[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08L 81/00
C09K 11/06
H01L 33/00
H01L 51/30

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510009037.1

[43] 公开日 2005 年 8 月 17 日

[11] 公开号 CN 1654542A

[22] 申请日 2005.2.16
[21] 申请号 200510009037.1
[30] 优先权
[32] 2004.2.10 [33] DE [31] 102004006583.7
[71] 申请人 H. C. 施塔克股份有限公司
地址 联邦德国戈斯拉
[72] 发明人 A·埃尔施纳 K·罗伊特
P·W·勒维尼希

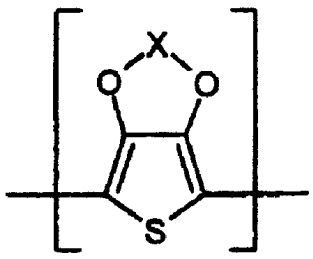
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘元金 邹雪梅

权利要求书 3 页 说明书 23 页

[54] 发明名称 用于改进有机发光二极管的聚噻吩配方

[57] 摘要

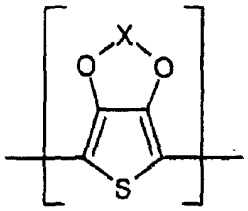
本发明涉及包含含有通式(I)重复单元的聚噻吩以及含有 $SO_3^-M^+$ 或 COO^-M^+ 基团的进一步聚合物的配方，其用途，和包含含有这些配方的空穴注入层的电致发光装置。



(I),

ISSN1008-4274

1. 一种配方，其包含至少一种有通式（I）重复单元的聚噻吩



(I),

式中

X 表示$-(CH_2)_x-CR^1R^2-(CH_2)_y-$，其中

R^1 表示$-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-R^3$，

其中

R^3表示$SO_3^-M^+$或COO^-M^+，式中M^+表示H^+、Li^+、Na^+、K^+、Rb^+、Cs^+或NH_4^+，

s 是 0－10 的整数，且

p 是 1～18 的整数，

或表示$-(CH_2)_q-O(CH_2CH_2O)_rR^4$，

其中

R^4表示任选取代的C_1-C_4烷基，

q 表示 0－10 的整数，且

r 表示 1～12 的整数，

R^2 独立于R^1地表示 H，线型或支化的任选取代的C_1-C_{20}烷基，C_6-C_{14}芳基，或$-(CH_2)_s-O-(CH_2)_pR^3$或$-(CH_2)_q-O(CH_2CH_2O)_rR^4$，

式中R^3、s、p、R^4、q 和 r 有为R^1给出的含义，且

x、y 在每种情况下都彼此独立地表示 0～9 的整数，

和至少一种含有$SO_3^-M^+$或COO^-M^+基团的进一步聚合物，其中M^+表示H^+、Li^+、Na^+、K^+、Rb^+、Cs^+或NH_4^+。

2. 按照权利要求 1 的配方，其特征在于

M^+ 彼此独立地表示H^+、Na^+或K^+，

s 是 0～3 的整数，

p 是 2～6 的整数，和

x,y 在每一种情况下都彼此独立地表示 0－3 的整数。

3. 按照权利要求 1 或 2 的配方，其特征在于

M^+ 表示 H^+，

s 表示 0 或 1，

p 表示 3、4 或 5，且

x,y 在每种情况下都彼此独立地表示 0、1 或 2。

4. 按照权利要求 1～3 中至少一项的配方，其特征在于 R^2 表示 H。

5. 按照权利要求 1～4 中至少一项的配方，其特征在于它含有聚合物羧酸、聚合物磺酸或者含有磺酸基的部分氟化或全氟化聚合物、或其各自的盐作为至少一种含 $SO_3^-M^+$ 或 COO^-M^+ 基团的聚合物。

6. 按照权利要求 1～5 中至少一项的配方，其特征在于它含有聚苯乙烯磺酸（PSS）或 Nation®（四氟乙烯和聚（六氟环氧丙烷）单（四氟乙烯基磺酸）醚的氟乙烯基醚的共聚物）或其各自的盐作为至少一种含有 $SO_3^-M^+$ 或 COO^-M^+ 基团的聚合物。

7. 按照权利要求 1～6 中至少一项的配方，其特征在于它含有至少两种含有 $SO_3^-M^+$ 或 COO^-M^+ 基团的聚合物。

8. 按照权利要求 1～7 中至少一项的配方，其特征在于它含有 Nation®（四氟乙烯和聚（六氟环氧丙烷）单（四氟乙烯基磺酸）醚的氟乙烯基醚的共聚物）和聚苯乙烯磺酸（PSS）或其各自的盐作为含有 $SO_3^-M^+$ 或 COO^-M^+ 基团的聚合物。

9. 按照权利要求 1～8 中至少一项的配方，其特征在于它包含含有通式（I）重复单元的聚噻吩和含有 $SO_3^-M^+$ 或 COO^-M^+ 基团的聚合物，其中，聚噻吩/含有 $SO_3^-M^+$ 或 COO^-M^+ 基团的聚合物的重量比为 1:2～1:15。

10. 按照权利要求 1～9 中至少一项的配方，其特征在于它含有至少一种极性稀释剂。

11. 按照权利要求 10 的配方，其特征在于使用水、醇或含有这些的混合物作为极性稀释剂。

12. 按照权利要求 10 或 11 的配方，其特征在于使用水、甲醇、乙醇、正丙醇、2-丙醇或正丁醇或含有这些的混合物作为极性稀释剂。

13. 按照权利要求 1～12 中至少一项的配方的用途，用于 EL 装置、有机太阳能电池、有机激光二极管、有机薄膜晶体管或有机场效应晶

体管中空穴注入层或空穴传输层的生产，以及电极或导电涂层的生产。

14. 一种EL装置，包含至少两个电极，其中任选地至少一个施用于一种任选地透明的基材上；这两个电极之间的至少一个发射剂层；和这两个电极之一与该发射剂层之间的至少一个空穴注入层，其特征在于该空穴注入层含有按照权利要求1－12中至少一项的配方。

15. 一种有机发光二极管，包含按照权利要求14的EL装置。

用于改进有机发光二极管的聚噻吩配方

技术领域

本发明涉及含有聚噻吩和进一步聚合物的配方，其用途，和包含含有这些配方的空穴注入层的电致发光装置。

背景技术

电致发光装置（EL 装置）的特征在于当施加一个电压时它就发光并伴随电流流动。这样的装置早就在“发光二极管”（LED）的描述下已知。光的发射是由于如下事实：正电荷（“空穴”）和负电荷（“电子”）复合时发光。

技术上惯常使用的 LED 在非常大程度上全都由无机半导体材料组成。然而，近年来，已经知道其基本构成是有机材料的 EL 装置。

这些有机 EL 装置一般含有一层或多层有机电荷传输化合物。

一种 EL 装置的主要层结构如下：

1 载体，基材
2 基极电极
3 空穴注入层
4 空穴传输层
5 发射体层
6 电子传输层
7 电子注入层
8 顶部电极
9 接触点
10 涂层，封装

这种结构代表最详细的情况，而且可以通过省略个别层予以简化，使得一层能承担多项任务。在最简单的情况下，一种 EL 装置由两个电极组成，它们之间排列一个能执行所有功能包括光发射的有机层。

然而，在实践中已经发现，为了强化该发光二极管，该电致发光组件中电子注入层和/或空穴注入层是特别有利的。

从 EP-A 686 662 得知使用导电性有机聚合物导体例如聚（3,4-乙二氧基噻吩）和诸如聚羟基化合物或内酰胺的特定混合物作为电致发光显示器的电极。然而，在实践中已经发现，这些电极并没有足够的导电性，对于大面积显示器来说尤其如此。然而，其导电性对于小显示器（发光面积<1 cm^2）来说是足够的。

从 DE-A 196 27 071 得知使用聚合物有机导体例如聚（3,4-乙二氧基噻吩）作为空穴注入层。与没有采用聚合物有机中间层的结构相比，电致发光显示器的发光度因而可以显著提高。其电导率可以通过降低聚（3,4-烷二氧基噻吩）分散液的粒度来具体地加以调整。这样，就有可能防止相邻码址线之间的电串话、在被动式基体显示器中尤其如此（EP-A 1 227 529）。

然而，这些显示器的服务寿命对于很多实际应用来说仍然是不够的。

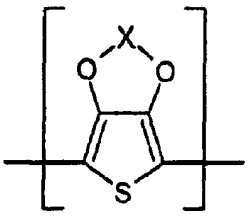
因此，目前存在着产生除高发光度（发光强度）外有比已知 EL 装置更长服务寿命、尤其高发光度时的更长服务寿命的 EL 装置的需要。

发明内容

因此本发明的目的在于发现和提供适用于生产这样的 EL 装置的材料。一个进一步目的在于从这些材料生产这样的 EL 装置。

令人惊讶地发现的是，迄今未知的、含任选取代的聚苯胺或聚吡咯或有特定取代的聚噻吩和可溶于极性溶剂的聚合物的配方非常适用于生产 EL 装置用空穴注入层，而且发现所得到的 EL 装置有比已知 EL 装置显著更长的服务寿命。

因此，本发明提供组合物/配方，包含至少一种任选取代的聚苯胺或聚吡咯或至少一种含有通式（I）重复单元的聚噻吩，



(I),

式中

X 表示$-(CH_2)_x-CR^1R^2-(CH_2)_y-$，其中

R^1 表示$-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-R^3$，

其中

R^3表示$SO_3^-M^+$或COO^-M^+，其中M^+表示H^+、Li^+、Na^+、K^+、Rb^+、Cs^+或NH_4^+，较好H^+、Na^+或K^+，特别好H^+，

s是0～10、较好0～3、特别好0或1的整数，和

p是1～18、较好2～6、特别好3、4或5，

或表示$-(CH_2)_q-O(CH_2CH_2O)_rR^4$，

其中

R^4表示任选取代的C_1-C_4烷基，

q表示0～10的整数，和

r表示1～12、较好2、3或4的整数，

R^2 独立于R^1地表示H，线型或支化的、任选取代的C_1-C_{20}烷基，C_6-C_{14}芳基，或$-(CH_2)_s-(CH_2)_pR^3$或$-(CH_2)_q-O(CH_2CH_2O)_rR^4$，其中$R^3$、s、p、$R^4$、q和r有为$R^1$给出的含义，和

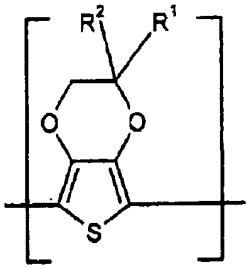
x,y 在每一种情况下都彼此独立地表示0～9、较好0～3、特别好0、1或2的整数，

和至少一种含有$SO_3^-M^+$或COO^-M^+基团的进一步聚合物，其中M^+表示H^+、Li^+、Na^+、K^+、Rb^+、Cs^+或NH_4^+，较好H^+、Na^+或K^+，特别好H^+。

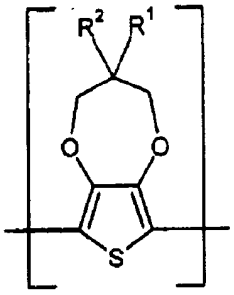
这里及以下，“有取代”这一术语，如无另外指出，则系指有选自下列组成的一组的化学基团的取代：

烷基、尤其C_1-C_{20}烷基，环烷基、尤其C_3-C_{20}环烷基，芳基、尤其C_6-C_{14}芳基，卤素、尤其Cl、Br、I，醚，硫醚，二硫化物，亚砜，砜，氨基，醛，酮，羧酸酯，氰基，烷基甲硅烷基和烷氧基甲硅烷基以及羧酰胺基。

通式（I）重复单元在一种聚噻吩内可以相同或不同。较好的是通式（I-a）和/或（I-b）的重复单元，



(I-a)

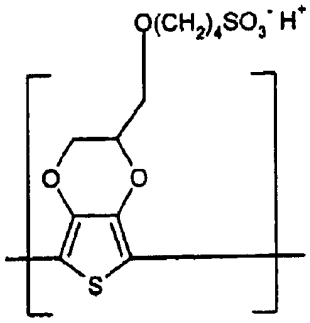


(I-b)

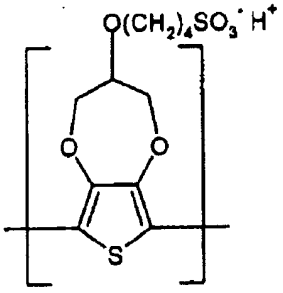
式中 R^1 和 R^2 有以上为通式（I）给出的含义。

具体实施方式

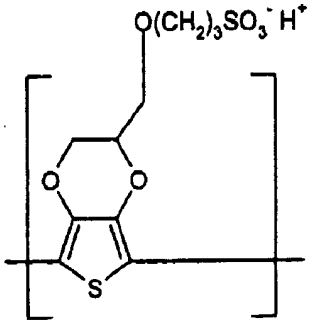
本发明的较好实施方案是包含至少一种含有式（I-a-1）和/或（I-b-1）和/或（I-a-2）和/或（I-b-2）的重复单元的噻吩的此类配方：



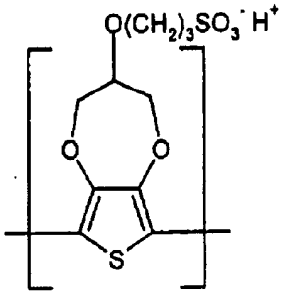
(I-a-1)



(I-b-1)



(I-a-2)

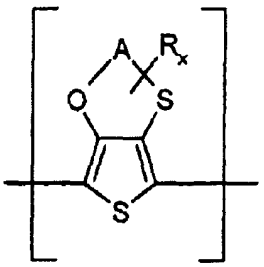


(I-b-2)

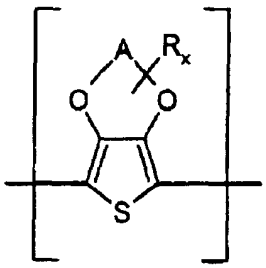
在该噻吩含有通式(I-a)和/或(I-b)和/或(I-a-1)和/或(I-b-1)和/或(I-a-2)和/或(I-b-2)的重复单元的情况下，基团 R^1 在每种情况下均可相同或不同，且基团 R^2 在每种情况下均可相同或不同，尽管较好基团 R^1 在每种情况下都相同且基团 R^2 在每种情况下都相同。

该聚噻吩可以由通式(I-a)、(I-a-1)和/或(I-a-2)的重复单元构成，或由通式(I-b)、(I-b-1)和/或(I-b-2)的重复单元构成，也可以由通式(I-a)和(I-b)、(I-a-1)和(I-b-1)和/或(I-a-2)和/或(I-b-2)的重复单元构成。在最后提到的情况下，该聚噻吩可以以任意比例含有通式(I-a)和(I-b)、(I-a-1)和(I-b-1)、和/或(I-a-2)和(I-b-2)的单元，尽管较好以该聚噻吩中重复单元总含量为基准为 65～99.5%、更好 75～99%、最好 75～85%的比例含有通式(I-a)、(I-a-1)和/或(I-a-2)的单元，且以该聚噻吩中重复单元总数为基准以 0.5～35%、较好 1～25%、最好 15～25%的比例含有通式(I-b)、(I-b-1)和/或(I-b-2)的单元，先决条件是两个比例的总和为 100%。

然而，除通式(I)、(I-a)和/或(I-b)、(I-a-1)和/或(I-b-1)、和/或(I-a-2)和/或(I-b-2)的重复单元外，该聚噻吩也可以含有其它重复单元，例如通式(II)和(III)的重复单元，



(II)



(III)

式中

A 表示任选取代的 C_1-C_5 烷基，

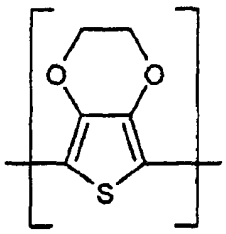
R 表示线型或支化的、任选取代的 C_1-C_{18} 烷基，任选取代的 C_5-C_{12} 环烷基，任选取代的 C_6-C_{14} 芳基，任选取代的 C_7-C_{18} 芳烷基，任选取代的 C_1-C_4 羟烷基，或羟基，

x 表示 0～8 的整数，和

在有若干个 R 与 A 连接的情况下，这些可以相同或不同。

作为基团 R 的任选进一步取代基，许多有机基团是适用的，例如烷基、环烷基、芳基、卤素、醚、硫醚、二硫化物、亚砜、砜、氨基、醛、酮、羧酸酯、氰基、烷基甲硅烷基、烷氧基甲硅烷基以及羧酰胺基。

除通式（I）、（I-a）和/或（I-b）、（I-a-1）和/或（I-b-1）、和/或（I-a-2）和（I-b-2）的重复单元外，该聚噻吩较好也可以含有式（III-a）的重复单元（3,4-乙二氧基噻吩单元）



(III-a)

在按照本发明的配方的较好实施方案中，通式（I）、（I-a）和/或（I-b）的重复单元中的 R^2 表示 H。

在按照本发明的配方的进一步较好实施方案中，通式（I）、（I-a）和/或（I-b）的重复单元中的 R^3 表示 $SO_3^-M^+$，式中 M^+ 有以上为通式（I）给出的含义。

在该聚噻吩是两种或更多种通式（I）重复单元——在此和以下，这也要理解为表示通式（I-a）和/或（I-b）或（I-a-1）和/或（I-b-1）或（I-a-2）和/或（I-b-2）的单元——或者通式（I）和（II）和/或（III）的重复单元——在此和以下也要理解为包括通式（IIIa）的单元——的共聚物的情况下，该共聚物可以无规地、交替地或作为嵌段含有这些重复单元。

在含有通式（I）重复单元且任选地进一步含有通式（II）和/或（III）的重复单元的共聚物中以及在含有通式（I）的重复单元的均聚物中，这些重复单元的偶合都可以是区域规则的和/或非区域规则的。

以该共聚物中重复单元的总数为基准，在包含式（I）和（II）和

/或（III）的结构单元的共聚物中通式（II）和/或（III）、较好式（III-a）的重复单元较好是以至多 50%、更好至多 30%的比例含于该共聚物中的。以重复单元总数为基准，通式（I）的重复单元是以至少 50%、较好至少 70%的比例含于该共聚物中。就此而言，可以含有通式（I-a）或（I-b）或（I-a）和（I-b）的重复单元。可以以任意混合比含有通式（I-a）和（I-b）的重复单元。在该共聚物，以通式（I）的重复单元总数为基准，较好以 65～100%、更好 75～99%、最好 75～85%的比例含有通式（I-a）的重复单元，而且以通式（I）的重复单元总数为基准，较好以 0～35%、更好以 1～25%、最好以 15～25%的比例含有通式（I-b）的重复单元，先决条件是两个比例的总和为 100%。

该聚噻吩较好在每一种情况下都在末端基团上带有 H。该聚噻吩总共含有 n 个通式（I）重复单元和任选地通式（II）和/或（III）重复单元，其中 n 是 2～1000、较好 3～100、更好 4～15 的整数。

在本发明范畴内，重复单元要理解为表示通式(I)、(II)或(III)的单元，无论该聚噻吩中是一次还是不止一次含有它们。换言之，通式（I）、（II）或（III）的单元，即使在聚噻吩中只有一次含有它们，也要理解为重复单元。

按照本发明的配方也可以包括那些除以上述含有通式（I）重复单元的聚噻吩类中至少一种外也进下含有导电聚合物例如聚苯胺或聚吡咯者。

以上所述含有通式（I）重复单元的聚噻吩类的生产在 EP-A 1 122 274 或 US 5,111,327 中有原理性描述。

对应单体化合物的聚合通常是在适当溶剂中以适当氧化剂进行的。适用氧化剂的实例是铁（III）盐、尤其 $FeCl_3$和芳香族与脂肪族磺酸的铁（III）盐，H_2O_2，$K_2Cr_2O_7$，$K_2S_2O_8$，$Na_2S_2O_8$，$KMnO_4$，过硼酸碱金属盐，过硫酸碱金属盐或铵盐，或这些氧化剂的混合物。进一步适用的氧化剂描述于诸如“Handbook of Conducting Polymers”（Ed. Skotheim, T.A.），Marcel Dekker: New York, 1986, Vol.1, 46-57 中。特别好的氧化剂是 $FeCl_3$、$Na_2S_2O_8$和 $K_2S_2O_8$或其混合物。聚合较好在-20℃～100℃的反应温度进行。特别好的是 20℃～100℃的反应温度。然后，任选地用至少一种离子交换剂处理反应溶液。

适用的溶剂是例如极性溶剂如水，醇如甲醇、乙醇、2-丙醇、正

丙醇、正丁醇、双丙酮醇、乙二醇、甘油，或这些的混合物。也适应的是脂肪族酮如丙酮和甲乙酮，脂肪族腈如乙腈，脂肪族的和环状酰胺如N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺（DMF）和1-甲基-2-吡咯烷酮（NMP），醚如四氢呋喃（THF），以及亚砜如二甲基亚砜（DMSO），或这些溶剂彼此的混合物或与前面列举的溶剂的混合物。

含有通式（I）重复单元的聚噻吩生产用对应单体化合物是已知的。其生产描述于诸如 Chevrot et al., J.Electroanal. Chem.1998,443,217-226,Leclerc et al., Adv. Mater. 1997,9,1087-1094和Reynolds et al., Polymer Preprints 1997, 38(2), 320.

所得到的聚噻吩容易溶于极性溶剂或溶剂混合物中。

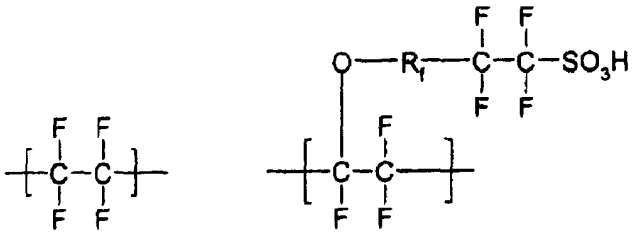
按照本发明的配方含有至少一种含$SO_3^-M^+$或COO^-M^+基团的进一步聚合物。本发明范围内含有$SO_3^-M^+$或COO^-M^+基团的适用聚合物较好是那些不含有完全共轭主链、以下也简称非共轭的聚合物。较好，这些聚合物可溶于极性溶剂如水，醇如甲醇、乙醇、2-丙醇、正丙醇、正丁醇、双丙酮醇、乙二醇、甘油，脂肪族酮如丙酮和甲乙酮，脂肪族腈如乙腈，脂肪族的和环状酰胺如 N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺（DMF）和1-甲基-2-吡咯烷酮（NMP），醚如四氢呋喃（THF），以及亚砜如二甲基亚砜（DMSO），或含有这些的混合物，较好可溶于水，醇如甲醇、乙醇、2-丙醇、正丙醇和丁醇或其混合物。

可以作为实例提到的、含有$SO_3^-M^+$或COO^-M^+基团的适用聚合物是聚合物羧酸例如聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸或聚马来酸，或聚合物磺酸例如聚苯乙烯磺酸和聚乙烯基磺酸。也适用的是乙烯基羧酸和乙烯基磺酸与其它可聚合单体例如丙烯酸酯和苯乙烯的共聚物，或者含有部分氟化或全氟化$SO_3^-M^+$或COO^-M^+基团的聚合物。特别适用的是聚苯乙烯磺酸、聚（苯乙烯磺酸共马来酸）、聚（乙烯基磺酸）、或含有磺酸基和CF_2基的市售聚合物例如 Nation®（四氟乙烯和聚（六氟环氧丙烷）单（四氟乙烯基磺酸）醚的三氟乙烯基醚的共聚物）。

在较好的实施方案中，按照本发明的配方包含一种含有 $SO_3^-M^+$或COO^-M^+基团的部分氟化或全氟化聚合物作为至少一种含有 $SO_3^-M^+$或COO^-M^+基团的聚合物。

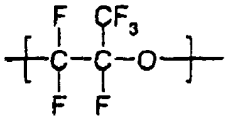
含有部化氟化或全氟化$SO_3^-M^+$或COO^-M^+基团的此类聚合物是例如那

些含有式（III-a）和（III-b）重复单元的聚合物，



(III-a) (III-b)

式中 R^f 表示一种有至少一个、较好 1－30 个式（III-c）重复单元的基团



(IV-c)

这样的全氟化聚合物是例如可以商品名 Nation®或以商品名 Liquion® 呈溶解形式购得的聚合物。

在特别好的实施方案中，按照本发明的配方含有 Nation®（四氟乙烯和聚（六氟环氧丙烷）－（四氟乙烯基磺酸）醚的三氟乙烯基醚的共聚物）作为至少一种含有 $SO_3^-M^+$ 或 COO^-M^+ 基团的聚合物。

在进一步较好实施方案中，按照本发明的配方含有至少两种含有 $SO_3^-M^+$ 或 COO^-M^+ 基团的聚合物。在一种特别好的实施方案中，按照本发明的配方含有 Nation®和聚苯乙烯磺酸（PSS）作为含有 $SO_3^-M^+$ 或 COO^-M^+ 基团的聚合物。

该聚酸的分子量较好是 1,000～2,000,000、更好 2,000－500,000。该聚酸或其碱金属盐是商业上可得的，例如聚苯乙烯磺酸和聚丙烯酸，然而也可以用已知工艺生产（见诸如 Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Vol. E 20 Makromolekulare Stoffe, Part 2, (1987), p.1141 ff.）。

按照本发明的配方，相对于 1 重量份含有通式（I）重复单元的聚

噻吩而言，含有较好 1～30 重量份、更好 2～15 重量份含有 $SO_3^-M^+$或 COO^-M^+基团的一种或多种聚合物．最好，按照本发明的配方包含含有通式（I）重复单元的一种或多种聚噻吩和含有 $SO_3^-M^+$或 COO^-M^+基团的一种或多种聚合物，聚噻吩与含有 $SO_3^-M^+$或 COO^-M^+基团的聚合物的重量比为 1 比 2(1:2)～1 比 15(1:15)、尤其 1 比 3(1:3)～1 比 15(1:15)．

聚噻吩与含有 $SO_3^-M^+$或 COO^-M^+基团的聚合物的这个比值可以直接通过混合这两种成分来调整．

进而，按照本发明的配方较好可以含有至少一种极性稀释剂．本发明范围内的极性稀释剂（溶剂）要理解为系指溶度参数δ为 16 $MPa^{1/2}$以上、较好 19 $MPa^{1/2}$以上的稀释剂．溶度参数的测定通常在标准温度（20℃）进行．关于溶度参数的测定和计算，见 J.Brandrup et al., Polymer Handbook, 4th Edition, 1999, VII/675～VII/688．关于溶度参数表，诸如见 J.Brandrup et al., Polymer Handbook, 4th Edition, 1999, VII/688－VII/697．较好的极性稀释剂是水，醇例如甲醇、乙醇、2-丙醇、正丙醇、正丁醇、双丙酮醇、乙二醇、甘油、脂肪族酮如丙酮和甲乙酮，脂肪族腈如乙腈，脂肪族和环状的酰胺如N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺（DMF）和 1-甲基-2-吡咯烷酮（NMP），醚如四氢呋喃（THF），以及亚砜如二甲基亚砜（DMSO），或含有这些的混合物．特别好的极性溶剂是水、醇、或含有这些的混合物，最好的是水、甲醇、乙醇、正丙醇、2-丙醇、或正丁醇、或含有这些的混合物。

这样一些含有至少一种极性稀释剂的新配方较好含有 99.99～80 wt%、特别好 99.8～95 wt%极性稀释剂而且有 0.01～20 wt%、更好 0.2～5 wt%的固体含量，即它们含有总共 0.01～20 wt%、更好 0.2～5 wt%聚噻吩、含有 $SO_3^-M^+$或 COO^-M^+基团的聚合物、和任选地进一步成分例如粘结剂、交联剂和/或表面活性剂，这些成分呈溶解和/或分散形式．

含有至少一种极性稀释剂的新配方在 20℃的粘度典型地在该稀释剂的粘度与 200 mPas 之间，较好<100 mPas．

为了调整所希望的固体含量和必要的粘度，可以通过蒸馏、较好真空蒸馏、或用其它方法如过滤从该配方中除去所希望数量的稀释剂。

有机聚合物粘结剂和/或有机低分子量交联剂或表面活性剂也可以添加到按照本发明的配方中．在诸如 EP-A 564 911 中描述了适用粘结剂。例如，可以列举聚乙烯基卡唑、甲硅烷例如 Silquest® A187 (Osi Specialities 公司)、或表面活性剂例如氟化表面活性剂 FT 248（拜耳公司，全氟辛基磺酸四乙铵盐）．这些配方较好只含有 EP-A 991 303 中所述区间内的少量离子型杂质。较好，这些配方含有<1000 ppm 离子型杂质。

按照本发明的配方可以用各种方法生产．例如，可以将至少一种聚噻吩与至少一种含有 $SO_3^-M^+$ 或 COO^-M^+ 基团的聚合物混合、任选地将至少一种稀释剂添加到这种混合物中、且较好使其完全地或部分地溶解于至少一种稀释剂中．也可以事先将至少一种聚噻吩溶解于至少一种稀释剂中，且事先将至少一种含有 $SO_3^-M^+$ 或 COO^-M^+ 基团的聚合物溶解于至少一种稀释剂中，然后混合这两种溶液．然后任选地诸如用蒸馏或用其它方法从这种混合物中完全地或部分地脱除一种或多种稀释剂．也存在着用以下方法生产按照本发明的配方的可能性：首先在至少一种适用溶剂中用至少一种适用氧化剂使对应单体化合物聚合来生产一种或多聚噻吩，其中要么该溶剂对应于以上所列极性稀释剂之一，要么可以在该聚合完成之后进行适当溶剂交换或进一步溶剂添加．然后，可以使至少一种含有 $SO_3^-M^+$ 或 COO^-M^+ 基团的聚合物——任选地同样溶解于至少一种稀释剂中——与该聚噻吩溶液混合或添加到此溶液中．然后，任选地可以从这种混合物中完全地或部分地脱除一种或多种稀释剂。

令人惊讶地是，按照本发明的配方非常适用于生产 EL 装置、有机太阳能电池、有机激光二极管、有机薄膜晶体管或有机场效应晶体管中的空穴注入层或空穴传输层，而且适用于生产电极或导电涂层。

因此，本发明也提供按照本发明的配方用于生产 EL 装置中的空穴注入层和用于生产电极或导电涂层的用途。

具体地说，有一个含有按照本发明的配方的空穴注入层的 EL 装置是以高发光度（发光强度）和比已知 EL 装置显著更长服务寿命为特征的。

因此，本发明也提供包含一个以按照本发明的配方为基础的空穴注入层的 EL 装置。较好的是那些包含下列部分的 EL 装置：至少两个

电极，其中至少一个任选地安装于一种任选透明的基材上；这两个电极之间的至少一个发射层；和这两个电极之一与该发射层之间的至少一个空穴注入层，其特征在于该空穴注入层含有按照本发明的配方。

在很多大面积 EL 装置例如大面积电致发光显示元件的生产中，当电流传导性电极中至少一个由一种透明导电材料组成时，较为有利。作为这样的透明导电电极材料，适用的是诸如：

a） 金属氧化物，例如铟-锡氧化物（ITO）、锡氧化物（NESA）、掺杂锡氧化物、掺杂锌氧化物等，

b） 半透明金属薄膜，例如 Au、Pt、Ag、Cu 等，

c） 半透明导电聚合物，例如聚噻吩、聚苯胺、聚吡咯等。

在不由以上所列透明导电材料之一组成的电极的情况下，它较好是一种金属电极、尤其一种金属阴极。

金属阴极的适用材料是那些常用于电光学结构且业内技术人员已知的材料。适合用来作为金属阴极的，较好是低功函金属例如 Mg、Ca、Ba 或金属盐例如 LiF 的阴极。

适合用来作为任选透明基材的是诸如玻璃、甚薄玻璃（可挠曲玻璃）或塑料、较好塑料薄膜。

特别适用的塑料是：聚碳酸酯、聚酯例如 PET 和 PEN（聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚萘二羧酸乙二醇酯），共聚碳酸酯，聚丙烯酸酯，聚砜，聚醚砜（PES），聚酰亚胺，聚乙烯，聚丙烯或环状聚烯烃和环状烯烃共聚物（COC），加氢苯乙烯聚合物或加氢苯乙烯共聚物。

适用的聚合物基材可以是例如薄膜如聚酯薄膜、住友公司的 PES 薄膜、或拜耳公司的聚碳酸酯薄膜（Makrofol®）。

可以在基材与电极之间安排一个粘合剂层。适用的粘合剂是诸如甲硅烷类。较好的是环氧甲硅烷，例如 3-环氧丙基丙基三甲氧基甲硅烷（Silquest® A187,Osi Specialities 公司）。也可以使用有亲水表面性能的其它粘合剂。因此，例如，有人将一个 PEDT:PSS 薄层描述为一种适用于 PEDT 的粘合剂（Hohnolz et al., Chem. Commun. 2001, 2444-2445）。

按照本发明的 EL 装置的发射层含有至少一种发射材料。适用的发射材料是常用于电光学结构和业内技术人员已知的那些。适用发射材料较好是共轭聚合物例如聚苯撑亚乙烯基和/或聚芴，如 WO-A

90/13148 中所述的聚对苯撑亚乙烯基衍生物和聚芴衍生物，或者在专家圈里也称为“小分子”的低分子量发射剂类别的发射剂，例如铝络合物如三（8-羟基喹啉酸根合）铝（Alq_3）、荧光染料如喹吖啶酮、或磷光发射剂如 Ir（ppy）$_3$。发射剂材料的描述见例如 DE-A 196 27 071。

除以上所列各层外，在这样一种电致发光层结构（EL 装置）中还可以含有进一步的功能层，例如进一步的电荷注入层如电子注入层、电荷传输层或电荷阻断电间层。这样的层复合体是业内技术人员已知的，其描述见诸如 J.R.Sheats et al.，Science 273，（1996），884。例如，以上列举的发射剂材料可以与一个空穴传输中间层组合用于空穴注入层与发射剂层之间（参看例如 US 4,539,507 和 US 5,150,006）。

这样的 EL 装置的基本生产是业内技术人员已知的。它们可以诸如这样产生：从溶液或通过蒸气沉积，将一个电极施用于一种基材上。例如，金属氧化物电极或半透明金属薄膜电极较好用蒸气沉积法施用，而半透明导电聚合物电极较好从溶液施用到基材上。粘合剂可以任选地在电极材料施用到基材上之前——用蒸气沉积法或从溶液——施用。有电极材料涂层的基材的一些实例也已经是商业上可得的（例如 K-Glas，有 ITO 涂层的玻璃基材）。然后，可以将空穴注入层施用到该电极上，在有一个含有按照本发明的配方的空穴注入层的控制本发明 EL 装置的情况下，这有利地从溶液进行。然后，因所使用的材料而异，从溶液或用蒸气沉积法将进一步各层按引言中所说明的顺序施用到空穴注入层上，要记住的是各个层都可以省略。然后，将该层安排接通电路和封装。

含有按照本发明的配方的空穴注入层的生产是按照已知技术进行的。为此，将按照本发明的配方——任选地在一种溶剂中——作为一种薄膜施用到一种电极、较好基极电极上。适用的溶剂是以上列举的极性稀释剂、较好水、醇或后者的混合物。适用的醇是诸如甲醇、乙醇、正丙醇、2-丙醇和正丁醇。

这些溶剂的使用有如下优点：可以从有机溶剂例如芳香族或脂肪族烃类混合物中施用进一步各层而不损害空穴注入层。

按照本发明的配方——任选地在一种溶剂中——可以用旋涂、流

延、刮涂、压力施用、帘涂等技术均匀地分布在电极上。然后，各层可以在室温或可高达300℃、较好100～200℃的温度干燥。

按照本发明的配方——任选地在一种溶剂中——较好地也可以用喷墨施用等技术以一种结构性方式施用。这种技术是业内技术人员已知的，而且，就水可溶和分散的聚噻吩例如3,4-聚乙二氧基噻吩：聚苯乙烯磺酸(PEDT:PSS)的使用而言，描述于诸如Science, Vol. 279, 1135, 1998和DE-A 198 41 804中。

较好，按照本发明的配方——任选地在一种溶剂中——是在施用前用过滤器过滤的。

例如，当相对于1重量份含有通式(I)重复单元的聚噻吩而言较好使用1～30重量份、更好2～15重量份含有$SO_3^-M^+$或COO^-M^+基团的聚合物、且最好按照本发明的配方以聚噻吩/含有$SO_3^-M^+$或COO^-M^+基团的聚合物的重量比为1/2～1/15包含含有通式(I)重复单元的聚噻吩和含有$SO_3^-M^+$或COO^-M^+基团的聚合物时，得到了可以特别顺利地过滤的配方。

空穴注入层的厚度是例如3～500 nm、较好10～200 nm。

含有按照本发明的配方的空穴注入层对EL装置的性能的影响可以用按照本发明的这样一种EL装置的一种特别组件进行测试。为此，借助于一台旋涂机将空穴注入层施用到一种湿化学清洁的ITO基材上。然后，该层在100～200℃干燥5分钟。层厚是20～300 nm。因旋转速度而异，将1 wt%聚芴系发射剂材料(Green 1300 LUMATION™, Dow Chemical Company)二甲苯溶液离心旋转成发射剂层。该发射剂层的厚度典型地是60～120 nm。最后，作为阴极，蒸气沉积一个5 nm厚Ba层，然后在其上蒸气沉积一个200 nm厚Ag层。通过使铟/锡氧化物(ITO)阳极和金属阴极接触，借助于一台特性线记录仪和一台校准的光电二极管记录电流/电压/发光通量密度特性线，并测定服务寿命。为此，让恒定电流或交变电流通过该装置，并跟踪电压和发光通量密度随时间的变化。

按照本发明的有机发光二极管是以服务寿命长、发光度高、施加电压低和整流比高为特征的。与有从聚(3,4-乙二氧基噻吩)：聚苯乙烯磺酸(PEDT:PSS)分散液(Baytron® P, H.C.Starck GmbH)产生的空穴注入层的已知发光二极管比较，令人惊讶地发现，有一个含有

按照本发明的配方的空穴注入层的按照本发明有机发光二极管的服务寿命是显著较长的.

实施例 1

一种含有 4-(2,3-二氢噻吩并[3,4-b][1,4]二氧芑-2-基甲氧基)-1-丁烷磺酸重复单元和 4-(3,4-二氢-2H-噻吩并[3,4-b][1,4]二氧杂环庚-3-基)-1-丁烷磺酸重复单元的聚合物(PEDT-S)的生产

17.5 g EDT-S(80% 4-(2,3-二氢噻吩并[3,4-b][1,4]二氧芑-2-基甲氧基)-1-丁烷磺酸与 20% 4-(3,4-二氢-2H-噻吩并[3,4-b][1,4]二氧杂环庚-3-基)-1-丁烷磺酸的混合物)钠盐在保护气体氛围(N_2)下溶解于 350 ml 水中. 然后添加 25.6 g $FeCl_3$. 其次,该溶液在室温(=RT, 23℃)搅拌 2 小时、然后在 100℃加热 12 小时,冷却到 RT 后进行后处理. 为此,该溶液用水稀释到约 3 wt%,并与 Lewatit® S 100(阳离子型交换剂,拜耳化学公司)和 Lewatit® MP 62(阴离子型交换剂,拜耳化学公司)各 66 g 在 23℃搅拌 4 小时进行去离子化. 这个程序进一步重复 3 次.

固体含量: 1.45 wt%

铁含量: 1.7 ppm

钠含量: 32 ppm

硫酸根含量: 15 ppm

氯根含量: < 10 ppm

所使用的 EDT-S 钠盐是从 Baytron® MOH VPCH8020(80% 2,3-二氢噻吩并[3,4-b][1,4]二氧芑-2-基甲醇和 20% 3,4-二氢-2H-噻吩并[3,4-b][1,4]二氧杂环庚-3-醇的混合物,H.C.Starck GmbH)以类似于 Chevrot et al. J. Electroanal. Chem., 1998,443,pp 217-226 所述程序的方式制备的.按照 D_2O 中的 ^1H-NMR 分析,产物由 80% 4-(2,3-二氢噻吩并[3,4-b][1,4]二氧芑-2-基甲氧基)-1-丁烷磺酸和 20% 4-(3,4-二氢-2H-噻吩并[3,4-b][1,4]二氧杂环庚-3-基)-1-丁烷磺酸组成,在每种情况下均为钠盐.

实施例 2.1

将 20 g 按照实施例 1 制备的、固体含量的 1.45 wt%的 PEDT-S 溶

液与 36.4 g 4.78 wt% Nation® 在低级脂肪醇与水的混合物中的溶液（Nation® 全氟化离子交换树脂，5 wt%低级脂肪醇/H_2O"溶液，CAS-No. 66796-30-3，Aldrich Order No.27,470-4,实测固体含量 4.78 wt%）混合。在此溶液中，PEDT-S/Nation® 的重量比是 1:6。

实施例 2.2

将 20 g 按照实施例 1 制备的、固体含量的 1.45 wt%的 PEDT-S 溶液与 15.17 g 4.78 wt% Nation® 在低级脂肪醇与水的混合物中的溶液(Nation® 全氟化离子交换树脂,5 wt%低级脂肪醇/H_2O"溶液,CAS-No. 66796-30-3，Aldrich Order No.27,470-4,实测固体含量 4.78 wt%)混合。在此溶液中，PEDT-S/Nation® 的重量比是 1:2.5。

实施例 2.3

将实施例 1 的 PEDT-S 溶液与不同数量的聚苯乙烯磺酸（PSS）水溶液（HAPPS VP AI 4061，固体含量 5.88 wt%，H.C.Starck GmbH）混合。

PEDT-S:PSS 重量比	阶段 2 溶液的组成
1:1	21.1g PEDT-S 溶液，1.45 wt%固体含量； 5.2 g PSS 溶液，5.88 wt%固体含量。
1:2.5	10.55g PEDT-S 溶液，1.45 wt%固体含量； 6.37 g PSS 溶液，5.88 wt%固体含量。
1:6	10.55g PEDT-S 溶液，1.45 wt%固体含量； 15.61 g PSS 溶液，5.88 wt%固体含量。

实施例 3

使用实施例 2.1 的按照本发明配方构建有机发光二极管（OLED）。在该 OLED 生产中采用下列程序：

1. ITO 被覆基材的清洁

将 ITO 被覆玻璃（Merck Balzers AG, FL, Part. No.253 647 XO）

切割成 50 mm×50 mm 尺寸小片（基材）。然后，这些基材在超声波浴中以 3% mucasol 水溶液清洁 15 分钟。此后，该基材用蒸馏水漂洗，离心旋干。这个漂洗-干燥程序重复 10 次。在临涂布前，该 ITO 被覆侧在一台 UV/臭氧反应器（PR-100，UVP 公司，英国剑桥）中清洁 10 分钟。

2. 空穴注入层的施用

将约 10 ml 实施例 2.1 的按照本发明混合物过滤（Millipore HV, 0.45 μm）。将清洁的 ITO 被覆基材置于一台漆施用离心机上，使过滤的溶液分布于该基材的 ITO 被覆侧。然后，使该平板以 1200 rpm 旋转 30 秒钟时间，将上清溶液旋出。此后，该涂布基材在热板上于 200℃干燥 5 分钟。层厚是 85 nm（Tencor, Alphastep 500）。

3. 发射剂层的施用

将 5 ml 1 wt%发射剂 Green 1300 LUMATION™（Dow Chemical Company）二甲苯溶液过滤（Millipore HV, 0.45 μm）并分布于干燥空穴注入层上。这个步骤和所有进一步工艺步骤都在一种纯氮气氛围（惰性气体手套箱系统，M.Braun, Garching）中进行。该空穴注入层是事先在该手套箱中于 200℃进一步后干燥 5 分钟的。然后，使该平板以 400 rpm 旋转 30 秒钟，将该发射剂的上清溶液旋出。此后，该涂布基材在热板上于 130℃干燥 15 分钟。总层厚是 185 nm。

4. 金属阴极的施用

在该发射剂层上蒸气沉积一个金属阴极。该基材连同发射剂层一起朝下放置于一个多孔掩膜（孔径 2.5 mm）上。在 $p=10^{-3}$Pa 压力下，相继从两只蒸气沉积舟蒸气沉积一个 5 nm 厚 Ba 层和一个 200 nm 厚 Ag 层。蒸气沉积速率是 Ba 为 10Å/sec，Ag 为 10Å/sec。

5. 该 OLED 的表征

将该有机 LED 的两个电极经由电引线连接（接触）到一个电压源上。正极连接到 ITO 电极上，负极连接到金属电极上。记录该 OLED 电流和电致发光强度（用一台光电二极管（EG&GC30809E）检测）对电压

的依赖性。让恒定电流 I=0.39mA（8mA/cm²）通过该装置并跟踪电压和光密度随时间的变化，来确定服务寿命。所有 OLED 表征都在手套箱中在惰性条件下进行。

比较例 3.1

以聚乙二氧基噻吩/聚本乙烯磺酸作为空穴注入层的 OLED 的生产：

该程序像在实施例 3 中那样进行，只是工艺步骤 2 中有如下变异：

2. 空穴注入层的施用

将已事先用柱色谱法脱盐的约 10 ml 1.3%聚乙二氧基噻吩/聚苯乙烯磺酸溶液（Baytron® P, TP AI 4083; 制造商 H.C.Starck GmbH）过滤（Millipore HV, 0.45 μm）。然后，将该 ITO 被覆盖材放置于漆施用离心机上，并将过滤的溶液分布于该基材的 ITO 被覆侧上。使该平板以 1500 rpm 旋转 30 秒钟时间，将上清溶液旋出。此后，该涂布基材在热板上于 200℃干燥 5 分钟。层厚是 85 nm。

按照工艺步骤 4 的金属阴极的施用是以实施例 3 的层结构联合进行的，以期确保可比性。

实施例 3 和比较例 3.1 的 OLED 的表征结构：

	t=0		t=800 小时	
	U/[V]	L/[相对单位]	U/[V]	L/[相对单位]
实施例 3 的 OLED	3.57	1.83	4.25	1.63
比较例 3.1 的 OLED	3.67	1.74	4.46	0.59

将服务寿命试验开始（t=0）时的电压 U 和以光电二极管电流衡量的发光强度 L 与 800 小时（t=800 小时）后的对应值在恒定电流负荷 I=8 mA/cm² 下进行比较。

这两种 OLED 的比较显示，有一个含有按照本发明配方的空穴注入层的实施例 3 的按照本发明 OLED，与有一个已知材料（PEDT-PSS）的空穴注入层的比较例 3.1 的 OLED 相比，有显著更长的运行服务寿命。

实施例 4

使用实施例 2.1 的按照的按照本发明配方构建一个有机发光二极管（OLED）。在 OLED 的生产中，采用与实施例 3 相同的程序，只是工艺步骤 1、4 和 5 中有以下差异。

使用结构性 ITO 基材代替整个表面被覆的 ITO 基材(参看实施例 3 工艺步骤 1)。该 ITO 结构由彼此绝缘的 2.0 mm 宽条状物组成。该 ITO 的构造是用一种惯常光致抗蚀剂技术进行、随后用 $FeCl_3$ 溶液刻蚀的。

不使用多孔性掩膜（参看实施例 3 工艺步骤 4），而是经由与 ITO 条状物垂直对准的条状掩膜蒸气沉积该金属阴极。条状物的宽度是 2 mm。两个电极的交叉点的有效发光面积是 4 mm^2。

不以恒定电流和直流运行(DC 运行)(参见实施例 3 工艺步骤 5)，而是对该装置施加特定交变电压进行服务寿命测定。该交变电压的频率是 100 Hz。在正半波期间有 640 μA 的恒定电流流过，而在负半波期间施加-10V 的电压。正半波/负半波的循环比是 50:50。整体面积电流密度是 8 mA/cm^2。

比较例 4.1

以聚乙二氧基噻吩/聚苯乙烯磺酸作为空穴注入层的 OLED 的生产:

其程序像在实施例 4 中那样进行，只是工艺步骤 2 中有以下差异:

2. 空穴注入层的施用

将约 10 ml 1.3%聚乙二氧基噻吩/聚苯乙烯磺酸溶液(Baytron® P, TP AI 4083，PEDT/PSS 的重量比为 1:6，制造商 H.C.Starck GmbH)过滤（Millipore HV，0.45 μm）。然后将 ITO 被覆基材置于一台漆施用离心机上，并将过滤的溶液分布在该基材的 ITO 被覆侧上。然后，使该平板以 1500 rpm 旋转 30 秒钟时间，将上清溶液离心出去。此后，该涂布基材在热板上于 200℃干燥 5 分钟。层厚是 85 nm。

比较例 4.2

以聚乙氧基噻吩/聚苯乙烯磺酸作为空穴注入层的 OLED 的生产:

其程序像在比较例 4.1 中那样进行，只是工艺步骤 2 中有以下差异：

2. 空穴注入层的施用

将也已经事先用柱色谱法脱盐的约 10 ml 1.3%聚乙二氧基噻吩/聚苯乙烯磺酸溶液（Baytron® P, TP AI 4083, PEDT/PSS 的重量比为 1:6，制造商 H.C.Starck GmbH）过滤（Millipore HV, 0.45 μm）。然后将 ITO 被覆基材置于一台漆施用离心机上，并将过滤的溶液分布在该基材的 ITO 被覆侧上。然后，使该平板以 1500 rpm 旋转 30 秒钟时间，将上清溶液离心出去。此后，该涂布基材在热板上于 200℃干燥 5 分钟。层厚是 85 nm。

来自实施例 4、比较例 4.1 和 4.2 的层结构——按照工艺步骤 4——的金属阴极施用是用一个联合工艺步骤进行的，以期确保可比性。

实施例 4 和比较例 4.1 和 4.2 的 OLED 的表征结果：

	t=0		t=800 小时	
	U/[V]*)	L/[相对单位]	U/[V]*)	L/[相对单位]
实施例 4 的 OLED	4.12	2.07	4.25	1.88
比较例 4.1 的 OLED	4.11	1.45	4.74	0.36
比较例 4.2 的 OLED	4.24	1.55	4.84	0.45

*) 在正半波期间测定的

有一个含有按照本发明的配方的空穴注入层的按照本发明 EL 装置（实施例 4 的 OLED）证明在脉冲式电控制下也是更高效的，而且与有已知材料 PEDT:PSS 的空穴注入层的 EL 装置（比较例 4.1 和 4.2 的 OLED）相比，有显著更长的服务寿命。

因此，已知的是，按照本发明的配方作为按照本发明的 OLED 中的空穴注入层的使用导致与含有已知材料（PEDT:PSS）的空穴注入层的 OLED 相比显著更长的 OLED 运行服务寿命。

实施例 5.1

使用实施例 2.1 的按照本发明配方构建一种有机发光二极管

（OLED）。在该 OLED 的生产中，采用与实施例 3 中相同的程序。

实施例 5.2

使用实施例 2.2 的按照本发明配方构建一种有机发光二极管（OLED）。在该 OLED 的生产中，采用与实施例 5.1 中相同的程序，所不同的是在工艺步骤 2 中使用实施例 2.2 的按照本发明配方。

比较例 5.3

以聚乙二氧基噻吩/聚苯乙烯磺酸（PEDT:PSS）作为空穴注入层的 OLED 的生产：

其程序像在实施例 5.1 中那样进行，只是工艺步骤 2 中有以下变异：

2. 空穴注入层的施用

将约 10 ml 2.8%聚乙二氧基噻吩/聚苯乙烯磺酸溶液（Baytron® P, TP CH8000, PEDT/PSS 的重量比为 1:20，制造商 H.C.Starck GmbH）过滤（Millipore HV, 0.45 μm）。然后，将 ITO 被覆基材置于一台漆施用离心机上，并将过滤的溶液分布在该基材的 ITO 被覆侧上。然后，使该平板以 1000 rpm 旋转 30 秒钟时间，将上清溶液离心出去。此后，该涂布基材在热板上于 200℃干燥 5 分钟。层厚度是 80 nm。

实施例 5.1、实施例 5.2 和比较例 5.3 的层结构——按照工艺步骤 4——的金属阴极施用是用一个联合工艺步骤进行的，以期确保可比性。

实施例 5.1 和 5.2 以及比较例 5.3 的 OLED 的表征结果：

	t=0		t=500 小时	
	U/[V]	L/[相对单位]	U/[V]	L/[相对单位]
实施例 5.1 的 OLED	3.49	1.57	4.20	1.41
实施例 5.2 的 OLED	3.58	1.72	4.59	1.19
比较例 5.3 的 OLED	3.68	1.68	4.82	0.54

将服务寿命试验开始时的电压 U 和以光电二极管电流衡量的发光

强度L与500小时(t=500小时)后的对应值在恒定电流负荷I=8 mA/cm^{2}下进行比较。

实施例5.1和5.2这两种按照本发明OLED，与空穴注入层中有已知材料PEDT:PSS的比较例5.3的OLED相比，有更长的服务寿命。也已知的是，实施例2.1的按照本发明配方(PEDT-S/Nation®的重量比为1:6)用于空穴注入层的生产，与使用实施例2.2的按照本发明配方(PEDT-S/Nation®的重量比为1:2.5)时相比，导致运行中的所得到的按照本发明EL装置的甚至更长服务寿命。

实施例6

使用实施例2.3的按照本发明配方构建有机发光二极管(OLED)。在这些OLED的生产中，采用与实施例3中同样的程序，只是工艺步骤1、2和4中有以下变异:

不使用在整个表面上被覆的ITO基材(参见实施例3，工艺步骤1)，而使用结构性ITO基材。该ITO结构由彼此绝缘的2.0 mm宽条状物组成。该ITO的构造是用惯常光致抗蚀剂技术进行、随后用$FeCl_3$溶液刻蚀的。

在工艺步骤2中不使用实施例2.1、实施例3的溶液，在每种情况下都使用实施例2.3的溶液。

不使用多孔性掩膜(参看实施例3工艺步骤4)，而是经由与该ITO条状物垂直对准的条状掩膜蒸气沉积该金属阴极。条状物的宽度是1 mm。两个电极的交叉点的有效发光面积是2 mm^2。

比较例6.1

使用不进一步添加聚合物的实施例1溶液构建有机发光二极管(OLED)。为此，通过用旋转蒸发器蒸发浓缩，使实施例1的溶液的固体含量提高到5.12 wt%(PEDT-S溶液)。在该OLED的生产中，采用与实施例6中相同的程序，所不同的是在工艺步骤2使用PEDT-S溶液。

实施例6和比较例6.1的OLED的表征结果:

重量比 PEDT-S: PSS	工艺步骤 2 的溶液组成	U=8V	
		I [mA/cm^2]	L [相对单位]
仅 PEDT-S	固体含量（S.C.）5.12%的 PEDT-S 溶液	900	$4.3 \cdot 10^{-6}$
1:1	21.1 g PEDT-S 溶液（1.45 wt% S.C.） 5.2 g PSS 溶液（5.88 wt% S.C.）	900	$8.0 \cdot 10^{-6}$
1:2.5	10.55 g PEDT-S 溶液（1.45 wt% S.C.） 6.37 g PSS 溶液（5.88 wt% S.C.）	1000	$5.0 \cdot 10^{-5}$
1:6	10.55 g PEDT-S 溶液（1.45 wt% S.C.） 15.61 g PSS 溶液（5.88 wt% S.C.）	900	$5.1 \cdot 10^{-5}$

这些装置的面电流 I 和发光强度是在 U=8V 进行比较的。

实施例 6 和比较例 6.1 的 OLED 的比较显示，有纯 PEDT-S 的空穴注入层的 OLED，与有从实施例 2.3 的按照本发明配方产生的空穴注入层的 OLED 相比，在可比面电流时有较低的发光密度，因而有较低的效率。此外，该比较还显示，通过使 PEDT-S/PSS 的重量比从 1:1 增加到 1:2.5 或 1:6，可以显著地提高效率。