

The Approaches to Achieving High Out-Coupling Organic Light-Emitting Diodes

Ming Li^{1,2}, Yang Lin², Hao Zhang², Bin Wei²

¹School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai

²Key Laboratory of Advanced Display and System Application, Ministry of Education, Shanghai University, Shanghai

Email: bwei@shu.edu.cn

Received: Aug. 14th, 2015; accepted: Aug. 28th, 2015; published: Sep. 1st, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Organic light-emitting diodes (OLED) attracted many interests for their excellent performance. In this article, we enhance out-coupling devices with three methods: 1) Modified substrate; 2) Coated sphere-substrate outside the glass; 3) Pasting PVA film outside the glass. Through the observation of the appearance of them by microscope, SEM and AFM, all devices have high out-coupling efficiency, in which rough devices have slight improvement and different devices have different appearance. Sphere-substrate devices have great improvement and different devices have similar appearance. Devices with PVA film are simple and stable.

Keywords

High Efficiency, Spectrum, OLED, Out-Coupling

有机电致发光器件外耦合的方法研究

李明^{1,2}, 林洋², 张浩², 魏斌²

¹上海大学, 材料科学与工程学院, 上海

²上海大学, 新型显示技术与应用集成教育部重点实验室, 上海

Email: bwei@shu.edu.cn

收稿日期: 2015年8月14日; 录用日期: 2015年8月28日; 发布日期: 2015年9月1日

文章引用: 李明, 林洋, 张浩, 魏斌. 有机电致发光器件外耦合的方法研究[J]. 光电子, 2015, 5(3): 33-39.

<http://dx.doi.org/10.12677/oe.2015.53006>

摘要

高出光效率有机电致发光器件(OLED)以其优越的性能逐渐受到越来越多人的关注。本文通过三种方法提高OLED器件的外耦合: 1) 基板打磨; 2) 在玻璃外涂布微粒球; 3) 在玻璃外贴PVA导膜。在通过显微镜、原子力显微镜以及扫描电子显微镜对玻璃表面形貌扫描进行了观察的基础上, 我们研究了器件的光电性质。我们发现三种高出光率器件对OLED的出光率都有不用程度的提高。其中打磨器件的出光率有稍微的提高, 不同打磨基板对器件出光率的提高程度不一样; 微粒球器件光取出性能更优越, 并且不同微粒球基板在相同电流密度下的电流密度基本一致; PVA导膜器件方法简单稳定。

关键词

高效率, 光谱, OLED, 外耦合

1. 引言

有机电致发光二极管(OLED)具有超轻薄、全固化、自发光、颜色丰富、响应快、驱动电压低(3-12V)、低功耗、效率高和生产成本低、温度特性好、材料选择范围宽及可实现柔性显示等诸多突出的性能, 在各种领域都有着广泛的应用前景[1]-[3]。

OLED的发展目标是使OLED器件的生产成本大大降低, 长寿命有机材料的出现以及OLED器件理论体系的不断完善使得OLED器件的使用寿命已经渐渐赶上甚至超过普通照明器件的寿命, 加快了OLED商业化的进程。荧光材料最先应用于OLED照明器件, 众所周知, 荧光材料主要靠单线态激子复合发光, 而单线态激子在所复合产成的所有激子中只占25%, 这就意味着当时OLED的极限内量子效率只有25%。磷光器件主要靠三线态激子复合发光, 但是由于三线态-三线态的激子猝灭效应, 制约了OLED磷光器件的发展。后来, 随着主客体OLED磷光器件理论体系的提出, 磷光OLED逐渐登上了OLED发展的历史舞台。目前, 主客体磷光OLED器件可以使OLED器件的内量子效率由25%提高到近100%, 这无疑是一个巨大的突破, 但器件的发光效率仍然是制约OLED商业化进程的主要因素[4]-[6]。随着人们对于OLED器件的迫切需求, 如何提高器件发光效率已经成为了一个重要的研究方向。

采用射线光学对传统结构的OLED进行计算可知, 器件内部产生的光子只有不到五分之一能够出射到器件外, 而基体波导模式和有机物波导模式分别占34.2%和46.9%, 也就是说有近80%的光在器件内部被吸收或是通过波导的形式损失, 不能够有效地出射到器件外部[7]。由此可见, 要提高OLED的光出射效率就必须提高外部模式所占的比例, 也就是说要将基体波导模式和ITO/有机物波导模式尽可能地转化成外部模式, 从而使器件中产生的光子更多地出射到器件外部。近年来已对光取出技术进行大量的研究[8]-[14], 按上述分析可分为以下几类: 1) 将玻璃基体背侧做成波纹表面或随机表面形状; 2) 将散射介质分散在折射率与玻璃基体折射率相近的材料中, 然后涂敷在玻璃基体的背侧, 可将基体波导模式转换成外部模式; 3) 采用光子晶体。本文创新性的用简单的外耦合方法实现器件较高的出光效率, 对于将来用于大规模的工业生产具有较高的可行性。

2. 实验

2.1. 光取出方法

2.1.1. 基板打磨

基板修饰是提高高出光率效率的最简单的方法, 可以通过增加玻璃基板的粗糙度, 形状化基板或者

减少基板的折射率等方法实现[15]-[18]。增加玻璃基板的粗糙度是利用散射原理，由光进入散射层后经过多次散射而出光；使用形状化基板会将所有位于边缘的光导到观测前方，从而达到效率增加的目的。由于实验工艺限制，在这里我们采用了基板打磨的方法来提高器件的出光效率。制备方法包括：将 ITO 玻璃基板用去污粉和洗洁精洗净，去除表面的无机物和有机物。将 ITO 玻璃基板放置在直径为 12 cm 的烧杯中，分别用丙酮，去离子水，异丙醇超声 30 分钟。将 ITO 玻璃基板取出，用烘箱烘干备用。取出两片 ITO 玻璃基板，在其中一个 ITO 玻璃基板的玻璃面均匀撒上金刚砂，用另外一个 ITO 玻璃基板的玻璃面覆盖，均匀摩擦两个 ITO 玻璃片 3 分钟，用去离子水洗净。

2.1.2. 涂布微粒球

好的胶体粒子单层介质，如多苯乙烯、二氧化硅、蛋白质等已经被应用于光掩膜、防反射界面、多阵列微镜和数据存储媒介。现在所用到的制备方法是化学沉积、旋涂、液体蒸发等。然而这些制备方法都有一个无法避免的缺点：他们很难控制单层的形成。在这里，我们采用了一种新的在平面上进行快速胶体粒子单层的制备方法。在直径 12 cm 的烧杯中倒入 600 ml 的去离子水，并在其中放置一个中空的直径为 10 cm 的聚四氟乙烯环。在里面放置一个 85-2 型的磁搅拌子，以 10 转/分钟的速度进行搅拌，在烧杯中得到一个稳定的漩涡。不同直径的单分子乳胶颗粒(0.8 μm , 1.38 μm , 2.0 μm)通过分散聚合反应被合成，通过扫描电子显微镜可以看出，颗粒直径的标准偏差小于 4%。新制成的颗粒，用乙醇洗三次并稀释到 2.5%，用微注射器滴到环的滚动面上。每一滴溶液必须控制在 8 ml 以内以避免在水中发生紊乱。球体迅速扩散形成了与水面一起转动的薄膜。随着液滴的不断注入，薄膜变得越来越紧凑。当整个水面被覆盖且转动的薄膜变得凝实的时候，停止液滴的注入，同时，搅拌器的速度减慢。至此，闪光的平面形成，这也就意味着有序的微结构已经形成。把胶质薄膜下的浑浊水换成新的去离子水，然后将处理过的玻璃衬底通过一个定制的取出装置以每分钟 2 mm 的速度垂直插入提拉，密堆积晶体薄膜在衬底的两面形成。

2.1.3. 聚乙烯醇导膜

通过覆盖聚乙烯醇(PVA)导膜是另外一种通过散射和折射增加器件出光率的方法，其中我们采用电子束刻蚀玻璃基板以形成不同形貌，导致最终成膜后反射率不同进而对光输出的影响也不同。但最终都会对器件出光率有不同程度的提高。PVA 导膜的制备流程如图 1 所示。

2.2. 器件制备

为了更明显的看出上述光取出方法对器件光谱和电流效率的影响，我们制备了四个高效率绿光器件 A, B, C, D。其中发光客体材料为 fac-tris-(2-phenylpyridine)-iridium(Ir(ppy)₃)；发光主体材料为 1,3,5-tris(2-N-phenylbenzimidazolyl) benzene(TPBi)；空穴传输层为 4,4,4-tris(N-(2-naphthyl)-N-phenyl-amino) triphenylamine(2-TNATA)；电子传输层为 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BPhen)。器件结构如下：

器件 A: 普通 ITO 基板/2-TNATA(45 nm)/TPBi:10% Ir(ppy)₃ (30 nm)/Bphen(25 nm)/LiF(0.3 nm)/Al(100 nm)。

器件 B: 打磨 ITO 基板-1/2-TNATA(45 nm)/TPBi:10% Ir(ppy)₃ (30 nm)/Bphen(25 nm)/LiF(0.3 nm)/Al(100 nm)。

器件 C: 微粒球 - 普通 ITO 基板-1/2-TNATA(45 nm)/TPBi:10% Ir(ppy)₃ (30 nm)/Bphen(25 nm)/LiF(0.3 nm)/Al(100 nm)。

器件 D: PVA 导膜 - 普通 ITO 基板-1/2-TNATA(45 nm)/TPBi:10% Ir(ppy)₃ (30 nm)/Bphen(25 nm)/LiF(0.3 nm)/Al(100 nm)。

器件 A, B, C, D 具有相似的器件结构，不同的是它们所采用的玻璃基板不同，器件 A 采用的为普通玻璃基板，器件 B 采用的是打磨后的玻璃基板，C 在玻璃基板外层涂布微粒球，D 在玻璃外贴 PVA 导膜，四种器件结构如图 2 所示。

3. 结果与讨论

3.1. 光耦合层表面形貌特征

3.1.1. 打磨基板的表面形貌表征

通过图 3(a)光学显微镜和图 3(b)原子力显微镜的玻璃表面形貌扫描图我们可以看出，取像形貌比较清晰，玻璃表面布满了无规律的划痕，达到了我们制备的目的。

3.1.2. 涂布微粒球的表面形貌特征

为了分析玻璃基板的质量，在此我们采用扫描电子显微镜对涂布微粒球的玻璃基板进行扫描(图 4)。在扫描电子显微镜下，我们可以清晰的看到，当提拉速度适当的时候，玻璃基板表面为单层乳胶颗粒；当提拉速度过慢的时候玻璃基板表面会形成多层的乳胶颗粒。

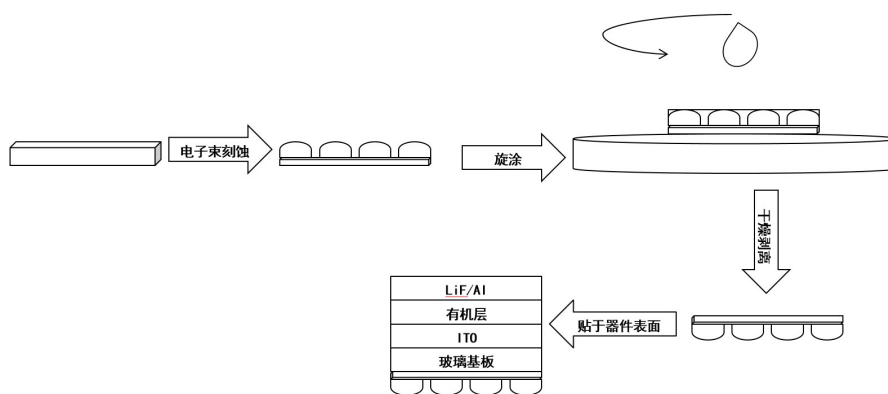


Figure 1. The preparation process of PVA conducting film

图 1. PVA 导膜制备流程

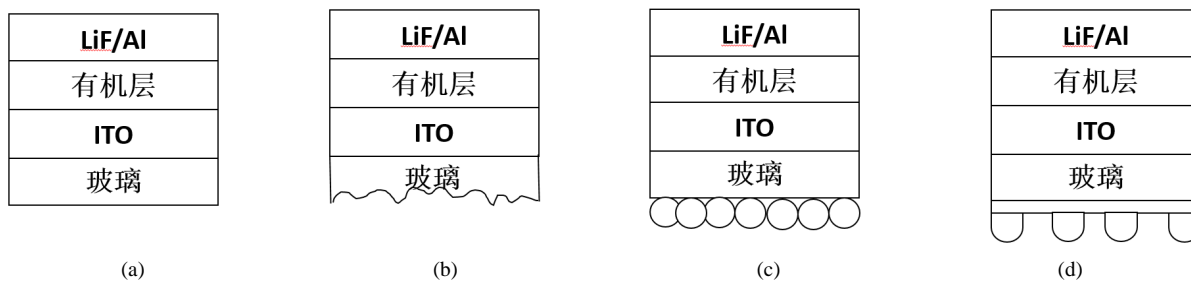


Figure 2. The structures of four devices

图 2. 器件 A 为普通器件, B 为打磨器件, C 为微粒球器件, D 为 PVA 导膜器件结构对比图

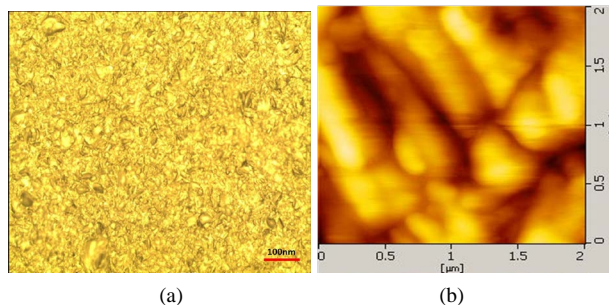


Figure 3. Optical microscope (a) Atomic force microscope (b)

图 3. 光学显微镜扫描图(a)原子力显微镜图(b)

3.2. 器件电学性能表征

图 5 为器件的光电特性。从图 5(a)我们可以很明显的看出，器件 A 与 B, C 光谱是一样的证明打磨器件与 PVA 导膜并没有改变光谱，但是器件 C 光谱稍微蓝移说明微粒球器件对光谱有一定影响，从光谱中可以看出，尽管都是发射 Ir(ppy)₃ 的光谱，但是两光谱之间有将近 5 nm 左右的差异，这可能是由于微粒球介质和阴极之间有轻微的微共振腔效应所导致的。

图 5(b)看出在相同的电流密度下，器件 B 比器件 A 的亮度更大，这也就意味着打磨器件有更好的出光率。器件 A、B 的最大电流效率分别为 44.8 cd/A 和 46.8 cd/A，可以看出打磨 ITO 基板可以提高器件的出光率。但是，此实验不可重复，不同打磨基板结果对器件出光率的提高程度不一样，这是因为手工打磨存在着很大的随机性，从而导致了相同结构器件电学特性的差异。而相同电流密度下，微粒球器件有着更强的亮度。器件 C 的最大电流效率为 50.7 cd/A，可以看出微粒球 ITO 基板可以极大的提高器件的出光率，这是因为涂布微粒球形状可以很好的对光进行折射和反射，光取出性能更优越。并且由于相同的微粒球基板有着相同的折射结构，会得到相似的出光率，效率比较稳定，适用于大面积生产。在相同电流密度下，贴上 PVA 导膜后最大电流效率 53.5 cd/A，对电流效率的最大增益为 19.5%。因为 PVA 导膜具

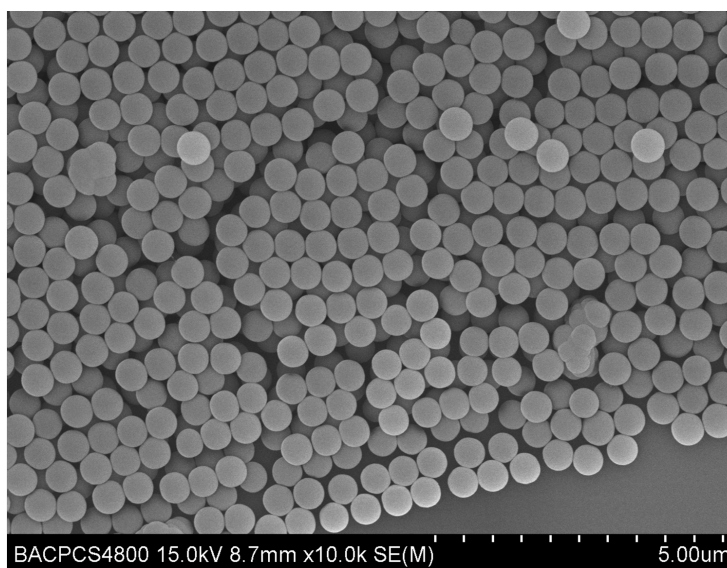


Figure 4. SEM of substrate with microsphere

图 4. 涂布微粒球基板的 SEM 扫描图

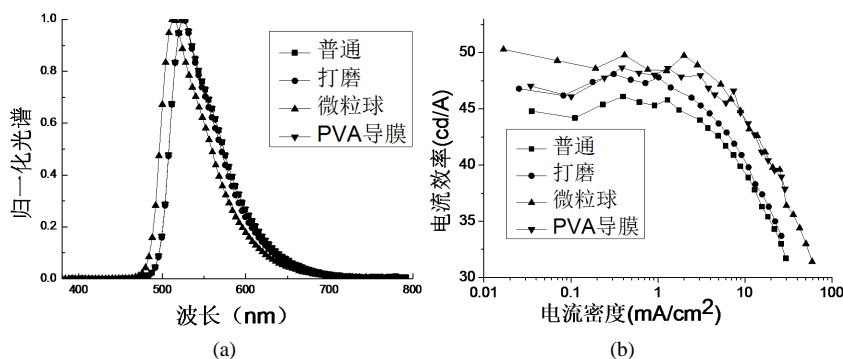


Figure 5. Spectrum (a) Efficiency of devices (b)

图 5. 器件 A, B, C, D 电学性能图(a)为归一化光谱图(b)为器件效率

有较好的反射率,会对器件光取出有较大的增益,并且该方法简单只要基板不改变 PVA 导膜就不会改变,反射率也不会改变进而对光取出的增益也不会改变,因此该方法很稳定适用于大规模的生产。

4. 结论

我们首先介绍了三种高出光率基板的详细制备过程,包括基板打磨、涂布微粒球和 PVA 导膜。在器件的表征方面,我们采用了光学显微镜、扫描电子显微镜和原子力显微镜对器件的形貌进行扫描分析,最终制备了合格的高出光率基板。

基于以上高出光率基板,我们制备了三组单光谱 OLED 器件,通过对比,我们发现:1) 三种基板都可以提高器件的出光率,并且打磨器件和 PVA 导膜器件与普通器件光谱基本相同。但打磨基板的实验不可重复,不同打磨基板结果对器件出光率的提高程度不一样,这是因为手工打磨存在着很大的随机性,从而导致了相同结构器件电学特性的差异。2) 微粒球 ITO 基板可以极大的提高器件的出光率,这是因为涂布微粒球形状可以很好的对光进行折射和反射,光取出性能更优越。并且由于相同的微粒球基板有着相同的折射结构,会得到相似的出光率,效率比较稳定,适用于大面积生产。3) 不同形貌的 PVA 导膜有着不同的反射率,反射率不同对器件出光率的增益有所不同。但最终的结果是不同表面形貌的导膜均对器件出光率有增益只是程度不同而已。并且最重要的是这种增透膜的方法成本很低,工艺简单易于工业化以及大规模生产。

参考文献 (References)

- [1] Van Slyke, S.A., Chen, C.H. and Tang, C.W. (1996) Organic electroluminescent devices with improved stability. *Applied Physics Letters*, **69**, 2160-2162. <http://dx.doi.org/10.1063/1.117151>
- [2] Shirota, Y., Kuwabara, Y., Inada, H., et al. (1994) Multilayered organic electroluminescent device using a novel starburst molecule, 4,4',4'-tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine, as a hole transport material. *Applied Physics Letters*, **65**, 807-809. <http://dx.doi.org/10.1063/1.112238>
- [3] Yang, Y. and Heeger, A.J. (1994) Polyaniline as a transparent electrode for polymer light-emitting diodes: Lower operating voltage and higher efficiency. *Applied Physics Letters*, **64**, 1245-1247. <http://dx.doi.org/10.1063/1.110853>
- [4] Min Ho, L., Jae Hun, J., Jae Ho, S., et al. (2011) Electrical bistabilities and stabilities of organic bistable devices fabricated utilizing 6,6-phenyl-c85 butyric acid methyl ester blended into a polymethyl methacrylate layer. *Organic Electronics*, **12**, 1341-1345.
- [5] Bozano, L.D., Kean, B.W., Beinhoff, M., et al. (2005) Organic materials and thin-film structures for cross-point memory cells based on trapping in metallic nanoparticles. *Advanced Functional Materials*, **15**, 1933-1939. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200500130>
- [6] Wang, M.L., Sun, X.Y., Zheng, X.Y., et al. (2009) Loss and recovery of bistability of organic bistable devices. *Organic Electronics*, **10**, 965-969. <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2009.05.004>
- [7] Lee, J., Hong, W.G. and Lee, H. (2011) Non-volatile organic memory effect with thickness control of the insulating LiF charge trap layer. *Organic Electronics*, **12**, 988-992. <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2011.03.021>
- [8] Mahapatro, A.K., Agrawal, R. and Ghosh, S. (2004) Electric-field-induced conductance transition in 8-hydroxyquinoline aluminum (Alq3). *Journal of Applied Physics*, **96**, 3583-3586. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1778211>
- [9] Shtein, M., Gossenberger, H.F., Benziger, J.B., et al. (2001) Material transport regimes and mechanisms for growth of molecular organic thin films using low-pressure organic vapor phase deposition. *Journal of Applied Physics*, **89**, 1470-1476. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1332419>
- [10] Shekar, B.C., Lee, J.Y. and Rhee, S.W. (2004) Organic thin film transistors: Materials, process and devices. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **21**, 267-285. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02705409>
- [11] Guerrero, B.A.G., Arocha-Piñango, C.L. and San Juan, A.G. (1997) Degradation of human factor XIII by LONOMIN V, a purified fraction of *Lonomia achelous* caterpillar venom. *Thrombosis Research*, **87**, 171-181. [http://dx.doi.org/10.1016/S0049-3848\(97\)00117-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0049-3848(97)00117-5)
- [12] Elschner, A., Bruder, F., Heuer, H.W., et al. (2000) PEDT/PSS for efficient hole-injection in hybrid organic light-emitting diodes. *Synthetic Metals*, **111-112**, 139-143. [http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00328-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00328-8)

-
- [13] Brown, T.M., Kim, J.S., Friend, R.H., et al. (1999) Built-in field electroabsorption spectroscopy of polymer light-emitting diodes incorporating a doped poly(3,4-ethylene dioxythiophene) hole injection layer. *Applied Physics Letters*, **75**, 1679-1681. <http://dx.doi.org/10.1063/1.124789>
- [14] Ganzorig, C. and Fujihira, M. (2000) Improved drive voltages of organic electroluminescent devices with an efficient p-type aromatic diamine hole-injection layer. *Applied Physics Letters*, **77**, 4211-4213. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1331640>
- [15] Barth, S., Wolf, U., Bassler, H., et al. (1999) Current injection from a metal to a disordered hopping system. III. Comparison between experiment and Monte Carlo simulation. *Physical Review B*, **60**, 8791-8797. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.60.8791>
- [16] Kiy, M., Biaggio, I., Koehler, M., et al. (2002) Conditions for Ohmic electron injection at the Mg/Alq3 interface. *Applied Physics Letters*, **80**, 4366-4368. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1484558>
- [17] Tang, C.W., Van Slyke, S.A. and Chen, C.H. (1989) Electroluminescence of doped organic thin films. *Journal of Applied Physics*, **65**, 3610-3616. <http://dx.doi.org/10.1063/1.343409>
- [18] Wu, C.C., Wu, C.I., Sturm, J.C., et al. (1997) Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices. *Applied Physics Letters*, **70**, 1348-1350. <http://dx.doi.org/10.1063/1.118575>