

# 柔性有机电致发光器件导电基板的工艺性能

王娜娜, 于军胜\*, 林 慧, 黄春华, 蒋亚东

(电子科技大学光电信息学院 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 610054)

**摘要:** 在聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 柔性衬底上采用直流磁控溅射技术制备了氧化铟锡 (ITO) 透明导电薄膜, 研究了衬底温度、溅射功率和溅射压强等工艺条件对薄膜光电性能的影响, 并利用原子力显微镜 (AFM) 表征了衬底及 ITO 薄膜的表面形貌。结果表明, 在 PET 衬底温度 50 °C、溅射功率 100 W 和溅射压强  $2.66 \times 10^{-1}$  Pa 的条件下, 可以得到低方阻 (50  $\Omega$ /□) 和高透过率 (> 90%) 的透明导电薄膜。以此柔性 ITO 衬底为阳极, 制备了结构为 PET/ITO/NPB/AIq<sub>3</sub>/Mg:Ag 的柔性有机电致发光器件, 在驱动电压为 13 V 时, 器件的发光亮度达到了 2 834 cd/m<sup>2</sup>。

**关键词:** 有机电致发光器件; 柔性基板; 氧化铟锡薄膜; 直流磁控溅射

中图分类号: TN383.1; TN873.3      PACC: 7860F      文献标识码: A

## 1 引 言

有机电致发光器件 (OLEDs) 作为全固体化的新型信息显示器件, 具有许多其它显示器件所无可比拟的优点, 而其最大的优越性在于能够制作柔性显示器 (FOLEDs)<sup>[1-5]</sup>。采用柔性衬底材料制成的 FOLEDs 器件, 重量轻、耐冲击、厚度超薄, 具备如报纸般可以弯曲的特性, 近年来受到了人们的广泛关注。在手机、便携式个人电脑、车用显示器、Smart Card (计算机智能卡)、电子标示显示器或是软性 e-Book 等产品市场, 柔性显示器具有很强的市场竞争力。另一方面, 组成 FOLEDs 的主要部分——氧化铟锡 (ITO) 是一种良好的 n 型半导体材料, 具有较宽的带隙 (3.5~4.3 eV), 高的载流子浓度 ( $10^{21}$  cm<sup>-3</sup>), 以它制作的柔性导电基板具有优良的导电性、高可见光透过率、高功函数、易刻蚀形成电极图形、抗擦伤、良好的化学稳定性等优点, 在光电子器件中, 如光伏电池、液晶显示 (LCD)、有机电致发光器件 (OLEDs) 等, 具有广泛的应用前景。

目前, 国际上一些研究机构对柔性衬底上低温制备 ITO 薄膜进行了研究<sup>[6-8]</sup>。Kim 等采用激光脉冲沉积法在 PET 衬底上制备了 ITO 薄膜, 方

阻达到 20~25  $\Omega$ /□, 透过率约为 85%<sup>[9]</sup>; Kim 等采用激光脉冲沉积法在 PES 衬底上制备的 ITO 薄膜 (厚 180 nm), 电阻率  $2.9 \times 10^{-4}$   $\Omega \cdot \text{cm}$ , 透过率 > 90%<sup>[10]</sup>; Yu 等采用射频磁控溅射法在 COC 衬底上制备的 ITO 薄膜 (厚 100 nm), 电阻率  $3.11 \times 10^{-3}$   $\Omega \cdot \text{cm}$ , 透过率为 72%<sup>[11]</sup>; Shin 等在室温下, 采用直流磁控溅射法在 PET 衬底上制备的 ITO 薄膜 (厚 130~150 nm), 电阻率  $6 \times 10^{-4}$   $\Omega \cdot \text{cm}$ , 在可见光区的透过率为 85%<sup>[12]</sup>。因此, 柔性 ITO 基板的制备及其对 FOLEDs 器件的光电性能影响还有待于从工艺方面开展深入细致的研究。因此, 本文利用 PET 为衬底、采用低温直流磁控溅射技术探讨了各种工艺参数对柔性 ITO 薄膜性能的作用, 分析了工艺参数对成膜均匀性的影响, 运用原子力显微镜 (AFM) 测试了衬底及 ITO 薄膜的表面形貌, 着重讨论了在具有最佳性能的 ITO 导电薄膜上制备的 FOLEDs 器件的发光性能。

## 2 实 验

使用氧化铟锡陶瓷靶 (90% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 10% SnO<sub>2</sub>, 纯度为 99.99%) 作阴极, 采用直流磁控溅射技术 (SUNICEL plus 200) 在 PET (厚 0.075

收稿日期: 2008-01-18 修订日期: 2008-02-20

基金项目: 国家杰出青年基金 (60425101); 教育部新世纪优秀人才计划 (NCET-06-0812); 电子科技大学中青年学术带头人计划 (060206) 资助项目

作者简介: 王娜娜 (1985-), 女, 山东青岛人, 主要从事有机电致发光器件的研究。

\* : 通讯联系人; E-mail: jsyu@uestc.edu.cn Tel: (028) 83207157

mm)上制备 ITO 薄膜。靶与衬底间距离 15 cm, 衬底转速 15 r/min。溅射前衬底依次用洗涤剂、丙酮、乙醇、去离子水各超声清洗 10 min, 用氮气吹干。然后将 PET 衬底放入 Sunicoat 594L 多靶磁控溅射系统的装片室, 抽真空后送入预处理室进行氩等离子处理。处理完成后, 使用机械手臂将衬底送入溅射室进行溅射镀膜。

FOLEDs 采用 OLED-V 型真空成膜设备制备。器件结构为 ITO/NPB (50 nm)/Alq<sub>3</sub> (50 nm)/Mg:Ag (100 nm) 的 OLEDs 器件。蒸镀有机材料和金属电极材料的真空度分别为  $4 \times 10^{-4}$ ,  $2 \times 10^{-3}$  Pa, 速率分别为 0.1~0.2, 1.1~1.3 nm/s。

ITO 薄膜的方阻采用四探针测试仪进行测试, 透过率采用光学分光计进行测试。采用 AFM 对薄膜形态进行了表征, 对 OLED 器件利用 Keithley-4200 和 ST-86LA 测试了其电流密度-电压 ( $J$ - $V$ ) 和亮度-电压 ( $L$ - $V$ ) 曲线特性。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 衬底温度的影响

图 1 是在溅射功率 150 W、溅射压强  $2.66 \times 10^{-1}$  Pa 不同衬底温度下, ITO 薄膜的方阻与衬底位置的关系曲线。可以看出, 在 25~100 °C 范围内, 各曲线的变化趋势基本相同。衬底位置为 0 处是溅射靶的正下方, 在不同衬底温度下都是距衬底中心位置为 5 cm 处方阻达到最小值。随着衬底温度的升高, ITO 方阻先降低再上升, 在 50 °C 达到最低 53 Ω/□。

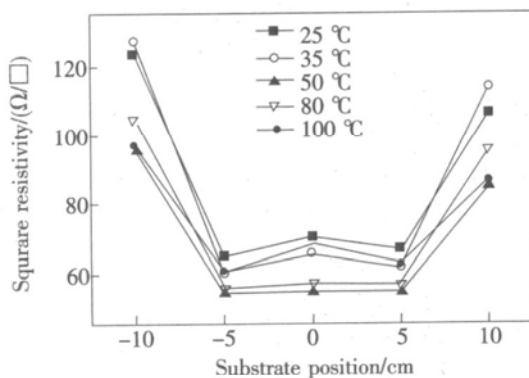


图 1 不同衬底温度下制备的 ITO 薄膜的方阻与衬底位置的关系曲线

Fig 1 Square resistivity of ITO films prepared at different temperature as a function of the positions on substrate

理论研究表明, ITO 薄膜的电阻率可表示为<sup>[13]</sup>:

$$\rho = \frac{m v_f}{n e^2 \lambda} \quad (1)$$

式中  $m$  为电子质量,  $v_f$  为球形费米面所对应的费米速度,  $n$  为电子密度,  $e$  为电子电量;  $\lambda$  为电子平均自由程, 它受声子、杂质、缺陷、界面等限制以及薄膜厚度 ( $d$ ) 的影响, 可以表示为

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_{\text{声}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{杂}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{缺}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{界}}} + \frac{3}{8d} \quad (2)$$

从以上两式可以看出: (1) ITO 薄膜电阻率同电子密度成反比, 如果拟得到导电性能高的薄膜, 则应设法增加电子密度; (2) 薄膜的厚度不能太薄, 因此要进一步提高薄膜的导电性, 可在不影响透光率的情况下增加 ITO 厚度; (3) 薄膜制备时应尽可能获得完善的结晶和减少缺陷以增加平均自由程, 从而增加薄膜的导电能力。

图 2 是 ITO 薄膜在 550 nm 处的透过率与衬底温度的关系曲线。从图中可以看出, 在整个温度范围内, 透过率变化幅度不大, 都在 91% 以上, 说明在 100 °C 以下时, 柔性衬底上的 ITO 薄膜不会像在高温玻璃衬底上制备的 ITO 薄膜一样, 出现随着衬底温度升高, ITO 薄膜和柔性薄膜结晶性提高, 基板透过率急剧变化的现象<sup>[14]</sup>。

根据上述公式 (1) 和 (2), 可以对图 1 和图 2 的实验结果做如下解释: 随着衬底温度升高, 原子在基片表面的迁移能力提高, 电子的平均自由程增加, 薄膜的均匀性提高, 方阻降低, 在 50 °C 达到最低; 推测在该温度时, 由于薄膜中含有未完全氧化的金属钨, 导致晶体结构的不完整性, 因此存在大量的自由电子, 使得薄膜具有较高的电导率。

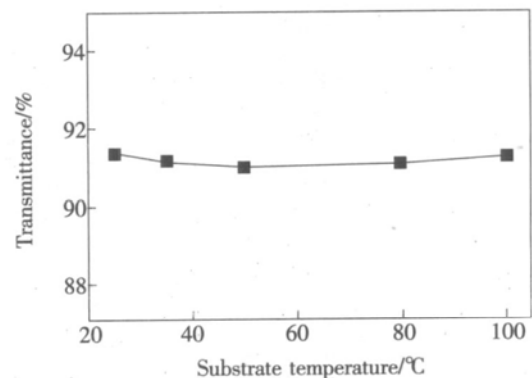


图 2 在 550 nm 处 ITO 薄膜的透过率与衬底温度的关系曲线

Fig 2 Transmittance of ITO films at 550 nm as a function of substrate temperature

当温度继续升高到接近  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,一方面因薄膜结构中的陷阱和缺陷增多,界面特性变差,使得电子的平均自由程降低,电阻率增大。另一方面由于 PET 基片收缩,而 ITO 导电膜膨胀,容易在薄膜中产生裂纹而增加了电阻率,同时薄膜的氧化逐渐趋于完全,结构趋于完整,未完全氧化的金属铟提供的自由电子数逐渐减少,使制备薄膜的载流子浓度随着衬底温度的升高而减少,电阻率随着衬底温度的升高而增大。以上几种因素的共同作用,引起了 ITO 薄膜的导电特性的降低<sup>[15]</sup>。

### 3.2 溅射功率的影响

图 3 给出了在衬底温度  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、溅射压强  $2.66 \times 10^{-1}\text{ Pa}$ 、不同溅射功率下,ITO 薄膜的方阻与溅射功率的关系曲线。从图 3 可以看出,在距衬底中心位置  $5\text{ cm}$  处,随着溅射功率从  $50\text{ W}$  增加到  $100\text{ W}$ ,方阻逐渐降低。在  $100\text{ W}$  时,薄膜的方阻达到最小值  $50\text{ }\Omega/\square$  左右。这可能是由于随着加在靶材上直流功率的增加,  $\text{Ar}^+$  在轰击靶材之前获得了更高的能量,使溅射粒子沉积在基片上的能量增加,提高了沉积的 ITO 膜自身的表面能以及它与基片的附着力和膜层的致密性。同时,溅射功率的增加使薄膜的晶体结构得到进一步优化,导致晶界散射减少,使载流子迁移率提高,从而提高了 ITO 薄膜的导电性<sup>[16]</sup>。当功率从  $100\text{ W}$  升高到  $300\text{ W}$  时,ITO 的方阻也相应升高。这是由于过高的功率会破坏薄膜的表面形态,溅射功率过高(大于  $200\text{ W}$ ),将使得 ITO 的溅射速率过快,  $\text{In}$ 、 $\text{Sn}$  原子来不及与氧化物靶中的氧原子进行充分反应,且过高的溅射功率对 ITO 薄膜表

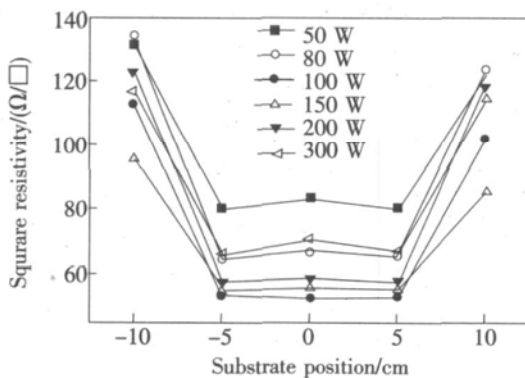


图 3 不同溅射功率下制备的 ITO 薄膜的方阻与衬底位置的关系曲线

Fig 3 Square resistivity of ITO films prepared under different sputtering power as a function of the positions on substrate

面造成一定的损伤<sup>[17]</sup>,导致 ITO 薄膜导电性能降低。

从图 4 给出的 ITO 薄膜在  $550\text{ nm}$  处的透过率与溅射功率的关系曲线。可以看出,在功率范围 ( $50\sim 150\text{ W}$ ) 内,ITO 薄膜在  $550\text{ nm}$  处的透过率相差很小,当功率增加到  $300\text{ W}$  时,透过率降低到  $88\%$  左右,这可能是由于功率过高对 ITO 薄膜表面造成损伤,薄膜表面粗糙度变大引起的。

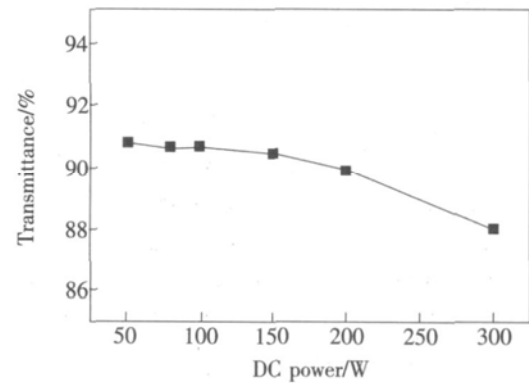


图 4 在  $550\text{ nm}$  处 ITO 薄膜的透过率与溅射功率的关系曲线

Fig 4 Transmittance of ITO films at  $550\text{ nm}$  as a function of sputtering power

### 3.3 溅射压强的影响

图 5 是在衬底温度  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、溅射功率  $100\text{ W}$  条件下,ITO 薄膜的方阻与溅射压强的关系曲线。由图可知,随着溅射压强由  $1.33 \times 10^{-1}\text{ Pa}$  上升到  $6.65 \times 10^{-1}\text{ Pa}$ ,薄膜方阻由  $50\text{ }\Omega/\square$  迅速上升到  $667\text{ }\Omega/\square$ 。因为在低温和低功率下,随着溅射压强的增大,溅射粒子的平均自由程减小,使得溅射粒子在与  $\text{Ar}$  原子和  $\text{Ar}^+$  碰撞后沉积在基片上的能量降低,使成膜质量下降导致薄膜的方阻升高<sup>[18]</sup>。此外,溅射压强的升高会使薄膜载流子

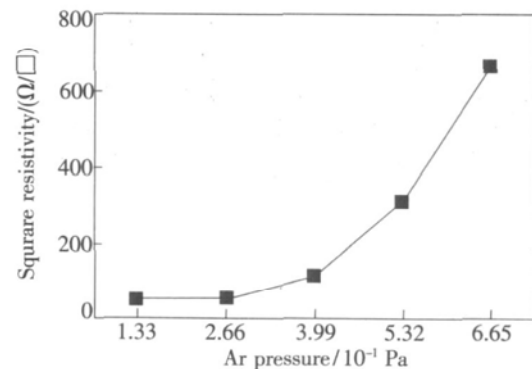


图 5 ITO 薄膜的方阻与溅射压强的关系曲线

Fig 5 Square resistivity of ITO films as a function of sputtering Ar pressure

的浓度不断降低,从而引起电阻率的增加。

图 6 是 ITO 薄膜的透过率与溅射压强的关系曲线。从图中看出,随着溅射压强的变化,透过率仅由 91.3% 降低到了 90.7%,由此可见,溅射压强对 ITO 薄膜透过率的影响不大。

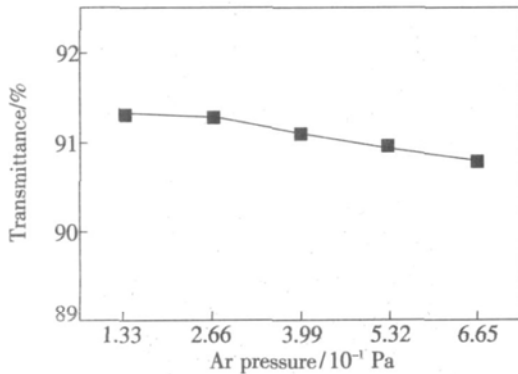


图 6 在 550 nm 处 ITO 薄膜的透过率与溅射压强的关系曲线

Fig 6 Transmittance of ITO films at 550 nm as a function of sputtering Ar pressure

### 3.4 AFM 形貌表征

为了进一步考察不同溅射条件对 ITO 薄膜形貌的影响,我们运用 AFM 对 PET 衬底和 ITO 柔性基板进行了表征。图 7 给出了 PET 和 PET/ITO 薄膜的表面结构,其中 ITO 薄膜厚 100 nm,是在衬底温度 50 °C、溅射功率 100 W 和溅射压强

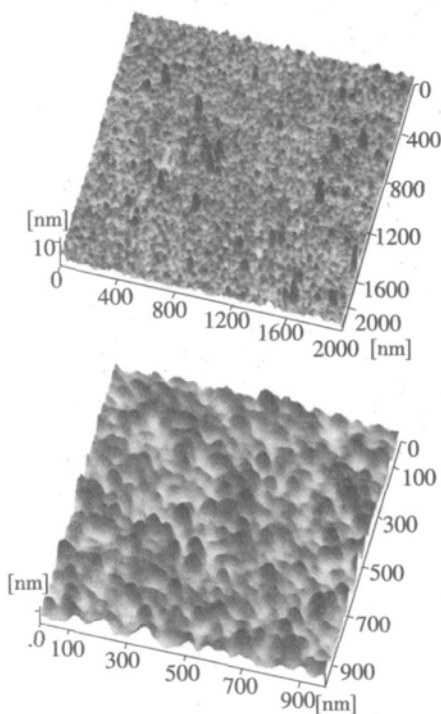


图 7 PET 和 PET/ITO 薄膜的 AFM 图像

Fig 7 AFM 3D surface morphology images for PET and PET/ITO.

$2.66 \times 10^{-1}$  Pa 条件下制备的。可以发现,镀膜后基片的  $R_{p-v}$  (峰谷粗糙度)降低,说明薄膜对基片起到了平滑的作用;而溅射 ITO 后, PET 基片的  $R_{m-s}$  (均方根粗糙度)有所增加,可能是 100 W 溅射功率较大时,氧离子到达 PET 表面对 PET 表面产生刻蚀,且溅射粒子在到达基片时的能量较大,冲击、剥离了已经沉积在基片上的部分导电薄膜原子,使得表面变得粗糙<sup>[19]</sup>。

### 3.5 FOLEDs 器件的发光性能

采用在衬底温度为 50 °C、溅射功率 100 W、溅射压强  $2.66 \times 10^{-1}$  Pa 条件下,沉积了 100 nm 厚 ITO 薄膜的 PET 衬底,此时 ITO 导电薄膜的方阻在  $50 \Omega/\square$  左右,基片在可见光范围内的透过率  $> 90\%$ ,利用此薄膜通过湿法刻蚀了导电基板,蒸镀功能薄膜后制备了 FOLEDs。

图 8 为结构为 ITO/NPB (50 nm)/Alq<sub>3</sub> (50 nm)/Mg:Ag (100 nm) 的器件的亮度 ( $L$ ) - 电压 ( $V$ ) - 电流密度 ( $J$ ) 曲线。由图可以看出,电流密度随外加直流驱动电压的增加呈非线性增加,  $J$ - $V$  曲线表现出典型的二极管特性。从  $L$ - $V$  曲线可以看出,器件的开启电压为 5 V,与同样厚度有机薄膜的刚性 OLEDs 相比,开启电压 (6 V 左右)有所降低。在 13 V 时,柔性衬底上器件的亮度可以达到  $2.834 \text{ cd/m}^2$ ,与刚性器件的最高亮度有所降低;对于这一原因,目前我们尚在探讨中,由  $L$ - $V$  曲线初步分析可能是由于在驱动电压逐步升高时,流经发光器件的逐渐增大的电流密度产生的热量,引起了 ITO 薄膜与 PET 衬底的剥离,从而导致器件的劣化。

此外,制备的 FOLEDs 具有很好的柔性和抗弯曲性,在  $300 \text{ cd/m}^2$  的发光亮度时弯曲几十次后,仍然没有观察到薄膜的破裂或者分层,并且进

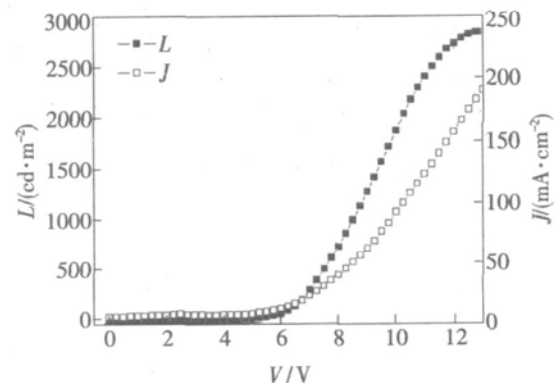


图 8 FOLEDs 器件的亮度 ( $L$ ) - 电压 ( $V$ ) - 电流密度 ( $J$ ) 曲线  
Fig 8  $V$ - $L$ - $J$  characteristics of FOLEDs on PET substrate

行重复测量时, 也没有发现因为弯曲而对器件的发光性能造成的影响, 这表明所制得的 ITO 导电薄膜与柔性衬底之间较好的粘接性, 并且从另一个角度验证了高电流密度时导电薄膜与衬底剥离的推测。

## 4 结 论

在柔性 PET 衬底上制备了高性能的 ITO 薄

膜, 对柔性衬底上 ITO 薄膜的制备工艺进行了系统性的研究。结果表明, 在衬底温度 50 °C、溅射功率 100 W 和溅射压强  $2.66 \times 10^{-1}$  Pa 条件下, 制备的 ITO 薄膜方阻为 50  $\Omega/\square$ , 可见光区透过率 > 90%; 利用制得的 ITO 薄膜制备的单元 FOLEDs 器件, 在 13 V 时器件的发光亮度可以达到 2 834 cd/m<sup>2</sup>, 本工作为下一步研究阵列化 FOLEDs 发光器件在制备工艺上打下了基础。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Wang J, Jiang Y D, Yu J S, *et al*. Low operating voltage bright organic light-emitting diode using iridium complex doped in 4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-phenylamino] biphenyl [ J ]. *Appl Phys Lett*, 2007, **91**(13): 131105-1-3
- [ 2 ] Tang C W, Vanslyke S A. Organic electroluminescent diodes [ J ]. *Appl Phys Lett*, 1987, **51**(12): 913-915
- [ 3 ] Yu J S, Li W Z, Jiang Y D, *et al*. Bright-yellow organic light-emitting device using novel sible derivative as emitter [ J ]. *Jpn. J. Appl Phys Part 2*, 2007, **46**(1-3): L31-L33
- [ 4 ] Siringhaus H, Tessler N, Friend R H. Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers [ J ]. *Science*, 1998, **280**(5370): 1741-1744
- [ 5 ] Gustafsson G, Cao Y G, Treacy M, *et al*. Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers [ J ]. *Nature*, 1992, **357**(6378): 477-479
- [ 6 ] Kim K H, Park N M, Kim T Y, *et al*. Indium tin oxide thin films grown on polyethersulphone (PES) substrates by pulsed-laser deposition for use in organic light-emitting diodes [ J ]. *ETRI Journal*, 2005, **27**: 405-409
- [ 7 ] Chung C H, Ko Y W, Kim Y H, *et al*. Radio frequency magnetron sputter-deposited indium tin oxide for use as a cathode in transparent organic light-emitting diode [ J ]. *Thin Solid Films*, 2005, **491**(1-2): 294-297
- [ 8 ] Salehi A. The effects of deposition rate and substrate temperature of ITO thin films on electrical and optical properties [ J ]. *Thin Solid Films*, 1998, **324**(1-2): 214-218
- [ 9 ] Kim H, Howitz J S, Kushto G, *et al*. Transparent conducting indium tin oxide thin film grown on flexible substrate by pulsed laser deposition for organic light-emitting devices [ J ]. *SPIE*, 2001, **4274**: 194-203
- [ 10 ] Kim K H, Park N M, Kim T Y, *et al*. Fabrication of organic light-emitting diodes using ITO anodes grown on polyethersulphone (PES) substrates by pulse-laser deposition [ J ]. *SPIE*, 2005, **5740**: 145-148
- [ 11 ] Yu H H, Hwang S J, Tseng M C, *et al*. The effect of ITO films thickness on the properties of flexible organic light emitting diode [ J ]. *Optics Communications*, 2006, **259**(1): 187-193
- [ 12 ] Shin J H, Shin S H, Park J I, *et al*. Properties of dc magnetron sputtered indium tin oxide films on polymeric substrated at room temperature [ J ]. *J. Appl Phys*, 2001, **89**(9): 5199-5203
- [ 13 ] Ma Y, Zhang F H, Mu Q. Properties preparation and applications of the transparent and conductive glass with ITO film [ J ]. *J. Shanxi University of Science and Technology* (山西理工大学学报), 2003, **21**(1): 106-109 (in Chinese).
- [ 14 ] Shin S H, Shin J H, Park K J, *et al*. Low resistivity indium tin oxide films deposited by unbalanced DC magnetron sputtering [ J ]. *Thin Solid Films*, 1999, **341**(1-2): 225-229
- [ 15 ] Ma J, Li S Y, Ma H L, *et al*. Structure and electro-optical properties of ITO films on organic substrates [ J ]. *Acta Energy Solar IS Sin Ica*, 1998, **19**(2): 198-201
- [ 16 ] Tsai S Y, Lu Y M, Lu J J, *et al*. Comparison with electrical and optical properties of zinc oxide films deposited on the glass and PET substrates [ J ]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, **200**(10): 3241-3244
- [ 17 ] Zhu F R, Zhang K, Low B L, *et al*. Morphological and electrical properties of indium tin oxide films prepared at a low processing temperature for flexible organic light-emitting devices [ J ]. *Materials Science and Engineering B*, 2001, **85**(2-3): 114-117
- [ 18 ] Golan G, Axelevitch A, Gorenstein B, *et al*. Novel type of indium oxide thin films sputtering for optoelectronic applica-

tions [ J]. *Appl Surface Science*, 2007, **253**( 15): 6608-6611.

- [ 19] Bhagwat S, Howson R P. Use of the magnetron-sputtering technique for the control of the properties of indium tin oxide thin films [ J]. *Surface & Coating Technology*, 1999, **111**( 2-3): 163-171.

## Fabrication and Property of Conductive Substrate for Flexible Organic Light-emitting Devices

WANG Na-na, YU Jun-sheng, LIN Hui, HUANG Chun-hua, JIANG Ya-dong

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, School of Optoelectronic Information,  
University of Electronic Science and Technology of China (UESTC), Chengdu 610054, China)

**Abstract** Indium-tin oxide (ITO) film on flexible polyethylene terephthalate (PET) substrates were prepared by DC magnetron sputtering deposition method. The effects of substrate temperature, sputtering power and pressure on ITO film properties were investigated. The results shown that ITO films with a low square resistivity of  $50 \Omega / \square$  and a high transmittance in visible region over 90% can be achieved at a DC power of 100 W, working pressure of  $2.66 \times 10^{-1}$  Pa and substrate temperature of 50 °C. Using the fabricated flexible ITO substrate as the anode, the organic light-emitting device consisting of PET / ITO / NPB / Alq<sub>3</sub> / Mg:Ag is fabricated. The obtained FOLEDs have a maximum luminance of 2 834 cd/m<sup>2</sup> at 13 V.

**Key words** organic light-emitting devices (OLEDs); flexible substrate; ITO thin films; DC magnetron sputtering