约 170nm 厚,导电率为 356S/cm。

[0164] 3. 施加发光层

[0165] 将大约 2ml 1wt. % 的发光体 Greenn 1300LUMATION™ 的二甲苯溶液 (下文中也简称 DGP) (Dow Chemical Company) 过滤 (MilliporeHV, 0.45 μm) 并涂布于干燥的第一电极层上。以 500rpm 的速度和 200rpm/sec 的加速度旋转所述盘 30 秒从而倾去发光体的上清液。然后将这样涂布的衬底在 110℃ 的热板上干燥 5 分钟。总涂层厚度为 250nm。

[0166] 4. 施加金属阴极

[0167] 将金属电极汽相淀积到发光层上。用于该步骤的汽相淀积系统 (Edwards) 构造成惰性气体的手套箱 (Braun)。将衬底放在下面具有发光层的荫罩上。荫罩中的孔径为 2.0mm, 间隔 5.0mm。将荫罩设置成使得所述孔恰好处于金手指之间。在 $p = 10^{-3}$ Pa 的压力下,从两个汽相淀积舟中先后顺次汽相淀积 5nm 厚的 Ba 层和 200nm Ag 层。汽相淀积速率为 Ba : **10 Å** /sec, Ag : **20 Å** /sec。

[0168] 5. 该 OLED 的表征

[0169] 对于光电性质来说,将 OLED 的两个电极通过导电线连接到电源上。将正极连接到金手指上,负极连接到汽相淀积的圆形金属电极之一上。

[0170] 记录 OLED 电流和电致发光强度 (EL) 对电压的依赖性 (Keithley2400 电流 / 电压源)。用带静电计 (Keithley 6514) 的光电二极管 (EG&GC30809E) 测定 EL,并用亮度计 (Minolta LS-100) 测定亮度。

[0171] 实施例 4

[0172] 根据本发明的具有第一和第二电极层的 OLED 的制备

[0173] 其操作如实施例 3,其不同之处在于在步骤 2 和 3 之间施加了由 PEDT : PSA 构成的第二电极层。为此,将预先经过过滤 (Millipore HV, 0.45 μm) 的 2ml PEDT : PSA 水分散液 (H. C. Stareck GmbH 的 **Baytron**® P CH8000, PEDT : PSA 重量比为 1 : 20,固含量大约为 2.5wt. %,在 700s^{-1} 和 20℃ 下粘度大约为 12mPas) 通过旋涂器以 1000rpm 的速度和 200rpm/sec 的加速度在玻璃衬底上涂布 30 秒。然后将具有仍然湿润的第二电极层的衬底放在热板上,用 Petri 盘覆盖,在 200℃ 下干燥 5 分钟。两个电极层总共膜厚度为 270nm。

[0174] 表 2 : 实施例 3 和 4 的 OLED 的电流 I、亮度 L 和效率 η

[0175]

	4V			8V		
	I[mA/cm ²]	L[cd/m ²]	η [cd/A]	I[mA/cm ²]	L[cd/m ²]	η [cd/A]
实施例 4	7.0	19	0.27	385.4	7230	1.88
实施例 3	18.9	660	3.48	503.2	20148	4.00

[0176] 该比较表明,在相关电压范围内,实施例 4 的根据本发明的具有两层电极的 OLED 令人惊讶地比只有一层电极的实施例 3 的 OLED 具有明显较高的亮度 L 和效率 η。

[0177] 比较例 5

[0178] 其操作如实施例 3,在膜厚度方面有以下不同:

[0179] 装置结构:

[0180] 金手指 // 第一电基层 (75nm) // DGP (80nm) // Ba // Ag

[0181] 实施例 6 (根据本发明)

[0182] 其操作如实施例 4,在膜厚度方面有以下不同:

[0183] 装置结构:

[0184] 金手指 // 第一电基层 (75nm) // 第二电极层 (80nm) // DGP (80nm) // Ba // Ag

[0185] 比较例 7

[0186] 其操作如实施例 5,不同点如下:用实施例 1b) 的分散液替代实施例 1a) 的分散液制造第一电极层。

[0187] 装置结构:

[0188] 金手指 // 第一电基层 (80nm) // DGP (80nm) // Ba // Ag

[0189] 比较例 8

[0190] 其操作如实施例 6,不同点如下:用实施例 1b) 的分散液替代实施例 1a) 的分散液制造第一电极层。

[0191] 装置结构:

[0192] 金手指 // 第一电基层 (80nm) // 第二电极层 (80nm) // DGP (80nm) // Ba // Ag

[0193] 所述 OLED 的表征如实施例 3 和 4 中所述进行。

[0194] 表 3:实施例 5 到 8 的 OLED 的电流 I、亮度 L 和效率 η

[0195]

	4V				8V			
	I[mA/cm ²]	L[cd/m ²]	η [cd/A]	I+/I-	I[mA/cm ²]	L[cd/m ²]	η [cd/A]	I+/I-
实施例 5	28.6	128	0.45	1.40E+01	524.5	9052	1.73	1.84E+01
实施例 6	21.4	1300	6.07	3.50E+05	477.6	25730	5.39	7.09E+04
实施例 7	17.1	138	0.80	4.20E+00	500.0	18600	3.72	7.42E+00
实施例 8	25.7	1628	6.33	4.20E+01	383.7	21700	5.66	1.88E+01

[0196] 所述比较再次表明,在相关电压范围内,实施例 6 的根据本发明的具有两层电极

的 OLED 令人惊讶地比只有一层电极的比较例 5 和 7 的 OLED 具有明显较高的亮度 L 和效率 η 。此外,该比较表明,实施例 6 的根据本发明的具有根据本发明的分散液制成的两层电极的 OLED 比较例 8 的具有两层电极的 OLED 具有高得多的整流比 (I_{+}/I_{-})。

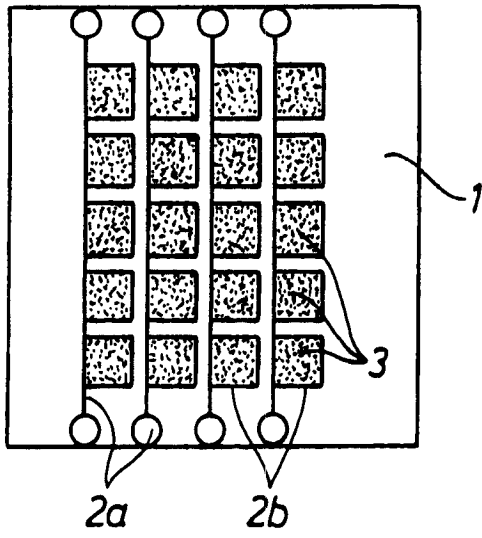


图 1

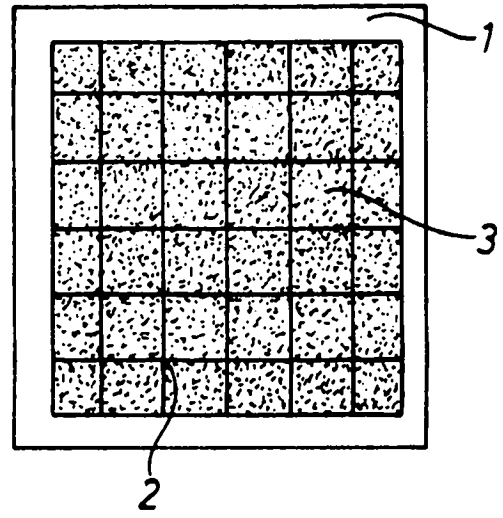


图 2

专利名称(译)	用于光电构造的透明聚合物电极		
公开(公告)号	CN1983661B	公开(公告)日	2013-09-25
申请号	CN200610168470.4	申请日	2006-12-14
[标]申请(专利权)人(译)	史达克有限公司		
申请(专利权)人(译)	H.C.施塔克公司		
当前申请(专利权)人(译)	H.C.施塔克股份有限公司		
[标]发明人	A埃施纳 PW洛维尼克 F乔纳斯		
发明人	A·埃施纳 P·W·洛维尼克 F·乔纳斯		
IPC分类号	H01L51/00 H01L51/48 H01L51/46 H01L51/56 H01L51/54 H01L21/28 H01L23/48 G02F1/1343 H01B1/12 C08L65/00 C08K5/00		
CPC分类号	H01L51/441 C08G61/123 C08G61/126 H01B1/127 H01L27/3288 H01L51/0021 H01L51/0037 H01L51/5088 H01L51/5206 H01L51/5215 H01L2924/0002 Y02E10/549 Y02P70/521 Y10T428/31533		
优先权	102005060159 2005-12-14 DE		
其他公开文献	CN1983661A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种由导电性聚合物制造透明多层电极的方法，通过这种方法制造的电极以及其在光电构造中的用途。

