

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 96125872

※ 申請日期： 96.7.16

※IPC 分類：H01L 51/00 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

具無機半導體連接層之堆疊電光主動有機二極體

STACKED ELECTRO-OPTICALLY ACTIVE ORGANIC DIODE WITH  
INORGANIC SEMICONDUCTOR CONNECTION LAYER

## 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

荷蘭商皇家飛利浦電子股份有限公司

KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRONICS N.V.

代表人：(中文/英文)

JL 凡 德 渥

VAN DER VEER, J. L.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭愛因和文市格羅尼渥街1號

GROENEWOUDSEWEG 1, 5621 BA EINDHOVEN,  
THE NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

荷蘭 THE NETHERLANDS

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

麥可 布其爾

BUECHEL, MICHAEL

國 籍：(中文/英文)

德國 GERMANY

**四、聲明事項：**

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 歐洲專利機構；2006年07月19日；06117442.1
- 2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- 1.
- 2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明一般係關於電光主動有機二極體，例如用於有機太陽能電池與用作有機發光二極體(OLED)。更明確地說，其係關於一堆疊電光主動有機二極體，其包含一陽極電極層、一陰極電極層、配置於該等電極之間的一第一電光主動有機層及配置於該第一電光主動有機層與該陰極電極層之間的一第二電光主動有機層。

### 【先前技術】

例如，在照明裝置、顯示裝置及有機太陽能電池裝置中電光主動有機二極體係用作有機發光二極體(OLED)。一有機太陽能電池裝置中的有機二極體係配置成用以由光產生電，而在一照明裝置中該有機二極體係配置成用以由電產生光。然而，此等僅係關於特定電光主動有機材料之共同基本特性之不同表現。因而，在一領域(例如照明裝置與OLED之領域)中的進展與開發可以係用於另一領域(例如有機太陽能電池裝置之領域)中的改良。

目前，已將大部分努力花在用於產生光之裝置上，尤其係OLED上。此係部分由於到目前為止可行的有機太陽能電池裝置之可獲得的效率、可靠性及運作壽命一直係考量為太差，尤其係根據傳統太陽能電池裝置中可達到之情況。儘管在照明應用裝置之領域中亦需要改良此等特性，但該等要求通常並不十分高，並且已存在商用產品，例如基於OLED技術之顯示器。此部分係由於OLED發光並因而

不要求諸如傳統液晶顯示器(LCD)中之背光。一般而言，電光主動有機二極體之某些其他優點係(例如)其相對較容易製造並且較成本有效，可以製造成薄且具撓性的層並甚至可以製成透明的。

最近電光主動有機二極體已顯示很大進展，尤其係在效率與壽命上，然而在某些情況下該增加的壽命導致可靠性問題。一般而言，在電光主動有機二極體之領域中可靠性係一問題而一般需要改良的運作壽命。儘管許多所需且有益的特性係由於該有機性質，但此亦跟隨某些缺點，例如與許多無機材料相比較有機材料一般對惡劣的物理處理與高溫更敏感。

已存在所謂的堆疊OLED結構，其(例如)係用於改良性能。此等亦稱為串列或串聯OLED。一堆疊OLED包含數個有機層，各包含至少一發射主動層。一堆疊OLED中的有機層亦稱為有機單元、有機冷光單元、有機EL單元或簡單EL單元。一堆疊OLED中的EL單元係配置於一共同陽極與一共同陰極之間。此外，為有效率，一般在該等EL單元之間配置一所謂的連接層。連接層亦稱為連接單元、中間連接器或連接器單元。

已知連接層包括有機層，其一般達到較佳的透明度。因為射入一OLED之光必須係漏出，故較佳的透明度一般係一重要特性。然而，由於與一普通單一EL單元OLED相比較一堆疊OLED具有增加數目之層所致，透明度變得甚至更加重要。額外層中的過低的透明度可導致該堆疊OLED

提供比一對應單一EL單元OLED甚至更少的光。

先前技術還包括無機連接層之使用。

US 20050264174揭示一種包含一無機連接器單元的串列OLED，該無機連接器單元具有一三個層之層結構：朝向該陽極側之一低工作函數( $<4$  eV)金屬層、朝向該陰極側之一金屬化合物p型半導體層及其間之一高工作函數( $>4$  eV)金屬層。

然而，由於此結構中金屬的性質與層之數目，該透明特性較差。金屬一般具有相對較高的光吸收與反射率。例如，後者還可導致不合需要的光學腔效應。在某種程度上，可以藉由極薄的層來緩合與金屬相關的問題，然而吸收與反射率仍可相對較高而當EL單元之數目增加時透明度仍將係一問題。而且，摻雜(例如在一p型半導體中)通常在透明度上具有不利影響。

總之，普遍需要有效率的電光主動有機二極體與增加的可靠性，並且尤其係對於堆疊電光主動有機二極體(例如堆疊OLED)還需要替代連接層，尤其係具有較佳透明度且不需要使用金屬層之此類連接層。

### 【發明內容】

本發明之一目的係克服或至少緩和先前技術中的問題。一特定目的係呈現堆疊電光主動有機二極體中傳統連接層之一無機替代物。本發明係藉由隨附獨立項來定義。在附屬項及以下說明與圖式中提出較佳具體實施例。

儘管不希望藉由任何特定理論加以限制，本發明部分基

於發現對不可靠的傳統堆疊電光主動有機二極體(尤其係具有較大面積之此類堆疊電光主動有機二極體)之一較大貢獻者似乎係發生於陰極與陽極電極之間的短路及此類短路對配置於其間的有機材料的損壞程度。此外，似乎造成此等短路之一因素係該陰極中由於陰極中之無意實體缺陷所致的高場強的發生，尤其係具有銳利邊緣之缺陷，其可以引起極高的局部場強。例如，該等銳利邊緣可以係位於針孔或該陰極之一粗糙或損壞的(例如由於不合需要的粒子之存在所致)或以任何其他方式之缺陷的表面。增加的場強之一結果可以係局部升高的溫度且有時係軟化與熔化之陰極材料。因為用於電光主動有機二極體之有機材料與一般有機材料僅可以經受相對較低的溫度並常具有一相對較低的熔化/熱解溫度，故升高的溫度可引起有機層材料劣化及/或軟化，其與陰極與陽極之間的許多條之通常較高靜電壓力組合似乎會增加損壞的有機材料之風險以及短路透過有機材料發生於陰極與陽極之間，尤其係在該有機層(例如由於以上原因所致)已變得極薄或以任何其他方式損壞的點。因此，可以存在相對較高的電流，其導致甚至更高的溫度與更大的損壞。

因此，由以下說明將明白上述及其他目的，其係藉由包含一陽極電極層、一陰極電極層、配置於該等電極之間的一第一電光主動有機層及配置於該第一電光主動有機層與該陰極電極層之間的一第二電光主動有機層的一堆疊電光主動有機二極體加以實現。一低電子親和力層係配置於該

$\text{La}_2\text{O}_3$  或  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 。

該第二無機半導體材料可以包含一過渡金屬之一二元氧化物，較佳的係一電色氧化物，例如  $\text{WO}_3$ 、 $\text{MoO}_3$  或  $\text{V}_2\text{O}_5$ 。

該堆疊電光主動有機二極體可進一步包含配置於該陰極電極層與該第二電光主動有機層之間的一短路保護層，其與該陰極電極層相鄰，其中該短路保護層係由一無機半導體材料形成。

該短路保護層防止該陰極層與該有機層之間的直接接觸，其減低該陰極層會對該有機層具有不利影響的風險，並且此進而減低該陰極與該陽極之間發生短路之風險。無機材料一般不與有機材料一樣敏感並因而其更佳地適合於保護目的。此外，半導體材料一般具有較佳的透明度，其對於配置於該等陰極電極與有機層之間的層係一合需要的特性。

此外，該堆疊電光主動有機二極體可包含一覆蓋層，其係配置與該陰極層之一表面接觸使得該陰極層係定位於該第二電光主動有機層與該覆蓋層之間，其中該覆蓋層係由相對於與該覆蓋層接觸之一陰極層材料係一實質上惰性的材料形成，並且其中該惰性材料係沈積於該陰極層之該表面上，使得整個表面被覆蓋並且表面缺陷消除。當該覆蓋層係沈積並覆蓋該陰極表面時，表面缺陷(例如針孔、其他空隙及銳利缺陷)係填充並覆蓋，而減低高場強發生於此類缺陷的風險。此減低可導致一短路之條件的風險。在

仍存在一即將發生短路之情形的情況下，該短路保護層減低對該有機層產生不利影響的風險與在該陰極與該陽極之間發生短路的風險。

可以將該堆疊電光主動有機二極體用於一照明裝置(例如一燈)、一顯示裝置及用於一有機太陽能電池裝置。

### 【實施方式】

圖1示意性地顯示依據一具體實施例的一堆疊電光主動有機二極體中之層的斷面圖。該堆疊有機二極體包含一基板100、一陽極層102、一第一電光主動有機層110、一連接層120與121、一第二電光主動有機層130、一無機短路保護層160及一陰極層162。

該基板100一般係透明的並可以(例如)由陶瓷(例如玻璃或矽)、塑膠或金屬製成。該基板可以係剛性的或撓性的。

該陽極層102係一電洞注入層，一般係一相對較高工作函數與導電材料，並一般係透明的以允許光透過，其藉由圖1之一箭頭指示。適合於該陽極層的透明材料之一當前主要的範例係氧化銦錫(ITO)。其他範例包括金屬、金屬氧化物、摻雜無機半導體、摻雜導電聚合物或小分子等。該陽極層的厚度一般係在大約100 Å至3000 Å的範圍內。可以藉由此項技術中已知的各種薄膜之沈積技術之任一者來將該陽極層102沈積於該基板上，例如真空蒸發、濺鍍、電子束沈積或化學汽相沈積。

該等主動有機層110與130各可包含子層，且包含至少一

主動發射/吸收層用於從電至光/從光至電的轉換。該等有機層 110、130 之任一者的總厚度可以係高於大約 500 Å，但較佳的係高於大約 1000 Å。應注意，一更光滑的底層表面(例如該陽極層或該基板)一般允許一更薄的有機層。

該第一電光主動有機層 110 與該第二電光主動有機層 130 可以具有相同的結構並具有相同材料與組成物，然而在替代性具體實施例中該等有機層 110 與 130 可以在結構及/或材料及/或組成物上不同。將結合圖 2a 與 2b 進一步說明該等有機層 110 與 130。

在圖 1 中，箭頭指示由該等有機層 110 與 130 發射之光一般通過該陽極 102 與基板 100，並指示光可以通過連接層 120 與 121。應注意，在替代性具體實施例中發射的光可以係透過一透明陰極或透過陰極與陽極兩者發出，而在另一替代性具體實施例中可存在光的吸收。

仍參考圖 1，連接層 120 與 121 係配置於該等有機層 110 與 130 之間並係一雙層結構，其由朝向該第一電光主動有機層 110 與該陽極 102 之一低電子親和力層 120 及朝向該第二電光主動有機層 130 與該陰極 162 之一高電子親和力層 121 組成。該高與該低電子親和力層 121、120 兩者皆係透明無機半導體材料，其一般係未摻雜的。

該低電子親和力層 120 之無機半導體材料可以具有大約 1 eV 與大約 3.5 eV 之間的一電子親和力而該高電子親和力層 121 之無機半導體材料可以具有大約 4 eV 與大約 8 eV 之間的一電子親和力。

例如，已發現適合於該低電子親和力層 120 的材料係包括於鹼土族金屬或鑷系元素之硫族化合物或二元氧化物中，例如氧化鋇 ( $\text{BaO}$ )、硒化鋇 ( $\text{BaSe}$ )、氧化鑷系元素 ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) 及氧化鈰 ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ )。當例示的材料形成該低電子親和力層 120 時(例如在藉由熱蒸發沈積之後)，一般存在 O 或 Se 之空位並因而存在缺氧或缺硒，其可以係該短路保護層(儘管本質上由未摻雜半導體材料形成)展現允許相對較厚層之一導電性的一原因。

其他範例可以包括涉及鹼土族金屬或鑷系元素之硫族化合物及/或二元氧化物的混合物，或鹼土族金屬之硫族化合物及/或二元氧化物與低電子親和力金屬(例如鹼金屬、鹼土族金屬及/或鑷系元素)的混合物。

該無機半導體材料之介電常數可大於 1，例如大於 10 或甚至 30。例如， $\text{BaO}$  具有一大約 34 之介電常數。

應以一對該有機材料無害之一方式來在該有機層 110 上沈積該低電子親和力層 120。例如，此包括熱蒸發。在一鹼土族金屬或鑷系元素之一二元氧化物(例如  $\text{BaO}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$  及  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) 的情況下，可以藉由首先沈積該鹼土族金屬或鑷系元素(例如藉由熱蒸發)並接著執行一原處氧化(例如藉由將氧氣添加入已用於該蒸發之一容器內)以將該鹼土族金屬或鑷系元素轉換成一對應二元氧化物來產生該低電子親和力層 120。此在該二元氧化物之直接熱蒸發所需的溫度極高時尤其有用。

例如，已發現適合於該高電子親和力層 130 之材料係包

括於過渡金屬之二元氧化物中，例如氧化鎢( $\text{WO}_3$ )、氧化鉬( $\text{MoO}_3$ )及氧化釩( $\text{V}_2\text{O}_5$ )。

其他範例可以包括涉及過渡金屬之二元氧化物的混合物或過渡金屬之二元氧化物與高電子親和力金屬的混合物及/或與有機材料的混合物。例如，可以與有機材料(例如 aNPD)來共同蒸發適合於高電子親和力層之無機材料以便改良電洞至該等有機層/電洞從該等有機層的電荷傳輸。

一般藉由若干沈積技術之任一者來在該低電子親和力層 120 上沈積該高電子親和力層 121。一般而言，高電子親和力材料一般比一低電子親和力材料具有更少的反應性並一般更容易沈積。而且，一無機材料之低親和力層 120 一般對用於該高電子親和力層之沈積技術並不極為敏感，並且當低電子親和力層 120 相對較厚時，其可以甚至更不敏感。然而，因為當沈積低電子親和力層時一般已涉及熱蒸發，故較佳的係亦藉由熱蒸發來沈積該高電子親和力層。

該等低電子親和力層 120 與高電子親和力層可以各具有大約  $10 \text{ \AA}$  至  $50\,000 \text{ \AA}$  之範圍內的一厚度，較佳的係在大約  $50 \text{ \AA}$  至  $1000 \text{ \AA}$  之範圍內。由於透明無機半導體之高透明度所致，可以完成更厚的層(例如高於  $200 \text{ \AA}$ )。

仍參考圖 1，該陰極層 162 一般係一金屬材料或一金屬並可以係具有一相對較低工作函數之一材料。然而，為環境穩定及更低反應性，一般選擇具有相對更高的工作函數並且更穩定的材料，或一低工作函數材料可以與一更穩定材料進行合金或組合。一低工作函數之材料的範例係鈣

(Ca)、鎂(Mg)及鋇(Ba)。更高工作函數但更穩定之材料的範例係鋁(Al)、銅(Cu)或銀(Ag)。一般而言，尤其係當要經由該陽極發射光時，該陰極之材料應係一較佳的鏡，即可反射發射的光。例如，在此背景下Al與Ag係視為較佳的鏡材料。該陰極之一並非如此低的工作函數可以藉由該短路保護層160在某種程度上加以補償，其可額外地用作一電子注入層。

該陰極層162之厚度可以在大約300至10000 Å之範圍內。可以藉由若干傳統技術(例如包括熱蒸發)之任一者來將該陰極層162沈積於該短路保護層160上。

該短路保護層160係一無機半導體材料，其可以具有大約0.5 eV與大約3.5 eV之間的一電子親和力。此可以調適並最小化電子注入該電荷載子有機層之最低未佔用分子軌域(LUMO)的阻障，並且該短路保護層可以額外用作一電子注入層。

該短路保護層160之無機半導體材料可以具有大於大約2.6 eV並較佳的係大於大約3 eV之一帶隙。此意謂著可不吸收藍色電致發光並因而於該短路保護層與該有機層之間的介面處不可產生光電子。此外，該短路保護層將對於熱電子而穩定，其係產生於該短路保護層160與該陰極層162之間的介面。光電子在該短路保護層160中係熱化並因而可以不損壞該有機層。大於大約2.7 eV之一帶隙的有利副作用係該短路保護層還將用作一激子阻擋層。

此外，該短路保護層160之無機半導體材料可以具有高

於該陰極層162材料之熔點之一熔點。此允許該有機二極體更佳地經受具有熔化該電極材料之風險的熱量發展之情形。在此一情形中保持完整及剛性的短路保護層進一步防止該等有機層直接接觸該電極材料並在一較大表面上分佈施加於該等有機層上的力與壓力，其減低壓縮與損壞有機層之風險。

例如，已發現適合於該短路保護層160的材料係包括於鹼土族金屬或鑰系元素之硫族化合物或二元氧化物中，例如氧化鋇( $\text{BaO}$ )、硒化鋇( $\text{BaSe}$ )、氧化鑰系元素( $\text{La}_2\text{O}_3$ )及氧化鈰( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ )。當例示的材料形成該短路保護層160時(例如在藉由熱蒸發沈積之後)，一般存在O或Se之空位並因而存在缺氧或缺硒，其可以係該短路保護層(儘管本質上由未摻雜半導體材料形成)展現允許相對較厚層之一導電性的一原因。

其他範例可以包括涉及鹼土族金屬或鑰系元素之硫族化合物及/或二元氧化物的混合物，或鹼土族金屬之硫族化合物及/或二元氧化物與低電子親和力金屬(例如鹼金屬、鹼土族金屬及/或鑰系元素)的混合物。

該無機半導體材料之介電常數可大於1，例如大於10或甚至30。例如， $\text{BaO}$ 具有一大約34之介電常數。高介電常數之材料減低處於(例如)一缺陷之銳利邊緣的場強並因而有助於減小最終可導致一短路的高場強之風險。

該短路保護層160之厚度可以在大約10 Å至50 000 Å之範圍內，較佳的係在大約50 Å至10 000 Å之範圍內，並且

一般在大約 100 Å 至 1000 Å 之範圍內。通常，需要一至少 200 Å 之厚度。當該無機半導體形成該短路保護層時(即一般在藉由熱蒸發進行沈積之後)，該層一般導電(儘管沒有該陰極導電)，不管所使用材料本質上係一半導體。導電允許更厚的層，其出於保護目的係有益的。最佳的導電性一般意謂著可具有更厚的層並因而具有最佳的短路保護。通常，需要一至少 200 Å 之厚度。該厚度可以係用於實現一導電，其對於減低傾向於增加並且不利於一即將發生的短路之情形的電流係有益的。

當將該短路保護層 160 沈積於該有機層 130 上時，此應以一對於該有機層無害的方法完成，如上所述結合該低電子親和力層 120 之沈積。該短路保護層可以係與該低電子親和力層相同的材料。此便於製造並在需要具有亦具有電子注入特性之一短路保護層時一般受到關注。

在一替代性具體實施例中，可以省略該短路保護層 160 並(例如)藉由一傳統無機電子注入層(例如 LiF)來取代，或可以與該第二電光主動有機層 130 直接接觸地配置該陰極。

圖 2a 藉由範例示意性地顯示該等有機層 110 與 130 的斷面圖，即此解說圖 1 之兩個有機層 110 與 130 實質上相同之一情形。此處，該有機層 110 具有一雙層結構並包含一電洞傳輸層 113 (HTL)(例如 N,N'-二苯-N,N'-雙(1-萘基)-1,1'-二苯-4,4''二胺 (aNPD)) 與一組合電子傳輸與發射層 115 (ETL/EML)(例如 Alq<sub>3</sub>)。例示的結構本質上已知並用於傳

統 OLED。其係一所謂的小分子結構之範例。可以將採用此一結構之 OLED 係稱為一小分子發光二極體 (smOLED 或 SM-LED)。該等有機層 111、113 與 115 係一般藉由熱蒸發或有機汽相沈積而沈積之一 smOLED。

除此處已呈現的以外，應明白一 smOLED 有機層可以包含或多或少的層與其他有機材料之層，例如用於傳統 smOLED 的層。

圖 2b 示意性地顯示圖 2 之有機層 110 及 / 或 130 之一替代的斷面圖，即具有除圖 2a 之有機層 110 以外的另一雙層組成的一有機層 210。此處，該有機層 210 包含一有機 HIL 211 (例如聚 (3,4- 乙 烯 二 羥 基 噻 吩 ) (PEDOT)) 與一組合 ETL/EML 215 (例如聚芴 (PF))。例示的結構本質上已知並用於傳統 OLED。其係一所謂的大分子結構或聚合物結構之範例。可以將採用此一結構之 OLED 係稱為一聚合物發光二極體 (polyLED 或 PLED)。該等有機層 211 與 215 係一般藉由旋塗或印刷技術而沈積的 polyLED。

除此處已呈現的以外，應明白一 polyLED 有機層可以包含或多或少的層與其他有機材料之層，例如用於傳統 polyLED 的層。

一般而言，該等兩個有機層 110 與 130 或在具有 (例如) 兩個以上有機層的其他具體實施例中，各有機層可以具有與該堆疊電光主動有機二極體中的其他有機層相同或不同的層結構及相同或不同的材料及 / 或組成物。

因此，應明白本發明並非取決於任何特定電光主動有機層、電光主動有機層結構、該電光主動有機層之組成或材料，本發明之原理適用於並可相容於絕大部分電光主動有機層，例如用於傳統 OLED 及其他電光主動有機二極體的電光主動有機層。

圖 3 示意性地顯示依據另一具體實施例的一堆疊電光主動有機二極體中之層的斷面圖。與圖 1 相比較，此處還具有另一有機層 350 (即總共三個有機層 310、330 及 350) 與另一連接層 340 與 341。一般而言，可以存在  $N$  個有機層與  $N-1$  個連接層。當存在多個連接層 (即  $N > 2$ ) 時，各連接層可以具有與該堆疊 OLED 中之其他連接層相同或不同的層結構及相同或不同的材料及/或組成物。然而，該等連接層一般實質上相同。

在圖 3 中，在該陰極層 362 上還配置一覆蓋層 364。其餘層 300、302、310、320、321、330、360 及 362 對應於結合圖 1 呈現的具體實施例之個別層 100、102、120、100、102、110、160 及 162。

該覆蓋層 364 較佳的係相對於該陰極層 362 之材料的一不同但實質上化學惰性的材料。一般將該覆蓋層 364 沈積於該陰極層 362 之一層表面上並完全覆蓋該層表面。可以藉由該覆蓋層 364 來覆蓋與填充該陰極層 362 表面中的銳利邊緣缺陷，例如針孔、空隙及其他缺陷與損壞。通常藉由表面缺陷而受損的一般陰極材料係 Al。該覆蓋層 364 之材料可以具有大於 1 (例如大於 10 或甚至 30) 之一高介電常數。其

可以進一步係導電的。

實務上，已發現可以藉由許多不同無機與有機材料(一般係汽相沈積的)之一者來達到該覆蓋層364之所需覆蓋與填充特性，其消除表面缺陷及其不利影響。然而，該等材料較佳的係薄膜封裝材料或膠。薄膜封裝材料之範例係氮化矽(SiN)、碳化矽(SiC)、二氧化矽(SiO<sub>2</sub>)及氧化鋁(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)，一般藉由電漿增強汽相沈積(PECVD)(例如電感耦合的PECVD (IC-PECVD))進行沈積。較佳的膠係環氧型的，一般係使用兩個溶液的室溫可固化或UV (ultraviolet; 紫外線)可固化黏合劑，一般使用環氧或丙烯酸型之一溶液。當使用一膠時，可以藉由減低該膠在施加時的黏度(例如藉由加熱至高於室溫，例如70°C)來增強填充與覆蓋特性。

除其填充與覆蓋特性以外，該覆蓋層364可以具有環境保護特性(例如藉由對於氧氣與濕度係惰性的)並因而保護該等內部層(例如陰極層362與短路保護層360)免受此等或不利但同樣在製造或使用環境中難以避免的其他物質影響。然而，亦可以藉由可沈積於該覆蓋層364上之一第二覆蓋層(未顯示)來提供環境保護特性。當將一膠用於該覆蓋層時，可以額外地將該膠用於黏接該環境保護層，例如用作防止(例如)水向內擴散的一膠合的玻璃覆蓋物蓋子。

一般而言，該覆蓋層364之厚度並非關鍵，只要沈積足以填充缺陷與覆蓋該陰極層362表面的材料。然而，該厚度可以係大約1000 Å或更多。

當該覆蓋層364係沈積並覆蓋該陰極362表面時，表面缺陷(例如針孔、其他空隙及銳利缺陷)係填充並覆蓋，而減低高場強發生於此類缺陷的風險。此減低可導致一短路之條件的風險。在仍存在一即將發生短路之情形的情況下，該短路保護層360及/或該等連接層320、321、340及341減低對該有機層310、330及350產生不利影響的風險與在該陰極與該陽極之間發生短路的風險。

可以將依據本發明之一電光主動有機二極體用於一照明裝置與一有機太陽能電池裝置，其可以係一有機發光二極體(OLED)並可用於燈，用於顯示裝置，例如用於平面TV (television；電視)、電腦顯示器、數位相機、行動電話及大量其他電子物件。

現將例示一更特定具體實施例。

一堆疊OLED包含沈積於一玻璃基板上之一150 nm的ITO層，隨後係一100 nm的aNPD層與一80 nm的Alq<sub>3</sub>層。在該Alq<sub>3</sub>層上沈積一20 nm的BaO層，隨後係一20 nm的MoO<sub>3</sub>層。在該WO<sub>3</sub>層上沈積一第一100 nm的aNPD層，隨後係一第一80 nm的Alq<sub>3</sub>層。在該第二Alq<sub>3</sub>層上沈積一第二20 nm的BaO層，隨後係一100 nm的Al層。

熟悉此項技術者會意識到本發明絕不限於上述具體實施例與範例。相反，可進行許多修改及變更而不脫離隨附申請專利範圍之範疇。

### 【圖式簡單說明】

現已參考顯示本發明之目前較佳具體實施例的附圖更詳

細地說明本發明之此態樣及其他態樣。

圖1示意性地顯示依據一具體實施例的一堆疊電光主動有機二極體中之層的斷面圖。

圖2a藉由範例示意性地顯示如圖1中之一OLED中的雙層有機層之斷面圖。

圖2b示意性地顯示作為圖2a所示之有機層之一替代的雙層之斷面圖。

圖3示意性地顯示依據另一具體實施例的一堆疊電光主動有機二極體中之層的斷面圖。

#### 【主要元件符號說明】

100	基板
102	陽極電極層
110	第一電光主動有機層
113	電洞傳輸層
115	組合ETL/EML
120	低電子親和力層/連接層
121	高電子親和力層/連接層
130	第二電光主動有機層
160	無機短路保護層
162	陰極電極層
210	有機層
211	有機HIL
215	組合ETL/EML
300	層

302	層
310	有機層
320	連接層
321	連接層
330	有機層
340	連接層
341	連接層
350	第二電光主動有機層
360	短路保護層
362	陰極電極層
364	覆蓋層

## 五、中文發明摘要：

本發明揭示一種堆疊電光主動有機二極體，其具有一陽極電極(102)、一陰極電極(162)、配置於該等電極(102、162)之間的一第一電光主動有機層(110)及配置於該第一主動有機層(110)與該陰極(162)之間的一第二電光主動有機層(130)。一低電子親和力層(120)係配置於該第一電光主動有機層(110)與該第二電光主動有機層(130)之間，並係由一第一透明無機半導體材料形成。一高電子親和力層(121)係配置於該第二電光主動有機層(130)與該低電子親和力層(120)之間，並係由一第二透明無機半導體材料形成，其中該第二透明無機半導體材料具有比該第一無機半導體材料更高的電子親和力。該等低與高親和力層(120、121)構成僅兩個允許透明厚層的半導體(子)層之一連接層，並因此該二極體可以有效率且可靠。

## 六、英文發明摘要：

A stacked electro-optically active organic diode has an anode electrode (102), a cathode electrode (162), a first electro-optically active organic layer (110) arranged between the electrodes (102, 162), and a second electro-optically active organic layer (130) arranged between said first active organic layer (110) and said cathode (162). A low electron affinity layer (120) is arranged between the first electro-optically active organic layer (110) and the second electro-optically active organic layer (130), and is formed of a first transparent inorganic semiconductor material. A high electron affinity layer (121) is arranged between said second electro-optically active organic layer (130) and the low electron affinity layer (120), and is formed of a second transparent inorganic semiconductor material, wherein said second transparent inorganic semiconductor material has a higher electron affinity than said first inorganic semiconductor material. The low and high affinity layers (120, 121) constitute a connection layer of only two semiconductor (sub-)layers which allow for transparent, thick layers, and as a result the diode can be both efficient and reliable.

十一、圖式：

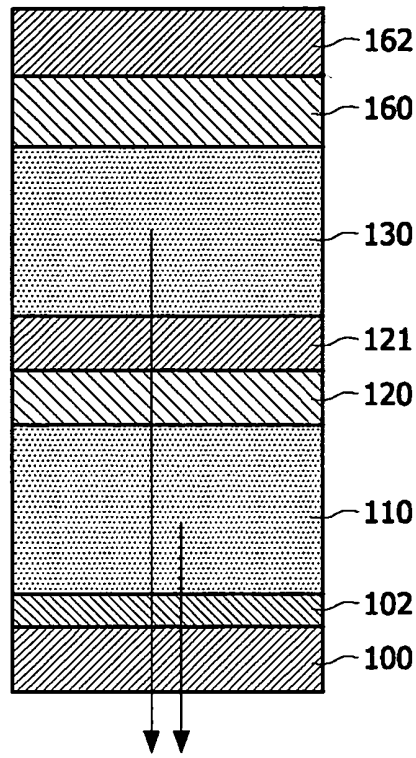


圖1

110, 120

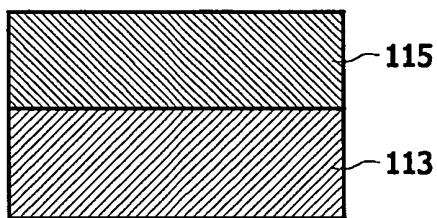


圖2a

210

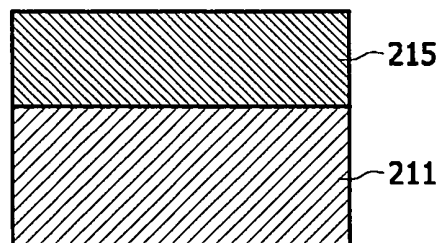


圖2b

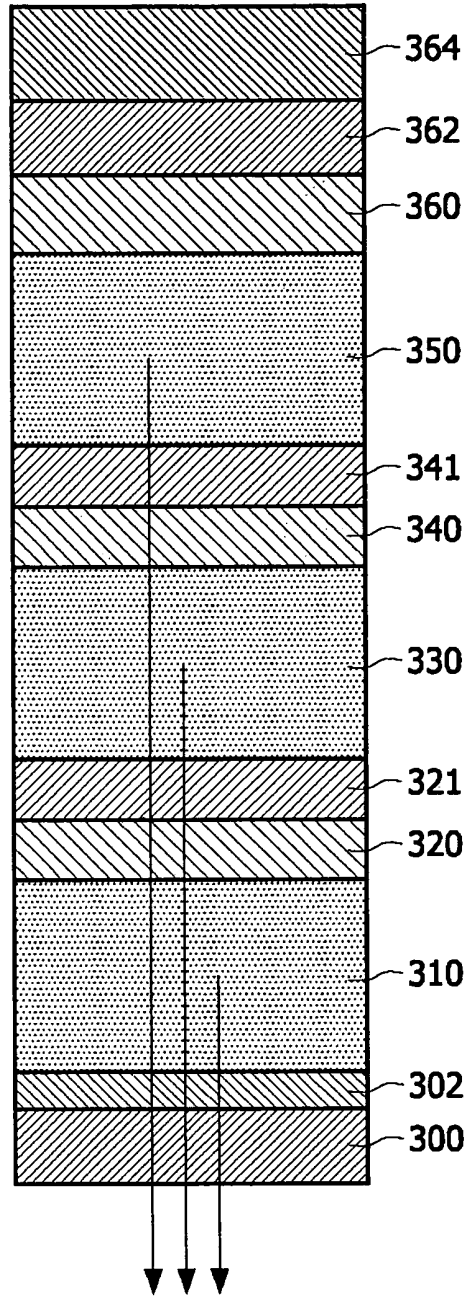


圖3

**七、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第( 1 )圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100	基板
102	陽極電極層
110	第一電光主動有機層
120	低電子親和力層/連接層
121	高電子親和力層/連接層
130	第二電光主動有機層
160	無機短路保護層
162	陰極電極層

**八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

(無)

第一電光主動有機層與該第二電光主動有機層之間，該低電子親和力層係由一透明第一無機半導體材料形成，並且一高電子親和力層係配置於該第二電光主動有機層與該低電子親和力層之間，該高電子親和力層係由具有比該第一無機半導體材料更高之電子親和力的一透明第二無機半導體材料形成，其中該低電子親和力層(120)具有一至少50 Å之厚度。

此處，"電光主動"表示將光轉換成電及/或將電轉換成光的能力。當將其用於說明一層時其一般意謂著該層包含具有此能力之一材料(例如以一子層之形式)，而當用於說明一二極體時其一般意謂著該層包含具有此能力之一材料(例如以一層之形式)，其(例如)係一有機發光二極體(OLED)之情況。

一"陽極電極"一般係用於電洞注入之一電極，例如以沈積於一載子或基板上之一基底層的形式。

一"陰極電極"一般係用以電子注入之一電極，例如以一沈積的頂部層的形式。

該低電子親和力層與該高電子親和力層組合構成僅兩個(子)層之一連接層，該等兩個(子)層皆非金屬的。僅兩個層及半導體材料之使用允許較大的透明度並因而允許更厚的層。一厚的無機連接層可以減低短路發生的風險，例如在一即將發生短路之情形下其減低不利影響相鄰有機層的風險並因而減低短路發生於該陰極與該陽極之間的風險。因而，該二極體可以有效率並且可靠。無機材料一般不與有機材料一樣敏感並且其因而適合於保護目的。

該高電子親和力層與該低電子親和力層組合可以係視為一連接層，其中該第二電光主動有機層中處於一最高佔用分子軌域(HOMO)位準之電子係(重新)用於該第一電光主動有機層中處於一最低未佔用分子軌域(LUMO)位準的電子注入。該效果係基於該等高與低電子親和力層之間的介面處的費米能階之對準。此外，該低電子親和力層調適與最小化電子注入該第一電光主動有機層之LUMO的阻障，而該高電子親和力層調適與最小化電洞注入該第二電光主動有機層之HOMO的阻障。

該第一無機半導體材料可以具有0.5 eV與3.5 eV之間的一電子親和力。

該第二無機半導體材料可以具有4 eV與8 eV之間的一電子親和力。

該低電子親和力層可以具有高於大約200 Å之一厚度。該高電子親和力層可以具有至少20 Å且較佳的係高於大約200 Å之一厚度。

該第一無機半導體材料及/或第二無機半導體材料可以具有比該陰極層之材料更高的熔化溫度。

該第一無機半導體材料可以具有大於大約2.7 eV且較佳的係大於大約3 eV之一帶隙。此意謂著可不吸收藍色電致發光。大於大約2.7 eV之一帶隙的有利邊際效益係該低電子親和力層還可用作一激子阻擋層。

該第一無機半導體材料可以包含一鹼土族金屬或鏷系元素之一硫族化合物或二元氧化物，較佳的係BaO、BaSe、

## 十、申請專利範圍：

P.1-3

1. 一種堆疊電光主動有機二極體，其包含：
  - 一陽極電極層(102)；
  - 一陰極電極層(162)；
  - 一第一電光主動有機層(110)，其係配置於該等電極(102、162)之間；
  - 一第二電光主動有機層(130)，其係配置於該第一電光主動有機層(110)與該陰極電極層(162)之間；
  - 一低電子親和力層(120)，其係配置於該第一電光主動有機層(110)與該第二電光主動有機層(130)之間，該低電子親和力層(120)係由一第一透明無機半導體材料形成；
  - 以及
  - 一高電子親和力層(121)，其係配置於該第二電光主動有機層(130)與該低電子親和力層(120)之間，該高電子親和力層係由一第二透明無機半導體材料形成，其中該第二透明無機半導體材料具有一比該第一無機半導體材料更高的電子親和力，
  - 其特徵為該低電子親和力層(120)具有一至少50 Å之厚度。
2. 如請求項1之堆疊有機二極體，其中該第一無機半導體材料具有一0.5 eV與3.5 eV之間的電子親和力。
3. 如請求項1或2之堆疊有機二極體，其中該第二無機半導體材料具有一4 eV與8 eV之間的電子親和力。
4. 如請求項1之堆疊有機二極體，其中該低電子親和力層

- (120)具有一高於200 Å之厚度。
5. 如請求項1之堆疊有機二極體，其中該高電子親和力層(121)具有一至少20 Å並較佳的係高於200 Å之厚度。
  6. 如請求項1之堆疊有機二極體，其中該第一無機半導體材料及/或第二無機半導體材料具有比該陰極層之該材料更高的熔化溫度。
  7. 如請求項1之堆疊有機二極體，其中該第一無機半導體材料具有一大於2.7 eV並較佳的係大於3 eV之帶隙。
  8. 如請求項1之堆疊有機二極體，其中該第一無機半導體材料包含一鹼土族金屬或鏷系元素之一硫族化合物或二元氧化物，較佳的係BaO、BaSe、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。
  9. 如請求項1之堆疊有機二極體，其中該第二無機半導體材料包含一過渡金屬之一二元氧化物，較佳的係WO<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>或V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。
  10. 如請求項1之堆疊有機二極體，其進一步包含：
    - 一短路保護層(160)，其係配置於該陰極電極層(162)與該第二電光主動有機層(130)之間並與該陰極電極層(162)相鄰，其中該短路保護層(160)係由一無機半導體材料形成。
  11. 如請求項1之堆疊有機二極體，其進一步包含：
    - 一覆蓋層(364)，其係配置與該陰極層(362)之一表面接觸使得該陰極層(362)係定位於該第二電光主動有機層(350)與該覆蓋層(364)之間，其中該覆蓋層(364)係由相對於與該覆蓋層(364)接觸之一陰極層(362)材料係一實

質上惰性的材料形成，且其中該惰性材料係沈積於該陰極層(362)之該表面上使得該整個表面被覆蓋並且表面缺陷消除。

12. 一種發光裝置，例如一燈，其包含如請求項1之有機二極體。
13. 一種顯示裝置，其包含如請求項1之有機二極體。
14. 一種有機太陽能電池裝置，其包含如請求項1之有機二極體。