

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 845**

51 Int. Cl.:

H01L 51/56 (2006.01)

H01L 51/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2004** **E 04026734 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.08.2015** **EP 1530245**

54 Título: **Método de producción de dispositivos orgánicos**

30 Prioridad:

10.11.2003 JP 2003380338

06.10.2004 JP 2004294120

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.09.2015

73 Titular/es:

KIDO, JUNJI (33.3%)

3-12-16, Rinsenji Yonezawa-shi

Yamagata-ken, JP;

ROHM CO., LTD. (33.3%) y

MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD. (33.3%)

72 Inventor/es:

MATSUMOTO, TOSHIO;

YOKOI, AKIRA;

NAKADA, TAKESHI;

KAWAMURA, NORIFUMI y

KIDO, JUNJI

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 546 845 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de producción de dispositivos orgánicos.

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- 5 La presente invención se relaciona con un proceso para la producción de un dispositivo orgánico utilizando un compuesto orgánico transportador de cargas, que incluye, por ejemplo, un dispositivo electroluminiscente orgánico (de aquí en adelante, abreviado como un "dispositivo orgánico EL"), una celda solar orgánica, un dispositivo semiconductor orgánico tal como un dispositivo FET orgánico y otros.

Descripción de la técnica relacionada

- 10 Recientemente, los materiales semiconductores orgánicos y conductores orgánicos han sido estudiados activamente, y en particular, se han alcanzado avances notables en dispositivos EL orgánicos emisores de luz que utilizan un semiconductor orgánico.

- 15 Tang et al., han sido exitosos en lograr dispositivos EL orgánicos que tiene alta luminancia y alta eficiencia suficiente para aplicaciones prácticas tal como una luminancia de 1000 cd/m² y una eficiencia cuántica externa de 1% a un voltaje aplicado de no más de 10V, si se aplica a una estructura laminada de compuestos orgánicos que tienen diferentes propiedades de transporte de portadores (compuestos que transportan huecos orgánicos y compuestos que transportan electrones orgánicos) a los dispositivos, junto con una inyección balanceada de orificios y electrones desde un ánodo y cátodo, respectivamente, si se intercala un espesor de una capa orgánica entre el cátodo y el ánodo controlado a no más de 2000 Å (cf. Tang et al., Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987)); Solicitudes de Patentes Japonesas no examinadas Nos. 59-194393, 63-264692 y 2-15595; y Patentes de los Estados Unidos Nos. 4,539,507, 4,769,292 y 4,885,211).

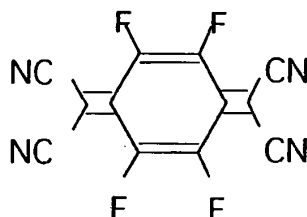
- 25 Además, Tang et al., fueron capaces de alcanzar un eficiencia de conversión de potencia de aproximadamente 1% laminando compuestos orgánicos que tienen diferentes propiedades de transporte de portadores (CuPc como un compuesto transportador de huecos orgánicos y PV como un compuesto transportador de electrones orgánicos) en celdas solares orgánicas (cf. Tang et al., Appl. Phys. Lett., 48, 183 (1986)).

- 30 Más recientemente, con el propósito de obtener una alta eficiencia en dispositivos orgánicos, diversas ideas basadas en la estructura tales que una pluralidad de las porciones laminadas antes mencionadas (las usadas para ser intercaladas por los electrodos en las técnicas anteriores) se apilan y conectan en serie en términos de un circuito, han sido sugeridas en artículos técnicos y literatura de patentes ((cf. Appl. Phys. Lett., 80, 1667(2002); Chemistry Letters, pp. 327-330 (1990); Solicitud de Patente Japonesa sin examen No. 11-329748; Patente de los Estados Unidos No. 6,337,492; y Solicitudes de Patente Japonesa sin examen Nos. 2003-45676 y 2003-264085).

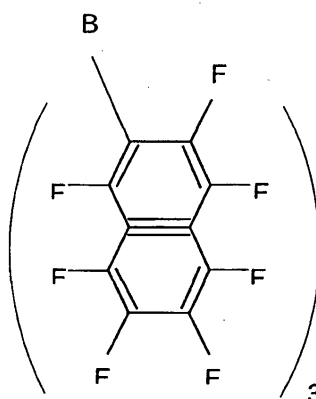
- 35 En particular, el inventor de la presente invención ha divulgado una conexión en serie de dos o más unidades EL orgánicas emisoras de luz en términos de circuito utilizando una capa de generación de carga aislante eléctricamente que tiene una resistividad (resistencia específica) de no más de 10² Ω CM en la solicitud de Patente Japonesa sin examen No.2003-272860. El inventor de la presente invención ha denominado el dispositivo resultante como un dispositivo EL orgánico MPE (de emisión de multifotones), y ha divulgado y exhibido, y recibido alta evaluación, en muchas conferencias, exhibiciones, etc., (cf. 49th Lecture Meeting, Associate of Society of Applied Physics and others, Preprint 27p-YL-3, p.1308; 63rd Lecture Meeting, Society of Applied Physics, preprint 27a-ZL-12, p.1165; Proceedings of EL2002 (International Conference on the Science and Technology of Emissive Device and Lighting), p.539; Proceedings of IDMC'03 (International Display Manufacturing Conference), Fr-21-01, p.413; SID03 DIGEST, Vol. XXXIV, BOOKII, p.979; 13th Lecture Meeting, Production Technology Exhibition of Flat Panel Display, D-4 2003); y materiales de exhibición y distribución, EExpres (Noviembre 15 de 2002) de un emisor de luz blanca por IMES Co., Ltd. At LCD/PDP International 2002). De aquí en adelante, el dispositivo EL orgánico de MPE (emisión de multifotones) se denomina como dispositivo "MPE".

- 45 La capa de generación de carga tiene una estructura que es similar a las obtenidas por laminación, en secuencia, de los diferentes tipos de capas de inyección de carga (para inyección de electrones e inyección de orificios), que se utilizan para ser dispuestas adyacentes a los electrodos (cátodo y ánodo) y fueron inventadas y han sido mejoradas por el inventor de esta solicitud. A saber, la capa de generación de carga es producida laminando, en secuencia, una capa que contiene moléculas de aniones radicales de un compuesto orgánico que acepta electrones (transportador de electrones) producido por reducción del compuesto que acepta electrones con un agente reductor (donante de electrones) tal como un metal alcalino, por ejemplo, los divulgados en las Solicitudes de Patente Japonesas sin examen Nos. 10-270171 (Patente de los Estados Unidos No. 6,013,384) y 2001-102175 (Patente de los Estados Unidos No. 6,589,673), y una capa que contiene moléculas de cationes radicales de un compuesto orgánico donante

de electrones (transportador de huecos) producido por oxidación del compuesto donante de electrones con un agente oxidante (que acepta electrones) tal como V_2O_5 , MoO_3 , y WO_3 , F_4 -TCNQ representado por la siguiente fórmula



o PNB representado por la siguiente fórmula:



5

, por ejemplo, los divulgados en la Solicitudes de Patente Japonesa sin examen Nos. 11-251067 (Patente de los Estados Unidos No. 6,423,429), 2001-244079 (Patente de los Estados Unidos No. 6,589,673), 2003-272860 y 2003-358402, y la especificación de la Solicitud de Patente No. 2004-202266. Literatura de referencia: K.L.T. Dao and J. Kido, J. Photopolym. sci. Technol., 15, 261(2002) (Reference literature: IDW '04 Advance Program, p.60, OLED2-4, Novel Mg:Alq3/ WO_3 Connecting Layer for Tandem White Organic Light Emitting Diodes (WOLEDs), C.-C. Chang, S.-W. Hwang, H. -H. Chen, C.H. Chen, J.-F. Chen (2004)).

10

Se ha demostrado que si la porción, esto es, las unidades emisoras de luz, que se utilizan para ser intercaladas por el cátodo y el ánodo en los dispositivos EL orgánicos convencionales, son apiladas a través de la capa de generación de carga descrita más arriba, la intensidad de emisión de luz por densidad de corriente (esto es, la eficiencia cuántica o la eficiencia de corriente, denominadas como (cd/A)) son multiplicadas por aproximadamente (n+1) veces (n: el número de capas de generación de cargas), puesto que los electrodos y los huecos pueden moverse desde la capa de generación de carga hacia la dirección del ánodo y el cátodo respectivamente por aplicación de voltaje y se recombinan uno con otro en las unidades de emisión múltiple, y así los protones pueden ser generados en las unidades emisoras de luz múltiples.

15

En este caso, puesto que el voltaje de guía también se incrementa en aproximadamente (n+1) veces, se espera en teoría que la eficiencia de conversión de potencia no pueda ser mejorada o cambiada sustancialmente.

20

Sin embargo, se aprecia bajo un estudio más preciso y detallado que cuando los dispositivos MPE EL orgánicos son producidos bajo condiciones optimizadas, se hace posible alcanzar efectos de mejora correspondientes incluso en la eficiencia de conversión de potencia. Aquí, es bien sabido que la movilidad (denotada como $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot S^{-1}$) del semiconductor orgánico es mucho menor que la del semiconductor inorgánico en un orden diferente, y así es necesario aplicar un "voltaje adicional" a los dispositivos EL para obtener el nivel de corriente deseado. El término "voltaje adicional" utilizado aquí significa un voltaje requerido adicionalmente para obtener una densidad de corriente necesaria para descargar las cantidades deseadas y más de fotones por unidad de tiempo, además del dispositivo de voltaje de 2V, por ejemplo, el cual es al menos necesario para descargar los fotones de 2eV, y en este caso, es representado por la fórmula: (voltaje adicional) = (voltaje de guía - 2V). De acuerdo con lo anterior, como sucede para el dispositivo orgánico EL en el cual la luminancia es proporcional solamente a la densidad de corriente, la eficiencia de conversión de potencia en la región de luminancia alta se hace inferior a la de la de la región de luminancia baja, como es evidente desde la gráfica de la figura 24.

25

30

Sin embargo, al comparar los dispositivos MPE EL con dispositivos EL convencionales bajo la misma luminancia, los

dispositivos MPE muestran una densidad de corriente requerida de aproximadamente $1/(n+1)$, en donde n es un número de capas de generación de carga, y así el potencial (voltaje) consumido por cada unidad emisora de luz es inferior al potencial (voltaje) consumido en dispositivos EL convencionales. De acuerdo con lo anterior, en la práctica se disminuye una cantidad total del consumo de potencia eléctrica, esto es, la eficiencia de conversión de potencia es mejorada, en los dispositivos MPE. La figura 24 muestra los resultados de las pruebas de simulación en las cuales las unidades emisoras de luz del dispositivo EL orgánico convencional fueron apiladas a través de diferentes números de las capas de generación de cargas para hacer que los dispositivos EL que tengan 2 unidades ($n=1$), 5 unidades ($n=4$) o 10 unidades ($n=9$), y la eficiencia de conversión de potencia (lm/W) de cada dispositivo fue determinada como una función de la luminancia para establecer como la eficiencia de conversión de potencia varía con el cambio de luminancia. Nótese en la gráfica de la figura 24 que es el resultado simulado del consumo que la eficiencia de corriente (cd/A) se incrementa exactamente a $(n+1)$ veces en donde n es un número de las capas de generación de carga, y también el voltaje de guía es exactamente incrementado a $(n+1)$ veces bajo la aplicación de la misma densidad de corriente (no la misma luminancia). La línea punteada para 1 unidad ($n=0$) en la figura 24 representa dispositivos de EL orgánicos convencionales y los datos de los mismos fueron adquiridos del dispositivo EL el cual era fabricado en el momento.

Los dispositivos MPE que muestran buenos rendimientos como los representados en la figura 24 no pueden ser realizados con facilidad. Por ejemplo, cuando el voltaje requerido para el "dispositivo MPE apilado ($n+1$)" para alcanzar una densidad de corriente es mayor que $(n+1)$ veces el voltaje requerido para el dispositivo convencional correspondiente ($n=0$), esto es, en el caso de "voltaje en exceso (ΔV)" es requerido cada vez cuando la capa de generación de carga es insertada entre las unidades emisoras de luz, es evidente que la eficiencia de conversión de potencia de los dispositivos MPE disminuye con el incremento en el número de apilamientos de las unidades emisoras de luz.

Las figuras 25 y 26 muestran cada una un diagrama de bandas del dispositivo orgánico MPE EL que tiene dos unidades emisoras de luz. Se genera un "voltaje en exceso (ΔV)" indeseable dentro de la sección de capas de generación de carga. Sobre decirlo, pero es mejor precisarlo, la generación (inyección) de huecos en los dispositivos orgánicos EL significan el retiro de electrones del HOMO (Orbital Molecular más Altamente Ocupado) de las moléculas donantes de electrones (moléculas transportadoras de huecos), esto es, la formación de un estado de catión radical de las moléculas transportadoras de huecos, mientras que la generación (inyección de electrones) en los dispositivos orgánicos EL significan la inyección de electrones en el LUMO (Orbital Molecular no Ocupado más Bajo) de las moléculas que aceptan electrones (moléculas que transportan electrones), esto es, la formación de un estado de un anión radical de las moléculas transportadoras de electrones, por aplicación de voltaje.

De acuerdo con lo anterior, el papel de la capa de generación de carga en los dispositivos MPE reside en la extracción de electrones de HOMO de la molécula transportadora de huecos en una unidad emisora de luz que aparece en un lado catódico de la capa de generación de carga y en la inyección de electrones (extraídos de HOMO) hacia el LUMO de la molécula transportadora de electrones en otra unidad emisora de luz que aparece en un lado anódico de la capa de generación de carga, por aplicación de voltaje.

A saber, el "voltaje en exceso (ΔV)" puede ser adscrito a una "barrera de energía" durante la transferencia de electrones desde el HOMO al LUMO en la capa de generación de carga (donde la corriente de hueco es convertida a corriente de electrones). En este aspecto, la transferencia de los electrones desde HOMO a LUMO se refiere a la conversión de la corriente de hueco a la corriente de electrones.

De acuerdo con lo anterior, los dispositivos MPE antes descritos que muestran buen rendimiento pueden lograrse permitiendo que el "voltaje en exceso (ΔV)" se aproxime sustancialmente a cero como resultado de la disminución de la barrera de energía para la transferencia de electrones dentro de la capa de conversión hueco-electrón a sustancialmente cero, como se muestra en la figura 26.

Como resultado de la búsqueda y el desarrollo, el inventor de la presente invención ha descubierto que la "conversión de corriente de hueco-corriente de electrón" ideal puede realizarse haciendo disminuir la barrera de energía a sustancialmente cero. Específicamente, se ha descubierto que la corriente de huecos en el nivel HOMO puede ser convertida a corriente de electrones en el nivel LUMO sin ninguna barrera de energía, si una capa de generación de reacción de reducción que contiene moléculas aniónicas del compuesto orgánico que acepta electrones producido por la reacción de reducción térmica de acuerdo con los métodos descritos en detalle en la Solicitud de Patente Japonesa sin examen No. 11-233262 y la Solicitud de Patente Japonesa sin examen No. 2000-182774 (Patente de los Estados Unidos No. 6,396,209, Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 20030072967, EP0936844B1, EP1011155B1 así como J. Endo, T. Matsumoto y J. Kido, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 41(2002) pp.L800-L803), y una capa que contiene moléculas catiónicas radicales del compuesto orgánico que dona electrones producidas a través de las moléculas oxidantes, el cual se forma de acuerdo con los métodos descritos en detalle en las Solicitudes de Patente Japonesa sin examen Nos. 11-251067 (Patente de los Estados Unidos No. 6,423,429), 2001-244079 y 2003-272860 (cf. Endo et al., Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 41(2002) L358, 47th Meeting of Japanese Society of Polymer, Preprint, Vol. 47, No. 9, p.1940 (1998) and Leo et al., Appl. Phys. Lett., Vol. 78, No. 4, 2001), se apilan en ese orden.

Sin embargo, en el caso de que las moléculas aniónicas radicales del compuesto orgánicos que acepta electrones sean producidas utilizando el otro método también divulgado por los inventores de la presente invención, el cual está descrito en detalle en las Solicitudes de Patente Japonesa sin examen Nos. 10-270171 (Patente de los Estados Unidos No. 6,013,384) y 2001-102175 (Patente de los Estados Unidos No. 6,589,673), así como en J. Kido and T. Matsumoto, Appl. Phys. Lett., 73, p.2866 (1998), esto es, las moléculas aniónicas radicales son producidas a través del dopaje directo de donantes de electrones (dopantes reductores) tales como metales alcalinos, surgen problemas tales como reacciones indeseables que ocurren inintencionadamente entre los donantes de electrones (agentes reductores) y los que aceptan electrones (agentes oxidantes), entre el compuesto orgánico que acepta electrones y los agentes oxidantes, y también entre las moléculas donantes de electrones (moléculas que transportan huecos) y los donantes de electrones (agentes reductores), para de esta manera hacer difícil la transferencia de los electrones.

En efecto, el inventor ha descubierto a través de estudio y examen de dispositivos MPE que si la técnica antes mencionada (esto es, dopaje directo) es empleada para la generación de un estado aniónico radical, el "voltaje en exceso (ΔV)" no puede aproximarse a cero. (Esto es, el voltaje de guía excede (n+1) veces el voltaje del dispositivo convencional correspondiente (esto es, n=0) a una densidad de corriente, en donde (n+1) es el número de unidades emisoras de luz contenidas en el dispositivo MPE).

La tendencia creciente del voltaje de guía es particularmente notable en una región de la densidad de corriente alta o luminancia alta, esto es, el voltaje de exceso (ΔV) tiene una dependencia en la densidad de corriente. Ejemplos de dispositivos MPE que tienen tales estados indeseables están divulgados en las Solicitudes de Patentes Japonesas no examinadas Nos. 2003-45676 y 2003-272860, propuestas por los inventores de esta solicitud.

La US 2003/072967 A1 divulga un dispositivo orgánico emisor de luz que comprende un sustrato de vidrio cubierto ITO, una capa de α -NPD, una capa de Alq, una capa de Liq y un cátodo de aluminio.

V.-E. Choong, S. Shi, J. Curless, F. So, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 958-960. (XP012025926) divulga un OLED basado en la estructura ITO / CuPc / Alq:NPB / Alq:NPB+LiF / LiF / Al.

J. Endo, T. Matsumoto, J. Kido, Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002) L800-L803. (XP001163116) divulga una capa de interfaz Alq3 dopada con Liq que se utiliza entre un electrodo de Al y una capa de Alq3

J. Kido, T. Matsumoto, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 2866-2868 describe una capa de transporte de electrones de Alq dopada con metal.

G. Parathasarathy, C. Shen, A. Khan, S. Forrest, J. Appl. Phys. 89 (2001). 4986-4992 (XP012053388) describe materiales de transporte de carga orgánicos dopados con litio con base en CuPc, Alq3 y BCP.

La EP-A-1 351 558 describe el uso de capas mixtas de V_2O_5 + NPD así como capas de transporte de electrones dopadas.

M. Pfeiffer, K. Leo, X. Zhou, J. S. Huang, M. Hofmann, A. Werner, J. Blochwitz-Nimoth, Organic Electronics 4 (2003) 89-103. (XP1177135) divulga el dopaje de una amina aromática TDATA con F4-TCNQ.

Resumen de la invención

De acuerdo con la presente invención, se provee un proceso de acuerdo con la reivindicación 1.

La presente invención resuelve los problemas descritos más arriba de los dispositivos orgánicos de la técnica anterior utilizando la capa de conversión corriente de hueco-corriente de electrón (capa de conversión hueco-electrón, incluyendo dos capas apiladas secuencialmente, esto es, una capa que actúa como una sección de transporte de electrones y la otra capa que actúa como una sección de transporte de huecos) y sus ventajas específicas, en una variedad de dispositivos orgánicos, por ejemplo, pero no solamente aplicándose a una capa de generación de carga en los dispositivos orgánicos MPE EL, sino también por aplicación a una capa de conexión en celdas solares orgánicas conectadas en tándem (para el propósito de conectar en serie dos o más estructuras de celdas solares sencillas convencionales), y también para aplicar una capa de amortiguación durante la formación de electrodos de diversos dispositivos orgánicos, en común.

De acuerdo con la presente invención, un proceso para la producción de un dispositivo orgánico puede incluir las etapas de:

proveer una reacción de reducción térmica *in situ* por contacto, a través de la laminación o mezcla por codeposición, de un compuesto complejo organometálico que incluye al menos un ión metálico seleccionado de iones de metales de función de trabajo baja que tienen una función de trabajo de no más de 4.0 eV, y un metal reducible térmicamente capaz de reducir un ión metálico contenido en el compuesto de complejo organometálico en vacío al

estado metálico correspondiente;

5 someter un metal de función de trabajo baja reducido producido por la reacción de reducción térmica *in situ* y un compuesto orgánicos que acepta electrones a una reacción de oxidación-reducción para formar un complejo de transferencia de carga, formándose por lo tanto la sección de transporte de electrones en la cual el compuesto orgánico que acepta electrones está en el estado de aniones radicales; y

10 poner en contacto, a través de laminación o de mezcla por codeposición, un compuesto orgánico que tiene un potencial de ionización de menos de 5.7 eV y una propiedad de donar electrones y una sustancia inorgánica u orgánica capaz de formar un complejo de transferencia de carga por su reacción de oxidación-reducción con el compuesto orgánico donante de electrones para formar la sección de transporte de huecos en la cual el compuesto orgánico donante de electrones está en el estado de cationes radicales.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista en sección transversal que esquemáticamente muestra la estructura del dispositivo orgánico EL de acuerdo con el ejemplo 1 de la presente invención;

15 La figura 2 es una vista en sección transversal que muestra esquemáticamente la operación del dispositivo orgánico EL de acuerdo con el ejemplo 1 de la presente invención;

La figura 3 es una gráfica que muestra la curva característica del voltaje (V) - densidad de corriente (mA/cm²) – luminancia (cd/m²) con respecto a los dispositivos de acuerdo con los Ejemplos 1 a 3, Ejemplo Comparativo 1 y Ejemplo de Referencia 1;

20 La figura 4 es una vista en sección transversal que muestra esquemáticamente la estructura del dispositivo orgánico EL de acuerdo con un Ejemplo Comparativo;

La figura 5 es una vista en sección transversal que muestra esquemáticamente la estructura del dispositivo orgánico EL de acuerdo con el ejemplo 2 de la presente invención;

La figura 6 es una vista en sección transversal que muestra esquemáticamente la estructura del dispositivo orgánico EL de acuerdo con el ejemplo 3 de la presente invención;

25 La figura 7 es una vista en sección transversal que muestra esquemáticamente la estructura del dispositivo orgánico EL de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 1;

La figura 8 es una gráfica que muestra la curva característica de voltaje (V) - densidad de corriente (mA/cm²) – luminancia (cd/m²) con una variación de un espesor X (Å) de la capa de aluminio, con respecto al dispositivo orgánico EL del Ejemplo 1 de la presente invención como una estructura estándar;

30 La figura 9 es una gráfica que muestra la curva característica de la densidad de corriente (mA/cm²) – eficiencia de corriente (cd/A) con variación de un espesor X (Å) de la capa de aluminio, con respecto al dispositivo orgánico EL del Ejemplo 1 de la presente invención como una estructura estándar;

La figura 10 es una vista en sección transversal que muestra la estructura del dispositivo orgánico EL de acuerdo con el Ejemplo 5 de la presente invención;

35 La figura 11 es una vista en sección transversal que muestra esquemáticamente la estructura de un dispositivo orgánico EL como un dispositivo comparativo el cual es comparable con el dispositivo orgánico EL de acuerdo con el Ejemplo 5 de la presente invención;

40 La figura 12 es una vista en sección transversal que muestra esquemáticamente la estructura del dispositivo orgánico EL como otro dispositivo comparativo, el cual es comparable con el dispositivo orgánico EL de acuerdo con el Ejemplo 5 de la presente invención;

La figura 13 es una vista en sección transversal que muestra esquemáticamente la estructura del dispositivo de prueba para uso en la determinación de una absorbancia;

La figura 14 es una vista en sección transversal que muestra esquemáticamente la estructura de un dispositivo de prueba comparativo;

45 La figura 15 es una gráfica que muestra la curva característica del campo eléctrico (V/cm) – densidad de corriente

(A/cm²) con respecto a los dispositivos de acuerdo con el Ejemplo 5 de la presente invención y los dispositivos comparativos;

5 La figura 16 es una gráfica que muestra la curva característica de longitud de onda (nm) – transmitancia (%) con respecto al dispositivo de prueba para uso en la determinación de una absorbancia y el dispositivo de prueba comparativo;

La figura 17 es una gráfica que muestra la curva característica de longitud de onda (nm) – absorbancia con respecto al dispositivo de prueba para uso en la determinación de una absorbancia y el dispositivo de prueba comparativo;

La figura 18 es una vista en sección transversal que muestra esquemáticamente la estructura del dispositivo orgánico EL de acuerdo con el Ejemplo 6 de la presente invención;

10 La figura 19 es una vista en sección transversal que muestra esquemáticamente la estructura del dispositivo orgánico EL de acuerdo con el Ejemplo 7 de la presente invención;

La figura 20 es una vista en sección transversal que muestra esquemáticamente la estructura del dispositivo orgánico EL de acuerdo con el Ejemplo 7 de la presente invención;

15 La figura 21 es una vista en sección transversal que muestra esquemáticamente la estructura del dispositivo orgánico EL de la técnica anterior que tiene una estructura FET;

La figura 22 es una vista en sección transversal que muestra esquemáticamente la estructura del dispositivo orgánico EL que tiene la estructura FET de acuerdo con el Ejemplo 9 de la presente invención;

La figura 23 es otra vista en sección transversal que muestra esquemáticamente la estructura del dispositivo orgánico EL que tiene la estructura FET de acuerdo con el Ejemplo 9 de la presente invención;

20 La figura 24 es una gráfica que muestra los resultados de la prueba de simulación en la cual una variación de la eficiencia de conversión de potencia (lm/W) con diferente luminancia cuando las estructuras del dispositivo orgánico convencional EL fueron apiladas a través de una capa de generación de carga a 2 unidades (n=1), 5 unidades (n=4) o 10 unidades (n=9) en donde n designa un número de las capas de generación de carga aplicadas;

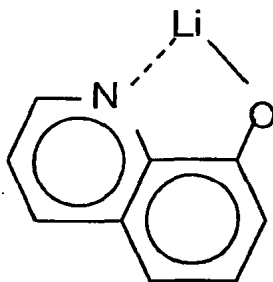
25 La figura 25 es un diagrama de bandas del dispositivo orgánico MPE EL que tiene dos unidades emisoras de luz obtenidas con la aplicación del voltaje de guía de $V_1 + V_2 + \Delta V$ y que ignora las barreras de inyección desde el cátodo y el ánodo; y

La figura 26 es un diagrama de banda del dispositivo orgánico MPE EL que tiene dos unidades emisoras de luz obtenidas con la aplicación de un voltaje de guía de $V_1 + V_2$ y el cual ignora las barreras de inyección desde el cátodo y el ánodo.

30 Descripción de las realizaciones preferidas

[Primera realización]

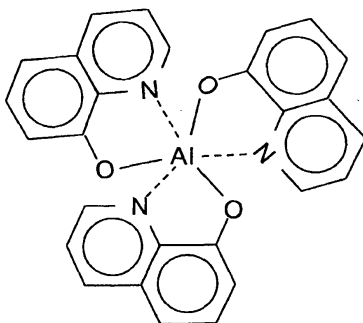
En la primera realización de la presente invención, un complejo de litio de (8-quinolinolato) (de aquí en adelante, denominado como "Liq") representado por la siguiente fórmula:



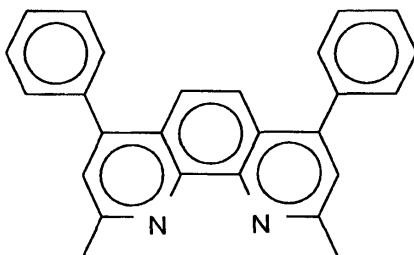
35 se utiliza como un compuesto organometálico que contiene iones de metales de baja función de trabajo (por ejemplo, metales alcalinos) que tienen una función de trabajo de no más de 4.0 eV, típicamente iones de metales

alcalinos, iones de metales alcalinotérreos, iones de metales de tierras raras, y algunos iones de metales de transición, en la formación de una sección de transporte de electrones (capa generada por reacción de reducción térmica).

- 5 Adicionalmente, un compuesto orgánico tal como un complejo de aluminio de tris (8-quinolinolato) (de aquí en adelante denominado como "Alq") representado por la siguiente fórmula:



o batocuproina (de aquí en adelante, denominada como "BCP") representado por la siguiente fórmula:



- 10 se utiliza como un compuesto orgánico que acepta electrones (transporte de electrones). De acuerdo con un método adecuado para la formación de la sección de transporte de electrones de acuerdo con la presente invención, los compuestos orgánicos anteriores son formados en el momento debido como una capa mixta por el método de codeposición, y luego se deposita por vapor una cantidad apropiada de aluminio, el cual es un ejemplo típico del metal reducible térmicamente, con vacío sobre la capa mixta. Durante este proceso de deposición al vacío, el metal aluminio puede reducir el ión metálico alcalino (por ejemplo, Li^+ en Liq) como resultado de la reacción de reducción térmica *in situ*, el metal aluminio es convertido naturalmente en su estado oxidado, esto es el metal aluminio es cambiado hacia un compuesto que contiene ión aluminio. Por otro lado, el metal Li producido por dicha reducción térmica es sometido entonces a una reacción de oxidación-reducción con el compuesto orgánico que acepta electrones (transportador de electrones) (por ejemplo, Alq) apareciendo cerca del metal Li generado allí, formándose por lo tanto un complejo de transferencia de carga como $\{\text{Li}^+ \cdot \text{Alq}^-\}$. La reacción de oxidación-reducción está basada en la donación y aceptación de electrones, y es representada por el siguiente esquema.



- 25 Los aniones radicales resultantes pueden actuar como un portador (carga interna) de la corriente de electrones. La capa generada por reacción de reducción térmica así formada, si se compara con un compuesto orgánico puro, se caracteriza generalmente por mostrar una alta transparencia y mostrar adicionalmente una resistividad reducida, esto es, conductividad incrementada, en comparación con el compuesto orgánico puro. De acuerdo con lo anterior, la conductividad incrementada puede ser interpretada erróneamente como obtenida debido a la incorporación de metales tales como aluminio del proceso de fabricación de la capa. Sin embargo, debe anotarse que, como se describió más arriba, no hay aluminio en el átomo metálico con la capa generada por reacción de reducción térmica, y en efecto solamente hay aluminio en el estado de iones (estado oxidado). La buena transparencia puede ser obtenida con base en este mecanismo, de acuerdo con lo anterior. Adicionalmente, la mejora de la conductividad se basa en la formación de la molécula aniónica radical antes mencionada (como Alq^-) (cf. Ejemplos 4 y 5).

- 30 La cantidad de aluminio usada como metal reducible térmicamente es preferiblemente justo la cantidad correcta adecuada para reducir iones en el compuesto ion metal alcalino-contenedor en el correspondiente metal. Si se utiliza una cantidad insuficiente de aluminio, se hace imposible producir una reacción de reducción térmica suficiente, y como resultado, no pueden producirse aniones no radicales de aceptadores de electrones orgánicos (-transporte). Por otro lado, si se utiliza una cantidad en exceso de aluminio, un aluminio metálico que podría no contribuir a la

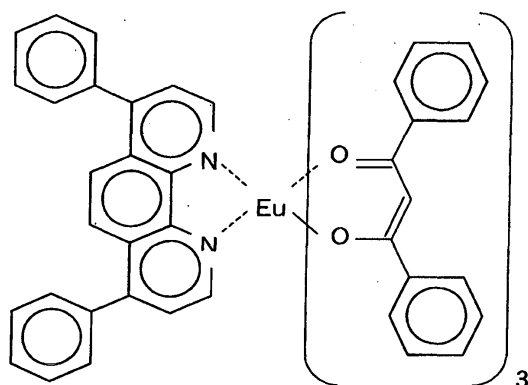
reacción de reducción térmica, esto es, podría no ser convertido al estado oxidado, puede permanecer. Puesto que el aluminio metálico remanente puede reducir la transparencia de la capa depositada, se hace imposible esperar efectos deseados. Este fenómeno se ha explicado en el Ejemplo 4 anexo.

[Segunda realización]

- 5 En la segunda realización que no está cubierta por la reivindicación 1, como en la primera realización descrita más arriba, un complejo organometálico que contiene iones de metales alcalinos tales como Liq es un compuesto organometálico que contiene iones de metales de baja función de trabajo (por ejemplo, metales alcalinos), un compuesto orgánico que acepta electrones (- que transporta) tales como Alq y un metal reducible térmicamente tal como aluminio pueden ser usados en la formación de una sección de transporte de electrones (capa generada por reacción de reducción térmica). Estos tres compuestos pueden ser depositados simultáneamente y mezclados (codeposición ternaria) para formar la sección de transporte de electrones que tiene las funciones similares a las de la primera realización. En este proceso de codeposición, cuando una rata de deposición de los tres compuestos es controlada adecuada y precisamente, se hace posible en los dispositivos orgánicos obtener una capa que tiene una alta transparencia y una buena resistividad (baja) en comparación con la de la capa de transporte de electrones que ha incorporado en sí misma un dopante reductor divulgado por el inventor de esta solicitud en las Solicitudes de Patentes Japonesas sin examen Nos. 10-270171 y 2001-102175 (cf. Ejemplo 5). Desde luego, puesto que sustancialmente todo el dopante reductor, típicamente metales alcalinos, tienen una reactividad alta que genera fuego en una atmósfera, el proceso de la presente invención es ventajoso por el hecho del cuidadoso manejo de tales dopantes reactivos puede ser omitido del procedimiento de la fabricación del dispositivo.

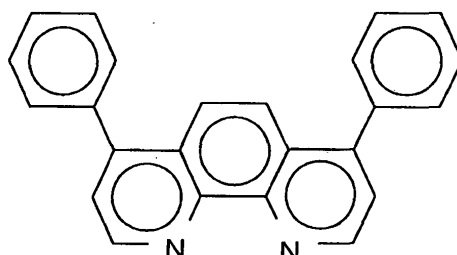
20 [Tercera realización]

En la tercera realización que no está cubierta por la reivindicación 1, un complejo organometálico que contiene iones metálicos de tierras raras tales como un complejo de europio de tri(1,3 - phenyl - 1,3 - propanedionato) mono (batofenantrolina) (de aquí en adelante, denominado como "Eu (DBM)3 BPEHEN") representado por la siguiente fórmula:



25

en el cual uno de los ligandos es un compuesto que muestra la propiedad de aceptación de electrones (-transporte) por sí misma, por ejemplo, batofenantrolina) (denominada de aquí en adelante como "BPEHEN") representada por la siguiente fórmula:



- 30 puede ser utilizada en la formación de la sección de transporte de electrones (capa generada por la reacción de reducción térmica). El compuesto Eu(DBM)3 · BPEHEN y un metal reducible térmicamente tal como aluminio pueden ser depositados simultáneamente y mezclados (codeposición binaria) para formar la sección de transporte de electrones que tiene las funciones similares a la de las primera y segunda realizaciones. En este proceso de

codeposición, cuando una rata de deposición de los dos compuestos es controlada adecuada y precisamente, se hace posible que el dispositivo orgánico obtenga una capa que tiene una transparencia mayor y una buena resistividad (baja comparable con las de la capa de transporte de electrones que tiene incorporada en sí misma un dopante reductor divulgado por los inventores de esta solicitud en las Solicitudes de Patentes Japonesas sin examen Nos. 10-270171 y 2001-102175. Las funciones están basadas en la formación de BPEHEN- (aniones radicales) junto con la oxidación de Eu (esto es, la formación de Eu^+ o Eu^{2+} o Eu^{3+} ; catión Eu).

[Cuarta realización]

En la cuarta realización que no está cubierta por la reivindicación 1, puede utilizarse un compuesto orgánico que contiene iones de metales alcalinos y simultáneamente exhibe una propiedad de aceptación de electrones por sí mismo (transporte), por ejemplo, el Liq descrito más arriba, en la formación de la sección de transporte de electrones (capa generada por reacción de reducción térmica). Una relación adecuada del compuesto Liq y un metal térmicamente reducible tal como aluminio pueden ser depositados simultáneamente y mezclados (codeposición binaria) para formar la sección de transporte de electrones que tiene las funciones similares a las de la primera a tercera realizaciones. Se asume que en este proceso de codeposición, una parte del Liq puede permanecer sin ser reducido térmicamente con aluminio, y puede formar un complejo de transferencia de carga $\{\text{Li}^+ \cdot \text{Liq}\}$ a través de la reacción de oxidación-reducción como sigue:



Desde luego, puede usarse un compuesto inorgánico en lugar de este compuesto complejo organometálico, si el compuesto inorgánico es un compuesto que contiene iones de los metales de función de trabajo baja tales como iones de metales alcalinos o iones de metales de tierras raras descritos más arriba.

En los dispositivos orgánicos de la presente invención, la sección de transporte de huecos es formada adyacente a la sección de transporte de electrones descrita en la primera a cuarta realizaciones. La sección de transporte de huecos de la presente invención incluye un compuesto orgánico que tiene un potencial de ionización de menos de 5.7 eV y una propiedad de donante de electrones que es usada ampliamente en la capa de inyección de huecos o en la capa de transporte de huecos en los dispositivos EL orgánicos convencionales, y una sustancia inorgánica u orgánica capaz de formar un complejo de transferencia de carga por su reacción de oxidación-reducción con el compuesto orgánico. En la sección de transporte de huecos, el compuesto orgánico y la sustancia inorgánica u orgánica se ponen en contacto a través de laminación o por mezcla, y el compuesto orgánico donante de electrones está en un estado de catión radical.

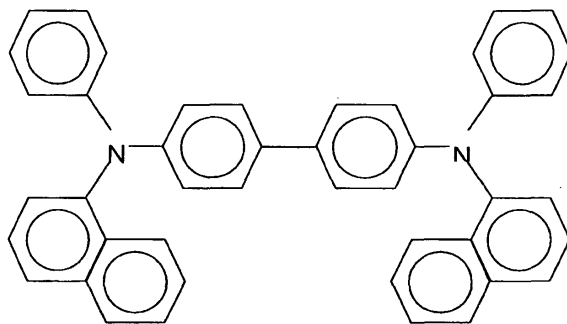
Se anota en la presente invención que la formación del compuesto orgánico, el metal y la capa de conversión de corriente de hueco-corriente de electrones, como una película o capa fue llevada a cabo utilizando un aparato de deposición en vacío disponible comercialmente de Vieetech Japan Co., Ltd. Además, el control de la rata de deposición de los materiales de deposición en vapor y del espesor de las capas depositadas se lleva a cabo utilizando un monitor de espesor con un oscilador de cuarzo "CRTM-8000" de ULVAC Co., conectado al aparato de deposición por vapor. Para determinar un espesor real de la capa después de la formación de la capa, se uso un medidor de pasos de pluma, "P10" de Tencor Co. Las características de los dispositivos fueron evaluadas con el medidor de fuente "2400" de KEITHLEY Co., y el medidor de luminancia "BM-8" de TOPCON Co. Se obtuvo un espectro de absorción mediante un "Lambda 19" disponible comercialmente de Perkin Elmer Co., Ltd.

La presente invención se ha descrita adicionalmente con referencia a los ejemplos de la misma. Nótese, sin embargo, que la presente invención no está restringida a estos ejemplos.

Ejemplo 1

El ejemplo pretende explicar un ejemplo del dispositivo orgánico EL de acuerdo con la presente invención en el cual la capa de conversión de corriente de hueco-corriente de electrones de la presente invención está dispuesta adyacente al cátodo, y como resultado, la capa que entra en contacto con el cátodo es la capa de transporte de huecos.

Como se ilustra en la figura 1, un sustrato 10 de vidrio que tiene aplicado sobre sí un ánodo 11 del ITO patronizado (óxido de indio y estaño) fue laminado a través de deposición en vacío con 4,4'-bi[N-naphtyl]-N-phenyl-amino)biphenyl (de aquí en adelante, denominado como "α-NPD" o "NPB") representado por la siguiente fórmula:



a un espesor de aproximadamente 600Å para formar una capa 12 de transporte de hueco seguida por la deposición de Alq a aproximadamente 600Å para formar una capa 13 de emisión de luz.

Después de esto, los Alq y Liq descritos más arriba (compuesto que contiene un ión metálico de función de trabajo baja) en una relación molar de 1:1 fueron codepositados a un espesor de aproximadamente 50 Å para formar una capa 14. Subsecuentemente, el aluminio como metal reducible térmicamente fue depositado en una cantidad necesaria para obtener un espesor de capa de aproximadamente 15 Å para formar una capa 15. Después de esto, se depositaron α -NPD y pentóxido de vanadio (V_2O_5) en una relación molar de 1:1 a un espesor de aproximadamente 100 Å para formar una capa 16 (sección de transporte de hueco). Finalmente se depositó aluminio a un espesor de aproximadamente 1,000 Å para formar un electrodo 17 de cátodo.

La estructura del dispositivo 210 orgánico EL es representada simplemente como sigue: ITO / α NPD (600Å) / Alq (600Å) / Alq: Liq (1:1) (50Å) / Al (15Å) / V_2O_5 : α -NPD (1:1) (100Å) / Al (Figura 1). Nótese que este sistema de notación simplificado será aplicado a la explicación de los dispositivos descritos de aquí en adelante.

Al dispositivo 210 orgánico EL, se aplicó un voltaje DC a entre ITO como el electrodo de ánodo y Al como el electrodo de cátodo para obtener la figura 3 que muestra los resultados medidos de las características. Con referencia a la figura 3, los símbolos (O) representan una curva característica de voltaje (V) – densidad de corriente (mA/cm^2) – luminancia (cd/m^2) del dispositivo resultante. Además, como se ilustra en la figura 2 que muestra esquemáticamente la operación del dispositivo resultante, las capas 14 y 15 pueden actuar como una sección 18 de transporte de electrones (capa generada por reacción de reducción térmica), y las capas 16 y 18 pueden actuar como una capa 19 de conversión corriente de hueco-corriente de electrones.

Ejemplo Comparativo 1

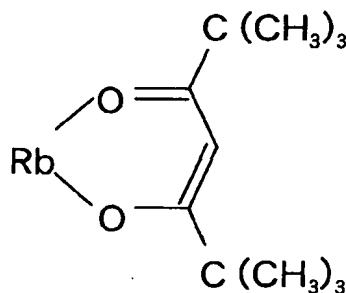
El procedimiento del Ejemplo 1 fue repetido con la condición de que para propósitos de comparación, una capa 18 generada por reacción por reducción térmica que actúa como sección de transporte de electrones de la presente invención fue omitida del dispositivo del Ejemplo 1, esto es, el Liq de la capa 14 en el Ejemplo 1 fue reemplazado con el metal Li en la capa 104 como se ilustra en la figura 4. La estructura del dispositivo 300 orgánico EL resultante se representa como sigue:

ITO/ α NPD(600 Å)/Alq(600 Å)/Alq:Li(1:1)(50 Å)/ V_2O_5 : α - NPD(1:1)(100Å)/Al (figura 4).

Los resultados medidos sobre las características del dispositivo 300 están representados gráficamente con los símbolos (●) en la figura 3.

Ejemplo 2

El procedimiento del Ejemplo 1 fue repetido con la condición de que el Liq de la capa 14 en el Ejemplo 1 fue reemplazado con un complejo de rubidio de mono (2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) (de aquí en adelante denominada como Rb(dpm)) representado por la siguiente fórmula:



en la capa 24 para formar un dispositivo 220 orgánico EL que tiene la estructura: ITO/ α NPD(600 Å)/Alq(600 Å)/Alq:Rb(dpm) (1:1) (50 Å)/Al(15Å)/ V_2O_5 : α -NPD(1:1)(100Å)/Al (figura 5). Los resultados medidos sobre las características del dispositivo 220 están representados gráficamente con los símbolos (▼) en la figura 3.

5 Ejemplo 3

El procedimiento del Ejemplo 1 fue repetido con la condición de que el Liq de la capa 14 en el Ejemplo 1 fuera reemplazado con un compuesto inorgánico de un metal alcalino: fluoruro de litio (LiF) en la capa 34 para formar un dispositivo 230 orgánico EL que tiene la estructura: ITO/ α NPD(600 Å)/Alq(600 Å)/LiF(10 Å)/Al(15 Å)/ V_2O_5 : α -NPD(1:1)(100 Å)/Al (figura 6). Como se ilustra en la figura 6, en el dispositivo 230 orgánico EL, el compuesto que acepta electrones Alq (capa 13) y el compuesto de metal alcalino LiF (capa 34) entran en contacto a través de laminación, no a través de mezcla (esto es, codeposición). Los resultados medidos a partir de las características del dispositivo 230 orgánico EL son representados gráficamente utilizando los símbolos (Δ) en la figura 3.

Ejemplo de Referencia 1 (Ejemplo de Dispositivo Orgánico EL Convencional)

El procedimiento del Ejemplo 1 fue repetido con la condición de que para propósitos de referencia, las capas 14 a 16 en el Ejemplo 1 se omitieron y reemplazaron con una capa 114 que tenía Alq:Li (1:1) en la capa 114 para formar un dispositivo 310 orgánico EL que tiene la estructura:

ITO / α NPD(600Å) / Alq (600Å) / Alq:Li (1:1)(50Å) / Al (figura 7).

Los resultados medidos acerca de las características del dispositivo 310 están representados gráficamente con los símbolos ($\spadesuit$) en la figura 3.

Al comparar los resultados de los Ejemplos 1 a 3 con los del Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo de Referencia 1, se confirmó que los dispositivos orgánicos EL que tienen la capa de conversión corriente de hueco-corriente de electrones de la presente invención pueden exhibir las funciones comparables a las de los dispositivos orgánicos EL convencionales, y pueden ser operadas a un voltaje inferior que de los dispositivos EL orgánicos convencionales. Adicionalmente, se confirmó que si un dopante reductor tal como metales alcalinos está en la capa de conversión de corriente de hueco-corriente de electrones, puede formarse una barrera de energía dentro de la capa de conversión, y así el voltaje requerido para obtener la misma densidad de corriente o la misma luminancia se eleva en comparación con los ejemplos anteriores de la presente invención.

Ejemplo 4

El propósito del Ejemplo 4 es llevar a cabo experimentos para confirmar el papel del metal reducible térmicamente y determinar la mejor cantidad de deposición (o el mejor espesor de deposición correspondiente) del mismo metal. El dispositivo orgánico EL producido en el Ejemplo 1 fue utilizado como estructura estándar, y una cantidad de deposición del aluminio como metal reducible térmicamente fue variada para establecer una variación de las características causada con la variación de la cantidad de deposición. A saber, los dispositivos orgánicos EL que tienen la estructura:

ITO / α NPD (600Å) / Alq (600Å) / Alq:Li (1:1) (50Å) / Al(XÅ) / V_2O_5 : α -NPD (1:1) (100Å) / Al

fueron producidos con una variación del espesor (XÅ) de la capa 15 de Al.

Los resultados están representados gráficamente en las figuras 8 y 9 en las cuales la figura 8 muestra la curva característica de voltaje (V) -densidad de corriente (mA/cm^2) - luminancia (cd/m^2), y la figura 9 muestra la curva característica de la densidad de corriente (mA/cm^2) – eficiencia de corriente (cd/A). En estos resultados

representados gráficamente, los símbolos (∇) representan los resultados obtenidos con $X=0$ Å (esto es, sin deposición de aluminio) en el dispositivo orgánico EL, los símbolos ($\blacklozenge$) los resultados con $X=3$ Å, los símbolos (X) los resultados con $X=10$ Å, los símbolos (O) los resultados con $X=15$ Å y los símbolos (Δ) los resultados con $X=20$ Å, respectivamente.

- 5 Es evidente de los resultados anteriores que no se observa emisión de luz si la cantidad de deposición del metal reducible térmicamente es inferior que la cantidad apropiada (correspondiente a los experimentos en los cuales $X=0$ Å y $X=3$ Å). Esto se debe a que no se produce ninguna molécula aniónica radical del compuesto orgánico que acepta electrones en la capa generada por reacción por reducción térmica, y así no se inyectan electrones en la
- 10 corriente solamente de huecos, y esto es evidenciado por el hecho de que no se observa “kink” a un cambio de voltaje de aproximadamente 2.2V, mientras que el kink se ve claramente en un cambio de voltaje si la luz puede ser generada desde los dos dispositivos (como se muestra en la figura 8).

- Además, es evidente de las gráficas 8 y 9 que dentro del alcance de los presentes experimentos, la luminancia y la eficiencia pueden ser mejoradas hasta el mejor nivel si se ajusta una cantidad de deposición de aluminio a la correspondiente al espesor de capa de 15 Å. Además, es evidente que si la cantidad de deposición de aluminio se incrementa más allá de 15 Å, permanece un aluminio metálico que no puede contribuir a la reacción de reducción térmica (esto es, no puede ser convertido a un estado oxidado), causando por lo tanto un deterioro de las características de los dispositivos orgánicos EL.

Ejemplo 5

- 20 Este ejemplo pretende explicar un ejemplo de deposición simultánea (codeposición **ternaria**) de un compuesto que contiene un ión metálico de función de trabajo baja, un compuesto orgánico que acepta electrones y un metal reducible térmicamente para dar buena transparencia y buena conductividad (baja) al dispositivo orgánico EL. Después de la preparación de cada uno de los sustratos de vidrio que tiene aplicados sobre sí mismo una capa patronizada de aluminio y un sustrato de cuarzo para uso en la determinación de una absorbancia, la formación de
- 25 capas se llevo a cabo por deposición en vapor de acuerdo con el siguiente procedimiento.

- Como se ilustra en la figura 10, un sustrato 50 de vidrio con la capa 51 de aluminio patronizada (electrodo de Al) fue codepositada con Liq como un compuesto de complejo metálico orgánico que contiene un ión de un metal de función de trabajo **baja**, Alq como un compuesto orgánico que acepta electrones y Al (aluminio) como un metal reducible
- 30 térmicamente a una relación de la rata de deposición de Liq : Alq : Al = 1 Å / s(Liq):3Å / s(Alq):0.3Å / s(Al) para formar una capa 52, seguido por la formación de un electrodo 53 de Al, para formar un dispositivo 250 de prueba que tiene la estructura : vidrio / Al / Liq:Alq:Al / Al (figura 10).

Los dispositivos EL comparativos fueron producidos como sigue.

- El procedimiento anterior fue repetido con la condición de que como se ilustra en la figura 11, la capa 52 fue omitida y fue reemplazada con una capa 54 producida por mezcla directa de Li como metal alcalino y un compuesto orgánico que acepta electrones (Alq). La estructura del dispositivo 251 de prueba resultante tiene la estructura: vidrio / Al / Alq:Li (1:1; relación molar) / Al (figura 11).
- 35

El procedimiento anterior fue repetido con la condición de que, como se ilustra en la figura 12, la capa 52 fue omitida y fue reemplazada con una capa 55 única consistente de Alq. La estructura del dispositivo 252 de prueba resultante tiene la estructura: vidrio / Al / Alq / Al (figura 12).

- 40 Los resultados representados gráficamente en la figura 15 muestran la curva característica de campo eléctrico (V/cm) – densidad de corriente (A/cm²) medida en cada uno de los dispositivos 250 de prueba y los dispositivos 251 y 252 orgánicos EL comparativos.

- Como se muestra en la gráfica de la figura 15, es evidente que el dispositivo de prueba que tiene la estructura: vidrio / Al / Liq:Alq:Al / Al (figura 10) y el dispositivo de prueba que tiene la estructura: vidrio / Al / Alq:Li (1:1; relación molar) / Al (figura 11) tienen ambos sustancialmente las mismas características y muestran una resistividad de $\sim 10^9$ Ω cm. Estos resultados significan que los iones Li en el Liq fueron sometidos a la reacción de reducción térmica a través de la deposición de Al al metal Li, y el metal Li producido por la reacción de reducción térmica fue sometido a la donación y aceptación de electrones a través del compuesto orgánico que acepta electrones (Alq), esto es, reacción de oxidación-reducción para formar un complejo de transferencia de carga ($\text{Li}^+ + \text{Alq}^-$, (aniones radicales de Alq)).
- 45
- 50

Para producir un dispositivo de prueba para uso en la determinación de una absorbancia, como se ilustra en la figura 13, se codepositó un sustrato 56 de cuarzo con Liq, Alq y Al a una relación de la rata de deposición de Liq : Alq : Al=1 Å / s(Liq):3Å / s(Alq):0.3Å / s(Al) para formar una capa 52. El dispositivo 255 de prueba resultante tenía la

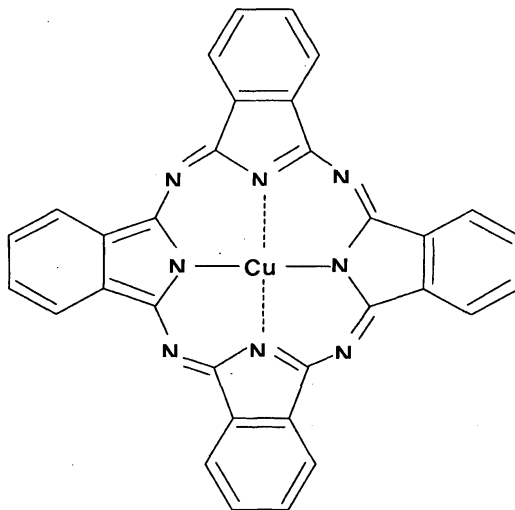
estructura: sustrato de cuarzo / Liq:Alq:Al (figura 13). Para producir un dispositivo de prueba comparativo, el procedimiento anterior fue repetido con la condición de que, como se ilustra en la figura 14, se codepositó un sustrato 56 de cuarzo con Liq y Alq sin mezclar el metal reducible térmicamente (Al) para formar una capa 57. El dispositivo 256 de prueba comparativo resultante tenía la estructura: sustrato de cuarzo /Liq:Alq (figura 14).

Los resultados representados gráficamente en la figura 16 muestran la curva característica de la longitud de onda (nm) – transmitancia (%) medida en cada uno de los dispositivos 255 de prueba que tienen la capa 52 Liq: Alq:Al a 1,000 Å y el dispositivo 256 de prueba comparativo que tiene la capa 57 Liq:Alq a 1,000Å. Como se muestra en la gráfica de la figura 16, es evidente que, bajo el mismo espesor de capa de 1,000 Å, la capa 52 mixta consistente de Liq:Alq:Al que es la sección de transporte de electrones de la presente invención puede exhibir una transmitancia notablemente incrementada en comparación con la capa 57 que consta solamente de los compuestos orgánicos (Liq:Alq). Además se anota aquí que el inventor de esta solicitud ha informado acerca de una variación en el espectro de absorción observado en la capa dopada con el metal litio en el artículo citado más arriba, Appl. Phys. Lett., Vol. 73, p.2866 (1998). Comparando la observación en este artículo con los resultados de la figura 17, un cambio del espectro de absorción del dispositivo de prueba de acuerdo con la presente invención que tiene la estructura: sustrato de cuarzo / Liq:Alq:Al (figura 13) con respecto al del dispositivo de prueba comparativo que tiene la estructura: sustrato de cuarzo / Liq:Alq (figura 14) son muy similares al cambio del espectro de absorción reportado en el artículo citado más arriba. Además, es evidente que el dispositivo de prueba del presente caso, a pesar de contener un aluminio metálico agregado durante la formación de la capa 52, muestra una transparencia mejorada. De acuerdo con lo anterior, en la presente invención, se forma un complejo de transferencia de carga a lo largo de la reacción de reducción térmica descrita más arriba y la subsecuente reacción de oxidación-reducción.

Ejemplo 6

Este ejemplo describe la aplicación del dispositivo orgánico de la presente invención a una formación de una capa antirreflectiva.

Pigmentos de ftalocianina de cobre (de aquí en adelante denominada como "CuPc") representada por la siguiente fórmula:



y de quinacridona los cuales son pigmentos colorantes y son bien conocidos por tener una capacidad de transporte de huecos, puesto que exhiben una fuerte absorción en una región roja y una región azul, respectivamente, del área visible del espectro, pueden ser utilizados en combinación con la "capa de conversión de corriente de hueco-corriente de electrones" de la presente invención para formar una capa antirreflectiva, proveyendo por lo tanto un dispositivo orgánico EL que tiene una alta relación de contraste.

Tal como se ilustra en la figura 18, un sustrato 60 de vidrio recibe el depósito de una capa 61 de ITO, una capa 62 de α NPD y una capa 63 de emisión de luz roja (DCJTB:Alq) en ese orden para formar una estructura de dispositivo orgánico EL. Después de esto, una capa 64 consistente de Alq:Liq (1:1), una capa 65 consistente de Al y una capa 66 consistente de V_2O_5 :CuPc son depositadas sobre la estructura del dispositivo orgánico EL resultante en ese orden para formar una capa de conversión corriente de hueco-corriente de electrones, sobre la cual se deposita posteriormente una capa 67 de CuPc. Adicionalmente, una capa 68 de CuPc: V_2O_5 y una capa 69 (cátodo) de Al son depositadas en este orden sobre la capa 67 de CuPc. El dispositivo 260 orgánico EL resultante tiene la estructura: ITO / α NPD / DCJTB:Alq / Alq:Liq (1:1)(50 Å) / Al(15 Å) / V_2O_5 :CuPc/ CuPc / V_2O_5 :CuPc/Al (figura 18).

De acuerdo con el método descrito en este ejemplo, puede producirse el dispositivo 260 orgánico EL que tiene una relación de contraste alta, porque una porción de las luces rojas generadas en la capa 63 de emisión de luz consistente de DCJTB:Alq las cuales son transmitidas en la dirección de un cátodo 69 de Al pueden ser absorbidas controlando un espesor de capa de las capas (CuPc / V_2O_5 :CuPc).

Además, cuando los pigmentos usados tienen una propiedad de transporte de huecos, y una capacidad de absorción de luz en la región de longitud de onda específica como en los pigmentos de quinacridona o derivados de los mismos descritos en "39th lecture meeting, Associate of Society of Applied Physics, Preprint 28p-Q-9, p.1036 (1992)", o pigmentos de indantreno descritos en la Solicitud de Patente Japonesa sin examen No. 2000-58267, tales pigmentos pueden ser utilizados de manera adecuada solos o por laminación o mezcla, mientras que se utiliza la estructura del dispositivo de la presente invención, para formar una capa de corriente de hueco (sección de transporte de hueco) que entra en contacto con el cátodo reflector de luz.

Puesto que sustancialmente todas las moléculas orgánicas de tal tipo de pigmentos tienen una propiedad de transporte de huecos, no pueden ser usadas desde luego cuando una sustancia de transporte de electrones es indispensable como capa que entra en contacto con el cátodo como sucede en los dispositivos orgánicos EL convencionales (que no tienen capa de conversión de corriente de hueco-electrones).

Ejemplo 7

El ejemplo 7 describe la aplicación de un dispositivo orgánico de la presente invención a una formación de una capa de reducción de daño durante un proceso de formación de capa con partículas de alta energía.

Es sabido en el campo de los dispositivos orgánicos de EL que el método de deposición de partículas de alta energía tal como deposición por haces de electrones o deposición por dispersión pueden utilizarse en la formación de cátodos. Adicionalmente, el inventor ha divulgado en la Solicitud de Patente Japonesa sin examen No. 2002-332567 (Solicitud de Patente Japonesa No. 2001-1426729) que los electrones pueden ser inyectados fácilmente desde un cátodo de un dispositivo orgánico EL, incluso cuando se utiliza el ITO que tiene una alta función de trabajo como cátodo de inyección de electrones, si la capa de dopaje metálico descrita anteriormente es utilizada como capa de inyección de electrones (en contacto con el cátodo). El aparato de pulverización usado en el método de JPP'729 tiene una idea para prevenir el daño en las capas orgánicas durante la pulverización, sin embargo, algunos daños serán observados todavía en las capas orgánicas.

Adicionalmente, las Solicitudes de Patente Japonesas sin examen Nos. 2000-58265 y 2000-68063 enseñan una idea para formar una capa de ftalocianina de cobre (CuPc) como capa amortiguadora para el proceso de pulverización sobre la capa de emisión de luz. En estas JPPs, se divulga que cuando el metal alcalino tal como el Li es depositado sobre la capa de CuPc formada de manera muy delgada, el metal Li se difunde dentro de la capa de CuPc para atravesar en la dirección de la capa de emisión de luz, y en tal caso, como resultado, la CuPc puede actuar como una molécula transportadora de electrones (no actúa como molécula transportadora de hueco).

Sin embargo, puesto que la CuPc es esencialmente una molécula transportadora de huecos por naturaleza, surge un problema con el deterioro acelerado del dispositivo orgánico cuando se utiliza CuPc en la formación de una capa de transporte de electrones como se sugiere más arriba.

Por otro lado, si la capa de conversión de corriente de huecos-corriente de electrones de la presente invención se utiliza en la formación del dispositivo orgánico, la CuPc utilizada como una capa de amortiguación durante la deposición de partículas de alta energía tal como por pulverización puede actuar como una capa de transporte de huecos como siempre ha sido en el pasado, estos es, la CuPc puede exhibir su propiedad original. Por ejemplo, como se ilustra en la figura 19, puede depositarse un sustrato 70 de vidrio con una capa 71 de ITO, una capa 72 de α NPD, una capa 73 de Alq, una capa 74 de Alq:Liq (1:1), una capa 75 de Al, una capa 76 de V_2O_5 :CuPc, una capa 77 de CuPc y un cátodo 78 consistente de Al, ITO u otro material en ese orden para formar un dispositivo 270 orgánico de EL que tiene la estructura: ITO / α NPD / Alq / Alq:Liq(1:1), 50 Å / Al, 15 Å / V_2O_5 :CuPc / CuPc / cátodo (Al, ITO etc. (figura 19).

Alternativamente, como se ilustra en la figura 20, la capa 77 de CuPc del dispositivo orgánico de la figura 19 puede ser reemplazada con una combinación de la capa 77 de CuPc y la capa 79 superpuesta de V_2O_5 :CuPc para formar un dispositivo 271 orgánico EL que tiene la estructura: ITO / α NPD / Alq / Alq:Liq (1:1), 50 Å / Al, 15 Å / V_2O_5 :CuPc / CuPc / V_2O_5 :CuPc / cátodo (Al, ITO etc. (figura 20).

En los dispositivos 270 y 271 orgánicos EL resultantes, la función original como capa de transporte de huecos y la función como capa de reducción de daños para evitar daños debidos a las partículas de alta energía pueden lograrse simultáneamente.

Ejemplo 8

El ejemplo 8 describe una aplicación de un dispositivo orgánico de la presente invención a la formación de celdas solares orgánicas.

Las celdas solares orgánicas tienen la estructura similar a la de los dispositivos orgánicos EL, y particularmente, como es bien conocido, las celdas solares orgánicas de los dos tipos de capa pueden generar cargas en una interfaz entre las moléculas transportadoras de huecos y las moléculas transportadoras de electrones por incidencia de las luces.

Por ejemplo, ejemplos típicos de celdas solares orgánicas están descritos en las siguientes referencias:

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)

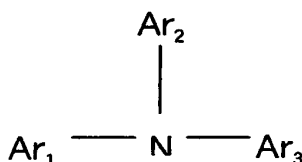
5) Appl. Phys. Lett., 80, 1667(2002)

En particular, las referencias 2 y 5 describen la estructura de celda en la cual una pluralidad (dos o más) de una sección (unidad de generación de carga) que usada para ser intercalada entre ambos electrodos en las celdas solares orgánicas convencionales está conectada en serie. Por ejemplo, la referencia 5 describe la celda solar que tiene la estructura: ITO / CuPc / PTCBI / Ag / CuPc / PTCBI / Ag utilizando plata (Ag) a un espesor notablemente reducido de 5 Å en la cual dos unidades de generación de carga (CuPc/PTCBI) están conectadas en serie.

La capa de conversión de corriente de huecos-corriente de electrones de la presente invención puede ser utilizada en lugar de la capa de Ag notablemente adelgazada en la celda solar antes descrita. A saber, de acuerdo con la presente invención se provee una celda solar orgánica que tiene la estructura: ITO/CuPc/PTCBI/capa codepositada de PTCBI:Rb(DPM):Al/capa codepositada de V₂O₅:CuPc/CuPc/PTCBI/Ag. La capa resultante tiene una alta transparencia, y puede exhibir una resistividad más baja en comparación con una capa orgánica pura. Adicionalmente, puesto que pueden conectarse dos unidades de generación de carga en serie, un voltaje de circuito abierto de la celda puede ser incrementado a hasta aproximadamente dos veces. La estructura antes descrita de la capa codepositada de PTCBI:Rb(DPM):Al/capa codepositada de V₂O₅:CuPc puede actuar como la capa de conversión de corriente de huecos-corriente de electrones de la presente invención.

Alternativamente, pueden conectarse dos o más unidades de generación de carga en serie empleando la estructura de unidades de carga convencionales y conocidas sin ningún cambio. Por ejemplo, como en la estructura de ITO /un compuesto orgánico donante de electrones (transporte de hueco) tal como el compuesto de arilamina: V₂O₅ o F4-TCNQ o PNB u otros / CuPc / PTCBI / una capa generada por reacción de reducción térmica consistente de un compuesto orgánico que acepta (transporta) electrones:un compuesto que contiene un ión metálico de función de trabajo baja:un metal reducible térmicamente/una capa codepositada de un compuesto orgánico que dona electrones (transporte de huecos) tal como un compuesto de arilamina:V₂O₅ o F4-TCNQ o PNB u otros/CuPc/PTCBI/ una capa generada por reacción de reducción térmica consistente de un compuesto orgánico que acepta (transporta) electrones:un compuesto que contiene un ión metálico de función de trabajo baja:un metal reducible térmicamente.

En la estructura del dispositivo anterior, el compuesto de arilamina es representado por la siguiente fórmula:



en la cual Ar₁, Ar₂ y Ar₃ representan cada uno independientemente un grupo hidrocarburo aromático el cual puede tener sustituyentes independientemente.

La estructura en sí misma de la unidad de generación de carga no es asunto de la presente invención, y así pueden utilizarse en vez de ella estructuras conocidas o estructuras novedosas adecuadas de la unidad de generación de carga. Además, se anota que la Solicitud de Patente Japonesa sin examen No. 2003-264085 divulga el dispositivo

que tiene la estructura: ITO / CuPc / PV / una capa codepositada de CuPc:PV / CuPc / PV / Au la cual es similar a la de la presente invención y es producida utilizando la estructura de la unidad de generación de carga descrita en la referencia 1. Puede asumirse de la descripción de la JPP'085 que el dispositivo con la estructura anterior puede incrementar el voltaje de circuito abierto hasta dos veces, sin embargo, el estudio por parte de los inventores de esta aplicación ha revelado que tal incremento del voltaje de circuito abierto no puede ser obtenido en el dispositivo orgánico antes descrito, y en efecto el voltaje del dispositivo generado es más bien más bajo que el obtenido con el dispositivo orgánico que tiene solamente una unidad de generación de carga.

Se considera que la descripción anterior de la JPP'085 fue descrita erróneamente debido a la expectativa equivocada de que diferentes funciones que son distinguibles una de la otra con respecto a un fenómeno, por ejemplo "función de generación de carga a la incidencia de la luz" y "generación de conductividad (por formación de un complejo de transferencia de carga)" puede crearse incluso si se usa una combinación de los mismos materiales, si se aplican diferentes realizaciones a la formación de la capa, tal como una diferencia en la estructura de capa laminada (CuPc/PV) y la estructura de capa mixta (capa codepositada de CuPc:PV). Sin embargo, en la práctica, las funciones esperadas no pueden ser obtenidas en la ausencia de la función de la capa de conversión de corriente de huecos-corriente de electrones que posee la presente invención.

Ejemplo 9

El ejemplo 9 describe una aplicación de un dispositivo orgánico de la presente invención a la formación de transistores orgánicos EL.

Los transistores orgánicos EL que tienen la estructura FET longitudinal (Transistor de Efecto de Campo), denominado SIT (Transistor de Inducción Estática), son bien conocidos (véase cf. 47th Lecture Meeting, Associate of Society of Applied Physics and others, Preprint 30aH-2, p.1297 and 63rd lecture meeting, Associate of Society of Applied Physics and others, Preprint 29p-ZH-15, p.1161).

Un ejemplo de tales transistores orgánicos EL incluye un dispositivo 320 orgánico de la figura 21, en el cual el dispositivo 320 EL orgánico incluye un sustrato 90 que tiene aplicado sobre sí, en secuencia, un electrodo 91 transparente (fuente), una capa 92 de inyección de huecos, una capa 93 de transporte de huecos, una capa 94 de emisión de luz y un cátodo 95 (drenaje) y una sección de la capa 93 de transporte de huecos tiene embebida en sí misma electrodos 96 (G) de portal en forma de ranuras. El voltaje de umbral de emisión de luz y la intensidad de emisión pueden ser controlados mediante un voltaje aplicado al electrodo de portal en el dispositivo. Sin embargo, como se ilustra en la figura 21, el avance de la luz es evitado y a una distancia entre las ranuras en el electrodo de portal no puede ser optimizado fácilmente.

Contrariamente a esto, de acuerdo con la presente invención, se hace posible alcanzar una estructura de dispositivo orgánico novedosa que podría no ser lograda en las estructuras de transistores orgánicos EL de la técnica anterior, mediante la aplicación de la capa de conversión de corriente de huecos-corriente de electrones de la presente invención. Por ejemplo, como se ilustra en la figura 22, una capa 97 de transporte de huecos puede ser dispuesta como una capa que entra en contacto con el cátodo 95. En la estructura de dispositivo ilustrada, una sección 98 de transporte de huecos consistente de, por ejemplo, V_2O_5 (compuesto que acepta electrones) y NPB (compuesto orgánico que dona electrones), puede ser producida entre el cátodo 95 y la capa 97 de transporte de huecos, y una sección 99 de transporte de huecos y una sección 100 de transporte de electrones que constituye la capa 120 de conversión de corriente de huecos-corriente de electrones de la presente invención puede ser producida entre la capa 94 de emisión de luz y la capa 97 de transporte de huecos. En el transistor 290 orgánico de EL de la estructura ilustrada, los electrodos 96 de portal tipo ranura están embebidos en la sección de la capa 97 de transporte de huecos para obtener las características de transistor sin modificar la estructura de la sección del dispositivo orgánico EL de la técnica anterior.

Alternativamente, por ejemplo, una capa 121 de transporte de electrones puede ser dispuesta como una capa que entra en contacto con un ánodo 91, como se ilustra en la figura 23. En la estructura de dispositivo orgánica ilustrada, una sección 122 de transporte de electrones puede ser producida entre el ánodo 91 y la capa 121 de transporte de electrones, y una sección 99 de transporte de huecos y una sección 100 de transporte de electrones que constituyen la capa 120 de conversión de corriente de huecos-corriente de electrones de la presente invención puede ser producida entre la capa 121 de transporte de electrones y la capa 93 de transporte de huecos. Adicionalmente, una capa 123 de inyección de electrones es generada entre el cátodo 95 transparente y la capa 94 de emisión de luz. En el transistor 291 orgánico EL de la estructura ilustrada, los electrodos 96 de portal en forma de ranura son embebidos en la capa 121 de transporte de electrones para obtener las características de transistor sin modificar la estructura de la sección del dispositivo orgánico EL de la técnica anterior. Desde luego, también es posible disponer una capa de transporte de huecos como una capa que entra en contacto con el cátodo, disponer una capa de transporte de electrones como una capa que entra en contacto con el ánodo, y embeber un electrodo de portal tanto en la capa de transporte de huecos como en la capa de transporte de electrones, permitiendo por lo tanto la obtención de características que no podrían ser alcanzadas en los dispositivos orgánicos de la técnica anterior.

De acuerdo con la presente invención, las desventajas de los dispositivos orgánicos convencionales pueden ser superadas utilizando una capa de conversión de corriente de huecos-corriente de electrones (capa de conversión de huecos-electrones), la cual es formada por apilamiento secuencial de dos capas, actuando una capa como una sección de transporte de electrones y actuando la otra capa como una capa de transporte de huecos, en una amplia
5 variedad de los dispositivos orgánicos como resultado de la universalización de la capa de conversión de huecos-electrones y sus ventajas específicas, por ejemplo, pero no solo aplicando la capa de conversión de huecos-electrones a una capa de generación de carga de los dispositivos orgánicos MPE EL, sino también utilizando la capa de conversión de huecos-electrones como una capa de conexión en las celdas solares orgánicas convencionales para el propósito de conectar en serie dos o más celdas, y utilizar la capa de conversión huecos-electrones como
10 una capa amortiguadora durante el proceso de formación de electrodos en los dispositivos orgánicos usados en general.

Los dispositivos orgánicos de la presente invención pueden exhibir una buena transparencia, debido a que la capa generada por reacción de reducción térmica (sección de transporte de electrones) utilizada allí no contiene aluminio como un átomo metálico, esto es, el aluminio está contenido en el estado de iones metálicos (estado de oxidación).

15 Además, los dispositivos orgánicos de la presente invención pueden proveer una ventaja en el proceso de producción, porque el manejo cuidadoso de los dopantes reductores no es necesariamente durante la producción de los dispositivos orgánicos. Nótese que sustancialmente todos los dopantes reductores convencionalmente utilizados en la técnica, típicamente metales alcalinos, son altamente reactivos y entran en ignición fácilmente en el aire atmosférico.

20 Adicionalmente, de acuerdo con la presente invención, se hace posible en los dispositivos orgánicos incluir una capa que tiene una alta transparencia y una buena resistividad (baja) comparable con la de la capa de transporte de electrones que tiene incorporado en sí misma un dopante reductor divulgado por los inventores de esta solicitud en las Solicitudes de Patente Japonesas sin examen Nos. 10-270171 y 2001-102175.

25 En la capa generada por reacción por reducción térmica (secciones de transporte de electrones), puesto que metales reducibles térmicamente tales como aluminio y magnesio, etc., no existen ya como átomos metálicos, sino que existen más bien en un estado iónico (estado oxidado), la incorporación de estos metales puede facilitar la transparencia de dicha capa.

Pueden hacerse cambios obvios en las realizaciones específicas de la presente invención descritas aquí, estando tales modificaciones dentro del espíritu y alcance de la invención reivindicada, se indica que toda la materia
30 contenida aquí es ilustrativa y no limita el alcance de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de un dispositivo orgánico que comprende las etapas de:

formar una sección de transporte de electrones por codeposición de un complejo de litio de (8-quinolinolato) que contiene un ión litio y batocuproina como una capa mixta y por deposición en vacío de aluminio sobre la capa mixta,

5 en donde la batocuproina está en el estado de aniones radicales en la sección de transporte de electrones;

poner en contacto, a través de laminación o mezcla por codeposición, un compuesto orgánico que tiene un potencial de ionización de menos de 5.7 eV y una propiedad de donante de electrones y una sustancia inorgánica u orgánica capaz de formar un complejo para transferencia de carga por su reacción de oxidación-reducción con el compuesto orgánico donante de electrones para formar adyacente a la sección de transporte de electrones una sección de
10 transporte de huecos en la cual el compuesto orgánico donante de electrones está en el estado de cationes radicales.

Fig. 1

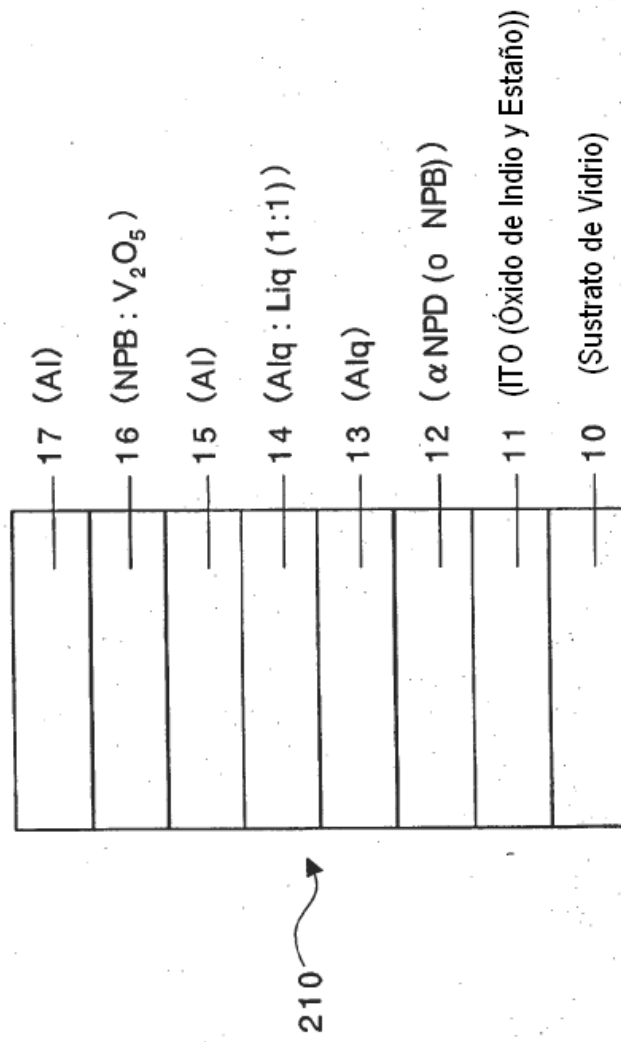
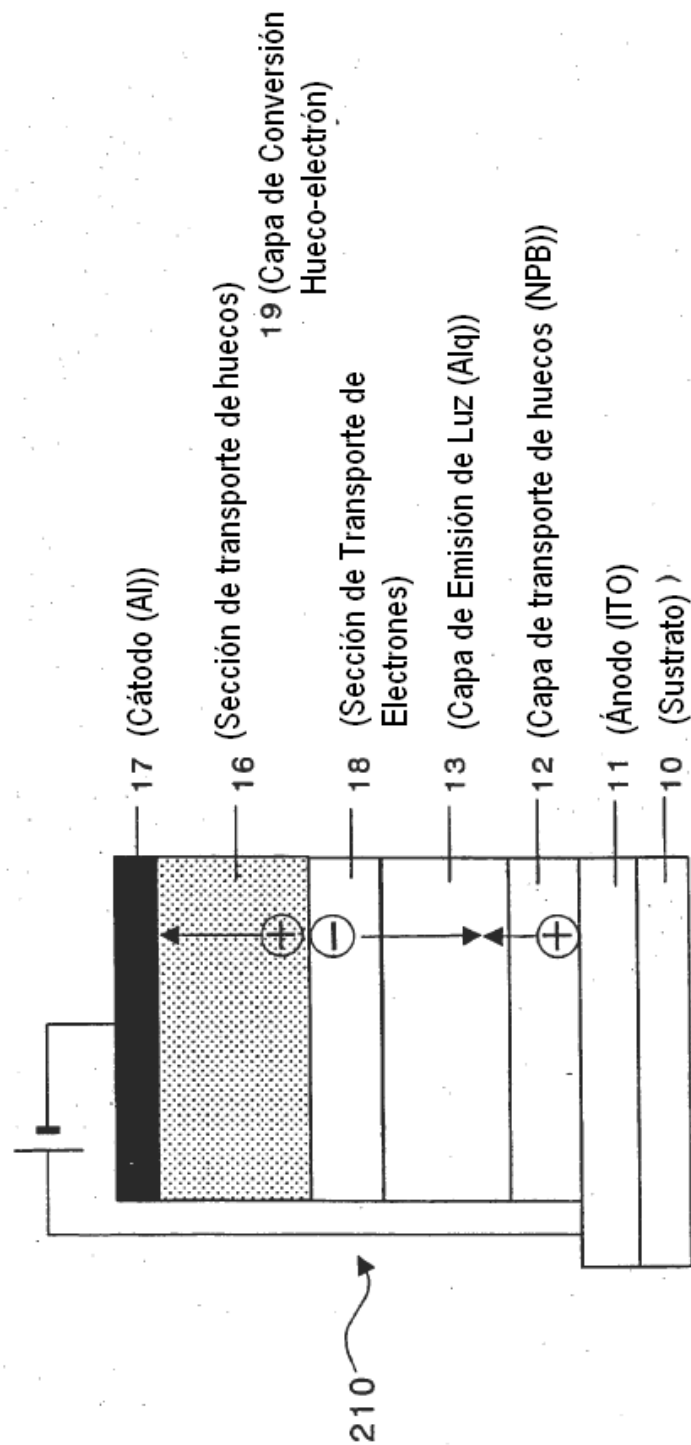


Fig. 2



- Ejemplo 1 {NPB 600 Å/ Alq 600 Å/ Alq:Li (1:1) 50 Å/ Al 15 Å/ V₂O₅:NPB(1:1) 100 Å / Al}
- ▼ Ejemplo 2 {NPB 600 Å/ Alq 600 Å/ Alq:Fb(dpm) (1:1) 50 Å/ Al 15 Å/ V₂O₅:NPB(1:1) 100 Å / Al}
- △ Ejemplo 3 {NPB 600 Å/ Alq 600 Å/ LiF 5 Å/ Al 15 Å/ V₂O₅:NPB(1:1) 100 Å / Al}
- Ejemplo Comparativo 1 {NPB 600 Å/ Alq 600 Å/ Alq:Li (1:1) 50 Å / V₂O₅:NPB(1:1) 100 Å / Al}
- ◆ Ejemplo de Referencia 1 {NPB 600 Å/ Alq 600 Å/ Alq:Li (1:1) 50 Å / Al}

Fig. 3

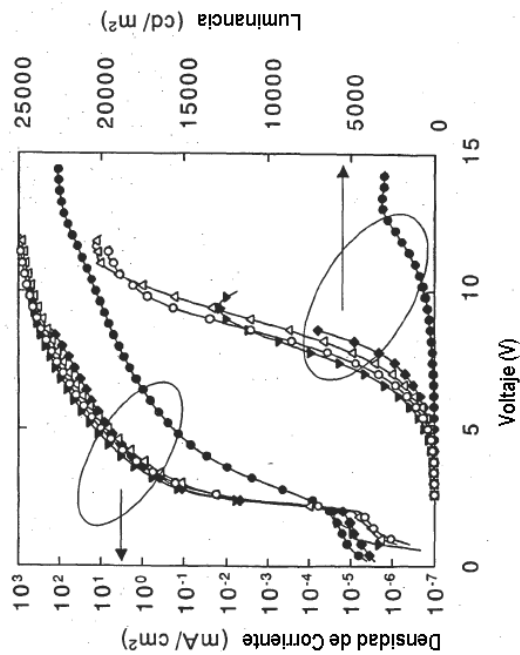


Fig. 4

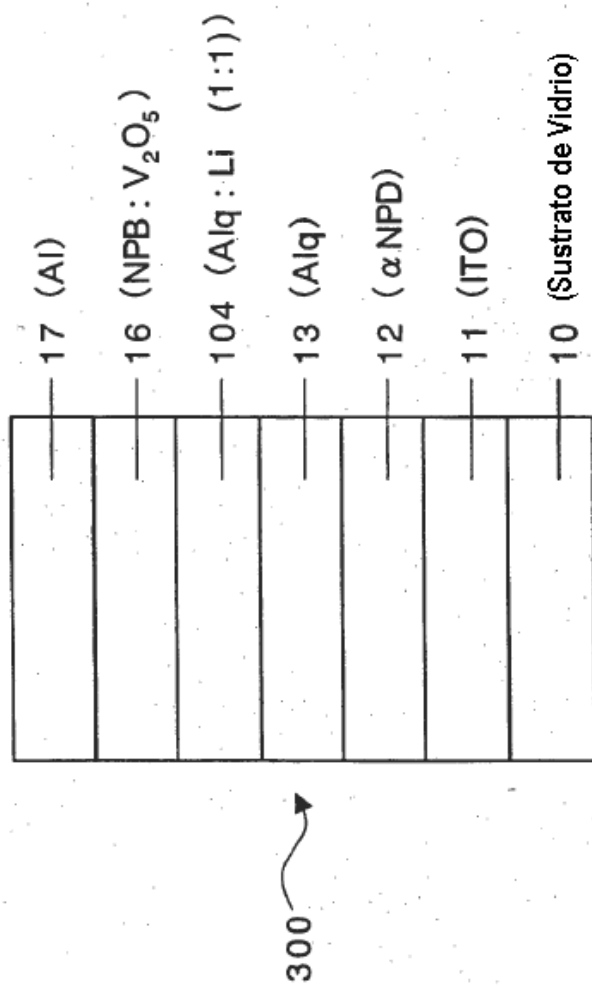


Fig. 5

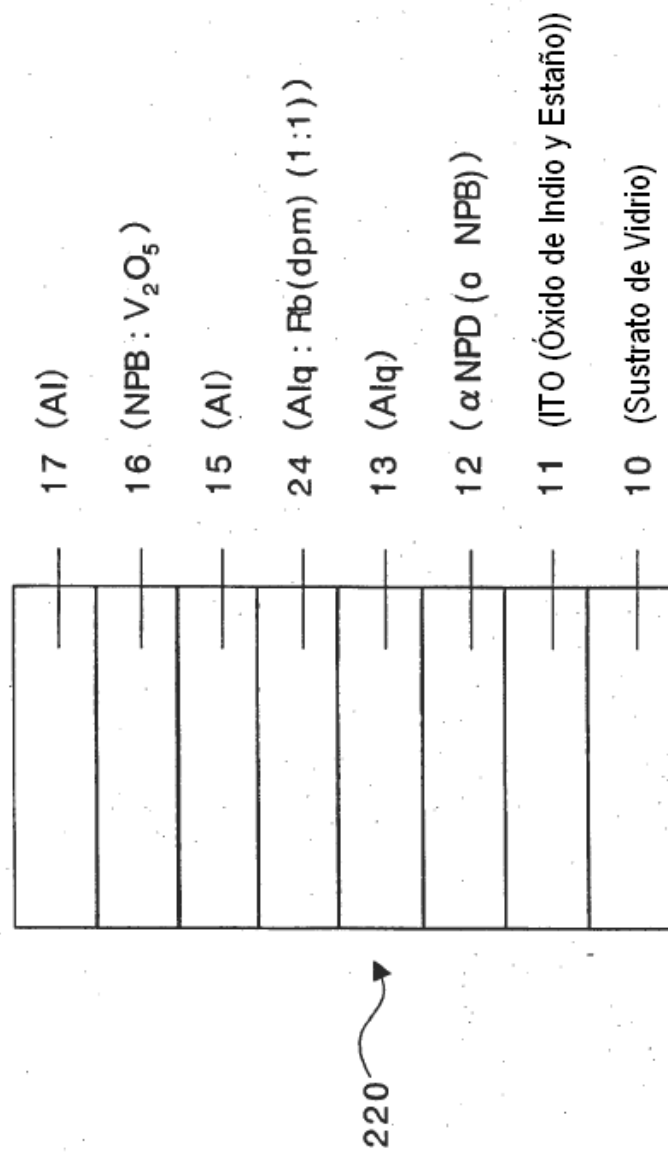


Fig. 6

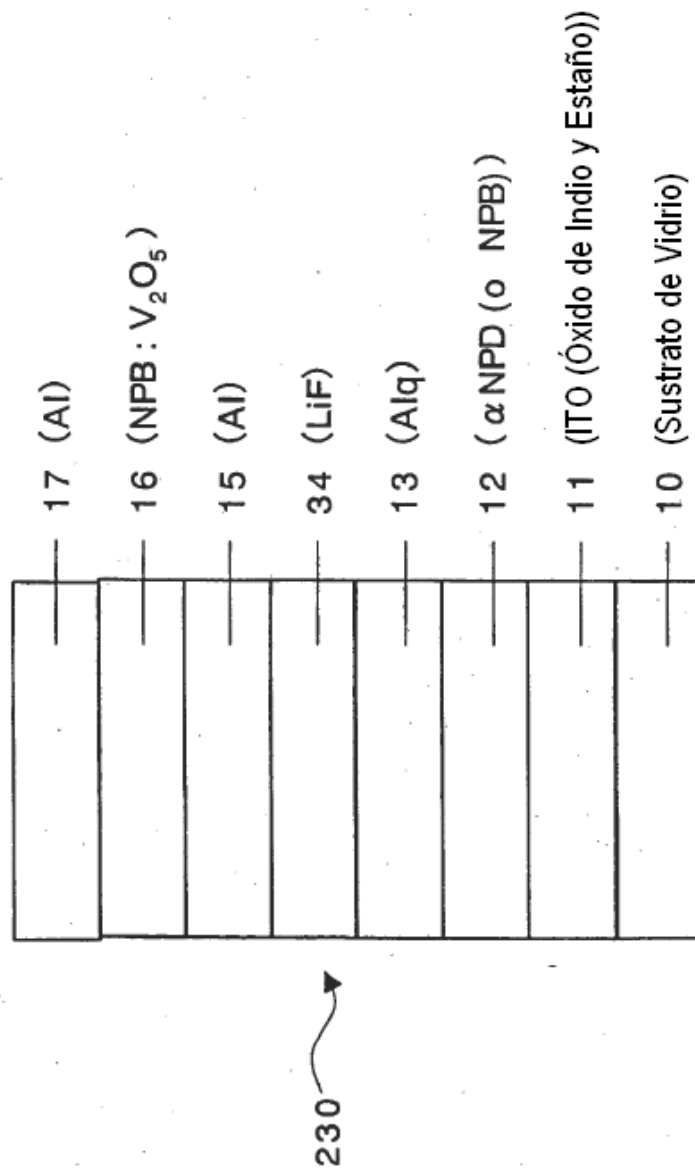


Fig. 7

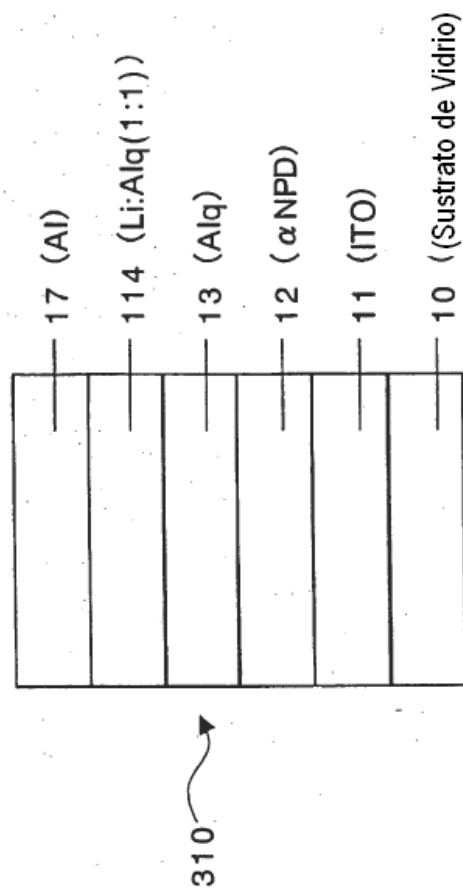


Fig. 8

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

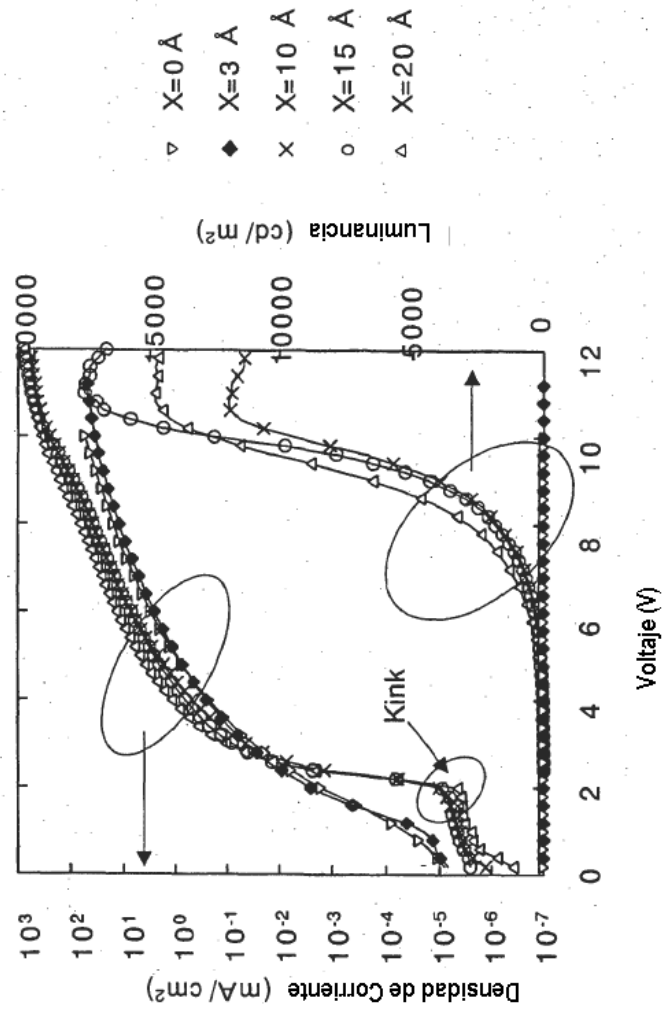


Fig. 9

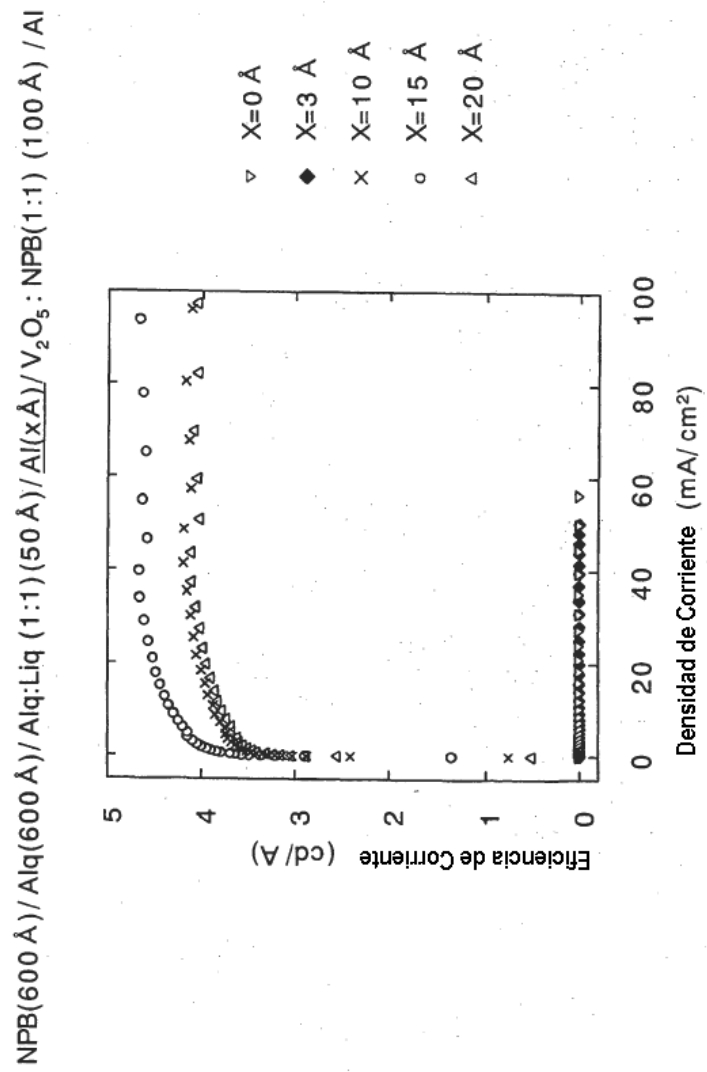


Fig. 10

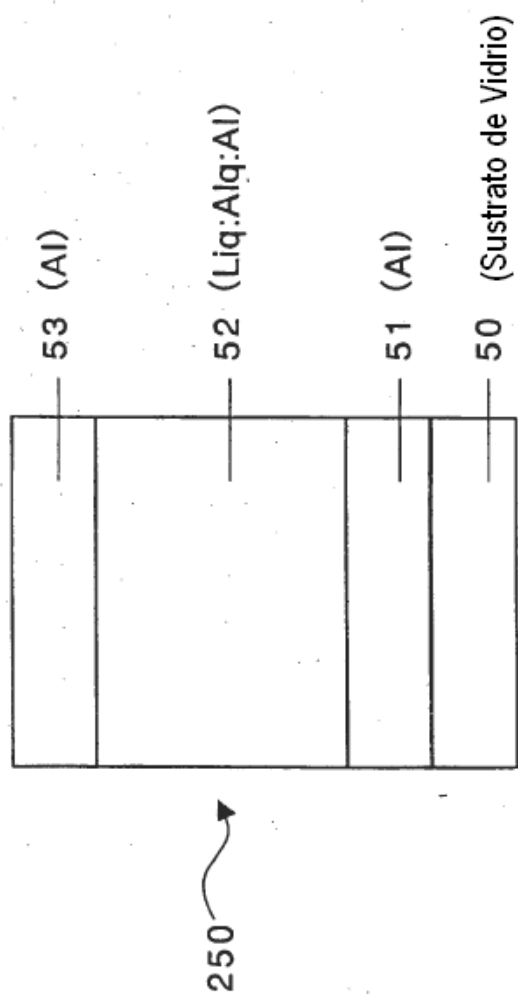


Fig. 11

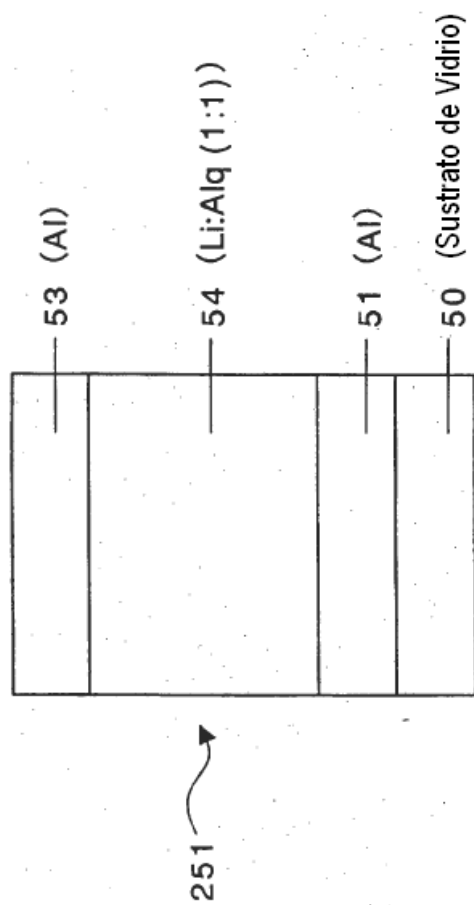


Fig. 12

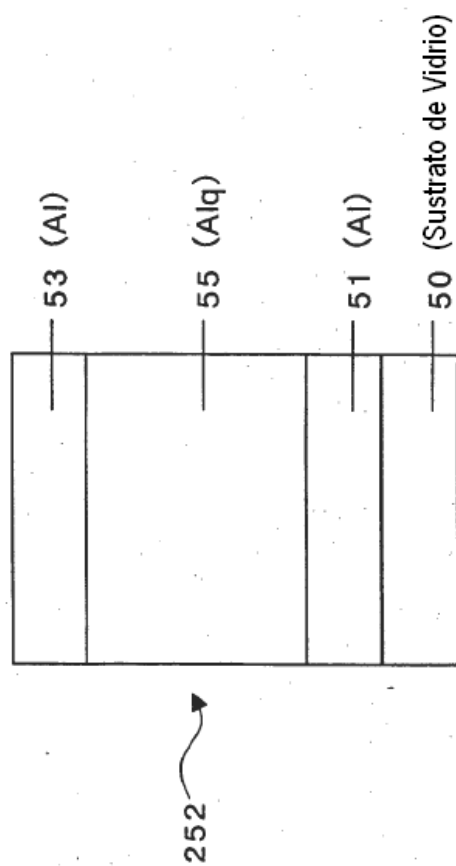


Fig. 13

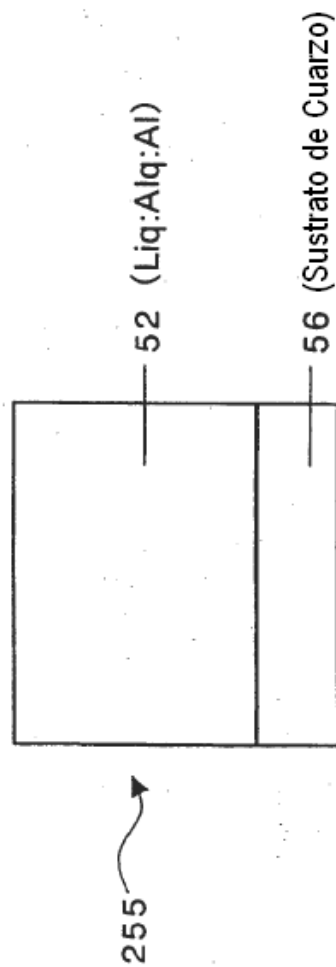


Fig. 14

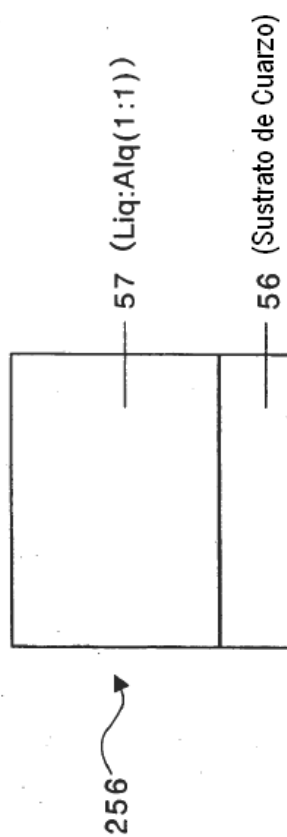


Fig. 15

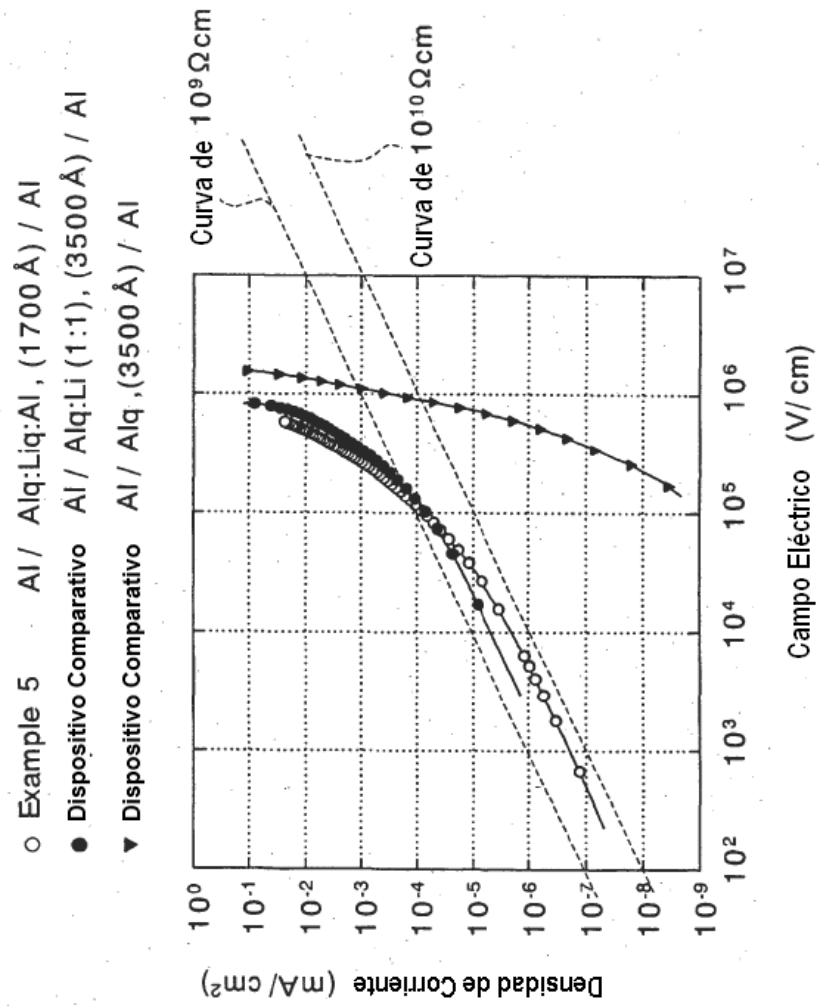


Fig. 16

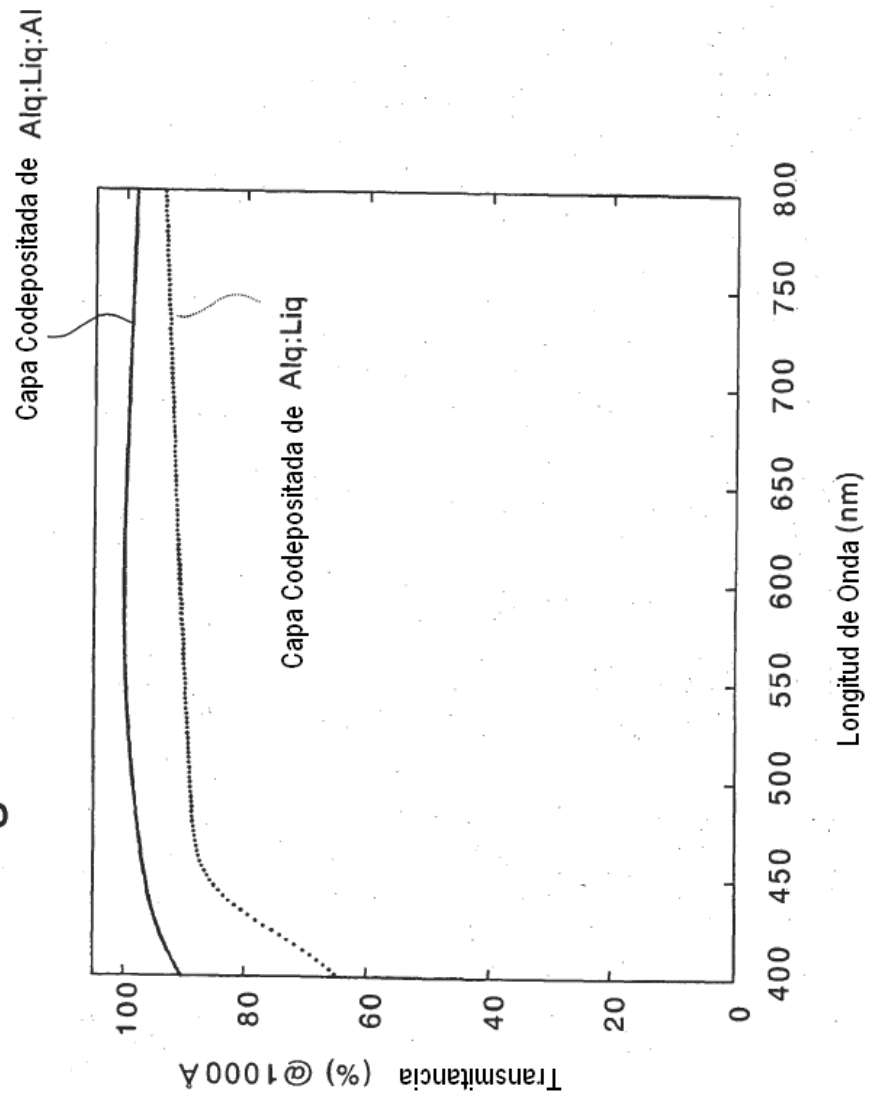


Fig. 17

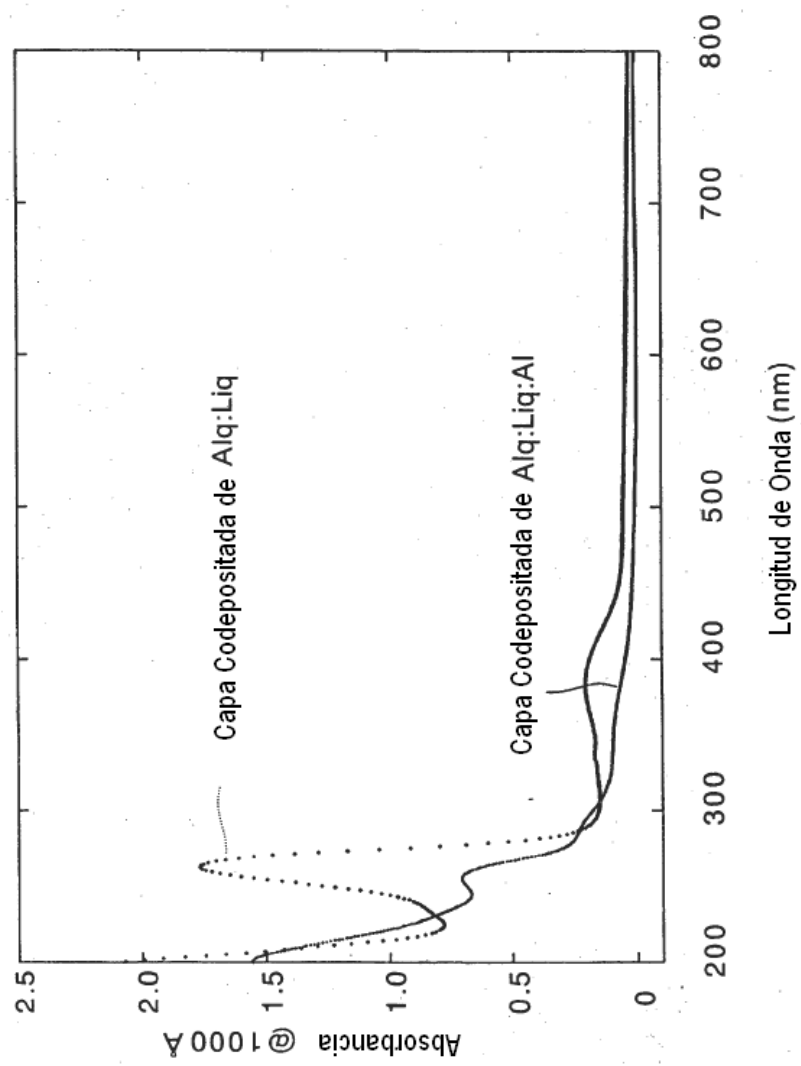


Fig. 18

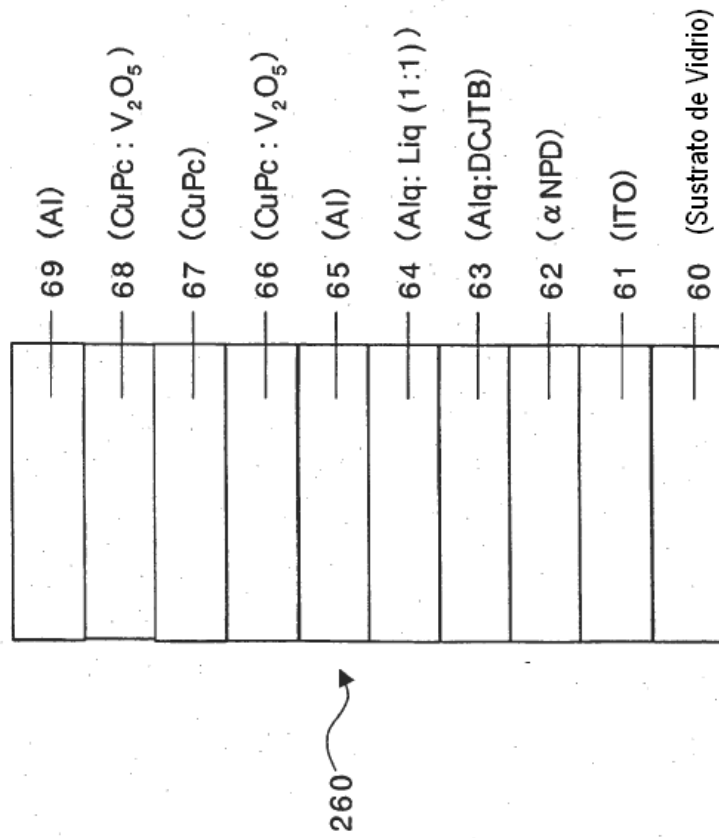


Fig. 19

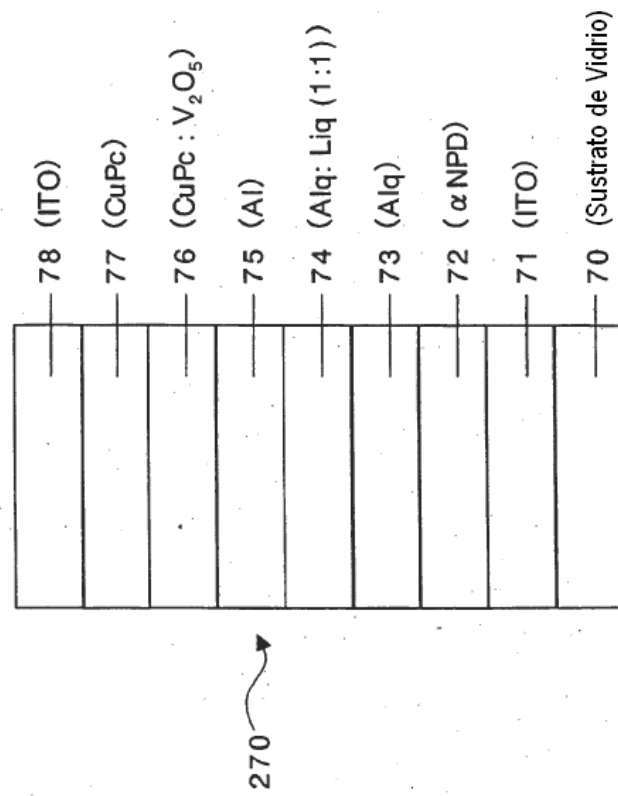


Fig. 20

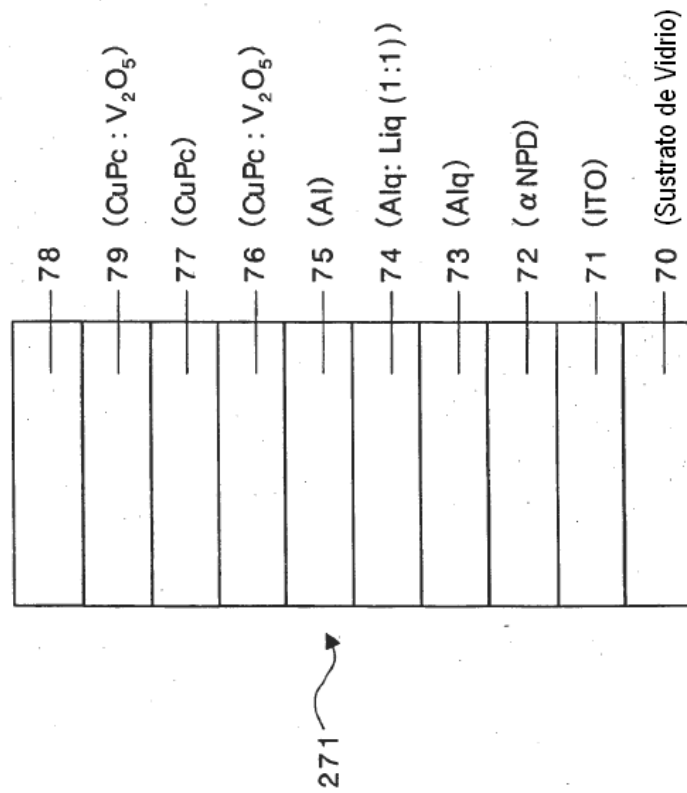
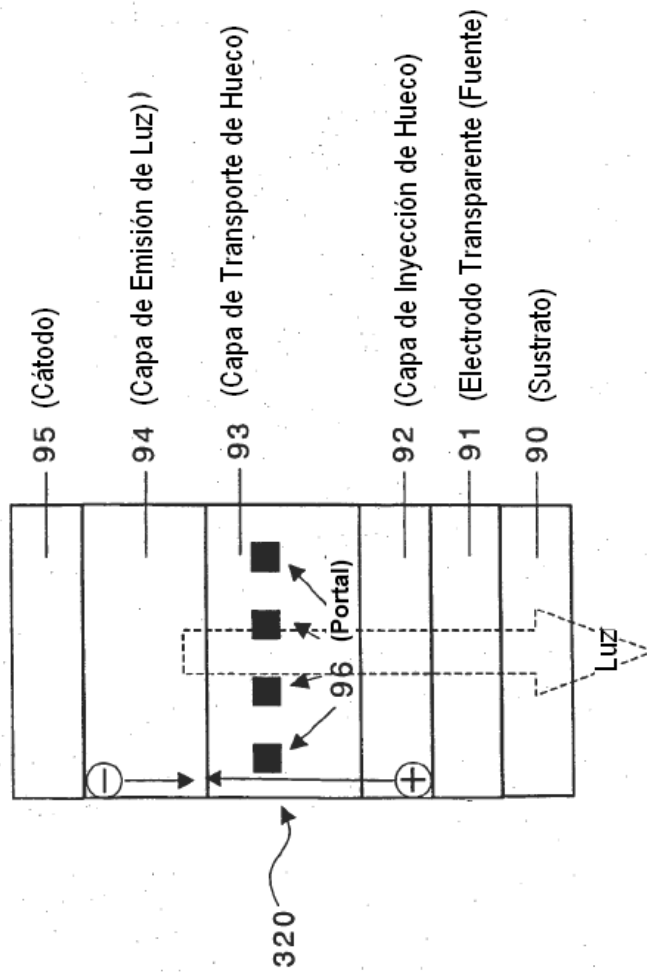


Fig. 21



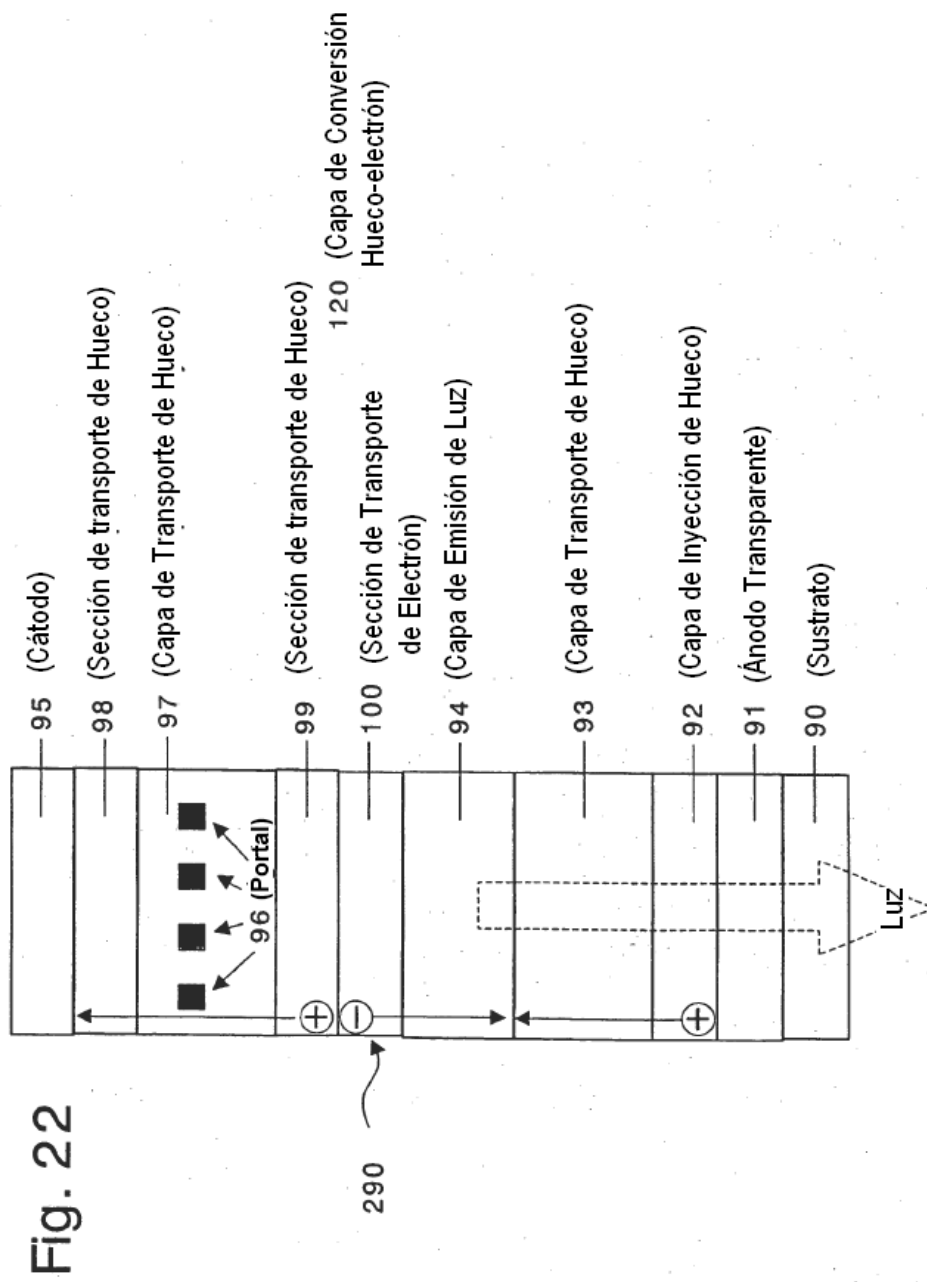


Fig. 23

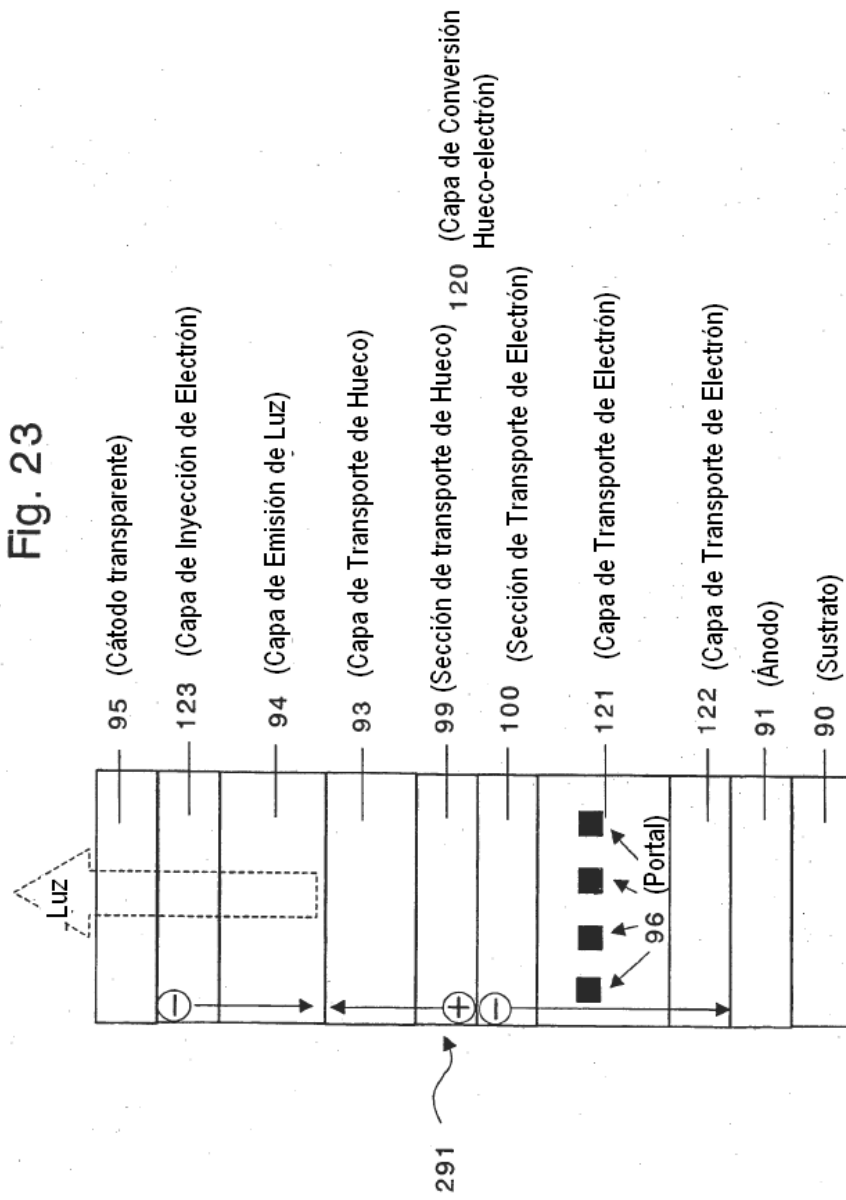
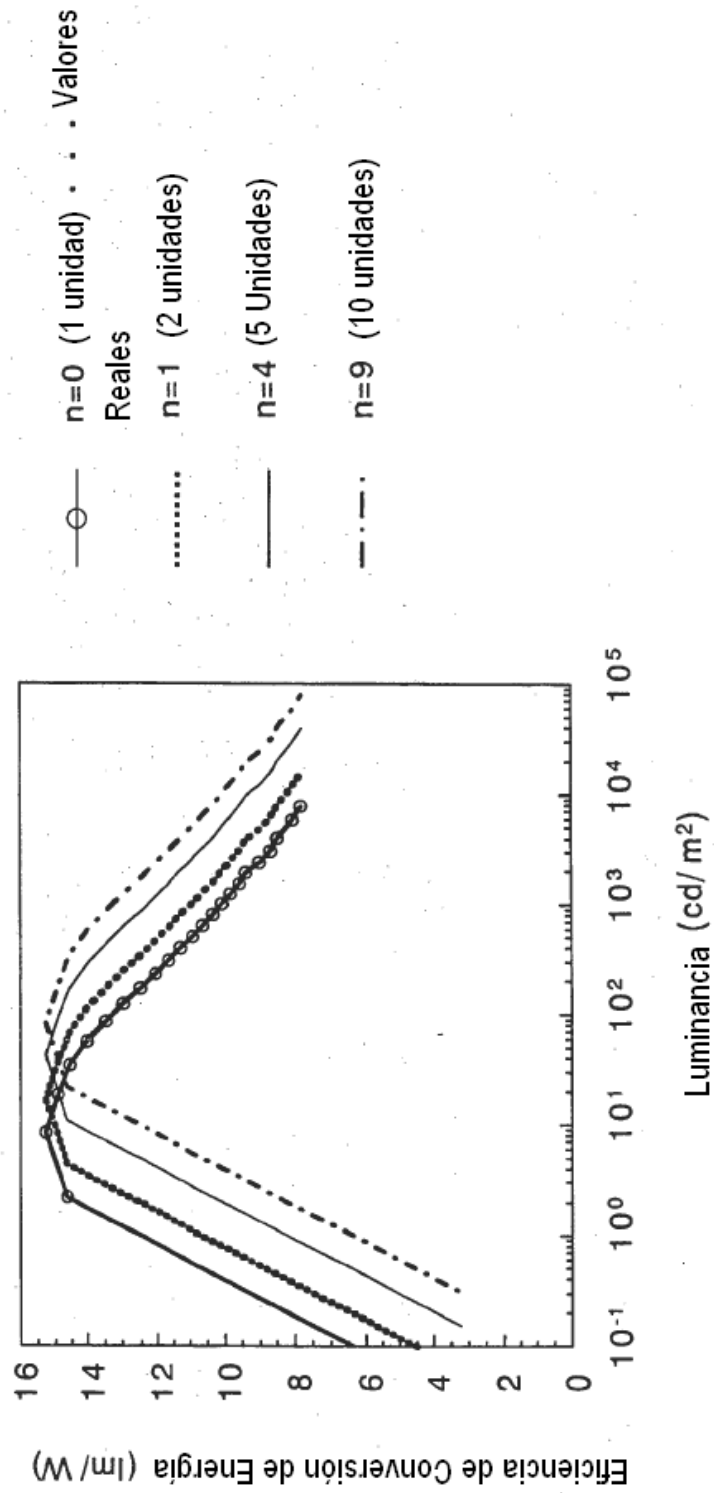


Fig. 24



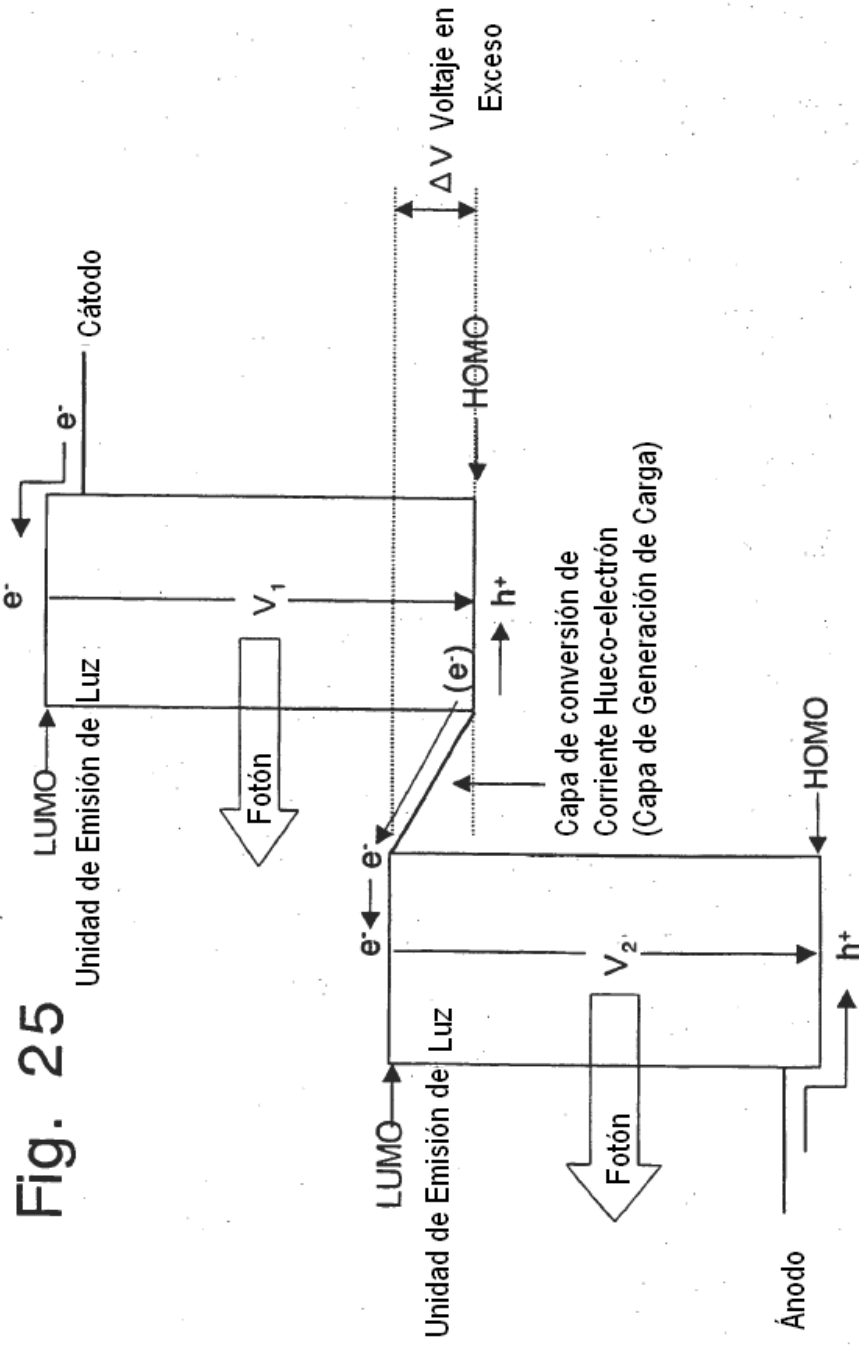


Fig. 26

