[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
C09K 11/06
H05B 33/14

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94193393.8

[45]授权公告日 2000 年 6 月 21 日

[11]授权公告号 CN 1053689C

[22]申请日 1994.9.1 [24]颁证日 2000.4.7
[21]申请号 94193393.8
[30]优先权
[32]1993.9.15 [33]DE [31]P4331401.5
[86]国际申请 PCT/EP94/02899 1994.9.1
[87]国际公布 WO95/07955 德 1995.3.23
[85]进入国家阶段日期 1996.3.14
[73]专利权人 赫彻斯特股份公司
地址 联邦德国法兰克福
[72]发明人 R·斯特恩 H·施恩克 J·萨比克
T·斯特林 U·施尔夫 K·穆勒
G·里斯格
[56]参考文献
WO9415441 1994. 7. 7
审查员 黄 庆

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 任宗华

权利要求书 11 页 说明书 17 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含分离的发色团的聚合物用作电发光材料的应用

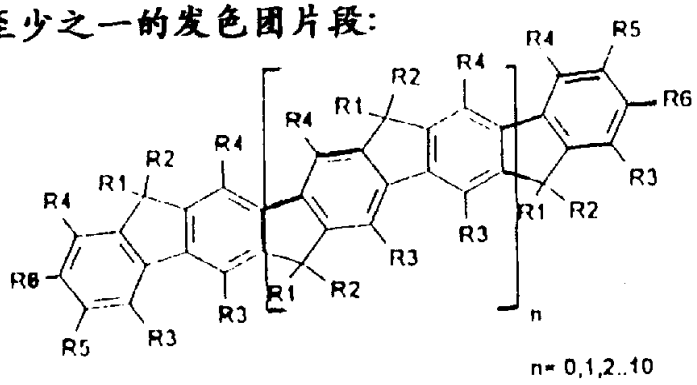
[57]摘要

在电光开关和显示装置中含共轭交联的发色团片段的聚合物的应用。此聚合物 的发光性能决定于其各个发色团片段的发光性能。含本发明聚合物的电发光装置具有特别高的颜色纯度。本发明的聚合物特别能够达到蓝色和白色电发光。

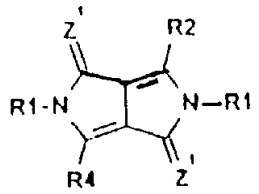
ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

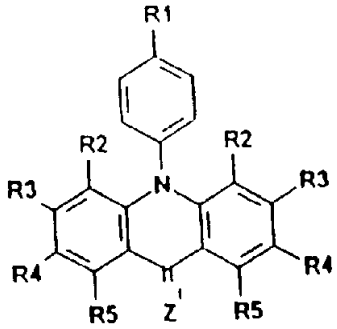
1. 含有共轭键连接的发色团和间隔基片段的共聚物在电光开关和显示装置中的应用，其中的间隔基片段的吸收波长至少比发色团片段的吸收波长短 25 毫微米，而且聚合物的发光性能由各个发色团片段的发射性能来决定，其中所述发色团片段是以下通式中至少之一的发色团片段：



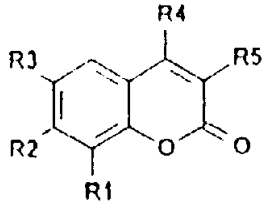
(Ia)



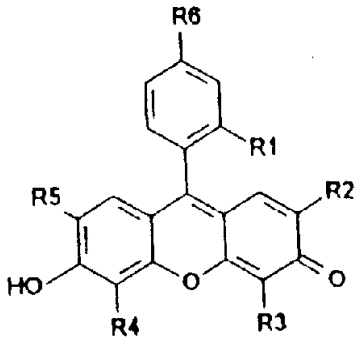
(Ib)



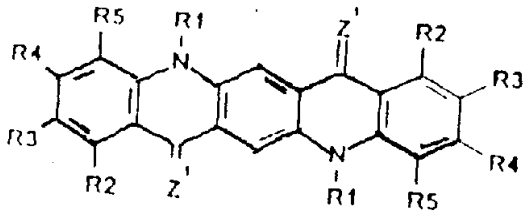
(Ic)



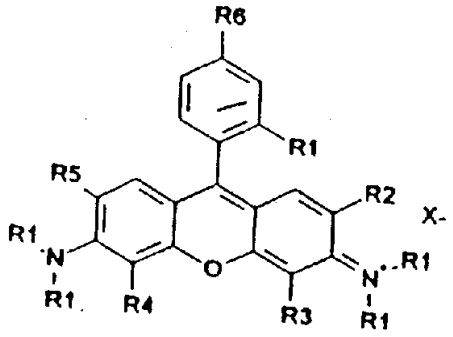
(Ie)



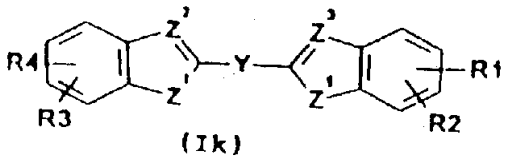
(If)



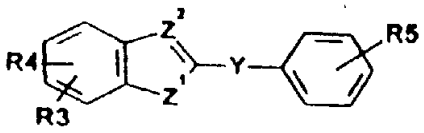
(Ih)



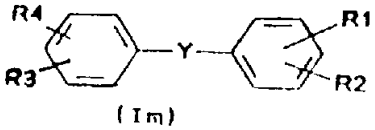
(Ij)



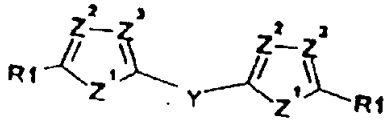
(Ik)



(Il)



(Im)



(In)

其中:

R^1是H，具有1－22个碳原子的直链或支链的烷基、C_6－C_{10}芳基或对相邻间隔基片段的键连点，此键连需是能保持共轭的;

R^2、R^3、R^4、R^5、R^6是相同的或不同的，每个可如对R^1所定义的，或具有1－22个碳原子的直链或支链烷氧基、C_6－C_{10}芳氧基、NR^1_2、NO_2、CN;

Z^1是O、S、NR^1、CR^2_2;

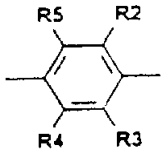
Z^2、Z^3是CR^2、N;

X^-是Cl^-、Br^-、I^-、BF_4^-、PF_6^-、$B(Ph)_4^-$;

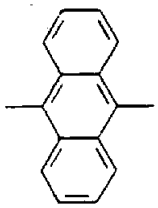
Y

n是1、2、3、4、5;

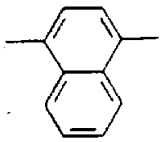
其中所述间隔基片段是以下通式中至少之一的间隔基片段;



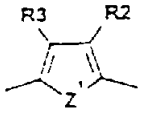
(IIa)



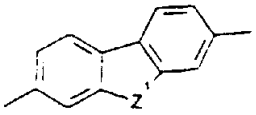
(IIb)



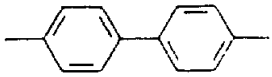
(IIc)



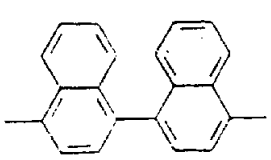
(IId)



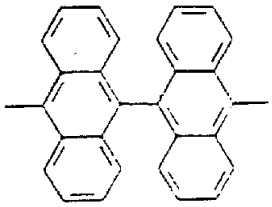
(IIe)



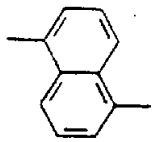
(IIf)



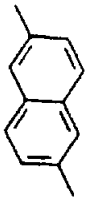
(IIh)



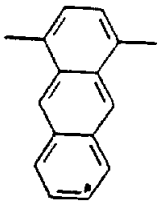
(IIi)



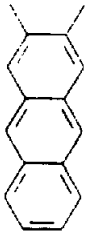
(IIk)



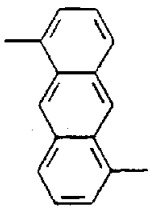
(III)



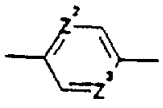
(IIm)



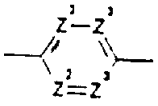
(IIn)



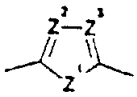
(IIo)



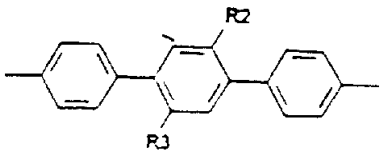
(IIq)



(IIr)



(IIs)



(IIv)

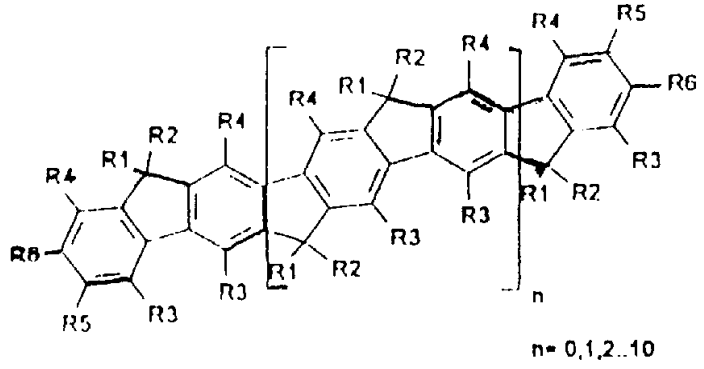
其中，符号 Z^1、Z^2、Z^3、R^2、R^3、R^4、R^5如以上对通式（Ⅰ）所定义的.

2.权利要求1中所述的应用，其中，聚合物各个片段相互扭转.

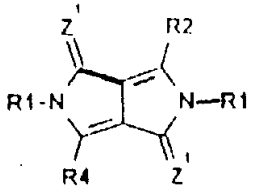
3.权利要求1或2所述的应用，其中，扭转角为10－170°。

4.权利要求1所述的应用，其中，聚合物有交替的发色团和间隔基团.

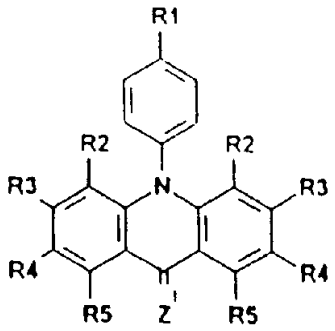
5.含具有以下发色团片段通式至少之一的结构单元和具有以下间隔基片段通式至少之一的结构单元的聚合物:



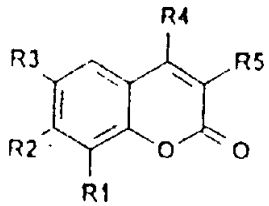
(Ia)



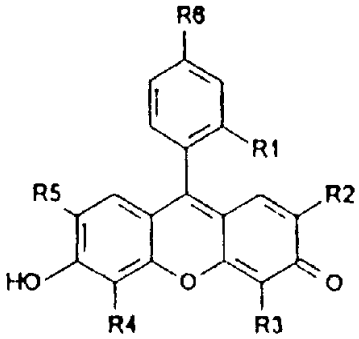
(Ib)



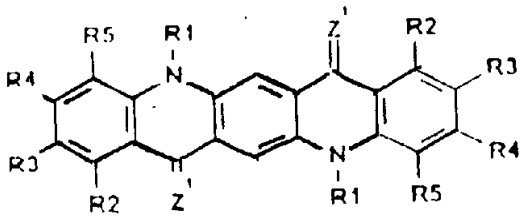
(Ic)



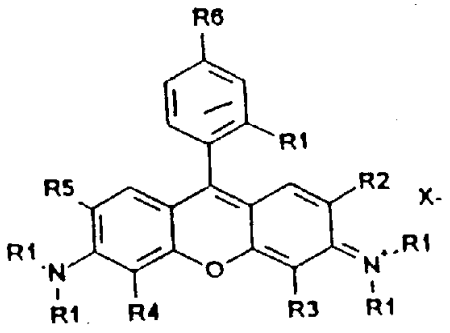
(Id)



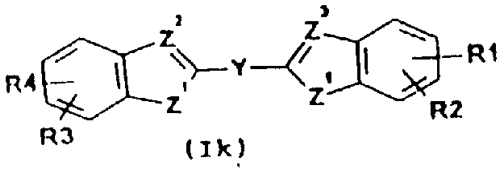
(Ie)



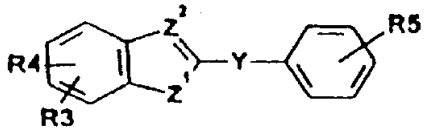
(Ih)



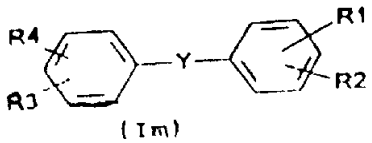
(Ij)



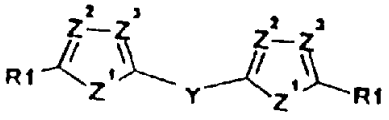
(Ik)



(Il)



(Im)



(In)

其中：

R^1是H，具有1－22个碳原子的直链或支链的烷基、C_6－C_{10}芳基或对相邻间隔基片段的键连点，此键连需是能保持共轭的；

R^2、R^3、R^4、R^5、R^6是相同的或不同的，每个可如对R^1所定义的，或具有1－22个碳原子的直链或支链烷氧基、C_6－C_{10}芳氧基、NR^1_2、NO_2、CN；

Z^1是O、S、NR^1、CR^2_2；

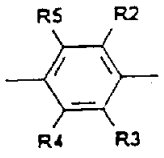
Z^2、Z^3是CR^2、N；

X^-是Cl^-、Br^-、I^-、BF_4^-、PF_6^-、$B(Ph)_4^-$；

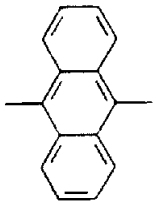
Y

n是1、2、3、4、5；

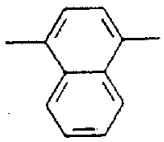
其中，所述间隔基片段是以下通式中至少之一的间隔基片段；



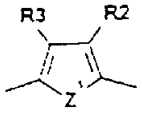
(IIa)



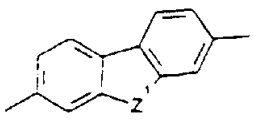
(IIb)



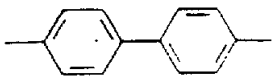
(IIc)



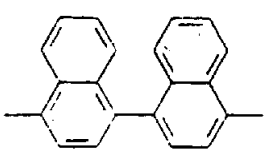
(IId)



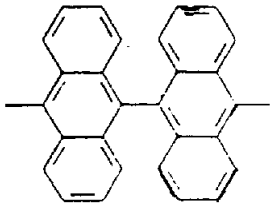
(IIe)



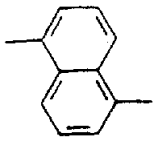
(IIf)



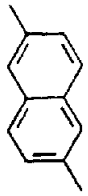
(IIh)



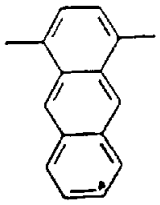
(IIi)



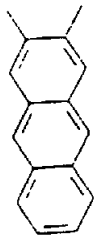
(IIk)



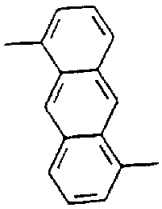
(III)



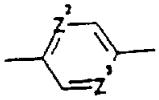
(IIm)



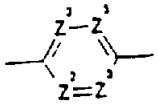
(IIn)



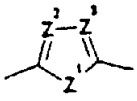
(IIo)



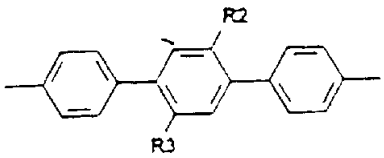
(IIq)



(IIr)



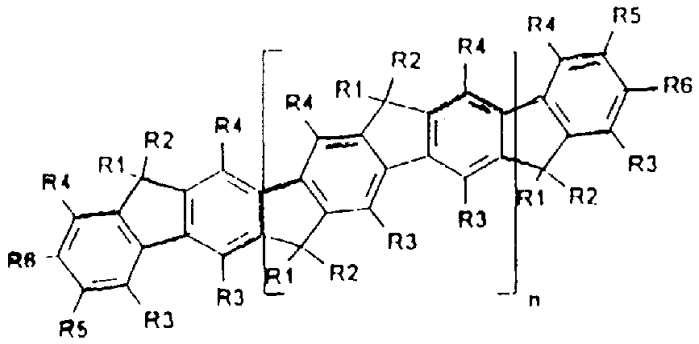
(IIs)



(IIv)

其中符号Z^1、Z^2、Z^3、R^2、R^3、R^4、R^5如以上对通式（I）所定义的。

6.含有通式（Ia）的发色团片段和具有至少通式（IIa）-（IIe）之一的间隔基片段的聚合物:



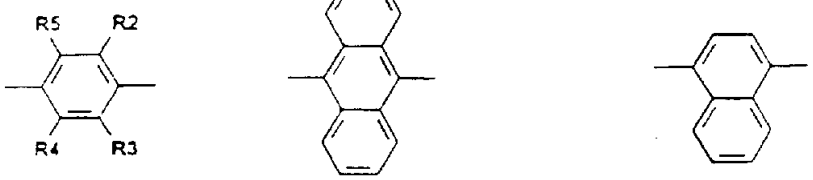
(Ia)

其中:

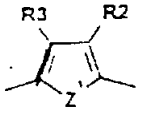
R^1是H，具有1－22个碳原子的直链或支链的烷基、C_6－C_{10}芳基或对相邻间隔基片段的键连点，此键连需是能保持共轭的;

R^2、R^3、R^4、R^5、R^6是相同的或不同的，每个可如对R^1所定义的，或具有1－22个碳原子的直链或支链烷氧基、C_6－C_{10}芳氧基、NR^1_2、NO_2、CN;

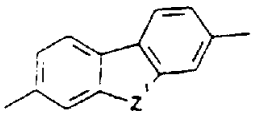
n是1、2、3、4、5;



(IIa)　　(IIb)　　(IIc)



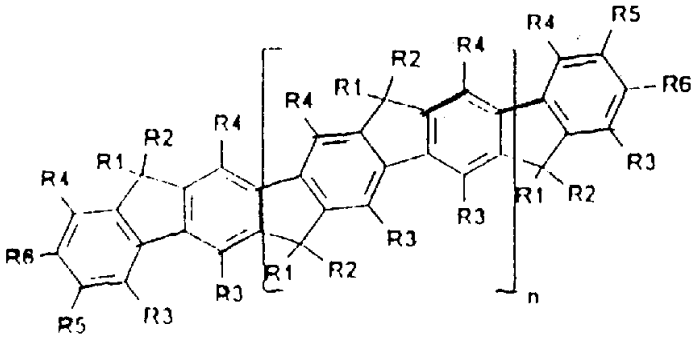
(IId)



(IIe)

其中符号 Z^1 是 O、S、NR^1、CR^2_2，R^2、R^3、R^4 和 R^5 如以上对通式（Ia）所定义的。

7. 含有通式（Ia）的发色团片段和具有至少通式（IIa）-（IIc）之一的间隔基片段的聚合物：



(Ia)

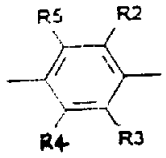
其中：

R^1 是 H，具有 1 - 22 个碳原子的直链或支链的烷基、C_6 - C_{10} 芳基或对相邻间隔基片段的键连点，此键连需是能保持共轭的；

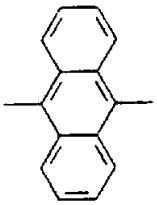
R^2、R^3、R^4、R^5、R^6 是相同的或不同的，每个可如对 R^1 所定义的，或具有 1 - 22 个碳原子的直链或支链烷氧基、C_6 - C_{10}

芳氧基、NR^1_2、NO_2、CN；

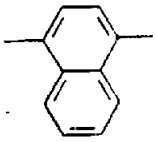
n是1、2、3、4、5；



(IIa)



(IIb)



(IIc)

其中符号R^2、R^3、R^4和R^5如以上对通式（Ia）所定义的。

8.一种含有权利要求5－7任一项所述聚合物的电光开关和显示装置，此装置中的聚合物含有共轭键连的发色团和间隔基片段，其中，间隔基片段的吸收波长至少比发色团片段的吸收波长要短25毫微米，聚合物的发光性能及该装置的发光性能决定于各个发色团片段的发光性能。

说　　明　　书

含分离的发色团的聚合物用作电发光材料的应用

工业上非常需要大面积固态光源满足各种用途，主要是在显示元件、VDU 技术和照明工程等领域。使用现有技术目前还不能完全满足这些光源的要求。

除了无机电发光材料外，有机电发光材料及各种装置已知约有 30 年(参见，如 US—A—3,172,862)。然而，至今，这些装置的实际应用受到严重限制。

WO90/13148 和 EP—A 0443861 中讨论含共轭聚合物薄膜作为发光层(半导体层)的电发光装置。同迄今已知的那些装置相比，这些装置具有一些优点，如以简单而廉价的方法产生大面积灵活显示的机会。与液晶显示器相反，电发光显示器是自发光的，不需要另外的支持光源。

WO 90/13148 中的典型装置含致密聚合物薄膜形式的发光层(半导体层)，发光层含至少一种共轭聚合物。第一接触层同半导体层的第一个表面相接触，第二接触层同第二个表面相接触。半导体层的聚合物薄膜的外来的载荷流子浓度足够低。当在两接触层之间施加一电场时，相对于另一层，一个接触层成为正的，从而载荷流子导入半导体层，半导体层发出辐射。用于这些装置中的聚合物是

共轭的。共轭聚合物是在沿主链上具有非定域的π-电子系统的聚合物。非定域π—电子系统赋予聚合物半导体性质，使其能运送具有高迁移率的正和/或负载荷流子。例如在 J. Mol. Elec. 4(1988)37、由 R. H. Friend 的文章谈到共轭聚合物概论。

在 WO 90/13148 和 EP－A0443 861 中，用于发光层的聚合物材料是聚(对－亚苯基－亚乙烯基)，并建议，在这样的材料中的苯基由一杂环或缩合的碳环系统取代。

虽然用这些材料获得良好的结果，但是，例如颜色的纯度仍是不满意的。而且，几乎不可能使用迄今已知的聚合物产生兰色或白色的光。

Polymer Preprints 34(1993)532 的文章讨论了一些结构，在这些结构中各个直接链合的发色团片段相互扭转以达到发出兰光，但是，根据该文所述，不能用这些材料制造发光二极管。

本发明的一个目的是提供共轭聚合物材料，利用这种材料，上述缺点至少可以部分得到克服。

已经发现，如果共轭聚合物的发光性能主要由各个发色团的发光性能来决定，则可以大幅度改进共轭聚合物发光的颜色纯度。这说明，就发射光谱而言，这些聚合物的发色团被偶合。

因此，本发明提供了一种聚合物可用于电光开关和显示装置。此种聚合物含共轭连接的发色团片段和间隔基片段，其发光性能由各个发色团片段的发光性能决定。

含这些聚合物的电发光装置具有特别高的颜色纯度。尤其是使用本发明的聚合物还可产生兰色和白色电发光。

为了本发明的目的，使至少三个 Sp^2 杂化的原子在一行中直接

相互连接时，产生共轭作用。

为了本发明的目的，发光性能是发光层的光强度、光谱分布和光效应的发光特性，与施加的电场或入射光的强度有关。

聚合物的发光性能由发色团片段的发光性能来决定，意味着聚合物的发光基本上相当于分离的发色团的发光。也即是说，聚合物和分离的发色团的最大发射光谱相互差别不会超过 30 毫微米。

在本发明所用的共轭聚合物中，其发光性能由各个发色团片段的发光性能来决定，各个发色团和间隔基片段最好相互扭转。

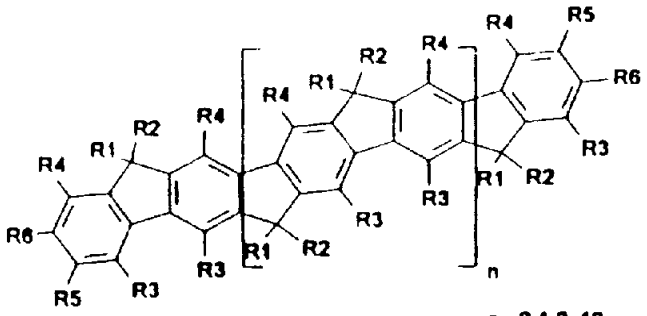
各个片段相互扭转的角度优选为 10°—170°，特别优选的是 30°—150°，进一步优选范围为 60°—120°。

为了本发明的目的，间隔基片段比起发色团片段吸收的波长要短。由于最高占有分子轨道和最低空分子轨道之间的差距(频带间隙)小于间隔基的差距，所以聚合物的发光性能由发色团片段的发光性能来决定。

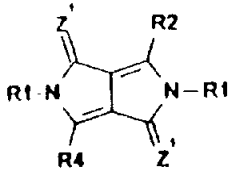
间隔基片段吸收波长比发色团片段的吸收波长优选要至少短 25 毫微米，特别优选要短 25—100 毫微米。

发色团片段优选在 300—1150 毫微米范围有一吸收，在 380—1200 毫微米范围有一发射，特别优选的发色团片段是亚烷基架桥的平面低聚亚苯基或杂环。

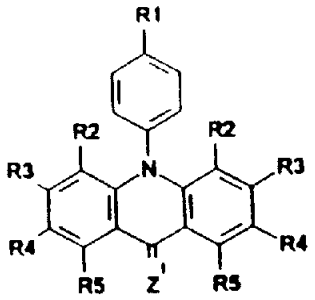
进一步优选的发色团片段是通式(Ia)—(In)的那些：



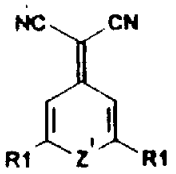
(Ia)



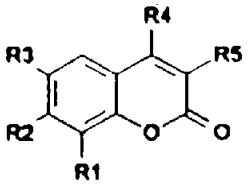
(Ib)



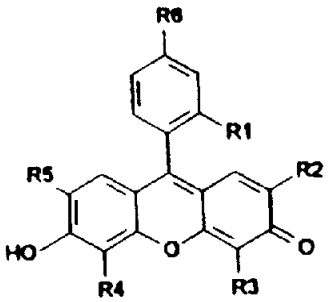
(Ic)



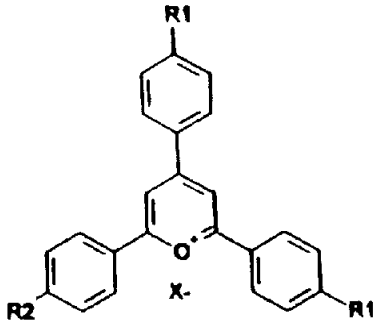
(Id)



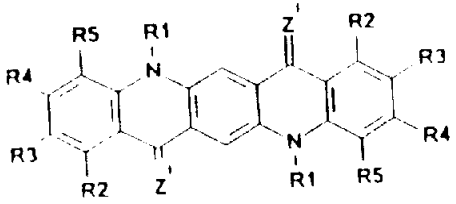
(Ie)



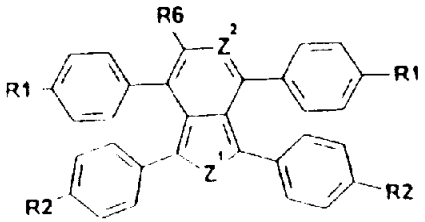
(If)



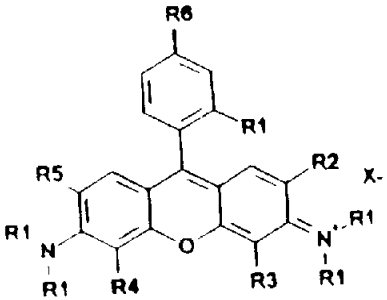
(Ig)



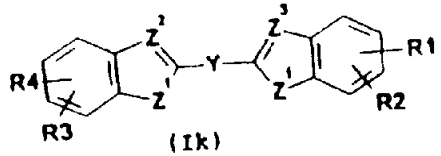
(Ih)



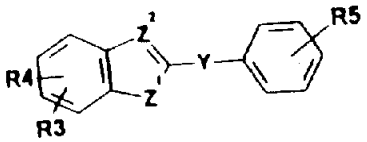
(Ii)



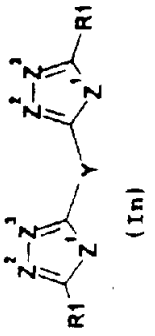
(Ij)



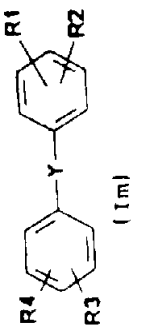
(Ik)



(Il)



(In)



(Im)

其中：

R^1 是 H，具有 1—22 个碳原子的直链或支链烷基、C_6—C_{10}芳基或对相邻间隔基片段的键合点，此键需要能保持共轭。

R^2、R^3、R^4、R^5、R^6 是相同的或不同的，每个如对 R^1 所定义的，或是具有 1—22 个碳原子的直链或支化烷氧基、C_6—C_{10}芳氧基、NR^1_2、NO_2、CN；

Z^1 是 O、S、NR^1、CR^2_2；

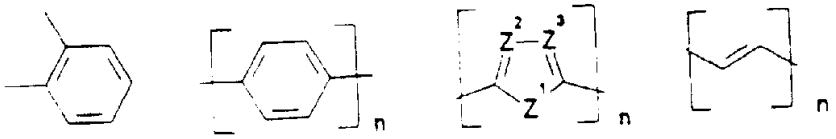
Z^2、Z^3 是 CR^2、N；

X^- 是 $Cl^{\ominus}$、$Br^{\ominus}$、$I^{\ominus}$、$BF_4^{\ominus}$、$PF_6^{\ominus}$、$B(Ph)_4^{\ominus}$；

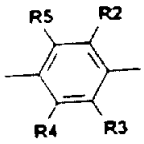
Y

n 是 1、2、3、4、5。

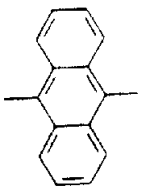
通式(Ia)的发色团片段优选的如下：



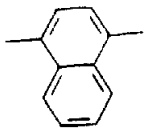
优选的间隔基片段的实例为通式(Ⅰa)——(Ⅰv)的那些：



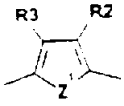
(IIa)



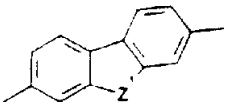
(IIb)



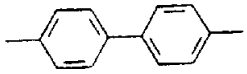
(IIc)



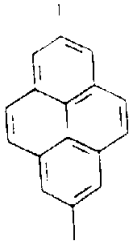
(IId)



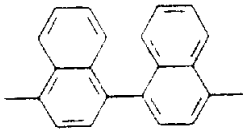
(IIe)



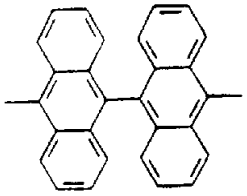
(IIf)



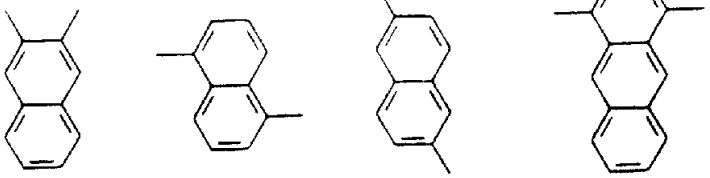
(IIg)



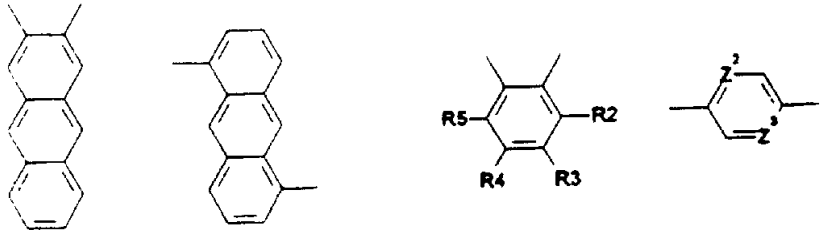
(IIh)



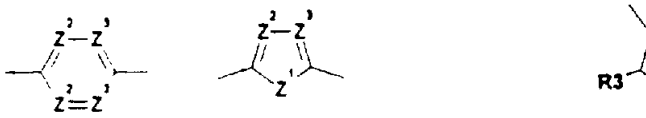
(IIi)



(IIj) (IIk) (IIl) (IIm)



(IIn) (IIo) (IIp) (IIq)



(IIr) (IIs) (IIt)



(IIu) (IIv)

此处的 Z^1、Z^2、Z^3、R^2、R^3、R^4、R^5 如对通式(Ⅰ)所定义的。

本发明所用的聚合物是含一个或多个发色团和一个或多个间隔基团的共聚物，优选的是在结构中发色团和间隔基交替存在。

本发明所用的聚合物优选含有通式(Ⅰa)—(Ⅰn)的发色团片段和通式(Ⅱa)—(Ⅱv)的间隔基片段。

本发明所用的某些聚合物是已知的，某些则是新的。因此本发明还提供含至少一个通式(Ⅰa)—(Ⅰn)结构单元和至少一个通式(Ⅱa)—(Ⅱv)结构单元的聚合物。优选的是含通式(Ⅰa)的发色团片段和至少一个通式(Ⅱa)—(Ⅱe)的间隔基片段的聚合物，进一步优选是含通式(Ⅰa)的发色团片段和至少一个通式(Ⅱa)—(Ⅱc)的间隔基片段的聚合物。

通过两条合成路线可以合成本发明所用的聚合物。

1. 第一条路线包括适当取代的发色团片段的化学偶联，得到具有本发明结构的聚合物。在这个方法中，通过适宜的间隔基片段使发色团片段共轭地连接起来。通过所用的间隔基片段，又能利用间隔基结构的选择以一定的方式在发色团片段之间设置扭转角度。适宜的间隔基片段特别是亚芳基，诸如1,4—亚苯基、2,5—二取代的1,4—亚苯基、1,4和1,5—亚萘基、1,4和9,10—亚蒽基结构嵌段(以及相应的杂芳族类似物)，还有单取代的或二取代的亚乙烯基单元。亚芳基和亚乙烯基片段的优选取代基是烷基、芳基、烷氧基和芳氧基。利用上述间隔基使发色团片段间化学偶联是通过官能团(—H也被看作官能团)，这些官能团存在于预先形成的发色团和间隔基片段上。此处使用有关芳基—芳基和芳基—烯烃的键合方法。为此目的的文献中方法有，特别是：

—HECK 型[例如参见 Heck, R. F.; Org. Reactions (1981)27, 345], YAMAMOTO 型[例如, 参见 Yamamoto, T.; Prog. polym, Sci, 1153], SUZUKI 型(例如, 参见, Miyaura, N., Yanagi, T., Suzuki, A.; Synth. Commun. (1981) 11 513]和 STILLE 型[例如, 参见 Stille, J. K.; Angew, Chem, (1986) 98 504, Int. Ed. Engl, (1986)25 508)的过渡金属催化偶联以及其它众所周知的偶联方法[例如, 参见 HOUBEN — WEYL, Methoden der Organischen Chemie, volume 5/2b "Arene, Arine", Thieme, Stuttgart, 1981]。

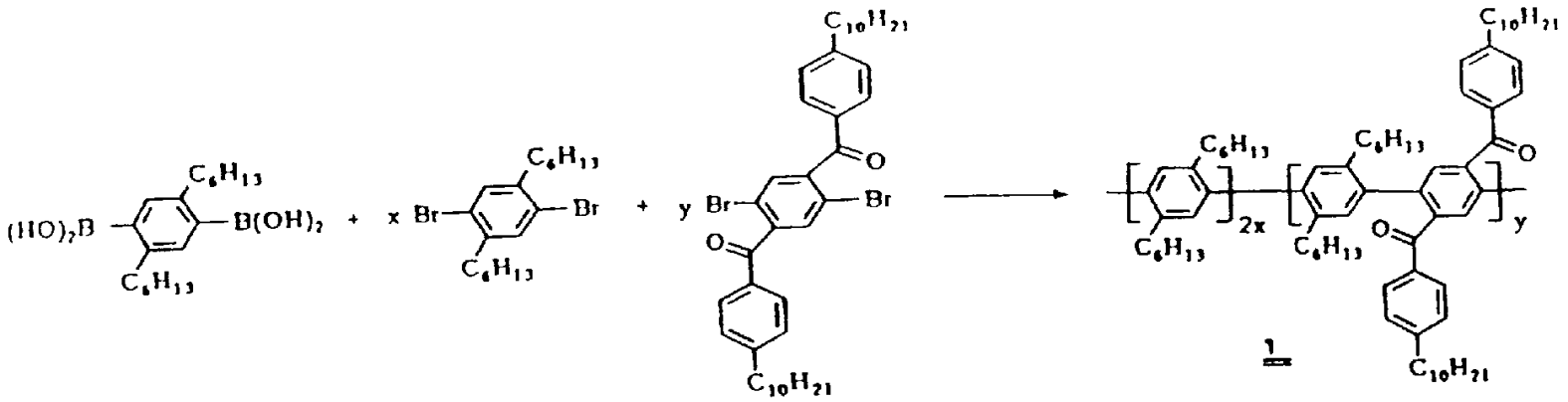
—芳基—芳基氧化偶联, 如 SCHOLL 反应[例如, 参见, Scholl, R., Seer, C.; Ann. (1912)394 111]或富电子杂芳族化合物(如噻吩或吡咯)的氧化偶联。

—WITTIG, HORNER—EMMONS 或 McMURRY 型羰基—烯化反应[例如, 参见 HOUBEN—WEYL, Methoden der Organischen Chemie, Volume 5/1b"Alkene, Cycloalkene, Arylalkene", Thieme, Stuttgart 1972], 或适宜的羰基衍生物(α,α—二卤代化合物、硫酮、重氮甲酮)的还原键合[例如, 参见 HOUBEN—WEYL, Methoden der Organischen Chemie, Volume 5/1b"Alkene, Cycloalkene, Aralkene", Thieme, Stuttgart 1972]。

2. 第二条路线的第一步是合成适宜的预聚物, 接着, 生成本发明的所希望的结构的聚合物类似物。这可以通过将至少可能表示未来结构成分(发色团和间隔基片段)的适宜的单体加以混合来实现。芳族和/或烯烃单体的共聚(共缩聚)生成具有单体结构嵌段随机分布的共聚物。单体结构嵌段的偶联的实现是通过, 例如上述列举用于芳基—芳基或芳基—烯烃偶联的方法。通过聚合物类似的反应步

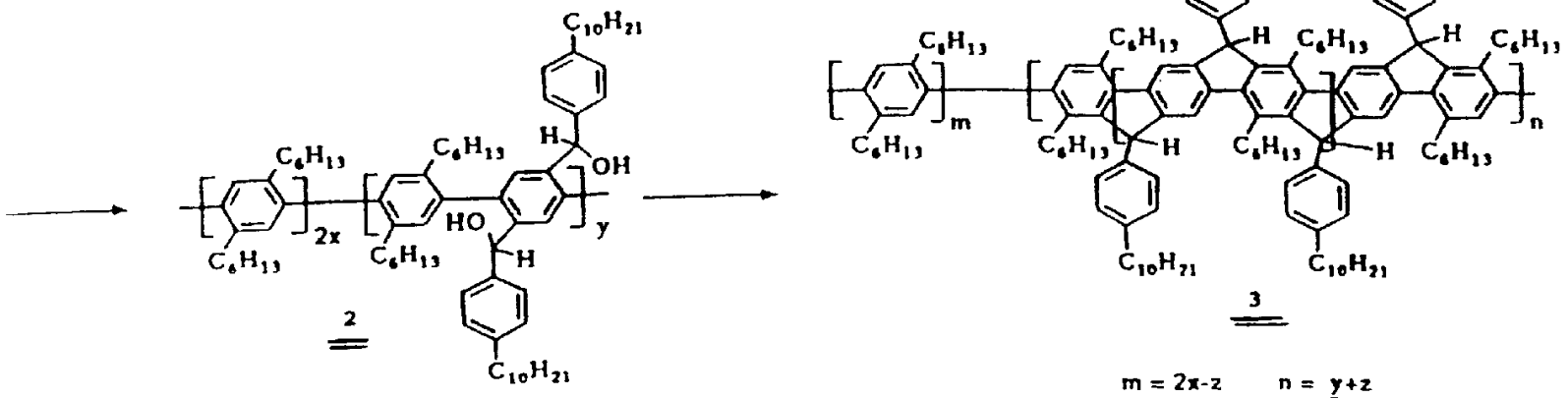
骤构成本发明的发色团片段以生成目标结构。这里特别利用了存在的单体片段架桥反应，生成高度缩合的平面亚结构。这优选地通过Friedel－Crafts 型分子内(烷基化、酰化)缩合(环化)反应[如参见DE－A 41 11 878]、电子转移诱导环化的反应(还原和氧化缩合[如参见 U. Scherf，K. Mullen；Synthesis (1992)23])、各种羰基－烯烃化反应(如上面指出的)来完成，或通过光化学环化(缩合)来完成。

本发明聚合物的合成通过反应过程 1 中的实施例来说明。



x + y = 1

1



2

3

m = 2x-z n = y+z

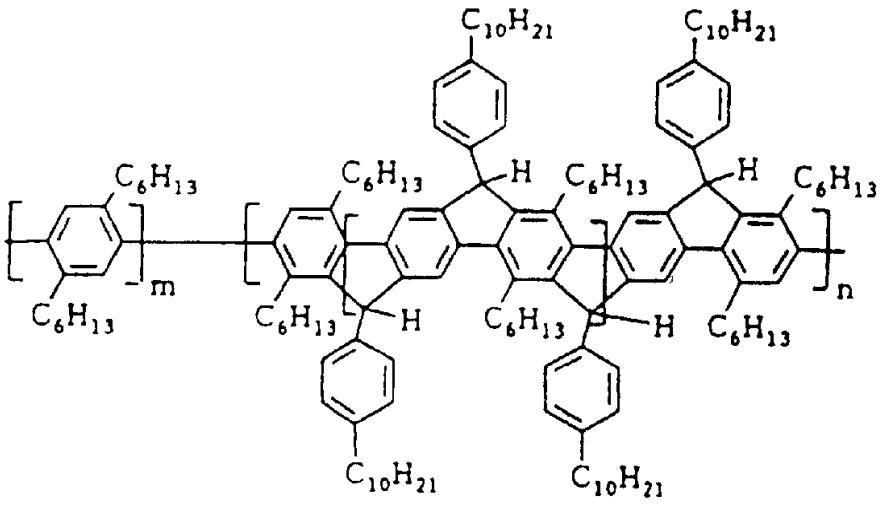
根据本发明，上述的聚合物用于电气、电子和电光元件。优选用于电光开关和显示装置，特别是基于电发光的装置。特别优选的是用于上述讨论的装置，如在 WO 90/13148 和 EP－A0443 861 中讨论的。本发明还提供含上述聚合物的电光开关和显示装置。

本发明通过实施例加以说明，但不只限于这些实施例。

实施例

实施例 1

对下列通式共聚物的合成方法：



此共聚物的 m＝0.60，n＝0.40(也参见反应过程 1)

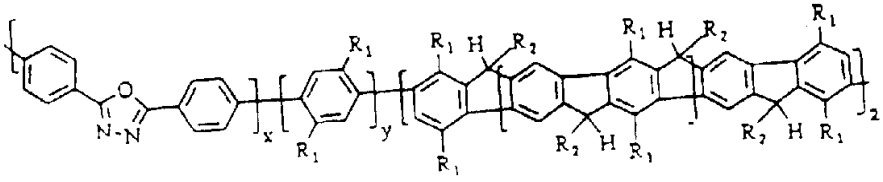
1. 将 0.363 克的苯 4,4″—二癸基—2′,5′—二溴对苯二甲酮(0.5 毫摩尔)、0.202 克 2,5—二已基—1,4—二溴苯(0.5 毫摩尔)和 0.334 克 2,5—二已基—1,4—苯二硼酸(1 毫摩尔)溶于 5 毫升的甲苯中，并在惰性条件下加入到 5 毫升的 2 当量浓度的碳酸钠水溶液中。将此混合物加热至回流，然后加入溶于 5 毫升甲苯和 5 毫升正丁醇中的 30 毫克四(三苯膦)钯(0)(0.026)毫摩尔)中。回流 24 小时后，将混合物倾入甲醇中使生成的聚合物沉淀，用酸洗，然后溶于少量甲苯中。将此溶液干燥后，蒸发，用丙酮沉淀，得到 535 毫克(83%)的 1。

2. 将 200 毫克的 1(0.309 毫摩尔)溶于 20 毫升的甲苯中。然后将此溶液逐滴加入到 70 毫克的氢化铝锂中(1.84 毫摩尔，在 20 毫升的四氢呋喃中制成淤浆)中。在室温搅拌 30 分钟后，将混合物用 2 当量浓度的盐酸小心地分解，并用水洗。干燥有机相，并蒸发至干。聚合物 2 溶于少量四氢呋喃中，并在水中沉淀。产量：167 毫克(84%)的 2

3. 将 163 毫克(0.25 毫摩尔)的 2 溶于 50 毫升的二氯甲烷中，并同 100 毫克的三氟化硼醚合物(0.700 毫摩尔)混合。5 分钟后，依序在搅拌下加入 20 毫升乙醇和 50 毫升水。将有机相仔细洗去酸、干燥和蒸发。在丙酮中进行沉淀，得到 138 毫克(85%)的淡黄色粉末的 3，产品具有强的兰色荧光。通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定了分子量(聚苯乙烯作标准，邻二氯苯作溶剂)，结果是：Mn＝8000，Mw＝15500。发射光谱在 454 和 480 毫微米处显示两个峰。总的发射光谱的半高宽度为 60 毫微米(参见图 1)。

实施例 2

对下面通式的化合物的合成方法：



5

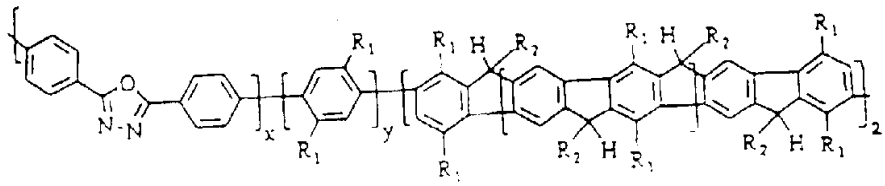
R_2: -1,4-C_6H_4-$C_{10}H_{21}$

R_1: -C_6H_{13}

将 0.290 克苯 4,4″—十二烷基—2′,5′—二溴对苯二甲酮(0.4 毫摩尔)、0.121 克的 2,5—二已基—1,4—二溴苯(0.3 毫摩尔)、97.5 毫克的 3,6—二溴卡唑(0.3 毫摩尔)和 0.334 克 2,5—二已基—1,4—苯二硼酸(1 毫摩尔)按类似于实施例 1(反应步骤 1—3)的方法进行反应。经第三步后的产量：303 毫克的共聚物 4；Mn:4100；Mw:6200(用凝胶渗透色谱法测定，1,2—二氯苯作溶剂，用聚苯乙烯作标准校正)，产品为黄色粉末。

实施例 3

下面通式化合物的合成方法



5

R_2: -1,4-C_6H_4-$C_{10}H_{21}$

R_1: -C_6H_{13}

0.290 克的苯 4,4″—十二烷基—2′,5′—二溴对苯二甲酮(0.4 毫摩尔)、0.121 克的 2,5—二已基—1,4—二溴苯(0.3 毫摩尔)、0.114

克的 2,5－双(4－溴代苯基)－1,3,4－恶二唑(0.3 毫摩尔)和 0.334 克的 2,5－二已基－1,4－苯二硼酸(1 毫摩尔)用类似于实施例 1 的方法(反应步骤 1－3)进行反应。

经第三步后的产量为 372 毫克的共聚物 5；Mn:18000；Mw:31000(用凝胶渗透色谱法测定，1,2－二氯苯作溶剂，聚苯乙烯作标准校正)，产品为淡黄色粉末。

实施例 4

含 60/40 实施例 1 共聚物 3 作为电发光层的电发光装置。

将在实施例 1 讨论中合成的共聚物 3 溶于氯仿(30 毫克/毫升)中，用旋转涂敷(1000－3000 转/分钟)涂于部分涂有导电的铟/锡氧化物(ITO)的玻璃支持物上，形成厚度 150－250 毫微米(用 Dek-Tak－Ⅱ层厚测量设备测量的)的均匀透明薄膜。通过真空汽相沉淀将第二钙电极施加于此薄膜上。当在 ITO 电极和金属电极之间施加一电位时(与 ITO 电极相比，金属电极具有负电位)，观察到淡兰色电发光。此电发光装置的发光面积为 5 平方毫米，是由 ITO 电极和钙电极的重叠确定的。电发光的强度随电流而线型地增加，在电流密度高于 0.8 毫安/厘米^2 时内部量子效率是恒定的。全部加工步骤和测量是在惰性条件下进行的。电发光的内部量子效率需考虑到对发射特性、检测器的小孔角度、散射光和在基体上的损失予以计算。