

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510082690.0

H05B 33/14 (2006.01)
H05B 33/22 (2006.01)
H05B 3/12 (2006.01)
H01L 31/04 (2006.01)

[43] 公开日 2006年1月11日

[11] 公开号 CN 1719956A

[22] 申请日 2005.7.8

[21] 申请号 200510082690.0

[30] 优先权

[32] 2004.7.8 [33] JP [31] 2004-202266

[71] 申请人 城户淳二

地址 日本山形县

共同申请人 爱美思公司

[72] 发明人 城户淳二 松本敏男 仲田壮志

[74] 专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理有限公司
代理人 徐金国 陈红

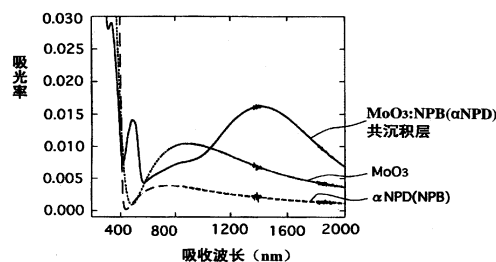
权利要求书5页 说明书20页 附图5页

[54] 发明名称

有机器件、有机电致发光器件和有机太阳能电池

[57] 摘要

一种有机器件, 包含具有电荷传输能力(即, 传输空穴和/或电子)的有机化合物和/或者包括能够发出荧光或磷光中至少一种光的有机发光分子, 该有机器件具有包含由于有机空穴-传输化合物和三氧化钼以层叠方式或混合方式的接触而产生的电荷迁移络合物, 因此有机空穴传输化合物在含电荷迁移络合物层中处于游离阳离子(即, 正电荷类)状态。



1、一种有机器件，包含用于传输空穴或电子的有机电荷传输化合物和/或能够发出荧光和磷光中的至少一种光的有机发光分子，所述有机器件包括：
5 含电荷迁移络合物层，具有包含由于有机空穴-传输化合物和三氧化钼以层叠方式或混合方式的接触而形成的电荷迁移络合物；

其中，所述有机空穴传输化合物在含电荷迁移络合物层中处于游离阳离子状态。

2、根据权利要求1所述的有机器件，其特征在于，所述含电荷迁移络合物层包括与阳极相邻的空穴传输层。
10

3、根据权利要求1所述的有机器件，其特征在于，所述含电荷迁移络合物层包括两层之间的界面层，以消除两层之间的空穴迁移能垒，所述两层各自包含具有不同分子结构的空穴传输分子。

4、根据权利要求1所述的有机器件，其特征在于，包括空穴流-电子流转换层，所述空穴流-电子流转换层是由含电荷迁移络合物层和其中电子传输化合物处于由游离阴离子产生器产生的游离阴离子状态的层的层叠而形成。
15

5、根据权利要求4所述的有机器件，其特征在于，所述空穴流-电子流转换层在电子层形成工序期间为工序损害减少层。

6、根据权利要求1所述的有机器件，其特征在于，所述有机器件包括有机电致发光器件。
20

7、根据权利要求1所述的有机器件，其特征在于，所述有机器件包括有机太阳能电池。

8、一种具有至少两个发光单元的多光子发射有机电致发光器件，由用于传输空穴和/或电子的有机电荷传输化合物以及能够发出荧光和磷光中至少一种光的有机发光分子组成，所述多光子发射有机电致发光器件包括：由下述两层的层叠形成的空穴流-电子流转换层，所述两层为：
25

含电荷迁移络合物层，包含以层叠方式或混合方式彼此接触的有机空穴传输化合物和三氧化钼，从而形成其中空穴传输化合物处于游离阳离子状态的所述含电荷迁移络合物层；和

30 电子传输化合物处于由游离阴离子产生器产生的游离阴离子状态的层；

并且，在所述多光子发射有机电致发光器件中，所述空穴流-电子流转换层用作电荷产生层。

9、一种包括至少两个有机太阳能电池单元的串联太阳能电池，是由用于传输空穴和/或电子的有机电荷传输化合物组成，所述太阳能电池包括：

5 空穴流-电子流转换层，其由下述两层的层叠形成，所述两层为：

含电荷迁移络合物层，包含以层叠方式或混合方式彼此接触的有机空穴传输化合物和三氧化钼，从而形成其中空穴传输化合物处于游离阳离子状态的含电荷迁移络合物层；和

电子传输化合物处于由游离阴离子产生器产生的游离阴离子状态的层；

10 并且所述空穴流-电子流转换层为用于所述串联有机太阳能电池单元的连接层。

10、一种有机器件，在基板上具有按以下沉积顺序的层结构：

(A) 阳极；

(B) 主要由有机化合物组成的层结构；

15 (C) 含游离阴离子层，其中有机电子传输分子处于由游离阴离子产生器产生的游离阴离子状态。

(D) MoO_3 层的阴极相邻层；以及

(E) 阴极层；

其中，(C) 和 (D) 的层叠层用作“空穴流-电子流转换层”。

20 11、一种有机器件，在基板上具有按以下沉积顺序的层结构：

(A) 阳极；

(B) 主要由有机化合物组成的层结构；

(C) 含游离阴离子层，其中有机电子传输分子处于由游离阴离子产生器产生的游离阴离子状态。

25 (D) 由 MoO_3 和有机空穴传输分子组成的阴极相邻层；以及

(E) 阴极层；

其中，(C) 和 (D) 的层叠层用作“空穴流-电子流转换层”。

12、一种有机器件，在基板上具有按以下沉积顺序的层结构：

(A) 阳极；

30 (B) 主要由有机化合物组成的层结构；

(C) 含游离阴离子层，其中有机电子传输分子处于由游离阴离子产生器产生的游离阴离子状态。

(D) 由 MoO_3 和有机空穴传输分子组成的阴极相邻层；以及

(E) 阴极层；

5 其中，(C) 和 (D) 的层叠层用作“空穴流-电子流转换层”以及为了减少在电极沉积工序器件引起的损害的“损害减少层”。

13、一种具有至少两个发光单元的多光子发射有机电致发光器件，其中所述多光子发射有机电致发光器件在基板上具有按以下沉积顺序的层结构：

(A) 阳极；

10 (B) 主要由有机化合物组成的层结构；

(C) 含游离阴离子层，其中有机电子传输分子处于由游离阴离子产生器产生的游离阴离子状态；

(D) 由 MoO_3 和有机空穴传输分子组成的阴极相邻层；以及

(E) 阴极层；

15 其中，(C) 和 (D) 的层叠层用作“空穴流-电子流转换层”。

14、一种具有至少两个有机太阳能电池单元的串联太阳能电池，其中所述串联太阳能电池在基板上具有按以下沉积顺序的层结构：

(A) 阳极；

(B) 主要由有机化合物组成的层结构；

20 (C) 含游离阴离子层，其中有机电子传输分子处于由游离阴离子产生器产生的游离阴离子状态；

(D) 由 MoO_3 和有机空穴传输分子组成的阴极相邻层；以及

(E) 阴极层；

其中，(C) 和 (D) 的层叠层用作“空穴流-电子流转换层”。

25 15、一种有机器件，在基板上具有如下沉积顺序的层结构：

(A) 阳极；

(B) 由 MoO_3 层制成的阳极相邻层；

(C) 有机空穴传输化合物层；

(D) 主要由有机化合物组成的层结构；

30 (E) 阴极层；

其中，通过电阻加热法制备所述“(B)由 MoO_3 层制成的阳极相邻层”，以及，

其中所述的(B)层和(C)层之间的界面层为含电荷迁移络合物层，从而所述有机空穴传输化合物处于由(B)层中的 MoO_3 和(C)层中有机传输化合物相接触而产生的游离阳离子状态。

5 16、一种有机器件，在基板上具有以下沉积顺序的层结构：

(A) 阳极；

(B) 由 MoO_3 和有机空穴传输分子的混合物组成的阳极相邻层；

(C) 主要由有机化合物组成的层结构；

10 (E) 阴极层；

其中，通过电阻加热方法制备所述“(B)由 MoO_3 和有机空穴传输分子的混合物组成的阳极相邻层”；以及

其中，在所述“(B)阳极相邻层”中的 MoO_3 和有机空穴传输分子形成电荷迁移络合物，从而所述有机空穴传输分子处于游离阳离子的状态，形成含电荷迁移络合物层。

15 17、一种有机器件，在基板上具有如下沉积顺序的层结构：

(A) 阴极层；

(B) 主要由有机化合物组成的层结构；

(C) 有机空穴传输化合物层；

20 (D) 由 MoO_3 层制成的阳极相邻层；

(E) 阳极层；

其中，通过电阻加热方法制备所述“(D)由 MoO_3 层制成的阳极相邻层”；以及

其中，所述(C)层和(D)层之间的界面层为含电荷迁移络合物层，由此所述有机空穴传输化合物处于由(D)层中的 MoO_3 和(C)层中有机传输化合物相接触而产生的游离阳离子状态。

25 18、一种有机器件，在基板上具有如下沉积顺序的层结构：

(A) 阴极层；

(B) 主要由有机化合物组成的层结构；

30 (C) 由 MoO_3 和有机空穴传输分子的混合物组成的阳极相邻层；

(D) 阳极层;

其中, 通过电阻加热方法制备所述“(C)由 MoO_3 和有机空穴传输分子的混合物组成的阳极相邻层”; 以及

5 其中, 在“(C)阳极相邻层”中的 MoO_3 和有机空穴传输分子形成电荷迁移络合物, 由此所述有机空穴传输化合物处于游离阳离子状态, 形成所述含电荷迁移络合物层。

有机器件、有机电致发光器件和有机太阳能电池

5 技术领域

本发明涉及各自采用有机电荷传输化合物的一种有机器件、一种有机电致发光器件（以下，简称为“有机 EL 器件”）和一种有机太阳能电池。

背景技术

10 近年来，人们一直在积极地研究有机半导体和有机导电材料，尤其是，在作为采用有机半导体的发光元件的有机 EL 器件方面已取得了显著的进展。

Tang 等已成功地发现，在有机 EL 器件中，就提高 EL 器件效率来说，如果对 EL 器件应用具有不同载流子传输特性的有机化合物（有机空穴传输化合物和有机电子传输化合物）的层状结构，以使分别来自阳极和阴极的空穴和电
15 子能够平衡注入，并且夹在阴极和阳极之间的有机层的厚度不大于 $2,000\text{\AA}$ ，则在施加的直流电压不大于 10V 的情况下，该 EL 器件即可获得足够实际应用的诸如 $1,000\text{cd/m}^2$ 的亮度和 1% 外部量子效率的高亮度和高效率（参见 Tang 等的应用物理快报，第 51 卷，第 913 页（1987）；日本专利申请早期公开 Nos. 59-194393、63-264692 和 2-15595；以及美国专利 Nos. 4,539,507、4,769,292
20 和 4,885,211）。

Tang 等还在有机太阳能电池中，通过层叠具有不同载流子传输特性的有机化合物（CuPu（铜酞菁）为有机空穴传输化合物，PV（茈四羧酸二苯并咪唑）为有机电子传输化合物），取得大约 1% 的功率转换效率（应用物理快报，48, 183（1986））。

25 最近，在各种技术论文和专利文献上已经发表了通过堆叠两个或更多相当于现有技术中夹在电极中间的部分的单元（即，通过串联这些单元）提高上述有机器件效率的想法（参见，应用物理快报 vol. 80, 1667（2002）；化学快报，pp.327-330（1990）；日本专利申请提前公开No.11-329748；美国专利No. 6,337,492；和日本专利申请提前公开Nos. 2003-45676和2003-264085）。

30 特别是，在日本专利申请提前公开 No. 2003-272860 中，本发明的发明人

已经公开一种采用电阻率（特定电阻）不小于 $10^2\Omega\text{cm}$ 的电绝缘电荷产生层（CGL）连接两个或更多有机发光单元的方法，并将所得到的器件命名为“有机 MPE（多光子发射）EL 器件”。迄今为止，该 MPE 器件已在许多会议和展览等中得到研讨和展示，并获得很高的评价（参见，应用物理协会等，49th 学术会议，预印本 27p-YL-3, p.1308；应用物理协会，63rd 学术会议，预印本 27a-ZL-12, p.1165；EL2002 会议录（发射器件和照明科技国际会议），p.539；IDMC'03 会议录（国际显示制造会议），Fr-21-01, p.413；SID03 DIGEST, Vol. XXXIV, BOOKII, p.964；SID03 DIGEST, Vol. XXXIV, BOOKII, p.979；平板显示生产技术展览会（Production Technology Exhibition of Flat Panel Display），13 届研讨会，D-4（2003）；IMES 有限公司的关于白光发射器的展览和发送材料，LCD/PDP 国际 2002 快报（Nov. 15, 2002）；IMES 有限公司的关于白光发射器的展览和发送材料，FPD 国际 2003；以及 L.S.Liao 等，应用物理快报，vol.84, p.167（2004））。

在 MPE 器件中的所述电荷产生层具有相似的结构；即，本发明的发明人已提出和开发的载流子（即电子和/或空穴）注入层（接触阳极或阴极）顺序层叠。具体地说，所提供的层状结构顺次具有包含在日本专利申请提前公开 Nos. 10-270171（美国专利 No. 6,013,384）、2001-102175（美国专利 No. 6,589,673）、11-233262（欧洲专利 No. 0936844B1）和 2000-182774（美国专利 No. 6,396,209）中公开的包含游离阳离子状态的受电子有机分子的层；和由强受电子化合物氧化产生的游离阴离子状态的空穴传输有机分子的层，所述强受电子化合物为诸如在日本专利申请提前公开 Nos. 11-251067（美国专利 No. 6,423,429）、2001-244079（美国专利 No. 6,589,673）和 2003-272860 和日本专利申请 No. 2003-358402 中公开的 F₄-TCNQ（四氟四氰基对醌二甲烷）和 PNB（三-β-（五氟萘基）硼烷）。

所述由包含游离阳离子的层和包含游离阴离子的层组成的层叠电荷产生层（CGL）可以被称为“空穴流—电子流转换层”。尤其是，在几种待选的可能获得所述转换的层状结构中，由本发明的发明人在日本专利申请 No. 2003-380338 中公开的方法是用于若干有机 EL 器件串联的较佳方法。这是因为当采用该方法时，可以消除所述转换层（即 CGL）内电子迁移（electron transfer）的能垒。

此外,在上述关于包含游离阳离子状态分子的层的技术中,就化学稳定性和/或热稳定性来说,包含通过 V_2O_5 和有机空穴传输化合物之间的氧化-还原反应(通过层叠或混合这两种化合物来使其彼此接触)产生的电荷迁移络合物的层是最有用的。

5 然而, V_2O_5 被归类为有害物质,并且,其光透射率不足。由此,本发明的发明人已经发现就安全性和光透射率来说, MoO_3 (三氧化钼)显著优于 V_2O_5 。应注意到在以下参考文献中描述了将 MoO_3 作为有机EL器件的组成部分,例如:

日本专利申请提前公开 No.11-67459(参考文献1)、日本专利申请提前
10 公开 No. 11-61398(参考文献2)、日本专利申请提前公开 No. 2000-235893(参考文献3)、日本专利申请提前公开 No. 2000-306681(参考文献4)、日本专利申请提前公开 No. 2000-223276(参考文献5)、日本专利申请提前公开 No. 10-199681(参考文献6)、日本专利 No. 2824411(参考文献7)、以及 S. Tokito、K. Noda 和 Y. Taga, J. Phys. D: Appl. Phys. 29(11) 2750-2753, 11月, 1996(参
15 考文献8)。

在上面列出的参考文献中,在日本专利 No.2824411,即参考文献7中描述的技术还在作为技术论文的参考文献8中描述。

参考文献7说明了通过溅射方法在ITO阳极上沉积厚度为 $50\sim 300\text{\AA}$ 的金属氧化物,诸如氧化钒(VO_x)、氧化钌(RuO_x)和氧化钼(MoO_x),以降低空穴从ITO阳极注入到有机层的能垒,从而提供与现有技术的EL器件相比能够在较低电压下工作的有机EL器件。

然而,根据参考文献7,厚度为 $2,150\text{\AA}$ 的氧化钼层仅具有10%的透射率,从而其厚度由于光透射率减少而受到限制,光透射率减少被认为是由在溅射工序过程中的氧气解吸附作用产生的。

25 然而,日本专利申请提前公开 No. 2000-223276 描述了将具有氧化铟/氧化锌/氧化钼的组合物的金属氧化物混合物用作空穴注入层,以解决日本专利 No. 2824411 的低透明度的缺陷。在日本专利申请提前公开 No. 2000-223276 中另外说明,他们通过将具有较高透明度的金属氧化物混合入氧化钼中,以同时满足对透明度和空穴传输特性的要求,来致力于克服该缺陷(承认所述溅射氧化
30 钼层的不透明性)。然后,还通过高频率(即,RF=射频)磁控溅射方法沉

积空穴注入层（具有氧化铟/氧化锌/氧化钼的组合物（比率=0.65/0.25/0.1））。在日本专利申请提前公开 Nos. 11-67459 和 11-61398 中也描述了相似的方法。

发明内容

- 5 根据本发明提供了一种有机器件，其包含具有电荷传输能力（即，传输空穴和/或电子）的有机化合物，并且/或者包含能够发出荧光和磷光中的至少一种的有机发光分子，其中该有机器件具有含有电荷迁移络合物的含电荷迁移络合物层，所述电荷迁移络合物由有机空穴-传输化合物和氧化钼以层叠方式或混合方式的接触形成，因此所述空穴传输化合物在含电荷迁移络合物层中处于
- 10 游离阳离子（即，正电荷类）的状态。

所述含电荷迁移络合物层可以是接触阳极的空穴传输层。

所述含电荷迁移络合物层可以是位于两层之间的界面层，所述两层各自由具有用于降低两层之间空穴迁移的能垒高度的不同分子结构的多个空穴传输分子组成。

- 15 所述含电荷迁移络合物层可以是空穴流-电子流转换层的组成部分，所述空穴流-电子流转换层是通过层叠含电荷迁移络合物层和其中电子传输化合物处于通过游离阴离子产生法产生的游离阴离子（即，负电荷类）状态的层而形成的。

- 所述空穴流-电子流转换层可以是用作在电极形成工序中引起的损害减少
- 20 层的缓冲层。

所述有机器件可以是有机电致发光器件。

所述有机器件可以是有机太阳能电池。

- 根据本发明，在一具体实施方式中，提供了一种有机电致发光器件，该器件具有包括至少两个发光单元的多光子发射（MPE）结构，其中该多光子发射
- 25 结构具有电荷传输有机分子（即，传输空穴和/或电子）和由能够辐射光的荧光染料或磷光染料组成的有机分子，并且具有如上所述的含电荷迁移络合物层和同样如上所述的含游离阴离子层，从而在所述 MPE 有机器件中形成用作电荷产生层（CGL）的空穴流-电子流转换层。

- 在一具体实施方式中，一种包括至少两个有机太阳能电池单元的串联太阳
- 30 能电池，包括有机电荷传输化合物（即，传输空穴和/或电子）和空穴流-电子

流转换层，所述空穴流-电子流转换层是通过层叠如上所述的含电荷迁移络合物层和同样如上所述的含游离阴离子层而形成的，并用作串联若干有机太阳能电池的连接层。

在一具体实施例中，提供了一种有机器件，其在基板上具有如下沉积顺序的层结构：（A）阳极；（B）主要由有机化合物组成的层结构；（C）含游离阴离子层，在该层中，有机电子传输分子处于通过游离阴离子产生器产生的游离阴离子状态；（D） MoO_3 层的阴极相邻层；以及（E）阴极层。

在一具体实施方式中，提供了一种有机器件，其在基板上具有如下沉积顺序的层结构：（A）阳极；（B）主要由有机化合物组成的层结构；（C）含游离阴离子层，在该层中，有机电子传输分子处于通过游离阴离子产生器产生的游离阴离子状态；（D）由 MoO_3 和有机空穴传输分子的混合物构成的阴极相邻层；以及（E）阴极层，其中（C）和（D）的层叠层用作“空穴流-电子流转换层”。

在一具体实施方式中，提供了一种有机器件，其在基板上具有如下沉积顺序的层结构：（A）阳极；（B）主要由有机化合物组成的层结构；（C）含游离阴离子层，在该层中，有机电子传输分子处于通过游离阴离子产生器产生的游离阴离子状态；（D）由 MoO_3 和有机空穴传输分子的混合物构成的阴极相邻层；以及（E）阴极层，其中（C）和（D）的层叠层用作“空穴流-电子流转换层”以及减少在电极沉积工序中引起的损害的“损害减少层”。

在一具体实施方式中，一种有机发光器件为包含若干发光单元的MPE有机EL器件，其中，在基板上设置按如下沉积顺序的层结构：（A）阳极；（B）主要由有机化合物组成的层结构；（C）含游离阴离子的层，在该层中，有机电子传输分子处于通过游离阴离子产生器产生的游离阴离子状态；（D）由 MoO_3 和有机空穴传输分子的混合物构成的阴极相邻层；以及（E）阴极层，其中（C）和（D）的层叠层用作“空穴流-电子流转换层”以及减少在电极沉积工序中引起的损害的“损害减少层”。

在一具体实施方式中，一种有机器件为包括至少两个太阳能电池单元的串联太阳能电池，其中，在基板上设置按如下沉积顺序的层结构：（A）阳极；（B）主要由有机化合物组成的层结构；（C）含游离阴离子层，在该层中，有机电子传输分子处于通过游离阴离子产生器产生的游离阴离子状态；（D）

由 MoO_3 和有机空穴传输分子的混合物构成的阴极相邻层；以及 (E) 阴极层，该器件的特征为 (C) 和 (D) 的层叠部分。

在一具体实施方式中，提供了一种有机器件，其在基板上具有如下沉积顺序的层结构：(A) 阳极；(B) 由 MoO_3 组成的阳极相邻层；(C) 有机空穴传输化合物的层；(D) 主要由有机化合物组成的层结构；以及 (E) 阴极层，其中，通过电阻加热方法制备“(B) 由 MoO_3 组成的阳极相邻层”。(B) 和 (C) 层之间的界面层为含电荷传输络合物层，其中，有机空穴传输化合物处于由 (B) 中的 MoO_3 与 (C) 中的有机空穴传输化合物相接触产生的游离阳离子状态。

10 在一具体实施方式中，提供了一种有机器件，其在基板上具有按如下沉积顺序的层结构：(A) 阳极；(B) 由 MoO_3 和有机空穴传输分子的混合物组成的阳极相邻层；(C) 主要由有机化合物组成的层结构；以及 (D) 阴极层，其中，通过电阻加热方法制备“(B) 由 MoO_3 和有机空穴传输分子的混合物组成的阳极相邻层”。在“(B) 阳极相邻层”中 MoO_3 和有机空穴传输分子形成电荷迁移络合物，从而所述有机空穴传输分子处于游离阳离子的状态，形成含电荷迁移络合物层。

20 在一具体实施方式中，提供了一种有机器件，其在基板上具有如下沉积顺序的层结构：(A) 阴极层；(B) 主要由有机化合物组成的层结构；(C) 有机空穴传输化合物层；(D) 由 MoO_3 组成的阳极相邻层；以及 (E) 阳极层，其中，通过电阻加热方法制备“(D) 由 MoO_3 组成的阳极相邻层”。在 (C) 层和 (D) 层之间的界面层为含电荷迁移络合物层，其中，所述有机空穴传输化合物处于由 (C) 中的有机空穴传输化合物与 (D) 中的 MoO_3 相接触产生的游离阳离子状态。

25 在一具体实施方式中，提供了一种有机器件，其在基板上具有按如下沉积顺序的层结构：(A) 阴极层；(B) 主要由有机化合物组成的层状结构；(C) 由 MoO_3 和有机空穴传输分子的混合物构成的阳极相邻层；以及 (D) 阳极层，其中，通过电阻加热方法制备“(C) 由 MoO_3 和有机空穴传输分子的混合物构成的阳极相邻层”。在“(C) 阳极相邻层”中， MoO_3 和有机空穴传输分子形成电荷迁移络合物，从而有机空穴传输分子处于游离阳离子状态，形成含电荷迁移络合物层。

30

附图说明

图 1 为表示在本发明实施例 1 中描述的各个层的吸收光谱测量结果的曲线图；

5 图 2 为表示用在夹层法中的电阻率评估器件的平面图；

图 3 为沿图 2 的 A-A'线提取的器件横截面图；

图 4 为表示用在共平面排列法中的电阻率评估器件的平面图；

图 5 为沿图 4 的 B-B'线提取的器件横截面图；

10 图 6 为表示在实施例 2 中电流密度 (A/cm^2) 和电场 (V/cm) 的特征曲线图；

图 7 为表示在实施例 2 中共沉积膜中 MoO_3 和 α -NPD 的混合比率 (摩尔分数) 与电阻率 (cm) 的特征曲线图；以及

图 8 为表示在实施例 3 中各层膜在可见光区中的透射率 (%) 测量结果的曲线图, 其中, 横轴代表光的波长 (nm)。

15

具体实施方式

以下, 将参照具体实施方式详细描述本发明。

20 首先, 通过电阻加热方法制备用在本发明中的 MoO_3 (氧化钼)。这是因为本发明的发明人已经发现如果由此制备 MoO_3 膜, 就不会出现当用溅射方法制备 MoO_3 膜时通常出现的氧气解吸附问题, 即, 在热蒸发工序 (通过电阻加热方法) 中, 成功地保持了 MoO_3 的理想配比成分, 实现了理论上期望的沉积 MoO_3 膜的基本透明的特性。 MoO_3 本身为商业可得的白色粉末形式。

25 本发明人还发现当通过电阻加热方法将具有理想配比成分的 MoO_3 沉积为层时, 它能够与有机空穴传输化合物 (也被认为是有机供电子化合物) 在分子水平上反应, 由此形成电子迁移络合物。也就是说, 本发明与以前的发明 (由本申请的发明人完成) 具有几乎相同的内容, 其中, 基本上使用 V_2O_5 和有机空穴传输化合物的组合, 但用 MoO_3 和有机空穴传输化合物的组合代替该组合, 以便可以获得更多 MoO_3 具备的优点 (与 V_2O_5 相比), 例如更低的毒性 (MoO_3 不像 V_2O_5 一样被认为是“有害物质”) 和/或更高的透明度。

30 因此, 在本发明中公开的 MoO_3 的使用可以应用于已由本发明的发明人公

开的所有采用受电子物质（通常表示为“路易斯酸”）的技术中。即，以下技术均可应用 MoO_3 ：

1) 将由空穴传输化合物和 MoO_3 组成的层叠层或混合层用作与阳极相邻的空穴注入层（或空穴传输层）的具体实施方式（在日本专利申请 No.

5 2003-358402 和日本专利申请提前公开 Nos. 11-251067（美国专利 No. 6,423,429）和 2001-244079（美国专利 No. 6,589,673）中公开的技术）。

2) 将 MoO_3 包含在分离两个或更多由两种或更多不同空穴传输分子组成的空穴传输层的界面区中，从而将 MoO_3 用于消除两个不同空穴传输层之间界面中的空穴迁移能垒的具体实施方式（在日本专利申请 No. 2003-384202 中公开的技术）。

3) 将空穴传输分子和 MoO_3 的层叠层或混合层用作多光子发射（MPE）有机 EL 器件的电荷产生层（CGL）或用作串联有机太阳能电池的连接层的具体实施方式（在日本专利申请提前公开 No. 2003-272860 和日本专利申请 No. 2003-380338 中公开的技术）。

15 4) 将 MoO_3 用作减少在电极层形成期间引起的损害的损害减少缓冲层的具体实施方式（在日本专利申请 No. 2003-380338 中公开的技术）。

5) 将含 MoO_3 层用作基于其特性的光程距离调节层（optical path length adjustment layer）的具体实施方式，所述特性为与纯有机化合物的层相比，所述含 MoO_3 层具有在不同数量级下的较低电阻率和极佳的透明度（在日本专利申请提前公开 No. 2001-244079（美国专利 No. 6,589,673）和日本专利申请 No. 2003-380338 中公开的技术）。

要求 (A)

根据迄今为止由本发明的发明人取得的发现，可以通过光谱分析，更具体地说，通过比较混合层（由 MoO_3 和空穴传输有机分子组成）的吸收光谱和纯空穴传输化合物层和/或纯 MoO_3 层的吸收光谱，来确认含 MoO_3 层是否可应用于上述的技术 1) ~5) 中。

更具体地说，尽管如果各自单独使用， MoO_3 或纯空穴传输化合物的吸收光谱在近红外区（在约 800~2,000nm 波长范围）不出峰， MoO_3 和空穴传输有机化合物的混合层在近红外区（800~2,000nm）出峰，从而清楚地表明出现了 MoO_3 和空穴传输化合物之间的电子迁移。另外说明， MoO_3 和空穴传输化

合物可以通过在这些化合物之间的氧化还原反应（供电子和受电子）形成电子迁移络合物。在该形成电荷迁移络合物的工序中，有机空穴传输化合物转变成游离阳离子状态，从而它能够作为内载流子（internal carrier）在混合层中流动，或者也可以流入有机层（接触所述混合层）中。

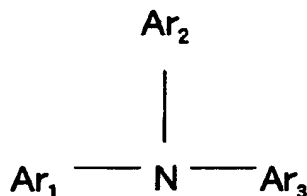
5 要求（B）

此外，（除了上述的光谱分析方法），根据本发明的发明人迄今为止取得的发现，可以通过如果恰当地选择混合物的比率则混合层可以表现出通过单独使用组成混合层的各化合物不能取得的较低的电阻率的事实来确认含 MoO₃ 层是否可应用于上述的技术 1）~5）。该现象清楚地表明所述两个化合物（在混合层中）不是仅仅进行物理混合，而是它们彼此发生化学反应，使得伴随着在该层（含电子迁移络合物层）中化合物之间的电子迁移形成电子迁移络合物。

当满足上述要求（A）和（B）时，本发明的含 MoO₃ 层可应用于全部具体实施例 1）~5）。

用在本发明中的有机空穴传输化合物为芳基胺化合物，并且所述芳基胺化合物优选为由下面的通式（1）表示的化合物：

（式 1）

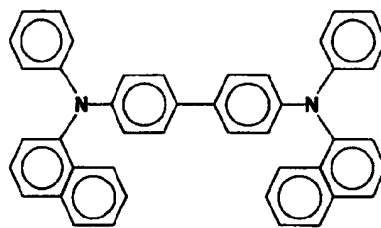


其中 Ar1、Ar2 和 Ar3 分别代表可被任意取代的芳烃基。

这些芳基胺化合物的实施例包括但不限于在日本专利申请提前公开 Nos. 6-25659、6-203963、6-215874、7-145116、7-224012、7-157473、8-48656、7-126226、7-188130、8-40995、8-40996、8-40997、7-126225、7-101911 和 7-97355 中公开的芳基胺化合物。它们包括 N,N,N',N'-四苯基-4,4'-二氨基苯、N,N'-二苯基-N,N'-二（3-甲基苯基）-4,4'-二氨基联苯、2,2-双（4-二-对-甲苯基氨基苯基）丙烷、N,N,N',N'-四-对-甲苯基-4,4'-二氨基联苯、双（4-二-对-甲苯基氨基苯基）甲苯、N,N'-二苯基-N,N'-二（4-甲氧基苯基）-4,4'-二氨基联苯、N,N,N',N'-四苯基-4,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-双（二苯基氨基）四苯、4-N,N-二苯基氨基-（2-二苯乙烯基）苯、3-甲氧基-4'-N,N-二苯基氨基苝苯、N-苯咪唑、1,1-双

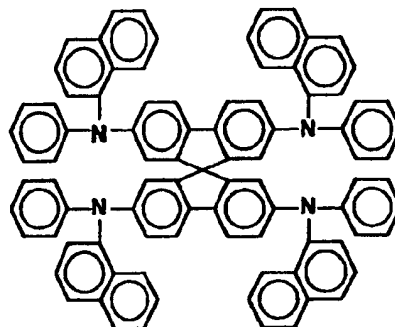
- (4-二-对-三氨基苯基)环己胺、1,1-双(4-二-对-三氨基苯基)-4-苯基环己烷、
 双(4-二甲基氨基-2-甲基苯基)甲苯、N,N,N-三(对-甲苯基)胺、4-(二-对-
 甲苯基氨基)-4'-[4-(二-对-甲苯基氨基)苯乙烯基]芪、N,N,N'-四苯基-4,4'-
 二氨基联苯、N-苯吡啶、4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯、4,4''-双[N-
 5 (1-萘基)-N-苯基氨基]-对-三联苯、4,4'-双[N-(2-萘基)-N-苯基氨基]联苯、
 4,4'-双[N-(3-萘基)-N-苯基氨基]联苯、1,5-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]
 萘、4,4'-双[N-(9-蒎基)-N-苯基氨基]联苯、4,4''-双[N-(1-蒎基)-N-苯基氨
 基]-对-三联苯、4,4'-双[N-(2-菲基)-N-苯基氨基]联苯、4,4'-双[N-(8-荧噻吩
 甲基)-N-苯基氨基]联苯、4,4'-双[N-(2-苊基)-N-苯基氨基]联苯、4,4'-双[N-
 10 (2-苊基)-N-苯基氨基]联苯、4,4'-双[N-(1-晕苯基)-N-苯基氨基]联苯、2,6-
 双(二-对-甲苯基氨基)萘、2,6-双[二-(1-萘基)氨基]萘、2,6-双[N-(1-萘基)
 -N-(2-萘基)氨基]萘、4,4''-双[N,N-二(2-萘基)氨基]三联苯、4,4'-双{N-苯
 基-N-[4-(1-萘基)苯基]氨基}联苯、4,4'-双[N-苯基-N-(2-苊基)氨基]联苯、
 2,6-双[N,N-二(2-萘基)氨基]苊、4,4''-双(N,N-二-对-甲苯基氨基)三联苯、
 15 双(N-1-萘基)(N-2-萘基)胺、由下式表示的4,4'-双[N-(2-萘基)-N-苯基
 氨基]联苯(简称为 α -NPD或NPB(N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二(苯基)联
 苯胺, N,N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine)):

(式2)



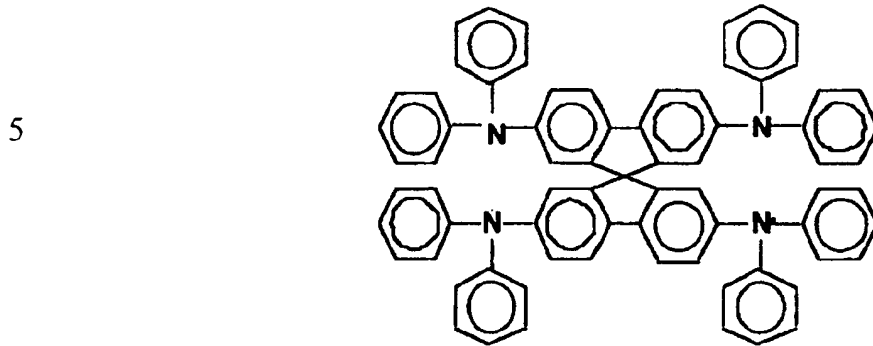
- 20 或由下式表示的螺-NPB:

(式3)



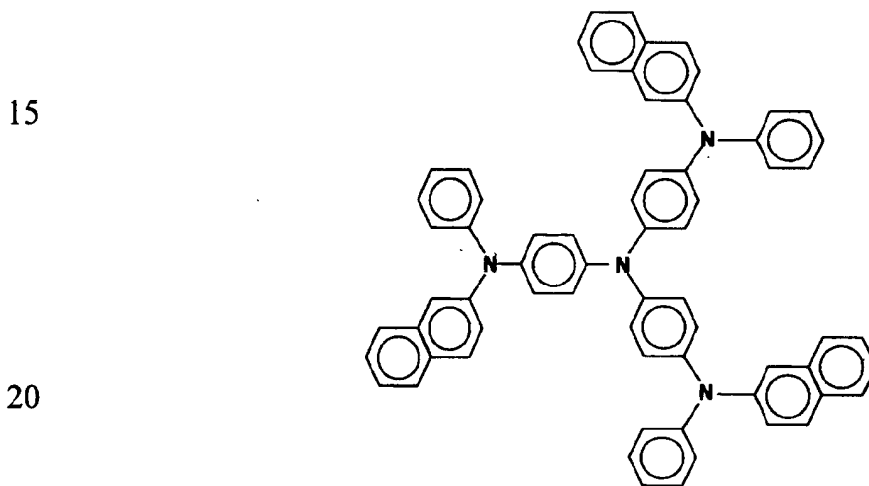
25

由下式表示的螺-TAD (2,2',7,7'-四(二苯胺)-9,9'-螺二芴) :
(式 4)



10

由下式表示的 2-TNATA (4,4',4''-三[(N-(1-萘基)-N-苯基胺基)-三苯胺]) :
(式 5)

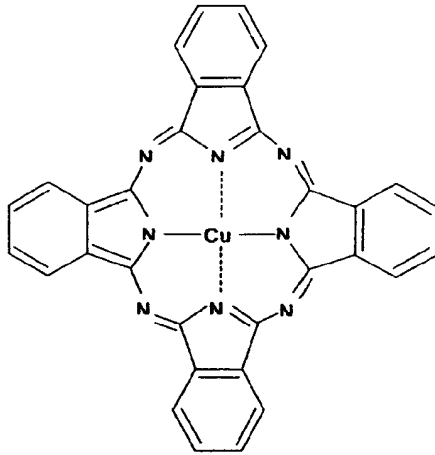


此外，所有应用在传统有机 EL 器件中的公知芳基胺化合物，都可以适用
25 于本发明。

而且，从 EL 器件热稳定性的观点看，应用于本发明的芳基胺化合物优选
为玻璃化温度不低于 90°C 的芳基胺化合物。合适的芳胺基化合物的例子包括
如上所述的 α -NPD、螺-NPB、螺-TAD 和 2-TNATA，因为它们具有不低于 90°C
30 的玻璃化温度。另外，用在本发明中的有机空穴传输化合物可以为颜料型有机
化合物。此外，所述有机空穴传输化合物（颜料型）可以为卟啉化合物或其衍
生物。卟啉化合物的实施例包含如下式所示的 CuPc:

(式 6)

5



所述有机空穴传输化合物（颜料型）可以是喹吖酮（quinacridone）化合物或其衍生物。所述有机空穴传输化合物也可以是阴丹士林化合物或其衍生物。

由于上述有机空穴传输化合物可以满足上述要求（A）和（B）的任意一个，因此上述有机空穴传输化合物可以用作含 MoO_3 层的组分。

实施例

15 以下，将参照实施例进一步描述本发明。然而，应当注意的是，本发明并不限于这些实施例。

【实施例 1】

在实施例 1 中，测定了作为本发明主要组成部分的各个层，即 MoO_3 （三氧化钼）的真空沉积层、作为有机空穴传输化合物的 α -NPD（也简称为 NPB）的真空沉积层、以及 MoO_3 和 α -NPD 的共沉积层（ $\text{MoO}_3:\alpha\text{-NPD}=5:1$ ，摩尔比）的吸收光谱和吸收值（层厚为 10nm）。

25 测量结果绘制在图 1 中。从图 1 中可以了解到，对于 MoO_3 和 α -NPD 的共沉积层，在大约 500nm 和大约 1400nm 的区域中能够观察到主峰（prominent peak）。对于 MoO_3 单独层和 α -NPD 单独层中的每一个层，不能够观察到这些峰，这些峰清楚地表明作为这两种物质之间氧化还原反应结果的电荷迁移络合物的形成，即，作为空穴传输化合物的 NPB 的游离阳离子（ NPB^+ ）的形成。

【实施例 2】

30 在实施例 2 中，进行了对 MoO_3 或通过 MoO_3 和有机空穴传输化合物的共沉积制备的混合层的电阻率的测量，同时与由本发明人在现有发明中已经公开的 V_2O_5 或通过 V_2O_5 和有机空穴传输化合物的共沉积制备的混合层得到的测量

结果相比较。根据待测物质（以下，测试物质）电阻率的值（范围），采用下述两种方法完成对电阻率（单位： Ωcm ）的测量。

所述第一种测量方法（夹层法）为适用于具有相对高电阻率的物质的方法。电阻率的测量是通过将测试物质的沉积薄层 103 夹在两个电极 101 和 102 中间来完成的（具有夹层结构的电阻率评估器件如图 2 和 3 所示）。电阻率是从电场 E (V/cm) 和电流密度 (A/cm^2) 的比率计算得到，所述电场 E 是从施加电压 (V) 和测试物质的沉积薄层的层厚度 (cm)（即，电极之间的距离）得到的，所述电流密度是从测量电流值 (A) 和电流流动区的横截面积 (cm^2) 得到 $[(V/\text{cm})/(\text{A}/\text{cm}^2)=(\Omega\text{cm})]$ 。

图 2 为显示用于夹层法的电阻率评估器件的平面图，图 3 为电阻率评估器件的横截面图。更具体地说，如图 2 所示，所述电阻率评估器件是通过在形成于基板 100 上的 ITO 电极 101（宽度为 2mm，或者如果需要，在宽度为 2mm 的铝电极上）上沉积需要厚度的测试物质 103，并且以铝电极条 102 与 ITO 电极条 101 垂直交叉的方法最后沉积铝电极 102（具有如 ITO 电极的 2mm 宽度）制备得到的。

所述第二种测量方法（共平面排列法）为适用于具有相对低电阻率的物质，并且采用具有共平面排列结构的电阻率评估器件进行测量电阻率。即，如图 4 和图 5 所示，首先制备具有以一定距离 L (cm) 设置在其表面上的阳极 201 和阴极 202 的基板 200。然后，通过具有用于限定沉积区域的一定开口宽度 W (cm) 的金属掩模将测试物质 203 沉积在基板 200 上，以形成具有预定厚度 t (cm) 的沉积层。在该方法中，通过以电极之间的距离 L (cm) 除施加电压 (V) 计算得到施加于测试物质的电场 E (V/cm)，通过以电流流动区的横截面积（在这个实施例中， $W \times t$ (cm^2)）除测量电流值 (A) 计算得到电流密度 (A/cm^2)。从按照如上所示关于第一种测量方法（夹层法）的方式所得的值，可以计算得到测试物质的电阻率 (Ωcm)。

电阻率的测量结果绘制在图 6 中。在这里采用的测试物质为“ITO（透明电极材料）层”、“ V_2O_5 层”、“ V_2O_5 和 α -NPD 的共沉积层”、“ MoO_3 层”、“ MoO_3 和 α -NPD 的共沉积层”、“Alq（发光材料与电子传输材料）层”和“ α -NPD 层”。采用共平面排列结构测量“ITO 层”、“ V_2O_5 和 α -NPD 的共沉积层”、“ MoO_3 层”和“ MoO_3 和 α -NPD 的共沉积层”各自的电阻率。采

用夹层结构测量“V₂O₅层”、“α-NPD层”和“Alq层”各自的电阻率。此外，对于α-NPD的测量，如图6中所指出，为了确保从电极的欧姆电荷注入，与电极相邻的两个部分都是通过沉积厚度为50Å的V₂O₅和α-NPD的共沉积混合层而形成的，然后沉积厚度为1000Å的纯α-NPD层（导致α-NPD层被背靠两侧电极层的混合层夹在中间）。

绘制在图6中的所得各个沉积层的电阻率值（Ωcm）如下所示。

[共平面排列法]

- ▽- : ITO层,
4.6 × 10⁴ Ωcm
- 10 -▲- : V₂O₅和α-NPD的共沉积层（V₂O₅:α-NPD=4:1, 摩尔比）,
2.0 × 10³ Ωcm
- △- : V₂O₅和α-NPD的共沉积层（V₂O₅:α-NPD=1:1, 摩尔比）,
2.7 × 10⁴ Ωcm
- ▼- : MoO₃和α-NPD的共沉积层（V₂O₅:α-NPD=5:1, 摩尔比）,
15 5.0 × 10⁴ Ωcm
- : MoO₃层,
4.0 × 10⁵ Ωcm
- : MoO₃和α-NPD的共沉积层（V₂O₅:α-NPD=1:1, 摩尔比）,
2.0 × 10⁶ Ωcm
- 20 [夹层法]
- 粗线 : V₂O₅层（100nm）（在层状结构：ITO/V₂O₅/Al中测定）,
3.0 × 10⁵ Ωcm
- 细线 : Alq层（300nm）（在层状结构：Al/Alq/Al中测定）,
1.0 × 10¹³ Ωcm
- 25 虚线 : α-NPD (NPB)层（100nm）（在层状结构：ITO/V₂O₅:α-NPD (5nm)
/α-NPD (100nm) / V₂O₅:α-NPD (5nm) /Al中测定）,
3.0 × 10⁸ Ωcm

另外，在由MoO₃和α-NPD组成的共沉积层中的混合比率（摩尔分数）和每个比率时测定的电阻率之间的关系绘制在图7的曲线中。如图7所示，可以看到当将α-NPD（具有不低于10⁸Ωcm的电阻率）添加到具有大约10⁵Ωcm

(如果单独使用 MoO_3) 电阻率的 MoO_3 层中时, 以及当 $\alpha\text{-NPD}$ 在混合层中的摩尔分数为大约 0.1~0.2 时, 混合层的电阻率可以曾经减少到大约 $10^4\Omega\text{cm}$ 的水平(与通常的期望相反)。这个现象与本发明的发明人在日本专利申请提前公开 No. 2003-272860 中报道的在 V_2O_5 和 $\alpha\text{-NPD}$ 的共沉积层中的混合比率(摩尔分数) 与各个比率时的电阻率之间的关系相一致。

【实施例 3】

在实施例 3 中, 测量本发明的主要组成部分, 即, “ MoO_3 沉积层”和“ MoO_3 和 $\alpha\text{-NPD}$ 的共沉积层”, 以及对在有机器件中具有相似作用的“ V_2O_5 沉积层”在可见光波长范围中的透射率(1000Å 厚=100nm 厚时)。

测量结果绘制在图 8 中。从图 8 中可以看出, 能够发现与“ V_2O_5 沉积层”相比, 本发明的“ MoO_3 沉积层”和“ MoO_3 和 $\alpha\text{-NPD}$ 的共沉积层”可以基本上在整个可见光区显示更高的透射率。因此, 可以看出本发明的上述层可以更有利地用作诸如有机 EL 元件和有机太阳能电池的有机器件的层。

以下, 将具体描述作为有机器件实施例的有机 EL 元件和有机太阳能电池, 以有助于进一步理解本发明。应当注意, 在以下的实施例中, ITO: 氧化铟锡用于形成阳极, 而 CuPc: 铜酞菁用于形成与阳极相邻的空穴传输层或有机太阳能电池的供电子层。PTCBI: 3,4,9,10-萘-四羧基二苯并咪唑用于形成有机太阳能电池的受电子层。此外, NPB ($\alpha\text{-NPD}$): N,N'-二(萘基-1-基)-N,N'-二苯基联苯胺用作有机空穴传输化合物, 而 Alq: 三(8-羟基喹啉)铝(III)用作发光层和有机电子传输化合物的基质材料。C545T(香豆素衍生物, 柯达公司的商品)为发绿光的材料, 并被掺杂入发光层的基质材料中。Liq: (8-羟基喹啉)锂为用在电子传输层中的材料, 并用作用于产生有机电子传输化合物(例如, Alq)的游离阴离子的游离阴离子产生器, 这是因为 Liq 中的锂离子被热还原金属(例如铝)还原成锂金属(例如, 然后进行导致 $\{\text{Li}^+ + \text{Alq}^-\}$ 形成的氧化还原反应)。此外, Al: 铝用作阳极或热还原金属。 MoO_3 : 三氧化钼用作游离阳离子产生器, 以通过层叠或混合 MoO_3 与有机空穴传输化合物使其相互接触而产生有机空穴传输化合物的游离阳离子。另外, 因为其低电阻特性和高透光性, MoO_3 可以单独用作电荷传输层, 所述低电阻特性是由不大于 $10^5\Omega\text{cm}$ 的低电阻率导致的, 该电阻率远低于大多数用于传统有机器件的有机化合物的电阻率。

【实施例 4】

实施例 4 代表混合 MoO_3 和 NPB 以用作有机 EL 器件空穴传输层的具体实施方式的实施例。

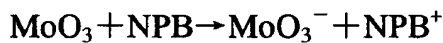
5 包含摩尔比为 1:1 的 NPB (α -NPD) 和 MoO_3 的层以 300\AA 的厚度共沉积在通过构图形成在玻璃基板上的 ITO (氧化铟锡) 阳极上。

然后, 以 500\AA 的厚度沉积 NPB (α -NPD)。随后, 沉积掺杂有 1% 重量荧光颜料的 Alq : C545T 以形成厚度为 500\AA 的发光层。此后, 以 250\AA 的厚度共沉积包含摩尔比为 1:1 的 Alq 和 Liq 混合物的层。最后, 以 1000\AA 的厚度沉积铝 (Al)。应注意, 在该实施例中, Al 既可提供将 Liq 中的锂离子 (Li^+)
10 还原成金属 Li 的作用, 也可提供作为阴极的作用。

以下, 简单表示所得器件结构:

ITO/ MoO_3 :NPB (1:1), 300/NPB, 500/Alq : C545T (1% 重量), 500/Alq :
Liq, 250/Al, 1000 (以下, 将使用该简单表示来解释该器件结构。)

在 MoO_3 :NPB (1:1) 层中, 通过下述氧化还原反应产生 NPB 的游离阳离子 (NPB^+)。
15

**【实施例 5】**

实施例 5 代表层叠 MoO_3 和 NPB 以用作有机 EL 器件的空穴传输层的具体实施方式的实施例。

20 所得的器件结构表示如下 :

ITO/ MoO_3 , 300/NPB, 500/Alq : C545T (1% 重量), 500/Alq : Liq, 250/Al,
1000

根据该实施方式, 通过上述氧化还原反应在 MoO_3 层和 NPB 层之间彼此接触的界面中形成游离阳离子 (NPB^+)。

【实施例 6】

实施例 6 代表下述具体实施方式的实施例, 其中, MoO_3 层以 50\AA 的厚度形成在诸如 CuPc 层和 NPB 层的两种不同空穴传输材料的界面中, 从而由与 MoO_3 层两侧相邻的两种空穴传输分子的游离阳离子的形成来消除空穴传输能垒。

30 所得的器件结构表示如下 :

ITO/CuPc, 200/ MoO₃, 50/NPB, 500/Alq : C545T (1%重量), 500/Alq :
Liq, 250/Al, 1000

【实施例 7】

实施例 7 代表下述具体实施方式的实施例, 在该实施例中采用诸如
5 MoO₃:NPB 的本发明的层, 利用其与纯有机层的电阻率 (不低于 10⁸Ωcm) 相比显著低的电阻率 (低于 10⁶Ωcm), 通过增加层厚而不遭受不期望的电压增加, 以减少在电极形成期间引起的损害作用。

所得的器件结构表示如下 :

10 ITO/ MoO₃ : NPB (1 : 1), 300/NPB, 500/Alq : C545T (1%重量), 500/Alq :
Liq, 250/Al, 15/ MoO₃ : NPB (1 : 1), 1000/ITO 或 Al, 1000

根据该具体实施方式, 与阴极相邻的 MoO₃ : NPB 层用作损害缓冲层, 以使在与阴极相对的一侧接触 MoO₃ : NPB 层的有机分子免于受到在通过诸如溅射形成 Al 或 ITO 等膜的工序中撞击有机层的高能粒子的损害。

15 此外, 沉积在共沉积 Alq : Liq 层上的微量 Al (与上例中的约 15Å 厚相当)
正好起到将 Liq 中的锂离子 (Li⁺) 还原成金属 Li 的作用。在此, 铝本身被充分地逆向氧化, 使得在该层中没有残留金属态的铝。

20 在所得的器件中, 由[Alq : Liq : 250/Al, 15]组成的“游离阴离子产生层”
和由[MoO₃:NPB (1:1), 1000]组成的“游离阳离子产生层”之间的界面能够用作空穴流-电子流转换层, 并且电子从空穴流-电子流转换层流向器件的阴极侧, 同时空穴流向器件的阳极侧。

【实施例 8】

实施例 8 具有通过重复实施例 4 的工序得到的器件结构, 即, 下述结构:

25 ITO/ MoO₃ : NPB (1 : 1), 300/NPB, 500/Alq : C545T (1%重量), 500/Alq :
Liq, 250/Al, 15/ MoO₃ : NPB (1 : 1), 100/NPB, 500/Alq : C545T (1%重量),
500/Alq:Liq, 250/Al, 1000

30 在该实施方式中, 如在上述实施例 7 的具体实施方式中, 层叠部分“Alq :
Liq, 250/Al, 15/ MoO₃ : NPB (1 : 1), 100”可以用作空穴流-电子流转换层。
此外, 由于在具有两个发光单元的多光子发射有机 EL 器件中该转换层也可以用作“电荷产生层”, 因此当与实施例 4 中制备的器件相比可以获得到大约两倍高的量子效率。

【实施例 9】

实施例 9 代表两异质结 (CuPc/PTCBI) 结构串联连接的有机太阳能电池的实施例, 即, 该太阳能电池具有如下结构:

ITO/ MoO₃: CuPc (5:1), 100/CuPc, 300/PTCBI, 150/Alq: Liq: Al (1:1:1), 600/ MoO₃: CuPc (5:1), 100/CuPc, 300/PTCBI, 150/ Alq: Liq: Al (1:1:1), 600/Al

在该具体实施方式中, 由于上述部分“Alq: Liq: Al(1:1:1), 600/ MoO₃: CuPc (5:1), 100” 可以用作串联连接两个异质结结构的连接层, 因此可以获得的开路电压大约为仅具有一个异质结结构的传统有机太阳能电池的两倍。

10 在该实施例中应当注意到, 本发明的发明人在日本专利申请 No. 2003-380338 中详细描述了通过以近似摩尔比 (Alq: Liq: Al=1:1:1) 混合三种组分: Alq、Liq 和 Al 的三项沉积技术, 以形成游离阴离子 (Alq⁻) 状态的 Alq。

【实施例 10】

15 除了用纯 MoO₃ 层代替与阴极相邻的共沉积 MoO₃: NPB 层以外, 实施例 10 具有与实施例 7 相似的器件结构, 即, 具有如下结构:

ITO/ MoO₃: NPB (1:1), 300/NPB, 500/Alq: C545T (1%重量), 500/Alq: Liq, 250/Al, 15/ MoO₃, x (Å) /ITO 或 Al, 1000

20 在该器件中, 电子从游离阴离子产生层 (Alq: Liq, 250/Al, 15) 注入到该器件的阳极层。由此, 如在实施例 3 中, 利用 MoO₃ 层的高透明度, 当层厚度为 x (Å) 时, MoO₃ 层可用作光程距离调节层。同时, 如在实施例 7 中, 在沉积电极期间, MoO₃ 层可以用作工序损害减少层。

【实施例 11】

25 除了从阴极层开始反向地层叠所述各层以外, 实施例 11 具有与实施例 5 相似的器件结构, 即, 具有如下结构:

ITO/ Alq:Li, 100/ Alq: C545T (1%重量), 500/ NPB, 500/ MoO₃, 250/ Al, 1000

30 在上述器件结构中, 形成在整个基板上的 ITO 可用作阴极。当与 ITO 阴极相邻的层包含与 Alq 分子混合的 Li 金属 (Alq: Li=1:1, 摩尔比) 时, 由于 Li 金属可以还原 Alq, 产生相应的游离阴离子状态 (Alq⁻), 所以该层可

以用作电子注入层。

应当注意前述的层，具有以近似摩尔比（Alq : Liq : Al = 1 : 1 : 1）混合以形成 Alq 的游离阴离子状态（Alq⁻）的三种成分：Alq、Liq 和 Al，可以选择性地用于代替 [Alq : Li = 1 : 1] 作为电子注入层。本发明人在日本专利申请 No. 5 2003-380338 中详细地描述了该技术。

【实施例 12】

除了从阴极层开始反向层叠所述各层以外，实施例 12 具有与实施例 4 的结构相似的器件结构，即，具有如下结构：

Al/Alq:Li, 150/Alq, 100/ Alq : C545T (1%重量), 500/NPB, 500/ MoO₃ :
10 NPB (1 : 1), 1000/ITO, 1000

在该器件结构中，形成在整个基板上的铝可以用作阴极和反光电极。当与 Al 阴极相邻的层包含与 Alq 分子混合的 Li 金属（Alq : Li = 1 : 1，摩尔比）时，因为 Li 金属可以还原 Alq，产生相应的游离阴离子状态（Alq⁻），所以该层可以用作电子注入层。当然，还可以选择性地采用在实施例 11 中前述的三项
15 沉积工序（即，由日本专利申请 No. 2003-380338 公开）。

通过溅射，ITO（阳极）沉积在用作空穴注入层的共沉积 MoO₃ : NPB 层上。此外，如在实施例 7 中，共沉积 MoO₃ : NPB 层也可以在电极沉积期间用作工序损害减少层。

应当注意到，在上述实施例中，本发明不应当局限于在所述实施例中采用的
20 的物质或层的厚度。可以恰当地采用熟知的物质和新开发的适宜物质，也可以适当地改变层厚度以获得最优的器件性质。

此外，上述实施例的特征在于采用 MoO₃ 代替 FeCl₃、V₂O₅、F₄-TCNQ 以及其它受电子物质，本发明的发明人在日本专利申请提前公开 Nos. 11-251067（美国专利 No. 6,423,429）、2001-244079（美国专利 No. 6,589,673）、
25 2003-272860、以及日本专利申请 Nos. 2003-358402、2003-380338 和 2003-384202 中公开了这些受电子物质的使用。在本发明实施例中的各个器件的全部特征与在上述以前的专利文献中描述的器件特征是几乎相当的。然而，因为与现有技术中记载的诸如 FeCl₃、V₂O₅、F₄-TCNQ 的材料相比，它的透明度更高，并且对人体的毒性更低，所以 MoO₃ 能够更加适宜地用于广泛种类的
30 有机器件中。

如从前面的描述中可以看出的，根据本发明，已经被本发明的发明人开发的 V_2O_5 和有机空穴传输化合物用于形成构成有机器件的层的现有技术，基本上未作任何实质性的修改而应用于本发明的实践中。然而，在本发明用“ MoO_3 和有机空穴传输化合物的组合”代替“ V_2O_5 和有机空穴传输化合物的组合”
5 时，意外地获得了相当的结果。此外，由于考虑到安全性时其对人体的毒性较低，并且透光性更高，所以 MoO_3 可以证明为更优选的。因此，在发明的实施中，原则上， MoO_3 可以用在本发明的发明人公开的关于诸如 V_2O_5 （即，路易斯酸）的受电子物质的使用的所有技术中。而且， MoO_3 和有机空穴传输化合物的混合层可以在大约 800~2000nm 波长的近红外区显示吸收峰，该峰是它们之间的电子迁移的有利证据，并且当单独测定各个物质（即， MoO_3 或有机空穴传输化合物）时不会看到该峰。
10

换句话说， MoO_3 和有机空穴传输化合物可以形成由两种化合物之间的氧化还原反应（供电子和受电子）产生的电荷迁移络合物。在这个反应过程中，有机空穴传输化合物转变成游离阳离子的状态，从而可以用作内载流子，该内载流子通过施加电压可以在有机层中移动。
15

在上文中，参照实施例描述了本发明，然而，应当注意到，本发明不应当限于这些实施例，为了改进本发明或在本发明精神的范围内，可以应用任何改进或修改。

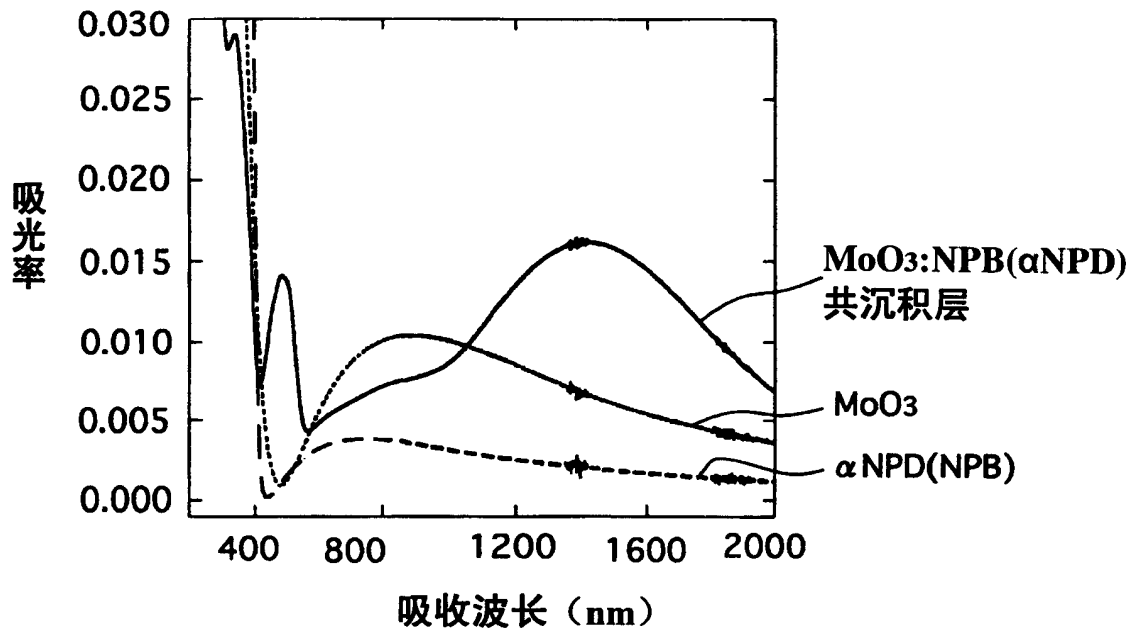


图 1

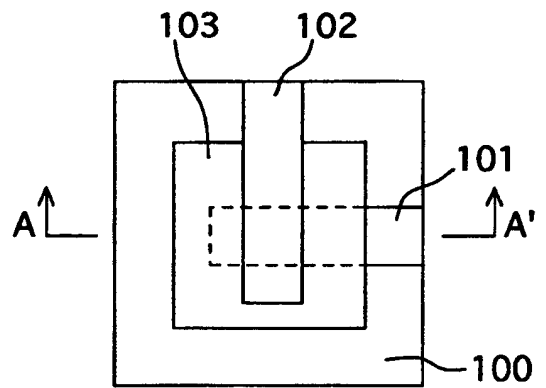


图 2

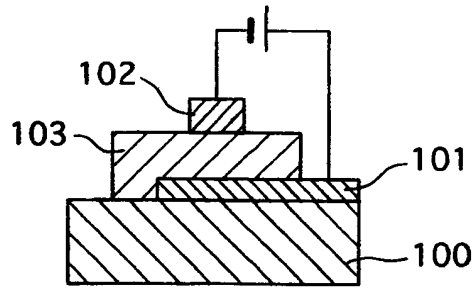


图 3

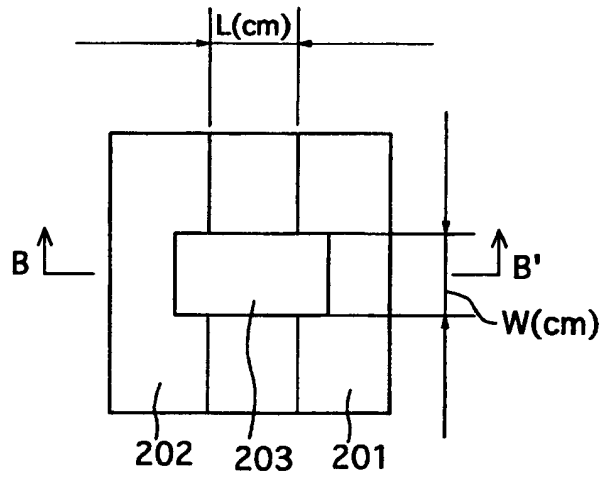


图 4

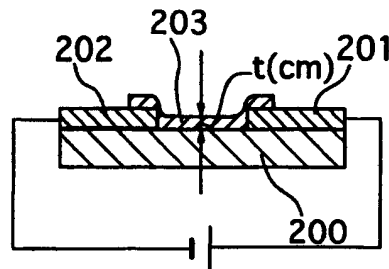
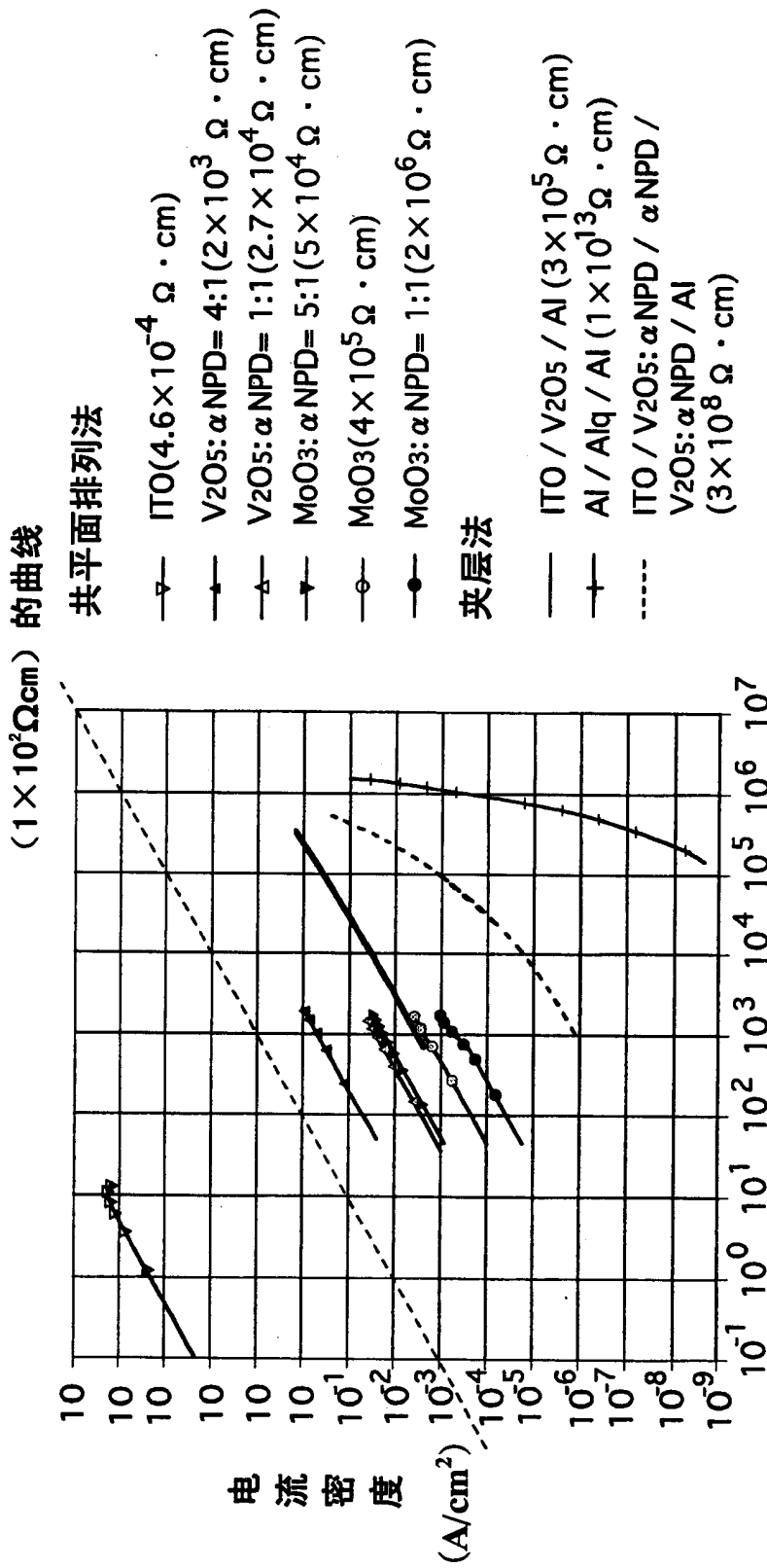


图 5



电场 E (V/cm)

图 6

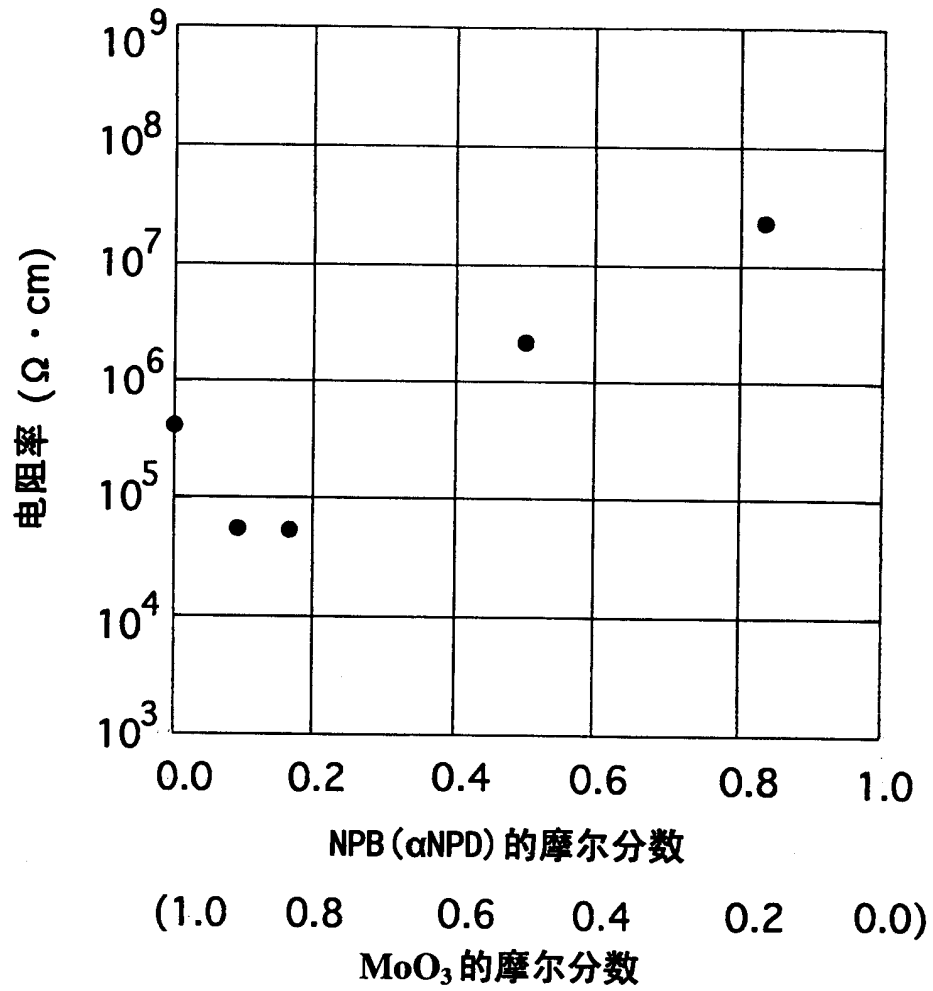


图 7

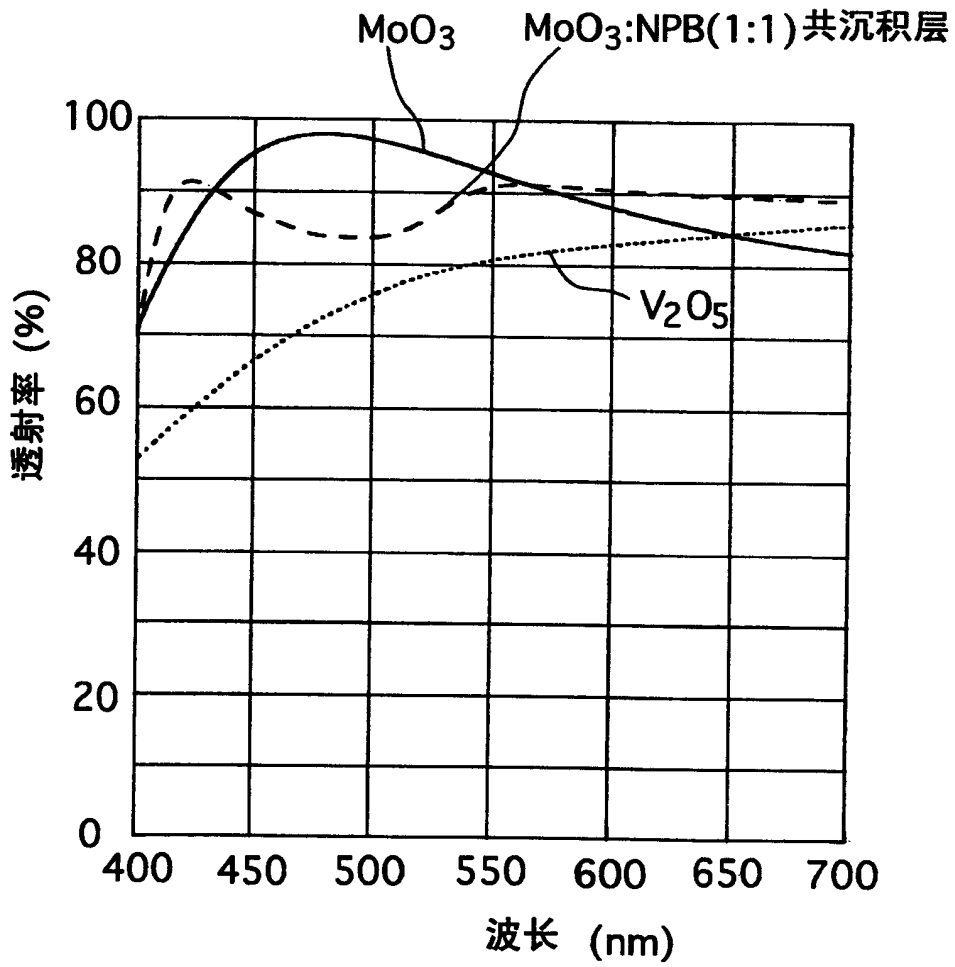


图 8