

# 纳米图形增强 OLED 出光效率研究

卢小香<sup>1</sup>, 王勇<sup>1</sup>, 韩晓媚<sup>1</sup>, 李占国<sup>2</sup>

<sup>1</sup>长春理工大学高功率半导体激光国家重点实验室, 吉林 长春 130022;

<sup>2</sup>长春理工大学光电工程学院, 吉林 长春 130022

**摘要** 采用纳米结构是提高有机发光二极管(OLED)出光效率(LEE)的主要方法之一。当纳米结构位于有机层和氧化铟锡(ITO)阳极之间时,可以起到引导模式的重叠、增强散射、提高 OLED 出光效率的目的。采用金薄膜退火和湿法刻蚀技术在 ITO 玻璃片上制备随机分布的纳米图形用于橙光 OLED 器件,研究了纳米图形对器件发光性能的影响因素,同时制作了无纳米图形的标准 OLED 器件作为对比。实验结果表明,当金薄膜厚度为 10 nm,退火温度为 570 °C,退火时间为 240 s,刻蚀深度为 30 nm 时,与无纳米图形的 OLED 相比,有纳米图形的 OLED 的亮度提高 17%,电流效率提高 34%,功率效率提高 32%,外量子效率提高 35%,证明纳米图形可以显著地提高 OLED 器件的出光效率。

**关键词** 光学器件;有机发光二极管;出光效率;纳米图形;金纳米颗粒

中图分类号 TN383+.1

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.022301

## Study on Light Extraction Efficiency of Enhanced OLED with Nanopatterns

Lu Xiaoxiang<sup>1</sup>, Wang Yong<sup>1</sup>, Han Xiaomei<sup>1</sup>, Li Zhanguo<sup>2</sup>

<sup>1</sup> State Key Laboratory of High Power Semiconductor Laser, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China;

<sup>2</sup> College of Opto-Electronics Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China

**Abstract** Applying nanostructure is one of the main approaches to improve the light extraction efficiency (LEE) of organic light-emitting diodes (OLED). When the nanostructure is located between the organic layer and indium tin oxide(ITO) anode, the mode overlap can be guided, the scattering can be enhanced, and the LEE of OLED can be improved. Gold thin-film annealing technology and wet etching technology are adopted to prepare random distributed nanopatterns on the ITO glass for the orange OLED device. The influence factors of nanopatterns on the luminous performance of devices are studied. Meanwhile the standard OLED device is fabricated for contrast. The experimental results show that, compared with the OLED without nanopattern, the performance of OLED with nanopattern is improved in brightness by 17%, current efficiency by 34%, power conversion efficiency by 32%, and external quantum efficiency by 35%, while the gold film thickness is 10 nm, the annealing temperature is 570 °C, the annealing time is 240 s, and the etching depth is 30 nm. It is indicated that nanopatterns can effectively improve the LEE of OLED device.

**Key words** optical devices; organic light-emitting diode; light extraction efficiency; nanopatterns; gold nanoparticle

**OCIS codes** 230.0250; 230.4000; 290.5880

收稿日期: 2017-08-20; 收到修改稿日期: 2017-09-04

基金项目: 国家自然科学基金(61430037, 11474036)、吉林省科技厅项目(20140520139JH, 20170520157JH, 20170414016GH)、吉林省教育厅基金(2015174)、2014 年度吉林省博士后科研项目(201524)

作者简介: 卢小香(1990—),女,硕士研究生,主要从事微结构方面的研究。E-mail: luxiaoxiang123@163.com

导师简介: 王勇(1978—),男,博士,副研究员,主要从事半导体光电材料与器件制备方面的研究。

E-mail: eeywang@gmail.com(通信联系人)

## 1 引言

有机发光二极管(OLED)具有超轻、超薄、亮度高、视角大、响应快、电压低、发光效率高等优点,被认为是最有发展前途的新一代显示技术<sup>[1]</sup>。自从1987年有机荧光小分子电致发光(EL)器件问世以来,OLED的效率和寿命都得到显著提高<sup>[2]</sup>。现在,磷光发光材料的OLED器件的内量子效率几乎为100%。然而,由于空气和有机发光层的折射率不匹配,导致OLED产生的大部分光子都损失在衬底的全内反射、氧化铟锡(ITO)/有机层波导模式和自吸收<sup>[3]</sup>等方面。根据经典光学射线理论,标准平面结构的OLED出光效率(LEE)仅为20%左右。所以出光效率是限制高效OLED发展的主要问题之一。提高OLED出光效率的方法包括:利用微结构修正衬底表面以减少在衬底/空气界面的全内反射,如聚合物微透镜阵列<sup>[4-5]</sup>、单层硅微球层<sup>[4,6]</sup>、任意表面<sup>[7]</sup>或微纳米图形<sup>[8]</sup>;在衬底上应用波纹式微结构提高耦合效率,如光子晶体<sup>[9-11]</sup>;用高折射率的衬底来代替标准玻璃衬底<sup>[12-13]</sup>,或在ITO透明阳极和玻璃衬底之间插入极低折射率硅气凝胶多孔层<sup>[14]</sup>、微腔结构<sup>[15-17]</sup>。2012年,Choi等<sup>[18]</sup>在ITO层放置由聚合物或WO<sub>3</sub>制成的光栅图案来增强散射效应,

进而增加引导模式的强度。2013年,Jang等<sup>[19]</sup>提出了利用无掩模湿法刻蚀ITO层的方法来增强散射,使功率效率提高54%。尽管这些方法可以有效地提高出光效率,但制备纳米图形的过程复杂,并且存在辐射模式光谱偏移和角度依赖等问题。

本文采用在ITO上制备金纳米颗粒掩模并进行湿法刻蚀得到纳米图形的方法,提高OLED的出光效率。通过优化金薄膜厚度、退火温度、退火时间和ITO刻蚀深度,得到的纳米图形能产生更强的散射,辐射图案未造成光谱偏移,可以显著改善器件的出光效率。

## 2 实验方法

本实验采用厚度为150 nm、方块电阻为15 Ω的ITO衬底片<sup>[20]</sup>。将ITO衬底依次放在丙酮、乙醇和去离子水中超声波清洗干净,用高纯氮气吹干备用。采用磁控溅射技术在ITO衬底上分别溅射不同厚度的金薄膜,随后在氮气下进行热退火,退火温度为570 °C,时间为210 s,如图1所示。在ITO上溅射10 nm的金薄膜,在氮气下进行不同温度的热退火,退火时间为210 s,如图2所示。在ITO上溅射10 nm的金薄膜,在氮气下进行不同时间的热退火,退火温度为570 °C,结果如图3所示,对应的

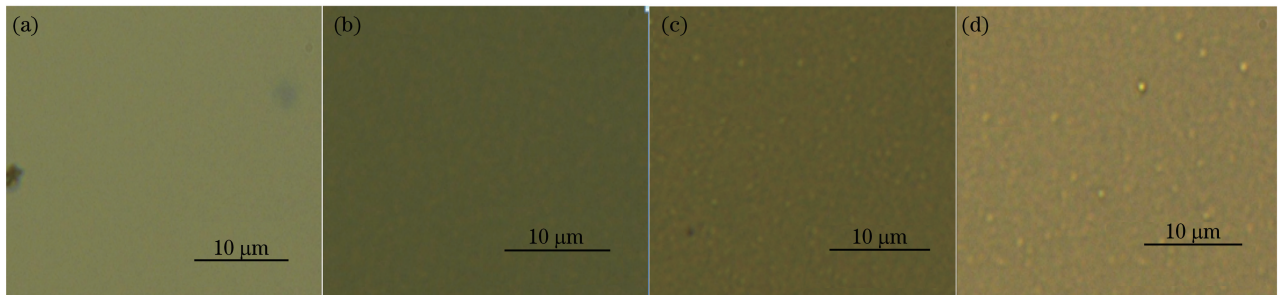


图1 退火温度为570 °C、退火时间为210 s,金膜厚度分别为(a) 3 nm、(b) 6 nm、(c) 8 nm、(d) 10 nm的光学显微镜图

Fig. 1 Optical micrographs with the gold film thickness of (a) 3 nm, (b) 6 nm, (c) 8 nm, (d) 10 nm, while the annealing temperature is 570 °C and the annealing time is 210 s

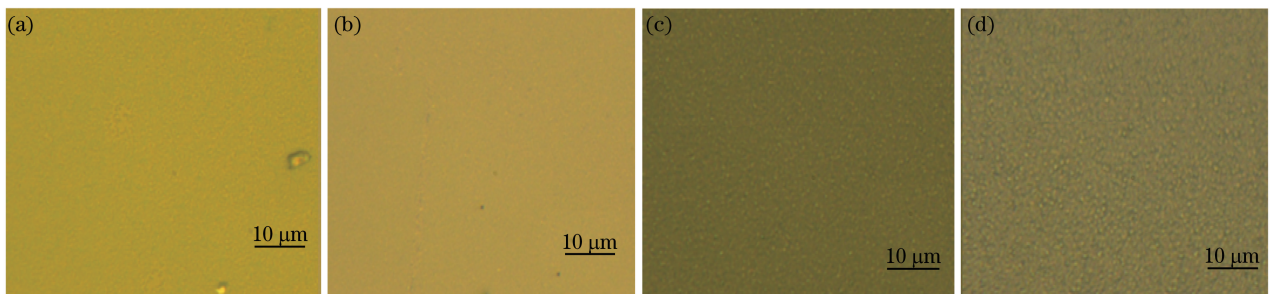


图2 金膜厚度为10 nm,退火温度为(a) 500 °C、(b) 550 °C、(c) 570 °C、(d) 600 °C的光学显微镜图

Fig. 2 Optical micrographs with the annealing temperature of (a) 500 °C, (b) 550 °C, (c) 570 °C, (d) 600 °C while the gold film thickness is 10 nm

扫描电子显微镜(SEM)图如图4所示。ITO上形成金纳米颗粒之后,进行湿法刻蚀去掉金纳米颗粒掩模并制备出纳米结构。配制体积比比例为  $\text{HCl}:\text{HNO}_3:$

$\text{H}_2\text{O}=9:1:6$ 的 ITO 刻蚀液,通过控制刻蚀时间,刻蚀出不同深度的纳米结构。图5(a)为刻蚀4 min的 SEM图,图5(b)为刻蚀4 min的原子力显微镜(AFM)图。

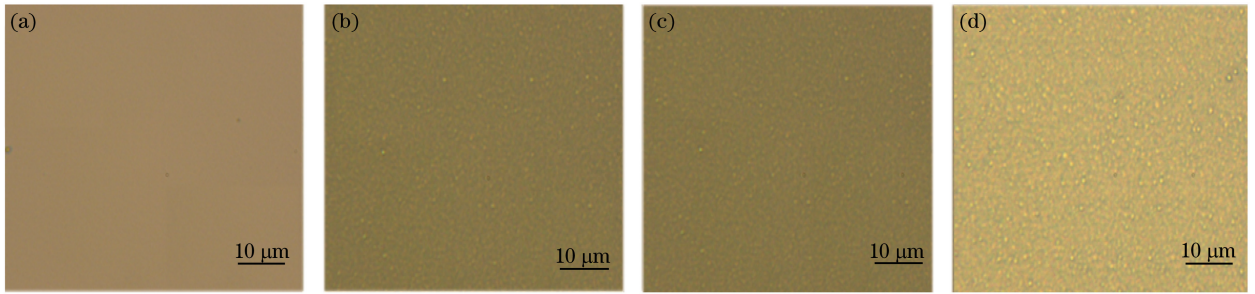


图3 金膜厚度为10 nm、退火温度为570 °C时,退火时间为(a) 0 s、(b) 180 s、(c) 210 s、(d) 240 s的光学显微镜图  
Fig. 3 Optical micrographs with the annealing time of (a) 0 s, (b) 180 s, (c) 210 s, (d) 240 s, while the gold film thickness is 10 nm and the annealing temperature is 570 °C

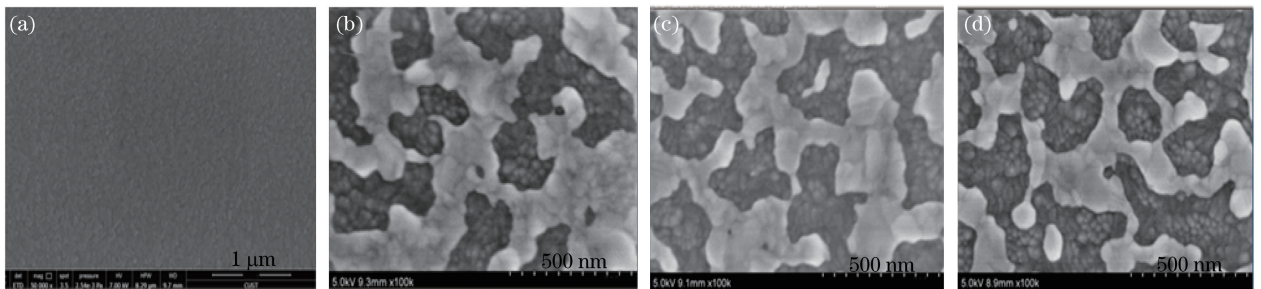


图4 金膜厚度为10 nm、退火温度为570 °C时,退火时间为(a) 0 s、(b) 180 s、(c) 210 s、(d) 240 s的SEM图  
Fig. 4 SEM images with the annealing time of (a) 0 s, (b) 180 s, (c) 210 s, (d) 240 s, while the gold film thickness is 10 nm and the annealing temperature is 570 °C

将制备好的带有纳米图形的ITO制成OLED器件,对其进行性能测试,以验证纳米图形对OLED性能的影响。采用纳米图形的OLED的器件结构为:ITO(150 nm)/3,4-乙烯二氧噻吩单体(PEDOT):聚苯乙烯磺酸盐(PSS, 50 nm)/橙光染料 $[\text{Ir}(\text{Flpy}-\text{CF}_3)_3]:4,4,4$ -三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯胺(m-MTDATA, 质量分数为1%, 50 nm)/1,3,5-三[(3-吡啶基)-3-苯基]苯(TmPyPB, 60 nm)/氟化锂(LiF, 1 nm)/Al(100 nm)。本实验所用的蒸镀设备是多源有机金属薄膜沉积高真空系统,在蒸镀之前,先对ITO衬底片进行紫外线光(UVO)处理4 min;旋涂PEDOT:PSS,转速为3000 r/min,时间为60 s,再放在烘箱中烘干30 min;把衬底转移到氮气手套箱内操作,旋涂有机层,转速为2000 r/min,时间为60 s,再放在热板上退火,退火温度为100 °C,时间为30 min。蒸镀时真空度为 $4 \times 10^{-4}$  Pa,蒸镀TmPyPB,通过控制蒸发舟的温度来控制蒸发速率。最后,通过控制加到蒸发舟的电流来控制蒸发速率蒸镀LiF和Al膜。器件制备完成后,未进行封装,在室温大气环境下测试。利用数字源表(Keithley 2400)和分光辐射度计

(Minolta CS-2000)测试电流-电压-亮度特性和光谱特性。

### 3 结果与讨论

从图1中可以看出,金薄膜厚度分别为8, 10 nm时,金薄膜起球形成纳米颗粒,露出ITO表面以达到掩模的作用。相比较而言,10 nm的金薄膜经热退火形成的金颗粒比较多,因此,金薄膜厚度最佳为10 nm。从图2中可以看出,退火温度为570 °C和600 °C时,金薄膜起球会形成金纳米颗粒。当温度为600 °C时,会使ITO衬底表面变形,因此,最佳退火温度为570 °C。从图3、图4中可以看出空白ITO表面相对平整,当退火温度为570 °C时,退火时间越长,金薄膜慢慢地分裂开来,形成金纳米颗粒,裸露的ITO表面也就越多,但退火时间大于240 s时,会使ITO衬底表面变形。经过高温退火后,ITO薄膜层的结构变得更加密实、均匀,更有利于光的透过<sup>[21]</sup>。

图5(a)为刻蚀之后的ITO表面形貌的SEM图,可以看出,湿法刻蚀4 min后,ITO表面已经非

常粗糙,达到制备纳米图形和形成散射层的目的。在ITO表面形成不规则纳米图形,纳米图形的尺寸数量级为几百纳米,这对于可见光的散射来说是有

效的长度。图5(b)为刻蚀后的AFM图,可以看出,对ITO表面刻蚀时间为4 min时,样品中纳米图案的深度为20~30 nm之间。

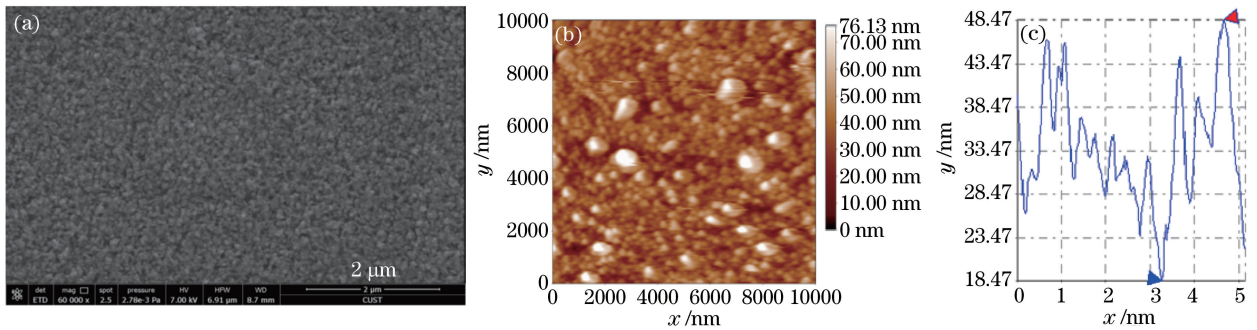


图5 退火时间为240 s,ITO表面刻蚀4 min的(a) SEM图和(b) AFM图

Fig. 5 (a) SEM image and (b) AFM image of the ITO surfaces etched for 4 min, while the annealing time is 240 s

在OLED中,ITO作为透明导电阳极,其光学性能是比较重要的参数。而刻蚀过程会影响ITO阳极的光学性能。图6为刻蚀ITO衬底的光透过率与没有刻蚀的常规样品的比较,样品刻蚀2 min时透射光谱没有退化。由于散射强度不断增加,样品刻蚀4 min和6 min时,ITO在长波长的透过率减小。随着刻蚀时间的增加,透过率的最大值慢慢地向短波长方向偏移。在短波长范围内,所有刻蚀ITO的样品都呈现透过率增强的现象,其原因是纳米级粗糙的表面可以降低反射率。对于更长刻蚀时间的样品,表面会变得更粗糙,妨碍额外的散射,所以透过率减小。橙光磷光器件的发光波长的峰值在568 nm处,刻蚀时间为4 min时,透过率的最大值也在568 nm处,此时刻蚀时间4 min是最佳的。

接触条件。测试的所有器件的起亮电压均为2.2 V左右。

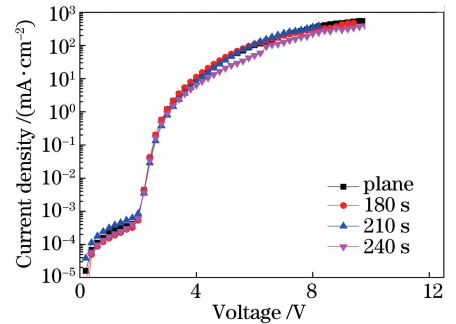


图7 电流密度-电压曲线

Fig. 7 Current density-voltage curves

图8为粗化ITO器件和平面ITO器件的亮度-电压关系曲线,可以看到,随着电压的增加,器件的亮度越来越强。在相同的电流密度下,粗化ITO器件的亮度均高于平面ITO器件,退火时间为240 s时,相比于平面器件,纳米图形化的ITO器件的最大亮度提高了17%。亮度提高的原因是纳米图形的散射效应,它极大地减少了内部光波导所造成的

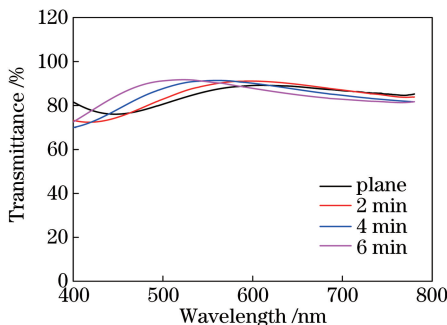


图6 不同刻蚀时间ITO的透过率

Fig. 6 Transmittance of the ITO with different etching time

图7是纳米图形化的ITO器件和平面ITO器件的电流密度-电压关系曲线。可以看出,与平面器件相比,纳米图形化的ITO器件的电流密度-电压曲线变化不大。这是由于在粗化的ITO阳极上旋涂PEDOT:PSS(空穴传输层材料),形成比较平坦的空穴传输层,使OLED器件中每层都有相似的电

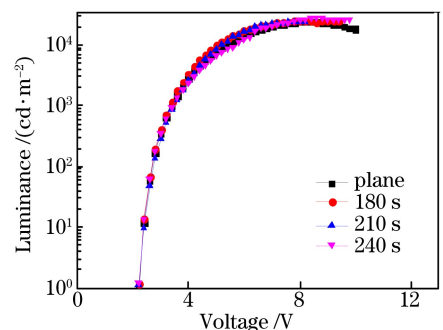


图8 亮度-电压曲线

Fig. 8 Luminance-voltage curves

光学损失。其余亮度的改变不是很明显,可能是存在小部分的金纳米颗粒,影响了器件的发光亮度。

图 9 和图 10 分别为刻蚀 ITO 的器件和平面器件的功率效率-亮度曲线和电流效率-亮度曲线,可以看出功率效率和电流效率随着退火时间的增加而不断增大。其中退火时间为 240 s 时,粗化 ITO 器件的功率效率-亮度曲线和电流效率-亮度曲线最好。在低亮度范围内,在亮度为  $11 \text{ cd/m}^2$  时,其功率效率相比于平面器件提高 32%;亮度为  $168 \text{ cd/m}^2$  时,其电流效率相比于平面器件提高 34%。这是由于纳米图形使器件的光学性能得到了改善,且 PEDOT:PSS 改善了电气载流子的平衡。在高亮度范围内,由于光学效应的增加,器件的功率效率和电流效率得到了提高。其中退火时间为 240 s 时,器件的纳米图形的尺寸和面积更大,更有利于增强散射,引出被限制在 ITO-有机波导模式里的光。通过以上分析,可以得出实验中制备的纳米图形所产生的散射效应可以减小微腔效应和引导 OLED 内部的光输出,有利于耦合的增强。

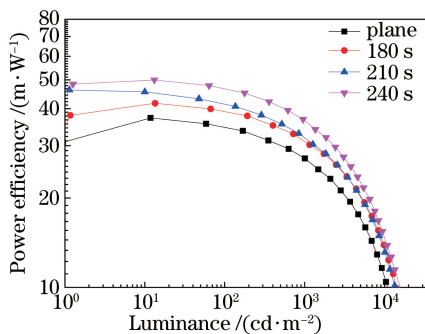


图 9 功率效率-亮度曲线

Fig. 9 Power efficiency-luminance curves

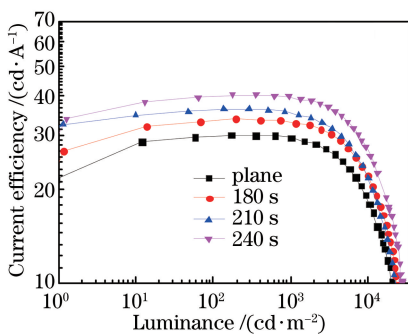


图 10 电流效率-亮度曲线

Fig. 10 Current efficiency-luminance curves

图 11 为刻蚀的 ITO 器件和平面 ITO 器件的电致发光光谱,可以看出相比于平面 ITO 器件,粗化的器件的光谱强度不变,光谱的分布发生轻微的

改变,光谱的峰值并没有发生很大变化。说明纳米图形化的 ITO 并不影响发光光谱和发光强度。

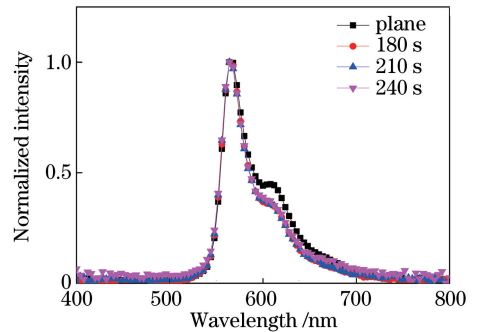


图 11 电致发光光谱

Fig. 11 EL spectra

最后,对平面器件和纳米图形器件的外量子效率进行比较。假设光源为朗伯光源,根据器件的电流密度、发光亮度和光谱计算出器件的外量子效率。计算出平面器件与器件退火时间为 180, 210, 240 s 时,纳米图形器件的最大外量子效率分别为 9.06%, 10.21%, 11.74%, 12.21%。相比平面器件,其中退火时间为 240 s 时,外量子效率提高了 35%。说明纳米图形可以使橙光 OLED 的发光性能得到很大改善。

## 4 结 论

设计并制备了纳米图形的橙光 OLED 器件和无纳米图形的橙光 OLED,研究了纳米图形对 OLED 的发光性能的影响。实验结果表明金纳米颗粒和湿法刻蚀相结合制备的纳米图形可以显著地提高 OLED 的发光性能。相比于平面器件,粗化 ITO 器件具有更强的散射来引导被限制在 ITO/有机波导模式的光,其发光亮度提高 17%,电流效率提高 34%,功率效率提高 32%,外量子效率提高 35%。纳米图形化的 ITO 器件的各项发光性能均好于平面 OLED 器件。

## 参 考 文 献

- [1] Sasabe H, Toyota N, Nakanishi H, *et al.* 3, 3'-bicarbazole-based host materials for high-efficiency blue phosphorescent OLEDs with extremely low driving voltage [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24 (24), 3212-3217.
- [2] Williams E L, Haavisto K, Li J, *et al.* Excimer-based white phosphorescent organic light-emitting diodes with nearly 100% internal quantum efficiency [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(2): 197-202.

- [3] Kumar A, Srivastava R, Kamalasanan M N. Enhancement of light extraction efficiency of organic light emitting diodes using nanostructured indium tin oxide[J]. *Optics Letters*, 2012, 37(4): 575-577.
- [4] Yamasaki T, Sumioka K, Tsutsui T. Organic light-emitting device with an ordered monolayer of silica microspheres as a scattering layer [J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 76(10): 1243-1245.
- [5] Peng H, Ho Y L, Yu X J, *et al.* Coupling efficiency enhancement in organic light emitting devices using microlens array-theory and experiment [J]. *Journal of Display Technology*, 2005, 1(2): 278-282.
- [6] Li F, Li X, Zhang J, *et al.* Enhanced light extraction from organic light-emitting devices by using microcontact printed silica colloidal crystals [J]. *Organic Electronics*, 2007, 8(5): 635-639.
- [7] Zhou D Y, Shi X B, Gao C H, *et al.* Light extraction enhancement from organic light-emitting diodes with randomly scattered surface fixture [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 314(10): 858-863.
- [8] Lee Y J, Kim S H, Huh J, *et al.* A high-extraction efficiency nanopatterned organic light-emitting diode [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82(21): 3779-3781.
- [9] Do Y R, Kim Y C, Song Y W, *et al.* Enhanced light extraction efficiency from organic light emitting diodes by insertion of a two-dimensional photonic crystal structure [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 96(12): 7629-7636.
- [10] Do Y R, Kim Y C, Song Y W, *et al.* Enhanced light extraction from organic light-emitting diodes with 2D SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub> photonic crystals [J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(14): 1214-1218.
- [11] Hsu Q C, Hsiao J J, Ho T L, *et al.* Fabrication of photonic crystal structures on flexible organic light-emitting diodes using nanoimprint [J]. *Microelectronic EngIneerIng*, 2012, 91(8): 178-184.
- [12] Madigan C F, Lu M H, Sturm J C. Enhanced coupling of light from organic electroluminescent device using diffusive particle dispersed high refractive index resin substrate [J]. *Optical Review*, 2006, 13(2): 104-110.
- [13] Nakamura T, Tsutsumi N, Juni N, *et al.* Thin-film waveguiding mode light extraction in organic electroluminescent device using high refractive index substrate [J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(5): 054505.
- [14] Tsutsui T, Yahiro M, Yokogawa H, *et al.* Doubling coupling-out efficiency in organic light-emitting devices using a thin silica aerogel layer [J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(15): 1149-1152.
- [15] Lee J, Chopra N, So F. Cavity effects on light extraction in organic light emitting devices [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(3): 033303.
- [16] Lee J, Hofmann S, Thomschke M, *et al.* Highly efficient bi-directional organic light emitting diodes by strong micro-cavity effects [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(7): 073303.
- [17] Han J H, Kim D H, Choi K C. Microcavity effect using nanoparticles to enhance the efficiency of organic light-emitting diodes [J]. *Optics Express*, 2015, 23(15): 19863-19873.
- [18] Choi C S, Lee S M, Lim M S, *et al.* Improved light extraction efficiency in OLEDs with a perforated WO<sub>3</sub> hole injection layer fabricated by use of colloidal lithography [J]. *Optics Express*, 2012, 20(S2): A309.
- [19] Jang J H, Oh M C. Outcoupling enhancement of OLED with randomly distributed ITO pattern fabricated by maskless wet etching method [J]. *Journal of Display Technology*, 2013, 9(11): 900-903.
- [20] He Y, Hattori R, Kanicki J. Light output measurements of the organic light-emitting devices [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2000, 71(5): 2104-2107.
- [21] Xiao H P, Guo G J, Ma X Z. Influence of thermal annealing on photoelectrical properties of indium-tin oxide thin films [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(1): 013102.
- 肖和平, 郭冠军, 马祥柱. 热退火处理对氧化锡锡薄膜光电特性的影响[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(1): 013102.