

采用碳纳米管透明导电薄膜制备 OLED 阳极的研究

李晓云, 刘国瑞

1.天津工业大学 电子与信息工程学院, 天津市 300387

2.天津工业大学半导体照明工程研发中心, 天津市 300387;

3.天津工业大学大功率半导体照明应用系统教育部工程研究中心, 天津市 300387

摘要:本文首先从 OLED 器件结构以及碳纳米管(CNTs)的特点说明了采用碳纳米管替代 ITO 作为 OLED 器件阳极的优势。然后对 CNTs 制备阳极薄膜所采用的柔性衬底, 如金属薄片、玻璃和聚合物等进行了分类说明, 并对在这些衬底制备 CNTs 薄膜以及对 CNTs 导电薄膜进行后期处理和修饰技术进行了总结。在此基础上在我们采用喷涂法制备了 CNTs 导电薄膜并采用 PEDOT 对其进行修饰, 制备了柔性的 OLED, 结果表面, PEDOT 薄膜能较好的遮蔽 CNTs 薄膜表面及边沿的毛刺, 改善器件的电流注入。

关键词: OLED; 碳纳米管薄膜; PEDOT; 阳极

Study of transparent carbon nanotubes film as OLED anodes

Li xiao-yun, Liu guo-rui

(1.School of Electronics and Information Engineering Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387;

2. Engineering Research Center of Solid State Lighting, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387;

3.Engineering Research Center of High Power Solid State Lighting Application System Ministry Education, Tianjin,300387)

Abstract: In this paper we introduced the character of OLED and the history of carbon nanotube (CNT), the dominant position of replace the ITO anode. secondly, we introduce three kinds of flexibility substrate which was producted FOLED: metallic flake,glass, polymer.we also analyse the factors and the process of the carbon nanotube film which was product on the different kinds of flexibility substrate. Then we prepared a flexible OLED which applied CNTs conductive films modified by PEDOT as the anode, The result show that PEDOT films can be good covered the burrs on the CNTs film surface and improved the current injection of the device.

Key word: OLED,CNTs film, PEDOT,anode

0 引言

LCD (liquid crystal display) 作为目前应用范围极广, 市场份额很大的显示器件, 虽然其技术已经相当成熟, 但是其在价格、接口、视角、亮度及对比度上的缺点制约其进一步发展。OLED (Organic Light Emitting Diode) 作为下一代显示器件不论是在反应速率、制作面积、发光效率以及发光亮度上都相比于之前的显示器件有很大的优势。^[1]特别是将 OLED 制作成柔性器件, 不论是在

应用领域还是在使用的方式上都有了很大的提高, 如图 1 所示为一款名为 Feno 的柔性 OLED 笔记本电脑。但当制作柔性 OLED (FOLED) 时, 由于制作工艺是继承的非柔性器件的工艺方法进而产生了一些严重的问题: 衬底熔点低、器件寿命短、表面不平坦和 ITO 薄膜易脱落等。^[2]特别是 ITO 薄膜脱落问题是制约柔性器件使用寿命的关键。

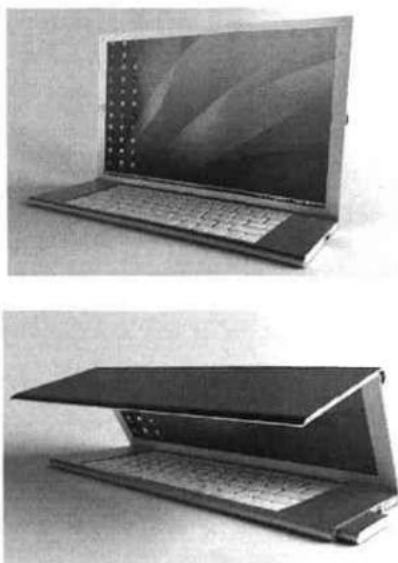


图 1. 名为 Feno 的柔性 OLED 笔记本电脑
Fig1. A The flexible OLED notebook computer

FOLED 的柔性衬底多采用聚合物, 因此在溅射生产 ITO 导电薄膜时要求温度不能过高, 否则将造成衬底融化, 较低的制备温度又会造成溅射形成的 ITO 薄膜与聚合物衬底附着度不够进而造成器件耐疲劳能力较差, 且在制备过程中 ITO 与柔性衬底的膨胀系数相反, 是造成 ITO 薄膜易脱落的问题的主要原因。^[3]如果采用超薄玻璃, 虽然在熔点上可以满足 ITO 薄膜的制备, 但 ITO 玻璃不能耐冲击以及大角度弯曲的缺点很难满足人们对器件性能日益苛刻的要求。为了能制作出高性能的 OLED 器件, 通过材料替换成为科研人员们解决问题的有效突破口。

碳纳米管是 1991 年由 NEC 的科学家饭岛 (Iijima) 应用高分辨透射显微镜首次发现并在生物等领域得到广泛的应用。碳纳米管大规模生产的实现使得其应用于微电子领域成为可能, 到目前为止碳纳米管作为微电子材料进行研究已有十几年的历史了。碳纳米管可以形象的理解为用石墨烯卷成的一个管子, 并在两端盖上一个“帽子”, 其特点是具有很大的长径比, 一般可以达到 1000 以上, 而且作为密度只有钢六分之一的材料其抗拉程度却是钢的 100 倍, 弹性强度则是钢的 5 倍。^[4,5]不仅如此, 碳纳米管还具备很强的电流承载能力, 是很好的电极修饰材

料。正是由于碳纳米管卓越的光学、机械以及电学特性, 应用碳纳米管所制备的透明导电薄膜作为器件阳极替代 ITO 导电薄膜具有很大的潜力。

1 碳纳米管导电薄膜的制备

1.1 薄膜的制备

碳纳米管导电薄膜的制备方法有很多, 结合衬底的选择可以分为两种: 一种是在金属或玻璃衬底上直接生长制备碳纳米管导电薄膜; 第二种是在 PET 等聚合物衬底上通过的喷涂技术制备薄膜的方法。由于制备的方法不同因此其性能也有所不同。

1) 当应用在金属衬底上时, 碳纳米管的生长与薄膜制备往往是同时进行的。制备碳纳米管的方法有很多种, 如: 电弧放电法、化学气相沉积法、激光烧蚀法、固相热解法和辉光放电法。^[6-9]制备碳纳米管会用到金属催化剂, 常用的金属催化剂有 Fe、Co、Ni 等, 以 Ni 为例, 制作图形化的碳纳米管薄膜, 其顺序是先将催化剂 Ni 图形化再将碳纳米管长在图形化后 Ni 膜上以实现电极的图形化。^[10]在碳纳米管生产中催化剂占据着极其重要的角色, 可以说关系到碳纳米管质量的好坏。当然也可以通过自组装技术对器件进行微接触印刷实现图形化。^[11]

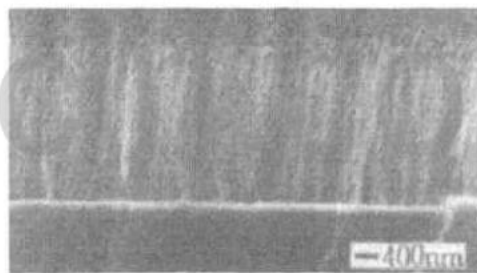


图 2. 采用 CVD 法制备的碳纳米管薄膜
Fig2. The film of CNT produced by CVD

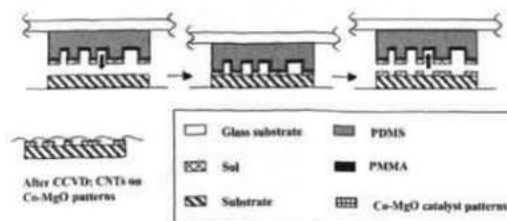


图 3. 采用微接触印刷技术图形化碳纳米管薄膜
Fig3. The process of microcontact print CNT pattern the conduct film

不同制备方法所需要的温度不同,电弧放电法的制备温度一般会达到 3000℃以上,激光烧蚀法也会达到 1000℃以上,而 CVD 法则在 700~800℃左右。即使是相同的制备方式其温度不同也会直接影响到碳纳米管的制备质量。以 CVD 法制备碳纳米管为例,当温度较高时会造成碳纳米管直径上的大小不一,为温度较小时则会制备出直径较小的碳纳米管。

玻璃在 500 至 600℃便开始软化,上千度的高温显然不能在玻璃衬底上进行碳纳米管的制备。由此可见在玻璃上直接生产碳纳米管不是所有制备方法都适合的。清华大学对于玻璃衬底上进行碳纳米管的早有研究。早在 2004 年,清华大学的李德杰、任延来和朱丹就申请了玻璃衬底上制备碳纳米管的专利,他们先在玻璃衬底上生长一层 II 主族金属或稀有金属的氟化物薄膜再将金属催化剂镍等生长其上,再在其上生长一层氟化物薄膜最后再生长碳纳米管。^[12]他们的工艺生长温度在 400℃至 600℃之间,可以有效的降低生产成本,在当时属于很先进的生产手段。当然玻璃衬底可以采用印刷或喷涂技术将碳纳米管薄膜制作在玻璃上,有的碳纳米管甚至还制作在 ITO 薄膜上,通过碳纳米管薄膜超强的韧性来解决 ITO 薄膜较脆的缺点。

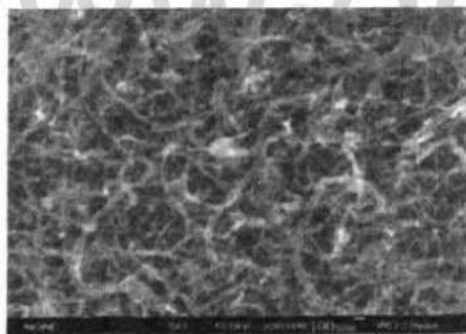


图 4. 采用玻璃衬底的碳纳米管薄膜的 SEM 图

Fig4. The SEM picture of CNT film which used glass substrate

2) 衬底采用 PET 则多采用喷涂、印刷、沉积等方法进行制备。其一般原理都是先将碳纳米管通过活化剂溶于去离子水当中形成悬浮液,然后再通过其他方法将碳纳米管

“涂覆”于衬底之上将溶液去除进而形成碳纳米管导电薄膜。将碳纳米管通过活性剂 SDS 溶于水溶液当中,然后通过喷枪将碳纳米管喷涂在 PET 衬底上,在此期间保持衬底在 100℃左右,通过这种方法可以实现质量相当好的导电薄膜(如图 5 所)。



图 5 应用 CNTs 作为阳极的柔性 OLED 工艺流程图

Fig5. process flow diagram of OLED which used CNTs as the anode of the device

1.2 薄膜的修饰

对碳纳米管导电薄膜进行改性处理同样能够很好的提升碳纳米管导电薄膜的品质。就碳纳米管本身的 π 键而言,其碳-碳作用还是很强的,但由于其“弯曲应力”的存在造成其化学特性还是较为活泼的。对碳纳米管进行化学修饰也是改善薄膜特性的常用办法,通过利用碳纳米管灌封盖、无损侧壁、以及管侧壁缺陷这三个反应能力区可以很好的对碳纳米管进行修饰。如通过对碳纳米管加入特殊官能团可以很好的实现将碳纳米管变疏水性为亲水性实现水对碳纳米管的很好溶解。也可以通过加入一些特别的官能团以改变成膜后碳纳米管电极的诸如能级或化学等特性^[15]。一般的处理方法有掺杂、酸处理和加钝化层。

通过酸处理可以有效地改善导电薄膜的表面性能,可以实现对竖着的碳管的清除提高导电薄膜的表面平整度。而且由于碳纳米管是通过 SDS 实现溶解的,制备薄膜后薄膜存在着大量的 SDS,这严重的影响了碳纳米管导电薄膜的质量,通过酸洗可以有效地去除导电薄膜上的 SDS 改善导电薄膜的质量。并且经过酸处理的碳纳米管电阻有明显的降低。^[13]

掺杂同样可以很好的降低碳管碳纳米管的电阻,而且作为阳极器件进行 P 掺杂可以很好的实现器件功能、提高器件质量。需

要指出的是混合碳管本身也是 P 型材料。通过掺金则可以很好的修饰同样可以起到修饰碳纳米管导电薄膜的作用,但应用该工艺成本会有一定提高。

碳纳米管具有很大的长径比,单独进行喷涂的碳纳米管表面粗糙度很大,特别是图形化的碳管拐角处其尖角粗糙度很大,这极大的影响了器件性能,甚至造成器件功能失效。这主要是因为碳管的长度躲在微米级别而真个 OLED 器件的厚度也就在纳米级别,竖直的碳管很容易将器件穿透甚至造成正负极导通器件短路将器件烧毁。这点与 ITO 作为阳极的器件是不同的,需要特别注意。去除碳纳米管成膜图形化后边缘毛刺问题较为普遍的方法是在图形化时采用等离子刻蚀,但等离子刻蚀设备较为昂贵在国内高校并未普及。采用漏板喷涂工艺是一种较为简单图形化的方法,但在喷涂过程中漏板边缘会有大量碳纳米管堆积,这种堆积会造成图形化的电极边缘有着大量毛刺存在,通过 PEDOT 对图形化后的电极进行覆盖可以有效的解决边缘毛刺问题。但需要注意的是如采用喷枪手工喷涂每次图形化后的电极边缘毛刺程度是不一样的,所需 PEDOT 膜厚同样不同。由于 PEDOT 本身带有颜色,如果 PEDOT 薄膜过厚则会在对器件的光学及电学性能造成影响^[14]。

2. 以 CNTs 薄膜作阳极的 FOLED 的制备

我们通过漏板图形化碳纳米管电极、PEDOT 修饰碳纳米管阳极制备的碳纳米管作为器件阳极的 OLED 器件(器件结构如图 6 所示)在外接 8V 电压时开始发光 12V 时达到最佳,器件发光光谱的峰值在 520nm。

Al (120nm)
LiF (0.8nm)
Alq3 (45nm)
NPB(80nm)
PEDOT:PSS
CNTs
PET

图 6.柔性 OLED 器件结构

Fig6.the structure of Flexible OLED

该器件采用的“十字交叉”的方式进行

蒸镀其目的是通过交叉形成小方形的器件(如图 7 所示,横向三条为图形化后的碳纳米管电极,纵向一条为后期蒸镀的有机层及 Al 电极堆叠的结果。

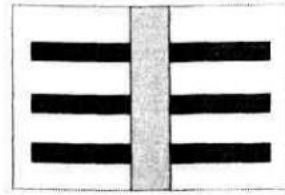


图 7.FOLED 器件的掩膜图形

Fig7.the picture of the device

制备后的器件的 I-V 特性由图 8 所示。可以看出其 I-V 特性与典型的 PN 的 I-V 特性曲线相符。图 9 为经 PEDOT 修饰后的器件阳极 SEM 图片,由图中可以看出,经过 PEDOT 修饰之后,碳纳米管薄膜的表面毛刺现象得到了很大的改善,薄膜的表面平整光滑,有利益改善阳极的电流注入。

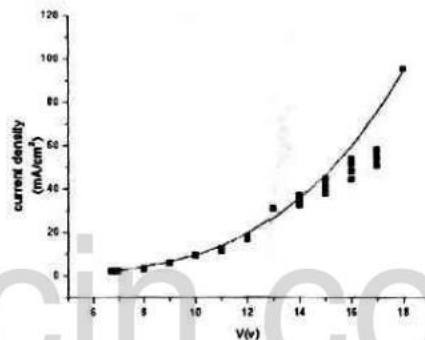


图 8.器件 I-V 特性曲线

Fig8. I-V characteristics curve of device

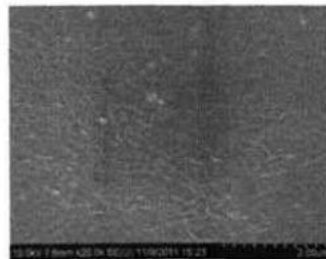


图 9.经 PEDOT 修饰后的器件阳极 SEM 图

Fig9.the SEM of device anode which modified by PEDOT

该器件的优势在于其简单的工艺制备方法,但仍需在各 PEDOT 和 NPB 层的厚度

上进行改进, 寻求最薄厚度以降低器件电阻、降低器件开启电压, 并增加器件的透光率以提高器件的发光强度。如果采用较为复杂的等离子体刻蚀技术, 有效的降低图形化后阳极边缘的毛刺, 而边缘的毛刺是提高器件性能的主要障碍。目前的技术对薄膜表面的粗糙度已经处理的相当好, 如果能够解决边缘毛刺现象, 并采取一个较为合理的空穴传输层厚度, 相信可以有效避免空穴注入层 PEDOT 所带来的透光率低得问题。

3 结论

碳纳米管用于硅基器件, 用作修饰电极或直接用于各器件间电学连接已经有所报道, 但柔性 OLED 所用衬底与传统的硅衬底不同其制备工艺所能承受的工艺温度相对很低, 因此, 目前特别是国内能够寻求一种既简单实用又能于低温制备的工艺流程是问题的关键。

碳纳米管用作 OLED 阳极的薄膜制作在薄膜制备上已经相当成熟, 但是在与器件的制备相结合上还有很长的一段路要走这要是因为碳纳米管与 ITO 不同, 在长度上碳纳米管的尺寸相对于器件厚度相当大, 需要考虑的因素还有很多, 只有在工艺上真正的找到适合器件制备的方法才能真正有效地做到碳纳米管导电薄膜应用到 OLED 器件的制备当中去。

参考文献:

- [1] 刘德江, 贾许望. 有机电致发光器件 (OLED) [J]. 中国西部科技, 2011, (26).
- [2] 段炼, 张黎, 张国辉. 柔性 OLED 制备及性能[J]. 中国科技论文在线, 2010, (04).
- [3] 曹艳, 汪辉. OLED 技术及柔性 OLED 性能、缺陷的研究[J]. 现代显示, 2008, (06).
- [4] Zhu L B, Moon K S, Hess, et al. Fine-pitch carbon nanotube bundles assembly using CNT transfer for electrical interconnects[J]. Advanced Packaging Materials, 2007:309-313.
- [5] Oh J Y, Kozlov M E, Novitski, et al. Preparation and characterization of electrochemical supercapacitors based on SWNT/PPy[J]. nanocomposites. Nanotechnology, 2010:17-20.
- [6] Velasquez L F, Akinwande A I. A PECVD CNT-based open architecture field ionizer for portable mass spectrometry[J]. Micro Electro Mechanical. 2008:742-745.
- [7] Ohnaka H, Kojima Y, Kishimoto S, et al. Fabrication of CNT-FETs Using PECVD-grown nanotubes[J]. 2005 International Microprocesses and Nanotechnology Conference. 2005:288-289.
- [8] Khakani M A, Yi J H. The nanostructure and electrical properties of SWNT bundle network grown by an 'all-laser' growth process for nanoelectronic device applications[J]. Nanotechnology, 2004, 15(10).
- [9] Lv X, Du F, Ma Y, Wu Q, et al. Synthesis of high quality single-walled carbon nanotubes at large scale by electric arc using metal compounds[J]. carbon. 2005, 43:2020-2022.
- [10] 郑明东, 何孝军, 伊廷锋等. 不同压力下碳纳米管的电弧法合成及其特征[J]. 功能材料与器件学报, 2009, 15(2):159-164.
- [11] Casimirius S, Flahaut E, Christel L, et al. Microcontact printing process for the patterned growth of individual CNTs[J]. Microelectronic Engineering. 2004, 73:564-569.
- [12] 李德杰, 任延来, 朱丹. 一种在玻璃衬底上制备碳纳米管的方法[P/OL]. (2011-11-18). <http://www.patent-cn.com/H01J/CN1558441.shtml>.
- [13] Geng H Z, Kim K k, Kang P S, et al. Effect of Acid Treatment on Carbon Nanotube-Based Flexible Transparent Conducting Films. JACS. 2007, 129(25):7758-7759.
- [14] ZHANG D H, RYU K M, LIU X L, POLIKARPOV E, et al. Transparent, Conductive, and Flexible Carbon Nanotube Films and Their Application in Organic Light-Emitting Diodes[J]. NANO LETTERS, 2006, 6(9): 1880-1886.
- [15] WOLF E L. Nanophysics and Nanotechnology[M]. 北京: 机械工业出版社, 2010:181-193.