



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103199201 B

(45) 授权公告日 2016.06.22

(21) 申请号 201310078245.1

(22) 申请日 2004.05.19

(30) 优先权数据

10-2003-0032864 2003.05.23 KR

(62) 分案原申请数据

200480011315.0 2004.05.19

(73) 专利权人 LG 化学株式会社

地址 韩国首尔

(72) 发明人 孙世煥 姜旼秀 全相映 金钟杰

(74) 专利代理机构 北京金信知识产权代理有限公司 11225

代理人 朱梅 刘晔

(51) Int. Cl.

H01L 51/56(2006.01)

H01L 51/52(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

(56) 对比文件

EP 0817537 A2, 1998.01.07,

CN 100488923 C, 2009.05.20,

H. Y. Yu. Surface electronic structure of

plasma-treated indium tin oxides. 《Applied Physics Letters》. 2001, 第 78 卷 (第 17 期), 全文.

Ching-Ting Lee et al. Effects of plasma treatment on the electrical and optical properties of indium tin oxide films fabricated by r. f. reactive sputtering. 《Thin Solid Films》. 2001, 第 386 卷 (第 01 期), 第 105 页左栏, 以及摘要.

审查员 王新建

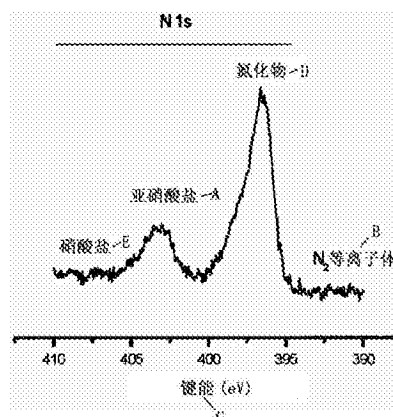
权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

由氮等离子体处理的 ITO 膜及使用该 ITO 膜的有机电致发光设备

(57) 摘要

本发明公开了一种氧化铟锡 (ITO) 膜, 其中通过氮与选自包括 ITO 构成元素 In、Sn 和 O 原子的组的至少一种原子反应而制备的含氮化合物, 或沉淀的含氮的化合物存在于 ITO 膜的表面上; 本发明还公开了一种制备 ITO 膜的方法, 该方法包括使用氮等离子体处理 ITO 膜的表面的步骤。使用本发明提供的 ITO 膜作为阳极的有机电致发光设备显示出低电压、高效率 and 长寿命。



1. 一种制备有机电致发光设备的方法,所述有机电致发光设备包括衬底、阳极、空穴注入层、发射层和阴极,其中,阳极包括氧化铟锡膜;

该方法包括以下步骤:使用氮等离子体处理氧化铟锡膜,使得通过氮与至少一种选自氧化铟锡组成元素即In、Sn和O的元素反应而制备的含氮化合物,或沉积的含氮化合物存在于氧化铟锡膜的表面上;以及

在氧化铟锡膜上形成包含六氮杂苯并菲六腈的层作为空穴注入层。

2. 根据权利要求1所述的制备有机电致发光设备的方法,其中,所述氮等离子体使用的放电气体包含氮气;氨气;或者氮气和氨气的混合气体。

3. 根据权利要求1所述的制备有机电致发光设备的方法,其中,所述氮等离子体使用的放电气体包含至少一种选自氮气和氨气中的气体与至少一种选自氧气、氟气和氢气中的气体的混合气体。

由氮等离子体处理的ITO膜及使用该ITO膜的有机电致发光设备

[0001] 相关申请

[0002] 本申请是于2004年5月19日向中国国家知识产权局提交的题为“由氮等离子体处理的ITO膜及使用该ITO膜的有机电致发光设备”的第200480011315.0号发明专利申请(国际申请号PCT/KR2004/001181)的分案申请。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种使用氮等离子体处理的ITO膜及其制备方法,和一种使用该ITO膜作为阳极的有机电致发光设备。

背景技术

[0004] 最近,由于已开发出一种使用为共轭聚合物的聚(对亚苯基亚乙烯基)(PPV)的有机电致发光设备,因此,已对如共轭导电聚合物的有机物质进行了积极的研究。另外,致力于将这种有机物质应用到薄膜晶体管、传感器、激光器、光电设备等及特别是有机电致发光设备的研究已不断地进展。

[0005] 一般地,有机电致发光设备包括多层结构,其中由不同有机物质构成的薄膜置于两个反电极之间,以便增加设备的效率和稳定性。如图1所示,有机电致发光设备的最典型的多层结构包括空穴从阳极2注入到其中的空穴注入层3、用于传输空穴的空穴传输层4、其中完成空穴和电子结合的发射层5和阴极7。为了改善设备效率和寿命,这种有机电致发光设备可利用由混合物物质构成的所述多层或进一步包括额外层。另外,为了简化设备的制造,可使用多功能材料以减少设备中所包含的层数。

[0006] 同时,在衬底上的一个电极使用具有对可见光低吸收率的透明材料,以便将从有机电致发光设备发射的光散发到外部,其中氧化铟锡(ITO)通常被用作透明电极材料、和用于注入空穴的阳极。

[0007] 有机电致发光设备根据下面的机理工作。通过空穴注入层/空穴传输层和电子注入层,分别由具有高逸出功的阳极和具有低逸出功的阴极产生的空穴和电子被注入到发射层内,因而在发射层中产生激发子。最终,当激发子衰变时,发射出相应于有关能量的光。

[0008] 有机电致发光设备的研究已主要致力于设备的效率、寿命、驱动电压和光的颜色。特别地,在有机电致发光材料和电极之间界面上的电荷注入主要影响效率和寿命。因此,已作出对于改善界面特性的深入研究。

[0009] 更特别地,用于改善ITO表面和空穴注入层之间界面特性的ITO表面处理方法是已知的。常规地,ITO表面处理方法包括通过超声处理和/或UV臭氧、等离子体处理等的清理。在它们当中,氧气等离子体处理改善了有机电致发光设备的效率和寿命。参见C.C.Wu等人, Applied Physics Letter, 70, 1348, 1997。据报道在ITO表面的氧气等离子体处理使得ITO的逸出功和薄层电阻增加,而且使得ITO表面更加均匀。参见S.Fujita等人, Japanese Journal of Applied Physics, 36, 350, 1997和J.S.Kim等人, Journal of Applied

Physics, 84, 6859, 1995。另外,对ITO的氧气等离子体处理通过增加ITO的逸出功而改善空穴注入。此外,使用氧气等离子体的处理可除去在ITO表面上出现的污染物质,因而改善有机电致发光设备的性能。

[0010] 另外,对比于有机材料之间的一般界面,在无机氧化物即ITO电极和有机空穴注入层之间的界面具有相对不稳定的结构。为了解决该问题,如图2所示,空穴隧道层(空穴隧道(缓冲)层)可被插入到ITO和空穴注入层之间,以便改善有机层与空穴注入的粘附力。

发明内容

[0011] 我们已发现当使用氮等离子体代替氧等离子体处理ITO表面时,虽然ITO表面的逸出功降低,但是,在ITO表面上形成含氮化合物的薄膜,因而对比于使用氧等离子体处理的ITO阳极的有机电致发光设备,使用在ITO表面上具有含氮化合物的薄膜的ITO阳极的有机电致发光设备显示出改善的光效率、驱动电压和寿命。本发明正是基于这个发现。

[0012] 根据本发明的一个技术方案,提供一种ITO膜,其中通过氮与至少一种选自氧化铟锡(ITO)组成元素即In、Sn和O的组的元素反应而制备的含氮化合物,或沉积的含氮化合物存在于ITO的表面上。

[0013] 根据本发明的另一个技术方案,提供一种制备ITO膜的方法,该方法包括使用氮等离子体处理包含ITO的膜的表面的步骤。

[0014] 根据本发明的再一个技术方案,提供一种包括衬底、阳极、发射层和阴极的有机电致发光设备,其中阳极包括本发明的ITO膜。

[0015] 将对本发明详述如下。

[0016] ITO是透明导电氧化物,并具有高透明度、低薄层电阻和良好的图案形成能力的优点。由这些优点的长处,ITO不仅应用于有机电致发光设备,而且应用于包括液晶显示器(LCD)、太阳能电池、等离子显示器和电子纸张(e-paper)的各种领域的电极材料。另外,它应用于保护阴极射线管显示器的电磁波的技术和应用于ITO墨。

[0017] 同时,用于有机电致发光设备的作为阳极的ITO的特征如下。

[0018] ITO是一种大量地掺杂锡的n型氧化铟。氧化铟是一种半导体,其中,氧离子的2p轨道形成价电子带,并且铟的5s轨道形成导带。一般地,随着ITO还原到一定程度,氧离子和掺杂的Sn离子作为供体。另外,随着这些离子浓度的增加,费米能级位于导带上,因而ITO表现出金属性能。

[0019] 下面的内容是已知的:一般地,ITO在其表面上具有高于在其内部的Sn浓度;因此费米能级增加、并且ITO具有低逸出功;当ITO表面使用氧等离子体处理时,具有高Sn浓度的表面被腐蚀、并且氧被提供到表面,因而增加了表面上的氧浓度;因此,氧等离子体处理增加了逸出功,从而可降低空穴注入的势垒,并且可改善有机电致发光设备的性能。

[0020] 但是,当氧原子扩散并引入到有机电致发光设备的例如空穴注入层的有机层中时,有机物质可被氧化,因而失去作为空穴注入层的特性。

[0021] 我们首次认识到用作有机电致发光设备的阳极的ITO可能引起氧扩散到有机层内的问题,并且使用氧等离子体对ITO阳极的处理增加了氧的浓度,因此可引起氧扩散到有机层内的问题。因此,为了解决该问题,根据本发明的ITO膜的特征在于它包括包含由氮等离子体处理得到的含氮化合物的表面。

[0022] 当ITO表面使用氮等离子体处理时,作为等离子体放电气体(discharge gas)的一些氮分子可在等离子体条件下被电离,然后与存在于ITO表面上的In、Sn和O原子反应以形成含氮化合物。此外,在等离子体中形成的一些含氮化合物可沉积在ITO的表面上。

[0023] 由用于使用氮等离子体处理的ITO表面的XPS分析可看出,观察到如InN的含氮化合物。

[0024] 形成在ITO表面上的含氮化合物可降低在ITO表面上的氧浓度,并且含氮化合物的薄膜由ITO表面开始可阻止氧原子分散进入空穴注入层,因而改善空穴注入和界面粘附力如有机电致发光设备的空穴隧道(缓冲)层。因此,由于在ITO表面上的含氮化合物的上述功能,可改善有机电致发光设备的性能。

[0025] 另外,氮等离子体通过表面腐蚀降低了Sn浓度,因此可稳定有机电致发光设备的ITO界面,并可改善设备的寿命和效率。

[0026] 本发明使用的氮等离子体可利用氮气,或氮气、氧气、氩气、氢气等的混合气体作为等离子体放电气体。另外,氨气或包括氨的混合气体可代替氮气被利用作为等离子体放电气体。

[0027] 在ITO表面上氧的浓度可通过使用与氮气或氨气结合的氢气、氨或氧作为等离子体放电气体而被调节。在氩气的情况下,表面腐蚀比率是良好的。因此,含有这些组分的混合气体可被利用以便调节ITO表面的均匀性和在ITO表面上氧的浓度。

[0028] 当活性气体、更特别的是具有对氧的高活性的氢气气体小于3%的量与氮气混合,或氨气与氮气混合时,存在于ITO表面上的氧原子可与氢气原子反应,即氧原子被还原,以使表面成为缺氧状态,有利于在ITO表面上形成含氮化合物。

[0029] 氮等离子体处理进行如下,但不限于此。

[0030] ITO玻璃引入到RF等离子体反应器内后,通过使用涡轮真空泵施加 1×10^{-6} torr的真空能级的真空,然后使用100sccm的氮气质量流量控制器(MFC),氮气以63sccm流入RF等离子体反应器以维持14mtorr的真空能级10分钟。使用RF发电机和RF控制器设置RF输出,以产生氮等离子体。等离子体处理条件的变量包括真空能级、RF功率和处理时间。而且,真空能级可使用氮MFC控制,RF功率和处理时间可使用RF控制器控制。

[0031] 可用于本发明的氮等离子体功率的范围优选30W~150W。如果RF功率降低,则很难形成含氮化合物的薄膜。另一方面,如果RF功率大于150W,则ITO表面腐蚀增加,表面均匀性降低,含氮化合物层的厚度增加,因而空穴隧道效应很困难。

[0032] 只要由氮等离子体处理形成的层阻止氧原子的扩散,本发明的概念还可被应用于除ITO外的用于阳极的一般的金属氧化物导体,这也包括在本发明的范围内。例如,金属氧化物导体包括氧化镓锌(IZO)。

附图说明

[0033] 图1为具有包括衬底/阳极/空穴注入层/空穴传输层/发射层/电子传输层/阴极结构的常规有机电致发光设备的剖视图。

[0034] 图2为具有包括衬底/阳极/空穴隧道层(缓冲层)/空穴注入层/空穴传输层/发射层/电子传输层/阴极结构的常规有机电致发光设备的剖视图,

[0035] 其中附图标记1表示衬底,附图标记2表示阳极,附图标记3表示空穴注入层,附图

标记4表示空穴传输层,附图标记5表示发射层,附图标记6表示电子传输层,附图标记7表示阴极,和附图标记10表示空穴隧道层(缓冲层)。

[0036] 图3为显示根据本发明优选实施方案的有机电致发光设备随时间的亮度强度的图。

[0037] 图4为显示根据本发明优选实施方案的有机电致发光设备随电流密度的光效率的图。

[0038] 图5为通过使用氧气、氩气-氧气和氮等离子体处理的ITO表面的XPS(X射线光电子光谱法)得到的图。

[0039] 图6为通过使用氮等离子体处理的ITO表面的XPS得到的图的详细视图。

具体实施方式

[0040] 根据本发明的优选实施方案进行详细的说明。下面的实施例仅是说明性的,本发明的范围并不限于此。

[0041] [实施例1]

[0042] ITO透明电极的制备(阳极)

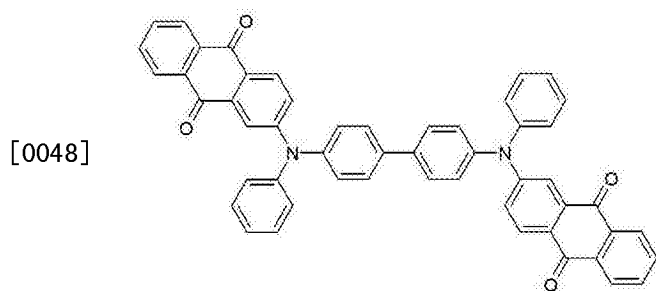
[0043] 将使用ITO薄膜涂覆 $1000\text{\AA}$ 厚度的玻璃衬底(麻粒7059玻璃)引入到其中溶解分散剂的蒸馏水中,然后超声处理。用于超声处理的分散剂是一种可由Fisher Company得到的产品,并且使用以购自Millipore Company的滤器过滤两次的蒸馏水。洗涤ITO30分钟后,使用蒸馏水重复超声处理两次,10分钟。使用蒸馏水清洗完成后,连续地使用异丙醇、丙酮和甲醇作为溶剂进行衬底的超声处理,然后干燥衬底。

[0044] 然后,将衬底转移到等离子体反应器,在 14mtoor 的压力、在50W下、使用氮等离子体处理5分钟,然后转移到真空沉积装置。

[0045] 空穴(缓冲)层的形成

[0046] 由下式1e表示的化合物通过热真空沉积在如上述所制备的ITO透明电极上沉积 $20\text{\AA}$ 的厚度,因而形成空穴隧道(缓冲)层:

[0047] [式1e]

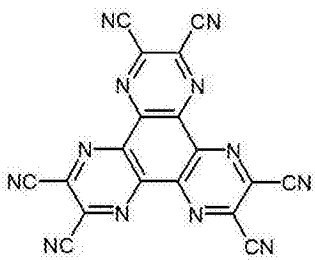


[0049] 空穴注入层的形成

[0050] 由下式1a表示的化合物六氮杂苯并菲六腈(hexaazatriphenylenehexacarbonitrile)通过热真空沉积在空穴隧道(缓冲)层上沉积 $500\text{\AA}$ 的厚度以形成空穴注入层:

[0051] [式1a]

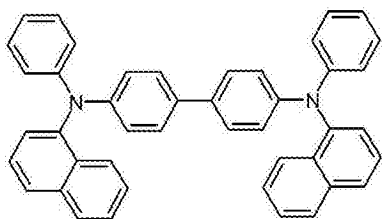
[0052]

[0053] 空穴传输层的形成

[0054] 由下式1c表示的化合物NPB通过热真空沉积在空穴注入层上沉积400Å的厚度以形成空穴传输层：

[0055] [式1c]

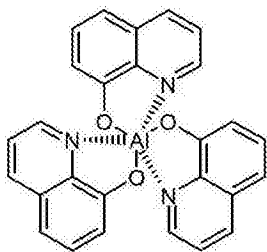
[0056]

[0057] 发射层的形成

[0058] 由下式1b表示的化合物Alq3通过热真空沉积在空穴传输层上沉积300Å的厚度以形成发射层：

[0059] [式1b]

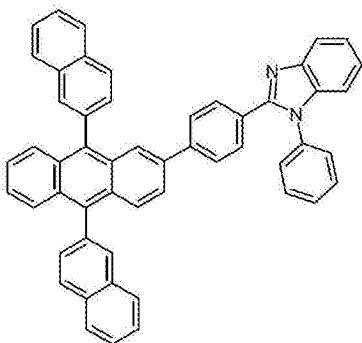
[0060]

[0061] 电子传输层的形成

[0062] 由下式1d表示的化合物,用于电子传输层的物质,通过在发射层上沉积200Å的厚度以完成有机材料薄膜的形成：

[0063] [式1d]

[0064]

[0065] 阴极的形成

[0066] 12Å厚度的氟化锂(LiF)和2500Å厚度的铝依次沉积在电子传输层上以形成阴

极,因而提供有机电致发光设备。

[0067] 在上述方法中,有机物质的沉积速率维持在 $0.4 \sim 0.7 \text{ \AA/Sec}$ 。用在阴极的氟化锂和铝的沉积速率分别维持在 $0.3 \text{ \AA/Sec}$ 和 $2 \text{ \AA/Sec}$ 。在真空沉积过程中真空能级维持在 $2 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-7} \text{ torr}$ 。

[0068] [对比实施例1,2,3和4]

[0069] 除了在对比实施例1中不进行如实施例1所述的氮等离子体处理外,,以及对对比实施例2,3和4分别使用以氧气放电气体的等离子体作为、以2:1比率混合的氩气和氧的混合气作为放电气体的等离子体、以氩气作为放电气体的等离子体代替氮等离子体外,重复实施例1以得到ITO阳极和有机电致发光设备。

[0070] [试验实施例]

[0071] 由实施例1和对比实施例2~4得到的各有机电致发光设备的光效率、驱动电压和寿命进行对比,结果如表1所示。

[0072] 通过在 25°C 的室温下、在具有 100 mA/cm^2 的电流密度的电流存在下测量有机电致发光设备的每单位面积的亮度(cd/m^2),并且将所得到的值除以电流密度,从而定义光效率,其以 cd/A 单位表示。

[0073] 驱动电压表示在具有 10 mA/cm^2 的电流密度的电流存在下有机电致发光设备的两个电极终端之间施加的电压。

[0074] 寿命表示在 25°C 的室温下、在具有 100 mA/cm^2 的电流密度的电流存在、下有机电致发光设备显示50%的初始亮度时的时间。

[0075] [表1]

[0076]

	光效率(cd/A) (100 mA/cm^2)	驱动电压 (V) (10 mA/cm^2)	寿命(1/2) (100 mA/cm^2)
对比实施例 2 (O_2 等离子体)	3.1	4.5	50 小时
对比实施例 3 ($\text{Ar}:\text{O}_2$ 等离子体)	3.5	4.3	200 小时

[0077]

对比实施例 4 (Ar 等离子体)	2.9	3.7	335 小时
实施例 1 (N_2 等离子体)	3.9	3.9	500 小时或更长

[0078] 如表1所示,分别对比于使用氧气等离子体和混合的氩气-氧气等离子体的对比实施例2和3,使用氮等离子体处理ITO表面的实施例1显示出增加约25%和10%的光效率、降低约15%和10%的驱动电压和增加1000%和250%的寿命。

[0079] 因此,对比于使用以氧气等离子体或氩气-氧气等离子体处理的阳极的有机电致

发光设备,当氮等离子体处理ITO阳极用于有机电致发光设备中时,提供一种具有较高光效率、较低电压和较长寿命的有机电致发光设备是可能的。

[0080] 图3为当使用不同类型的等离子体时显示有机电致发光设备的寿命的图,图4为当使用不同类型的等离子体时显示在有机电致发光设备中随电流密度的光效率的图。

[0081] 图5为使用氧气、氩气-氧气和氮等离子体处理的ITO表面的XPS图。图6为通过使用氮等离子体处理的ITO表面的XPS得到的视图的详细视图。如图6所示,在从397eV~400eV的键能范围内观察到相应于InN的两个氮化物峰,在404eV的键能处观察到亚硝酸盐峰。

[0082] 由实施例1和对比实施例1~4得到的各ITO阳极中的ITO的逸出功和原子组成如表2所示。

[0083] [表2]

[0084]

ITO 处理条件	逸出功 (eV)	原子组成 (%)			
		In	Sn	O	N

[0085]

对比实施例 1 非处理的	4.94	37.0	7.0	56.0	
对比实施例 2 O ₂ 等离子体	5.85	39.9	3.0	57.1	
对比实施例 3 Ar 和 O ₂ 等离子体	5.87	40.0	3.0	57.0	
对比实施例 4 Ar 等离子体	5.15	40.5	2.5	56.0	
实施例 1 N ₂ 等离子体	4.89	35.8	2.4	48.7	13.3

[0086] 从图5,图6和表2可看出,从使用氮等离子体处理的表面观察到约13.3%的氮原子,其量相应于约27%的氧原子。

[0087] 从表2可看出,基于使用含氧气的气体作为放电气体的等离子体的对比实施例2和3显示出增加的逸出功。另外,如XPS分析的结果所示,使用氧气等离子体处理的ITO表面具有降低的Sn浓度和增加的氧浓度,因而增加了逸出功。

[0088] 如表2所示,即使使用氮等离子体的实施例1中的ITO表面具有降低的氧浓度和降低的逸出功,但如表1所示,对比于对比实施例2和3,它显示出增加的光效率、降低的驱动电压和增长的寿命。

[0089] 因此,从图5,图6和表2显然可知一些用作等离子体放电气体的含氮分子在等离子条件下被电离,然后与存在于ITO表面上的In、Sn和O原子反应,以在ITO表面上形成含氮的化合物,或这些含氮分子沉积在ITO表面上,以及这些含氮化合物或氮原子可对改善上述性能起作用。

[0090] 工业实用性

[0091] 从上述内容可知,根据本发明使用以氮等离子体表面处理的ITO阳极的有机电致

发光设备通过形成在阳极表面上的含氮化合物或氮原子稳定了空穴注入层或空穴隧道(缓冲)层的界面特性,从而改善了该设备的寿命和效率,并且该设备可在低电压下被驱动。

[0092] 尽管本发明根据目前认为是最实用和优选实施例已经被描述,但是,可以清楚地理解,本发明并不限于所公开的优选实施方案和附图,反之,试图覆盖在所附权利要求的精神和范围内的各种修改和变化。

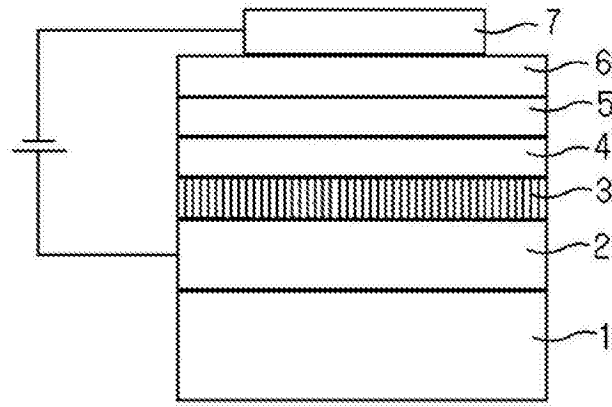


图1

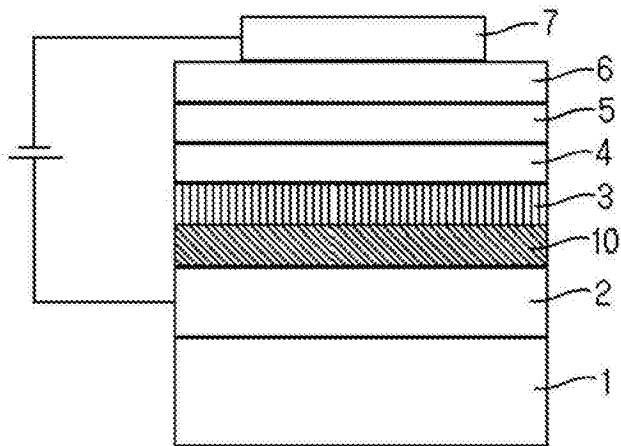


图2

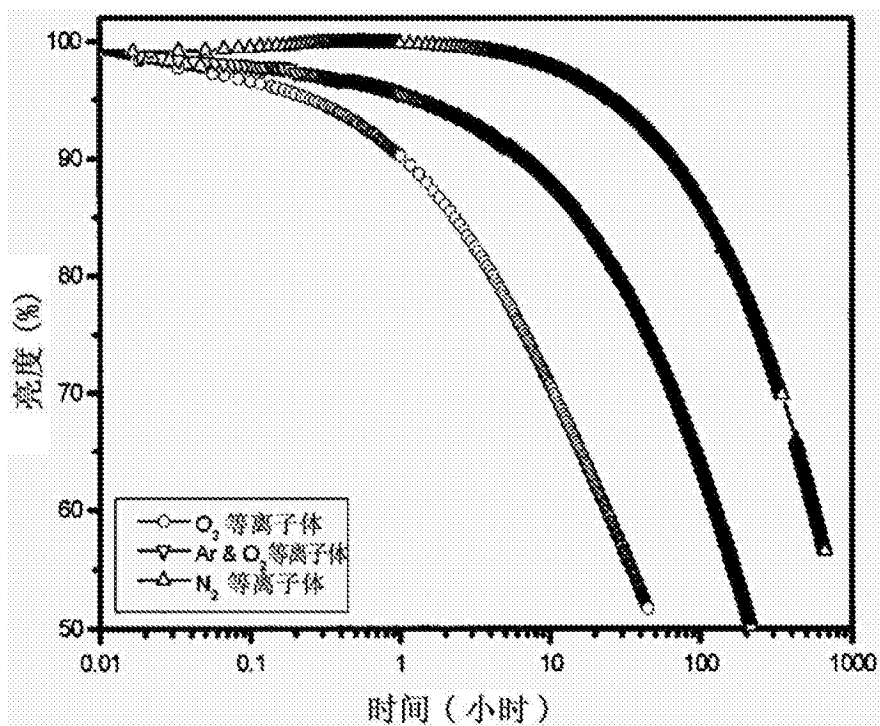


图3

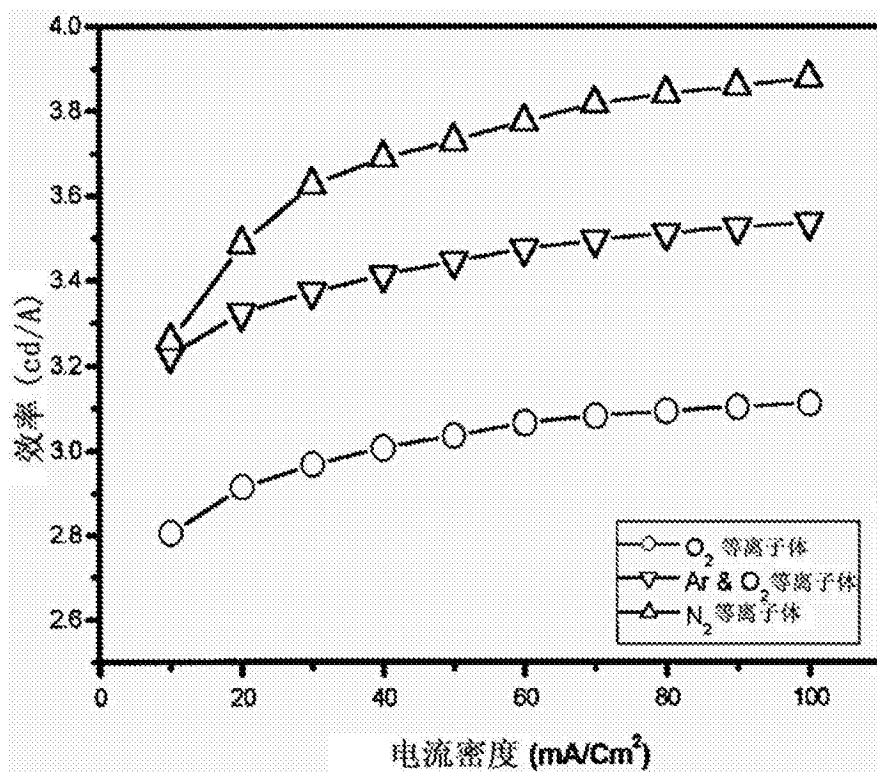


图4

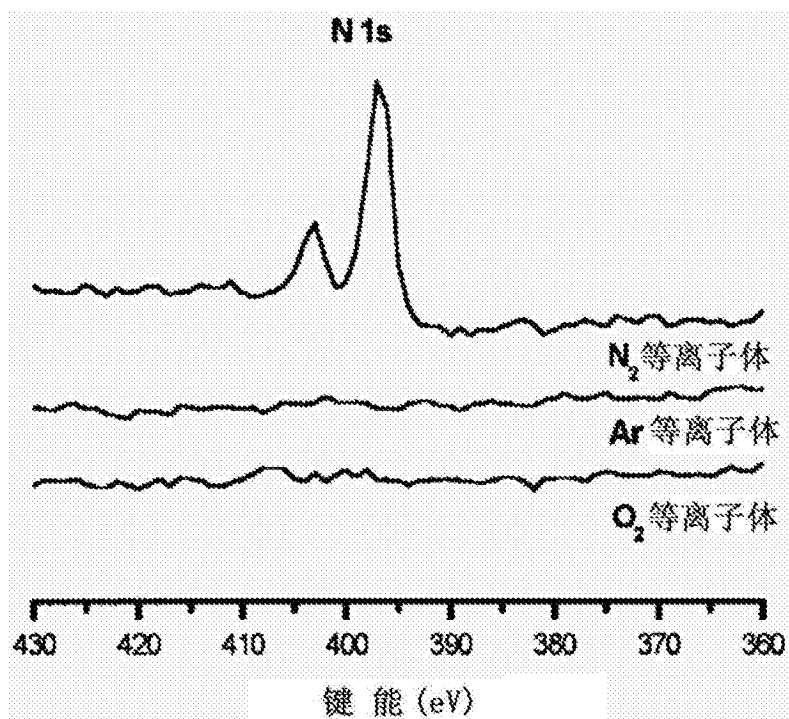


图5

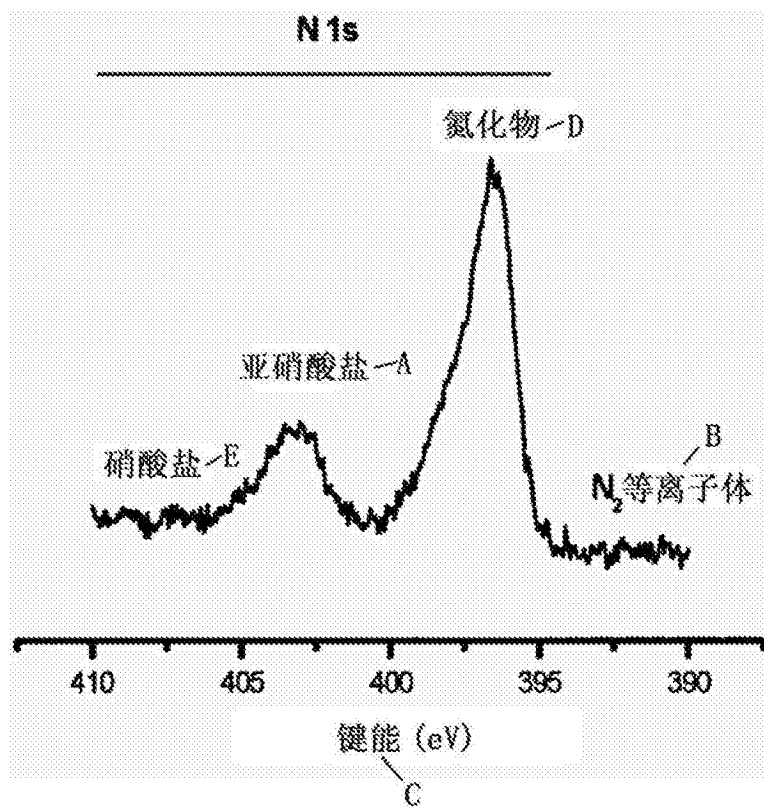


图6