

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480033673.1

[51] Int. Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/52 (2006.01)

H01L 51/56 (2006.01)

[43] 公开日 2006年12月20日

[11] 公开号 CN 1883062A

[22] 申请日 2004.9.14

[21] 申请号 200480033673.1

[30] 优先权

[32] 2003.9.15 [33] US [31] 10/662,083

[86] 国际申请 PCT/US2004/029834 2004.9.14

[87] 国际公布 WO2005/029607 英 2005.3.31

[85] 进入国家阶段日期 2006.5.15

[71] 申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 刘杰 J·J·香

A·R·杜加尔 C·M·A·赫勒

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 韦欣华 段晓玲

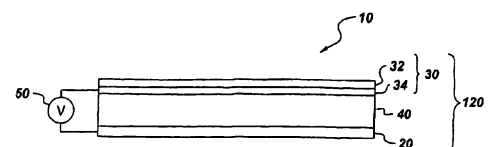
权利要求书6页 说明书11页 附图4页

[54] 发明名称

用于电子设备的复合电极

[57] 摘要

一种复合电极，其包括：第一层(32)，其包括至少一种金属的至少一种卤化合物，该金属选自碱金属和碱土金属；和第二层(34)，其包括导电材料。该第二层(34)置于第一层(32)与电子设备(10)的电活性材料(40)之间。该复合电极可用作有机发光设备或有机光伏设备的阴极。该复合电极可被生产为基本上透明。



1. 一种电子设备 (10), 其包括:
  - (a) 第一电极 (20);
  - (b) 第二电极 (30), 其包括
    - (1) 第一层 (32), 其包括至少一种金属的至少一种卤化合物, 该金属选自碱金属和碱土金属; 和
    - (2) 第二层 (34), 其包括导电材料; 和
  - (c) 置于该第一电极 (20) 和该第二电极 (30) 之间的电子活性材料 (40);

其中该第二层 (34) 置于该第一层 (32) 和该电子设备 (10) 的电子活性材料 (40) 之间。

2. 根据权利要求 1 的电子设备 (10), 其中该第二电极 (30) 的第一层 (32) 包括碱金属的至少一种卤化合物。

3. 根据权利要求 1 的电子设备 (10), 其中该第二电极 (30) 的第一层 (32) 包括碱金属的至少一种氟化合物。

4. 根据权利要求 3 的电子设备 (10), 其中该第二电极 (30) 的第一层 (32) 包括选自钠和钾的碱金属的至少一种氟化合物。

5. 根据权利要求 4 的电子设备 (10), 其中该第二电极 (30) 的第一层 (32) 的厚度为约 1nm-约 100nm。

6. 根据权利要求 1 的电子设备 (10), 其中该第二电极 (30) 的第二层 (34) 包括选自铝、银、金、锡、钙、镁、钇、镧系元素、其混合物、及其合金的材料。

7. 根据权利要求 1 的电子设备 (10), 其中该第二电极 (30) 的第二层 (34) 包括铝。

8. 根据权利要求 7 的电子设备 (10), 其中该第二电极 (30) 的第二层 (34) 的厚度为约 1nm-约 40nm。

9. 根据权利要求 1 的电子设备 (10), 其中该第一电极 (20) 包括选自氧化锡铟 (“ITO”)、氧化锡、氧化铟、氧化锌、氧化锌铟、氧化锡铟锌、氧化铋、及其混合物的金属氧化物。

10. 根据权利要求 1 的电子设备 (10), 其中该第一电极 (20) 包括至少一种选自银、铜、钨、镍、钴、铁、硒、锗、金、铂和铝的金

属。

11.根据权利要求1的电子设备(10),其中该电子设备(10)是有机发光设备,且该光电活性材料(40)选自聚(N-乙烯基吡唑) (“PVK”);聚(烷基芴)、聚(对亚苯基)、聚硅烷、1,3,5-三{正-(4-二苯基氨基苯基)苯基氨基}苯、苯基蒽、四芳基乙烯、香豆素、红荧烯、四苯基丁二烯、蒽、苝、六苯并苯、和其衍生物。

12.根据权利要求1的电子设备(10),其中该电子设备(10)是有机发光设备,且该光电活性材料(40)是光电活性材料(40)并选自乙酰丙酮铝、乙酰丙酮镓、乙酰丙酮铟、铝-(甲基吡啶基甲基酮)-双{2,6-二(叔丁基)苯酚盐}和铟-(4-甲氧基-甲基吡啶基甲基酮)-双(乙酰丙酮盐)。

13.根据权利要求1的电子设备(10),其中该电子设备(10)是有机发光设备,且该光电活性材料(40)是光电活性材料(40)并选自三(8-羟基喹啉合)铝及其衍生物。

14.根据权利要求1的电子设备(10),进一步包括额外层(36),其包括置于第二电极(30)的第一层(32)上的基本上透明的导电材料。

15.根据权利要求14的电子设备(10),其中该第二电极(30)的该第二层(34)包括铝并且厚度约1nm-约40nm,而且该额外层(36)包括选自ITO、氧化锡、氧化铟、氧化锌、氧化锌铟、氧化锡铟、氧化铟、及其混合物的金属氧化物。

16.根据权利要求15的电子设备(10),其中该第一电极(20)包括选自ITO、氧化锡、氧化铟、氧化锌、氧化锌铟、氧化锡铟、氧化铟、及其混合物的金属氧化物。

17.根据权利要求16的电子设备(10),其中该电子设备(10)是光伏 (“PV”) 电池,并且该电子活性材料(40)是PV材料。

18.一种发光设备(10),其包括:

(a) 第一电极(20);

(b) 第二电极(30),其包括

(1) 第一层(32),其包括至少一种金属的至少一种氟化合物,该金属选自钠和钾;该第一层(32)厚度为约1nm-约100nm;和

(1) 第二层(34),其包括铝并且厚度为约1nm-约40nm;和

(c) 置于该第一电极(20)和该第二电极(30)之间的有机发光材料(40); 该有机发光材料(40)包括聚芴;

其中该第二层(34)置于该第一层(32)和该电子设备(10)的有机发光材料(40)之间。

19.制备发光设备(10)的方法,该方法包括:

(a) 形成复合电极(30),其包括第一层(32),该第一层包括至少一种金属的至少一种卤化合物,该金属选自碱金属和碱土金属; 和第二层(34),该第二层包括导电材料;

(b) 将电子活性材料(40)置于该复合电极的第二层(34)上; 和

(c) 在电子活性材料(40)上形成额外电极(20)。

20.根据权利要求19的方法,其中该至少一种卤化合物是碱金属的氟化合物。

21.根据权利要求19的方法,其中该复合电极(30)的第二层(34)包括选自铝、银、金、锡、钙、镁、钇、镧系元素、其混合物、及其合金的金属。

22.根据权利要求19的方法,其中所述形成复合电极(30)包括将导电材料沉积于包括该卤化合物的第一层(32)上。

23.根据权利要求21的方法,其中该沉积步骤通过选自物理气相沉积、化学气相沉积、和溅射的方法来执行。

24.制备电子设备(10)的方法,其包括:

(a) 提供第一基材;

(b) 在该第一基材上形成第一层(32),该第一层(32)包括选自碱金属和碱土金属的至少一种金属的至少一种卤化合物;

(c) 在该第一层(32)上形成第二层(34),该第二层(34)包括导电材料;

(d) 在该第二层(34)上形成第三层(40),该第三层(40)包括电子活性材料(40); 和

(e) 在该第三层(40)上形成第四层(20),该第四层(20)包括基本上透明的导电材料。

25.根据权利要求24的方法,该至少一种卤化合物是碱金属的氟化合物。

26.根据权利要求 24 的方法,其中该第二层(34)包括选自铝、银、金、锡、其混合物、及其合金的金属。

27.根据权利要求 24 的方法,其中该第一层(32)和该第二层(34)的形成通过选自物理气相沉积、化学气相沉积和溅射的方法来执行。

28.根据权利要求 24 的方法,其中该第三层(40)的形成是通过选自旋转涂布、喷射涂布、浸渍涂布、辊涂、物理气相沉积和喷墨印刷的方法来执行。

29.制备电子设备的方法,其包括:

(a) 形成第一制品,该第一制品的形成包括;(1)提供第一基材;(2)在该第一基材上形成第一层(32),该第一层(32)包括选自碱金属和碱土金属的至少一种金属的至少一种卤化合物;(3)在该第一层(32)上形成第二层(34),该第二层包括导电材料;和(4)在该第二层(34)上形成第三层(40),该第三层包括电子活性材料(40);

(b) 形成第二制品,所述第二制品的形成包括:(1)提供第二基材(18);和(2)在该第二基材(18)上形成第四层(20),该第四层(20)包括基本上透明的导电材料;和

(c) 将第一制品和第二制品层压到一起使得该第四层(20)邻接于该第三层(40)。

30.根据权利要求 29 的方法,其中该层压的步骤包括将压力施加到该第一制品和该第二制品上。

31.根据权利要求 29 的方法,其中所述层压的步骤包括向第一制品和第二制品施加热量。

32. 制备电子设备(10)的方法,其包括:

(a) 形成第一制品,所述第一制品的形成包括;(1)提供第一基材;(2)在该第一基材上形成第一层(32),该第一层(32)包括选自碱金属和碱土金属的至少一种金属的至少一种卤化合物;(3)在该第一层(32)上形成第二层(34),该第二层(34)包括导电材料;

(a) 形成第二制品,所述第二制品的形成包括:(1)提供第二基材(18);和(2)在该第二基材(18)上形成第四层(20),该第四层(20)包括基本上透明的导电材料;和(3)在该第二层(34)上形成第三层(40),该第三层(40)包括电子活性材料(40);和

(b) 将第一制品和第二制品层压到一起使得该第二层(34)邻接于该第三层(40)。

33.根据权利要求32的方法,其中层压步骤包括对该第一制品和该第二制品施加压力。

34.根据权利要求32的方法,其中层压步骤包括对该第一制品和该第二制品施加热量。

35.制备电子设备(10)的方法,其包括:

(a) 形成第一制品,所述形成第一制品包括:(1)提供第一基材;(2)在该第一基材上形成第一层(32),该第一层(32)包括选自碱金属和碱土金属的至少一种金属的至少一种卤化合物;(3)在该第一层(32)上形成第二层(34),该第二层(34)包括导电材料;和(4)在该第二层(34)上形成保护层,该保护层包括能够被除去从而暴露该第二层(34)的材料;

(b) 除去该保护层从而暴露该第二层(34);

(c) 在该第二层(34)上形成第三层,该第三层(40)包括电子活性材料;和

(d) 在该第三层(40)上形成第四层(20),该第四层(20)包括基本上透明的导电材料。

36.根据权利要求35的方法,其中所述除去是通过选自加热或激光烧蚀的方法进行的。

37.一种复合电极(30),其包括:

(a) 第一层(32),其包括至少一种金属的至少一种卤化合物,该金属选自碱金属和碱土金属;和

(b) 第二层(34),其包括导电材料;其中该第二层(34)与电活性材料(40)接触。

38.根据权利要求37的复合电极(30),其中该复合电极(30)的第一层(32)包括碱金属的至少一种卤化合物。

39.根据权利要求37的复合电极(30),其中该复合电极(30)的第一层(32)包括碱金属的至少一种氟化合物。

40.根据权利要求37的复合电极(30),其中该复合电极(30)的第一层(32)包括选自钠和钾的碱金属的至少一种氟化合物。

41.根据权利要求40的复合电极(30),其中该复合电极(30)的

第一层(32)的厚度为约1nm-约100nm。

42.根据权利要求37的复合电极(30)，其中该复合电极(30)的第二层(34)包括选自铝、银、金、锡、钙、镁、钇、镧系元素、其混合物、及其合金的金属。

43.根据权利要求37的复合电极(30)，其中该复合电极(30)的第二层(34)包括铝。

44.根据权利要求43的复合电极(30)，其中该复合电极(30)的第二层(34)包括铝并且厚度为约1nm-约40nm。

## 用于电子设备的复合电极

### 发明背景

本发明一般地涉及具有至少一种有机活性材料的电子设备，并且更具体而言，涉及具有至少一种复合电极的这种设备。

除其它因素以外，电子设备的有效操作取决于通过电极和临近介质之间界面的电荷的有效输送。光电设备包括一类电子设备并且目前用于结合了光能和电能之间的转换原理的数种应用中。电致发光（“EL”）设备，其为该设备中的一种类型，可以被分类为有机或无机并且在图显和成像技术中是众所周知的。EL设备业已被生产为不同形状用于很多用途。然而无机EL设备通常需要高激活电压并且亮度低。另一方面，有机EL设备（“OELD”）近来愈发得以发展，除了制造简单以外，还具有更低激活电压和更高亮度的优点，因此预示着更加广泛的应用。

OELD通常是形成于例如玻璃或透明塑料的基材上的薄膜结构。有机EL材料的发光层和非必需的临近有机半导体层被夹入阴极和阳极之间。该有机半导体层可以是空穴（正电荷）注入或电子（负电荷）注入层并且也包括有机材料。用于发光层的材料可选自很多发出具有不同波长的光的有机EL材料。该发光有机层其自身可由多个亚层组成，各亚层包括不同的有机EL材料。现有技术中的有机EL材料可发出具有可见光谱中狭窄波长范围的电磁（“EM”）射线。除非特别指出，术语“EM射线”和“光”在本公开内容中可互换使用，通常指具有波长为从紫外（“UV”）至中红外“中-IR”范围内，或换言之，从约300nm至约10 $\mu$ m范围内的射线。

为电荷注入而在有机EL层/电极界面减少或消除势垒极大地有助于设备效率的改善。具有低功函的金属如碱金属和碱土金属常用于阴极材料中从而促进电子注入。然而，这些金属一旦暴露于环境则易于降解。因此，使用这些金属作为阴极材料的设备需要严格封装。此外，这些金属可迅速扩散进入临近的有机EL层，导致设备性能衰退。

其它光电设备如光伏电池(photovoltaic cells)也可得益于穿过活性层和临近阴极之间界面的电子输送的更低势垒。

因此，需要提供阴极材料，其有效允许电子移动穿过阴极和临近材料之间界面，且同时基本上保持该设备的长期稳定性。

### 发明概要

总体而言，本发明提供一种用于电子设备的复合电极，该复合电极包括：(a) 第一层，其包括至少一种金属的至少一种卤化合物，该金属选自碱金属和碱土金属；和 (b) 第二层，其包括导电材料；其中该第二层置于该第一层和该电子设备的电子活性材料之间。

在本发明的一个方面，该电子设备是光电设备。

在本发明的另一方面，该电子设备是有机电致发光 (“EL”) 设备，并且该活性材料是有机 EL 材料。

在本发明的另一方面，该卤化合物是氟化物。

在本发明的又一方面，该电子设备包括：(a) 第一电极；(b) 第二电极；和 (c) 置于该第一电极和该第二电极之间的电子活性材料；其中该第二电极包括：(1) 第一层，其包括至少一种金属的至少一种卤化合物，该金属选自碱金属和碱土金属；和 (2) 第二层，其包括导电材料；其中该第二层置于该第一层和该电子设备的电子活性材料之间。

在本发明的又一方面，一种用于制备电子设备的方法包括：(a) 形成复合电极，该复合电极包括：第一层，其包括至少一种金属的至少一种卤化合物，该金属选自碱金属和碱土金属；和第二层，其包括导电材料；(b) 将电子活性材料置于该复合电极的第二层上；和 (c) 在电子活性材料上形成额外电极。

通过熟读本发明的以下详细说明以及附图，本发明的其它特征和优点将变得明显，附图中相同的数字指相似的元件。

### 附图简述

附图 1 阐述了包括本发明复合电极的电子设备的实施方案。

附图 2 阐述了包括本发明复合电极的电子设备的另一实施方案，其中该复合电极包括基本透明的层。

附图 3 阐述了包括本发明复合电极的电子设备的另一实施方案，其中该复合电极包括基本透明的层和传导层。

附图 4 阐述了包括本发明复合电极的电子设备的另一实施方案，其中该设备负载于基材上。

附图 5 阐述了包括本发明复合电极的电子设备的另一实施方案，其中该复合电极被保护层保护。

附图 6 阐述了包括本发明复合电极的电子设备的另一实施方案，其中该设备也包括空穴注入增强层。

附图 7 阐述了包括本发明复合电极的电子设备的另一实施方案，其中该设备也包括空穴注入增强层和空穴输送层。

附图 8 阐述了包括本发明复合电极的电子设备的另一实施方案，其中该设备也包括电子注入和输送层。

附图 9 阐述了包括本发明复合电极的电子设备的另一实施方案，其中该设备也包括电子注入和输送层以及空穴阻挡层。

附图 10 阐述了包括本发明复合电极的 PV 电池。

附图 11 阐述了负载于基材上的包括本发明复合电极的 PV 电池。

附图 12 阐述了包括本发明复合电极的 PV 电池，其中光可从该 PV 电池两侧被吸收。

应当理解到这些附图是用于阐述目的，不应在任何方式上限制本发明，且并非按比例绘制。

#### 发明详述

本发明提供了用于电子设备的复合电极，该复合电极具有穿过该复合电极和临近材料之间界面的降低的电子输送势垒。有机 EL 设备和有机光伏电池是可从本发明复合电极得益的电子设备的非限制性实例。

总体而言，本发明提供了用于电子设备的复合电极，该复合电极包括：(a) 第一层，其包括至少一种金属的至少一种卤化合物，该金属选自碱金属和碱土金属；和 (b) 第二层，其包括导电材料；其中该第二层置于该第一层和该电子设备的电子活性材料之间。

附图 1 示意性地阐述了包括本发明复合电极的电子设备 10。该电子设备 10 可以是光电设备，其包括：(a) 阳极 20；(b) 复合阴极 30；和 (c) 置于阳极 20 和阴极 30 之间的光电活性材料 40；其中该复合阴极 30 包括：(1) 第一层 32，其包括至少一种金属的至少一种卤化合物，该金属选自碱金属和碱土金属；和 (2) 第二层 34，其包括导电材料；其中该第二层 34 置于该第一层 32 和该电子设备 10 的光电活性材料 40 之间。

在本发明的一个实施方案中，光电设备 10 是有机电致发光（“EL”）设备，其中，该光电活性材料 40 是有机 EL 材料，当由电源 50 供应的电势差被施加通过阳极 20 和复合阴极 30 时，该光电活性材料发光。

复合电极 30 的第一层 32 优选包括选自碱金属的至少一种金属的至少一种氟化合物；更优选地，选自钠、钾和铯的至少一种碱金属的至少一种氟化合物；且最优选地选自钠和钾的至少一种碱金属的至少一种氟化合物。复合电极 30 的第二层 34 包括导电材料，例如选自铝、银、金、锡、钙、镁、其混合物、及其合金的金属。该第二层 34 也可包括选自钇、铈、镧系元素、其混合物、及其合金的材料。优选地，该第二层 34 包括铝。

在附图 2 所阐述的另一实施方案中，其中理想的是提供基本上透明的阴极，复合电极或阴极 30 可包括：（1）无机卤化物层 32，其包括选自碱金属和碱土金属的金属的至少一种卤化合物；和（2）基本上透明的、导电的层 36。术语“基本上透明”指允许至少 50%，优选至少 80%，且更优选至少 90% 的可见波长范围的光以小于或等于 10 度的入射角度输送通过厚度约 0.5 微米的膜。层 32 包括选自以上所列卤化合物。层 36 包括基本上透明的导电材料，例如基本上透明的导电金属氧化物，例如选自氧化锡铟（“ITO”）、氧化锡、氧化铟、氧化锌、氧化锌铟、氧化锡铟铟、氧化铟、及其混合物的材料。层 36 的厚度范围为约 10nm 至约 500nm，优选约 10nm 至约 200nm，且更优选约 50nm 至约 200nm。

在附图 3 所阐述的另一实施方案中，复合电极或阴极 30 可包括：（1）导电金属层 34，其包括至少一种选自铝、银、金、锡、钙、镁、钇、铈、镧系元素、其混合物、及其合金的材料；（2）无机卤化物层 32，其包括选自碱金属和碱土金属的金属的至少一种卤化合物；和（3）基本上透明的、导电的层 36。层 36 包括基本上透明的导电材料，例如基本上透明的导电金属氧化物，例如选自氧化锡铟（“ITO”）、氧化锡、氧化铟、氧化锌、氧化锌铟、氧化锡铟铟、氧化铟、及其混合物的金属氧化物。优选地，层 34 的材料是铝，且层 36 的材料是 ITO。层 32 包括选自碱金属和碱土金属的至少一种金属的卤化合物。层 32 优选包括选自钠、钾、和铯的至少一种碱金属的氟化物；且更优选地

选自钠和钾的至少一种碱金属的氟化物。

根据本发明的一个方面，通过选自物理气相沉积、化学气相沉积和溅射的方法将层 32、34 和 36 沉积于下面层或材料上。层 34 厚度为约 1nm 至约 40nm，优选约 1nm 至约 20nm，且更优选约 10nm 至约 20nm。层 32 厚度为约 1nm 至约 100nm，优选约 4nm 至约 40nm，且更优选约 4nm 至约 10nm。

根据本发明另一方面，层 32 负载于基材上，该基材由例如玻璃、金属或导电氧化物（例如氧化锡铟（“ITO”）、氧化锡、氧化铟、氧化锌、氧化铟、氧化锡铟、氧化铟、及其混合物）制成。然后层 34 优选从气相沉积到层 32 上。尽管申请人并不希望被任何具体理论所束缚，但是据信金属蒸汽例如铝蒸汽将卤化合物如碱金属卤化物或碱土卤化物分解为碱金属或碱土金属与卤化铝。碱金属或碱土金属原子随后从金属卤化物层 32 扩散到层 34 的表面。当金属层 34 邻接于光电活性材料 40 设置时，该界面中存在的碱或碱土金属降低了电子输送通过该界面的势垒。

光电设备 10 的阳极 20 包括具有高功函的材料；例如大于约 4.4eV，例如约 5eV-约 7eV。ITO 通常用于此目的。ITO 对光输送基本透明并且允许从有机电致发光层 40 发射的光轻易地逃逸通过 ITO 阳极层而没有被严重削弱。其它适合用作阳极层的材料是氧化锡、氧化铟、氧化锌、氧化铟、氧化锡铟、氧化铟、及其混合物。阳极层 20 可通过物理气相沉积、化学气相沉积或溅射的方法沉积于下层元件上。包括该导电氧化物的阳极厚度可以为约 10nm 至约 500nm，优选约 10nm 至约 200nm，且更优选约 50nm 至约 200nm。薄的、基本上透明的金属层也是适合的；例如具有厚度小于约 50nm，优选小于约 20nm 的层。适合用于阳极 20 的金属是具有高功函例如大于约 4.4eV 的那些，例如银、铜、钨、镍、钴、铁、硒、锗、金、铂、铝、或其混合物或合金。在一个实施方案中，其中该阳极 20 的透明度并不关键，其厚度可大于约 50nm。

在如附图 4 所阐述的一个实施方案中，阳极层 20 负载于基本上透明的基材 18 上，该基材由基本上透明的玻璃或聚合材料制成。

光电设备 10 可有利地包括置于阴极层 30 上的保护层 100，如附图 5 所示，以提供设备 10 敏感组分的抗物理损害或化学侵蚀的保护性。

保护层 100 可包括基本上透明的聚合物或玻璃。

在一个实施方案中，光电设备 10 是发光设备，其中有机 EL 层 40 作为空穴和电子二者的输送介质。在该层中这些电荷种类结合形成了激子并降低到较低能量水平，同时发射出可见光范围内的 EM 射线。例如，一种有机 EL 材料被选择在蓝色区域（波长范围为约 380nm-约 500nm）电致发光。在其它波长区域中也电致发光的其它有机材料可被引入到该光电设备 10 中。该有机 EL 层 40 的厚度优选保持在约 100-约 300nm 范围内。该有机 EL 材料可以是具有不饱和键的聚合物、共聚物、聚合物的混合物、或较低分子量的有机分子。该材料具有离域  $\pi$ -电子体系，其给该聚合物链或有机分子提供了负载具有高流动性的正和负电荷的能力。

合适的发蓝光 EL 聚合物是聚(N-乙烯基吡唑) (“PVK”，发射约 380-500nm 波长的紫-蓝光)；聚(烷基芴)例如聚(9,9-二己基芴) (410-550nm)，聚(二辛基芴) (在 EL 发射峰波长为 436nm)，或聚{9,9-双(3,6-二氧杂庚基)-芴-2,7-二基} (400-550nm)；聚(对亚苯基)及其衍生物例如聚(2-癸氧基-1,4-亚苯基) (400-550nm)。这些聚合物或基于一种或多种这些聚合物的共聚物和其它的混合物可用于调节所发光线的颜色。

另一类合适的发射蓝光的 EL 聚合物是聚硅烷。聚硅烷是直链硅主链聚合物，由多种烷基和/或芳基侧链基团取代。它们是准一维材料，沿聚合物主链具有离域  $\sigma$  共轭电子。聚硅烷的例子是聚(二-正丁基硅烷)，聚(二-正戊基硅烷)，聚(二-正己基硅烷)，聚(甲基苯基硅烷)，和聚{双(对-丁基苯基)硅烷}，其公开于 H. Suzuki 等."Near-Ultraviolet Electroluminescence From Polysilanes," 331 Thin Solid Films 64-70 (1998)。这些聚硅烷发出波长为约 320nm-约 420nm 的光。

分子量低于例如约 10000 的由大量芳族单元制成的有机材料也是适合的发蓝光材料。这些材料的例子是 1,3,5-三{正-(4-二苯基氨基苯基)苯基氨基}苯，其在发射波长为 380-500nm 的光。该有机 EL 层也可由较低分子量的有机分子制备而成，例如苯基蒽、四芳基乙烯、香豆素、红荧烯、四苯基丁二烯、蒽、菲、六苯并苯、或其衍生物。这些材料通常发出最大波长约 520nm 的光。而且其它合适的材料是低分子量的金属有机配合物，例如铝-、镓-、和铟-乙酰丙酮盐，其发出

415-457nm 波长范围内的光，铝-(甲基吡啶基甲基酮)-双{2, 6-二(叔丁基)苯酚盐}或铟-(4-甲氧基-甲基吡啶基甲基酮)-双(乙酰丙酮盐)，其在 420-433nm 范围发光。

发光设备 10 的有机 EL 层 40 可包括发出其它可见光波长的光的材料。例如发红光的有机 EL 材料公开于 2002 年 12 月 23 日提交的题为“White Light-Emitting Organic Electroluminescent Devices”的美国专利申请 10/328, 263 中，该申请具有相同的受让人，本文将该专利申请全文引入作为参考。

其它合适的在可见光波长范围发光的有机 EL 材料是 8-羟基喹啉的有机金属配合物，例如三(8-羟基喹啉合(quinolinolato))铝及其衍生物。

有机 EL 层 40 可通过例如物理气相沉积、旋转涂布、喷射涂布、浸渍涂布、辊涂、或喷墨印刷的方法沉积于下面层上。

包括阳极 20、阴极 30、EL 层 40 的组合件在此称为“发光件”，并由数字 120 标示。

除有机 EL 层 40 以外，在发光件 120 中可包括一个或多个额外有机层以增加整个设备 10 的效率。例如，这些额外层可用于增强电荷注入(电子或空穴注入增强层)或输送(电子或空穴输送层)进入有机 EL 层。这些层各自的厚度保持在约 500nm 以下，优选约 100nm 以下。它们可在设备 10 的制造期间被施加，通过常规方法例如旋转涂布、喷射涂布、浸渍涂布、辊涂、或物理或化学气相沉积。在本发明的一个实施方案中，如附图 6 所示，空穴注入增强层 22 形成于阳极层 20 和有机 EL 层 40 之间从而在给定正向偏压提供更高的注入电流和/或在设备故障之前提供更高的最大电流。因此，空穴注入增强层帮助空穴从阳极的注入。用于该空穴注入增强层的合适材料是 p 型掺杂的传导性聚合物，例如聚(3, 4-乙二氧基噻吩) (“PEDOT”)、聚苯胺、或 US5998803 中公开的基于亚芳基的化合物，本文将其引入作为参考；例如 3, 4, 9, 10-萘四羧酸二酐或双(1, 2, 5-噻二唑)-对-喹啉并双(1, 3-二硫杂环戊二烯)。

在本发明的另一实施方案中，如附图 7 所示，发光件 120 还包括置于空穴注入增强层 22 和有机 EL 层 40 之间的空穴输送层 24。空穴输送层 24 具有输送空穴和阻挡电子输送的功能，因此空穴和电子在有

机 EL 层 40 中得以最佳结合。适于该空穴输送层的材料是三芳基二胺、四苯基二胺、芳族叔胺、脞衍生物、咪唑衍生物、三唑衍生物、咪唑衍生物、具有氨基的噁二唑衍生物、其聚合物、其混合物、和聚噻吩，如 US6023371 中所公开，本文将其引入作为参考。

在本发明的又一实施方案中，如附图 8 的示意性所示，发光件 120 包括额外层 42，其置于阴极 30 的导电层 34 和有机 EL 层 40 之间。层 42 具有注入和输送电子到有机 EL 层 40 的结合功能。适于该电子注入和输送层的材料是 8-羟基喹啉的金属有机配合物如三(8-羟基喹啉合)铝；芪衍生物；萸衍生物；茛衍生物；金属 thioxinoid 化合物；噁二唑和金属螯合物；吡啶衍生物；嘧啶衍生物；喹啉衍生物；喹喔啉衍生物；二苯基醌衍生物；硝基取代的茛衍生物；和三嗪；如 US6023371 和 6392250 中的公开内容，本文将其引入作为参考。

在本发明的另一实施方案中，如附图 9 所示，空穴阻挡层 44 置于电子注入和输送层 42 与 EL 层 40 之间。空穴阻挡层 44 用于防止空穴达到阴极 30（在此空穴会浪费损失）。通常，电子输送材料如以上公开的那些，也具有空穴阻挡性能。具体而言，用于空穴阻挡层 44 的合适材料是聚(N-乙烯咪唑)、浴铜灵(“BCP”)、二(2-甲基-8-羟基喹啉)三苯基硅醇合铝(III)、二(2-甲基-8-羟基喹啉)4-苯酚合铝(III)、和二(2-甲基-8-羟基喹啉)4-苯基苯酚合铝(III)。

另一种类型的光电设备是光伏(“PV”)电池，其可得益于穿过电极和临近光电活性物质之间界面的有效电子输送。本发明的复合电极可有益地被包括到这种 PV 电池中。附图 10 示意性地显示了 PV 电池 210，其包括一对电极 220 和 230 和置于其间的光子吸收 PV 材料 240。当该 PV 材料 240 被光照射时，在 PV 材料 240 中束缚于原子的电子被光能释放从而自由运动。因此，产生游离电子和空穴。游离电子和空穴被有效地分隔使得电能被连续抽取。游离电子运动通过半导体 PV 材料 240 并流动通过电极之一，例如电极 230（有时也已知为太阳能电极(solar electrode)或产电子电极)。在一个实施方案中，电极 230 是本发明的复合电极，并且包括：(1) 第一层 232，包括选自碱金属和碱土金属的至少一种金属的至少一种卤化合物；和(2) 第二层 234，包括导电材料；其中该第二层 234 置于第一层 232 和 PV 电池 210 的 PV 材料 240 之间。电力负荷 250 连接于电极 220 和 230 以完成

电路。

很多种类型的 PV 材料 240 可用于本发明的实施方案。例如 PV 材料 240 可以是硅半导体材料、例如由光子吸收有机染料（或发色团）敏化的  $\text{TiO}_2$  的半导体材料、或一对包括电子供体材料和电子受体材料的有机半导体材料。半导体材料的非限制性实例公开于 2003 年 6 月 23 日提交的题为“Tandem Photovoltaic Cell Stacks”、并具有相同受让人的美国专利申请 10/424276 中，本文将全文引入作为参考。

电极 220 包括选自上述结合发光设备 10 公开的电极 20 的材料。电极 230 的层 232 和 234 包括选自以上分别结合层 32 和 34 公开的那些材料。

在另一实施方案中，如附图 11 所示，电极 220 可负载于包括玻璃或者聚合材料的基本上透明的基材 218 之上。

备选地，如附图 12 所示，理想的是允许光穿透基本上透明的电极 220 和 230。在该情况下，电极 230 的层 234 可以非常薄，例如具有厚度约 1nm-约 40nm，优选低于 20nm。包括基本上透明的导电氧化物的层 236 置于卤化物层 232 上。适于层 236 的材料是以上关于发光设备 10 的层 36 公开的那些。

现在描述制备具有复合电极的电子设备的方法。该方法包括：(a) 形成复合电极，其包括第一层，该第一层包括至少一种金属的至少一种卤化合物，该金属选自碱金属和碱土金属；和第二层，该第二层包括导电材料；(b) 将电子活性材料置于该复合电极的第二层上；和 (c) 在电子活性材料上形成额外电极。

在另一实施方案中，形成复合阴极包括将例如选自铝、银、金、锡、钙、镁、钇、铈、镧系元素、其混合物、及其合金的导电材料沉积于包括所述至少一种卤化合物的第一层上。

无机和金属层的形成，例如复合电极或阳极层，可通过例如物理气相沉积、化学气相沉积、或溅射的方法来执行。

有机层的形成，例如有机发光材料层或有机 PV 材料层，可通过例如旋转涂布、喷射涂布、浸渍涂布、辊涂、喷墨印刷、物理气相沉积、或化学气相沉积的方法来执行。

备选地，制备电子设备的方法包括：(a) 提供第一基材；(b) 在该第一基材上形成第一层，该第一层包括选自碱金属和碱土金属的

至少一种金属的至少一种卤化合物；(c)在该第一层上形成第二层，该第二层包括导电材料；(d)在该第二层上形成第三层，该第三层包括电子活性材料；和(e)在该第三层上形成第四层，该第四层包括基本上透明的导电材料。

在一个实施方案中，该第二层的导电材料包括选自铝、银、金、锡、钇、铈、镧系元素、其混合物、及其合金的材料。优选地，该第二层包括铝。

在另一实施方案中，该第四层的基本上透明的导电材料包括选自ITO、氧化锡、氧化铟、氧化锌、氧化铟锌、氧化锡铟锌、氧化铋、及其混合物的基本上透明的导电金属氧化物。

在本发明的又一实施方案中，制备电子设备的方法包括：(a)形成第一制品，该第一制品的形成包括：(1)提供第一基材；(2)在该第一基材上形成第一层，该第一层包括选自碱金属和碱土金属的至少一种金属的至少一种卤化合物；(3)在该第一层上形成第二层，该第二层包括导电材料；和(4)在该第二层上形成第三层，该第三层包括电子活性材料；(b)形成第二制品，该第二制品的形成包括：(1)提供第二基材；和(2)在该第二基材上形成第四层，该第四层包括基本上透明的导电材料；和(c)将第一制品和第二制品层压到一起使得该第四层邻接于该第三层。

在本发明的又一实施方案中，制备电子设备的方法包括：(a)形成第一制品，该第一制品的形成包括：(1)提供第一基材；(2)在该第一基材上形成第一层，该第一层包括选自碱金属和碱土金属的至少一种金属的至少一种卤化合物；和(3)在该第一层上形成第二层，该第二层包括导电材料；(b)形成第二制品，该第二制品的形成包括：(1)提供第二基材；(2)在该第二基材上形成第四层，该第四层包括基本上透明的导电材料；和(3)在该第四层上形成第三层，该第三层包括电子活性材料；和(c)将第一制品和第二制品层压到一起使得该第二层邻接于该第三层。

在又一实施方案中，将该第一制品和第二制品进行的层压是通过在将其放到一起之后对这些制品施加热量或压力而执行的。

在本发明的又一实施方案中，制备电子设备如光电设备的方法包括：(a)形成第一制品，该第一制品的形成包括：(1)提供第一基

材；(2)在该第一基材上形成第一层，该第一层包括选自碱金属和碱土金属的至少一种金属的至少一种卤化合物；(3)在该第一层上形成第二层，该第二层包括导电材料；和(4)在该第二层上形成保护层，该保护层包括能够被除去从而暴露该第二层的材料；(b)除去该保护层从而暴露该第二层；(c)在该第二层上形成第三层，该第三层包括电子活性材料，例如光电活性材料；和(d)在该第三层上形成第四层，该第四层包括基本上透明的导电材料。

在又一实施方案中，除去保护层是在封闭环境中执行的，其提供清洁环境从而防止该环境中存在的化学反应性种类侵蚀包括该第一和第二层的材料。

在又一实施方案中，该保护层可以是有机聚合物，并且除去该保护层是通过例如加热或激光烧蚀的方法进行的。

尽管本文记载了各种实施方案，但是应当由说明书认识到元件、变形、等同物、或其改进的各种结合都可以由本领域技术人员做出，并且仍旧处于所附权利要求所限定的本发明的范围之内。

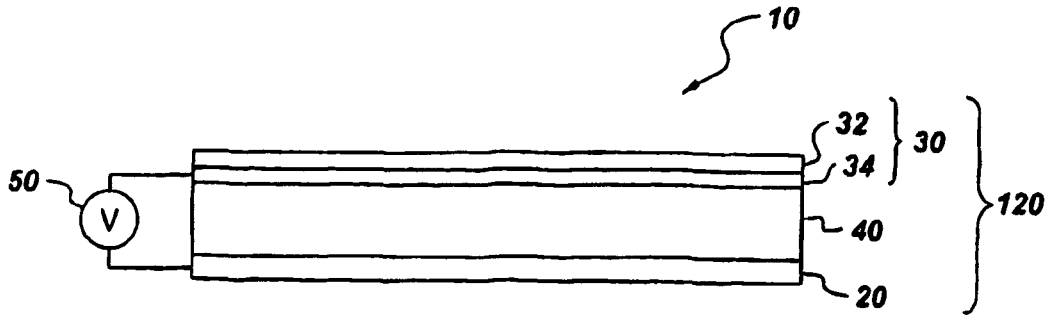


图 1

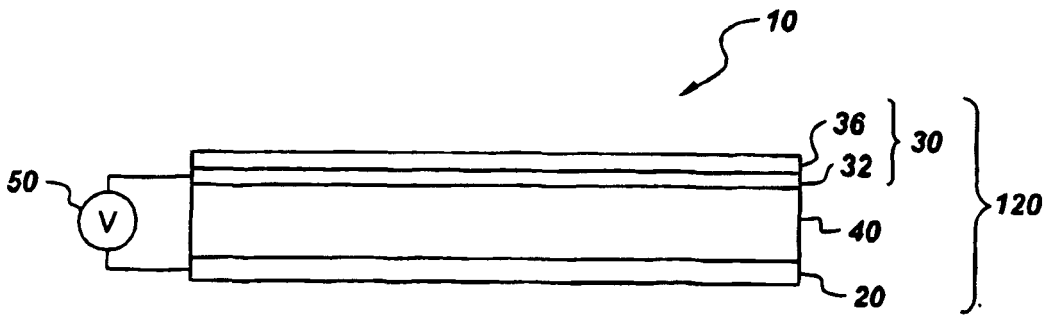


图 2

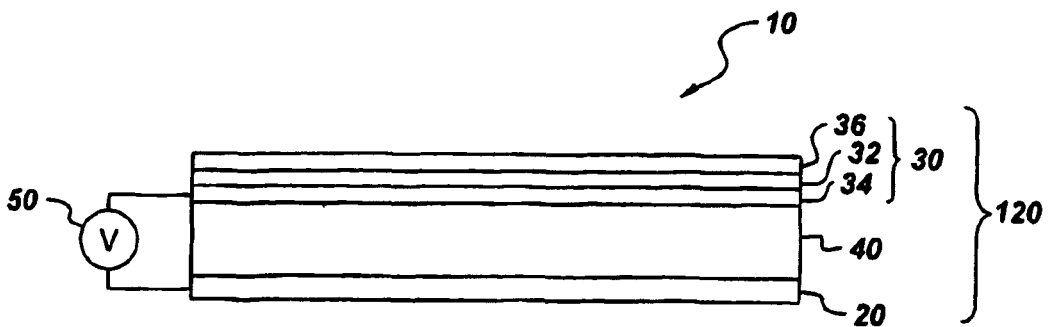


图 3

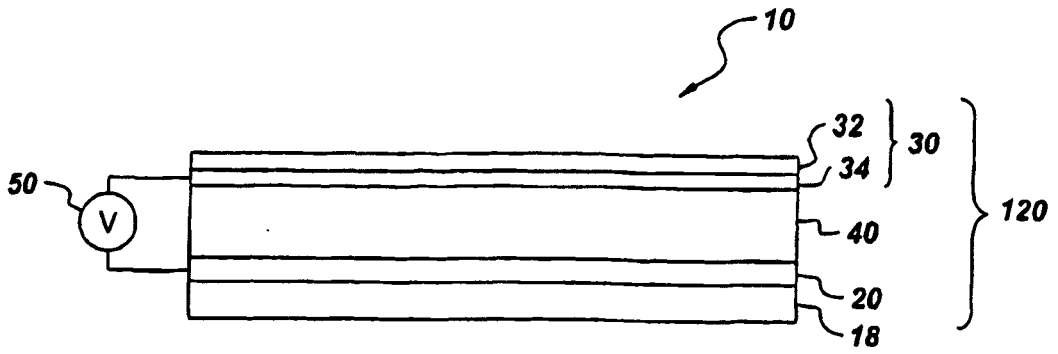


图 4

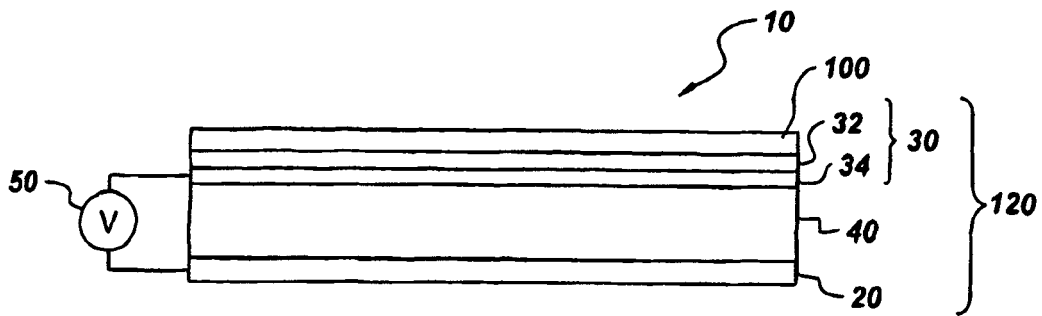


图 5

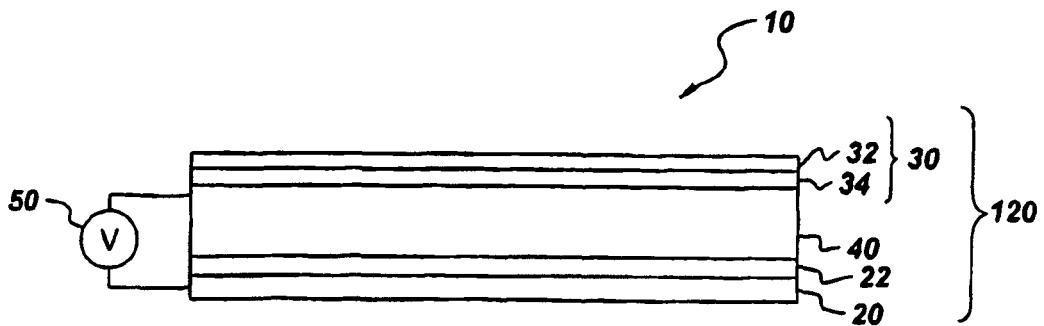


图 6

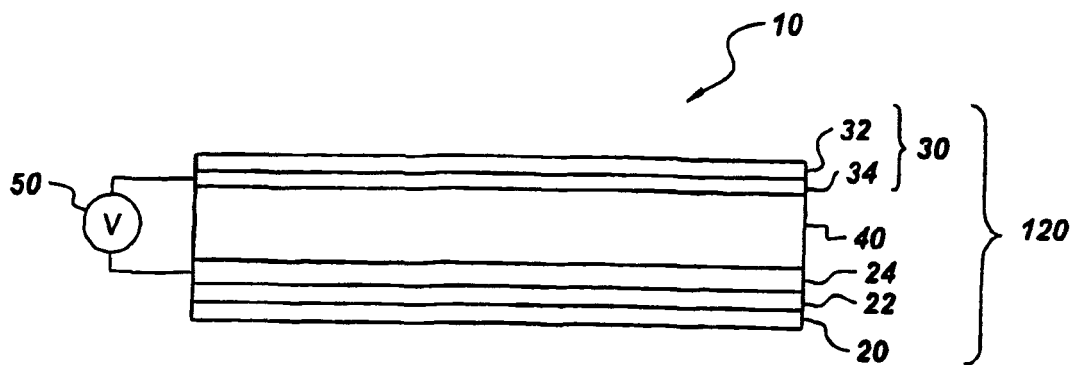


图 7

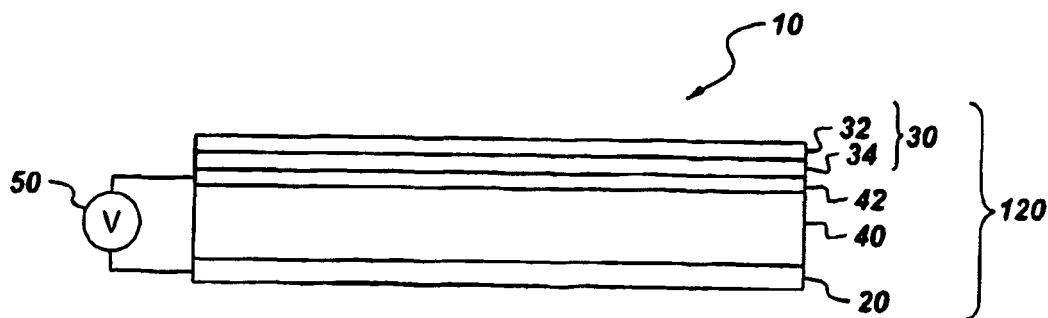


图 8

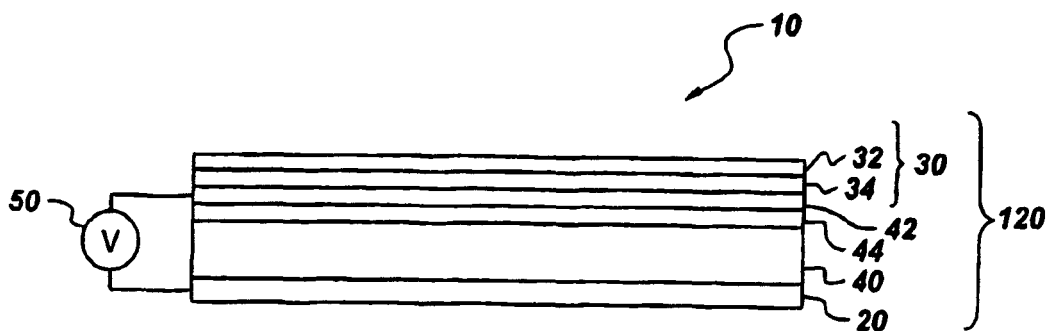


图 9

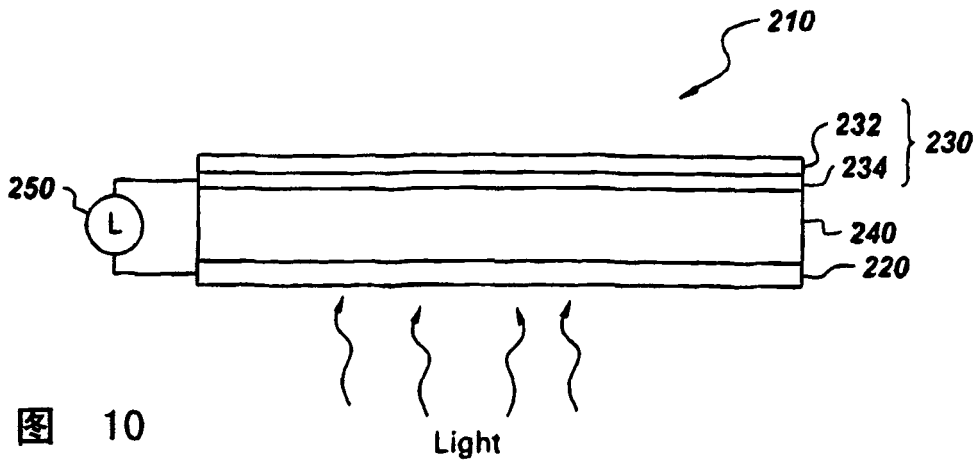


图 10

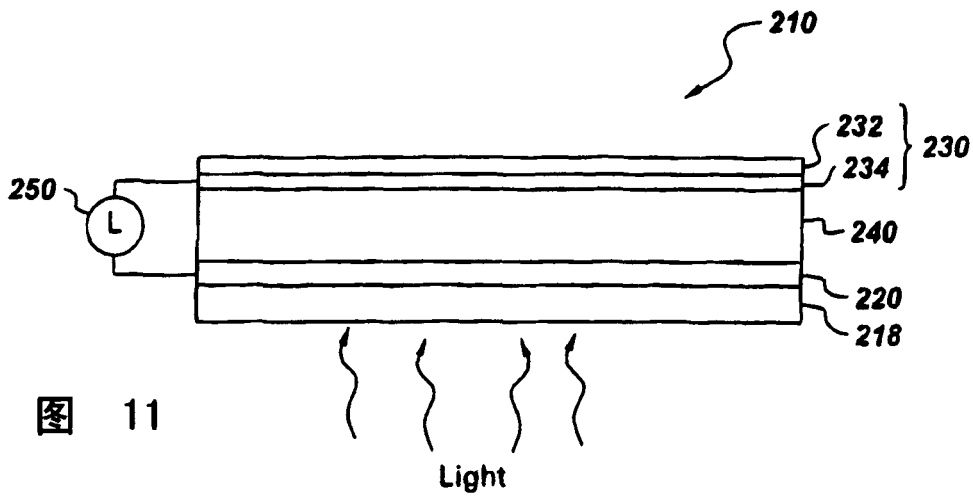


图 11

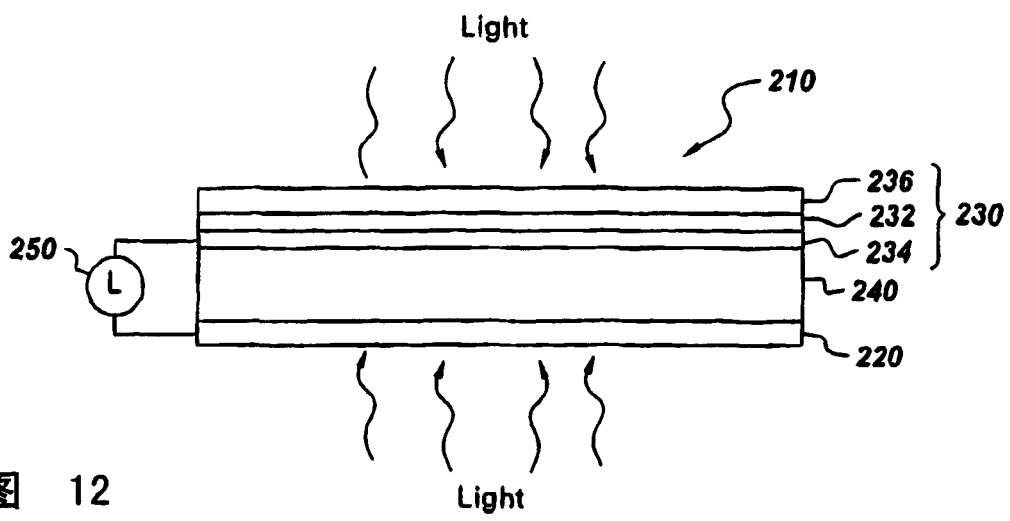


图 12

专利名称(译)	用于电子设备的复合电极		
公开(公告)号	<a href="#">CN1883062A</a>	公开(公告)日	2006-12-20
申请号	CN200480033673.1	申请日	2004-09-14
[标]申请(专利权)人(译)	通用电气公司		
申请(专利权)人(译)	通用电气公司		
当前申请(专利权)人(译)	通用电气公司		
[标]发明人	刘杰 JJ香 AR杜加尔 CMA赫勒		
发明人	刘杰 J·J·香 A·R·杜加尔 C·M·A·赫勒		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/52 H01L51/56 H01L51/40		
CPC分类号	H01L51/5221 H01L51/0024 H01L51/5237 H01L51/0021 Y02E10/549 H01L51/5231		
代理人(译)	段晓玲		
优先权	10/662083 2003-09-15 US		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

一种复合电极，其包括：第一层(32)，其包括至少一种金属的至少一种卤化合物，该金属选自碱金属和碱土金属；和第二层(34)，其包括导电材料。该第二层(34)置于第一层(32)与电子设备(10)的电活性材料(40)之间。该复合电极可用作有机发光设备或有机光伏设备的阴极。该复合电极可被生产为基本上透明。

