

聚酰亚胺缓冲层改善氧化铟锡导电阳极在聚乙烯基对苯二酸酯柔性基片上附着力的研究

王立铎* 李扬 常春 段炼 邱勇*

(清华大学化学系有机光电子与分子工程教育部重点实验室, 北京 100084. *联系人, E-mail: chldwang@mail.tsinghua.edu.cn, qiuy@mail.tsinghua.edu.cn)

摘要 在柔性有机电致发光器件中通常使用的柔性聚乙烯基对苯二酸酯(PET)基片上, 制备了一层聚酰亚胺(PI)缓冲层以改善氧化铟锡(ITO)阳极在基片上的附着力. 经过划痕法的测试, 柔性导电基片的临界载荷值大大提高, 基片抗弯折的能力也有很大的改善. 与使用普通 PET 基片制备的有机电致发光器件相比, 使用复合基片制备的器件的电流密度和发光亮度均提高了 4 倍左右.

关键词 有机电致发光 柔性基片 划痕法 PET

作为全固化的显示器件, 有机电致发光显示器最大的优越性在于可以实现柔性显示, 即采用可以弯曲或折叠的材料代替传统的玻璃作为器件的基片. 用塑料基片替代玻璃基片制备的柔性有机电致发光器件, 具有体积小、重量轻、可弯曲、不易破碎以及便于携带等优点, 可望制成人们梦寐以求的电子报刊、墙纸电视、可穿戴的显示器等产品.

柔性有机电致发光器件研究始于 1992 年, 曹镛等^[1]在 Nature 杂志上发表了基于聚乙烯基对苯二酸酯(PET)基片的柔性聚合物电致发光器件的相关研究, 引起了人们的广泛关注. 随后, 在 1996 年, Forrest 等人^[2]报道了采用氧化铟锡(ITO)为导电阳极的小分子材料软屏有机电致发光器件, 进一步拓展了导电层和材料的选择范围. 近年来, 软屏有机电致发光显示器日益成为国际研究的热点. 有专家预言, 光电器件的发展趋势是由“刚性”到柔性, 21 世纪将是“柔性”有机光电器件得到日益广泛应用的世纪^[3].

目前柔性有机电致发光器件通常采用 PET 作为柔性基片, ITO 薄膜作为导电阳极层, 但是两者之间的结合力并不好, 在弯折的情况下, ITO 薄膜很容易因为应力的作用而碎裂或脱落, 同时, PET 基片和 ITO 热膨胀性能相反, 这种热膨胀性能的差异也使得 ITO 容易发生剥离^[4]. 薄膜技术中, 增强附着力常用的方法是在原有的两个膜层间加入与原两膜层附着力都较强的缓冲层^[5]. 我们选择了旋涂方法制备的聚酰亚胺(PI)薄膜作为缓冲层(图 1), 因为聚酰亚胺与有机物、无机物均结合得很好, 有望改善 PET 与 ITO 之间的结合作用^[6]. 并且利用对比实验研究了不同基片对于制备柔性有机电致发光器件的影响.

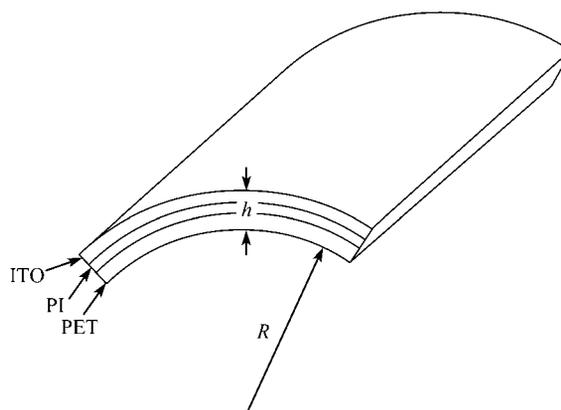


图 1 加入 PI 缓冲层的柔性基片示意图

1 实验

PET 基片在乙醇-丙酮混合溶液中超声清洗, 再用去离子水超声清洗、漂洗后在洁净工作台中用红外线灯烘干. PI 为 ZONE 公司产品, 旋涂制膜前用四氢呋喃稀释, 通过浓度和旋涂的转速来控制得到 PI 的膜厚在 120 nm, 并在真空干燥箱中以约 150 条件烘干 5 h 以上. ITO 薄膜采用直流磁控溅射方法沉积, 靶材为含有 In_2O_3 (90%, 质量分数) 和 SnO_2 (10%, 质量分数) 的氧化铟锡靶, 溅射氛围 Ar 流量 100 sccm (标准升每分钟), O_2 流量 1 sccm, 压强为 0.40 Pa. 溅射电压 380 V, 电流 0.10 A, 溅射速率为 0.1 nm/s, 其 ITO 厚度控制在约 100 nm. 基片温度控制在 40 以下. 利用原子力显微镜观察 ITO 的表面形貌.

有机电致发光器件使用真空热蒸镀方法制备, 制备器件采用的材料 Alq_3 (tris-8-(hydroxyquinoline) aluminum) 和 NPB (N,N'-bis(naphthalene-1-yl)-N, N'-bis

(phenyl)benzidine)均为本实验室合成, 经过分区升华提纯. 器件结构为: 柔性基片/ITO/NPB(50 nm)/Alq₃(50 nm)/Mg:Ag(100 nm)/Ag(100 nm), 在空气中完成器件性能测试.

2 结果和讨论

划痕法是当前应用广泛的使膜层发生局部变形的结合力的测量方法. 它是将一具有很小曲率半径、圆锥形端头的硬质材料针, 立在膜层表面, 施加一定的法向力, 并使针沿着膜层表面进行刻划, 通过划伤膜层来测量膜层对基体的结合力. 如图 2 所示, 当针尖(直径为 R)加上载荷后, 薄膜表面由于针尖摩擦力的作用会发生断裂, 而且所加作用力会分别向基片方向向下和膜层方向向前(和向侧面)传导, 从而在针尖接触位置周围一定距离(L)的位置上使膜层由于应力作用而再次发生断裂并产生局部的剥落, 膜层的剥落和断裂会在薄膜表面的显微照片上表现出来, 同样也会使针尖划痕的深度发生震动^[7]. 进行划痕法测量时, 逐步增加测量针的法向载荷, 并以恰好能使膜层与基体间进行剥离的载荷作为膜层与基体间结合力的度量. 该载荷被称为使膜层剥离的临界载荷.^[8]

为了比较制备 PI 缓冲层前后 ITO 电极在柔性基片上附着力的差异, 我们使用 XP 型纳米硬度计测试了这两种不同基片上的 ITO 纳米薄膜层的临界载荷(如图 3 所示). 可以看出, 对于没有加入 PI 缓冲层的基片, 当载荷加大到约 2.38 mN 时, 划痕的深度出现了明显的加深趋势, 而且划痕深度呈现了近似于周期性的振动, 这表示在法向力的作用下 ITO 膜层已经开始出现剥落(即临界载荷). 结合图 2 所示的划痕测试后 PI/ITO 基片的显微照片, 与图 3 中的划痕深度曲线相对应的, 可以清楚的看出在载荷的作用下 ITO 膜层出现微片剥落的情况. 而与之相对应的, PET/PI/ITO 基片在载荷逐渐增大到 25 mN 的情况下, 在划痕深度曲线上我们仍然没有看到明显的临界载荷点. 但是通过对划痕结束后基片表面划痕深度的分析(如图 4), 我们发现在载荷增大到 14.6 mN 的位置上, 划痕深度开始出现了近似周期性的变化, 说明 ITO 的膜层已经开始出现剥离的现象, 因此可以判定在 PET/PI 基片上, ITO 的膜层的临界载荷为 14.6 mN. 通过划痕的测试, 我们发现加入 PI 缓冲层之后, ITO 导电阳极在聚乙烯基对苯二酸酯基片上的附着力得到了明显的改善.

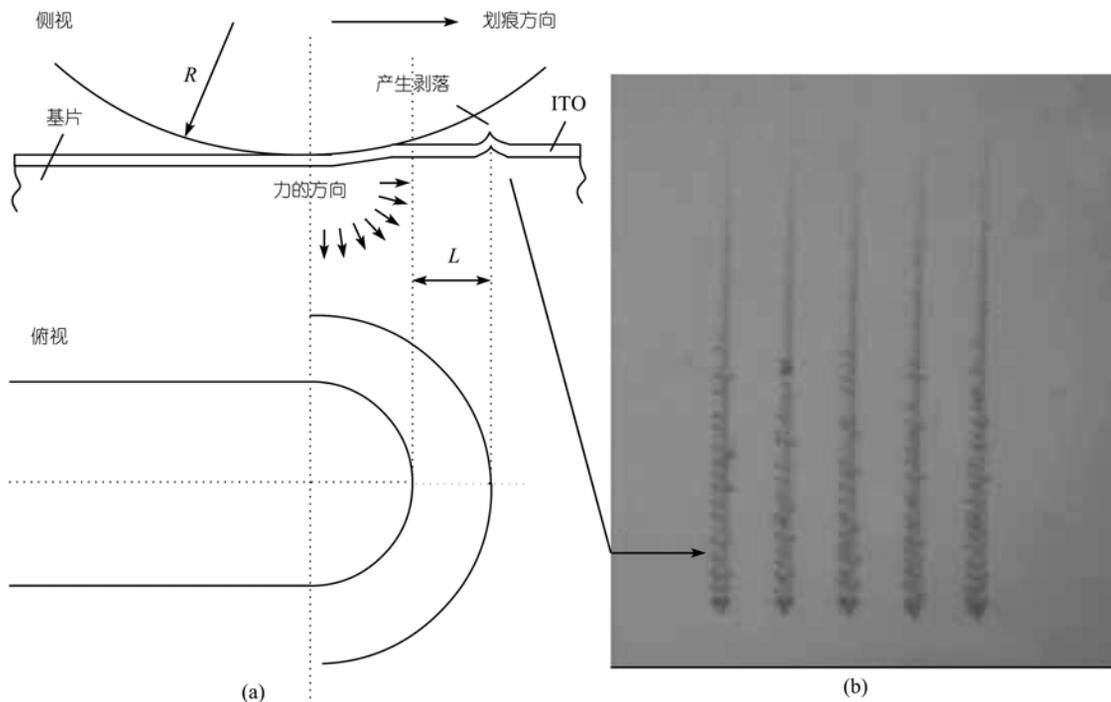


图 2

(a) 划痕法作用机理示意图. (b) 对照的 PET/ITO 基片在划痕法测试之后的显微照片(放大倍数为 200 ×), 从图中可以明显看到 ITO 膜层剥落的痕迹

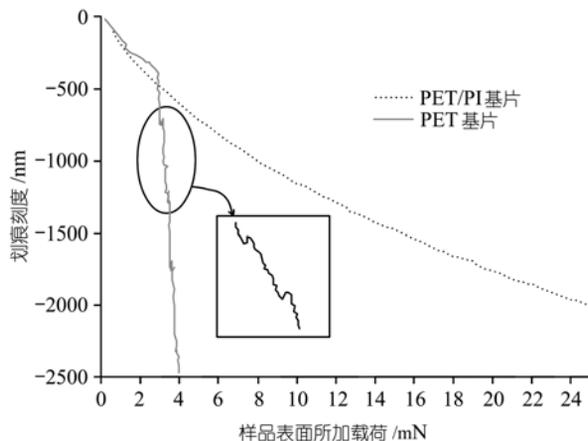


图3 划痕法测试 ITO 在两种不同基片上的附着力
图中所示为划痕深度-载荷曲线

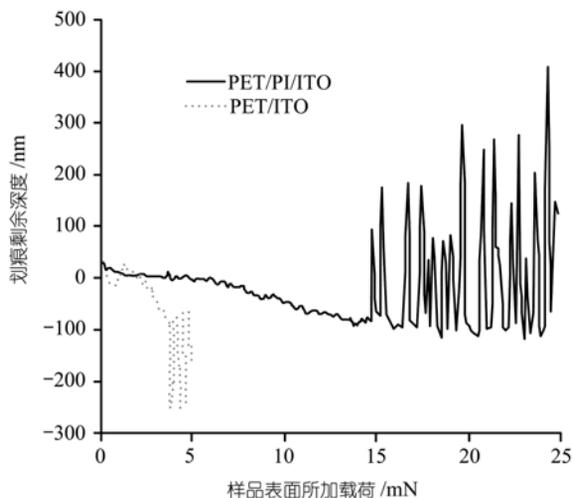


图4 划痕法测试 ITO 在 PET/PI 基片上的附着力
图中所示为划痕剩余深度-载荷曲线

柔性器件在弯曲过程中因ITO电极与基片界面剥离断裂造成器件失效, 被认为是柔性器件机械损坏的主要因素. Chen等^[8]研究了塑料基片上ITO在弯折时脱落的机理, 发现其遵循“隧穿-分层-隆起-断裂”的机理, 如图5. 材料力学认为, 在弯折情况下ITO薄膜内部的应力可以表示为(如图1中标注)

$$\varepsilon = h/2R$$

当 ITO 膜层与基片结合力较好时, 由于弯曲作用而产生的应力被分散在法线方向上, ITO 电极不容易剥落.

加入 PI 缓冲层之后, ITO 导电薄膜与基片的结合能力大大提高, 因此在弯折情况下 ITO 膜层断裂的情况大大降低, 从而使得基片的柔韧性大大提高. 图 6

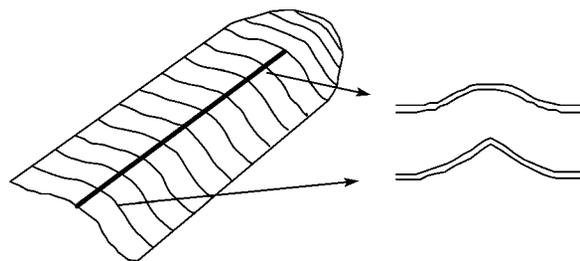


图5 ITO 膜层断裂的机理示意图

给出了两种不同基片抗弯曲能力的比较, 可以看出, 无论是内曲或外曲, PET基片上的ITO膜在应力较小时即发生断裂或剥离, 导致基片的导电性能大大下降, 而制备了PI缓冲层的基片的抗弯折能力有了大幅度的提高. 因此, ITO与基片附着力的增强就使其在弯曲时不易被破坏, 从而提高了器件的柔性, 减小了因为机械原因产生缺陷的可能性^[9].

图7比较了PET基片和具有PI缓冲层的PET基片表面沉积的ITO的形貌. PI缓冲层的加入也使得生成的ITO导电层更为平整, 有利于制备高性能的有机电致发光器件.

为了比较PI缓冲层的加入对于制备柔性显示器件的作用, 我们在这两种不同的基片上分别制备了有机电致发光器件, 器件结构为柔性基片/ITO/NPB(50 nm)/Alq₃(50 nm)/Mg:Ag(100 nm)/Ag(100 nm). 图8

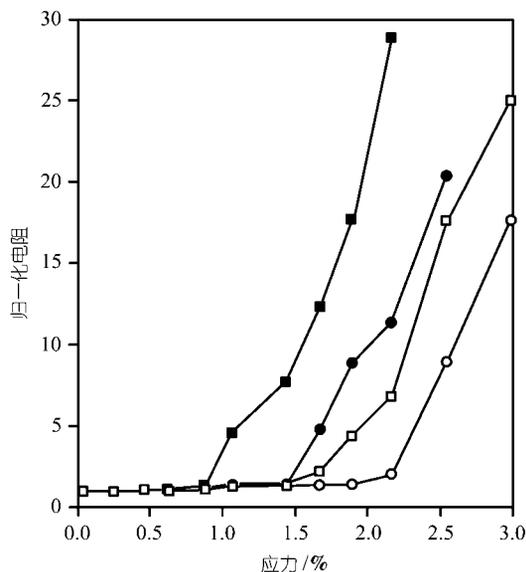


图6 弯曲对导电膜电阻的影响
□, PET/ITO 导电膜在弯曲的凸面; ○, PET/ITO 导电膜在弯曲的凹面;
△, PET/PI/ITO 导电膜在凸面; ◇, PET/PI/ITO 导电膜在凹面. 表面电阻为相对值, 测量前电阻为 1

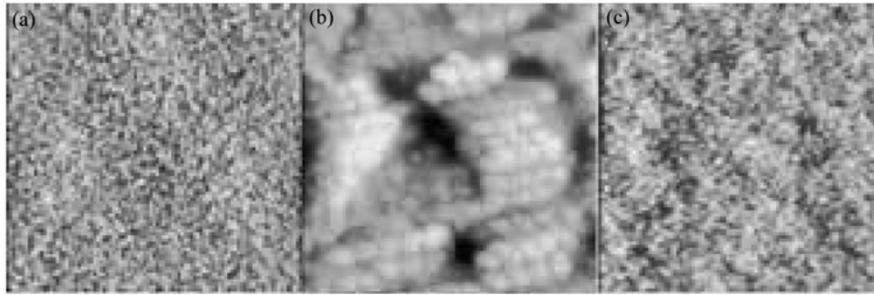


图 7 不同基片表面的 AFM 形貌

(a) 玻璃基片($R_{rms} = 1.124 \text{ nm}$); (b) PET 基片($R_{rms} = 2.364 \text{ nm}$); (c) PET/120 nm PI 基片($R_{rms} = 0.106 \text{ nm}$)

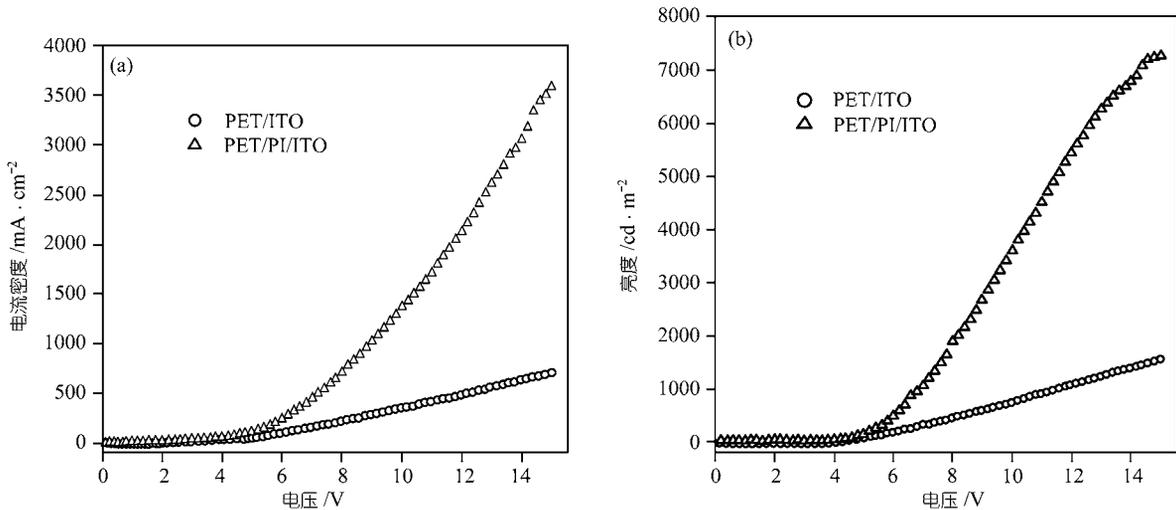


图 8 在 PET/ITO 和 PET/PI/ITO 两种基片上制备有机电致发光器件的电流密度-电压曲线和亮度-电压曲线

所示为在这两种不同的基片上制备的有机电致发光器件的亮度-电压和电流-电压曲线. 由于 PI 缓冲层的加入改善了基片的柔韧性, 减小了由于机械原因产生缺陷的可能; 同时由于 PI 缓冲层加入改善了 PET 基片的平整度, 提高了 ITO 导电薄膜的质量等原因, 在加入缓冲层的基片上制备的有机有机电致发光器件的性能同比有了非常大的提高, 在 14 V 时, 两个器件的亮度分别为 7280 和 1550 cd/m^2 .

3 结论

与聚乙烯基对苯二酸酯基片上的氧化铟锡阳极相比, 加入了聚酰亚胺缓冲层的聚乙烯基对苯二酸酯基片与氧化铟锡膜层有着更好的结合力. 在聚酰亚胺缓冲层的修饰下, 基片的机械性能得到了很大的改善, 使用这种基片制备的柔性有机电致发光器件在发光亮度和发光效率等方面都得到了很大的提高.

致谢 本工作为国家自然科学基金资助项目(批准号: 90101029).

参 考 文 献

- Gustafsson G, Cao Y, Treacy G M, et al. Flexible light emitting diodes made from soluble conducting polymers. *Nature*, 1992, 357, 477-479
- Gu G, Burrows P E, Venkatesh S, et al. Vacuum deposited, non-polymeric flexible organic light emitting devices. *Optics Letters*, 1997, 22, 172-174
- Tsutsui T, Fujita K. The shift from "hard" to "soft" electronics. *ADV MATER*, 2002, 14 (13-14): 949-953[DOI]
- Gu G, Shen Z L, Burrows P E, et al. Transparent flexible organic light-emitting devices. *Advanced Materials* 1997, 9(9): 725-728
- 王力衡, 黄运添, 郑海涛. 薄膜技术. 北京: 清华大学出版社, 1991 年
- Lim H, Cho W J, Ha C S, et al. Flexible organic electroluminescent devices based on fluorine-containing colorless polyimide substrates. *ADV MATER* 2002, 14(18): 1275-1279[DOI]
- Xie Y, Hawthorne H M. Effect of contact geometry on the failure modes of thin coatings in the scratch adhesion test. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 155, 121-129[DOI]
- Chen Z, Cotterell B, Wang W, et al. A mechanical assessment of flexible optoelectronic devices. *Thin Solid Films*, 2001, 394: 202-206
- Gu G, Burrows P E, Venkatesh S, et al. Vacuum deposited, non-polymeric flexible organic light emitting devices. *Optics Letters*, 1997, 22: 172-174

(2004-07-07 收稿, 2004-09-24 收修改稿)