

doi: 10.3788/gzxb20144301.0123001

# BePP<sub>2</sub> 沉积速率以及厚度对蓝光 OLED 性能的影响

安涛, 袁进, 林涛, 高勇

(西安理工大学, 西安 710048)

**摘 要:** 实验采用真空热蒸镀方法, 在高准确度膜厚控制仪的监控下, 制备了结构为 ITO/2T-NATA (25 nm)/NPB(30 nm)/BePP<sub>2</sub>(X nm)/Alq<sub>3</sub>(30 nm)/LiF(0.6 nm)/Al(80 nm) 的蓝光器件, 并对其发光层(BePP<sub>2</sub>) 薄膜的沉积速率以及厚度对器件的亮度、发光效率影响进行了分析和实验研究. 结果表明: 当束源炉孔径为  $\Phi 1.5$  mm, 束源炉温度在 120 °C ~ 150 °C 区域, BePP<sub>2</sub> 的蒸镀速率比较平滑, 斜率变化小, 易于膜厚精准控制, 且薄膜较致密满足器件需要; BePP<sub>2</sub> 在最佳沉积速率为 0.02 nm/s(蒸发温度为 135 °C), 且发光层厚度为 35 nm 时, 可获得启亮电压为 5.34 V、发光亮度为 9 100 cd/m<sup>2</sup>、发光效率达 4.4 cd/A 的较理想蓝光器件.

**关键词:** 有机半导体; 蓝光有机电致发光二极管; 真空蒸镀; BePP<sub>2</sub>; 沉积速率; 厚度; 发光亮度; 空穴注入层; 2T-NATA; 器件性能

中图分类号: TN383

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2014)01-0123001-5

## Impact of BePP<sub>2</sub> Deposition Rate and Thickness on the Performance of Blue Organic Light-emitting Diode

AN Tao, YUAN Jin, LIN Tao, GAO Yong

(Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

**Abstract:** Experiments using the vacuum thermal evaporation methods, under the monitoring of highly accurate film thickness controller, prepared the ITO/2T-NATA(25 nm)/NPB(30 nm)/BePP<sub>2</sub>(X nm)/Alq<sub>3</sub>(30 nm)/LiF(0.6 nm)/Al(80 nm) blue organic light-emitting diode structure, analyzed and experimental researched the organic light emitting layer of BePP<sub>2</sub> deposition rate and thickness of the organic light emitting diode luminance and luminous efficiency. Experiments show that: When beam source furnace aperture is  $\Phi 1.5$  mm, beam source furnace temperature is 120 °C ~ 150 °C, BePP<sub>2</sub> evaporation rate is smooth, the slope change is small, easy to film thickness precision control, and the film are denser to meet the needs of the device; when light-emitting layer BePP<sub>2</sub> best deposition rate is 0.02 nm/s(evaporation temperature is 135 °C), and the thickness of BePP<sub>2</sub> is 35 nm, get lights on voltage of 5.34 V, luminescence brightness of 9 100 cd/m<sup>2</sup>, 4.4 cd/A luminous efficiency of the ideal blue device can be obtained.

**Key words:** Organic semiconductor; Blue organic light-emitting diode; Vacuum deposition; BePP<sub>2</sub>; Deposition rate; Thickness; Brightness; Hole injection layer; 2T-NATA; Device performance

**OCIS Codes:** 230.3670; 310.6860; 230.4170

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 61106043)资助

第一作者: 安涛(1964—), 男, 副教授, 主要研究方向为新型功率半导体器件、新型半导体 OLED 平板显示技术与照明. Email: antao@xaut.edu.cn

通讯作者: 袁进(1989—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为新型半导体 OLED 平板显示技术与照明. Email: dhyyj1314@163.com

收稿日期: 2013-07-02; 录用日期: 2013-09-03

<http://www.photon.ac.cn>

## 0 引言

有机电致发光二极管 (organic light-emitting diode, OLED) 作为一种新型电致发光器件, 以其优越的性能在显示器行业脱颖而出. 这种器件结构简单、成本低、易于大面积生产, 抗震性能好; 主动发光, 视角范围大, 响应速度快; 发光效率高, 亮度大, 可实现全色显示和柔性显示<sup>[1-4]</sup>, 因此在显示领域具有很大的发展潜力, 有望成为继液晶之后新一代显示器的主流.

目前用于 OLED 的红、绿光材料已达到实用化要求, 而蓝光材料则相对滞后, 且蓝光通过色转换可获得红光和绿光, 因此研究高性能的蓝光材料具有重要意义. 对于全色显示来说, 蓝光材料的发光效率要达到 4~5 cd/A, CIE 色坐标需满足 (0.14~0.16, 0.15)<sup>[5-6]</sup>.

典型的荧光型有机蓝光发光材料包括 9, 10-二芳基取代的蒽衍生物、茈衍生物、苯二乙烯芳香衍生物、茈衍生物、芴衍生物. 近年来研制的单分散六臂芴基咪唑衍生物表现出非凡的蓝光发射, 其固态薄膜的荧光量子效率高达 38~75%. 基于磷光型蓝色 EL 也时有报道, 最新研究表明, 使用带有强吸电子基态的同环金属配合物形成的配合物具有深蓝色发光的潜力, 如 2009 年, 在 Inorg. Chem. 上报道的基于同环金属配合物的蓝光发射磷光材料 Ir(dfppy)<sub>3</sub>, 其色坐标 CIE<sub>xy</sub> 为 (0.14, 0.12), 远远优于 FIrPic 的蓝光<sup>[7]</sup>.

BePP<sub>2</sub> 的蒸镀温度低, 荧光效率高, 容易采用真空蒸镀的方法制备无定形、均匀致密的薄膜, 是理想的蓝光材料<sup>[8-9]</sup>. BePP<sub>2</sub> 薄膜的沉积速率以及厚度是制备有机电致蓝光器件工艺中的重要参量, 它们将直接影响

着有机发光层的成膜质量、器件的发光亮度以及其发光效率等. 本文对 BePP<sub>2</sub> 薄膜不同沉积速率以及厚度对蓝光器件性能的影响进行研究, 确定发光层最佳的 BePP<sub>2</sub> 沉积速率以及厚度, 为蓝光器件工艺制备提供重要参量.

## 1 实验

实验采用真空蒸镀法, 利用 SI-TM216 型六通道高精度石英晶体膜厚监测仪监测薄膜的生长厚度, 进而达到严格控制有机材料蒸发速率, 实现蓝光 OLED 各层制备. 器件结构为: ITO/2T-NATA (25 nm)/NPB (30 nm)/BePP<sub>2</sub> (X nm)/Alq<sub>3</sub> (30 nm)/LiF (0.6 nm)/Al (80 nm). 本文通过实验对 BePP<sub>2</sub> 不同沉积速率以及厚度对器件光电性能的影响进行研究.

### 1.1 基片清洗与处理

实验采用面积为 20×20 mm<sup>2</sup>, 方块电阻为 25Ω 平整的 ITO 玻璃作为阳极基片. 为保证真空蒸镀的有机膜品质, 首先用蘸取丙酮的纱布对 ITO 玻璃表面进行清洗; 进行掩膜、ITO 图形刻蚀; 然后对 ITO 玻璃依次进行去离子水、无水乙醇、丙酮超声清洗 10~20 min; 最后高温烘干.

### 1.2 器件制备

在样品制备过程中, 衬底温度为 60℃, 样品台转速为 22 rpm/min, 蒸镀腔体真空度保持在 1×10<sup>-5</sup> Pa 左右, 将有机材料分别放在温度可以独立控制的蒸发源 (石英舟) 中, 按照如表 1 所示的真空蒸镀工艺参量及条件进行有机层的蒸镀<sup>[10-12]</sup>.

表 1 真空蒸镀工艺参量及条件

Table 1 Vacuum deposition process parameters and conditions

Organic material	2T-NATA	NPB	Alq <sub>3</sub>	Material	LiF	Al
Beam source furnace aperture/mm	1.5	1.5	2.0	Current/A	40	50
Beam source furnace temperature/(°C)	230	110	135	Voltage/V	0.55	0.90
Organic layer film thickness/nm	25	30	30	Deposition rate/(nm·s <sup>-1</sup> )	0.08	0.155
Deposition rate/(nm·s <sup>-1</sup> )	0.16	0.13	0.18			

## 2 实验结果及分析

### 2.1 BePP<sub>2</sub> 蒸发速率研究

对于有机电致发光二极管来讲, 有机薄膜的蒸镀速率 (蒸发温度) 是决定薄膜质量和厚度的重要参量, 所以有效控制有机材料蒸镀速率不仅可提高成膜质量得到高性能器件, 而且可精准控制厚度有利于获得合适的器件特性参量. 因此, 对蓝光有机材料 BePP<sub>2</sub> 蒸发温度等工艺条件应进行实验研究. 在实验中源炉孔径为 Φ1.5 mm 条件下, 材料在不同温度下的蒸镀速率如图 1 所示.

从图 1 中可以看出, BePP<sub>2</sub> 的蒸镀速率随着蒸发

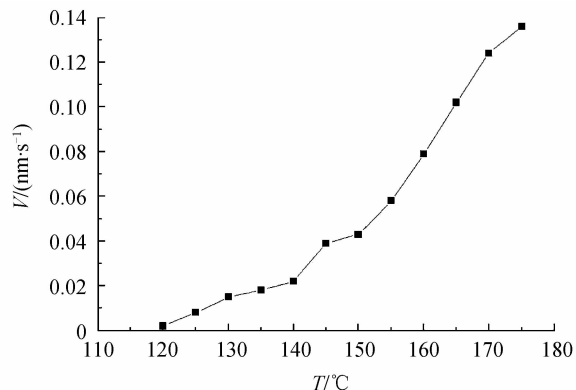


图 1 有机材料 BePP<sub>2</sub> 蒸镀速率与温度关系  
Fig. 1 The material BePP<sub>2</sub> deposition rate varies with temperature

温度的增加而增大,温度从 120℃到 175℃时,其蒸镀速率从 0.002 nm/s 增加到 0.157 nm/s. 在温度为 120℃到 160℃较低部分,蒸镀速率随温度变化较小,其变化率为 0.001 4 nm/s;而温度在 160℃到 175℃较高部分,其变化率为 0.006 6 nm/s. 因此,BePP<sub>2</sub> 的束源炉温度在 120℃~150℃区域,蒸镀速率比较平滑,斜率变化小,易于膜厚精确控制,且薄膜较致密满足器件需要.

## 2.2 BePP<sub>2</sub> 沉积速率对器件性能的影响

在室温(300K)下,将实验制备的发光面积为 20×20 mm<sup>2</sup> 器件样品,采用亮度仪、直流稳定电源及万用表等仪器进行测量,测得 BePP<sub>2</sub> 不同沉积速率时器件的电流-电压(a)、亮度-电压(b)曲线如图 2 所示.

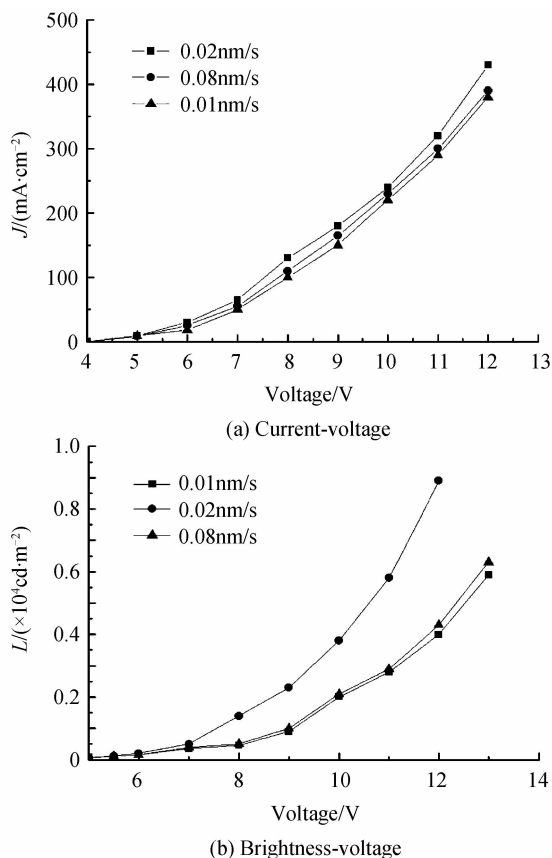


图 2 BePP<sub>2</sub> 沉积速率不同时器件性能

Fig. 2 Performance of devices with different deposit speed of BePP<sub>2</sub>

由图 2 可以看出,随电压增大,不同沉积速率下器件电流随之增大. 在低电压(<5 V)时,不同沉积速率下器件的 J-V 曲线几乎重合,相同电压下电流大小几乎一致,其原因在于低电压下器件的特性由多数载流子决定,其势垒较小,器件的驱动电压特性主要由 ITO/2T-NATA 界面的势垒来决定. 由于 3 个器件的 ITO/2T-NATA 界面的性质相同,因此 J-V 特性相同;当电压继续增大时,器件的电流密度都迅速上升,但在相同电压下,沉积速率为 0.02 nm/s 制备的器件电流

和发光亮度最大. 这是由于随着电压的增大,少数载流子的作用占主导地位,由于 BePP<sub>2</sub> 不同的沉积速率,有机发光层表面性能会有很大的差别. 因此,沉积速率将严重影响着薄膜以至于器件的性能,当 BePP<sub>2</sub> 薄膜沉积速率从 0.01 nm/s 增加 0.08 nm/s 时,有机发光层薄膜均匀性较差,形成的空隙和缺陷较多,表面粗糙不平,导致与各有机层界面间接触性较差,这些因素都将会影响载流子在有机材料中的移动,从而影响到器件的光电性能;当其沉积速率为 0.02 nm/s 时,形成的 BePP<sub>2</sub> 薄膜均匀性好,具有较好的有序性,产生较少的缺陷,致密性优良,可以使得更多的电子与空穴复合,电流增大,发光亮度高于以 0.01 nm/s 和 0.08 nm/s 沉积速率时制备的器件. 从以上分析可以得出 BePP<sub>2</sub> 的最佳沉积速率为 0.02 nm/s(蒸发温度 135℃).

## 2.3 BePP<sub>2</sub> 厚度对器件性能的影响

图 3 是 BePP<sub>2</sub> 蒸镀速率 0.02 nm/s 下,选用 5 组比较典型的的不同发光层厚度器件电流-电压、发光亮度-电压的变化.

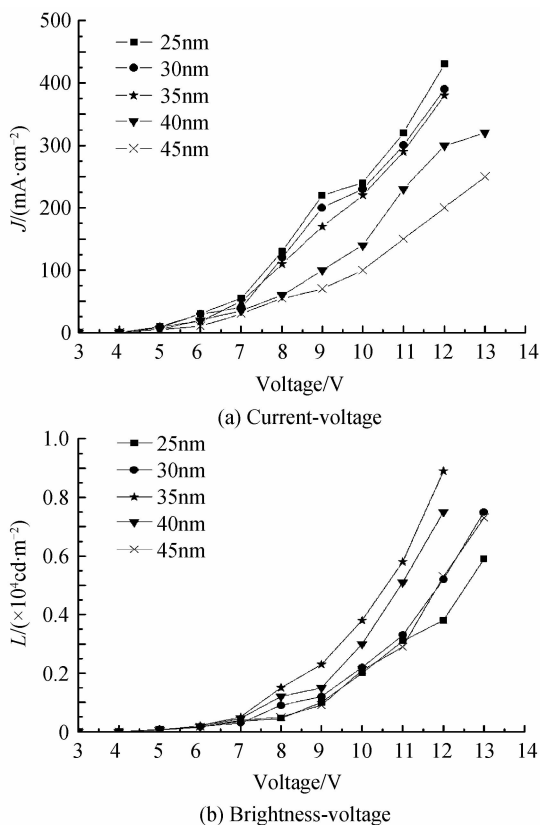


图 3 不同 BePP<sub>2</sub> 厚度器件性能

Fig. 3 Performance of devices with different thickness of BePP<sub>2</sub>

从图 3(a)可以看出,5 组器件的电流密度随驱动电压的增加而增大,并且在高电场强度与正偏压呈指数关系,当 BePP<sub>2</sub> 厚度分别为 25, 30 和 35 nm 时,电流密度相似,在相同的电压下,沉积的 BePP<sub>2</sub> 薄膜厚度越厚,器件的电流密度就越小. 这是因为在相同的电压

下,有机发光层薄膜越厚,载流子注入的能力就越弱,同时,形成空隙和缺陷较多,对载流子存在捕获效应,载流子的迁移率也会减小.此外,当 BePP<sub>2</sub> 薄膜越厚,在真空蒸镀过程中,OLED 器件的表面易形成大量针孔,这些针孔在加压的初期会由于高电场及发热的影响而产生击穿<sup>[13]</sup>.

由图 3(b)可知 5 种器件表现出不同的亮度曲线,在相同电压下,器件的发光亮度在 BePP<sub>2</sub> 厚度为 35 nm 时最大.其主要原因是 BePP<sub>2</sub> 膜从 35 nm 增大到 45 nm 时,有机发光层中的大量缺陷会使空穴-电子的碰撞以及复合几率降低,从而使器件的电流密度和发光亮度降低.同时,随着 BePP<sub>2</sub> 薄膜厚度的增加,达到相同的亮度所需要的电压就会增加,随之器件中相应的电流也会增加,在各有机层接触面处产生的焦耳热增大,由于薄膜的不均匀性,使得器件局部温度过高,有机膜脱落或者晶化,从而影响到器件的性能<sup>[14-16]</sup>.当 BePP<sub>2</sub> 薄膜厚度从 35 nm 减小到 25 nm 时,有机发光层中激子复合区将靠近传输层,从而使激子在发光层中发生辐射跃迁时发射光子的几率减小,导致了器件发光亮度的降低.

BePP<sub>2</sub> 不同薄膜厚度对器件性能的影响如表 2 所示.由表 2 可以看出,器件起亮电压随厚度的增加而增大,其中 BePP<sub>2</sub> 厚度为 25 nm 时起亮电压最低,其主要原因是:在 OLED 中,载流子注入主要是隧穿机制.根据隧穿理论,器件中载流子的隧穿几率  $R_j$  为

$$R_j \propto E \exp \left\{ -\frac{\pi^2}{h} (2mE_g)^{1/2} \left[ \frac{E_g}{qE} \right] \right\} \quad (1)$$

$$E = V/d \quad (2)$$

式中: $E$  为电场强度, $V$  为外加电压, $d$  为有机膜厚度, $E_g$  为带隙宽度.

表 2 BePP<sub>2</sub> 不同厚度对器件性能的影响  
Table 2 Effects of different thickness of BePP<sub>2</sub> on characteristics of devices

BePP <sub>2</sub> thickness/nm	The turn-on voltage/V
25	5.14
30	5.25
35	5.34
40	5.56
45	5.68

从式(1)和式(2)中可知,载流子的隧穿几率随电场强度而变化,即随着有机层膜厚度的改变而变化.因此,器件中发光层厚度变化时将使载流子的隧穿几率发生变化.器件的有机层厚度越大,要达到相同的电场强度所需要的电压就会越大,器件的起亮电压就会相应增加.因此,降低有机层的厚度可以减小器件的起亮电压.但若其厚度太小,由于膜的不均匀性易造成器件短路,器件的发光性能较差.

## 2.4 器件的发光效率

本文采用 BePP<sub>2</sub> 最佳蒸镀速率 0.02 nm/s 制备了 5 种不同发光层厚度的器件,并在 12 V 电压下进行了测试.其器件最大发光效率随发光层厚度变化如图 4.

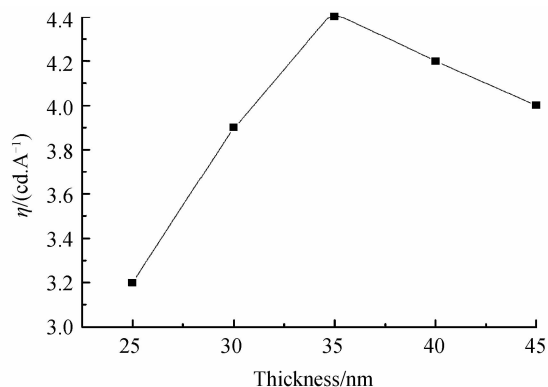


图 4 电压为 12 V 时不同厚度器件发光效率

Fig. 4 The luminescence of devices with different thickness of BePP<sub>2</sub> at 12 V

从图 4 中可以看出,随着发光层厚度从 25 nm 增加到 35 nm 时,器件的发光效率随之增加;当厚度从 35 nm 增加到 45 nm 时,发光效率逐步减小;在厚度为 35 nm 时,发光效率达到 4.4 cd/A 最大.综合考虑器件  $J$ - $V$ 、 $L$ - $V$  特性及发光效率等特性,最终确定有机发光层 BePP<sub>2</sub> 的最佳蒸镀速率为 0.02 nm/s,最佳厚度为 35 nm.在器件结构为:ITO/2T-NATA(25 nm)/NPB(30 nm)/BePP<sub>2</sub>(35 nm)/Alq<sub>3</sub>(30 nm)/LiF(0.6 nm)/Al(80 nm)时,获得了起亮电压为 5.34 V,最大工作电流为 445 mA/cm<sup>2</sup>,发光亮度为 9 100 cd/m<sup>2</sup>,发光效率为 4.4 cd/A 较理想的蓝光器件.

## 3 结论

本文采用真空热蒸镀方法,在高准确度膜厚控制仪的监控下,实现有机薄膜功能材料的精确蒸镀.对结构为 ITO/2T-NATA/NPB/BePP<sub>2</sub>/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al 蓝光器件有机发光层材料 BePP<sub>2</sub> 蒸镀速率与温度的关系、以及其沉积速率和厚度对器件光电性能的影响进行研究.实验结果表明:当束源炉孔径为  $\Phi 1.5$  mm,束源炉温度在 120℃~150℃ 区域,BePP<sub>2</sub> 的蒸镀速率比较平滑,斜率变化小,易于膜厚精确控制,且薄膜较致密满足器件需要.在其它有机功能材料沉积速率和厚度不变的情况下,BePP<sub>2</sub> 的厚度为 35 nm,沉积速率为 0.02 nm/s 时,获得了起亮电压为 5.34 V、发光亮度为 9 100 cd/m<sup>2</sup>、发光效率达 4.4 cd/A 较为理想的蓝光器件.

### 参考文献

- [1] JIA Yong, DENG Zhen-bo, XIAO Jing, *et al.* The effect of PBD as electron transporting layer in Alq<sub>3</sub>:DCJTb organic light emitting devices[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2008, **29**(1): 23-26.

- 贾勇, 邓振波, 肖静, 等. 电子传输层 PBD 对 Alq<sub>3</sub>:DCJTb 电致发光器件的影响[J]. 发光学报, 2008, **29**(1): 23-26.
- [2] HAN Shi-liang, YUAN Yong-bo, LIAN Jia-rong, *et al.* The effects of ITO anode resistance on OLEDs performance[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2008, **29**(3): 429-432.  
韩世良, 袁永波, 连加荣, 等. ITO 阳极电阻对有机电致发光器件性能的影响[J]. 发光学报, 2008, **29**(3): 429-432.
- [3] THOMSCHKE M, NITSCHKE R, *et al.* Optimized efficiency and angular emission characteristics of white top-emitting organic electroluminescent diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, **94**(8): 083303-083305.
- [4] GUO Guo-yu, LI Chuan-nan. Organic light-emitting device with Li<sub>3</sub>N n-type doped electron injecting layer [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(2): 194-198.  
崔国宇, 李传南. 采用 Li<sub>3</sub>N n 型掺杂层作为电子注入层的 OLED 器件研究[J]. 光子学报, 2011, **40**(2): 194-198.
- [5] YANG Ding-yu, JIANG Meng-heng, TU Xiao-qiang, *et al.* Research on molecular organic electroluminescent [J]. *New Chemical Materials*, 2007, **35**(11): 4-7.  
杨定宇, 蒋孟衡, 涂小强, 等. 有机小分子发光材料的研究[J]. 化工新型材料, 2007, **35**(11): 4-7.
- [6] XIAO Li-xin, HU Shuang-yuan, KONG Sheng, *et al.* Small organic molecules for electroluminescence [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(7): 1895-1903.  
肖立新, 胡双元, 孔胜, 等. 蓝色荧光小分子电致发光材料[J]. 光学学报, 2010, **30**(7): 1895-1903.
- [7] MI Bao-xiu, WANG Hai-shan, GAO Zhi-qiang, *et al.* Development of devices and materials for small molecular organic light-emitting diodes and hurdles for applications [J]. *Progress in Chemistry*, 2011, **23**(1): 136-151.  
密保秀, 王海珊, 高志强, 等. 小分子有机电致发光器件和材料的研究及应用[J]. 化学进展, 2011, **23**(1): 136-151.
- [8] YU Yang, TAI Peng, KAI Qi-ye, *et al.* High-efficiency and high-quality white organic light-emitting diode employing fluorescent emitters [J]. *Organic Electronics*, 2011, **12**(1): 29-33.
- [9] LU Dan, GUO Jian-hua. Efficient blue electroluminescent devices based on hydroxyphenyl-pyridine beryllium complex [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2005, **26**(2): 237-241.
- 陆丹, 郭建华. 吩基吡啶铍(Bepp<sub>2</sub>)配合物的高效蓝光器件[J]. 发光学报, 2005, **26**(2): 237-241.
- [10] AN Tao, XIA Yan-feng. Hole injection layer effect on red OLED performance [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2013, **42**(1): 24-27.  
安涛, 夏艳峰. 发光层掺杂对红光 OLED 性能影响研究[J]. 光子学报, 2013, **42**(1): 24-27.
- [11] GUO Run-da, WANG Peng, CHEN Yu, *et al.* A method for improving the color purity and angle-dependent character of red top-emitting organic light-emitting device [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2013, **42**(1): 1-5.  
郭闰达, 王鹏, 陈宇, 等. 一种改善红光顶发射 OLED 色纯度及角度依赖特性的方法研究[J]. 光子学报, 2013, **42**(1): 1-5.
- [12] MA Feng-ying, SU Jian-po, CHENG Dong-ming, *et al.* High efficiency high brightness red emission microcavity organic light-emitting diodes [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(8): 1397-1399.  
马凤英, 苏建坡, 程东明, 等. 高效高亮度有机红光微腔发光二极管[J]. 光子学报, 2007, **36**(8): 1397-1399.
- [13] YAO Ning, LI Quan-you, WANG Ying-jian, *et al.* Impact to flexible organic light emitting devices of LiF [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2009, **38**(2): 450-454.  
姚宁, 李全友, 王英俭, 等. LiF 对柔性有机电致发光器件性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2009, **38**(2): 450-454.
- [14] OLIVEIRA F A C, CURY L A, RIGHI A, *et al.* Temperature effects on the vibronic spectra of BEH-PPV conjugated polymer films [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2003, **119**(18): 9777-9782.
- [15] MU Qiang, ZHANG Mai-li, ZHANG Fang-hui, *et al.* Effect of thickness and deposit speed on the performance of OLED [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2005, **20**(6): 508-511.  
牟强, 张麦丽, 张方辉. Alq<sub>3</sub> 厚度以及沉积速率对 OLED 性能的影响[J]. 液晶与显示, 2005, **20**(6): 508-511.
- [16] KUMAR A, BHATNAGAR P K, MATHUR P C, *et al.* Temperature and electric-field dependences of hole mobility in light-emitting diodes based on poly [J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, **98**(2): 24502-24504.