

文章编号:1007-2780(2016)08-0733-07

基于纳米压印 PET 基底的高效柔性 有机电致发光器件

朱 红,田 宇,唐建新*

(苏州大学 纳米科学技术学院 功能纳米与软物质研究院,江苏 苏州 215123)

摘要:为了克服现有的以玻璃为基底、ITO 为电极的有机电致发光器件(OLED)的韧性差、对裂纹缺陷敏感等固有缺点,对现有的 OLED 器件结构进行优化。本文提出了以 PET 为基底,旋涂高导 PEDOT:PSS 作为阳极的高效柔性 OLED 器件结构。并在此基础上,通过纳米压印蛾眼模板将光耦合结构引入器件,提高器件的光取出效率。此绿光 FOLED 器件在亮度为 $1\,000\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 时,功率效率为 $36.10\text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 。在此基础上,通过纳米压印引入光耦合结构的柔性 OLED 器件表现出良好的光电性质,在亮度为 $1\,000\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 时,功率效率可达到 $80.46\text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 。并且这种绿光柔性 OLED 器件在以器件半边长为曲率半径 180° 弯折 200 次后亮度衰减很少。此种高导 PEDOT:PSS 电极和柔性 PET 基底可以成为较好的 ITO 透明电极和刚性玻璃基底的替代物,为生产可穿戴式设备提供了可能。

关 键 词:柔性;高效;有机电致发光器件;纳米压印

中图分类号:TN383+.1 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20163108.0733

High-efficiency flexible organic light-emitting diodes on nanoimprinted PET substrate

ZHU Hong, TIAN Yu, TANG Jian-xin*

(College of Nano Science and Technology, Institute of Functional Nano & Soft Materials
(FUNSOM), Soochow University, Suzhou 215123, China)

Abstract: Flexible organic light emitting diodes (FOLEDs) have attracted an amount of attentions due to their advantages in power-consumption and color-quality for lighting and display applications. Although the indium-tin-oxide (ITO)-coated glass substrates are widely used in OLEDs, their brittle nature limits the further development of flexible OLEDs for some special products. Here, we present a device structure which uses plastic PET as the substrate and spin-coated high-conductivity PEDOT:PSS as the anode. Based on this OLED device structure, Moth's eye nanostructure is imprinted on OLED to introduce optical outcoupling structure and increase the light outcoupling efficiency. The green

收稿日期:2016-05-03;**修订日期:**2016-05-17.

基金项目:2015 年秦惠蓉与李政道中国大学生见习进修基金(No.21315003)

Supported by Hui-Chun Chin and Tsung-Dao Lee Chinese Undergraduate Research Endowment (CURE)
(No.21315003)

* 通信联系人,E-mail:jxtang@suda.edu.cn

flexible OLEDs on this substrate exhibit superior optical and electrical characteristics, showing a power efficiency of $36.10 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ at $1\,000 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$. By introducing a nanoimprinted light-outcoupling structure on the PET film, flexible OLEDs can yield a power efficiency of $80.46 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ at $1\,000 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ with excellent optical and electrical characteristics. In the bending tests, the FOLEDs show great mechanical stability in luminance after bending 200 cycles in 180° . It is demonstrated that the PET-PEDOT:PSS substrate of the flexible OLED can work as an alternative for the counterpart on ITO-glass substrate for the use in wearable and mobile communication devices.

Key words: flexible substrate; high efficiency; organic light emitting diode; nano imprint

1 引言

柔性有机电致发光器件 (flexible organic light emitting diode, FOLED) 作为柔性显示技术的重点研究方向, 以其轻型便捷的视觉体验, 被誉为人类视觉自由的关键。该技术发展至今, 已经有了飞速的进步, 展现了诱人的发展前景。自 1997 年, Burrows 等首次报道了在柔性衬底上制备 OLED 器件起^[1], 它就凭借其可弯曲性、重量轻、便于携带等优势, 成为了 OLED 重要发展方向。根据全球平面显示器市场研究调查机构 Display Search 的资料显示, 2017 年全球 OLED 市场收益可望达到 2.71×10^{10} 美元的规模, 年增长率均维持在 20% 以上。在这样广阔的市场前景中, FOLED 不可或缺。除了可以改变现有的电子产品的形状外, FOLED 更具有吸引力的是应用于新一代柔性电子显示器, 甚至由于集优良的发光性能和抗震动、冲击能力于一身, 在某些应用场合, 尤其是航空航天和军事国防方面会得到广泛的应用^[2]。

而现有的 OLED 器件大多是以 ITO (indium-tin-oxide) 为透明电极, 由于其韧性差、对裂纹缺陷非常敏感^[1]等固有缺陷限制了 OLED 的进一步发展。因此, 对新型柔性电极材料的研发和改进亟待解决。众多透明导电电极材料凭借杰出的光学和电学性质应运而生, 如石墨烯^[3]、金属纳米线^[4]、金属网格结构^[5]等。而这些新兴的透明导电电极依旧面临表面电阻值过大、可重复性差、制作过程繁琐等原因, 难以实现规模化商业生产。本文提出基于高分子 PET 基底, 旋涂高导 PEDOT:PSS 为阳极的高效柔性有机电致发光器件, 在弯曲的情况下不影响发光。这种绿光 FOLED 器件在亮度为 $1\,000 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 时, 功率效

率达到 $36.10 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$, 电流效率达到 $54.24 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。在此器件结构基础上, 通过在 PET 基底背面进行纳米压印, 引入蛾眼纳米结构来提高光取出率。压印后的绿光 FOLED 器件可以在亮度为 $1\,000 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 时, 功率效率达到 $80.46 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 和电流效率达到 $97.16 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。

2 实验

2.1 FOLED 制备方法与材料

实验采用 PET 基底 (厚度约为 0.2 mm), 用清洗剂、丙酮、乙醇试剂依次超声清洗 30 min 后, 放置在 110°C 恒温干燥箱内干燥 5 h 以上。高导 PEDOT:PSS 掺杂体积分数为 5% 的二甲基亚砜来增加其导电性^[6]和体积分数为 0.5% 乙二醇和含氟表面活性剂 (Fluka 公司) 来增加其在基底表面的润湿性。旋涂 80 nm 高导 PEDOT:PSS 在 PET 基底上, 于加热台 70°C 退火 15 min 后立刻移至真空有机蒸镀设备中, 并放入同样清洗干燥后的玻璃-ITO 基底和 PET-ITO 基底同时制备 OLED 器件作为对比。蒸镀的器件结构为空穴注入层氧化钼 (MoO_3) (15 nm)/空穴传输层 4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺] (TAPC) (35 nm)/发光层磷光主体材料 4,4'-二(9-咔唑)联苯 (CBP) (20 nm) 掺杂质量分数 6% 绿色发光染料乙酰丙酮酸二(2-苯基吡啶)铱 ($\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$)/电子传输层 1,3,5-三[(3-吡啶基)-3-苯基]苯 (TmPyPb) (25 nm)/辅助电极氟化锂 (LiF) (1 nm)/阴极金属铝 (Al) (100 nm)。

2.2 压印 FOLED 制备方法与材料

为了在原有的器件结构上提高光取出效率, 我们通过纳米压印的技术在柔性 PET 基底上引入蛾眼纳米结构。在清洗烘干过的柔性 PET 基

底背面涂上一层紫外固化胶,用蛾眼纳米结构的模板其 SEM 图像如图 1(a)将图案转移到基底上,紫外固化灯下照射 5~10 min 固化纳米结构,揭下模板翻转 PET 后旋涂高导 PEDOT:PSS,在加热台上 70 ℃退火 15 min 后立刻转移到真空

有机蒸镀设备中,并且同样放入处理过的玻璃-ITO 基底和 PET-ITO 基底制备 OLED 器件作为对照。蒸镀的器件结构与上述 FOLED 器件结构相同。然后获得如下图 1(b)结构的高效柔性 OLED 器件。

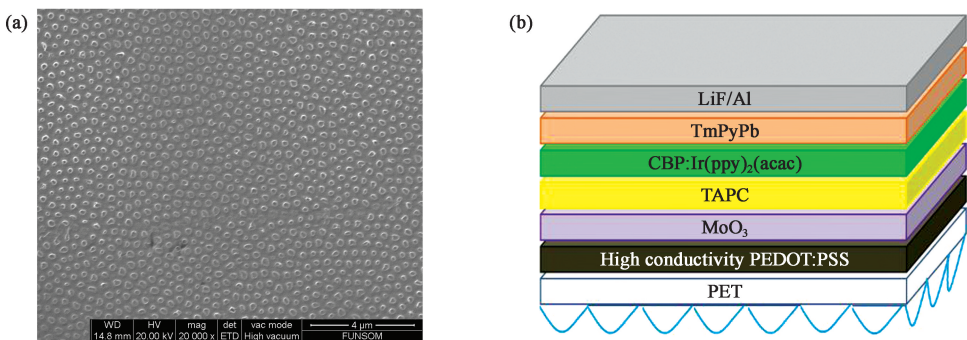


图 1 (a)蛾眼纳米结构压印模板的 SEM 电镜图像;(b)压印纳米结构后的柔性 OLED 器件的结构示意图
Fig.1 (a) SEM image of nano-imprinted template with moth-eye nanostructure; (b) Device structure schematic diagram of nano-imprinted flexible OLED.

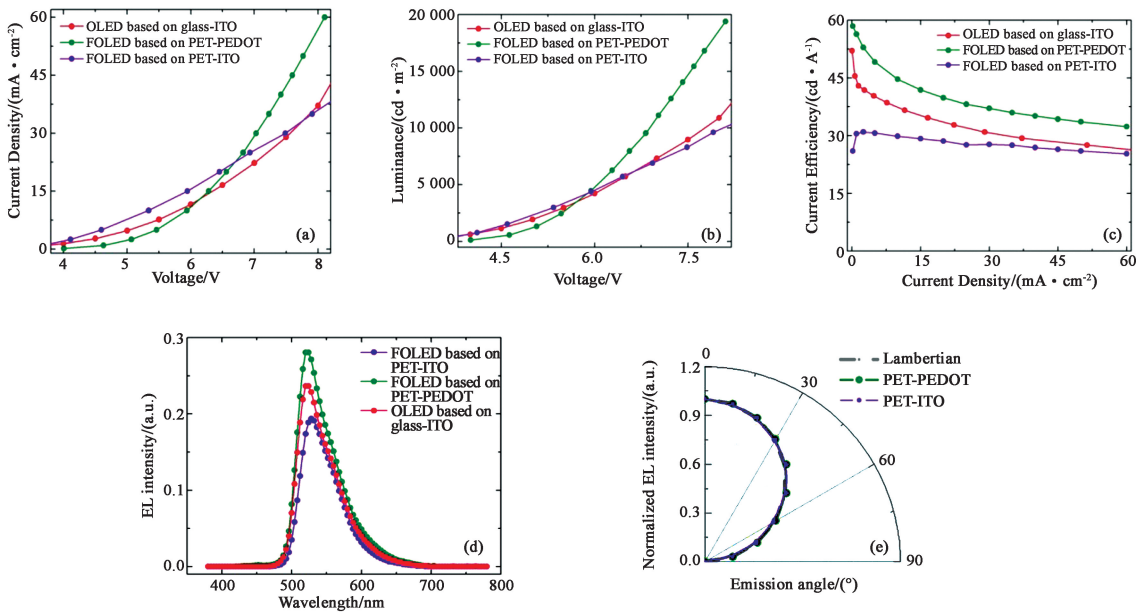


图 2 以 PET-PEDOT, PET-ITO,玻璃-ITO 为基底和阳极的 OLED 器件的性质对比图(a.电流密度-电压性质曲线;b.亮度-电压性质曲线;c.电流效率-电流密度性质曲线;d.发光光谱图;e.以 PET-ITO 和 PET-PEDOT 为基底的柔性 FOLED 器件发光强度-发光角度图,其中灰色虚线是理想朗伯辐射体计算得出)

Fig.2 Performances of flexible OLED based on PET-ITO and PET-PEDOT and OLED based on glass-ITO. (a. current density-voltage characteristic; b. luminance-voltage characteristic; c. current efficiency-current density characteristic;d. Electroluminescence spectra; e. angular dependency of light intensity of flexible OLED based on PET-ITO and PET-PEDOT. The gray dash line represents the ideal Lambertian.)

3 结果与讨论

3.1 FOLED 光学和电学性能

对经过上述制备方法获得器件测试性能和表征后,比较它们的各种光学和电学性能。图 2 展示了以 PET 为基底、高导 PEDOT:PSS 为阳极的 FOLED 器件的电流密度-电压;亮度-电压和电流效率-电压性质曲线,并且同玻璃-ITO 为基底的 OLED 和 PET-ITO 为基底的 FOLED 进行了对比。

由图 2(a)和 2(b)可知,虽然在电压较低段,同等电压时,以 PET-PEDOT 为基底的 FOLED 器件电流密度和亮度低于以 PET-ITO 为基底的 FOLED 器件,但其随着电压的增大,增大速率大于以 PET-ITO 为基底的 FOLED 器件,因而达到相同的电流密度时,以 PET-ITO 为基底的 FOLED 器件需要更大的驱动电压。而对于电流效率-电流密度函数曲线来看,以 PET-ITO 为基底的 FOLED 器件 PET 基底上的 ITO 溅射不均匀,造成阳极表面粗糙程度较大,在电流密度很小的时候,器件电荷注入效果不理想,因此在初始阶段此种器件电流效率低于后续值。同等

电流密度下,以 PET-PEDOT 为基底的 FOLED 器件的电流效率最大值是以 PET-ITO 为基底的 FOLED 器件的 1.89 倍;是以玻璃-ITO 为基底的 OLED 器件 1.12 倍。图 2(e)说明以 PET-PEDOT 和 PET-ITO 为基底的 FOLED 器件的发光符合朗伯分布。综上,由于高导 PEDOT:PSS 良好的平衡了电荷的运输和激发效率,减缓了表面的粗糙程度^[7],更好地将电荷注入到有机功能层中而展现出了更加出色的电流效率和功率效率。

3.2 压印 FOLED 光学和电学性能

传统 OLED 器件由于其本身结构特性,产生的光子 70%~80%都被限制在器件内部,以波矢散射的形式损耗掉,没法全部有效利用^[8-9]。在器件出光面构建微透镜阵列结构,可以在不影响出射光辐射光谱角度分布的情况下,有效地提高光取出率^[10]。因此我们在上述的 FOLED 器件结构基础上,通过纳米压印技术引入周期排列的蛾眼纳米结构,进行外光提取,并且增加光的透过率^[11],使压印结构的柔性 PET 基底对绿光透射率达到 83.22% (不同基底透射率光谱对比如下图 3(a)),提高柔性 OLED 器件的光取出率。

表 1 压印柔性 OLED 器件、柔性 OLED 器件和普通玻璃-ITO 基底的 OLED 器件的各项性能特征数据对比
Tab.1 Contrast of performances of imprinted FOLED based on PET-PEDOT and PET-ITO, FOLED based on PET-PEDOT and PET-ITO, normal glass-ITO OLED

器件	电流密度 ^a / (mA/cm ²)	电流效率 ^a / (cd/A)	功率效率 ^a / (lm/W)	电流效率 ^b / (cd/A)	功率效率 ^b / (lm/W)
Imprinted PET-PEDOT FOLED	1.07	97.16	80.46	101.50	95.37
PET-PEDOT FOLED	1.86	54.25	36.10	58.50	45.89
Imprinted PET-ITO FOLED	2.34	39.77	31.57	45.14	33.35
PET-ITO FOLED	3.23	30.67	23.04	30.96	26.13
Glass-ITO OLED	3.42	42.16	30.37	52.06	54.51

a.各项数值在亮度为 1 000 cd·m⁻²下测得;b.各项数值为最大值

综合上表 1 和图 3 可以看出,在同等电压下,以压印纳米结构的 PET-PEDOT 为基底的 FOLED 器件的电流密度和亮度均在以压印纳米结构的 PET-ITO 为基底的 FOLED 器件之上。并且在亮度为 1 000 cd·m⁻²时,以压印纳米结构的 PET-PEDOT 为基底的 FOLED 器件的电流效率

和功率效率分别是以压印纳米结构的 PET-ITO 基底的 FOLED 器件的 2.44 倍和 2.54 倍,再次验证了高导 PEDOT:PSS 较好的光电性质。较之于没有在 PET-PEDOT 上增加光耦合结构的 FOLED 器件,压印纳米结构的 FOLED 器件的电流效率和功率效率分别是其 1.79 倍和 2.23

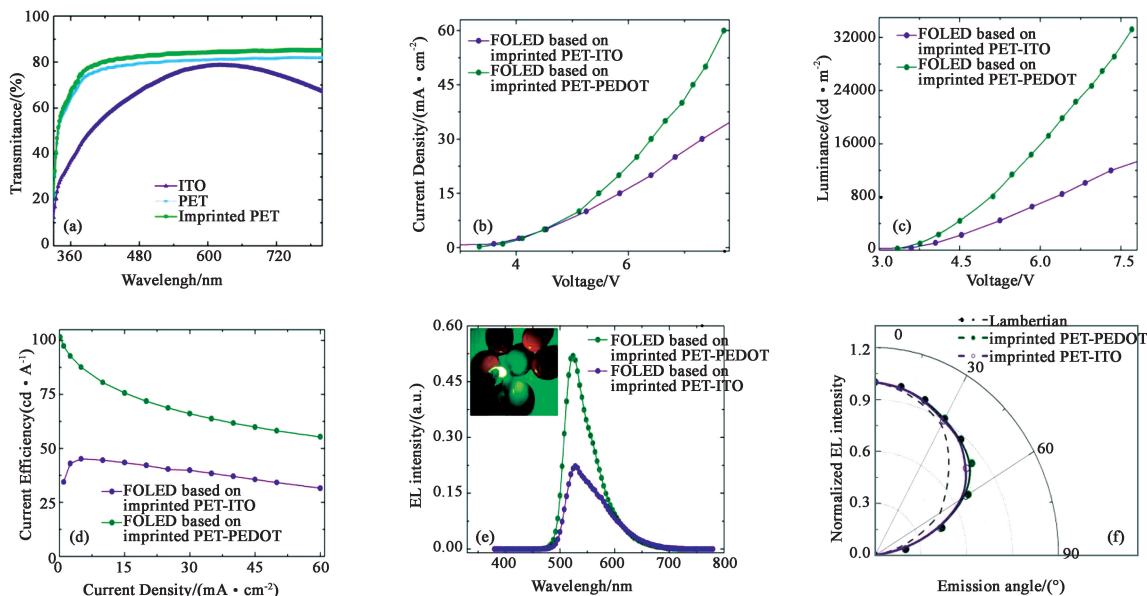


图 3 (a)不同基底材料的光透过率-光的波长函数曲线;(b-f)压印蛾眼纳米结构的以 PET-ITO 和 PET-PEDOT 为基底的柔性 OLED 器件对比图:电流密度-电压曲线图(b);亮度-电压曲线图(c);电流效率-电流密度曲线(d);发光光谱图(e);发光强度-发光角度图(f);其中灰色虚线是理想朗伯辐射体计算得出。

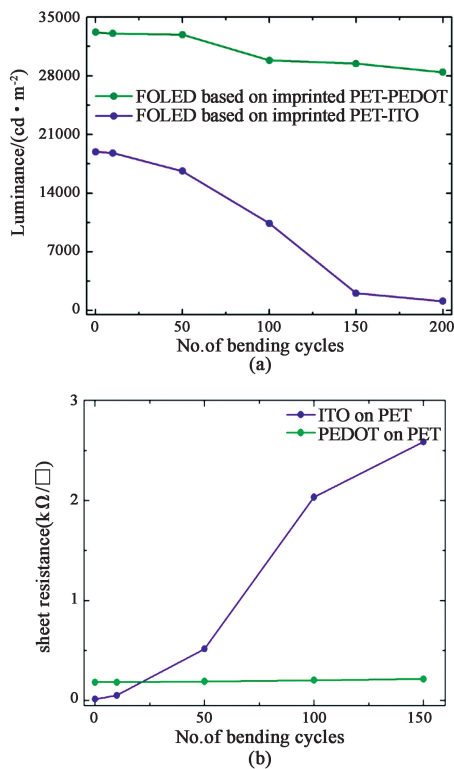
Fig.3 (a)Optical transmittance of ITO, PET and imprinted PET as a function of wavelength; b-f. Performances of imprinted flexible OLED device based on imprinted PET-ITO and imprinted PET-PEDOT: (b)Current density-voltage characteristic, (c)Luminance-voltage characteristic, (d)Current efficiency-current density characteristic, (e) Electroluminescence spectra, (f) Angular dependency of light intensity. The gray dash line represents the ideal Lambertian.

倍。图 3(f)可以看出,在较大的观测角度时,压印纳米结构的 FOLED 器件比理想朗伯体辐射强度更大。由于 ITO 的折射率($n=1.85$)高于增加了光耦合结构层的柔性 PET 基底的折射率($n \approx 1.5$)和空气折射率($n=1$)^[8],因而在基底-空气界面的全反射和波矢效应会导致发光效率降低。而高导 PEDOT:PSS 的折射率($n=1.5$)^[8]与增加了光耦合结构层的柔性 PET 基底的折射率($n \approx 1.5$)相近,因而减小了基底-空气界面折射率梯度^[12-14],提高了 FOLED 器件的光取出效率。

3.3 压印 FOLED 机械性能

将压印后的 FOLED 器件以器件基底边长的一半为曲率半径进行 180° 弯折,对其测试光电性能和表征得到如图 4 的结果。

由图 4(a)可以看出,以压印 PET-PEDOT 为基底的 FOLED 器件耐弯折性很大程度上优于以压印 PET-ITO 为基底的 FOLED 器件。在电流密度为 $60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,以 PET-ITO 为基底的 FOLED 器件在弯折 50 次后亮度已有显著下降,



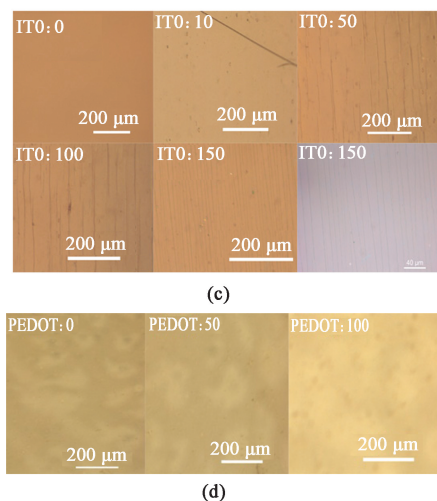


图 4 (a)以压印 PET-PEDOT 和 PET-ITO 为基底的柔性 FOLED 器件的亮度-弯折次数曲线图(电流密度为 60 mA/cm^2 时);(b) PET-PEDOT 和 PET-ITO 基底电阻-弯折次数曲线图;(c) PET-ITO 基底在弯折 0、10、50、100、150 次后分别的光学显微镜图像;(d) PET-PEDOT 基底在弯折 0、50、100 次后分别的光学显微镜图像。

Fig.4 (a) Luminance stability of FOLED based on PET-PEDOT and PET-ITO during the repeated bending tests (when current density equals to 60 mA/cm^2); (b) Changes in sheet resistance of PET-PEDOT and PET-ITO during the repeated bending tests; (c) Optical microscopy images of the PET-ITO after 0, 10, 50, 100 and 150 bending cycles; (d) Optical microscopy images of the PET-PEDOT after 0, 50 and 100 bending cycles.

在弯折 100 次后亮度下降为初始值的一半,弯折 150 次后亮度很低,并且在发光区可见黑线。从图 4(b)也可以看出 PET-ITO 基底电阻值随着弯折次数急剧上升。由电子显微镜图像 4(c)可以看出在弯折 50 次后,PET-ITO 表面已有密集明显的裂痕;在弯折 100 次后,裂痕开始延长并布满整个基底;在弯折 150 次后裂痕长度延长,间距减小。由于 ITO 很脆易碎,弯折后很容易出现裂痕,使器件短路,亮度降低。而 PET-PEDOT 基底弯折 100 次后在电子显微镜下看不到裂痕(图 4(d)),以其为基底制备的 FOLED 器件在弯折 200 次后亮度只有小幅减小,电阻值基本不变,证明了其在一定程度内的耐弯折性能。

4 结 论

综上所述,本文提出以压印蛾眼纳米结构的 PET 为基底,高导 PEDOT:PSS 为阳极的高效柔性 OLED 器件,有效地克服了传统的 OLED 器件固有缺点。通过纳米压印引入蛾眼纳米结构的 PET 基底,减小了基底内的波导损耗,提高了可见光的透过率而显著提高柔性 OLED 器件光取出率。而高导 PEDOT:PSS 具有良好的电导率,同时减缓基底表面的粗糙程度。综合以上,柔性 OLED 器件在亮度为 $1000 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,功率效率可达到 $80.46 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$,并且在以半边长 180° 弯折 200 次后亮度衰减很少。因此,此种高效柔性 OLED 器件为可穿戴信息显示载体提供了可能。

参 考 文 献:

- [1] GU G, BURROWS P E, VENKATESH S, *et al.* Vacuum-deposited, nonpolymeric flexible organic light-emitting devices [J]. *Optics Letters*, 1997, 22(3): 172-174.
- [2] 孙媛媛,华玉林,印寿根,等.柔性有机薄膜电致发光显示材料及器件[J].功能材料,2005,36(2):161-164.
SUN Y Y, HUA Y L, YIN S G, *et al.* Flexible organic light-emitting material and devices [J]. *Journal of Functional Materials*, 2005, 36(2): 161-164. (in Chinese)
- [3] HAN T H, LEE Y, CHOI M R, *et al.* Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode [J]. *Nature Photonics*, 2012, 6(2): 105-110.
- [4] LEE J Y, CONNOR S T, Cui Y, *et al.* Solution-processed metal nanowire mesh transparent electrodes [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(2): 689-692.
- [5] ZHOU L, XIANG H Y, SHEN S, *et al.* High-performance flexible organic light-emitting diodes using embedded silver network transparent electrodes [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(12): 12796-12805.
- [6] 王明晖,宗艳凤,史高飞,等.不同掺杂剂对 PEDOT:PSS 薄膜结构及其性能的影响[J].液晶与显示,2013,28(6):

823-827.

WANG M H, ZONG Y F, SHI G F, *et al.* Influence of different doping agent on structure and properties of PE-DOT: PSS films [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2013, 28(6): 823-827. (in Chinese)

- [7] OU Q D, ZHOU L, LI Y Q, *et al.* Simultaneously enhancing color spatial uniformity and operational stability with deterministic quasi-periodic nanocone arrays for tandem organic light-emitting diodes [J]. *Advanced Optical Materials*, 2015, 3(1): 87-94.
- [8] GU G, GARBUZOV D Z, BURROWS P E, *et al.* High-external-quantum-efficiency organic light-emitting devices [J]. *Optics Letters*, 1997, 22(6): 396-398.
- [9] BULOVI V, KHALFIN V B, GU G, *et al.* Weak microcavity effects in organic light-emitting devices [J]. *Physical Review B*, 1998, 58(7): 3730-3740.
- [10] 周芳, 庄孝磊, 申溯, 等. 微透镜阵列薄膜定向增强 OLED 耦合效率的研究 [J]. *光电子激光*, 2010, 21(10): 1480-1483.
- ZHOU F, ZHUANG X L, SHEN S, *et al.* Directional out-coupling efficiency enhancement of OLED with micro-lens array films [J]. *Journal of Optoelectronics Laser*, 2010, 21(10): 1480-1483. (in Chinese)
- [11] ZHOU L, OU Q D, CHEN J D, *et al.* Light manipulation for organic optoelectronics using bio-inspired moth's eye nanostructures [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 4040.
- [12] HUANG Y H, LU C Y, Tsai S T, *et al.* Enhancing light out-coupling of organic light-emitting devices using indium tin oxide-free low-index transparent electrodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(18): 183302.
- [13] SONG Y M, PARK G C, JANG S J, *et al.* Multifunctional light escaping architecture inspired by compound eye surface structures: from understanding to experimental demonstration [J]. *Optics Express*, 2011, 19(S2): A157-A165.
- [14] XIANG H Y, LI Y Q, ZHOU L, *et al.* Outcoupling-enhanced flexible organic light-emitting diodes on ameliorated plastic substrate with built-in indium tin-oxide-free transparent electrode [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(7): 7553-7562.

作者简介:朱红(1995—),女,山西太原人,主要研究柔性 OLED 显示。E-mail:ZHUHONG168169@163.com

唐建新(1979—),男,山东烟台人,教授,博士生导师,2006 年获香港城市大学博士学位,主要从事有机光电材料与器件研究(OLED,OPV 和半导体界面物理)。E-mail:jxtang@suda.edu.cn