



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(52) СПК  
H05B 33/28 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2015101224, 11.06.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
11.06.2013

Дата регистрации:  
12.11.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
19.06.2012 US 61/661,457

(43) Дата публикации заявки: 10.08.2016 Бюл. № 22

(45) Опубликовано: 12.11.2018 Бюл. № 32

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 19.01.2015

(86) Заявка РСТ:  
IB 2013/054771 (11.06.2013)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2013/190427 (27.12.2013)

Адрес для переписки:  
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3, ООО "Юридическая фирма Городиский и Партнеры"

(72) Автор(ы):

**ЛЕБЛЬ Ханс-Петер (NL),  
МЕЙЕР Йенс (NL),  
ГОЛДМАНН Клаудиа Михаэла (NL)**

(73) Патентообладатель(и):

**КОНИНКЛЕЙКЕ ФИЛИПС Н.В. (NL)**

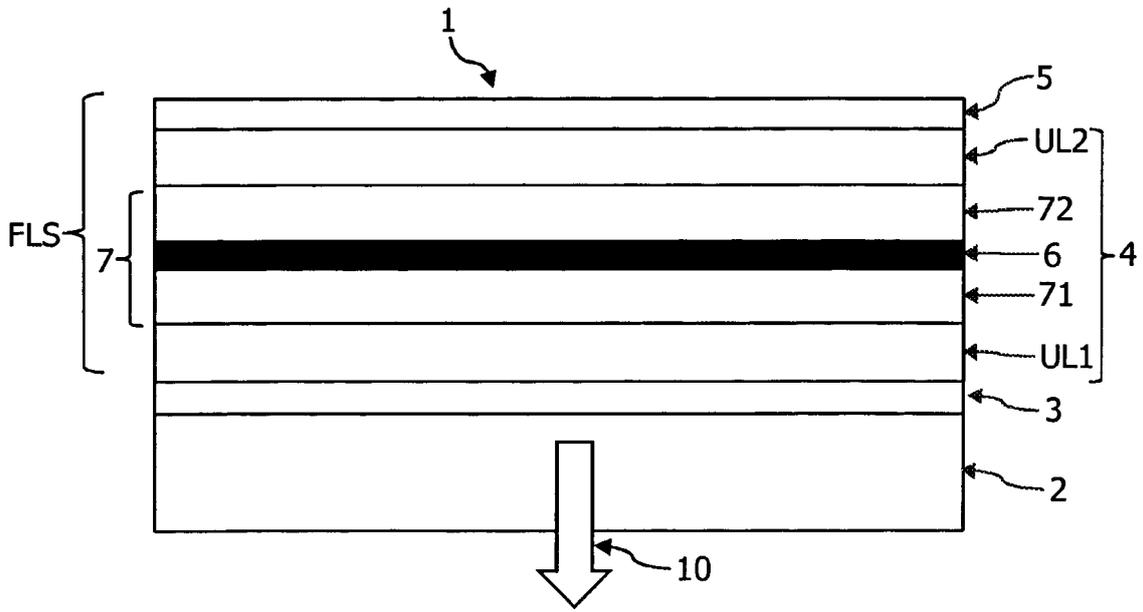
(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 2012141799A1, 07.06.2012. US 2009071533A1, 19.03.2009. DE 10 2008 039756A1, 25.02.2010. EP 2439779A2, 11.04.2012.

**(54) ОРГАНИЧЕСКОЕ ЭЛЕКТРОЛЮМИНИСЦЕНТНОЕ УСТРОЙСТВО**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области органических электронных устройств (1) с диффузионными барьерами и к способу изготовления таких органических электронных устройств (1). Технический результат - повышение стабильности рабочих характеристик. Органическое электронное устройство (1) с подложкой (2) снабжено первым электродом (3), расположенным поверх подложки (2), и функциональным слоистым пакетом (ФСП), расположенным поверх первого электрода,

содержащим два или более органических слоя (41, 42, 43), и вторым электродом (5). Органическое электронное устройство (1) дополнительно содержит прозрачный и электропроводный графеновый слой (6), расположенный в контакте с по меньшей мере одним из органических слоев (41, 42, 43) и действующий как диффузионный барьер против атомов, ионов или молекул в этом органическом слое (41, 42, 43). 2 н. и 10 з.п. ф-лы, 7 ил.



ФИГ.4



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*H05B 33/28* (2006.01)

(21)(22) Application: **2015101224, 11.06.2013**

(24) Effective date for property rights:  
**11.06.2013**

Registration date:  
**12.11.2018**

Priority:

(30) Convention priority:  
**19.06.2012 US 61/661,457**

(43) Application published: **10.08.2016** Bull. № 22

(45) Date of publication: **12.11.2018** Bull. № 32

(85) Commencement of national phase: **19.01.2015**

(86) PCT application:  
**IB 2013/054771 (11.06.2013)**

(87) PCT publication:  
**WO 2013/190427 (27.12.2013)**

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, stroenie 3,  
OOO "Yuridicheskaya firma Gorodisskij i  
Partnery"**

(72) Inventor(s):

**LEBL Khans-Peter (NL),  
MEJER Jens (NL),  
GOLDMANN Klaudia Mikhaela (NL)**

(73) Proprietor(s):

**KONINKLEJKE FILIPS N.V. (NL)**

(54) **ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE**

(57) Abstract:

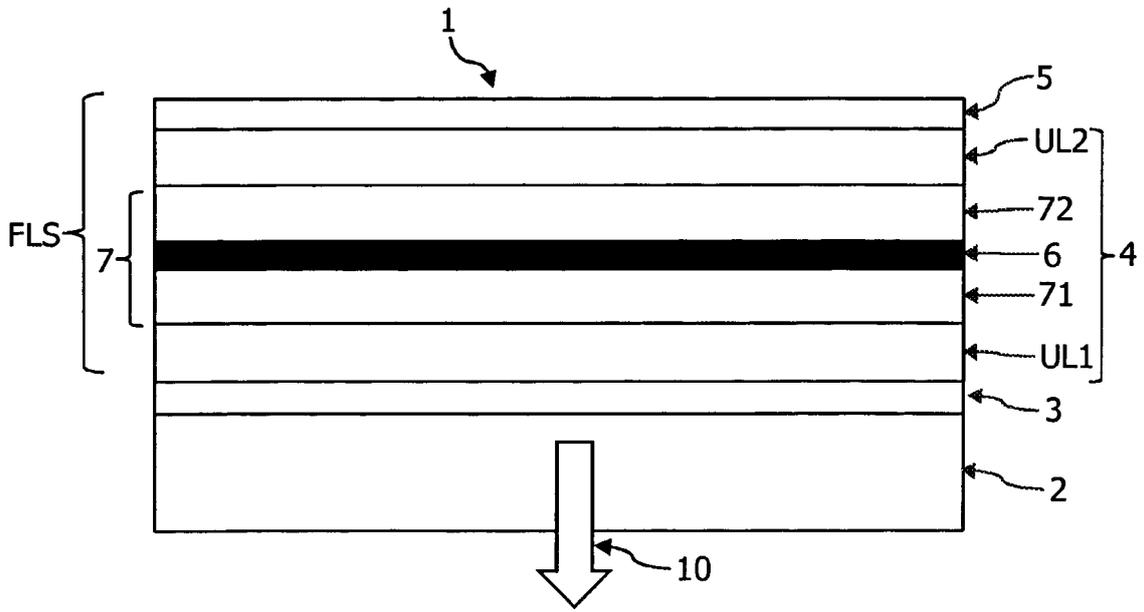
FIELD: physics.

SUBSTANCE: invention relates to the field of organic electronic devices (1) with diffusion barriers and to the method of manufacturing such organic electronic devices (1). Organic electronic device (1) with a substrate (2), a first electrode (3) arranged on top of the substrate (2), and a functional layer stack (FLS) arranged on top of the first electrode comprising one or more organic layers (41, 42, 43) and a second

electrode (5). Organic electronic device (1) further comprises a transparent and conductive graphene layer (6) located in contact with at least one of the organic layers (41, 42, 43) and acting as a diffusion barrier against diffusion of atoms, ions or molecules into this organic layer (41, 42, 43).

EFFECT: higher stability of performance.

12 cl, 7 dwg



ФИГ.4

## ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Изобретение относится к области органических электролюминесцентных устройств с диффузионными барьерами и к способу изготовления таких OLED.

## ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

5 Органические электронные устройства, такие как органические фотогальванические устройства или органические светоизлучающие устройства (OLED-organic light emitting devices) содержат несколько функциональных слоев, в которых дырочные транспортные слои и электронные транспортные слои часто являются слоями p-типа и n-типа, соответственно, для улучшения свойств инжекции заряда от электродов и для снижения  
10 потерь сопротивления для общего улучшения рабочих характеристик устройства. Эти органические электронные устройства имеют огромное разнообразие различных органических слоистых структур. В качестве примера OLED, излучающие белый свет, могут иметь светоизлучающий слой с множественными различными светоизлучающими молекулами для генерирования излучения белого света от этого единственного слоя,  
15 причем каждый слой из пакета из множественных светоизлучающих слоев излучает свет разного цвета, или светоизлучающие блоки каждый содержит по меньшей мере один светоизлучающий слой, помещенный между дополнительными функциональными слоями, где два или более из этих блоков располагают один поверх другого (уложенные блоки), чтобы излучать белый свет как многоуровневое OLED. Легированные  
20 органические слои также часто используют в многоуровневых OLED для образования последовательного соединения между множественными излучающими блоками, обеспечивая технологию для реализации эффективных OLED, излучающих белый свет, с высокими уровнями яркости и продолжительными сроками службы.

US2010/0288362A1 раскрывает органическое электронное устройство с улучшенными  
25 рабочими характеристиками, которое может быть использовано как солнечный элемент или как многоуровневое органическое светоизлучающее устройство.

Для обеспечения OLED, предоставляющих стабильные рабочие характеристики в течение длительного периода времени, условия легирования (концентрация легирующей примеси) в органических слоях должны быть устойчивыми в течение времени для  
30 гарантии лучших рабочих характеристик даже после нескольких сотен часов эксплуатации. Поскольку функционирование органических электронных устройств вызывала повышенные температуры вплоть до 100°C во время эксплуатации, а для режимов специальных применений требуется повышенная температура даже немного выше 100°C, органические слои и их состав должны быть устойчивыми при повышенных  
35 температурах. Кроме того, органические слои должны быть устойчивыми при воздействии света, в частности УФ-света.

Существует потребность в обеспечении такого органического электронного устройства, показывающего превосходные рабочие характеристики, которые являются  
насколько возможно стабильными в течение времени.

## 40 СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Задача изобретения - обеспечить органическое электронное устройство с превосходными рабочими характеристиками, которое является насколько возможно стабильным в течение времени.

Эта задача достигается посредством органического электронного устройства с  
45 подложкой, первым электродом, расположенным поверх подложки, и расположенным поверх первого электрода функциональным слоистым пакетом, содержащим один или более органических слоев, и вторым электродом, при этом органическое электронное устройство дополнительно содержит по меньшей мере один по существу прозрачный

и электропроводный графеновый слой, расположенный в контакте по меньшей мере с одним из органических слоев, действующих в качестве диффузионного барьера против диффузии атомов, ионов или молекул в органический слой или из него. Возможными применениями органического электронного устройства могут быть фотогальванический элемент или органическое светоизлучающее устройство. Подложка несет все слои, нанесенные поверх подложки. Выражение “первый электрод поверх подложки” охватывает следующие возможности из (а) первый электрод располагают непосредственно поверх подложки или (б) существуют дополнительные слои, расположенные между первым электродом и подложкой. Первый и второй электродные слои выполняют из электропроводного материала, например, для того, чтобы иметь возможность подать рабочее напряжение к части слоев функционального слоистого пакета, расположенного между первым и вторым электродом. Первый и второй электроды, расположенные в виде слоя, являются анодом и катодом устройства, или наоборот, в зависимости от желаемого применения и расположения органических слоев внутри функционального слоистого пакета. Органические слои функционального слоистого пакета все могут быть расположены между первым и вторым электродом или может быть один или более органических слоев, расположенных поверх второго электрода на стороне функционального слоистого пакета, обращенной от подложки. Функциональный слоистый пакет обозначает слои, вносящие свой вклад в рабочие характеристики органического электронного устройства в процессе работы. Свойства органических слоев, например, исходный состав, оптимизируют для обеспечения лучших рабочих характеристик. Поскольку эффекты диффузии, в частности в случае легированных слоев, приводят к изменению исходного состава и тем самым к ухудшению функциональных свойств органического слоя, диффузию атомов, ионов или молекул из одного органического слоя в соседний органический слой или от электродов в органический слоистый пакет необходимо предотвращать насколько возможно эффективно. Графен состоит из  $sp^2$ -связанного углерода, расположенного в двумерном кристалле. Высокая электронная плотность его ароматических колец обеспечивает достаточную электромагнитную силу для отклонения атомов, ионов и молекул от прохождения через эти ароматические кольца. Соответствующий слой, выполненный из графена, тем самым будет обеспечивать диффузионный барьер для атомов, ионов и молекул, который по меньшей мере сильно препятствует прохождению атомов, ионов и молекул через графеновый слой. Таким образом, органические слои могут быть защищены от диффузии сквозь графеновый слой. Степень предотвращения диффузии зависит от состава и структуры графенового слоя. Слой графенового соединения, содержащий графеновую структуру с ограниченным размером, встроенную в связующую матрицу, содержит несколько диффузионных каналов сквозь связующую матрицу вокруг встроенных графеновых структур. Подавление диффузии будет возрастать с увеличением количества графеновых структур внутри слоя графенового соединения с такой же толщиной слоя. Однако, диффузионный барьер более эффективен в случае графеновых слоев, выполненных из нескольких слоев двумерного кристалла из  $sp^2$ -связанного углерода. Наиболее предпочтительный диффузионный барьер получают с единственным слоем  $sp^2$ -связанного углерода, расположенного в двумерном кристалле. В качестве примера описанные ранее графеновые слои будут более эффективно препятствовать или даже предотвращать диффузию молекулярных легирующих примесей n-типа и легирующих примесей p-типа. То же самое отмечается для газа и влаги, которые являются критическими веществами для рабочих характеристик органических

электронных устройств. Органическим электронным устройством может быть любое устройство, где напряжение подают к электродам, действующим как анод и катод, в качестве рабочего напряжения органического электронного устройства, например, в органическом светоизлучающем устройстве, или ток может быть снят с анода и катода как электродов, например, в фотогальваническом элементе. Первый и второй электроды могут быть выполнены из металлов, таких как Al в случае непрозрачных электродов или могут быть выполнены из оксида индия-олова (ITO) в случае прозрачных электродов.

Выражение “по существу прозрачные” обозначает слои, которые имеют прозрачность более 40%, предпочтительно более 60% по меньшей мере в спектральном диапазоне длины волны от 470 нм до 620 нм в направлении, перпендикулярном поверхности слоя. Слои обозначают как электропроводный при условии, что слой не приводит к значительному увеличению общего сопротивления содержащего графеновый слой органического слоистого пакета, которое измерено между электродами, по сравнению с измеренной величиной для такого же органического слоистого пакета без графенового слоя.

В варианте воплощения органическим электронным устройством является органическое светоизлучающее устройство, содержащее по меньшей мере один органический светоизлучающий слой внутри органического слоистого пакета функционального слоистого пакета, расположенного между первым и вторым электродами. Органическое светоизлучающее устройство может использовать органические малые молекулы или полимеры для получения света. Соответственно OLED могут называться низкомолекулярными светоизлучающими устройствами (SMOLED) или полимерными светоизлучающими устройствами (PLED). Однако, SMOLED предпочтительны из-за их лучших светоизлучающих рабочих характеристик. Подложка может быть выполнена из прозрачного материала, например, стекла или пластмассы, имеющего две по существу параллельные поверхности, в частности, если свет должен излучаться через подложку. Сторону подложки, обращенную к функциональному слоистому пакету, обозначают также, как обратную сторону подложки. Сторону подложки, противоположную обратной стороне, обозначают как светоизлучающую сторону. Выражение “органический слоистый пакет” обозначает органические слои, расположенные между первым и вторым электродом, являющиеся анодом и катодом, для обеспечения рабочего напряжения на OLED. Органический слоистый пакет может содержать множественные органические слои, расположенные между электродами (анодом и катодом), такие как дырочные транспортные слои, электронные транспортные слои, дырочные запирающие слои, электронные запирающие слои, один или более светоизлучающих слоев, например, содержащих материал-основу со встроенными светоизлучающими молекулами. Большое число различных органических слоистых пакетов, содержащих разное число/тип слоев, известны квалифицированному персоналу, который способен выбирать подходящий органический слоистый пакет в зависимости от желаемого применения. Как правило, электрод, осажденный поверх подложки (первый электрод) является прозрачным анодом, например, выполненным из оксида индия-олова (ITO). Второй электрод, как правило, катод, выполняют из отражающего металла, например, Al. В варианте воплощения ITO-анод напыляют, тогда как органический слоистый пакет и второй электрод (Al-или Ag-катод) осаждают в вакууме для приготовления органического светоизлучающего устройства. В некоторых вариантах воплощения существуют дополнительные слои, присутствующие между прозрачным анодом и подложкой, чтобы улучшить

светоизлучающий режим работы OLED. Функциональный слоистый пакет может содержать в дополнение к органическому слоистому пакету один или более органических слоев, расположенных поверх второго электрода, действующих как органический слой с согласованием показателей преломления для согласования оптических свойств функционального слоистого пакета, таких как показатель преломления и коэффициент отражения, чтобы усилить светоотдачу от OLED.

OLED может дополнительно содержать покрывающую крышку, герметично соединенную с подложкой, чтобы создать герметизацию вокруг функционального слоистого пакета для предотвращения проникновения влаги или кислорода в органические слои в функциональном слоистом пакете. Подходящим герметизирующим материалом для обеспечения газонепроницаемого уплотнения является стеклокерамический припой. Материалом покрывающей крышки может быть металл, керамический материал или стекло. Покрывающая крышка и уплотнение не являются частью функционального слоистого пакета. В качестве альтернативы покрывающей крышке функциональный слоистый пакет можно покрыть тонкой пленкой герметизации.

Здесь графеновый слой можно расположить в любом подходящем положении внутри функционального слоистого пакета. Графеновый слой можно расположить между анодом и первым органическим слоем, например, дырочным транспортным слоем, чтобы предотвратить диффузию из материала анода, например, In-ионов или атомов в случае ITO-анода, или из подложки в первый органический слой. В качестве альтернативы или в дополнение к графеновому слою между анодом и первым органическим слоем может быть расположен графеновый слой между самым верхним органическим слоем органического слоистого пакета и катодом, минимизируя или предотвращая диффузию атомов или ионов металлов, таких как Au, Ag, Al или In в самый верхний органический слой. Атомы или ионы металла, диффундирующие из электродов в органический слоистый пакет, могут сильно нарушить рабочие характеристики органического светоизлучающего устройства, в частности на протяжении срока службы. В другом варианте воплощения графеновый слой можно расположить как самый наружный слой функционального слоистого пакета поверх органического согласующего показателя преломления слоя для предотвращения диффузии атомов, ионов или молекул из окружающей среды в функциональный слоистый пакет. Предпочтительно графеновый слой покрывает функциональный слоистый пакет.

В варианте воплощения по меньшей мере один из графеновых слоев располагается между двумя органическими слоями в органическом слоистом пакете. Органический слоистый пакет может содержать только один графеновый слой, который располагается между двумя органическими слоями, или в случае более одного, графеновые слои присутствуют между первым и вторым электродом, при этом один из графеновых слоев располагается между двумя органическими слоями. В случае, когда органический слоистый пакет содержит более двух органических слоев, может существовать два или более графеновых слоев, расположенных между разными органическими слоями. Для улучшения рабочих характеристик органических светоизлучающих устройств несколько органических слоев легируют подходящими легирующими добавками, которые являются собственными источниками процессов диффузии, поскольку соседние слои легируют по-разному. Имеющийся градиент состава легирующих примесей вблизи границы раздела между по-разному легированными органическими слоями приводит к эффектам диффузии в случае отсутствия диффузионного барьера между легированными органическими слоями. Графен посередине по-разному легированного органического слоя будет существенным образом снижать или даже предотвращать диффузию через

графеновый слой посередине. По-разному легированными соседними органическими слоями могут быть слои, где один слой не легируют, а другой органический слой легируют легирующей примесью с определенной концентрацией. Или по-разному легированные слои оба являются легированными слоями, где один органический слой легируют первой легирующей примесью, а другой органический слой легируют второй легирующей примесью, отличной от первой легирующей примеси.

В варианте воплощения органический слоистый пакет органического светоизлучающего устройства содержит по меньшей мере два светоизлучающих блока между первым и вторым электродом, при этом каждый светоизлучающий блок содержит слоистый пакет одного блока с по меньшей мере одним органическим светоизлучающим слоем, при этом по меньшей мере два из светоизлучающих блока отделяют друг от друга слоистым пакетом образования заряда, содержащим органический легированный примесью р-типа слой и органический легированный примесью n-типа слой, и графеновый слой между слоем р-типа и слоем n-типа. Легирующими примесями могут быть органический или неорганический материал, такой как Cs с высоким риском диффузии. Например, многоуровневые OLED способны обеспечить белый свет с желаемой цветопередачей благодаря смеси света, излучаемого различными органическими светоизлучающими слоями различных уложенных светоизлучающих блоков, где органический слоистый пакет каждого светоизлучающего блока (= слоистый пакет блока) является наиболее оптимизированным для обеспечения лучших рабочих характеристик. Благодаря разделенным органическим светоизлучающим слоям можно выбрать излучающие молекулы, обеспечивающие излучение желаемой длины волны для каждого светоизлучающего блока, например, белый свет с определенным индексом цветопередачи. Белый свет, излучаемый многоуровневым органическим светоизлучающим устройством, может быть смесью красного, зеленого и синего света, излучаемой первым, вторым и третьим светоизлучающим блоком, содержащим органический светоизлучающий слой красного свечения, зеленого свечения и синего свечения, соответственно. Органический слоистый пакет многоуровневого OLED содержит большое число органических слоев. Чтобы иметь возможность эксплуатировать OLED с низким управляющим напряжением, вводят так называемые слои генерации заряда для отделения светоизлучающих блоков друг от друга и для обеспечения требуемого количества электронов и дырок вблизи светоизлучающего слоя для достижения высокой освещенности. Слой генерации заряда содержит органический слой n-типа и органический слой р-типа, образующие р-n гетерогенную границу раздела, приводящую к изгибу энергетической зоны у границы раздела, так что электроны легко могут туннелировать от уровня высшей занятой молекулярной орбиты (ВЗМО) легированного примесью р-типа материала к уровню низшей свободной молекулярной орбиты (НСМО) легированного примесью n-типа материала через узкую обедненную область у границы раздела, оставляя дырку на ВЗМО легированного примесью р-типа слоя. Эта пара электрон-дырка является началом процесса генерации заряда. Затем сгенерированные дырка и электрон разделяются и двигаются к органическим светоизлучающим слоям при приложенном электрическом поле через органический слоистый пакет между первым и вторым электродом, где каждый из них образует экситон с эквивалентом. Без графенового слоя между легированными органическими слоями n-типа и р-типа диффузионный процесс диффузии легирующих примесей р-типа в легированный органический слой n-типа, и наоборот, ведет к образованию обедненной области, снижая показатель туннелирования до тех пор, пока не будет происходить дополнительного туннелирования. Когда показатель

туннелирования снижается существенным образом, первый из упомянутых слоистый пакет генерации заряда больше не будет способен больше действовать в качестве слоистого пакета генерации заряда, и рабочие характеристики многоуровневого OLED будут существенно ухудшаться. Графеновый слой между легированными органическими слоями n-типа и p-типа будет существенным образом снижать или даже предотвращать диффузию легирующих примесей n-типа в легированный органический слой p-типа, и наоборот. Это приводит к устойчивому процессу генерации заряда и, следовательно, к стабильным рабочим характеристикам многоуровневого OLED в течение времени. Кроме того, благодаря разделению легирующих примесей p-типа и n-типа, обедненная область на границе раздела между легированными органическими слоями n-типа и p-типа будет оставаться небольшой, приводя к низкому рабочему напряжению, которое стабильно остается на низком уровне в течение времени. Поскольку графеновый слой не будет изменять свою кристаллическую структуру при обычных рабочих температурах многоуровневых OLED-приборов, как правило, вплоть до 100°C или для особенных применений даже немного выше 100°C, рабочие характеристики являются стабильными даже при повышенных температурах. Это остается в силе для OLED, подвергаемых воздействию света, поскольку кристаллическая структура графена стабильна при воздействии видимого или УФ-света. В варианте воплощения органический слоистый пакет органического светоизлучающего устройства содержит три светоизлучающих блока между первым и вторым электродами, при этом каждый из трех светоизлучающих блоков содержит слоистый пакет одного блока по меньшей мере с одним органическим светоизлучающим слоем, при этом три светоизлучающих блока отделяют друг от друга посредством слоистых пакетов генерации заряда. Электрические свойства графенового слоя поддерживают хороший электрический контакт между светоизлучающими блоками внутри органического слоистого пакета. В варианте воплощения слой генерации заряда может содержать дополнительные слои к ранее упомянутым слоям. В варианте воплощения слоистый пакет генерации заряда является слоистым пакетом, состоящим только из последовательности слоев: органический легированный слой p-типа, графеновый слой, органический легированный слой n-типа.

В варианте воплощения легированный примесью n-типа слой содержит электронный транспортный материал, подходящий для обеспечения электронного транспортного слоя, и легирующую примесь n-типа, где энергия ионизации легирующей примеси n-типа меньше или равна сродству к электрону электронного транспортного материала. Для практических применений энергия ионизации легирующей примеси не должна быть слишком низкой для гарантирования обработки на воздухе или во влажной или кислородсодержащей атмосфере. Примером такой легированной системы n-типа является Net 18, легированная NDN26 от Novaled. Обычной концентрацией легирующей примеси является 10%. Толщина органического легированного слоя n-типа лежит в интервале от 10 нм до 200 нм.

В варианте воплощения легированный примесью p-типа слой содержит дырочный транспортный материал, подходящий для обеспечения дырочного транспортного слоя, и легирующую примесь p-типа, где энергия ионизации дырочного транспортного материала меньше или равна сродству к электрону легирующей примеси p-типа. Обычными легирующими примесями p-типа являются, например, NDP9 от Novaled, F<sub>4</sub>-TCNQ или MoO<sub>3</sub>. Для соответствующего изгиба энергетической зоны легированного органического слоя p-типа на границе раздела с легированным примесью n-типа органическим слоем толщина легированного примесью p-типа органического слоя должна быть по меньшей мере 10 нм. Подходящими дырочными транспортными

материалами являются  $\alpha$ -NPD или MTDATA.

В варианте воплощения по меньшей мере один из графеновых слоев обеспечивает промежуточный электрод, также соединенный с источником питания, внутри органического слоистого пакета в дополнение к первому и второму электроду. Это дает возможность обеспечивать через промежуточный электрод напряжение смещения органического слоистого пакета, кроме общего рабочего напряжения, приложенного к первому и второму электродам. Напряжение смещения дает возможность точной настройки свойств излучения светоизлучающих блоков независимо друг от друга. С таким напряжением смещения общий цвет света, излучаемого многоуровневым OLED, можно изменять по требованию.

В варианте воплощения состав и толщину графенового слоя адаптируют для обеспечения прозрачности графенового слоя по меньшей мере на 95% в видимом спектре между 470 нм и 620 нм. Высокая прозрачность графенового слоя дает возможность расположения более одного графенового слоя внутри органического слоистого пакета без снижения яркости органических светоизлучающих устройств.

В варианте воплощения графеновый слой создают множественными отдельными слоями  $sp^2$ -связанного углерода, расположенными в двумерном кристалле, с общей толщиной слоя менее 2 нм. Этот графеновый слой будет обеспечивать улучшенный диффузионный барьер по сравнению со слоем графенового соединения, поскольку избегают диффузионных каналов, предусмотренных матрицей материала наполнителя (связующего). Этот графеновый слой выполняют из нескольких слоев двумерного кристалла  $sp^2$ -связанного углерода в непосредственном контакте один поверх другого. Общую толщину графеновых слоев адаптируют для обеспечения хорошего диффузионного барьера при поддержании требуемой прозрачности. Следовательно, толщина графенового слоя не должна превышать 5 нм, предпочтительно не более 2 нм.

В другом варианте воплощения графеновым слоем является единственный слой  $sp^2$ -связанного углерода, расположенный в двумерном кристалле. Неискаженный по меньшей мере в значительной степени графеновый слой обеспечит по меньшей мере почти идеальный диффузионный барьер, предотвращающий диффузию малых молекул, таких как гелий, по меньшей мере в неискаженные области двумерного кристалла. Такой слой демонстрирует очень высокую плоскостную подвижность носителей заряда - более  $20000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ , баллистический перенос заряда и высокую прозрачность - более 95%.

В варианте воплощения графеновый слой располагают поверх каждого органического слоя внутри органического слоистого пакета. В таком варианте воплощения все органические слои защищают от нежелательной диффузии атомов, ионов или молекул при поддержании требуемых электрических свойств функционального слоистого пакета.

Графеновый слой можно вырастить с помощью осаждения из паровой фазы с использованием катализатора (CVD) способом, раскрытым в US20110091647 A1. Этот способ продемонстрировал получение масштабируемых высококачественных листов графена. Тем самым графен выращивают на катализаторе, например, Cu, а затем поверх графеновой поверхности наносят полимер в качестве подложки. В дальнейшем металлический катализатор стравливают, а высвобожденный графен переносят на целевую подложку. В завершении удаляют полимерную подложку.

Изобретение дополнительно относится к способу изготовления органического электронного устройства, как заявлено в настоящем изобретении, где графеновый слой

вводят в функциональный слоистый пакет путем переноса графенового слоя с промежуточной полимерной подложки на поверхность одного из слоев внутри функционального слоистого пакета с последующим удалением полимерной подложки с помощью подходящих процессов удаления. Как пример, полимерная подложка может  
 5 быть окончательно удалена температурным разделением, испарением полимера, химическим травлением, химическим растворением или плазменным травлением. Выражение “полимерная подложка” обозначает любой материал, подходящий для поддержки графенового слоя в течение промежуточного периода времени до тех пор, пока графеновый слой не перенесут в функциональный слоистый пакет.

10 В варианте воплощения способа перед удалением полимерной подложки исполняют этап разделения, например, при повышенной температуре, с использованием химикатов или приложенным УФ-излучением. Здесь применяют двухэтапный процесс, где полимер сначала разделяют при повышенной температуре, химикатами или УФ-излучением, а затем удаляют промывкой соответствующими химикатами, нагревом или в потоке газа.

#### 15 КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Эти и другие аспекты изобретения будут очевидны и разъяснены со ссылкой на варианты воплощения, описанные далее в этом документе.

#### НА ЧЕРТЕЖАХ:

20 Фиг. 1: вариант воплощения светоизлучающего устройства как органического электронного устройства с графеновым слоем, расположенным между первым электродом и органическим слоем органического слоистого пакета.

Фиг. 2: другой вариант воплощения светоизлучающего устройства как органического электронного устройства с графеновым слоем, расположенным между вторым электродом и органическим слоем органического слоистого пакета.

25 Фиг. 3: другой вариант воплощения светоизлучающего устройства как органического электронного устройства с графеновым слоем, расположенным поверх органического согласующего показателя преломления слоя, в качестве самого верхнего органического слоя внутри функционального слоистого пакета.

30 Фиг. 4: другой вариант воплощения многоуровневого органического светоизлучающего устройства как органического электронного устройства, содержащего два светоизлучающих блока, разделенных слоистым пакетом генерации заряда, содержащим графеновый слой.

35 Фиг. 5: другой вариант воплощения другого многоуровневого органического светоизлучающего устройства как органического электронного устройства, содержащего три светоизлучающих блока, каждый разделенный слоистыми пакетами генерации заряда, содержащими графеновый слой.

Фиг. 6: другой вариант воплощения многоуровневого органического светоизлучающего устройства, который показан на фиг. 5, содержащего дополнительные графеновые слои между каждым соседним органическим слоем.

40 Фиг. 7: другой вариант воплощения многоуровневого органического светоизлучающего устройства, который показан на фиг. 5, где графеновые слои соединяют с источником питания, чтобы обеспечить промежуточные электроды внутри органического слоистого пакета.

#### ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ВАРИАНТОВ ВОПЛОЩЕНИЯ

45 Фиг. 1 показывает органическое электронное устройство 1, устроенное как органическое светоизлучающее устройство 1 с подложкой 2, первым электродом 3, расположенным непосредственно поверх подложки 2, и расположенным поверх первого электрода 3 функциональным слоистым пакетом (ФСП), содержащим органический

слоистый пакет 4 с тремя органическими слоями 41, 42, 43, содержащими светоизлучающий слой 42, и второй электрод 5, а также органический согласующий показатели преломления слой 8, расположенный поверх второго электрода 5 и один по существу прозрачный и электропроводящий графеновый слой 6 поверх первого электрода 3, контактирующего с органическим слоем 41 внутри органического слоистого пакета 4. В этом варианте воплощения графеновый слой действует как диффузионный барьер против диффузии атомов, ионов или молекул из первого электрода 3 в этот органический слой 41, в частности предотвращая диффузию атомов In или ионов в органический слой 41 в случае первого электрода 3, являющегося выполненным из ИТО прозрачным анодом органического светоизлучающего устройства 1, устроенным как нижний эмиттер (излучение света сквозь подложку). Излучение света сквозь подложку 2 обозначают стрелкой 10. В качестве примера одного возможного функционального слоистого пакета приводится следующий функциональный слоистый пакет:

Легированный примесью р-типа слой, содержащий слой инжекции дырок MTDATA:  
 F<sub>4</sub>-TCNQ(1%) толщиной 40 нм

Слой с дырочной проводимостью из  $\alpha$ -NPD 10 нм

(Первый) излучающий слой, содержащий  $\alpha$ -NPD: Ir(MDQ)<sub>2</sub>(acac)(10%) толщиной 20 нм

Электронный транспортный слой (BAIq) толщиной 20 нм

Инжекция электронов/легированный примесью n-типа слой LiF

Катод из Al толщиной 15 нм (верхний эмиттер) или 100 нм (нижний эмиттер)

Согласующий показатели преломления слой из BAIq или  $\alpha$ -NPD толщиной 60 нм.

Фиг. 2 показывает органическое электронное устройство 1, устроенное как органическое светоизлучающее устройство 1 с подложкой 2, первым электродом 3, расположенным непосредственно поверх подложки 2 и функциональным слоистым пакетом (ФСП), расположенным поверх первого электрода 3, содержащим органический слоистый пакет 4 с тремя органическими слоями 41, 42, 43, содержащий светоизлучающий слой 42, и второй электрод 5, а также органический согласующий показатели преломления слой 8, расположенный на втором электроде 5, и один по существу прозрачный и электропроводящий графеновый слой 6 между вторым электродом 5 и самым верхним органическим слоем 43 органического слоистого пакета 4, при этом графеновый слой 6 контактирует с органическим слоем 43. В этом варианте воплощения графеновый слой 6 действует как диффузионный барьер против диффузии атомов, ионов или молекул из второго электрода 5 в этот органический слой 41, в частности предотвращая диффузию атомов или ионов металлов, таких как Au, Ag, Al в самый верхний органический слой 43 в случае второго электрода 5, являющегося отражательным катодом органического светоизлучающего устройства 1, устроенного как нижний эмиттер (излучение света сквозь подложку). Излучение света сквозь подложку 2 обозначают стрелкой 10.

Фиг. 3 показывает органическое электронное устройство 1, устроенное как органическое светоизлучающее устройство 1 с подложкой 2, первым электродом 3, расположенным непосредственно поверх подложки 2, и функциональным слоистым пакетом (ФСП), расположенным поверх первого электрода 3, содержащим органический слоистый пакет 4 с тремя органическими слоями 41, 42, 43, содержащий светоизлучающий слой 42, и вторым электродом 5, а также органическим согласующим показатели преломления слоем 8, расположенным поверх второго электрода 5 и одним по существу прозрачным и электропроводящим графеновым слоем 6, расположенным поверх согласующего показатели преломления слоя 8. Органический согласующий показатели

преломления слой 8 используют для согласования оптических свойств функционального слоистого пакета, таких как показатель преломления и коэффициент отражения, чтобы улучшить светоотдачу OLED. В этом варианте воплощения графеновый слой 6 действует как диффузионный барьер против диффузии атомов, ионов или молекул из окружающей среды в функциональный слоистый пакет (ФСП), в частности предотвращая диффузию кислорода или влаги, или других атомов, ионов или молекул в функциональный слоистый пакет (ФСП), не причиняя вреда рабочим характеристикам OLED во время срока службы. Показанное органическое светоизлучающее устройство 1 устраивают как верхний и/или нижний эмиттер (излучение света сквозь второй катод и/или сквозь подложку). В случае нижнего эмиттера нет необходимости в согласующем показателе преломления слое 8. Излучение света сквозь подложку 2 обозначают стрелкой 10.

Варианты воплощения, как показано на Фиг. 1-3, являются только примерами функциональных слоистых пакетов в рамках объема изобретения. В рамках объема настоящего изобретения специалистом могут быть выбраны другие варианты воплощения, использующие сочетание двух или более из показанных вариантов воплощения или другие органические слоистые пакеты, а также дополнительные графеновые слои, расположенные внутри органического слоистого пакета 4. Графеновые слои 6 могут быть приготовлены осаждением из паровой фазы с помощью катализатора, используя в качестве исходного материала графит. Альтернативно, графеновые слои 6 можно приготовить растворной обработкой, когда графеновый слой 6 наслаивают поверх конкретного органического слоя 41, 42, 43 внутри органического слоистого пакета 4 или поверх органического согласующего показателя преломления слоя 8, который должен быть в контакте с графеновым слоем 6, или поверх первого электрода 3, если должна быть предотвращена диффузия из первого электрода 3 в органический слоистый пакет 4.

Фиг. 4 показывает другой вариант воплощения многоуровневого органического светоизлучающего устройства как органического электронного устройства, содержащего слоистый пакет генерации заряда с графеновым слоем, расположенным внутри слоистого пакета генерации заряда. Органический слоистый пакет 4 органического светоизлучающего устройства 1 содержит два светоизлучающих блока UL1, UL2 между первым и вторым электродом 3, 5, при этом каждый светоизлучающий блок UL1, UL2 содержит слоистый пакет одного блока с по меньшей мере одним органическим светоизлучающим слоем 42, при этом два из светоизлучающих блока UL1, UL2 отделяют друг от друга слоистым пакетом 7 генерации заряда, состоящим из органического легированного примесью р-типа слоя 71, органического легированного примесью n-типа слоя 72 и графенового слоя 6, расположенного между легированным примесью р-типа слоем 71 и легированным примесью n-типа слоем 72. Легированный примесью n-типа слой 72 содержит электронный транспортный материал, подходящий для обеспечения электронного транспортного слоя, и легирующую примесь n-типа, где энергия ионизации легирующей примеси n-типа ниже, чем сродство к электрону электронного транспортного материала. Легированной системой n-типа является Net 18, легированная NDN26 от Novaled с концентрацией легирующей примеси 10%. Толщина органического легированного слоя n-типа составляет 100 нм. Легированный примесью р-типа слой содержит дырочный транспортный материал (например,  $\alpha$ -NPD или MTDATA), подходящий для обеспечения дырочного транспортного слоя, и легирующую примесь р-типа, где энергия ионизации дырочного транспортного материала ниже, чем сродство к электрону легирующей примеси р-типа. Легирующей примесью р-типа является NDP69 от Novaled (альтернативно можно использовать F<sub>4</sub>-TCNQ или MoO<sub>3</sub>).

Для достаточного изгиба энергетических зон органического легированного примесью р-типа слоя у границы раздела с органическим легированным примесью n-типа слоем, толщина органического легированного примесью р-типа слоя составляет 20 нм.

Графеновый слой 6 между легированными органическими слоями 71, 72 р-типа и n-типа будет в значительной степени снижать или даже предотвращать диффузию легирующих примесей n-типа в легированный органический примесью р-типа слой 71, и наоборот. Это обуславливает устойчивый процесс генерации заряда и, следовательно, стабильные рабочие характеристики многоуровневого OLED 1 в течение времени. Кроме того, благодаря разделению легирующих примесей р-типа и n-типа, область обеднения на границе раздела между легированными органическими слоями 71, 72 р-типа и n-типа будет оставаться небольшой, приводя к низкому рабочему напряжению, которое стабильно остается на низком уровне в течение времени.

В качестве примера для других органических слоев, а также для электродов на Фиг. 4 могут быть использованы те же материалы, которые уже упоминали для Фиг. 1. Показанное органическое светоизлучающее устройство 1 устраивают как нижний эмиттер (излучение света сквозь подложку). Излучение света сквозь подложку 2 обозначают стрелкой 10, где итоговый свет является смесью света, излучаемого светоизлучающими слоями светоизлучающих блоков UL1 и UL2.

Фиг. 5 показывает другой вариант воплощения светоизлучающего устройства 1 как органического светоизлучающего устройства, содержащего два слоистых пакета 7 генерации заряда с графеновым слоем 6, расположенным внутри слоистого пакета 7 генерации заряда, отделяющими друг от друга три светоизлучающих блока UL1, UL2 и UL3. Например, в случае, когда первый светоизлучающий блок UL1 содержит органический светоизлучающий слой 42, излучающий красный свет, а второй светоизлучающий блок содержит органический светоизлучающий слой 42, излучающий зеленый свет, а третий светоизлучающий блок UL3 содержит органический светоизлучающий слой 42, излучающий синий свет, излучаемый OLED свет 13 является смесью красного, зеленого и синего света, что дает в результате белый свет. В других функциональных слоистых пакетах для обеспечения белого света можно использовать другие светоизлучающие слои, например, слои, излучающие красный, желтый и синий свет. Для других органических слоев, а также для электродов на Фиг. 5 могут быть использованы те же материалы, которые уже упомянуты для Фиг. 4.

Фиг. 6 показывает другой вариант воплощения многоуровневого органического светоизлучающего устройства 1, который показан на Фиг. 5, содержащего дополнительные графеновые слои 6 между каждым соседним органическим слоем. Таким образом, графеновые слои 6 располагают поверх каждого органического слоя 41, 42, 43, UL1, UL2, UL3 внутри органического слоистого пакета 4 (неявно показанные для каждого слоя внутри светоизлучающих блоков). В этом функциональном слоистом пакете (ФСП) предотвращается почти вся диффузия из одного органического слоя или из одного электрода в другой органический слой. Чтобы не влиять на яркость и цветопередачу излучаемого белого света 13, прозрачности и толщины графеновых слоев 6 согласуют соответствующим образом.

Фиг. 7 показывает другой вариант воплощения многоуровневого органического светоизлучающего устройства 1, который показан на Фиг. 5, где графеновые слои 6 соединяют с источником (ИП) питания, чтобы обеспечить промежуточные электроды 9 внутри органического слоистого пакета 4. Промежуточные электроды 9 позволяют подавать напряжения смещения к промежуточным слоям 9 для модифицирования светового излучения для каждого светоизлучающего блока UL1, UL2, UL3 независимо

друг от друга. Рабочее напряжение, подаваемое к первому и второму электродам 3, 5, как правило, управляет свойствами светового излучения, тогда как напряжения смещения используют для точной настройки желаемого светового излучения от каждого светоизлучающего блока UL1, UL2, UL3. Квалифицированный персонал знает, как структурировать функциональный слоистый пакет ФСП, показанный схематично на Фиг.7, чтобы дать возможность промежуточным электродам 9 контактировать в функциональном слоистом пакете. В качестве примера можно использовать осаждение через маску для обеспечения подходящих контактных площадок для подключения электрического соединения между промежуточными электродами 9 и источником питания ИП.

Графеновый слой можно приготовить с помощью химического осаждения из паровой фазы на поверхностях каталитических металлов, таких как Ni или Cu. Синтез графенового монослоя или мультислоя требует по меньшей мере углеродсодержащего газового прекурсора, такого как метан (CH<sub>4</sub>), металлического катализатора и повышенных температур от 400°C до 1600°C. Графеновые слои могут быть перенесены с использованием полимерных покрытий, таких как полиметилметакрилат (ПММА) или полидиметилсилоксан (ПДМС) в качестве временной жесткой подложки, которая предотвращает растрескивание и свертывание графена в процессе травления металлического катализатора. Используя фольгу из каталитических металлов можно интегрировать процесс в непрерывный прокат. Графеновые слои можно интегрировать в любом положении в OLED-слоистый пакет с помощью процесса переноса графенового слоя с временной полимерной подложки на целевую поверхность. В заключение удаляют полимер путем температурного разделения, испарения полимера, химического травления, химического растворения или плазменного травления. Можно также использовать двухэтапный процесс, когда полимер сначала разделяют при повышенной температуре, химикатами или УФ-излучением, а затем удаляют с помощью промывки в соответствующих химикатах, нагрева или в потоке газа.

Несмотря на то, что изобретение было проиллюстрировано и описано подробно на чертежах и в предшествующем описании, такие иллюстрации и описание должны рассматриваться как иллюстративные или примерные, а не ограничительные; изобретение не ограничивается раскрытыми вариантами воплощения. Другие вариации раскрытых вариантов воплощения могут быть поняты и осуществлены квалифицированными специалистами в данной области техники при применении на практике заявленного изобретения, из изучения чертежей, раскрытия и прилагаемых пунктов формулы изобретения. В формуле изобретения слово “содержащий” не исключает других элементов или этапов, а неопределенный артикль “а” или “an” не исключает множества. Тот факт, что определенные меры перечисляют во взаимно различных пунктах формулы изобретения, не указывает на то, что сочетания таких мер не могут быть использованы с выгодой. Любые ссылочные обозначения в формуле изобретения не следует истолковывать, как ограничивающие объем.

#### СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- 1 органическое электронное устройство, органическое светоизлучающее устройство
- 2 подложка
- 3 первый электрод
- 4 органический слоистый пакет
- 41, 43 органические слои с органическим слоистым пакетом
- 42 светоизлучающий слой с органическим слоистым пакетом
- 5 второй электрод

- 6 графеновый слой
- 7 слоистый пакет образования заряда
- 71 слой p-типа внутри слоистого пакета генерации заряда
- 72 слой n-типа внутри слоистого пакета генерации заряда
- 5 8 согласующий показатели преломления слой
- 9 промежуточный электрод
- 10 свет, излучаемый OLED
- FLS функциональный слоистый пакет
- PS источник питания
- 10 R, G, B красный, зеленый, синий свет, излучаемый светоизлучающими слоями
- W белый свет, излучаемый OLED
- UL1, UL2, UL3 светоизлучающие блоки (первый, второй, третий)

## (57) Формула изобретения

- 15 1. Органическое светоизлучающее устройство (1), содержащее:
- подложку (2),
  - первый электрод(3), расположенный поверх подложки (2),
  - функциональный слоистый пакет (ФСП), расположенный поверх первого электрода (3), причем функциональный слоистый пакет (ФСП) содержит два или более органических слоя (41, 42, 43), и
  - 20 - второй электрод (5),

при этом органическое светоизлучающее устройство (1) дополнительно содержит по меньшей мере один по существу прозрачный и электропроводящий графеновый слой (6), расположенный между двумя органическими слоями (41, 42, 43) и в контакте с по меньшей мере одним из этих двух органических слоев (41, 42, 43), причем графеновый слой действует как диффузионный барьер против диффузии атомов, ионов или молекул в этот органический слой (41, 42, 43) или из него.

2. Органическое светоизлучающее устройство (1) по п. 1, при этом функциональный слоистый пакет (ФСП) содержит по меньшей мере два светоизлучающих блока (UL1, UL2) между первым и вторым электродами (3, 5), при этом каждый светоизлучающий блок (UL1, UL2) содержит один блок слоистого пакета с по меньшей мере одним органическим светоизлучающим слоем (42), при этом по меньшей мере два из светоизлучающих блоков (UL1, UL2) отделены друг от друга слоистым пакетом (7) генерации заряда, содержащим органический легированный примесью p-типа слой (71) и органический легированный примесью n-типа слой (72), и при этом графеновый слой (6) размещен между легированным примесью p-типа слоем (71) и легированным примесью n-типа слоем (72).

3. Органическое светоизлучающее устройство (1) по п. 2, при этом функциональный слоистый пакет (ФСП) содержит три светоизлучающих блока (UL1, UL2, UL3) между первым и вторым электродами (3, 5), при этом каждый из трех светоизлучающих блоков (UL1, UL2, UL3) содержит один блок слоистого пакета с по меньшей мере одним органическим светоизлучающим слоем (42), при этом три светоизлучающих блока (UL1, UL2, UL3) отделены друг от друга слоистыми пакетами (7) генерации заряда.

4. Органическое светоизлучающее устройство (1) по п. 2, при этом слой (72), легированный примесью n-типа, содержит электронный транспортный материал, подходящий для обеспечения электронного транспортного слоя, и легирующую примесь n-типа, и при этом энергия ионизации легирующей примеси n-типа меньше или равна средству к электрону электронного транспортного материала.

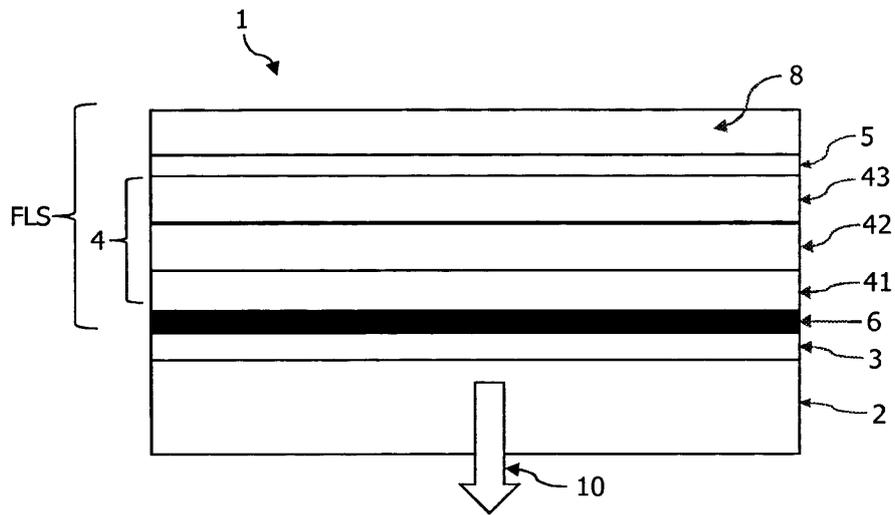
5. Органическое светоизлучающее устройство (1) по п. 2, при этом слой (71), легированный примесью р-типа, содержит дырочный транспортный материал, подходящий для обеспечения дырочного транспортного слоя, и легирующую примесь р-типа, и при этом энергия ионизации дырочного транспортного материала меньше или равна сродству к электрону легирующей примеси р-типа.
6. Органическое светоизлучающее устройство (1) по п. 2, при этом по меньшей мере один из графеновых слоев (6) обеспечивает промежуточный электрод (9) внутри функционального слоистого пакета (ФСП) также для соединения с источником (ИП) питания в дополнение к первому и второму электродам (3, 5).
7. Органическое светоизлучающее устройство (1) по любому из предшествующих пунктов, при этом состав и толщина графенового слоя (6) согласованы для обеспечения прозрачности графенового слоя (6) на по меньшей мере 95% в видимой области спектра.
8. Органическое светоизлучающее устройство (1) по п. 7, при этом графеновый слой (6) создан множественными отдельными слоями  $sp^2$ -связанного углерода, расположенного в двумерном кристалле, с общей толщиной слоя менее 5 нм.
9. Органическое светоизлучающее устройство (1) по п. 8, при этом графеновый слой (6) является единственным слоем  $sp^2$ -связанного углерода, расположенного в двумерном кристалле.
10. Органическое светоизлучающее устройство (1) по п. 1, при этом графеновый слой (6) расположен поверх каждого органического слоя (41, 42, 43, UL1, UL2, UL3) внутри органического слоистого пакета (4).
11. Способ изготовления органического электронного устройства (1) по п. 1, содержащий этап введения графенового слоя (6) в функциональный слоистый пакет (ФСП) путем переноса графенового слоя (6) с временной полимерной подложки на поверхность одного из слоев внутри функционального слоистого пакета (ФСП) с последующим этапом удаления полимерной подложки подходящим процессом удаления.
12. Способ по п. 11, дополнительно содержащий этап разделения при повышенной температуре, с использованием химикатов или с применением УФ-излучения, при этом этап разделения исполнен перед удалением полимерной подложки.

35

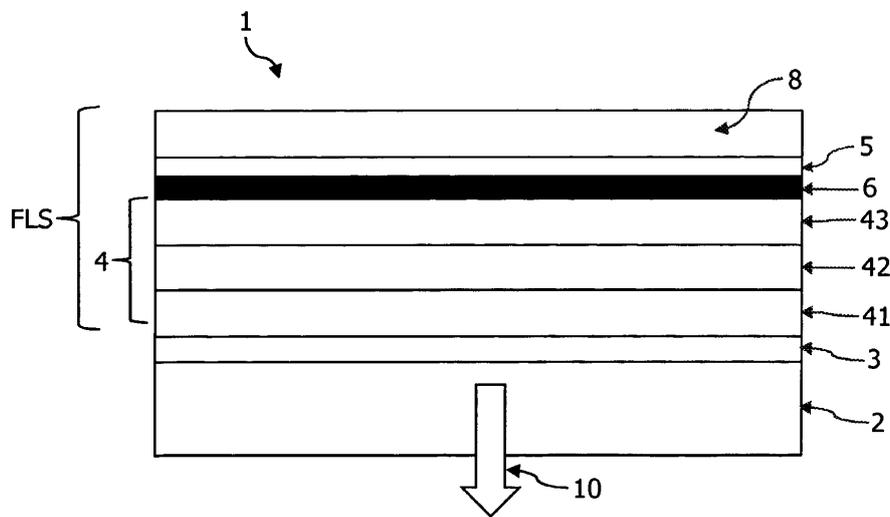
40

45

1/5

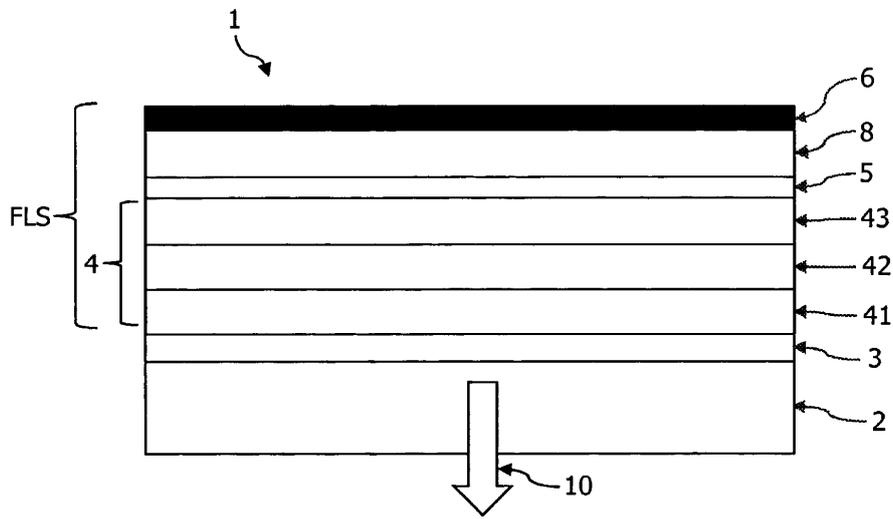


ФИГ.1

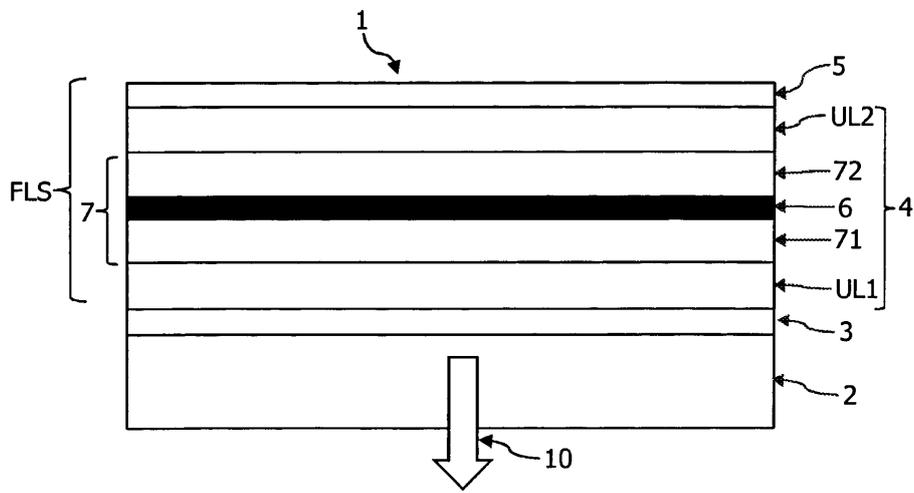


ФИГ.2

2/5

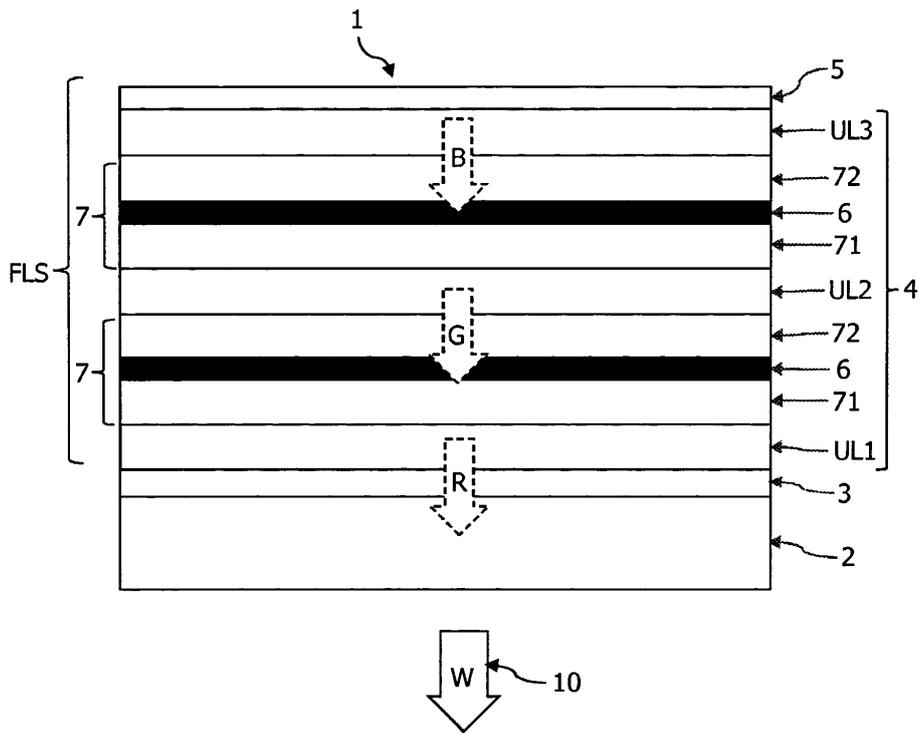


ФИГ.3



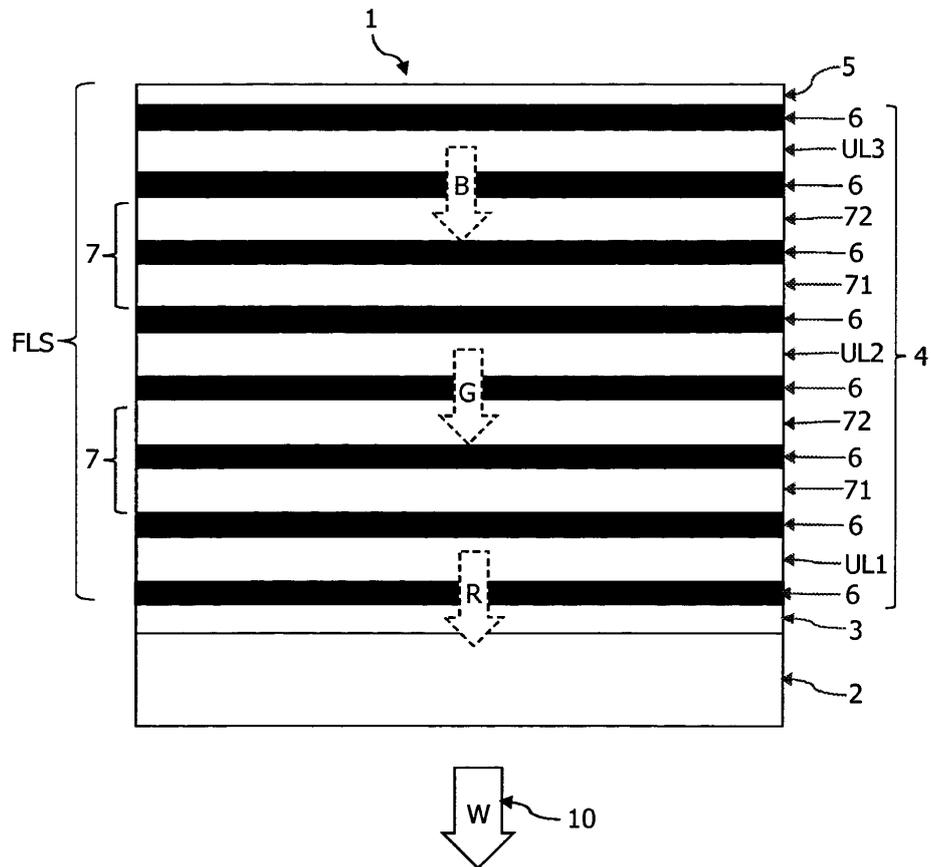
ФИГ.4

3/5



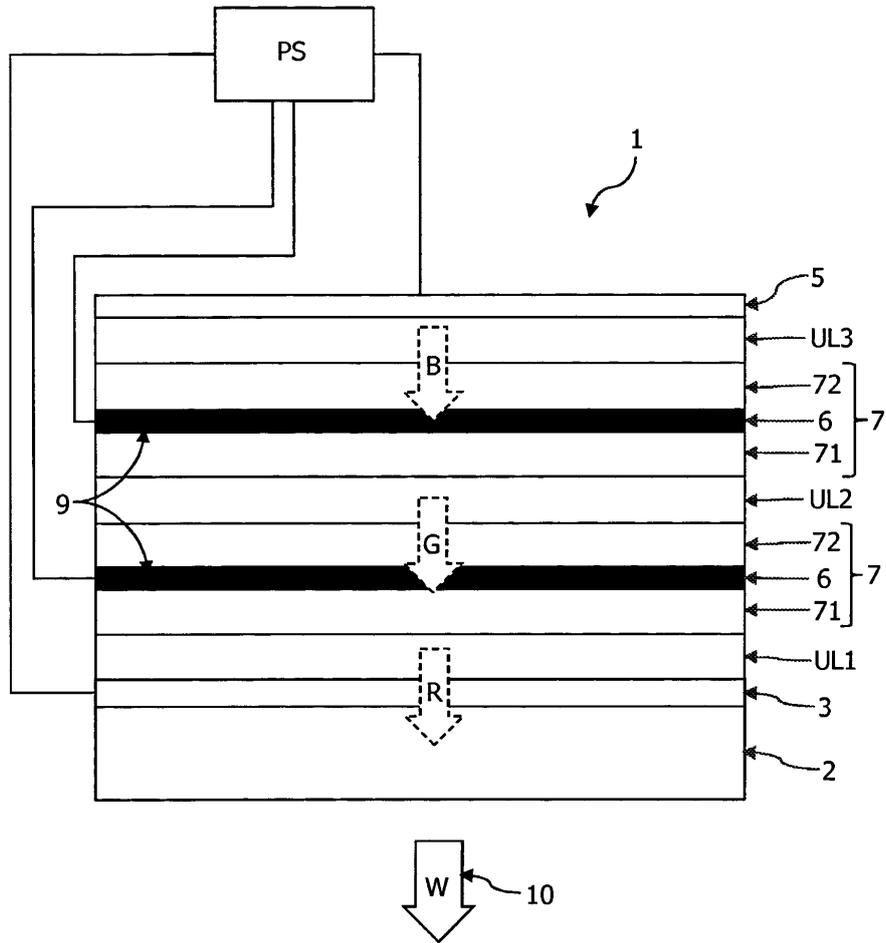
ФИГ.5

4/5



ФИГ.6

5/5



ФИГ.7