

文章编号: 1000-7032(2015)10-1156-06

ITO 再生处理对有机电致发光器件特性的影响

林 洋, 陈长博, 张 浩, 陈 果, 徐 韬*, 魏 斌

(上海大学 新型显示技术及应用集成教育部重点实验室, 上海 200072)

摘要: 分别采用 NaOH 和 HCl 溶液对废旧氧化铟锡(ITO)基板进行再生处理,用原子力显微镜(AFM)观测了处理后的 ITO 表面形貌,并基于再生处理过的 ITO 制备了有机电致发光器件(OLED),系统研究了器件的性能。结果表明,上述方法可以有效去除废旧 ITO 残留的铝电极并改变其表面的化学结构,提高了器件的特性,尤其以 NaOH 单次处理最为有效。以此制备的 OLED 器件电流效率达到 12.08 cd/A,较之未回收利用的新 ITO 所制备的器件提高了 14.7%;外量子效率达到 5.23%,提高了 11.7%。另外,经不同方法处理后,器件中生色团与生色团之间、生色团与助色团之间的空间位阻增大,器件发光光谱肩峰效应增强。

关 键 词: 铟锡氧化物;有机电致发光器件;再生处理

中图分类号: TN383+.1 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20153610.1156

Influence of Indium-tin Oxide Reutilization on The Performance of Organic Light-emitting Devices

LIN Yang, CHEN Chang-bo, ZHANG Hao,
CHEN Guo, XU Tao*, WEI Bin

(Key Laboratory of Advanced Display and System Applications, Ministry of Education, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

* Corresponding Author, E-mail: xtld@shu.edu.cn

Abstract: NaOH solution and HCl solution were used to recycle the used indium-tin oxide (ITO) substrate. The treated surface was then observed by using atomic force microscopy (AFM), while organic light-emitting devices (OLEDs) were fabricated with the recycled ITO to study the influence of reutilization on the performance of OLED. The results show that such treatments can efficiently remove the residual aluminum electrodes on the used ITO and change the chemical composition of the surface, especially by the NaOH treatment. OLED based on such recycled ITO can achieve a current efficiency of 12.08% with an increase of 14.7% compared with that based on new ITO, while the external quantum efficiency reached 5.23% with an increase of 11.7%. In addition, the sterically hindered between the chromophores and between chromophore and auxochrome increased, resulting in the enhanced side-band effect in the electroluminescence spectrum of the device when ITO was processed by different methods.

Key words: indium-tin oxide; organic light emitting devices; reutilization

收稿日期: 2015-07-23; 修订日期: 2015-08-24

基金项目: 国家自然科学基金(61204014,61136003,61275041); 上海市教委晨光计划(13CG42); 上海高校特聘教授(东方学者)专项资金(TP2014042)资助项目

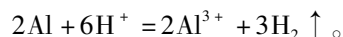
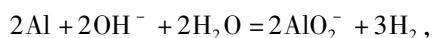
1 引 言

有机电致发光器件 (Organic light-emitting devices, OLEDs) 具有效率高、功耗低、超薄可弯曲等优点, 被认为是目前最有前景的平板显示器件之一^[1-8]。典型的 OLED 结构是在透明电极和金属阴极之间夹有有机薄膜, 通常用透明导电的氧化层 (Transparent conductive oxide, TCO) 作透明电极^[9], 以便于光的有效透射。氧化铟锡 (ITO) 具有高的电导率和功函数并且在可见光范围内高度透明^[10], 已经被广泛应用于 OLED、LCD 以及光子晶体薄膜的制备中^[11]。ITO 的表面特性 (如粗糙度, 功函数和光透过率等) 对 OLED 的稳定性、器件寿命及效率有很大影响。在使用前对 ITO 进行等离子处理、UV (Ultraviolet) 臭氧处理以及 HCl 处理可以提高器件的性能^[12-14]。

铟在地球上含量很少, ITO 的生产成本很高且生产过程会对环境产生重金属污染, 不利于可持续发展, 因此应该着眼于发展 ITO 基板重复利用的方法, 兼顾经济与环保双重效益。为此, 本文采用质量分数为 1% 的 HCl 溶液和质量分数为 0.4% 的 NaOH 溶液对废旧器件进行处理。依据 HCl 和 NaOH 溶液可与电极 Al 发生反应的特性, 通过优化处理时间和溶液浓度有效实现在去除 Al 电极的同时又不损伤 ITO 基板, 从而实现 ITO 的重复利用并且有效提高其功函数。利用 AFM 研究处理前后的 ITO 薄膜表面形态的变化并在再生 ITO 上构筑 OLED 器件, 研究了电流效率、开启电压、外量子效率、光谱、肩峰效应、色坐标等参数的变化^[15], 最终根据实验得出不同再生技术处理后的器件的电致发光性能的变化规律并对其机制进行了分析。

2 实 验

实验采用的基板为预沉积图案的 ITO 玻璃 (方块电阻 20 Ω/\square)。废旧 ITO 基板为实验室所制备过器件的样品, 其上除图案化的 Al 电极之外也残留有机物薄膜。实验中首先将废旧器件分别放入质量分数为 1% 的 HCl 溶液和质量分数为 0.4% 的 NaOH 溶液中浸泡处理 10 min, 以去除其上的 Al 电极。Al 在 NaOH 溶液与 HCl 溶液中所发生的反应如下:



再生处理过的 ITO 基板随后依次通过去离子水、丙酮、异丙醇进行超声清洗, 干燥后 UV 处理 15 min, 然后立即放入蒸镀腔体中。未经过再生处理的新 ITO 基板在制备器件前也采用相同的清洗方法和条件。采用真空蒸镀的方法在 5×10^{-5} Pa 的高真空度下制备结构如图 1 所示的 OLED 器件。其中 1, 4, 5, 8, 9, 11-hexaazatriphenylene-hexacarbonit rile (HAT-CN) 为空穴注入层, N, N'-di (naphthalene-1-yl)-N, N'-diphenylbenzidine (NPB) 为空穴传输层, 掺杂 1-4-di-[4-(N, N-di-phenyl amino) styryl-benzen (DSA-Ph) 的 2-t-butyl-9, 10-di-2-naphthylanthra-cene (ADN) 有机层为发光层, 4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline (Bphen) 为电子传输层, 8-Hydroxyquinolinolato-lithium (Liq) 为辅助电子注入层, Al 为阴极。蒸发速度及厚度用石英晶片测量, 有机层蒸发速度为 0.1 nm/s, 铝电极的沉积速度为 1 nm/s, 器件发光面积为 4 mm²。

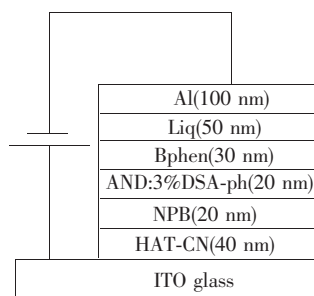


图 1 器件结构

Fig. 1 Schematic diagram of the fabricated device

器件 A 采用的是未经过再生处理的新 ITO, 器件 B 采用的是经 NaOH 溶液处理回收利用一次的 ITO, 器件 C 采用的是经 HCl 溶液处理回收利用一次的 ITO, 器件 D 采用的是经 NaOH 溶液处理回收利用两次的 ITO。所制备的器件未进行封装, 测试在室温及大气环境下进行。采用 Keithley2400 电源和 PR-650 光谱扫描色度计分别对 OLED 器件的电压、电流、亮度和光谱进行测试。采用原子力显微镜 (Atomic force microscope, AFM) 在每次蒸镀器件之前对 ITO 的表面形貌进行观测。

3 结果与讨论

图 2 给出了不同再生方法处理的 ITO 的表面形貌。可以看出, 酸碱溶液会在 ITO 表面进行刻

蚀,并改变其表面成分。图 2(a)为普通 ITO 的表面形貌,可以看出其表面粗糙度较小,且均匀性最好,均方根表面粗糙度(RMS)为 7.7 nm;图2(b)为经过 1% 浓度 HCl 处理后的 ITO 表面形貌,可以看出粗糙度明显变大,均匀性随之降低,表面呈现不规则凹凸结构,RMS 为 18.1 nm;图2(c)为用质量分数 0.4% 的 NaOH 溶液处理一次后的 AFM 图像,RMS 为 22.4 nm,与 1% 浓度 HCl 处理后的 ITO 表面形貌相比,凹凸更加明显,粗糙度也有所增加;图 2(d)为用质量分数 0.4% 的 NaOH 溶液处理两次后的 AFM 图像,较之前一次处理过的表面粗糙度更大,RMS 增加到 32.9 nm。由于界面的平整度不同,有机发光器件的性能也会有很大差别^[16]。

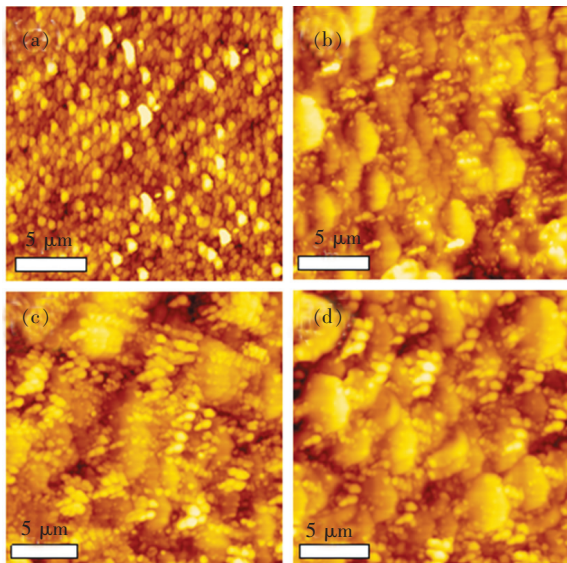


图 2 不同处理方法的 ITO 基板表面的 AFM 图像。(a) 未经再生处理的 ITO 表面;(b) HCl 处理一次的 ITO 表面;(c) NaOH 处理一次的 ITO 表面;(d) NaOH 处理两次的 ITO 表面。

Fig. 2 AFM images of ITO substrate surface using different treatment methods. (a) Untreated ITO. (b) HCl-treated first time. (c) NaOH-treated first time. (d) NaOH-treated second time.

实际 OLED 器件发光分布在 3 部分:外部模式(External model)、基板模式(Substrate model)和 ITO-有机界面模式(ITO/organic model)。前者是可以出光的,而后两者则被限制在 OLED 器件内部。耦合系数(出光率)也就是外部模式在三者中所占的比例。由于有机物折射率在 1.6 ~ 1.7 之间,ITO 折射率为 2.0,而玻璃基板的折射率

仅为 1.5,所以在 ITO/有机层界面不会有全反射现象发生,但在 ITO/玻璃基板界面则存在着严重的全反射现象,造成部分电磁能量被限制在有机层和 ITO 层,也就是 ITO-有机界面模式。另一方面,由于玻璃折射率大于外部空气折射率($1.5 > 1.0$),所以在玻璃/空气界面也会发生全反射现象,造成光波被限制在玻璃基板内,称为基板模式。因此,在发光层复合所产生的光能量中只有少部分可以穿过层层阻碍,最终出射到外部空气界面,成为外部模式。利用经典光学的计算可以得出外部模式占 18.4%、基板模式占 34.2%、而 ITO-有机界面模式则占 46.9%。表面形貌与粗糙度发生变化时,会导致有源层形貌随之改变。本实验中所用的再生处理技术使得 ITO 表面平整性降低,光波导传播模式发生变化,外部模式比例增加,基板模式与 ITO 模式比例减小,最终体现为器件出光率的上升。

图 3 给出了基于采用不同方法再生处理后的 ITO 基板制备得到的 OLED 器件的亮度-电压-电流密度特性曲线以及电流效率-亮度-功率效率特性曲线,并与未经再生处理的新器件进行了对比。由图 3(a)可以得到,用 NaOH 溶液和 HCl 溶液对 ITO 再生处理过一次的器件 B 和 C 与新器件 A 相比,开启电压均由 3.8 V 升至 4.0 V,提高了 5%。我们认为电压的变化归结于 ITO 表面的不同而引起的电场差异。ITO 表面经再生处理后粗糙度增加,凸起处局部电场增强,测试时凸起处先发光,开启电压降低,凹处则相反。另外,由于使用了 NaOH 处理,ITO 的方块电阻会增大,总体表现为开启电压升高。在相同电压下,以 HCl 处理的 ITO 为基板的器件的亮度和电流密度最高,而 NaOH 处理的器件则最低,这可以归因为 HCl 溶液处理后的 ITO 具有较小的表面粗糙度。此外,表面处理也会改变 ITO 膜表面的 Sn、In、O 浓度,而对 ITO 功函数有作用的主要是 Sn 和 O 的浓度。Sn 元素可以代替 In_2O_3 晶格中的 In 元素而以 SnO_2 的形式存在,因为 In_2O_3 中的 In 元素是三价,形成 SnO_2 后将贡献一个电子到导带上,同时在一定的缺氧状态下产生氧空穴。Sn 代替 In 元素形成氧空位是构成 ITO 的施主能级的主要来源,氧空位的减少和 Sn^{4+} 掺杂原子的减少都将降低施主浓度,使功函数增大。而 HCl 处理后可使得氧空位减少,从而使表面功函数增大,器件性能

得到提升,平均亮度较高。经 NaOH 溶液二次处理的 ITO 器件起压比新 ITO 器件升高 0.4 V,较一次处理的器件升高 0.2 V,达到 4.2 V。这是由于 NaOH 溶液刻蚀效果更加明显,表面呈现无规则形貌,表面缺陷增多,导致电场不均匀,电压升高。测试过程中其亮度下降明显,亮度分布不均匀,但可以表现出高亮度和高局部电流密度,这同时使得局部过热。此外,功函数实验测试表明,经 NaOH 单次处理的 ITO 基板的功函数为 -5.0 eV,较未经再生处理的 ITO 基板的功函数 -4.80 eV 有了一定的提高。

器件电致发光的电流效率和功率效率如图 3(b)所示。由 NaOH 溶液再生处理一次的 ITO 器件的电流效率较全新器件提高了 14.7%。分析认为,经 NaOH 溶液处理后,ITO 表面形成了凹凸结构,这种凹凸结构会使激子复合所产生的光波导发生变化,使得透射出玻璃的外部模式光的比例得到提高,发光效率得以提升。此外,虽然基板经过去离子水、有机溶剂等超声清洗,但 ITO 膜

层表面粘附的有机污染物仍然难以全部去除,通过 NaOH 溶液可以进一步去除表面污染物,增强 ITO 表面与有机层的结合,空穴注入能力得到增强,进而效率增加。以 NaOH 溶液二次处理的 ITO 为基板的器件的电流效率和功率效率则均出现明显下降,如图 3(b)所示。与器件 A 相比,其电流效率由 10.53 cd/A 降至 7.2 cd/A,下降了 31.6%;功率效率由 3.07 lm/W 降至 2.23 lm/W,下降了 27.4%。与 NaOH 溶液一次处理的器件相比,其电流效率由 12.08 cd/A 降至 7.2 cd/A,下降了 31.6%;其功率效率由 2.93 lm/W 降至 2.23 lm/W,下降了 23.9%。分析认为,NaOH 多次处理使得 ITO 的表面结构和能级发生变化,能级不能有效匹配有机材料和器件结构,注入势垒增高,并且迁移率下降,器件效率大幅下降,已经不适合再回收利用。

反观 HCl 溶液处理一次的器件的电流效率下降 25.9%,功率效率下降 33.5%。我们认为这种凹凸结构会有一个最优值,特定的凹凸结构有利于光向外部传播的折反射过程,会使外部出光模式增加,就如同纳米柱/锥结构的机理^[17-18]一样。HCl 处理后的 ITO 表面凹凸结构使外部出光模式之所以会减少,我们认为是 HCl 溶液处理电极过程中反应更加迅速剧烈,不仅表面不规则性增加,而且 ITO 已经被损伤,表面缺陷增加,造成载流子迁移率快速下降,空穴注入变得困难。除功函数指标有所增加外,基板的方块电阻、RMS 等都呈现下降趋势,总体来讲已不适合再利用。

图 4 给出了基于采用不同方法再生处理后的 ITO 基板制备得到的 OLED 器件的 EL 谱。在归一化光谱中,HCl 和 NaOH 溶液一次处理的器件较之未处理过的 ITO 新器件的发光峰的侧峰突出,且 HCl 溶液处理过的侧峰更加突出,半波宽有所加大。这是由于经过处理的 ITO 中的 Sn、O 等成分比例发生改变,使得器件中生色团之间、生色团与助色团之间的空间位阻增大。从分子结构上讲,位阻增大削弱了分子间的堆积,降低了猝灭效应令发射光谱出现肩峰效应,经处理后 Cl^- 较 OH^- 引入的位阻更大从而肩峰更加突出。而 NaOH 溶液二次处理的器件的侧峰较一次处理更加突出,半波宽有所减小。这仍然与对 ITO 处理时对有机层分子产生的影响相关,溶液中 OH^- 再次发生作用,使分子空间位阻更大,分子共轭程度

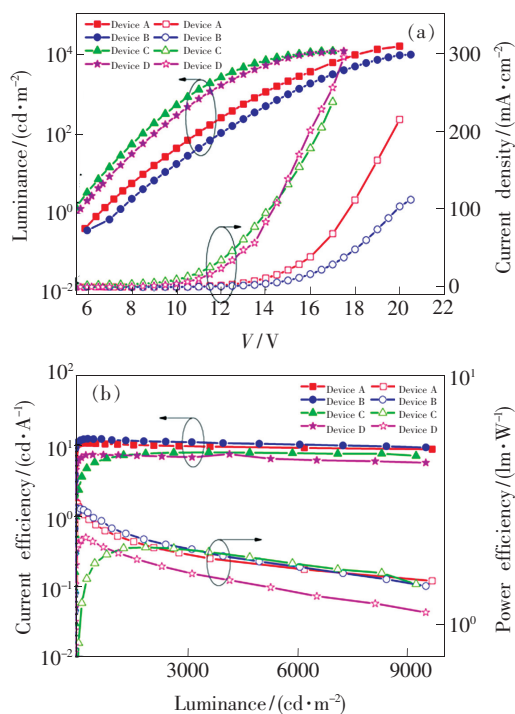


图 3 采用不同 ITO 再生方法的器件的光电性能。(a) 亮度-电压-电流密度特性曲线;(b) 电流效率-亮度-功率效率特性曲线。

Fig. 3 Photoelectric properties of devices with different processing methods of ITO. (a) Current density-luminance-driving voltage characteristics. (b) Current efficiency-luminance-power efficiency characteristics.

加强,基团的改变使得肩峰效应得到增强。

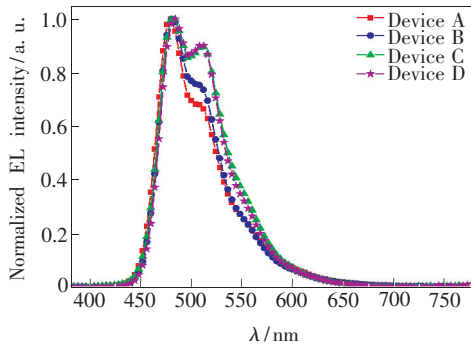


图 4 采用不同 ITO 再生方法的器件的电致发光谱

Fig. 4 EL spectra of the devices using different processing methods of ITO

综合器件的光电性能和光谱变化,我们得到不同再生方法的外量子效率,如图 5 所示。结果发现,NaOH 溶液处理后的一次重复利用器件的外量子效率由 4.68% 升高至 5.23%,提高了 11.7%。这主要是由于外部模式得到增强,光耦合效率增加,表现为外量子效率的提高。NaOH 溶液处理后的二次回收利用器件的外量子效率与新 ITO 器件相比由 4.68% 降至 2.91%,降低了 37.8%;

表 1 不同处理次数的器件性能

Table 1 EL performances of devices with different processing times

Device	起亮电压/ V	最大电流效率/ ($\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$)	最大功率效率/ ($\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$)	半波宽/ nm	最大外量子效率/ %
A	3.8	10.53	3.07	96	4.68
B	4.0	12.08	2.93	96	5.23
C	4.0	7.8	2.04	116	3.14
D	4.2	7.20	2.23	64	2.91

4 结 论

通过采用 NaOH 溶液和 HCl 溶液实现了对废旧 ITO 基板的再生处理,以之为基底制备了 OLED 器件并研究了器件特性。实验结果表明,NaOH 对 ITO 单次处理可以有效去除残留的铝电极,提升

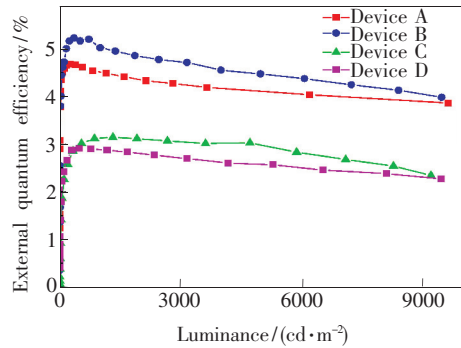


图 5 采用不同 ITO 再生方法的器件的外量子效率-亮度曲线

Fig. 5 Luminance-external quantum efficiency characteristics of the devices with different ITO processing methods

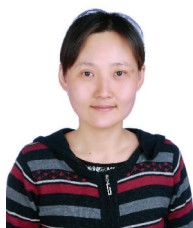
较之 NaOH 溶液一次处理的器件则由 5.23% 降至 2.91%,降低了 44.4%。外量子效率的大幅降低是因为 ITO 表面变化剧烈,事实上,NaOH 溶液对 ITO 表面已经造成了破坏,ITO 已经部分溶解在溶液中,电极间的接触不再良好,且凹凸结构已经不能很好地形成可增加外部模式的光波导,导致光内部散射严重无法有效转变为外部模式,在另外两种模式中消耗掉。各器件性能汇总见表 1。

ITO 薄膜的功函数。以此制备的 OLED 器件电流效率达到 12.08 cd/A ,较之未回收利用的新 ITO 所制备的器件提高了 14.7%;外量子效率为 5.2%,提高了 11.7%。该方法对 ITO 的重复利用做出了有益的探索。

参 考 文 献:

- [1] Nakayama T, Hiyama K, Furukawa K, *et al.* Development of a phosphorescent white OLED with extremely high power efficiency and long lifetime [J]. *J. Soc. Inform. Disp.*, 2008, 16(2):231-236.
- [2] Zhou T X, Ngo T, Brown J J, *et al.* Stable and efficient electrophosphorescent organic light-emitting devices grown by organic vapor phase deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86(2):021107-1-3.

- [3] Meerheim R, Walzer K, Pfeiffer M, *et al.* Ultrastable and efficient red organic light emitting diodes with doped transport layers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(6):061111-1-3.
- [4] Cheng Y. Progress in display technologies and their applications [J]. *Chin. Opt.* (中国光学), 2010, 3(1):27-32 (in Chinese).
- [5] Kido J, Matsumoto T. Bright organic electroluminescent devices having a metal-doped electron-injecting layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73(20):2866-2868.
- [6] Parker I D. Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes [J]. *J. Appl. Phys.*, 1994, 75(3):1656-1666.
- [7] Ichikawa M, Kawaguchi T, Kobayashi K, *et al.* Bipyridyl oxadiazoles as efficient and durable electron-transporting and hole-blocking molecular materials [J]. *J. Mater. Chem.*, 2006, 16(2):221-225.
- [8] Wang Z, Helander M, Qiu J, *et al.* Unlocking the full potential of organic light-emitting diodes on flexible plastic [J]. *Nat. Photon.*, 2011, 5(12):753-757.
- [9] Hartnagel H L, Dawar A, Jain A, *et al.* *Semiconducting Transparent Thin Films* [M]. Bristol: Institute of Physics Publishing, 1995.
- [10] Zhao Y L, Ma F H, Jiang B, *et al.* Preparation and properties of ITO/Ag photonic crystal thin films [J]. *Opt. Precision Eng.* (光学精密工程), 2015, 23(6):1516-1522 (in Chinese).
- [11] Seki S, Sawada Y, Nishide T. Indium-tin-oxide thin films prepared by dip-coating of indium diacetate monohydroxide and tin dichloride [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 388(1):22-26.
- [12] Ishii M, Mori T, Fujikawa H, *et al.* Improvement of organic electroluminescent device performance by *in situ* plasma treatment of indium-tin-oxide surface [J]. *J. Lumin.*, 2000, 87:1165-1167.
- [13] Li C, Kwong C, Djurišić A, *et al.* Improved performance of OLEDs with ITO surface treatments [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 477(1):57-62.
- [14] Lu D, Wu Y, Guo J, *et al.* Surface treatment of indium tin oxide by oxygen-plasma for organic light-emitting diodes [J]. *Mater. Sci. Eng. : B*, 2003, 97(2):141-4.
- [15] Wang H, Du X G, Hao Y Y, *et al.* Concavo-convex interface for enhancing efficiency in organic light emitting diodes [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.* (液晶与显示), 2014, 29(4):527-532 (in Chinese).
- [16] Guo K, Zhang J, Xu T, *et al.* High-efficiency near ultraviolet and blue organic light-emitting diodes using star-shaped material as emissive and hosting molecules [J]. *J. Disp. Technol.*, 2014, 10(8):642-646.
- [17] Xu T, Lambert Y, Grandidier B, *et al.* Optical absorption of silicon nanowires [J]. *J. Appl. Phys.*, 2012, 112(3):033506-1-5.
- [18] Zhou D, Pennec Y, Djafari-Rouhani B, *et al.* Optimization of the optical properties of nanostructured silicon surfaces for solar cell applications [J]. *J. Appl. Phys.*, 2014, 115(13):134304-1-6.



林洋(1982 -),女,黑龙江大庆人,实验师,2013年于上海大学获得硕士学位,主要从事有机电致发光器件的研究。

E-mail: ylin@i.shu.edu.cn



徐韬(1983 -),男,浙江湖州人,副教授,2009年于法国里尔科技大学获得博士学位,主要从事纳米结构和纳米器件的研究。

E-mail: xtld@shu.edu.cn