

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. 日本、2003/11/10、2003-380338

2. 日本、2004/10/06、2004-294120

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

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】

本發明係關於一種有機裝置或一種使用有機電荷傳遞化合物之元件，包含例如有機電冷光裝置（此處簡稱為一種“有機 EL 裝置”）有機太陽能蓄電池，有機半導體裝（例如有機 FET 裝置）等，以及一種製造此有機裝置之方法。

【先前技術】

近年來有機半導體以及有機導電材料被積極地研究當中，特別是使用於有機半導體之光發射有機 EL 裝置已有卓越進展。

Tang 等人已成功製造出具有高發光度、高效率及實用價值之有機 EL 裝置，例如在作用電壓不大於 10 伏特時，發光度為 $1,000\text{cd/m}^2$ 及外部量子效率約 1%。該裝置之結構係藉由利用具有不同載體運輸性質（有機電洞傳遞化合物以及有機電子傳遞化合物）的有機化合物疊合而成，藉此可分別自陽極與陰極間均衡地導入對應的電洞及電子，並且控制三明治般夾於陰極與陽極之間之其有機化合物層的厚度不大於 2000 埃。（參考 Tang 等人於 Appl. Phys. Lett., 51, 913, 1987；日本專利申請 Laid-open 第 59-194393 號、第 63-264692 號與第 2-15595 號；美國專利公告號第 4,539,507 號第 4,769,292 號第 4,885,211 號）

進一步，Tang 等人能藉由薄層化有機化合物來達成有機太陽能蓄電池中的能源轉換效率約 1%，前述有機化合物具有不同的載體運輸性質（CuPc 做為有機電洞傳遞化合物以及 PV 做為有機電子傳遞化合物於）（參考 Tang 等人 Appl.

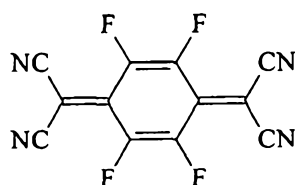
Phys. Lett.,48,183(1986))。

更進一步，為獲得高效率有機裝置，就電路而言許多利用結構如前述之多重疊層結構(習知技術中使用於被電極如三明治包夾)被依序堆疊及連接已揭示於一些技術文章或是專利文件中(參照 Appl. Phys. Lett.,80,1667(2002); Chemistry Letters, pp. 327-330(1990)；日本專利申請公開號第 11-329748 號；日本專利公告號第 6,377,492 號；日本專利申請公告號第 2003-45676 與 2003-264085 號)。

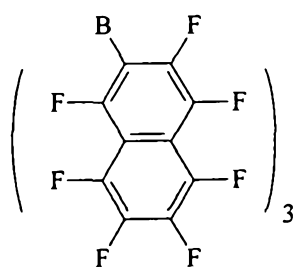
特別是本發明之發明人於日本專利申請公告號第 2003-272860 號中揭露一系列兩個或多個有機發光 EL 單元的連接形同電路，其係藉著使用電絕緣電荷產生層，該層具有一電阻(特殊電阻)不小於 $10^2 \Omega \text{cm}$ 。本發明之發明人將此結果裝置命名為有機 MPE(多光子發射)EL 裝置，且以揭露並展示於許多會議或展覽並獲得高評價(參考應用物理社會協會第 49 屆，preprint 27p-YL-3, p.1308；參考應用物理社會協會第 63 次會議 preprint 27p-YL-12, p.1165；Proceedings of EL2002(發射與發光裝置科技國際會議)p.539；Proceedings of IDMC'03(國際顯示器製造會議)Fr-21-01, p.413；SID03 DIGEST, Vol. XXXIV, Book II, p.979；平面顯示器技術製造展覽，D-4(2003)；以及材料展示與分佈，EExpress (Nov.15, 2002)白光發射，IMES Co., Ltd. At LCD/PDP International 2002.) 此處有機 MPE(多光子發射)EL 裝置簡稱為”MPE”裝置。

電荷產生層係為類似於那些依序將不同種電荷注入層(用以電子注入以及電洞注入)薄層化的結構，其係沈積於電極附近(陰極與陽極)並由發明人於本發明中改良。亦即，

電荷產生層係藉由將含有自由基陰離子分子之有機電子接受(電子傳遞)化合物層及含有自由基陽離子分子之有機電子提供(電洞傳替)化合物層依序薄層化製得,該有機電子接受化合物層係藉由將電子接受化合物與還原(電子提供)劑之還原反應製得,前述還原劑係如鹼金族金屬,例如揭露於日本專利申請公開號第 10-270171 號(美國專利公告號第 6,013,384 號)以及第 2001-102175 號(抹國專利公告號第 6,589,673 號),前述有機電子提供化合物層係將電子提供化合物與氧化(電動接受)劑之氧化反應製得,前述氧化劑係如五氧化二釩(V_2O_5)、三氧化鉬(MoO_3)和三氧化鎢(WO_3)、如下列化學式所示之四氟四氰基對苯醌二甲烷(F4-TCNQ) :



或如下列化學式所示之 PNB :



例如揭露於日本專利申請公告號第 11-251067 號(美國專利公開號第 6,423,429 號)、第 2001-244079 號(美國專利公開號第 6,589,673 號)、第 2003-272860 號、第 2003-358402 號以及專利申請第 2004-202266 號說明書。參考文獻 : K.L.T. Dao and J. Kido, J. Photopolym. Sci.

Technol. , 15, 261(2002)(參考文獻：IDW '04 Advance Program, p.60, OLED2-4, Novel Mg: Al₃/WO₃ Connecting Layer for Tandem White Organic Light Emitting Diode (WOLEDs), C.-C. Chang, S. -W. Hwang, H. -H. Chen, C. H. Chen, J. -F. Chen 2004))

已經證實若將在傳統有機 EL 裝置被如三明治夾於陰極與陽極之間之發光單位由前述電荷產生層層疊，每一電流密度之光發射強度（量子效率或電流效率，以(cd/A)為代表）加大約(n+1)倍（n為電荷產生層數目），因為電子與電洞可以由電子產生層於電壓施加以後分別移動至陽極與陰極方向，且相互重新結合於多重發光單位，因此光子可以在多重光發射單位產生。

本案中，既然驅動電壓亦會隨著增加大約(n+1)倍，因此理論上被認為能源轉換效率無法實質被改善或改變。

然而，由更進一步精確與細節研究發現當有機 MPE EL 裝置於最佳狀況下製造時，即使是能量轉換效率之相對應改善效應的達成變得可能。此處，眾所周知為有機半導體之遷移率（表示為 $(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1})$ ）以不同等級之程度小於無機半導體，因此其有必要施加一“額外的電壓”至 EL 裝置以得到所欲之電流水準。此處所使用之“額外的電壓”係指獲得在單位時間內放射預期與足夠數量光子所必須之電流密度之額外需要電壓，例如，除了裝置電壓的 2V 外，釋放光子至少需要 2eV，而在本文中，可以下列公式表示之：額外電壓=驅動電壓-2V。因此，一有機 EL 裝置其發光度只與電流密度成正比，於高發光度區域之能源轉換效率低於低發光度區域，其係可由第二十四圖得知。

然而，於相同發光度下比較 MPL EL 裝置與傳統 EL 裝置，MPE 裝置顯示所需電流密度約為 $1/(n+1)$ ，其中 n 為電荷產生層數目，因此每一光發射單元所耗損之電動勢(電壓)低於傳統 EL 裝置所消耗之電動勢。因此總電力能源消耗較低，即 MPE 裝置之能源轉換效率被改善。第二十四圖顯示模擬測試，其中傳統 EL 裝置之光發射單元藉由不同數目之電荷產生層的層疊使得 EL 裝置具有 2 單位($n=1$)、5 單位($n=4$)或 10 單位($n=9$)，且每一裝置之能源轉換效率(lm/W)則以發光函數確定電力轉換效率如何隨著發光度改變。注意第二十四圖為假設電流效率(cd/A)確實增加($n+1$)倍，且驅動電壓於相同電流密度下(非相同發光度)確實增加($n+1$)倍，其中 n 為電荷產生層的數目之模擬結果。第二十四圖中 1 單位($n=0$)之虛線表示傳統有機 EL 裝置，其數據由真實有機 EL 裝置而得。

MPE 裝置於第二十四圖所顯示之良好功能並非輕易可得。例如，當($n+1$)疊層之 MPE 裝置達到一電流密度所需之電壓大於傳統裝置($n=0$)所需之電壓的($n+1$)倍時即為本案中不期望，當電荷產生層被插入於光發射單元之間”額外電壓(ΔV)”每一次皆需要，MPE 裝置之能源轉換效率較佳隨光發射單元之疊層數目而降低。

第二十五圖與第二十六圖顯示有兩個光發射單元之有機 MPE EL 裝置之能帶圖。不被期望的”額外電壓(ΔV)”產生於電荷產生層。不需贅述，但若更詳細描述，當施加電壓時，有機 EL 裝置之電洞的產生(注入)意即將電子提供分子(電洞傳遞分子)之 HOMO(最高填滿分子軌域)的電子帶走，亦即電洞傳遞分子之自由基陽離子的形成，反之

有機 EL 裝置之電子產生（注入）亦即將電子注入至電子接受分子之 LUMO（最低未填滿分子軌域），亦即電子傳遞分子之自由基陰離子形成。

因此，電荷產生層於 MPE 裝置之角色在於提供電壓時將電子由光發射單元中之電洞傳遞分子之 HOMO 中拉出至該靠近陰極側之電荷產生層，並將電子（由 HOMO 拉出）由靠近陽極側之電荷產生層注入另一光發射單元之電子傳遞分子之 LUMO。

因此，”額外電壓（ ΔV ）”可以被描述為電子由電荷產生層（電洞流轉為電子流）之 HOMO 傳遞至 LUMO 時的”能量障礙”。因此，電子由 HOMO 傳遞至 LUMO 係指將電洞流轉換為電子流。

由此而知，前述 MPE 裝置顯示若能將”額外電壓（ ΔV ）”降低至接近零導致降低電洞電子轉換層中電子傳遞之能量障礙大約為零如第二十六圖所示，則可使該 MPE 裝置有良好效能。

經由研究與發展之結果，本發明之發明人發現理想的”電洞流-電子流轉換”被認為可以降低能力至大約為零。特別是已經發現，若熱還原反應產生層與含有自由基陽離子分子之電子提供有機化合物薄層可被依序堆疊，則 HOMO 層級之電洞流可以被轉換成 LUMO 層級之電子流而無須任何能量障礙，其中前述熱還原反應產生層包含具有自由基陰離子之電子接受有機化合物，該化合物係利用如日本專利申請公開號第 11-233262 號以及日本專利申請公開號第 2000-182774 號（美國專利公告號第 6,396,209 號、美國專利申請公開號第 20030072967 號、EP 0936844B1、EP1011155B1

以及 J. Endo, T. Matsumoto and J. Kido, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 41(2002)pp.L800-L803)之熱還原反應製造，而前述電子提供有機化合物根據詳述於日本專利公告號第 11-251067 號（美國專利公告號第 6,423,429 號）、第 2001-244079 號以及第 2003-272860 號(參考 Endo et al., *Jpn. J. Appln. Phys.*, Vol. 41(2002) L358, 47th Meetings of Japanese Society of Polymer, preprint, Vol.47, No.9, p.1940(1998) 與 Leo et al., *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 78, No. 4 2001)氧化該分子製得。

然而，使用其他方法製造之電子接受有機化合物之自由基陰離子分子亦可由本發明之發明人揭露之方法產生，該方法詳述於日本專利申請公開號第 10-270171 號(美國專利公告號第 6,013,384 號)與第 2001-102175 號（美國專利公告號第 6,589,673 號）以及 J. Kido 與 T. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.*, 73, p.2866(1998)，亦即自由基陰離子分子經由電子提供者（還原摻雜物）例如鹼金屬的直接摻雜，但會伴隨問題產生，諸如電子提供者（還原劑）以及電子接受者（氧化劑）之間、電子接受有機化合物以及氧化劑之間、也在電子提供分子（電洞傳遞分子）與電子提供者（還原劑）之間的非預期反應的非故意發生，導致電子傳遞的困難。

事實上，發明人經由 MPE 裝置之研究與實驗發現如果前述技術（例如，直接摻雜）使用於產生自由基陰離子時，”額外電壓（ ΔV ）”無法趨近於零（即在一電流密度之驅動電壓超過 $(n+1)$ 倍之相對應傳統裝置（即 $n=0$ ），其中 $(n+1)$ 為 MPE 裝置所含光發射單元之數目）。

此驅動電壓增加之趨勢於高電流密度或高發光度區域特別顯著，亦即額外電壓（ ΔV ）具有電流密度呈現正相關。

具有此非期望之狀態者之 MPE 裝置之實施例揭露於由本發明之發明人申請之日本專利申請公開號第 2003-45676 號與第 2003-272860 號。

【發明內容】

本發明利用電洞流-電子流轉換層（電洞電子轉換層包含兩依序疊層，亦即一作為電子傳遞區以及另一層作為電洞傳遞區）解決習知有機裝置之前述問題，其特殊的優點在各種有機裝置，例如，不只可應用於有機 MPE EL 裝置之電荷產生層，亦可應用於一串聯有機太陽能電池（為連接兩個或多個傳統單太陽能電池結構之目的），且亦適用於一緩衝層於各種有機裝置之電極形成之時。

根據本發明之包含薄層或疊層結構之電洞流-電子流轉換層（電洞-電子轉換層）之有機裝置係符合如下：

- (1) 一電子傳遞區（熱還原反應產生層）其中，為產生電子接受有機化合物之自由基陰離子狀態，一可為有機物質或無機物質之化合物以及一熱還原金屬藉由利用沈積而薄層化或混合進而接觸及反應以製得還原產物（例如低功函數金屬），其中前述化合物含有至少一金屬離子，該金屬離子係選自具有功函數不大於 4eV 之低功函數之金屬之離子（典型例子包含鹼金屬離子、鹼土族金屬離子、稀土金屬離子以及一些過渡金屬離子），前述熱還原金屬（例如：鋁）能夠在真空中（例如，於一大氣壓下之真空沈積槽）還原前述化合物中之金屬離子成為其相對應金屬，接著由還原產物與鄰近該還原產物之電子接

受有機化合物之間（例如低功函數金屬）的氧化還原反應（基於電子的提供與接受）形成電荷移轉複合物，因此使電子接受化合物成為自由基陰離子狀態；且

- (2) 一電洞傳遞區，其中(a)一有機化合物，其係含有小於 5.7eV 之游離能以及電子提供性質（即電洞傳遞性質）以及(b)一無機或有機物質能夠經氧化還原反應（基於電子之提供與接受）形成電荷移轉複合物，與有機化合物經由薄層化或混和而接觸，因此使得(a)中之電子提供有機化合物成為自由基陽離子狀態。在此有機裝置中，電洞電子轉換層之應用方法並不限於此一特殊型態。

根據本發明之一目的係提供一種具有電洞流-電子流轉換層之有機裝置，其係包含一電子傳遞區與電洞傳遞區之薄層。電子傳遞區包含電荷轉移化合物，其係由一還原態低功函數金屬與電子接受有機化合物之間的氧化還原反應所產生，還原態金屬係經由原位熱還原反應而產生，原位熱還原反應係將一有機金屬錯化合物或一無機金屬與一熱還原金屬經過薄層化或以共同沈積法混和接觸而產生，前述有機金屬錯化合物或無機化合物包含至少一金屬離子，該金屬離子係選自功函數不大於 4eV 之低功函數金屬之離子，且前述熱還原金屬能夠在真空中還原有機金屬錯化合物或無機化合物中之金屬離子成為其相對應之金屬態，且電子傳遞區具有處於自由基陰離子狀態之電子接受有機化合物。電洞傳遞區包含一有機化合物與一無機或有機物質，前述有機化合物具有小於 5.7eV 之游離能以及電子提供性質，而無機或有機

物質與前述有機化合物藉著氧化還原反應能夠形成一電荷轉移錯合物，有機化合物以及無機或有機物質經由薄層化或混和能夠相互接觸，且電子提供有機化合物處於自由基陽離子狀態。

本發明之另一目的在於提供一種具有電洞流-電子流轉換層之有機裝置，其係包含一電子傳遞區及電洞傳遞區之薄層。電子傳遞區包含一有機金屬錯化合物或無機化合物以及一熱還原金屬，前述有機金屬錯化合物或無機化合物包含至少一金屬離子，該金屬離子係選功函數不大於 4eV 之低功函數金屬之離子，前述熱還原金屬能夠於真空中經由與有機金屬錯化合物或無機化合物的薄層化或共同沈積混合還原前述有機金屬化合物或無機化合物中之金屬離子成為其相對應之金屬。電荷轉移錯合物經由還原態低功函數金屬與電子接受有機化合物之間的氧化還原反應形成，還原態金屬係經由因接觸產生之原位熱還原反應而產生，且電子接受有機化合物處於一自由基陰離子狀態。電洞傳遞區包含一有機化合物及一無機或有機物質，前述有機化合物具有小於 5.7eV 之游離能以及電子提供性質，前述無機或有機物質藉著與有機化合物的薄層化或混合而接觸產生氧化還原反應能夠形成電荷轉移錯合物，且電子提供有機化合物處於自由基陽離子狀態。

有機金屬錯化合物或無機化合物與電子接受有機化合物較佳為彼此經由薄層化或是混合方式接觸。

在有機金屬錯化合物中與金屬離子配位或鍵結之有機部分可作為電子接受有機化合物。

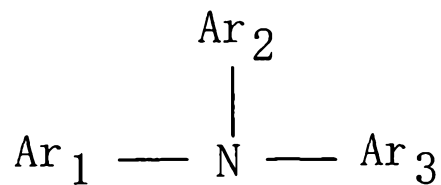
有機金屬錯化合物與電子接受有機化合物能較佳係相

同。

熱還原金屬較佳包含至少一選自含有鋁、鋯、矽、鈦與鎢之群組中之成分。

熱還原金屬較佳包含至少一選自含有鎂、鈣、鋇 (strontium)、鋇之鹼土族金屬中之成分，而有機金屬錯化合物或無機化合物中之功函數不大於 4.0eV 之低功函數金屬之離子具有一功函數不大於，或非有機化合物係為一鹼金屬離子。

電子提供有機化合物較佳為芳香胺化合物，表達於以下化學式：



其中 Ar₁、Ar₂ 與 Ar₃ 係分別代表一可獨自取代之芳香烴基。

電子提供有機化合物較佳為顏料形式有機化合物。

電子提供有機化合物較佳為一紫質 (Porphyrin) 化合物或其衍生物。

電子提供有機化合物較佳為一喹吡啶酮 (Quinacridone) 化合物或其衍生物。

電子提供有機化合物較佳為一陰丹士林 (Indanthrene) 化合物或其衍生物。

電子提供有機化合物較佳係為一玻璃轉化溫度不低於 90°C 之芳香胺化合物。

經由與電子提供有機化合物之氧化還原反應形成電荷轉移錯合物之無機物質較佳係為金屬氧化物。

經由與電子提供有機化合物之氧化還原反應形成電荷轉移錯合物之無機物質較佳係為金屬鹵化物。

前述金屬氧化物較佳為五氧化二釩或七氧化二釩或三氧化鉬與三氧化鎢。

經由與電子提供有機化合物之氧化還原反應形成電荷轉移錯合物之有機物質較佳係包含至少一氟原子為取代基。

經由與電子提供有機化合物之氧化還原反應形成電荷轉移錯合物之有機物質較佳係包含至少一氟基為取代基。

經由與電子提供有機化合物之氧化還原反應形成電荷轉移錯合物之有機物質較佳係包含至少一氟原子以及一氟基作為取代基。

經由與電子提供有機化合物之氧化還原反應形成電荷轉移錯合物之有機物質較佳係包含四氟四氟基對苯醌二甲烷。

經由與電子提供有機化合物之氧化還原反應形成電荷轉移錯合物之有機物質較佳係包含至少一硼原子。

經由與電子提供有機化合物之氧化還原反應形成電荷轉移錯合物之有機物質較佳係包含至少一硼原子以及一氟原子。

經由與電子提供有機化合物之氧化還原反應形成電荷轉移錯合物之有機物質較佳係包含三- β -（五氟萘基）硼烷（tris- β -(pentafluoronaphthyl)borane）。

一種有機裝置可包含有機電發光裝置。

一種有機裝置可包含有機太陽能蓄電池。

一種有機裝置可包含有機場效電晶體結構。

一種有機電發光裝置可包含有機裝置。

一種有機太陽能蓄電可池包含有機裝置。

一種有機場效電晶體結構可包含有機裝置。

根據本發明之又一目的係提供一種用以製作有機裝置之製程，包含下列步驟：

提供一原位熱還原反應，該反應係將一有機金屬錯化合物或一無機化合物與一熱還原金屬藉由薄層化或共同沈積混合之方式接觸產生，其中前述有機金屬錯化合物或無機化合物包含至少一金屬離子，該金屬離子係選自功函數不大於 4eV 之低功函數金屬離子，前述熱還原金屬能夠於真空中還原前述有機金屬錯化合物或無機化合物中之金屬離子成為其相對應之金屬態；

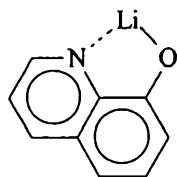
提供一利用原位熱還原反應所產生之還原態低功函數金屬與一電子接受有機化合物進行一氧化還原反應以形成一電荷轉移錯合物，因此形成電子傳遞區，其中之電子接受有機化合物係處於自由基陰離子態；

經由薄層化或以共同沈積混合，使一有機化合物與一無機或有機物質接觸形成電洞傳遞區，其中前述有機化合物具有一小於 5.7eV 游離能以及一電子提供之性質，前述無機或有機物質與藉著與電子提供有機化合物之氧化還原反應能形成一電荷轉移錯合物，電洞傳遞區中之電子提供有機化合物係處於自由基陽離子態。

【實施方式】

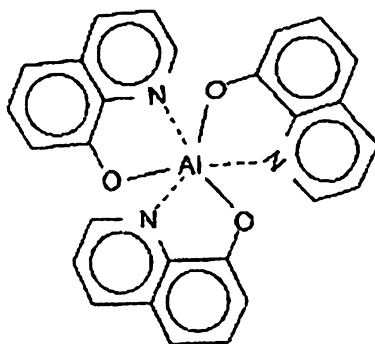
第一實施態樣

本發明之第一實施態樣中，利用以下化學式表示之 8-羥基喹啉 (8-quinolinato) 之鋰錯合物 (此處稱 Liq)

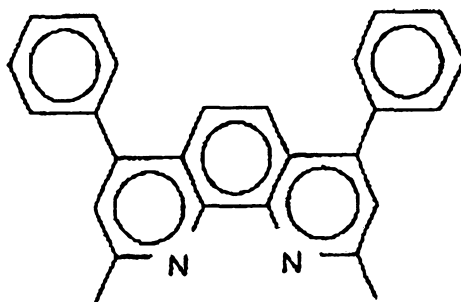


係可為一形成電子傳遞區 (熱還原反應產生層) 之有機金屬化合物，前述化合物含有功函數不大於 4eV 之低功函數金屬之離子 (例如，鹼金屬)，典型為鹼金屬離子、鹼土族金屬離子、稀土金屬離子以及一些過渡金屬離子。

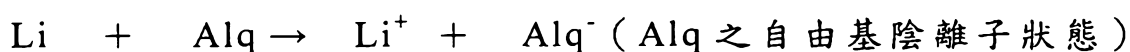
進一步，一有機化合物如利用以下化學式表示之三(8-羥基喹啉) (Tris-(8-quinolinolato)) 之鋁錯合物



或一如以下化學式所示之浴銅靈 (bathocuproine) (此處指 "BCP")



係被使用為有機電子接受（電子傳遞）化合物。根據本發明形成電子傳遞區之適當方法，前述有機化合物經共同沈積法形成混合層，且一適量之典型熱還原金屬鋁藉由真空沈積至混合層上。於真空沈積過程中，由於鋁可以還原鹼金屬離子（例如，Liq 中的 Li^+ ）而產生原位熱還原反應，鋁金屬自然會轉換成其氧化態，即鋁金屬轉換成含鋁離子化合物。另一方面，產生於前述熱還原反應之鋁金屬接著經由與鋁金屬產生處附近之有機電子接受化合物（電子傳遞化合物，例如 Alq）進行氧化還原反應，因此形成電荷轉移錯合物例如 $\{\text{Li}^+ \cdot \text{Alq}^-\}$ ，此氧化還原反應基於電子的提供與接受，可以下式表示：



產生之自由基陰離子可以做為電流之攜帶者（內部電荷），因此形成熱還原反應產生層，如果與純有機化合物比較，通常其特徵為展現高透明度以及進一步顯示降低的電阻，且相較於純有機化合物其導電度增加。因此，導電度增加可能被誤解為因為在薄層製造過程中金屬例如鋁的加入所產生。然而，如前述需注意熱還原反應產生層中並無鋁金屬原子，事實上，只有鋁離子（氧化態）。因此，良好的透明度可以基於此機制產生。進一步導電度的改善係基於前述

自由基陰離子分子（例如 Alq^- ）（參考實施例 4 與 5）。

被使用作為熱還原金屬之鋁的用量較佳係與還原鹼金屬化合物中所含之離子成為其對應之金屬所需之數量相同。如果使用未足量鋁，將會無法達成足夠的熱還原反應，結果不會有機電子接收（傳遞）化合物之自由基陰離子產生。另一方面，如果使用過量的鋁，不會貢獻於熱還原反應之金屬鋁將不會轉換成氧化態而是維持原狀。因為維持原狀之金屬鋁會降低沈積層之透明度，因此難以達到預期的效果。此現象將於實施例 4 中解釋。

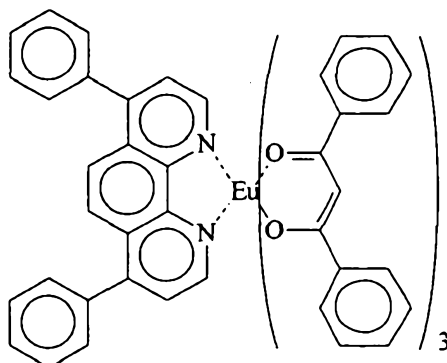
第二實施態樣

本發明之第二實施態樣中如前述第一實施例，一有機金屬錯合物、一有機電子接受化合物與一熱還原金屬可被用以形成電子傳遞區（熱還原反應產生層）。其中前述有機金屬錯合物含有鹼金屬離子例如 Liq 其係為含有低功函數金屬（例如鹼金屬）之有機金屬化合物，前述有機電子接受（傳遞）化合物例如 Alq ，前述熱還原金屬例如鋁。此三種化合物可以同時沈積並混合（三者共同沈積）以形成具有與第一實施態樣之結構類似的相同功能之電子傳遞區。於此共同沈積過程中，當三化合物之沈積速率適當且被精準控制時，有機裝置便可能獲得一具有高透明度且相較於含有還原摻雜物之電子傳遞區有較好（低）的電阻之疊層，該摻雜物由本發明之發明人揭露於日本專利公開號第 10-270171 與 2001-102175 號（參考實施例 5）。當然，因為實際上所有還原摻雜物典型為鹼金屬，其係具有高反應力在大氣中容易著火，本發明過程之優點在於可以在裝置製造過程中省略這一

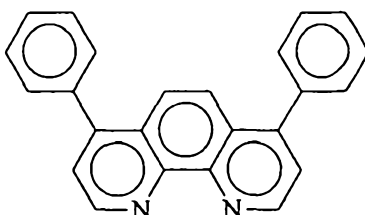
類活化摻雜金屬的仔細處理步驟。

第三實施態樣

本發明之第三實施態樣中，一有機金屬錯合物可被用於形成電子傳遞區（熱還原反應產生層），前述有機金屬錯合物含有稀土族金屬離子例如以下化學式表示之銻複合物三（1,3-苯基 1,3-丙二醇）單（4,7-二苯基-1,10-菲囉啉）（tri(1,3-phenyl-1,3-propanedionato)mono(bathophenanthroline)）（此處以”Eu(DBM)₃·BPEHEN”表示）：



其中結合子之一為電子接受（傳遞）化合物例如以下化學式所表示之 4,7-二苯基-1,10-菲囉啉(bathophenanthroline)（此處以 BPEHEN 表示）

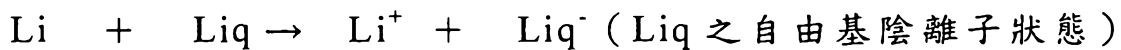


化合物 Eu(DBM)₃·BPEHEN 以及一熱還原金屬例如鋁可同

時沈積且混合（兩者共同沈積）形成功能類似第一與第二實施例之電子傳遞區。於此共同沈積過程中，當兩化合物之沈積速率為是當且精準控制時，有機裝置便可能得到一具有高透明度以及相較於含有還原摻雜物之電子傳遞區有較好（低）的電阻之疊層，該摻雜物由本發明之發明人揭露於日本專利公開號第 10-270171 與 2001-102175 號。該功能係基於 BPEHEN⁻的形成（激發態陰離子）以及 Eu 的氧化（形成 Eu⁺ 或 Eu²⁺ 或 Eu³⁺，Eu 陽離子）。

第四實施態樣

本發明之第四實施態樣中，一有機化合物可用於形成電子傳遞區（熱還原反應產生層），該有機化合物例如前述之 Liq 同時具有鹼金屬離子及電子接受（傳遞）性質。Liq 以及熱還原金屬例如鋁可以適當比例共同沈積與混合（兩者共同沈積）形成功能類似第一至第三實施態樣之電子傳遞區。在共同沈積過程當中，假設有些 Liq 可能處於原來狀態而不會與鋁熱還原，且他們會經由下式表示之氧化還原反應形成電荷轉移錯合物 {Li⁺ · Liq⁻}：



當然，如果無機化合物為一含有如前述之低功函數金屬離子例如鹼金屬離子或稀土金屬離子之化合物，該無機化合物可以被用於取代有機金屬錯化合物。

在本發明之有機裝置中，如第一至第四實施態樣所述之電洞傳遞區係形成於電子傳遞區附近。本發明之電洞傳遞區包含一有機化合物與一無機或有機物質，前述有機化合物具有小於 5.7eV 之游離能及電子提供性質，已被廣泛使用於傳

統有機 EL 裝置之電洞注入層或電洞傳遞區，前述無機或有機物質能夠藉著與有機化合物氧化還原反應形成電荷轉移錯合物。在電洞傳遞區中，有機化合物與無機或有機物質經由薄層化或混和能夠相互接觸，且電子提供有機化合物處於自由基陽離子狀態。

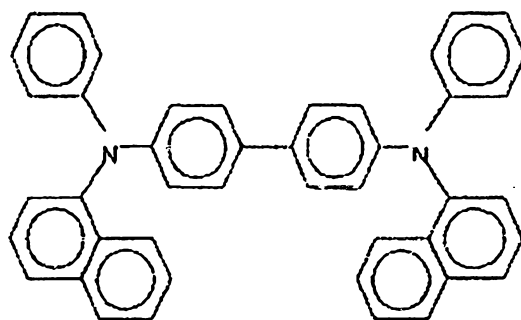
需注意本發明中之有機化合物、金屬及電洞流-電子流轉換層的形成可使用 Viotech Japan Co. 的真空沈積裝置製成薄層或疊層。進一步，氣相沈積材料沈積速度的控制的控制以及沈積厚度的控制係使用附於該氣相沈積裝置上具有石英震盪器之 ULVAC "CRTM-8000" 厚度監測器。薄層形成後為確認實際上薄層之厚度係使用 Tencor 公司型號 P10 之尖筆步驟量尺(stylus step meter)。測量有機 EL 裝置之特性係使用 KEITHLEY 型號 2400 之電源量表以及 TOPCON 公司型號 BM-8 的光度量測表。吸收光譜則得自市售之 Perkinlmer 公司的 "Lambda 19"。

本發明將進一步根據此處實施例描述。然而需注意本發明並不限於這些實施例。

實施例 1

本實施例意圖解釋根據本發明之有機 EL 裝置之一實施例中其本發明之電洞流-電子流轉換層鄰近於陰極，而與陰極接觸為電洞傳遞層。

如第一圖所示，一玻璃基板 10，其上有具圖案之 ITO (氧化銦錫) 陽極 11，於陽極 11 上真空沈積以下化學式所示之 4,4'-二 (N-(2-萘酚)N-苯基胺) 二苯基 4,4'-bi(N-(2-naphtyl)-N-phenyl-amino)biphenyl (此處係指 "α-NPD" 或 "NPB")



厚度約 600\AA 以形成電洞傳遞層 12，接著沈積 Alq 約 600\AA 形成一光發射層 13。

因此，前述 Alq 以及 Liq(含低功函數金屬離子之化合物) 以莫耳分率 1:1 共同沈積厚度 50\AA 形成疊層 14。接著，以鋁做為熱還原金屬沈積厚度約 15\AA 形成疊層 15。之後 α -NPD 與五氧化二釩 V_2O_5 以莫耳分率 1:1 沈積厚度 100\AA 形成疊層 16 (電洞傳遞層)。最後，將鋁沈積厚度約 1000\AA 形成陰極電極 17。結果有機 EL 裝置 210 之結構可簡單表示如下：
ITO / α -NPD(600\AA) / Alq(600\AA / Alq:Liq(1:1)(50\AA) / Al(15\AA) / V_2O_5 : α -NPD (1:1)(100\AA) / Al (第一圖)。需注意此一簡述系統將應用於此裝置後續之解釋中。

有機 EL 裝置 210 中，一 DC 電壓施加於作為透明陽極電極層之 ITO 以及作為陰極電極層之鋁之間獲得呈現其測量之特徵結果之第三圖。根據第三圖，圓形 (○) 點狀標示顯示該裝置的電壓 (V) - 電流密度 (mA/cm^2) - 發光度 (cd/m^2) 特徵曲線圖，如第二圖所顯示之裝置運作，疊層 14 與 15 可視為電子傳遞層 (熱還原反應產生層) 18，而疊層 16 與 18 可視為一電洞流-電子流轉換層 19。

比較實施例 1

重複實施例 1 之過程以作為比較，作為本發明之電子

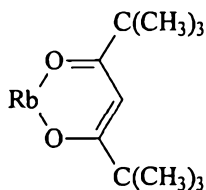
傳遞層之熱還原反應產生層 18 由實施例 1 中省略，實施例 1 中之疊層 14 之 Liq 以疊層 104 中之金屬鋰取代如第四圖所表示。結果有機 EL 裝置 300 如下所示：

ITO / α -NPD(600Å) / Alq(600Å) / Alq:Li(1:1)(50Å) / Al(15Å) / V₂O₅ : α -NPD (1:1)(100 Å) / Al (第四圖)

該裝置 300 之特徵結果以圓形 (●) 點狀標示於第三圖。

實施例 2

重複實施例 1 之過程以作為比較，實施例 1 中之疊層 14 之 Liq 以如以下化學式所示之單 (2,2,6,6-四甲基-3,5--heptanedionato) (mono(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)) 之銣化合物(此處以 Rb(dpm)表示)取代



而成疊層 24，形成之有機 EL 裝置 220 具有以下結構：ITO / α -NPD(600Å) / Alq(600Å) / Alq:Rb(dpm)(1:1)(50Å) / Al(15Å) / V₂O₅ : α -NPD (1:1)(100 Å) / Al (第五圖)。該裝置 220 之特徵結果以三角形 (▼) 點狀標示於第三圖。

實施例 3

重複實施例 1 之過程作為比較，實施例 1 中之疊層 14 之 Liq 以無機鹼金屬化合物：氟化鋰(LiF)代替而成疊層

34，形成之有機 EL 裝置 230 具有以下結構：ITO / α -NPD(600Å) / Alq(600Å) / Alq:LiF(1:1)(50Å) / Al(15Å) / V_2O_5 : α -NPD (1:1)(100 Å) / Al (第六圖)。如第六圖所示，有機 EL 裝置 230，電子接受化合物 Alq (疊層 13) 以及鹼金屬化合物 LiF (疊層 34) 經由薄層化接觸，而非經由混合 (共同沈積法)。有機 EL 裝置 230 之測量特徵結果以三角形 (\triangle) 點狀標示於第三圖。

參考實施例 1 (傳統有機 EL 裝置之實施例)

重複實施例 1 之過程於作為比較，實施例 1 中之疊層 14 至 16 省略之，而以具有 Alq:Li(1:1) 之疊層 114 取代之形成一有機 EL 裝置 310 如下所示：

ITO / α -NPD(600Å) / Alq(600Å) / Alq:Li(1:1)(50Å) / Al (第五圖)

該裝置 310 所量測之特徵結果以 (\blacklozenge) 點狀標示於第三圖。

比較實施例 1 至 3 以及比較實施例 1 與參考實施例 1，可以確認本發明具有電洞流-電子流轉換層之有機 EL 裝置相較於傳統有機 EL 裝置可以展露其功能，且可以相較於傳統有機 EL 裝置之較低電壓運作。進一步，可以確認的是如果電洞流-電子流轉換層中具有一還原摻雜物例如鹼金族金屬，可形成一能量障礙於轉換層內，因此獲得相同電流密度或相同發光度所需之電壓相較於本發明之前述實施例為高。

實施例 4

實施例 4 之目的在於進行實驗以確認熱還原金屬之角色以及決定相同金屬之最佳沈積量（或相對應最佳沈積厚度）。實施例 1 中之有機 EL 裝置係使用標準結構而且作為熱還原金屬之鋁之沈積量會隨著不同特性導致不同的沈積量。亦即，有機 EL 裝置具有結構如下：

ITO / α -NPD(600Å) / Alq(600Å) / Alq:Liq(1:1)(50Å) / Al(xÅ) / V_2O_5 : α -NPD (1:1)(100 Å) / Al，並具有不同厚度 (xÅ) 的鋁層 15。

本結果顯示於第八圖與第九圖，其中第八圖顯示特徵曲線電壓 (V) - 電流密度 (mA/cm²) - 發光度 (cd/m²)，而第九圖顯示電流密度 (mA/cm²) - 電流效率 (cd/A) 之特徵曲線。於此結果，三角形 (▼) 點狀標示代表有機裝置中 x = 0 Å 時的結果 (未沈積鋁)，而 (◆) 點狀標示為 x = 3 Å，(×) 點狀標示為 x = 10 Å，圓形 (○) 點狀標示顯示為 x = 15 Å，三角形 (△) 點狀標示顯示為 x = 20 Å。

由前述結果可知如果熱還原金屬之沈積量低於適當量 (對照 x = 0 Å 與 x = 3 Å 的實驗) 無法觀察到光發射。此乃因在熱還原反應產生層中無電子接收有機化合物無之自由基陰離子分子被生成，因此無電子被注入到光發射層。因此，這些實驗所觀察到的電流只有電洞流，且此證明了啟動電壓約 2.2V 時則無扭結 (kink) 現象，而若光線可以由裝置產生時，在啟動電壓時可以清楚觀察到扭結 (如第八圖所示)。

此外，由本實驗範圍之第八圖與第九圖中可得知，如果鋁之沈積量符合相對應的疊層厚度 15 Å，發光度與效率可以被改善到最佳水準。更進一步顯示，如果鋁之沈積量

增加超出 15 Å 時，仍存有金屬鋁無法參與熱還原反應（無法轉換成氧化態），則會導致有機 EL 裝置特性的劣化。

實施例 5

本實施例之目的在於解釋含有低功函數金屬離子之化合物、電子接受有機化合物以及熱還原金屬共同沈積（三者共同沈積）於有機 EL 裝置上以產生良好透光度以及良好（低）導電度之一實施例。在準備好每一具有圖案的鋁層之玻璃基板與決定吸光度之石英基板後，疊層的形成係一同利用利用後續步驟之氣相沈積。

如第十圖所示，一玻璃基板 50 上具有圖案的鋁層（鋁電極）51，將 Liq、Alq 與 Al 共沈積形成疊層 52，Liq 係做為含有低功函數金屬離子之有機金屬錯化合物，Alq 係做為電子接受有機化合物，而鋁係為熱還原金屬，Liq : Alq : Al 以沈積速度比例分別為 1 Å/s(Liq) : 3 Å/s(Alq) : 0.3 Å/s(Al)，接著形成一鋁電極 53，製得測試裝置 250，其係具有結構：玻璃 / 鋁 / Liq:Alq:Al / Al（第十圖）。

用以比較之 EL 裝置其產生方法如下。

前述過程重複如前述並顯示於第十一圖，疊層 52 被省略，並以直接混合作為鹼金屬之鋰及電子接受化合物 (Alq) 之疊層 54 取代。測試裝置 251 之結果結構如下：玻璃 / Al / Alq:Li(莫耳分率 1 : 1) / Al（第十一圖）。

前述過程重複如前述顯示於第十二圖，疊層 52 被省略並以單獨含有 Alq 之疊層 55 取代。測試裝置 252 之結果結構如下：玻璃 / Al / Alq / Al（第十二圖）。

第十五圖結果顯示測量每一測試裝置 250 以及用來比較之有機 EL 裝置 251 與 252 之電場(V/cm)-電流密度

(A/cm²)特徵曲線。

如第十五圖所示，可知之結構：玻璃 / 鋁 / Liq:Alq:Al / Al (第十圖) 測試裝置以及具有結構：玻璃 / Al / Alq:Li(莫耳分率 1:1) / Al (第十一圖) 之測試裝置皆有實質相同特徵且顯示一電阻約 $10^9 \Omega \text{cm}$ 。這些結果顯示 Liq 中的鋰離子經由鋁沈積之熱還原反應成為鋰金屬，且熱還原反應所產生之鋰金屬經由電子接受有機化合物(Alq)產生電子之提供與接受，即氧化還原反應形成電荷轉移錯合物 ($\text{Li}^+ + \text{Alq}^-$, Alq 之自由基陰離子)。

為製造一測試裝置以決定吸光度，如第十三圖所示，一石英基板 56 利用 Liq, Alq 以及 Al 以沈積速率比 Liq : Alq : Al = $1 \text{ \AA} / \text{s}(\text{Liq}) : 3 \text{ \AA} / \text{s}(\text{Alq}) : 0.3 \text{ \AA} / \text{s}(\text{Al})$ 共同沈積形成疊層 52。結果測試裝置 255 具有石英基板 / Liq : Alq : Al 之結構 (第十三圖)。為製造比較測試裝置，前述過程如前述重複，如第十四圖所示，一石英基板 56 利用 Liq 以及 Alq 共同沈積而不與熱還原金屬 Al 混合形成一疊層 57，以此製得具有結構為石英基板 / Liq:Alq (第十四圖) 之比較測試裝置 256。

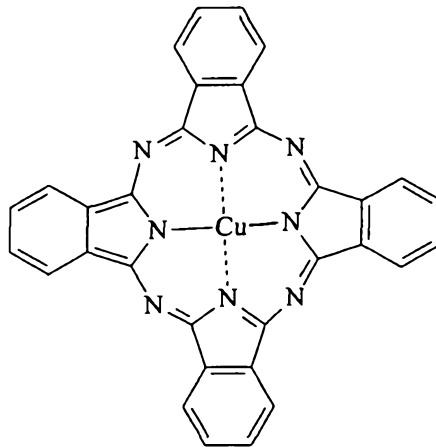
結果如第十六圖所示，其係顯示測量具有 1000 \AA Liq: Alq: Al 疊層 52 之測試裝置 255 以及具有 1000 \AA Liq: Alq 疊層 57 之用來比較之有機 EL 裝置 256 之波長(nm)-穿透率(%)特徵曲線。根據第十六圖可知在相同疊層厚度 1000 \AA 時，由本發明之電子傳遞層 Liq: Alq: Al 組成之混合層 52 相較於只由有機化合物 (Liq: Alq) 構成疊層 57 展現一顯著增加之透明度。進一步，此處需注意本應用之發明人已於前述文獻 Appl. Phys. Lett., Vol.

73,p.2866(1998)發表一系列觀察鋰金屬摻雜疊層之不同吸收光譜。相較於本文第十七圖結果之觀察，根據本發明具有結構為：石英基板/Liq:Alq:Al(第十三圖)之測試裝置以及具有結構為石英基板/Liq:Alq(第十四圖)之比較測試裝置，其吸收光譜有一改變。更進一步，本例中之測試裝置可知金屬鋁於疊層 52 形成時加入可改善透明度。因此，本發明中電荷轉移錯合物會由前述熱還原反應以及後續之氧化還原反應產生。

實施例 6

本實施例描述本發明有機裝置應用於形成一抗反射層。

化學式表示如下之銅酞菁(copper phthalocyanine 此處指 CuPc)：



以及顏料喹吡啶酮(Quinacridone)為有色之顏料且眾所周知具有電洞傳遞能力，因為其於可見光光譜區域中之紅光區域與藍光區域具有相對強之吸收，可被用於結合本發明之”電洞流-電子流轉換層”形成抗反射層，藉以提供具有高對比率之有機 EL 裝置。

如第十八圖所示，一玻璃基板 60 上沈積一 ITO 層 61，

α -NPD 層 62 以及紅光發射層 63(DCJTb:Alq)依序形成有機 EL 裝置結構。之後，由 Alq:Liq(1:1)組成之疊層 64、由鋁組成之疊層 65 以及由 V_2O_5 :CuPc 組成之疊層 66 沈積，依此順序製得之有機 EL 裝置可形成電洞流-電子流轉換層，其上再進一步沈積 CuPc 疊層 67。進一步，一 CuPc : V_2O_5 之疊層 68 以及一鋁疊層（陰極）69 以此順序沈積於 CuPc 疊層 67 上。製得之有機 EL 裝置 260 具有結構：ITO / α -NPD / DCJTb : Alq / Alq:Liq(1:1)(50Å) / Al(15 Å) / V_2O_5 :CuPc / Al（第十八圖）。

根據本實施例所描述之方法，可以製得具有高對比率之有機 EL 裝置 260，因為由 DCJTb:Alq 所組成之發光層 63 所產生之紅光的一部分在將光線傳遞至鋁電極 69 時，可以藉由控制疊層（CuPc / V_2O_5 :CuPc）之厚度而被吸收。

此外，當使用之顏料具有電洞傳遞性質以及於特殊波長區域具有光吸收能力，例如發表於"39th lecture meeting Associate of Society of Applied Physics, preprint 28p-Q-9, p.1036(1992)"的喹吡啶酮(Quinacridone)化合物或其衍生物或是發表於日本專利申請公開號第 2000-58267 號之陰丹士林(Indanthrene)化合物時，當這一類顏料使用於本發明裝置結構時適合單獨使用或藉由薄層化或混合，以形成與光反射陰極接觸之電洞流層（電洞傳遞層）接觸光線反射陰極。

由於實質上這一類顏料種類之所有有機分子具有電洞傳遞特質，由於傳統有機 EL 裝置（不具有電洞流-電子流轉換層）中之電子傳遞物質不可避免地與陰極接觸，所以其並不當然地被使用。

實施例 7

實施例 7 描述本發明之有機裝置應用於高能量粒子層的形成程序中形成損害減少層。

在有機 EL 裝置領域中已知高能量粒子沈積法例如電子束沈積或是濺鍍沈積可以被使用於形成陰極。進一步發明人揭露於日本專利申請公開號第 2002-332567 號(日本專利申請號第 2001-1426729 號)，如果前述金屬摻雜層被使用作為電子注入層(接觸陰極)，即使當使用具有高功函數之 ITO 作為電子發射陰極，電子可被輕易地由一有機 EL 裝置之陰極注入。該方法中所使用之濺鍍裝置 JPP'729 可避免濺鍍時對有機層所造成之損害，然而，有機層仍會發現一些損害。

進一步，日本專利申請公開號第 2000-58265 與 2000-68063 號教示一形成銅酞菁(CuPc)層作為光發射層上進行濺鍍程序之緩衝層之概念。於這些 JPPs 中，其揭露當鹼金屬例如鋰沈積於 CuPc 薄層上時，鋰金屬會滲透進入 CuPc 層往光發射層方向穿越，這一類例子的結果中 CuPc 可以作為電子傳遞分子(而非做為電洞傳遞分子)。

然而，既然 CuPc 自然之特性為電洞傳遞分子，當 CuPc 如前述被使用於形成電子傳遞層，因此會產生加速有機裝置劣化之問題。

另一方面，如果本發明之電洞流-電子流轉換層被使用於形成有機裝置，CuPc 於高能量粒子沈積例如使用濺射法時被使用作為緩衝層可如同以往所使用的功能般被當作電洞傳遞層，亦即 CuPc 可展現其原本的性質。例如，如第十九圖所示，玻璃基板 70 可依序沈積 ITO 層 71， α -NPD 層 72，Alq 層 73，Alq:Liq(1:1)疊層 74，鋁層 75， V_2O_5 :CuPc 疊層 76，CuPc 層以及鋁、ITO 或其他材質之陰極電極 78

形成有機 EL 裝置 270，其係具有以下結構：

ITO / α -NPD / Alq / Alq:Liq(1:1)(50Å) / Al, 15Å / V₂O₅:CuPc / CuPc / 陰極 (鋁, ITO 等) (第十九圖)。

如第二十圖所示，第十九圖之有機裝置 CuPc 層 77 可選擇性地以 CuPc 層 77 與 V₂O₅:CuPc 疊層 79 之組合替代之形成有機裝置 271，其係具有結構 ITO / α -NPD / Alq / Alq:Liq (1:1) (50Å) / Al, 15Å / V₂O₅:CuPc / CuPc / V₂O₅:CuPc / 陰極 (鋁, ITO 等) (第二十圖)。

產生之有機 EL 裝置 270,271 中，作為電洞傳遞層之原始功能以及做為損害減少層以避免因為高能量粒子造成之損害可同時達成。

實施例 8

實施例 8 描述本發明之有機裝置應用於形成有機太陽能電池。

有機太陽能電池具有類似於有機 EL 裝置之結構，特別是，眾所周知雙層形式之有機太陽能電池在光發射時可於電洞傳遞分子以及電子傳遞分子之交界面產生電荷。

例如，有機太陽能電池之典型例子係描述於下述參考文獻：

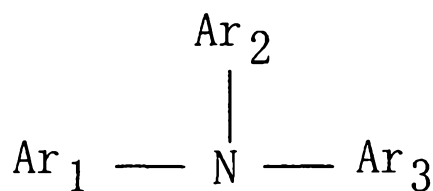
- 1) Appl. Phys. Lett., 48 183(1986)
- 2) Chemistry Letters, pp.327-330(1990)
- 3) Appl. Phys. Lett., 76 2650(2000)
- 4) Appl. Phys. Lett., 79 126(2001)
- 5) App. Phys. Lett., 80, 1667(2002)

特別是參考文獻 2 與 5 描述之電池結構，其中一複數(兩個或更多)之薄層(電荷產生單元)通常以三明治方式夾於

市售有機太陽能電池兩電極間。例如，參考文獻 5 描述太陽能電池之結構為：ITO/CuPc/PTCBI/Ag/CuPc/PTCBI/Ag 中，使用銀 (Ag) 可顯著減少 5Å 厚度，其中兩電荷產生層 (CuPc/PTCBI) 係串連。

本發明之電洞流電子-電流轉換層可用以取代前述太陽能電池之明顯薄銀層。亦即，根據本發明，可提供一太陽能電池具有以下結構：ITO/CuPc/PTCBI/PTCBI:Rb(DPM):Al 共同沈積層/V₂O₅:CuPc 共同沈積層/CuPc/PTCBI/Ag。此疊層相較於單純有機層具有高透明度且可展露低電阻。進一步，因為兩電荷產生單位可以串連之，電池之開放電路電壓可以增加約兩倍。前述”PTCBI:Rb(DPM):Al 共同沈積層 / V₂O₅:CuPc 共同沈積層”之結構可以作為本發明之電洞流-電子流轉換層。

選擇性地，兩個或更多電荷產生單位可以藉由提供傳統結構與已知電荷產生單元而串連而無須改變。例如在”ITO/有機電子提供 (電洞傳遞) 結構例如芳香胺化合物：V₂O₅ 或 F4-TCNQ 或 PNB 或其他/CuPc/PTCBI/由有機電子接受 (傳遞) 化合物構成之熱還原反應產生層：含低功函數金屬離子之化合物：熱還原金屬/有機化合物例如芳香胺化合物：共同沈積層 V₂O₅ 或 F4-TCNQ 或 PNB 或其他/CuPc/PTCBI/由有機電子接受 (傳遞) 化合物構成之熱還原反應產生層：含低功函數金屬離子之化合物：熱還原金屬”中的結構。前述裝置結構，芳香胺化合物可以下式表示：



其中 Ar_1 、 Ar_2 與 Ar_3 係分別代表一可被獨自取代之芳香烴基。

電荷產生單元之本身結構並非本發明之一部分，因此已知結構或新穎合適的電荷產生單位可能適合被使用替代。進一步，可注意日本專利申請公開號第 2003-264085 號揭露該裝置具有結構：ITO/ CuPc/PV/ CuPc:PV 共同沈積層 /CuPc/PV/Au 其係類似本發明結構，其係使用參考實施例一之電荷產生單位之結構。由 JPP'085 之描述可知前述結構之裝置可增加開放電流電壓至兩倍，然而發明人於本應用之研究顯示這一類開放電流增加無法由前述述有機結構而得，而且實際上本裝置所產生之電壓較低於只含有一電荷產生單元之有機裝置。

可以相信的是前述之 JPP'085 係為錯誤描述，因為其對於一現象之不同功能兩者間之區隔有所錯誤期待，例如：“光發射之電荷產生功能”以及“導電度的產生（由電荷轉移錯合物的形成）”便會發生，即使使用相同材料的結合，如果不同實施態樣應用於疊層之形成，例如薄層結構(CuPc/PC)與混合層結構（共同沈積疊層 CuPc:PV）。然而實際上，預期功能在缺乏本發明所擁有之電洞流-電子流轉換層無法被獲得。

實施例 9

實施例 9 描述本發明之有機結構應用於有機 EL 電晶體。

有機 EL 電晶體具有經度 FET(場效電晶體)結構，稱之為 SIT(靜電感應晶體管)亦為眾所周知（參考 47th lecture meeting, Associate of Society of Applied Physics and others,

preprint 30a-H2, p.1297 與 63rd lecture meeting Associate of Society of Applied Physics and others, Preprint 29p-ZH-15, p.1161)

此有機 EL 電晶體之一粒子包含第二十一圖之有機裝置 320，其中有機 EL 裝置 320 包含基板 90 其上依序為透明電極（源頭）91、電洞射入層 92、電洞傳遞層 93、一光發射層 94 以及陰極（流出）95 以及埋於孔隙狀閘電極(gate electrode)(G)96 之電洞傳遞層 93。光發射門檻電壓(threshold voltage)以及光發射強度可由施加於閘電極之可變電壓所控制。然而，如第二十一圖所示，光線前進會被阻礙且閘電極之孔隙間距離無法被輕易最佳化。

相對於此，根據本發明，藉由本發明之電洞流-電子流轉換層可能達成一新穎之有機裝置結構而習知技術中有機 EL 電晶體結構所無法達成。例如，如第二十二圖所示，電洞傳遞層 97 沈積為接觸陰極 95 之薄層。於所顯示裝置結構，電洞傳遞層 98 由例如 V_2O_5 （電子接受化合物）以及 NPB(電子提供有機化合物)組成，且可以製作於陰極 95 與電洞傳遞層 97，以及構成本發明之電洞流-電子流轉換層 120 中之由電洞傳遞層 99 與電子傳遞層 100 之間，前述電洞流-電子流轉換層 120 係位於光發射層 94 與電洞傳遞層 97 間。在前述結構之有機 EL 電晶體 290 中，孔隙狀閘電極 96 埋於電洞傳遞層 97 可獲得電晶體特性而無須修改習知技術中有機 EL 裝置區域之結構。

選擇性地，例如，電子傳遞層 121 可放置於如第二十三圖所示接觸陽極 91 之疊層。其中所示之有機裝置結構，電子傳遞區域 122 可形成於陽極 91 與電子傳遞層 121，以及

組成本發明電洞流-電子流轉換層 120 之電洞傳遞層 99 及電子傳遞層 100 之間，前述電洞傳遞層 99 與電子傳遞層 100 係構成電洞-電子流轉換層 120，前述電洞-電子流 120 係形成於電子傳遞層 121 與電洞傳遞層 93 之間。進一步，電子發射層 123 產生於透明電極 95 以及光發射層 94 之間。如有機 EL 電晶體 291 之圖示結構，孔隙狀閘電極 96 埋於電子傳遞層 121 以獲得電晶體特性而無須修改習知技術中有機 EL 裝置區域之結構。當然，亦有可能沈積電洞傳遞層作為與接觸陰極之疊層，沈積電子傳遞層作為與接觸陽極之疊層，且同時埋下閘電極於電洞傳遞層以及電子傳遞層，藉此能夠得到一習知有機裝置無法達成之性質。

根據本發明，傳統有機裝置之缺點可藉由使用一電洞流-電子流轉換層而被克服，該疊層係依序由兩疊層疊合之，其中一層做為電子傳遞層而另一層作為電洞傳遞層，在廣泛多樣的有機裝置皆一致使用電洞電子轉換層及其特殊優點，例如，藉由應用電洞電子轉換層至有機 MPE EL 裝置之電荷產生層以及使電洞電子轉換層作為傳統有機太陽能電池之連接層以串連兩個或更多電池，並於一般使用的有機裝置其電極形成過程中使用電洞電子轉換層作為緩衝層。

發明之有機裝置可展現一良好透明度，因為所使用之熱還原反應產生層（電子傳遞層）並不含有鋁做為金屬原子，亦即所含有之鋁為金屬離子態（氧化態）。

進一步，本發明之有機裝置可提供一生產上的優點，因為在有機裝置產生過程中不需仔細處理還原摻雜物。需注意大致上所有傳統上所使用之還原摻雜物典型為鹼金屬，其係為高活性且容易在大氣空氣中著火。

更進一步，根據本發明，有機裝置含有相較於本應用之發明人揭露於日本專利申請公開號第 10-270171 與 2001-102175 號之含還原摻雜物之電子傳遞層更高透明度以及良好（低）電阻之薄層成為可能。

在熱還原反應產生層（電子傳遞層）中，既然熱還原金屬例如鋁與鎂等並非以金屬原子存在但以離子態（氧化態）存在，這些金屬的使用可增加前述疊層之透明度。

本發明中所述之實施例只要此修改於本發明專利範圍之精神與領域之內可以做明顯改變。此處所敘述之所有內容皆明顯表達，並非用於限制本發明之專利範圍。

【圖式簡單說明】

第一圖係顯示根據本發明之實施例 1 之有機 EL 裝置之結構剖面圖。

第二圖係顯示根據本發明之實施例 1 之有機 EL 裝置運作剖面圖。

第三圖係顯示實施例 1-3、比較實施例 1 以及參考實施例 1 裝置之驅動電壓(V)-電流密度(mA/cm^2)-發光度(cd/m^2)之特徵曲線圖。

第四圖係顯示根據本發明之比較實施例之有機 EL 裝置結構剖面圖。

第五圖係顯示根據本發明之實施例 2 之有機 EL 裝置結構剖面圖。

第六圖係顯示根據本發明之實施例 3 之有機 EL 裝置結構剖面圖。

第七圖係顯示根據本發明之參考實施例 1 之有機 EL 裝置結構剖面圖。

第八圖係顯示以本發明之實施例 1 之有機 EL 裝置為標準結構，隨著鋁層厚度 $X(\text{\AA})$ 變化之驅動電壓(V)-電流密度(mA/cm^2)-發光度(cd/m^2)之特徵曲線圖。

第九圖係顯示以本發明之實施例 1 之有機 EL 裝置為標準結構，隨著鋁層厚度 $X(\text{\AA})$ 變化之電流密度(mA/cm^2)-電流效率(cd/A)之特徵曲線圖。

第十圖係顯示根據本發明之實施例 5 之有機 EL 裝置結構剖面圖。

第十一圖係顯示一有機 EL 裝置與本發明之實施例 5 之有機 EL 裝置結構做剖面比較圖。

第十二圖係顯示另一有機 EL 裝置與本發明之實施例 5 之有機 EL 裝置結構做剖面比較圖。

第十三圖係顯示用於測量吸光值之測試裝置剖面圖。

第十四圖係顯示一比較測試裝置之結構剖面圖。

第十五圖係顯示根據本發明之實施例 5 之有機 EL 裝置以及比較裝置之電場(V/cm)-電流密度(A/cm²)之特徵曲線圖。

第十六圖係顯示用以決定吸光度之測試裝置與比較測試裝置之波長(nm)-透光度(%)特徵曲線圖。

第十七圖係顯示用以決定吸光度之測試裝置與比較測試裝置之波長(nm)-吸光度的特徵曲線圖。

第十八圖係顯示根據本發明之實施例 6 之有機 EL 裝置結構剖面圖。

第十九圖係顯示根據本發明之實施例 7 之有機 EL 裝置結構剖面圖。

第二十圖係顯示根據本發明之實施例 7 之有機 EL 裝置結構剖面圖。

第二十一圖係顯示習知有機 EL 裝置具有 FET 結構之剖面圖。

第二十二圖係顯示根據本發明之實施例 9 有機 EL 裝置具有 FET 結構之剖面圖。

第二十三圖係顯示根據本發明之實施例 9 有機 EL 裝置具有 FET 結構之剖面圖。

第二十四圖係顯示當傳統有機 EL 裝置結構層疊，經由一電荷產生層於 2 單位(n=1),5 單位(n=4)或 10 單位(n=9)，不同電源效率 (lm/W) 具有不同發光度之同步測試之結

果，其中 n 為電荷產生層所使用的數目。

第二十五圖係有機 MPE EL 裝置之能帶圖，具有兩個發射單元，具有 $V_1+V_2+\Delta V$ 之驅動電壓，且忽視陰極與陽極之間的發射障礙；

第二十六圖係有機 MPE EL 裝置之能帶圖，具有兩個發射單元，具有具有 V_1+V_2 之驅動電壓，且忽視陰極與陽極之間的發射障礙。

【主要元件符號對照說明】

- 10 玻璃基板
- 11 陰極
- 12 電洞傳遞層
- 13 光發射層
- 14 疊層
- 15 鋁層
- 16 疊層
- 17 陰極電極
- 18 熱還原反應產生層
- 19 電洞流-電子流轉換層
- 24 疊層
- 34 疊層
- 50 玻璃基板
- 51 鋁層
- 52 疊層
- 53 鋁電極
- 54 含電子接受化合物(Alq)之疊層

- 56 石英基板
- 57 具有 1000Å Liq: Alq 疊層
- 60 玻璃基板
- 61 ITO 層
- 62 α -NPD 層
- 63 紅光發射層
- 64 Alq:Liq(1:1)組成之疊層
- 66 V_2O_5 :CuPc 組成之疊層
- 67 CuPc 疊層
- 68 CuPc : V_2O_5 疊層
- 69 鋁疊層 (陰極)
- 70 玻璃基板
- 71 ITO 層
- 72 α -NPD 層
- 73 Alq 層
- 74 Alq:Liq(1:1)疊層
- 75 鋁層
- 76 V_2O_5 :CuPc 疊層
- 77 CuPc 層
- 78 陰極電極
- 79 V_2O_5 :CuPc 疊層
- 91 透明電極 (陽極)
- 92 電洞射入層
- 93 電洞傳遞層
- 94 光發射層
- 95 陰極

- 96 孔隙狀閘電極
- 97 電洞傳遞層
- 98 電洞傳遞層
- 99 電洞傳遞層區域
- 100 電子傳遞層
- 114 疊層
- 120 電洞流電子流轉換層
- 121 電子傳遞層
- 122 電子傳遞區域
- 123 電子發射層
- 210 有機 EL 裝置
- 220 有機 EL 裝置
- 230 有機 EL 裝置
- 250 測試裝置
- 251 測試裝置
- 252 測試裝置
- 255 測試裝置
- 256 結果比較測試裝置
- 260 結果有機 EL 裝置
- 270 有機 EL 裝置
- 271 有機 EL 裝置
- 290 有機 EL 電晶體
- 291 有機 EL 電晶體
- 300 有機 EL 裝置
- 310 有機 EL 裝置

五、中文發明摘要：

一種有機裝置，其係具有電洞流-電子流轉換層，該轉換層包含具有電子傳遞區以及電洞傳遞區之薄層。該電子傳遞區包含電荷傳遞錯合物，其係由還原態低功函數金屬與電子接受有機化合物之間之氧化還原反應產生，該還原態金屬係由原位熱還原反應產生，該反應的發生係經由有機金屬錯化合物或無機化合物與熱還原金屬藉由薄層化或共同沈積混合而接觸，該有機金屬錯化合物或無機化合物含有至少一金屬離子，該金屬離子係選自功函數不大於 4.0eV 之金屬之離子，該熱還原金屬能夠於真空中還原有機金屬錯化合物或無機化合物中之金屬離子成為其對應之金屬態，電子傳遞區具有電子接受有機化合物，該化合物處於自由基陰離子狀態。電洞傳遞區包括一有機化合物及一無機或有機物質，該有機化合物具有小於 5.7eV 之游離能及電子提供性質，使無機或有機物質與有機化合物能夠經由氧化還原反應形成電荷轉移錯合物，有機化合物與無機或有機物質係經由薄層化或混和而接觸，且電子提供有機化合物係處於自由基陽離子狀態。

六、英文發明摘要：

An organic device has a hole current-electron current conversion layer which comprises a hole transportation section. The electron transportation section includes a charge transfer complex formed upon an oxidation-reduction reaction between a reduced low work function metal and an

electron-accepting organic compound, the reduced metal being produced upon an in-situ thermal reduction reaction caused upon contact, through lamination or mixing by co-deposition, of an organic metal complex compound or an inorganic compound containing at least one metal ion selected from ions of low work function metals having a work function of not more than 4.0 eV, and a thermally reducible metal capable of reducing a metal ion contained in the organic metal complex compound or the inorganic compound in vacuum to the corresponding metal state, and the electron transportation section having the electron-accepting organic compound in the state of radical anions. The hold transportation section includes an organic compound having an ionization potential of less than 5.7eV and an electron-donating property and an inorganic or organic substance capable of forming a charge transfer complex upon its oxidation-reduction reaction with the organic compound, the organic compound and the inorganic or organic substance being contacted through lamination or mixing, and the electron-donating organic compound is in the state of radical cations.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 10 玻璃基板
- 11 陰極
- 12 電洞傳遞層
- 13 光發射層
- 14 疊層
- 15 鋁層
- 16 疊層
- 17 陰極電極

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

99年7月2日修(更)正替換頁

公告本

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：93133505

※申請日期：93.11.3

※IPC 分類：H05B 3/2 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

有機裝置、有機電發光裝置、有機太陽能蓄電池、有機場效應電晶體
結構及有機裝置之製造方法/Organic Devices, Organic
Electroluminescent Device, Organic Solar Cells, Organic Fet Structures
and Production Method of Organic Devices

二、申請人：(共 3 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 城戶 淳二/Junji KIDO
2. 羅姆股份有限公司/ROHM CO., LTD
3. 三菱重工業股份有限公司/MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES,
LDT.

代表人：(中文/英文 2. 名倉孝昭/NAGURA TAKAAKI 3. 佃和夫

國籍：(中文/英文) 1. 2. 3. 日本/JAPAN

電話/傳真/手機：

E-MAIL：

三、發明人：(共 5 人)

姓名：(中文/英文) ID：

1. 松本 敏男/MATSUMOTO, TOSHIO
2. 橫井 啟/YOKOI, AKIRA
3. 仲田 壯志/NAKADA, TAKESHI
4. 川村 憲史/KAWAMURA, NORIFUMI
5. 城戶 淳二/KIDO, JUNJI

國籍：(中文/英文)

1. 2. 3. 4. 5. 日本/JAPAN

94年7月21日修(更)正替換頁

十、申請專利範圍：

1. 一種有機裝置，其係具有一電洞流-電子流轉換層，該轉換層包含一具有電子傳遞區以及一電洞傳遞區之薄層；
前述電子傳遞區包含一電荷傳遞錯合物，該錯合物係由 Li 以及 Alq 之間的氧化還原反應所形成，前述 Li 係由一原位熱還原反應產生，該原位熱還原反應係藉由將 Al 沉積於一 Liq 和 Alq 以約莫耳分率為 1:1 共同沉積的混合層上而產生；且該 Alq 處於自由基陰離子態；
及
前述電洞傳遞區包括以約莫耳分率 1:1 共同沉積於前述電子傳遞區之陰極側的 α -NPD 及五氧化二釩，且該 α -NPD 係處於自由基陽離子態。
2. 一種有機裝置，其係具有一電洞流-電子流轉換層，該轉換層包含一具有電子傳遞區以及一電洞傳遞區之層疊；
前述電子傳遞區包含一電荷移轉錯合物係經由 Li 及 Alq 之間之一氧化還原反應形成，前述 Li 係藉由將 Al 與 Liq 和 Alq 沉積而造成之一原位熱還原反應所產生，且該 Alq 係處於自由基陰離子狀態；以及
其中前述電洞傳遞區包括以約莫耳分率 1:1 共同沉積於前述電子傳遞區之陰極側的 α -NPD 及五氧化二釩，且該 α -NPD 係處於自由基陽離子狀態。
3. 如申請專利範圍第 2 項所述之有機裝置，其中前述 Liq 與前述 Alq 彼此係經共同沉積混合而相互接觸。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之有機裝置，其係進一步包含一有機電發光裝置。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之有機裝置，其係進一步包

99年 7月 21日修(更)正替換頁

含一有機太陽能蓄電池。

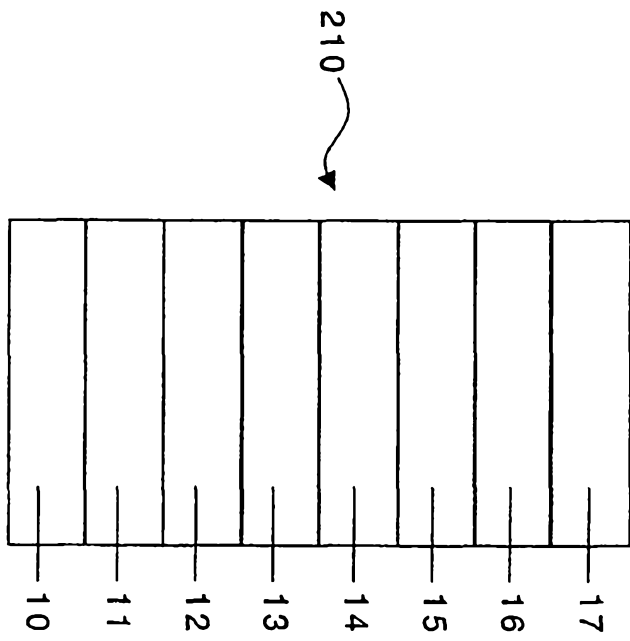
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之有機裝置，其係進一步包含一有機場效電晶體結構。
7. 一種有機電發光裝置，其係包含一如申請專利範圍第 1 項之有機裝置。
8. 一種有機太陽能蓄電池，其係包含一如申請專利範圍第 1 項之有機裝置。
9. 一種有機場效電晶體結構，其係包含一如申請專利範圍第 1 項之有機裝置。
10. 一種用以製造一有機裝置之製程，包含以下步驟：

提供一原位熱還原反應，該反應係將 Liq 與 Al 藉由薄層化或共同沈積混合之方式接觸產生；

提供一利用原位熱還原反應所產生之 Li 與 Alq 進行一氧化還原反應以形成一電荷轉移錯合物，藉此形成一電子傳遞區，其中 Alq 係處於自由基陰離子態；及

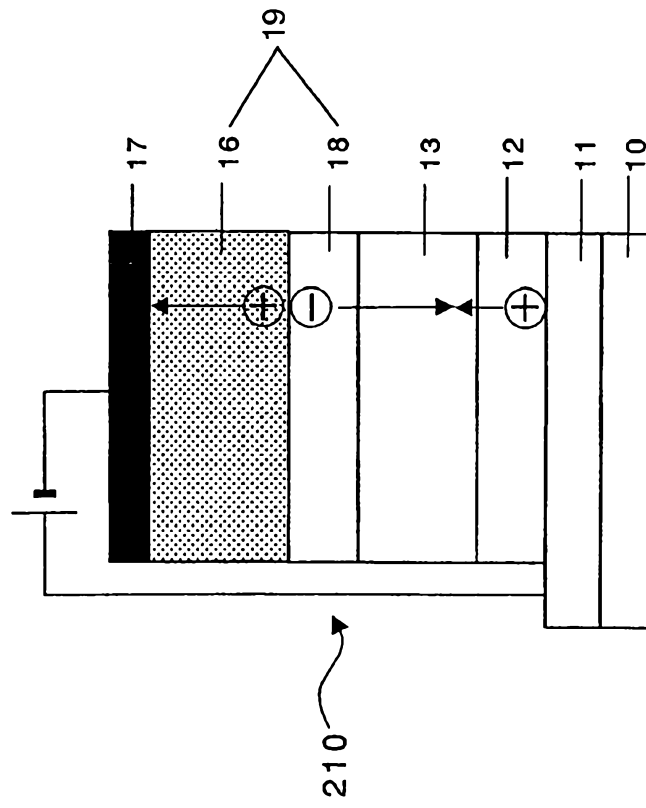
經由薄層化或以共同沈積混合，使 α -NPD 與五氧化二釩經一氧化還原反應而形成一鄰近前述電子傳遞區的電洞傳遞區，且前述電洞傳遞層中之 α -NPD 係處於自由基陽離子態。

99年7月21日修(受)正本

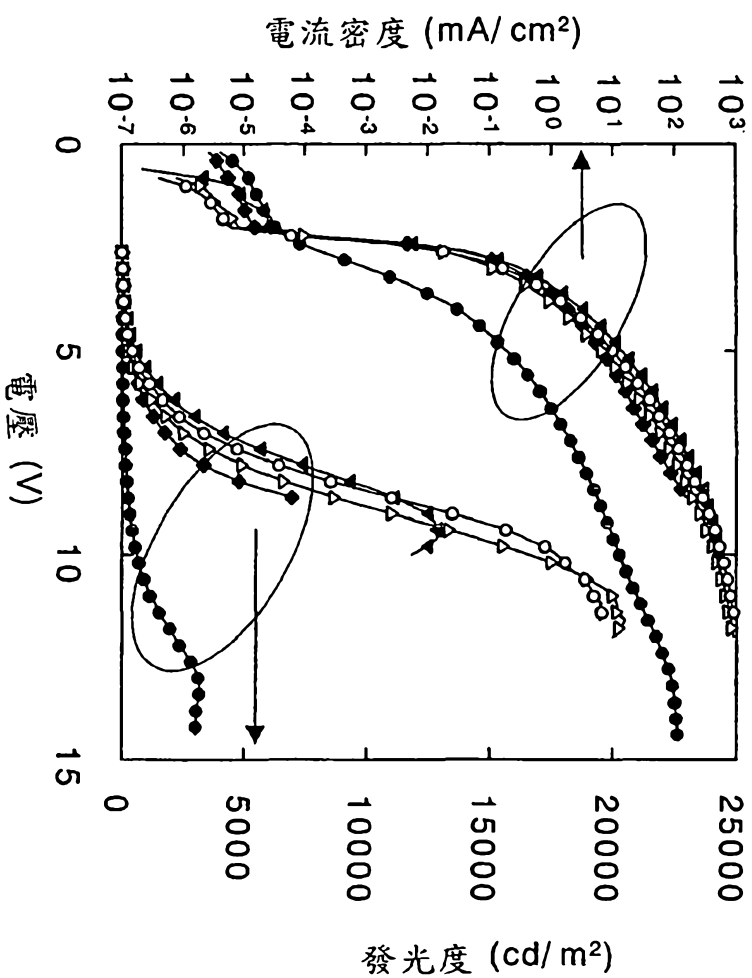


第一圖

第二圖

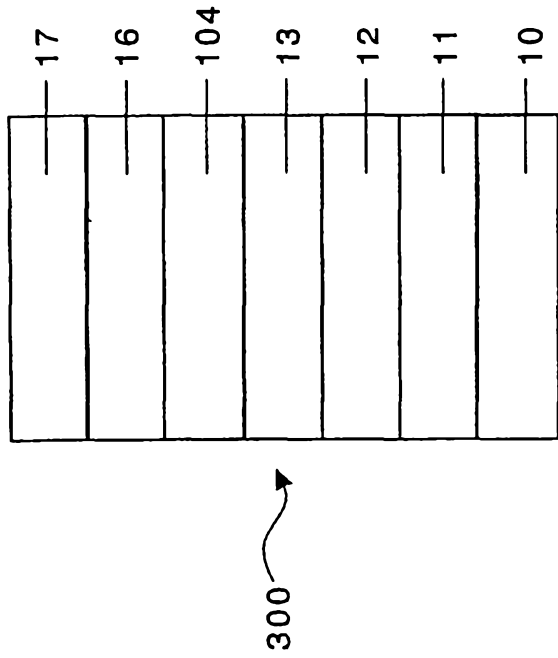


- 實施例 1 {NPB 600 Å/ Alq 600 Å/ Alq:Li (1:1) 50 Å/Al 15 Å/ V₂O₅:NPB(1:1) 100 Å / Al}
- ▼ 實施例 2 {NPB 600 Å/ Alq 600 Å/ Alq:Rb(dpm) (1:1) 50 Å/Al 15 Å/ V₂O₅:NPB(1:1) 100 Å / Al}
- △ 實施例 3 {NPB 600 Å/ Alq 600 Å/ LiF 5 Å/Al 15 Å/ V₂O₅:NPB(1:1) 100 Å / Al}
- 比較實施例 1 {NPB 600 Å/ Alq 600 Å/ Alq:Li (1:1) 50 Å / V₂O₅:NPB(1:1) 100 Å / Al}
- ◆ 參考實施例 1 {NPB 600 Å/ Alq 600 Å/ Alq:Li (1:1) 50 Å / Al}

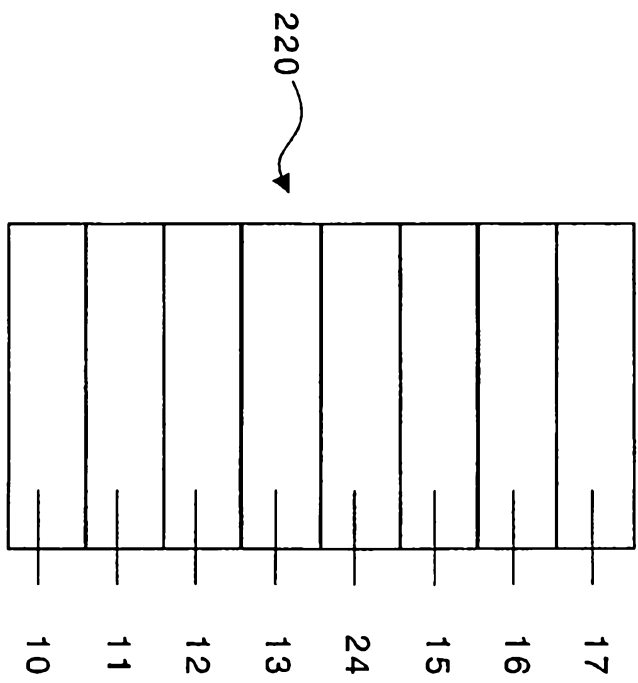


第三圖

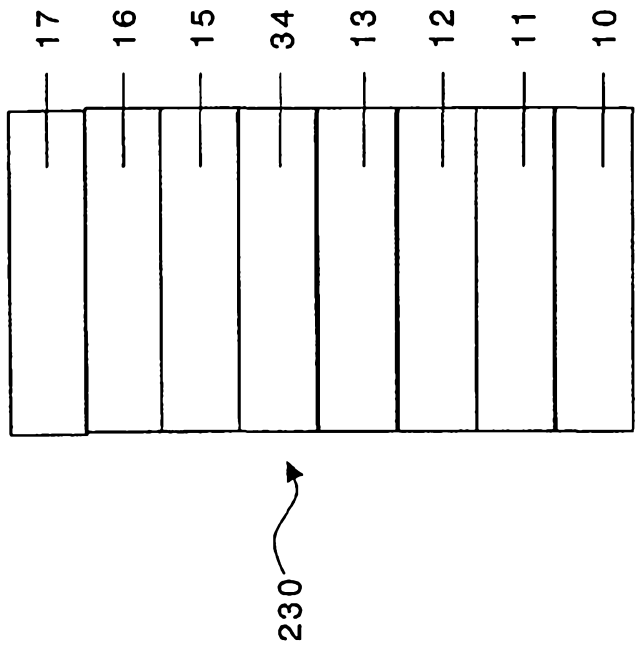
第四圖



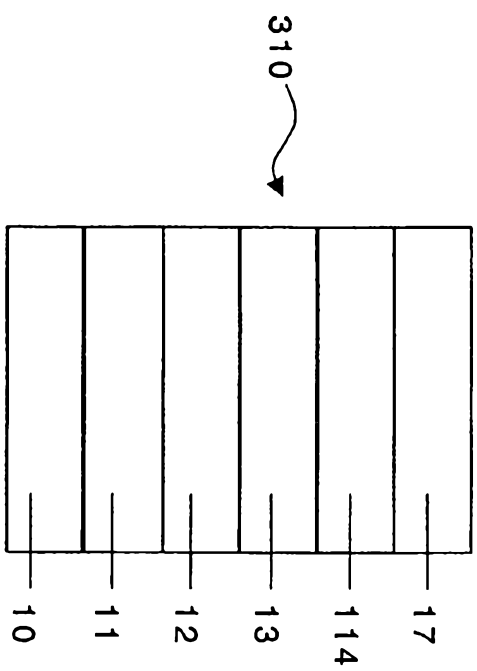
第五圖



第六圖

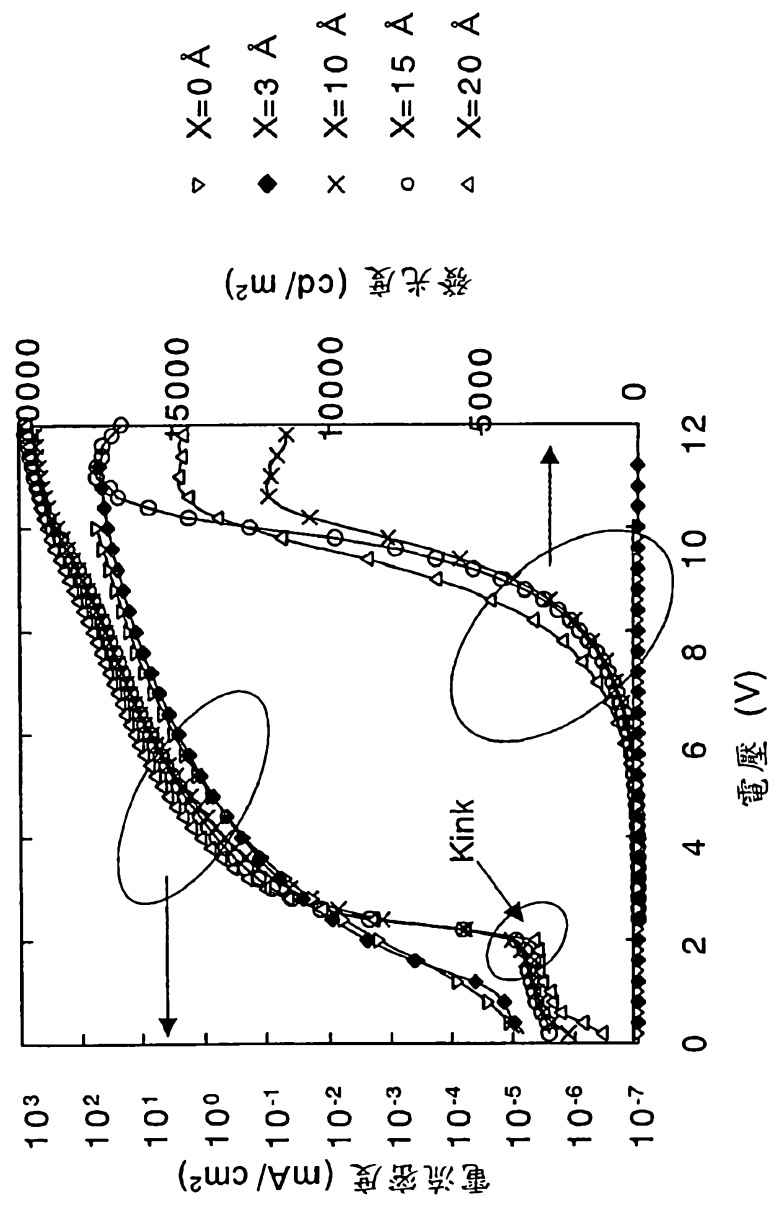


第七圖



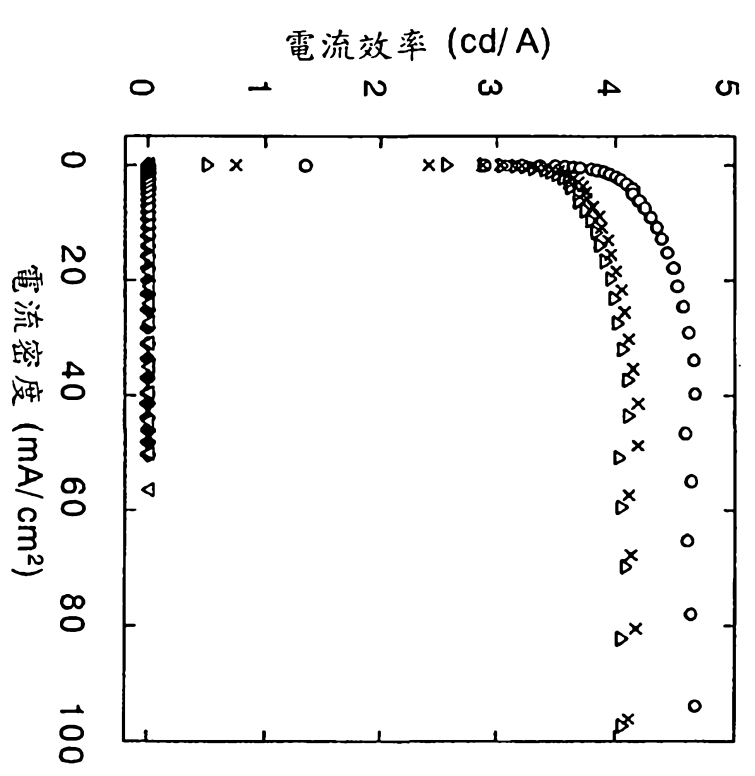
第八圖

NPB(600 Å) / Alq(600 Å) / Alq:Liq (1:1) (50 Å) / Al(xÅ) / V₂O₅: NPB(1:1) (100 Å) / Al



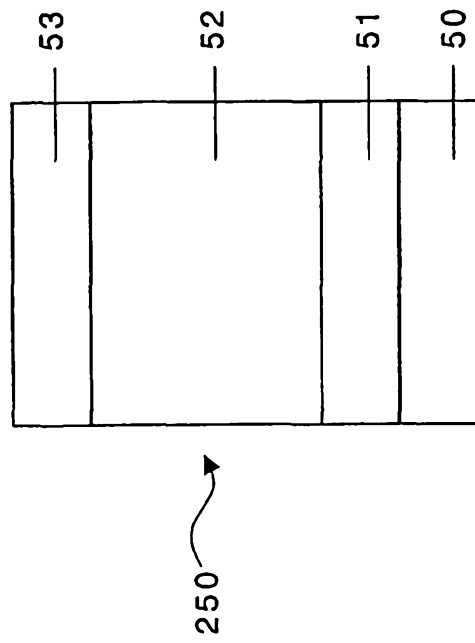
第九圖

NPB(600 Å)/Alq(600 Å)/Alq:Liq (1:1)(50 Å)/Al(XÅ)/V₂O₅:NPB(1:1)(100 Å)/Al

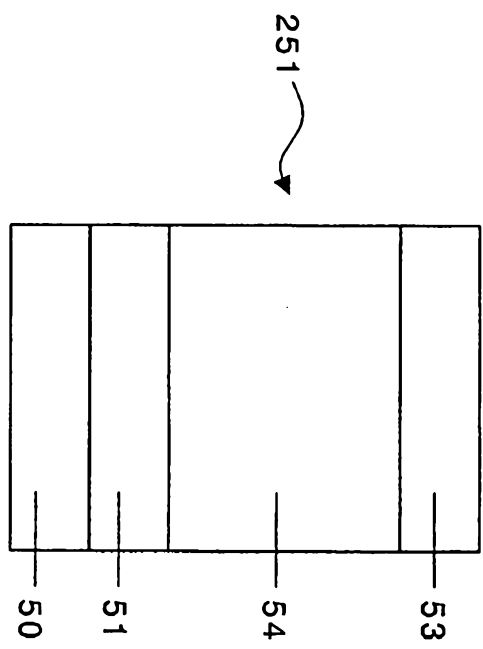


- ▽ X=0 Å
- ◆ X=3 Å
- × X=10 Å
- X=15 Å
- △ X=20 Å

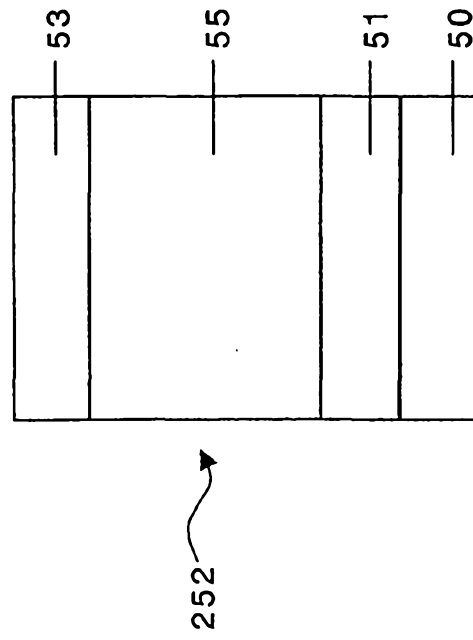
第十圖



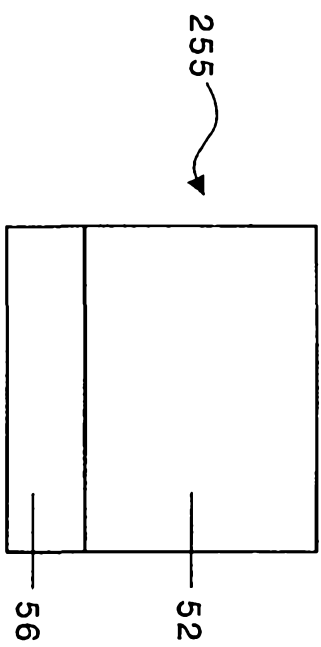
第十一圖



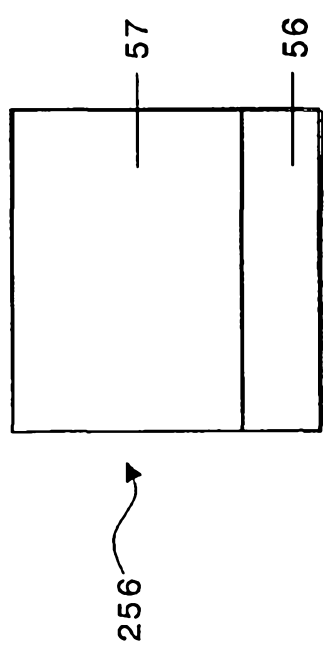
第十二圖



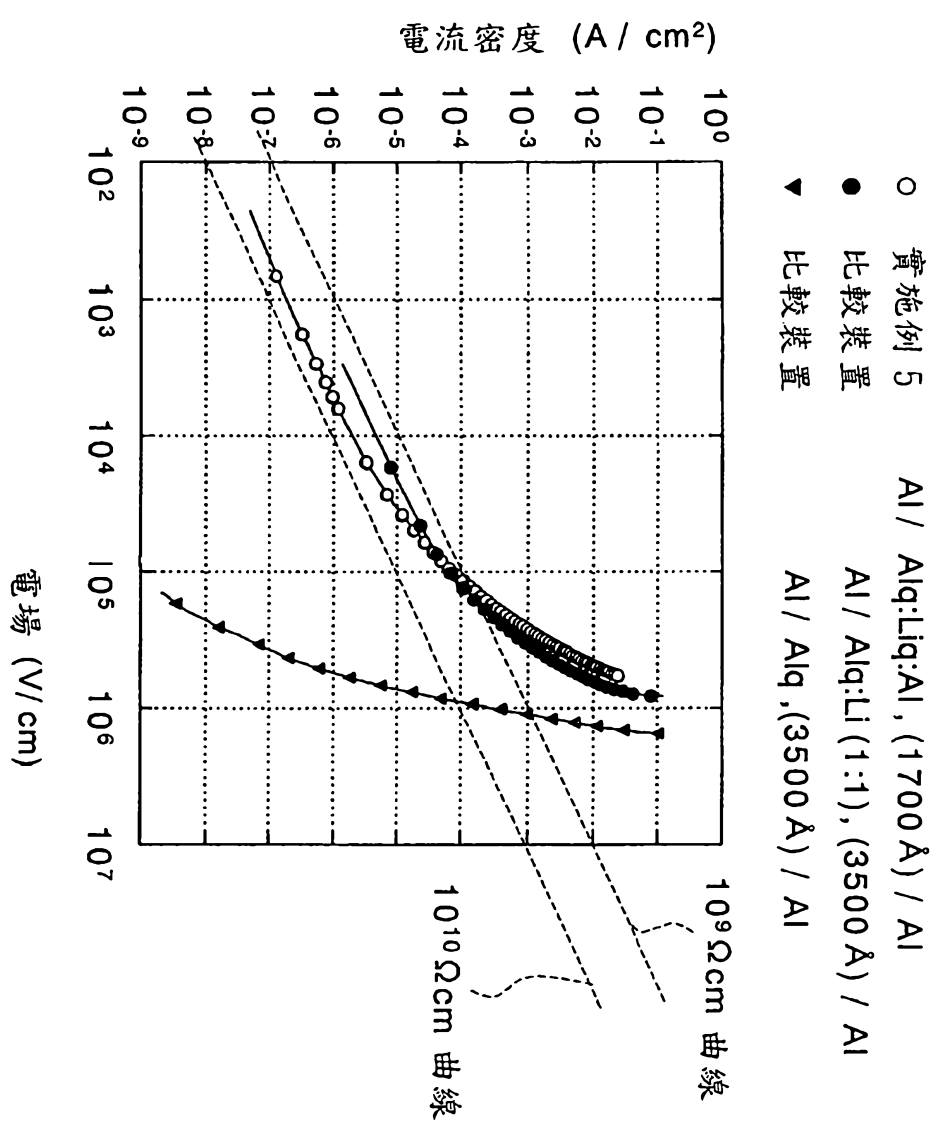
第十三圖



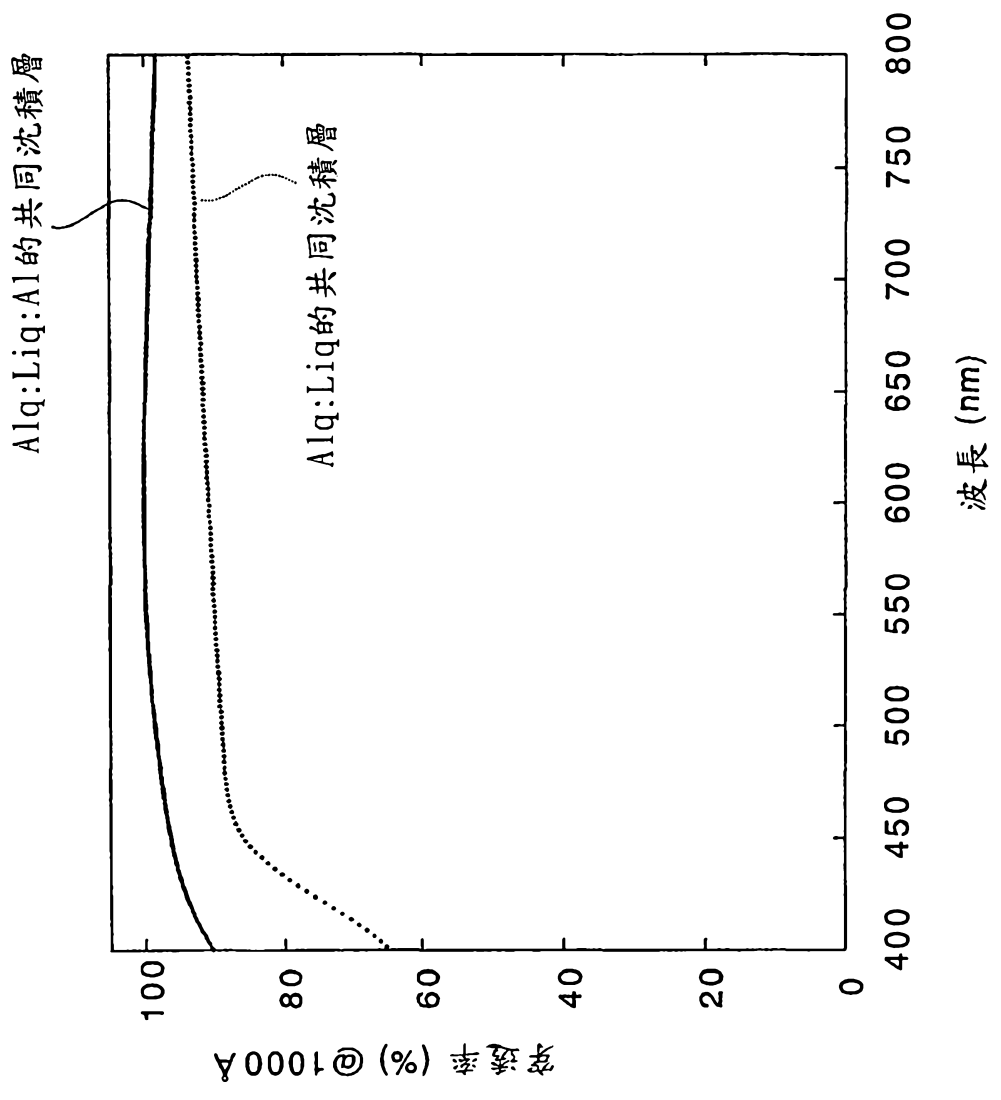
第十四圖

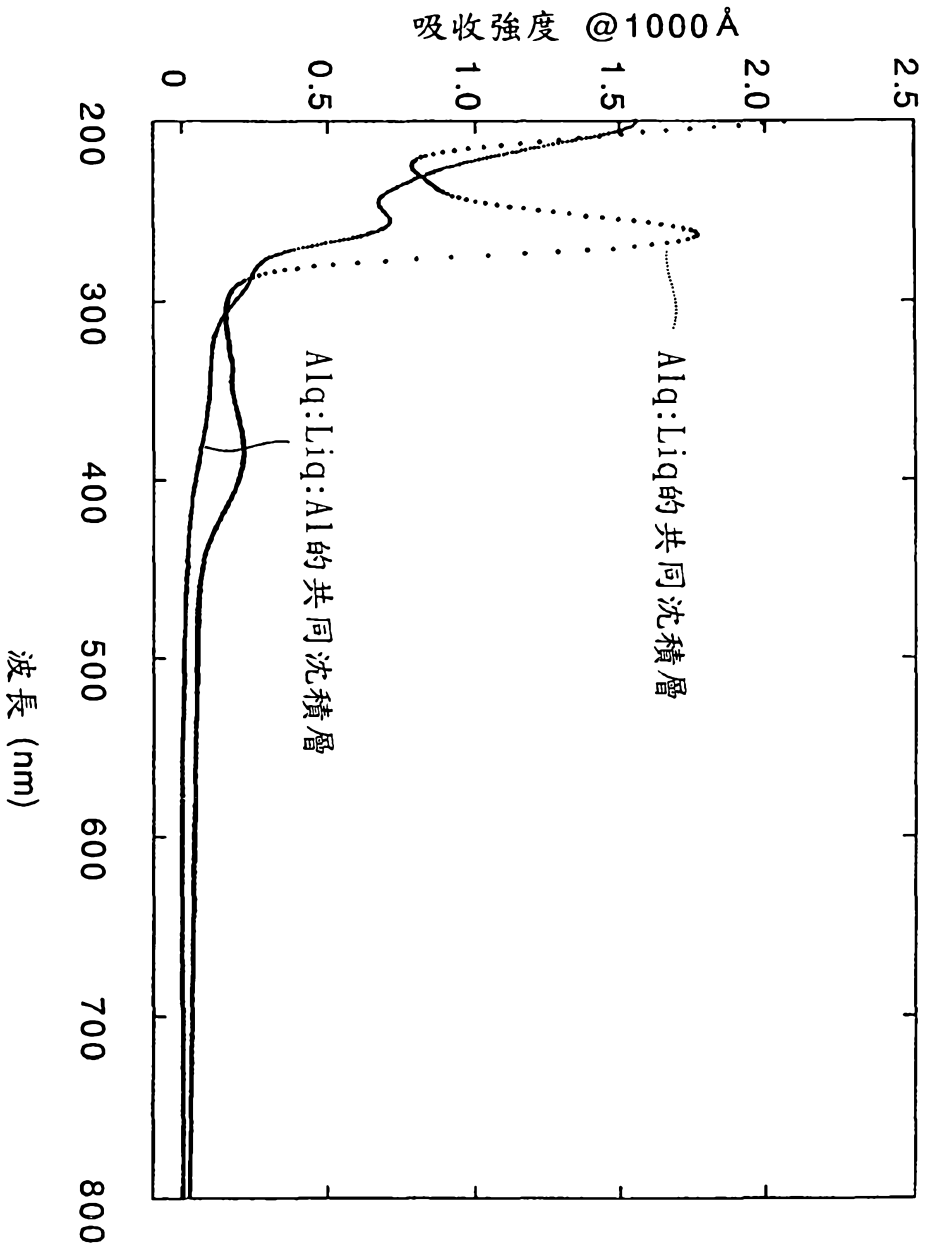


第十五圖



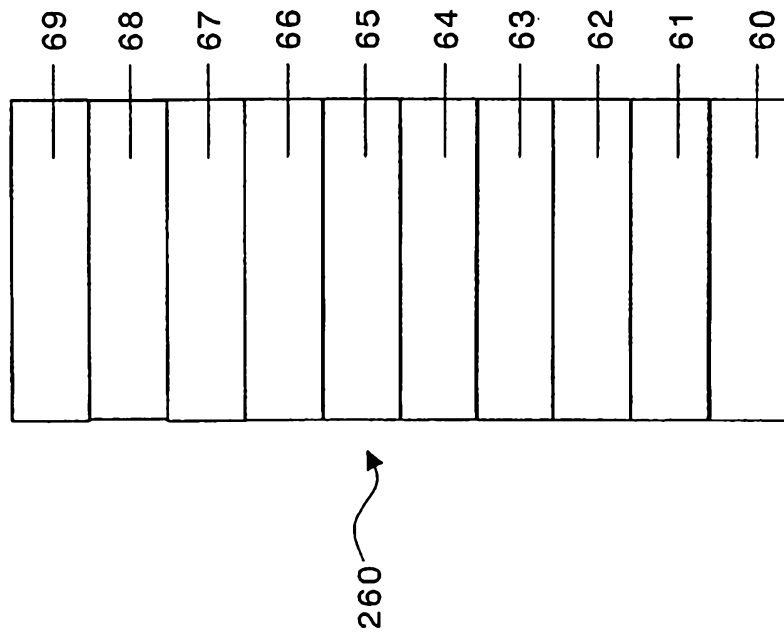
第十六圖



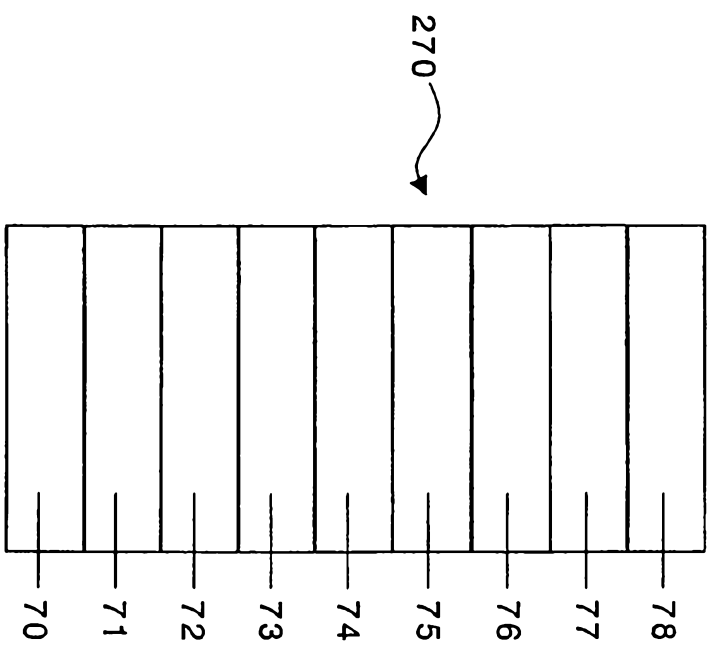


第十七圖

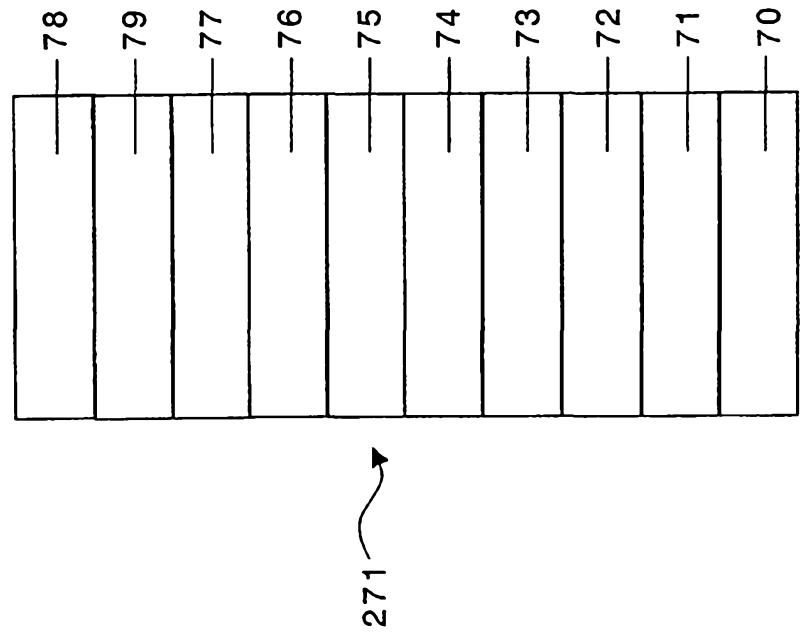
第十八圖

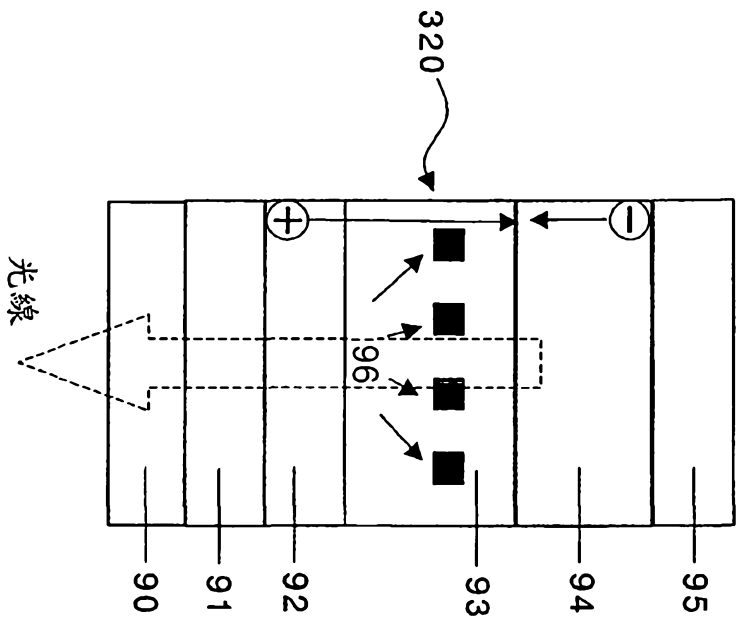


第十九圖

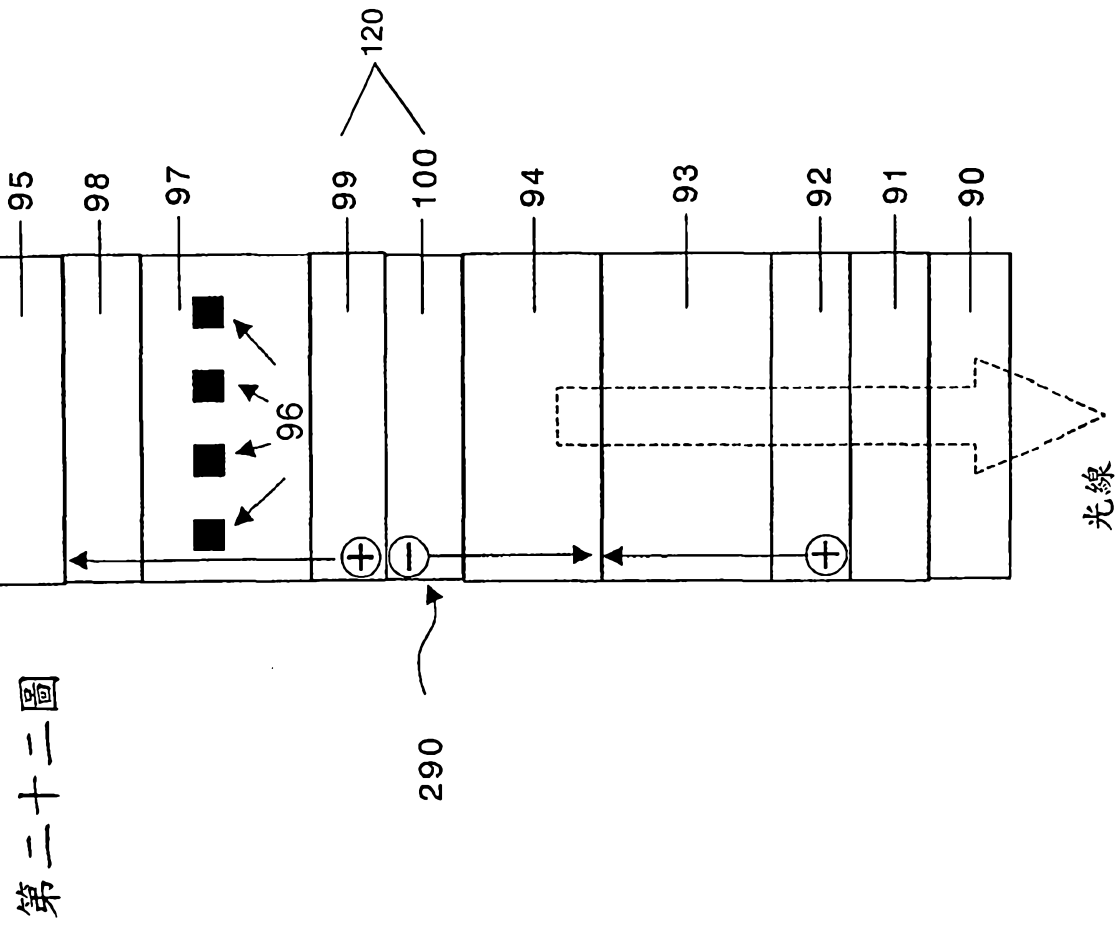


第二十圖

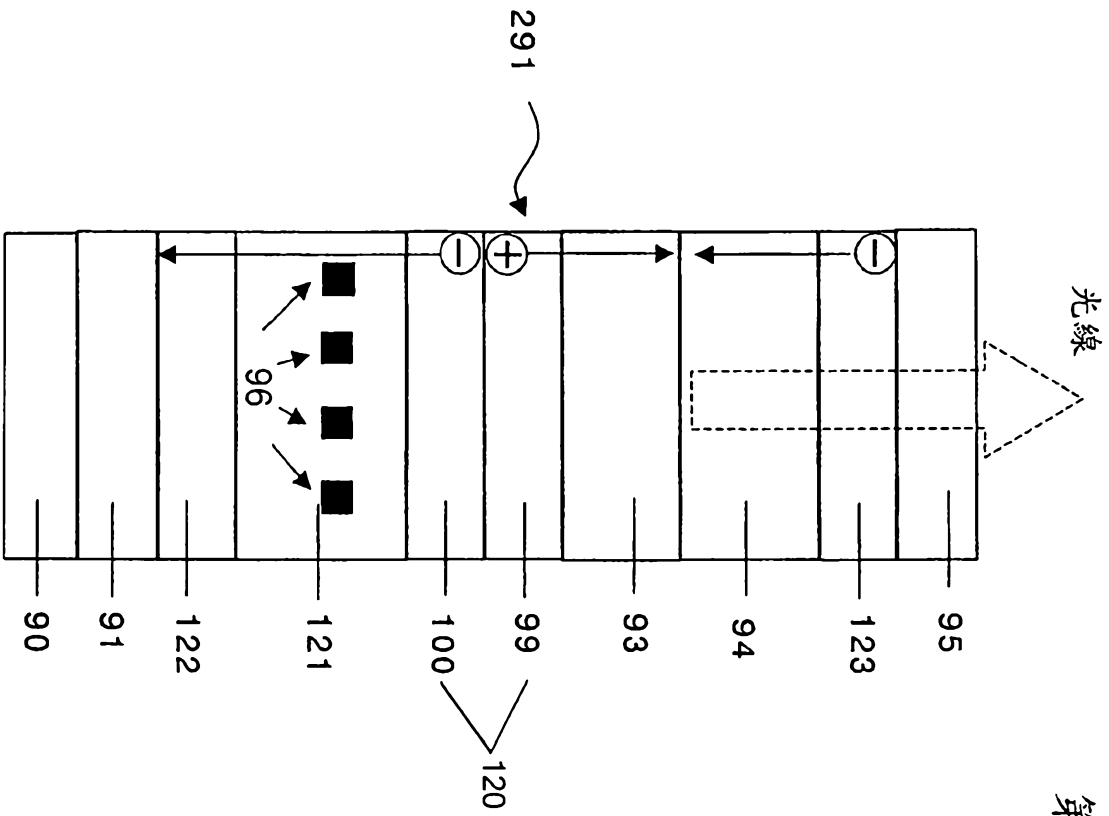




第二十一圖

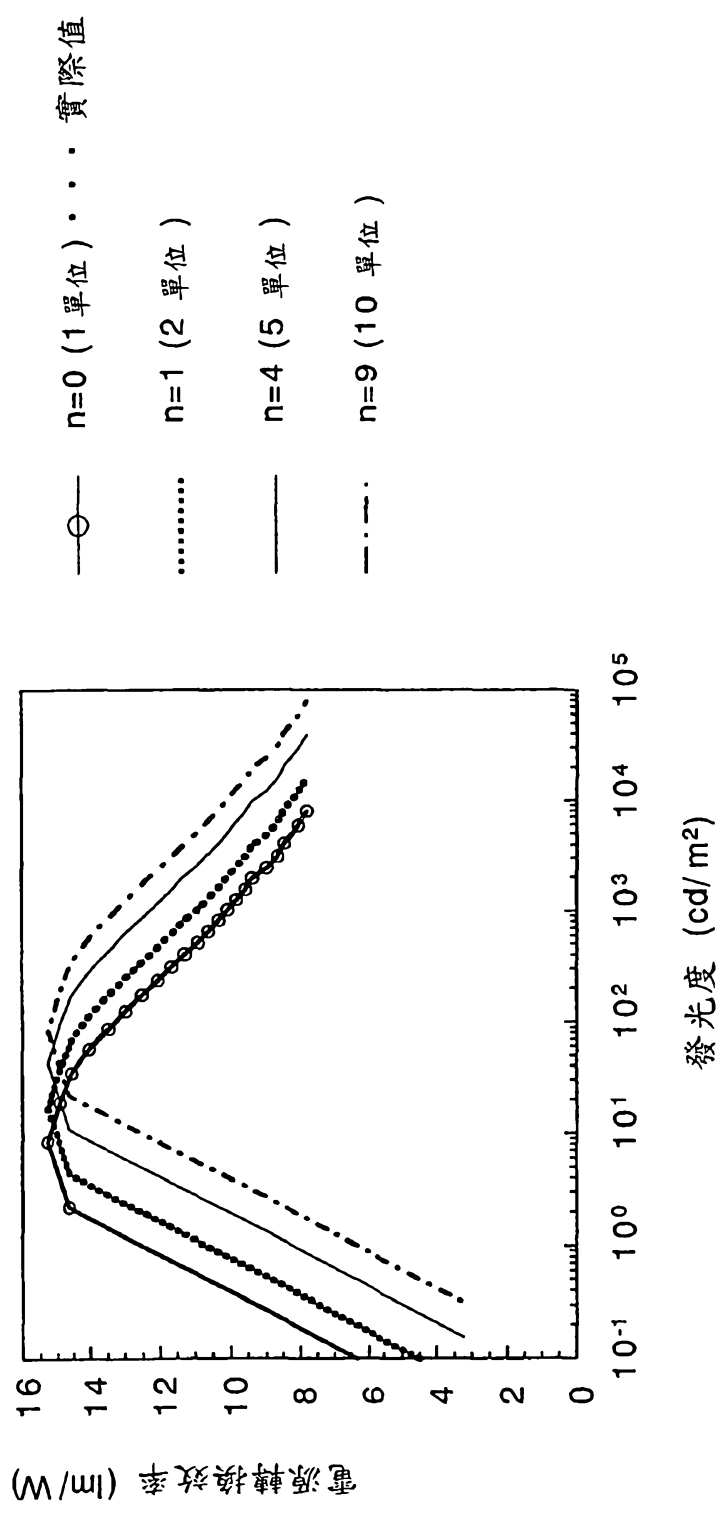


第二十二圖

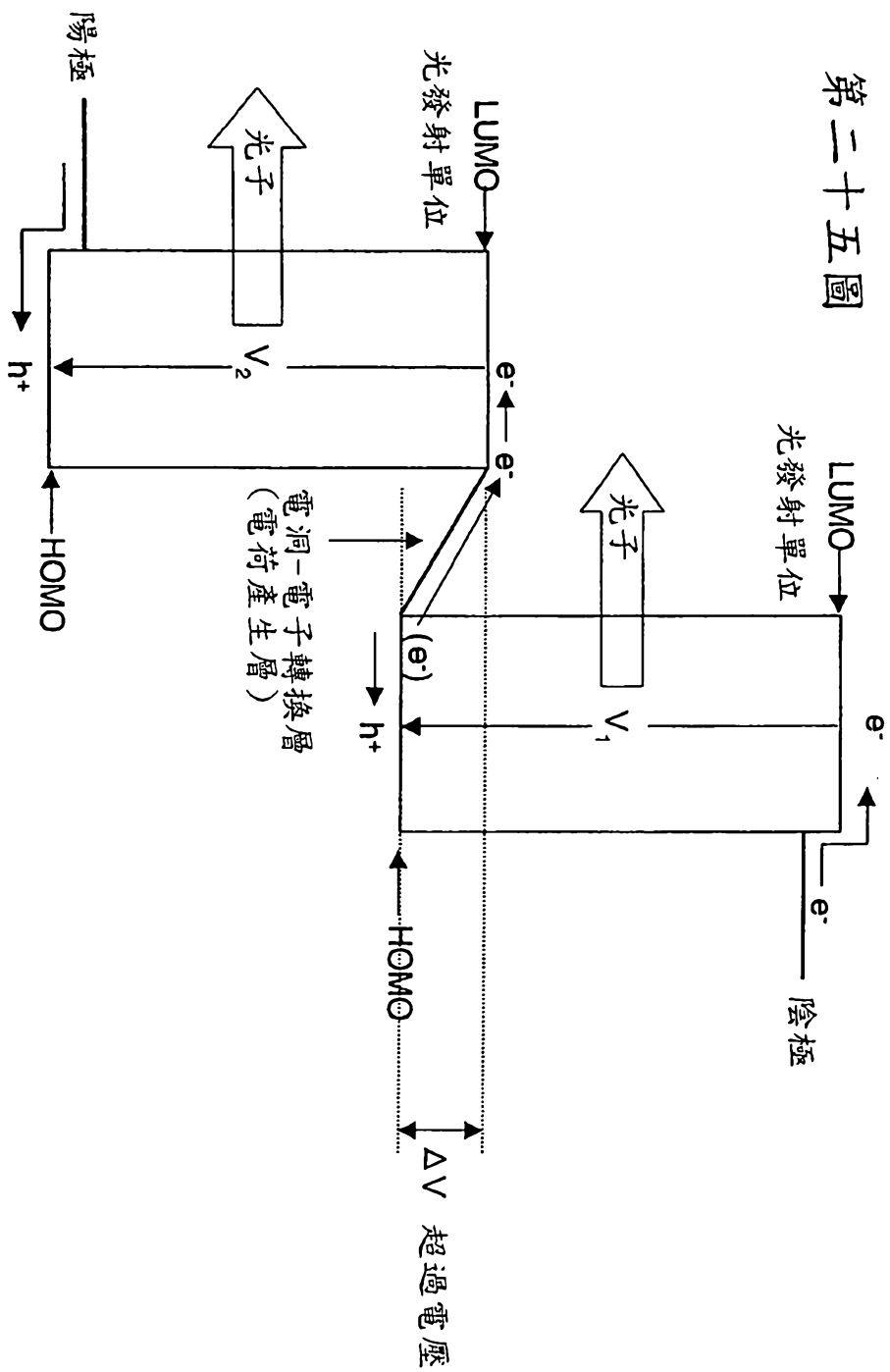


第二十三圖

第二十四圖



第二十五圖



第二十六圖

