

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **238827**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **428122**

(22) Data zgłoszenia: **11.12.2018**

(51) Int.Cl.

**H01L 51/50 (2006.01)**

**H01L 51/56 (2006.01)**

**H05B 33/10 (2006.01)**

(54)

**Sposób wytwarzania diody elektroluminescencyjnej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**15.06.2020 BUP 13/20**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**11.10.2021 WUP 28/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,  
Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KATARZYNA TKACZ-ŚMIECH, Kraków, PL  
KATARZYNA DYNDAL, Rudka, PL  
JERZY SANETRA, Kraków, PL**

**PL 238827 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania diody elektroluminescencyjnej, o zwiększonej odporności na działanie czynników atmosferycznych takich jak wilgoć i tlen, która może znaleźć zastosowanie w przemyśle oświetleniowym, w produkcji wyświetlaczy graficznych w smartfonach, telewizorach, aparatach fotograficznych, a także w przemyśle inteligentnych opakowań.

Organiczna dioda elektroluminescencyjna OLED (z ang. *Organic Light Emitting Diode*) jest powierzchniowym źródłem światła i działa przewodząc prąd elektryczny przez jedną lub więcej cienkich organicznych aktywnych warstw półprzewodników, na ogół o całkowitej grubości nie większej niż 500 nm. Jak wiadomo z wielu publikacji, np. Hussam S. Musleh i in. pt.: „*Investigation of the effect of different dyes on organic light emitting diode properties*”, IUG Journal of Natural and Engineering Studies, 20 (2012) p. 1–14 oraz C.C. Yap i in. pt.: „*Influence of thickness of functional layer on performance of organic salt-doped OLED with ITO/PVK:PBD:TBAPF6/Al structure*”, Current Applied Physics, 8 (2008) p. 637–644, a także z opisów patentowych m.in. EP 1986473 B1, diody OLED zawierają podłoże, elektrodę dodatnią (anodę), warstwę aktywną z półprzewodnikowych polimerów organicznych oraz elektrodę ujemną (katodę).

Diody OLED zwykle wytwarza się w ten sposób, że na podłoże transparentne dla światła widzialnego takie jak folia lub szkło z elektrodą dodatnią w postaci przezroczystej warstwy wytworzonej np. z tlenku indowo – cynowego (ITO, z ang. *Indium Tin Oxide*), nanosi się warstwę aktywną lub układ wielu warstw aktywnych, w tym z półprzewodnikowych polimerów organicznych, a zewnętrzną warstwę stanowi katoda wykonana z metalu, najczęściej aluminium (Al). Przyłożenie napięcia do takiej struktury powoduje przepływ elektronów od elektrody ujemnej do elektrody dodatniej. Dzięki zastosowaniu różnych materiałów jako warstwy aktywnej, diody OLED emitują światło o różnej barwie. Mogą to być w szczególności polimerowe materiały organiczne znane z publikacji, zgłoszeń i opisów patentowych np. poli(karbazyłometyliiran) ujawniony w opisie patentowym PL210674 B1, czy też poliwinylkarbazol (PVK) oraz poly[2-methoxy-5-{2-etylhexyloxy}1,4-phenylenevinylene-co-(4,4'-biphenylene)] (MEH-BP-PPV) opisane w publikacji Su-Hua Yang, Chien-Fa Le, *Luminescence mechanism and property of white light PVK:MEH-BP-PPV polymer LED prepared by blending*, Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications, 4, 2007, p. 162–165.

Niedogodnością polimerowych materiałów przywodzących stosowanych w diodach OLED, wskazaną m.in. w publikacjach S. F. Lim, W. Wang, S. J. Chua, pt.: „*Degradation of organic light-emitting devices due to formation and growth of dark spots*”, Materials Science and Engineering B85 (2001) p. 154–159 oraz Duan Yu i in.: pt.: „*Recent progress on thin-film encapsulation technologies for organic electronic devices*”, Optics Communications, 362 (2016) p. 43–49, jest ich duża podatność na degradację w wyniku działania czynników atmosferycznych, w tym wody i tlenu zawartego w powietrzu.

W ostatnich latach prowadzone są badania nad metodami enkapsulacji polegającymi na pokryciu powierzchni diody OLED warstwą ochronną, odporną na działanie czynników zewnętrznych. Warstwa ta wytwarzana jest na ogół na zewnętrznej powierzchni diody tj. na katodzie i wykonana jest z materiału nieorganicznego, który powinien spełnić szereg wymogów takich jak: stabilność termochemiczna, stabilność parametrów optycznych i elektrycznych, nie uleganie starzeniu pod wpływem czynników atmosferycznych, temperatury i przepływu prądu. Ponadto technologia stosowana w otrzymywaniu takich warstw powinna być powtarzalna i przyjazna dla środowiska oraz powinna umożliwić osadzenie warstwy na dużej powierzchni.

Znane są z publikacji naukowych i literatury patentowej warstwy ochronne stosowane w półprzewodnikowych przyrządach optoelektronicznych.

W publikacji Wen-Ray Chen i in. pt.: „*Effect of the passivation Layers on Organic Light Emitting Diode*”, Pacific Rim Conference on Lasers & amp; Electro-Optics 2005, ujawniono warstwy Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, otrzymane metodą rozpylania magnetronowego oraz SiO<sub>2</sub> metodą mikrometalurgii proszków EBM (z ang. *Electron Beam Melting*), zastosowane w diodach OLED jako powłoki przeciwdziałające ich degradacji pod wpływem wilgoci i tlenu z atmosfery. Warstwy te zostały otrzymane na katodzie Al, najbardziej zewnętrznej warstwie diody. Dioda ta została wykonana w ten sposób, że na podłoże szklane z ITO o grubości 150 nm, naniesiona została warstwa bromku N-propylu NPB (ang. n-Propyl bromide) o grubości 20 nm (warstwa transportująca dziury, HTL ang. hole transport layer) pod ciśnieniem <10<sup>-6</sup> tor. Następnie na warstwę NPB naniesiono warstwę Alq<sub>3</sub> (ang. Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminium), o grubości 35 nm, LiF (0,5 nm) i warstwę aluminium (100 nm). Otrzymano 6 diod z różnymi warstwami ochronnymi, odpowiednio; 1) SiO<sub>2</sub> (o grubości 50 nm) + Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (o grubości 200 nm), 2) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (o grubości

200 nm), 3) SiO<sub>2</sub> (o grubości 50 nm), 4) SiO<sub>2</sub> (o grubości 50 nm), 5) SiO<sub>2</sub> (o grubości 100 nm), 6) SiO<sub>2</sub> (o grubości 150 nm). Warstwy Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> osadzano za pomocą rozpylania magnetronowego przy przepływie argonu 10 sccm i mocy 100 W. Okazało się, że dioda OLED pasywowana przez SiO<sub>2</sub> ma największą trwałość niż pozostałe dwa rodzaje kombinacji warstw tzn. SiO<sub>2</sub> + Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> i Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Diody OLED z warstwą ochronną Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> wykazały najniższą żywotność. Autorzy w procesie zastosowali moc 100 W. Ich badania wykazały jednak, że tak wysoka wartość mocy uszkadza warstwę aktywną z półprzewodnikowego polimeru organicznego i moc ta powinna być utrzymywana na jak najniższym poziomie (<30 W). Jednakże przy niskiej mocy rozpylanie magnetronowe pozwala uzyskiwać jedynie warstwy o niskiej jakości.

Z opisu patentowego KR101862606 B1 znane są również wielowarstwowe powłoki na diodach OLED w układzie SiO<sub>x</sub>/SiN<sub>x</sub>/SiO<sub>x</sub>/SiN<sub>x</sub>/SiO<sub>x</sub> o grubościach odpowiednio 190 nm, 210 nm, 800 nm, 200 nm, zapobiegające przenikaniu wilgoci lub tlenu i degradacji organicznej warstwy emitującej światło.

Wynalazek ujawniony w opisie patentowym US9691985 B2 dotyczy pasywacji organicznych urządzeń elektronicznych, a w szczególności organicznych tranzystorów polowych OFET (z ang. *organic field-effect transistors*) i organicznych diod świecących OLED oraz ogniw OPV (z ang. *organic photovoltaic cells*). Przedmiotem tego wynalazku jest układ 3 warstw zapewniający dobrą adhezję do urządzenia (warstwy: dolna i środkowa) i zwiększoną wytrzymałość (górną warstwę). Pierwsza warstwa jest wytworzona z polimeru cykloolefinowego, korzystnie norbornenu, zawierającego jedną lub więcej fluorowanych grup bocznych. Drugą warstwę stanowi korzystnie organiczny polimer fluorowy. Trzecią warstwę (zewnątrzną) tworzy polimer cykloolefinowy, korzystnie norbornen, zawierający jedną lub więcej fluorowanych grup bocznych i jedną lub więcej grup sieciujących. Kolejne warstwy otrzymywane są w procesach drukowania, takich jak druk atramentowy i druk fleksograficzny.

Ze zgłoszenia CN104518113 A znany jest sposób enkapsulacji diod elektroluminescencyjnych poprzez nałożenie układu wielu warstw, zawierających pierwiastki takie jak: krzem, azot i węgiel. Warstwy na tych diodach wytwarza się na katodzie z zastosowaniem metody chemicznego osadzania z fazy gazowej ze wspomaganie plazmy (PACVD) w temperaturze 40–60°C. Tak wytworzona dioda jest chroniona przed negatywnym oddziaływaniem tlenu i pary wodnej, co pozwala wydłużyć czas jej pracy. Niedogodnością technologii jest stosowanie metylosilanu, który jest łatwopalny, działa szkodliwie na drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą. Ponadto w procesie chemicznego osadzania z fazy gazowej prowadzonym z użyciem prekursora gazowego z grupy silanów, tworzą się stałe produkty uboczne, powodujące zanieczyszczenie przewodów gazowych i komory reakcyjnej, co może niekorzystnie wpłynąć na czystość osadzanych warstw.

Znane metody otrzymywania warstw ochronnych w półprzewodnikowych przyrządach optoelektronicznych wykorzystują najczęściej materiały takie jak silan (SiH<sub>4</sub>) lub związki silanów, które są gazami łatwopalnymi i działającymi szkodliwie na układ oddechowy i skórę człowieka, a ponadto prowadzone są w wysokich temperaturach. Takie procesy są niezwykle energochłonne, a ponadto mogą powodować degradację polimerowych półprzewodników organicznych, wrażliwych na działanie wysokich temperatur. Jak opisano w publikacji S. Kumar, M. Katiyar pt. „*Thin Film Encapsulation at Low Temperature Using Combination of Inorganic Dyad Layers and Spray Coated Organic Layer*”, autorzy osadzali warstwy SiN<sub>x</sub> i SiO<sub>x</sub> z zastosowaniem metody PACVD, utrzymując temperaturę 120°C jako najniższą z możliwych, pozwalającą na otrzymanie tych warstw.

Nieoczekiwanie okazało się, że istnieje możliwość opracowania organicznej diody elektroluminescencyjnej o zwiększonej odporności na działanie czynników atmosferycznych, bez konieczności używania łatwopalnych i toksycznych związków z grupy silanów, a ponadto bez stosowania w procesie wysokich temperatur.

Istota sposobu wytwarzania organicznej diody elektroluminescencyjnej, polegającego na tym, że na podłoże transparentne dla światła widzialnego z przezroczystą warstwą anody, nanosi się aktywną warstwę przewodzącą, a następnie zewnętrzną warstwę, którą stanowi katoda, według wynalazku, charakteryzuje się tym, że na podłoże z warstwą anody z tlenku indowu – cynowego, których grubość wynosi 80 – 120 nm, nanosi się aktywną warstwę przewodzącą, którą stanowi amorficzna uwodorniona warstwa węglowa dotowana azotem, o grubości 20 – 100 nm, w której stosunek molowy N/C ≤ 0,2. Warstwa a-C:N:H jest wytwarzana w procesie chemicznego osadzania z fazy gazowej z użyciem plazmy o częstotliwości 13,56 MHz i niskiej mocy generatora plazmy w zakresie 3 – 15 W, bez grzania, w czasie do 45 minut, w środowisku metanu i azotu oraz obecności argonu jako gazu nośnego, przy następujących prędkościach przepływu gazowych reagentów: metanu 5 – 15 sccm, azotu 80 – 100 sccm oraz argonu 70 – 100 sccm i przy ciśnieniu gazów w reaktorze 0,2 – 1 Tr. Następnie na warstwę a-C:N:H

naparowuje się katodę z aluminium, z prędkością 5 – 15 nm/min, w próżni  $10^{-6}$  Tr, a grubość tej warstwy wynosi 100 – 200 nm.

Korzystnie podłoże jest wykonane ze szkła, a najlepiej ze szkła borokrzemowego.

W sposobie, według wynalazku, jako aktywną warstwę przewodzącą wytworzono amorficzną uwodornioną warstwę węglową dotowaną azotem a-C:N:H, metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej wspomaganego plazmą, z użyciem gazowych reagentów w postaci metanu, azotu oraz argonu jako gazu nośnego. Gazy te nie są toksyczne, jak stosowane dotąd silany. Ponadto prowadzenie procesu w niższych temperaturach, bez grzania, znacznie ograniczyło również jego energochłonność.

Uzyskana ochronna warstwa a-C:N:H jest jednorodna, stabilna chemicznie i cieplnie do  $170^{\circ}\text{C}$ , a ponadto wykazuje dobre właściwości mechaniczne, twardość i odporność na zużycie.

Struktura pasmowa warstwy a-C:N:H (przerwa wzbroniona  $E_g = 1,9 \div 2,3$  eV), jest odpowiednia dla uzyskania przez nią odpowiednich do budowy diody OLED właściwości elektroluminescencyjnych.

Ponadto dzięki prowadzeniu procesu chemicznego osadzania przy określonych w sposobie, według wynalazku, parametrach uzyskano warstwę a-C:N:H o dobrej adhezji.

Nieoczekiwanie okazało się również, że warstwa a-C:N:H wykazuje dobre właściwości pasywne. Jest ona odporna na działanie czynników atmosferycznych, jak tlen i wilgoć. Co więcej, do otrzymania bardzo dobrych rezultatów wystarcza zastosowanie jednej warstwy, a nie jak w znanych rozwiązaniach szeregu różnych warstw. Parametry użytkowe warstwy a-C:N:H można również dodatkowo modyfikować poprzez zmianę warunków osadzania, od których zależy zawartość poszczególnych pierwiastków w warstwie.

Wytworzona dioda elektroluminescencyjna dodatkowo jest tańsza, ze względu na niski koszt substratów używanych do wytworzenia warstwy aktywnej, a ponadto nie wymaga stosowania dodatkowych warstw w celu jej ochrony przed działaniem czynników atmosferycznych.

Wynalazek objaśniono w szczegółach w poniższych przykładach wytwarzania diody elektroluminescencyjnej o zwiększonej odporności na działanie czynników atmosferycznych i na rysunku, na którym na fig. 1 przedstawiono schematycznie budowę diody elektroluminescencyjnej, na fig. 2 charakterystykę napięciowo-elektroluminescencyjną dla diody zawierającej warstwę a-C:N:H, a na fig. 3 charakterystykę napięciowo-elektroluminescencyjną dla typowej diody z organicznej warstwy aktywnej z półprzewodnikowego polimeru organicznego PVK.

Przykładów tych nie należy jednak traktować jako ograniczające istotę rozwiązania czy zawężające zakres ochrony wynalazku, gdyż stanowią one jedynie jego ilustrację.

#### P r z y k ł a d 1

Na podłożu 1 ze szkła borokrzemowego z warstwą anody 2 z tlenku indowo – cynowego, stanowiących zintegrowany układ produkcji Sigma-Aldrich, o grubości 100 nm, po odtłuszczeniu najpierw w acetonie, a następnie w propanolu, wytwarza się amorficzną uwodornioną warstwę węglową dotowaną azotem 3 a-C:N:H, w której stosunek molowy N/C  $\approx 0,2$ . Warstwa ta wytwarzana jest w procesie chemicznego osadzania z fazy gazowej w reaktorze, z użyciem plazmy o częstotliwości 13,56 MHz i mocy generatora plazmy 6 W, przy ciśnieniu gazów w reaktorze 0,4 Tr, bez grzania, przez 30 minut. Proces prowadzi się w środowisku metanu i azotu oraz obecności argonu jako gazu nośnego, przy prędkościach przepływu gazowych reagentów: metanu 10 sccm, azotu 84 sccm oraz argonu 75 sccm. Warstwa osadzana w takich warunkach ma grubość  $50 \pm 5$  nm. Następnie na warstwę węglową dotowaną azotem 3 naparowuje się aluminiową katodę 4 o grubości 110 nm za pomocą napyłarki próżniowej, w próżni  $10^{-6}$  Tr, w ten sposób, że pręt aluminiowy jest podgrzewany, następnie topi się i przechodzi w stan pary i naparowuje na warstwie węglowej z prędkością 10 nm/min.

Przeprowadzono także badania charakterystyk napięciowo elektroluminescencyjnych. Pomiaru wykonano przy użyciu źródła prądowego KEITHLEY 2400 SourceMeter oraz pikoamperomierza KEITHLEY 6487. Pikoamperomierz połączony był z fotodiodą HAMAMATSU S1337-BQ, której zadaniem było zbieranie światła bezpośrednio z badanej diody elektroluminescencyjnej. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że dioda wytworzona sposobem według wynalazku, z amorficzną uwodornioną warstwę węglową dotowaną azotem 3, wykazuje elektroluminescencję na poziomie  $1,7 \cdot 10^{-9}$  [j.u.] (fig. 2). Jak wynika z publikacji naukowej G. Lewińska, A. Puszyński, and J. Sanetra, pt. „BBOT for applications in photovoltaic cells devices and organic diodes”, *Synth. Met.*, vol. 199, pp. 335–338, 2015, jest to wartość zbliżona do osiągniętej elektroluminescencji dla typowej diody wykonanej np. z organicznych warstw aktywnych z półprzewodnikowych polimerów organicznych tj. poli(N-winylokarbazolu) PVK

z dodatkową warstwą transportującą PEDOT:PSS (PEDOT: poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofen), PSS: polistyren sulfonowany) i jednocześnie wyższa niż elektroluminescencja diody z pojedynczą warstwą aktywną z poli(N-winylokarbazolu) (PVK) (fig. 3).

#### Przykład 2

Na podłoże 1 ze szkła borokrzemowego z warstwą anody 2 z tlenku indowo – cynowego, stanowiących zintegrowany układ produkcji Sigma-Aldrich, o grubości 100 nm, po odtłuszczeniu najpierw w acetonie, a następnie w propanolu, wytwarza się amorficzną uwodornioną warstwę węglową dotowaną azotem 3 a-C:N:H, w której stosunek molowy N/C  $\approx$  0,2. Warstwa ta wytwarzana jest w procesie chemicznego osadzania z fazy gazowej w reaktorze, z użyciem plazmy o częstotliwości 13,56 MHz i mocy generatora plazmy 4 W, przy ciśnieniu gazów w reaktorze 0,5 Tr, bez grzania, przez 45 minut. Proces prowadzi się w środowisku metanu i azotu oraz obecności argonu jako gazu nośnego, przy prędkościach przepływu gazowych reagentów: metanu 10 sccm, azotu 84 sccm oraz argonu 75 sccm. Warstwa osadzana w takich warunkach ma grubość  $90 \pm 5$  nm. Następnie na warstwę węglową dotowaną azotem 3 naparowuje się aluminiową katodę 4 o grubości 110 nm za pomocą napyłarki próżniowej, w próżni  $10^{-6}$  Tr, w ten sposób, że pręt aluminiowy jest podgrzewany, następnie topi się i przechodzi w stan pary i naparowuje na warstwie węglowej z prędkością 10 nm/min.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania organicznej diody elektroluminescencyjnej, polegający na tym, że na podłoże transparentne dla światła widzialnego z przezroczystą warstwą anody, nanosi się aktywną warstwę przewodzącą, a następnie zewnętrzną warstwę, którą stanowi katoda, **znamienny tym**, że na podłoże (1) z warstwą anody (2) z tlenku indowo – cynowego, których grubość wynosi 80 – 120 nm, nanosi się aktywną warstwę przewodzącą, którą stanowi amorficzna uwodorniona warstwa węglowa dotowana azotem (3), o grubości 20 – 100 nm, w której stosunek molowy N/C  $\leq$  0,2 i która jest wytwarzana w procesie chemicznego osadzania z fazy gazowej z użyciem plazmy o częstotliwości 13,56 MHz oraz niskiej mocy generatora plazmy w zakresie 3 – 15 W, bez grzania, w czasie do 45 minut, w środowisku metanu i azotu oraz obecności argonu jako gazu nośnego, przy następujących prędkościach przepływu gazowych reagentów: metanu 5 – 15 sccm, azotu 80 – 100 sccm oraz argonu 70 – 100 sccm, przy ciśnieniu gazów w reaktorze 0,2 – 1 Tr, po czym na amorficzną uwodornioną warstwę węglową dotowaną azotem (3) naparowuje się katodę (4) z aluminium, z prędkością 5 – 15 nm/min, w próżni  $10^{-6}$  Tr, a grubość tej warstwy wynosi 100 – 200 nm.
2. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że podłoże (1) jest wykonane ze szkła.
3. Sposób, według zastrz. 2, **znamienny tym**, że podłoże (1) jest wykonane ze szkła borokrzemowego.

## Rysunki

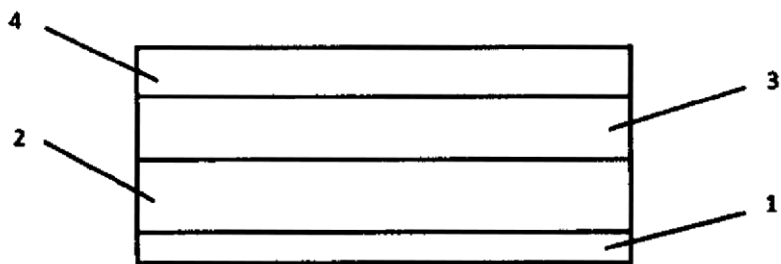


Fig. 1

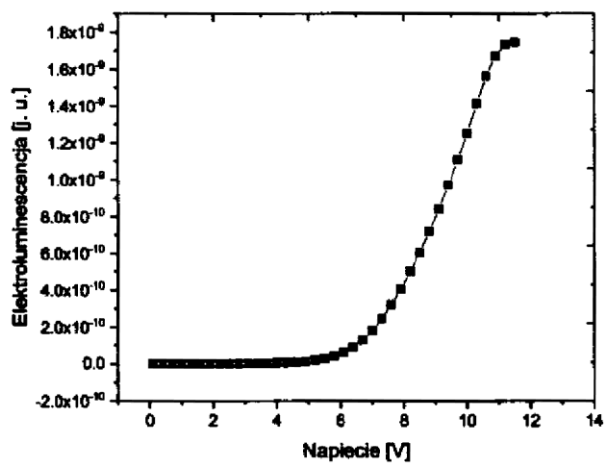


Fig. 2

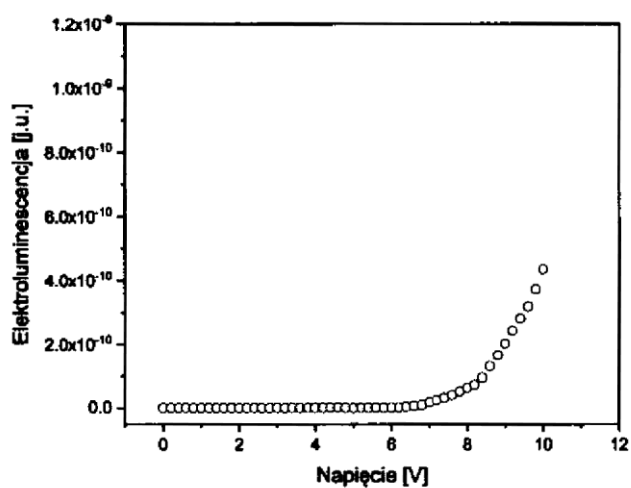


Fig. 3