

ITO 表面处理对有机电致发光器件性能的影响*

王 静^{1,2,†} 姜文龙¹ 王广德¹ 王立忠¹ 汪 津¹ 韩 强¹ 丁桂英¹ 刘式墉²

(1 吉林师范大学信息技术学院, 四平 136000)

(2 吉林大学集成光电子国家重点联合实验室, 长春 130012)

摘要: 用 Al_2O_3 抛光液处理 ITO 表面制备了有机电致发光器件. 将 ITO 玻璃片分别放入 Al_2O_3 水选分级后的不同粒度的抛光液中, 进行不同时间的超声处理, 发现随着 Al_2O_3 抛光液粒度不同、超声时间的不同、ITO 的表面质量不同, 器件的性能都有不同程度的变化. 经过优化发现, 当 Al_2O_3 抛光液水选分级后的粒度是 $0.6\mu\text{m}$, 超声时间为 10min, 采用导电层的厚度是 $50\pm 10\text{nm}$, 方块电阻是 $40\Omega/\square$ 的 ITO 时, 器件的亮度在同一电压下提高了三倍多, 器件达到 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 的亮度所需驱动电压也由 9V 降至 6V, 器件的最大亮度在 15V 时达到了 $25880\text{cd}/\text{m}^2$, 最大效率也由 $2.5\text{cd}/\text{A}$ 提高至 $3.82\text{cd}/\text{A}$. 通过原子力显微镜对 ITO 表面形貌进行分析, 可以看到, 经过 Al_2O_3 抛光液处理的 ITO 玻璃片表面粗糙度降低了, 粗糙度的降低有助于阳极和有机物的结合, 有利于空穴的注入, 从而使得器件性能得到改善.

关键词: 有机电致发光器件; ITO; 抛光

EEACC: 4260

中图分类号: TN3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)08-1312-04

1 引言

有机电致发光器件发展到今天, 越来越受到人们的重视, 人们通过各种手段来改善器件的性能, 使其更加实用化. 通过对 ITO 表面进行处理来改善器件的性能也是近年来人们所热衷的手段之一^[1]. 这方面有许多人做了很多工作, 利用等离子^[2,3]、紫外光照射^[4,5]、热处理和酸处理^[6]、氧化剂等手段对 ITO 玻璃表面进行处理^[7], 甚至在 ITO 和空穴传输层之间加上一层极薄的缓冲层^[8~10], 都有助于器件性能的改善. 最近 Jung 等人^[11]利用 Al_2O_3 进行机械抛光明显地改善了器件的性能. 在此基础上, 我们提出了用超声代替机械抛光的处理方法, 使其更利于控制处理条件, 获得了较好的处理结果. 将 ITO 的玻璃片分别放入水选分级后的 Al_2O_3 抛光液中, 抛光液中 Al_2O_3 的粒度分别接近 1, 0.6 和 $0.3\mu\text{m}$, 并进行不同时间的超声处理, 发现随着抛光液中 Al_2O_3 粒度不同、超声时间的不同, 器件的性能都有不同程度的变化. 在此基础上优化实验条件, 并与对比器件在同一条件下制备有机电致发光器件, 可以观测到, 经过 Al_2O_3 处理的器件的性能得到了改

善. 通过原子力显微镜对 ITO 表面形貌进行了分析, 可以看到, 经过优化处理的 ITO 玻璃薄片表面的粗糙度降低了, 粗糙度的降低有助于阳极和有机物的结合, 有利于空穴的注入, 从而使得器件性能得到改善.

2 实验

实验中我们采用静置沉降的水选分级方法分别得到 Al_2O_3 的粒度分别是 1, 0.6 和 $0.3\mu\text{m}$ 的抛光液. 将 ITO 玻璃衬底, 用丙酮、乙醇、去离子水反复擦洗, 并用丙酮、乙醇、去离子水分别超声 10min, 最后在烘箱中烘干待用. 将清洗过的 ITO 玻璃片分别浸入经过水选分级的不同粒度的 Al_2O_3 抛光液中, 然后经过不同时间的超声处理, 并将处理过的 ITO 玻璃薄片再用丙酮超声 10min. 器件的制备在多源有机分子气相沉积系统中进行. 在制作器件的过程中真空室的压力保持在 $3\times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下, 发光区的面积为 5mm^2 , 亮度-电流-电压特性、色坐标及电致发光光谱由计算机控制 KeithleySource2400, PR650 亮度-电流-电压特性、色坐标及电致发光光谱测试系统进行测试. 所有测量均在室温大气条件下进行.

* 国家自然科学基金(批准号:60207003,60376028), 国家重点基础研究发展规划(批准号:2003CB314703), 吉林省科技发展计划(批准号:20050523), 吉林省教育厅科研计划(批准号:吉教科合字[2003]第 25 号, 第 54 号)和四平科技局计划(批准号:四科合字第 20030017 号)资助项目

† 通信作者. Email: jlsdwj@yahoo.com

2007-03-23 收到, 2007-04-20 定稿

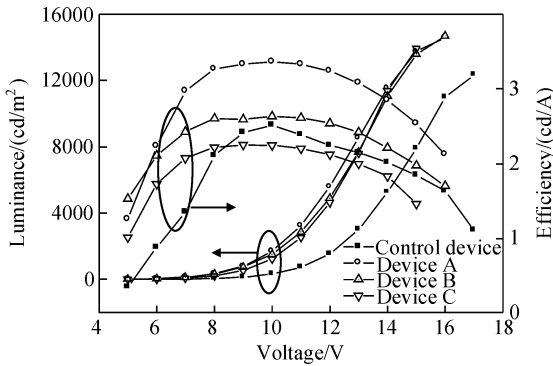


图 1 不同粒度 Al₂O₃ 抛光液处理器件的 L-V 和 η-V 曲线
 Fig. 1 L-V and η-V curves of devices after different granularity Al₂O₃ polishing treated

器件采用的是传统的简单的三层结构 ITO/NPB(50nm)/Alq₃/(50nm) LiF(0.5nm)/Al. 其中 N, N'-bis-(1-naphthyl)-N, N'-diphenyl, 1'-biphenyl-4,4'-diamine (NPB) 作为空穴传输层, tris-(8-hydroxyquinoline)aluminium (Alq₃) 作为电子传输层和发光层, LiF 作为修饰 Al 电极的材料.

3 结果与分析

图 1 是用 Al₂O₃ 的粒度分别是 0.3, 0.6 和 1μm 的抛光液, 对 ITO 玻璃薄片进行 10min 的超声处理的器件 (Device A, Device B, Device C) 以及对比较器件 (control device) 的 L-V, η-V 曲线. 从图 1 可以看出, 在电压为 10V 时 Device A, Device B, Device C 亮度分别是 1500, 1676, 1223cd/m², 均超过了 1000cd/m², 没有处理的器件的亮度仅为 319.6cd/m², 在相同电压下亮度提高了 3 倍多, Device B 的最大亮度、最大效率相对比较好, 分别为 14680cd/m² 和 3.6cd/A. 但在实验中发现, 用不同粒度的 Al₂O₃ 抛光液处理的 ITO 玻璃样片, 在制备器件时表面有斑点, 这些斑点会造成局部电压过高而烧毁, 影响了器件的性能. 于是选择粒度是 0.6μm Al₂O₃ 的抛光液, 对 ITO 玻璃薄片进行不同时间的超声处理 (5, 10, 15 和 20min), 再用丙酮进行 10min 的超声处理, 所对应的器件分别为 Device D, Device E, Device F, Device G, 如图 2 所示, 发现超声时间不同时器件的性能也不同, 器件的亮度在超声时间低于 10min 时随着超声时间的增加而增加, 当超声时间超过 10min 时反而减少, 当超声时间为 10min 时, 器件的亮度最大 (图中的 Device E), 最大亮度达到 24880cd/m², 最大效率达到了 3.7cd/A.

在实验过程中, 我们还发现对不同表面性质的 ITO 玻璃样片, 在同样条件下制备有机电致发光器件, 器件的性能也发生了改变. 我们分别选择导电层

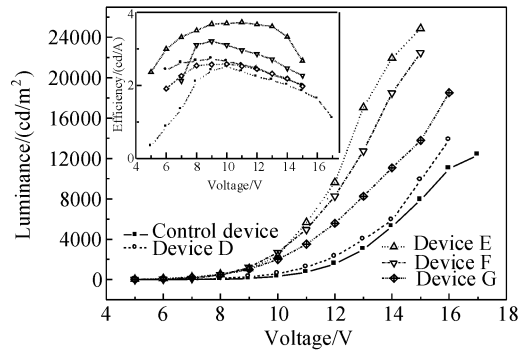


图 2 不同超声时间处理器件的 L-V 和 η-V 曲线
 Fig. 2 L-V and η-V curves of devices after different ultrasonic treated

的厚度是 50 ± 10nm, 面电阻是 40Ω/□ (thick) 和导电层的厚度是 25 ± 5nm, 面电阻是 100Ω/□ (thin) 两种 ITO 玻璃薄片用 Al₂O₃ 抛光液粒度分别是 0.6 和 1μm 的抛光液进行相同时间的超声处理, 再进行有机电致发光器件的制备.

从图 3 中可以看出, 不论是用 Al₂O₃ 抛光液粒度是 0.6μm 还是 1μm 厚的 ITO 玻璃片的电致发光

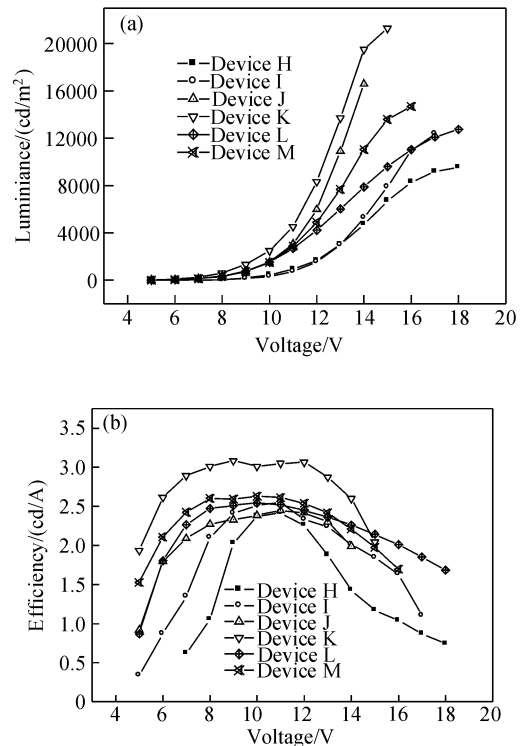


图 3 不同 ITO 表面性质的 L-V 曲线 (a) 和 η-V 曲线 (b) 其中 H~M 分别代表不同 ITO 表面性质和不同粒度的 Device H (thin), Device I (thick), Device J (thin, 0.6μm), Device K (thick, 0.6μm), Device L (thin, 1μm), Device M (thick, 1μm)
 Fig. 3 L-V and η-V curves of devices using the different ITO surface character and different granularity

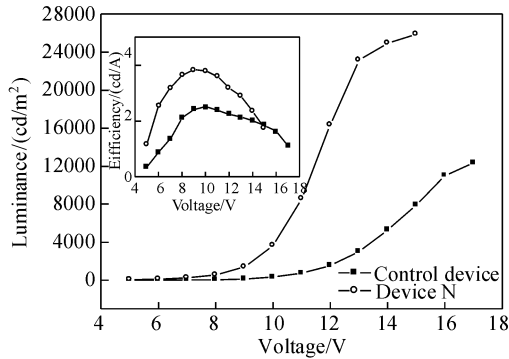


图 4 优化处理前后器件的 $L-V$ 和 $\eta-V$ 曲线

Fig. 4 $L-V$ and $\eta-V$ curves before (Control device) and behind (Device N) by optimized treated

特性都优于 thin 玻璃片,即 Device K, Device M 的性能要好于器件 Device J, Device L, 也可以看到经过处理的器件在低电压下,亮度要比 Control device 高出一倍以上,尤其用粒度是 $0.6\mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 抛光液处理的器件,性能的优越性更明显.

基于此我们选择了粒度是 $0.6\mu\text{m}$ Al_2O_3 抛光液,对导电层的厚度是 $50 \pm 10\text{nm}$,面电阻是 $40\Omega/\square$ 的 ITO 玻璃片进行 10min 超声处理,然后再用丙酮进行 10min 超声,并与没有经过处理的样品在相同条件下制备有机电致发光器件 Device N, Control device. 图 4 分别为处理前后的 $L-V$, $\eta-V$ 特性曲线,可以看到经过处理的器件,达到 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 的亮度所需驱动电压也由 9V 降至 6V, device N 的最大亮度达到了 $25880\text{cd}/\text{m}^2$,而 Control device 的最大亮度仅为 $12350\text{cd}/\text{m}^2$,器件的最大效率由 $2.5\text{cd}/\text{A}$ 提高至 $3.82\text{cd}/\text{A}$,器件的亮度在相同电压下大约提高了 3 倍多.

我们用原子力显微镜对用 Al_2O_3 的抛光液处理前后的样品进行了分析,图 5 和图 6 分别是没有经过 Al_2O_3 抛光液处理的和经过粒度是 $0.6\mu\text{m}$

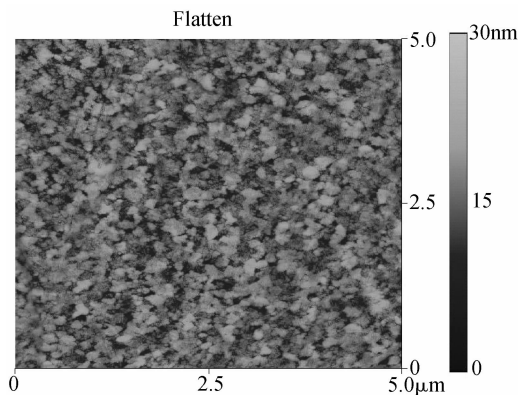


图 5 处理前的原子力显微镜照片

Fig. 5 AFM photo before treated

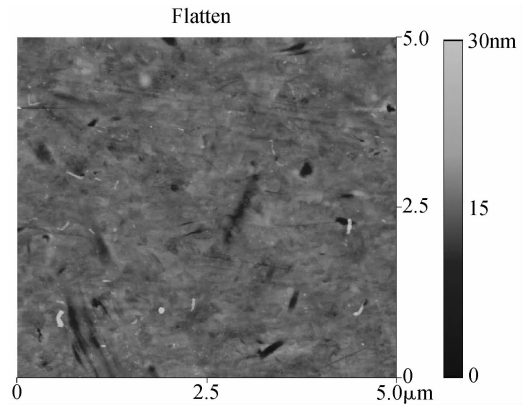


图 6 处理后的原子力显微镜照片

Fig. 6 AFM photo after treated

Al_2O_3 的抛光液处理的样品,从图上我们可清楚地看到,处理前后,样片的表面特征发生了变化,经过处理的 ITO 表面光滑了.我们分别在优化处理前后的 ITO 玻璃片上,在同一条件下生长有机膜 NPB,并用原子力显微镜对表面形貌进行了分析,如图 7 所示.从照片上可以看出,处理后表面均匀、平滑,说明通过这种方法处理后,提高了有机膜的附着力,从而使器件的性能得以提高.

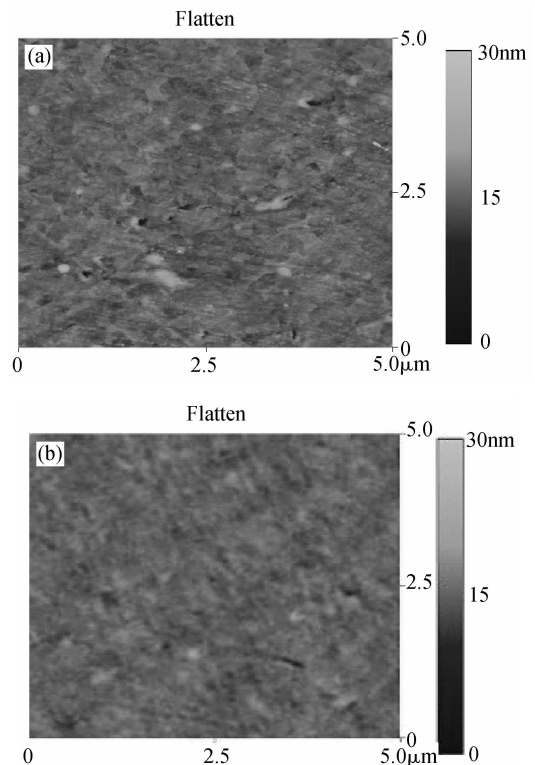


图 7 在 ITO 上生长有机膜 NPB,经过 Al_2O_3 处理前 (a) 后 (b) 的 AFM 照片

Fig. 7 AFM photo of growth organic film on ITO surface before (a) and after (b) treated using Al_2O_3

4 结论

总之,我们用一定粒度的 Al_2O_3 抛光液对 ITO 玻璃样片进行超声处理,当水选分级后 Al_2O_3 抛光液的粒度、超声时间选择合适时,能够有效地改善有机电致发光器件的性能.通过原子力显微镜分析,这样的处理使得 ITO 玻璃样片的表面变光滑,有助于阳极和有机物的结合,有利于空穴的注入.此种方法属于前处理过程,容易进行,可以在不改变器件结构的前提下提高器件的效率,也就是说,可以使用简单的结构来提高器件的性能,方法简单,重复性好.

参考文献

- [1] Liu J M, Lu P Y, Weng W K. Studies on modifications of ITO surfaces in OLED devices by Taguchi methods. *Mater Sci Eng B*, 2001, 85: 209
- [2] Chan I M, Cheng W C, Hong F C. Enhanced performance of organic light-emitting devices by atmospheric plasma treatment of indium tin oxide surfaces. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 13
- [3] Lu H T, Yokoyama M. Plasma preparation on indium-tin-oxide anode surface for organic light emitting diodes. *J Cryst Growth*, 2004, 260: 186
- [4] Song W J, So S K, Wang D Y, et al. Angle dependent X-ray photoemission study on UV-ozone treatment of indium tin oxide. *Appl Surf Sci*, 2001, 177: 158
- [5] Destruel P, Bock H, Seguy I, et al. Influence of indium tin oxide treatment using UV-ozone and argon plasma on the photovoltaic parameters of devices based on organic discotic materials. *Polymer International*, 2006, 55: 601
- [6] Kim J S, Friend R H, Cacialli F. Surface energy and polarity of treated indium-tin-oxide anodes for polymer light-emitting diodes studied by contact - angle measurements. *J Appl Phys*, 1999, 86: 2774
- [7] Wang J, Lu L, Jiang W L, et al. High-efficient organic light-emitting diodes using indium tin oxide treated by KMnO_4 solution as anode. *Chin Phys Lett*, 2005, 22: 727
- [8] He P, Wang S D, Wong W K, et al. Vibrational analysis of oxygen-plasma treated indium tin oxide. *Chem Phys Lett*, 2003, 370: 795
- [9] Nuesch F, Eorsythe E W, Le Q T, et al. Importance of indium tin oxide surface acidity/basicity for charge injection into organic materials based light emitting diodes. *J Appl Phys*, 2000, 87: 7973
- [10] Deng Z B, Ding X M, Lee S T, et al. Enhanced brightness and efficiency in organic electroluminescent devices using SiO_2 buffer layers. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 2227
- [11] Jung S, Park N G, Kwak M Y, et al. Surface treatment effects of indium-tin oxide in organic light-emitting diodes. *Optical Materials*, 2003, 21: 235

Influence of ITO Surface Treatment on Performance of Organic Light-Emitting Devices*

Wang Jing^{1,2,†}, Jiang Wenlong¹, Wang Guangde¹, Wang Lizhong¹, Wang Jin¹,
Han Qiang¹, Ding Guiying¹, and Liu Shiyong²

(1 Department of Electronic Information and Engineering, Jilin Normal University, Siping 136000, China)

(2 National Laboratory of Integrated Optoelectronics, Jilin University, Changchun 130023, China)

Abstract: ITO anode surfaces are polished with Al_2O_3 . Machine polishing is replaced with an ultrasonic process, which is easier to control to obtain a better ITO anode surface. ITO-coated glass substrates (ITO thickness is $50 \pm 10\text{nm}$, sheet resistance is $40\Omega/\square$) are put into different water-graded Al_2O_3 polishing solutions with different Al_2O_3 granularities. Then devices are fabricated with a traditional double-layer structure. The performance of the organic light-emitting diodes (OLEDs) based on the indium tin oxide (ITO) anodes processed ultrasonically in Al_2O_3 polishing solution is improved. By optimizing the Al_2O_3 granularity to $0.6\mu\text{m}$ and the ultrasonic processing time to 10min, the drive voltage falls from 9 to 6V at $100\text{cd}/\text{m}^2$ compared with the control device, which underwent no treatment. The luminance of the device is over three times that of the control device, reaching $25880\text{cd}/\text{m}^2$ at 15V. The luminous efficiency is $3.82\text{cd}/\text{A}$, which is the best of all the devices. As a result, with an Al_2O_3 granularity of $0.6\mu\text{m}$ and ultrasonic processing time of 10min, the electroluminescence performance of the ITO-treated device is improved. The solution-treated sample shows a much smoother surface than the non-treated one, which enhances the hole injection, leading to improved device performance.

Key words: organic light-emitting device; indium tin oxide anode; polishing

EEACC: 4260

Article ID: 0253-4177(2007)08-1312-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 60207003, 60376028), the State Key Development Program for Basic Research of China (No. 2003CB314703), the Science and Technology Development Program of Jilin Province (No. 20050523), the Scientific Research Program of the Department of Education of Jilin Province (Nos. 吉教科合字[2003]第 25 号, 吉教科合字[2004]第 54 号), and the Program of Department of Science and Technology of Siping (No. 四科合字第 20030017 号)

† Corresponding author. Email: jlsdwj@yahoo.com.cn

Received 23 March 2007, revised manuscript received 20 April 2007