

文章编号: 1000-7032(2016)01-0088-06

基于 Al_2O_3 封装薄膜的 OLED 水汽透过率测试方法及系统研究

段 玮^{1,2}, 李 晟^{1,2}, 张 浩², 张志林², 张建华^{1,2*}

(1. 上海大学 机电工程与自动化学院, 上海 200072;

2. 上海大学 新型显示技术及应用集成教育部重点实验室, 上海 200072)

摘要: 水汽透过率(WVTR)是衡量有机电致发光器件(OLED)封装薄膜性能的重要参数之一。本文研究了基于钙电学法的 WVTR 测试方法,设计并研制了可满足 OLED 水汽透过率测试精度和功能要求的测试系统,测试精度达 $1 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,量程为 $10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,可同时完成 20 个样品的快速、精确测量。利用本系统对采用原子层沉积技术制备的不同厚度 Al_2O_3 封装薄膜的 WVTR 进行了测试研究,结果表明, Al_2O_3 薄膜具有良好的水汽阻挡性能。

关键词: 有机电致发光器件; 水汽透过率; 钙电学测量法; 多通道测试系统; 薄膜封装

中图分类号: TP274; TN383⁺.1

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20163701.0088

Test Method and System of Water Vapor Transmission Rate Based on Al_2O_3 Encapsulated Thin-film for OLEDs

DUAN Wei^{1,2}, LI Sheng^{1,2}, ZHANG Hao², ZHANG Zhi-lin², ZHANG Jian-hua^{1,2*}

(1. School of Mechatronics and Automation, Shanghai University, Shanghai 200072, China;

2. Key Laboratories of Advanced Display and System Application (Shanghai University), Ministry of Education, Shanghai 200072, China)

* Corresponding Author, E-mail: jhzhang@oa.shu.edu.cn

Abstract: For encapsulated thin film of the organic light emitting devices and flexible electronic devices, water vapor transmission rate (WVTR) is one of the most important parameters to evaluate the performance of thin film. In this paper, the method of calcium electrical test was studied. Based on this method, a new type of water vapor transmission measurement system was designed and developed, which can meet the requirement of accuracy and rapidity for WVTR testing of OLED. The results show that the precision of the system is $1 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ and the range is $10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. The system can measure 20 samples rapidly and accurately at the same time. Deposited by atomic layer deposition, the WVTR of the different thickness Al_2O_3 thin films encapsulated layers (TFE) were studied. The results show that Al_2O_3 thin film has low water vapor barrier properties.

Key words: organic light emitting devices; water vapor transmission rate; electrical calcium test; multi-channel measurement system; thin film encapsulation

收稿日期: 2015-10-08; 修订日期: 2015-11-20

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2015CB655005); 上海市优秀学术带头人(14XD1401800); 上海市平板显示工程技术研究中心(14DZ2280900)资助项目

1 引 言

有机电致发光器件(Organic light emitting devices, OLED)具有主动发光、响应速度快、可柔性穿戴等优点,在照明和显示领域有广泛的应用前景^[1-2]。而在 OLED 技术发展中,高可靠性封装技术成为急需解决的关键问题之一。随着 OLED 显示照明技术向柔性、大尺寸、轻薄化方向发展,薄膜封装成为最有潜力的新兴封装技术。薄膜水汽透过率(Water vapor transmission rate, WVTR)是评价薄膜封装最主要的技术参数,高精度水汽透过率测试方法是研究封装薄膜性能的基础。

目前,测试薄膜 WVTR 的方法主要有库仑电量法和放射性同位素示踪法。库仑电量法是利用库仑电量传感器进行检测,其测试精度为 $5 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 。放射性同位素示踪法的测量精度为 $2 \times 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,这种方法测试费用昂贵,采用的放射性物质有一定危险性,对设备和实验室条件要求比较苛刻,同时涉及到的实验参数多,难以控制^[3]。所以研究一种快速、简单、精度高的 WVTR 测试方法及系统是十分必要的。

本文研制了一套基于钙电学测量法的多通道水汽透过率测试系统,精度达到 $1 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 。该测试系统采用广泛应用于系统测试的软件开发平台 LabVIEW^[4],实现了高精度、多样品测试、全自动、操作简单的测试要求。利用该系统,我们对不同厚度 Al₂O₃ 薄膜的 WVTR 进行了测试,结果表明,Al₂O₃ 薄膜具有良好的水汽阻挡性能。

2 水汽透过率测试原理

2.1 水汽透过率

水汽透过率是表征封装薄膜对水汽阻挡效果的物理量,其定义是在一定的温度和湿度环境下,单位面积和时间内透过封装薄膜的水汽质量。瞬态水汽透过率^[5]可表示为:

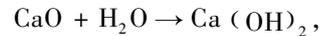
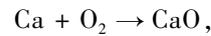
$$\eta_{\text{WVTR}}(t) = \frac{DC_s}{l} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{Dn^2 \pi^2 t}{l^2}\right) \right], \quad (1)$$

式中: η_{WVTR} 为待测器件的水汽透过率($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$), D 为封装材料的扩散系数($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), C_s 为环境中的水汽浓度值($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), l 为封装薄膜的厚度(m)。

在一定的测试环境中,经过吸收和扩散过程,水分子在固体膜中的渗透达到稳定,即 η_{WVTR} 达到稳定状态。稳定状态下的 η_{WVTR} 是研究封装薄膜水汽阻挡性能的主要参数。

2.2 钙电学测量法

钙是活泼的导电金属,极易与环境中的水汽和氧气发生化学反应^[5]:



反应生成的 Ca(OH)₂ 和 CaO 不导电,引起钙膜电阻发生变化。因此利用钙作为测试传感器,通过测量其电阻与时间的变化率,可以推算出封装薄膜的 η_{WVTR} 。

之前相关文献报道指出,钙优先与水发生反应,再与氧气反应^[6],所以本文仅需研究水汽渗透对器件的影响,忽略氧气的影响。

渗透的水汽与钙膜反应发生均匀腐蚀,剩余厚度 h 的钙膜电阻 R 为:

$$R = \frac{\delta \cdot L}{W \cdot h}, \quad (2)$$

式中: δ 为钙电阻率, L 为钙膜长度, W 为钙膜宽度, h 为钙膜剩余厚度。

而 η_{WVTR} 与剩余厚度 h 关系式如下:

$$\eta_{\text{WVTR}} = -n \frac{M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Ca})} \rho \frac{dh}{dt}, \quad (3)$$

式中: n 为反应系数, $M(\text{H}_2\text{O})$ 为水的摩尔质量, $M(\text{Ca})$ 为钙的摩尔质量。

联立公式(2)和(3),推算出稳态水汽透过率^[7]为:

$$\eta_{\text{WVTR}} = -n \frac{M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Ca})} \delta \rho \frac{L}{W} \frac{d(1/R)}{dt}, \quad (4)$$

式中: ρ 为钙密度, $1/R$ 为钙电导。

式(4)表明,封装薄膜的 η_{WVTR} 正比于 $d(1/R)/dt$ 。据此,我们得到钙膜电导变化随时间的关系曲线,即 $G-t$ 曲线,拟合该曲线中的线性部分得出斜率,代入式(4)即可求出 η_{WVTR} 。

3 多通道水汽透过率测试系统

如图1所示,根据 OLED 封装薄膜 WVTR 测试需求,我们设计了整个测试系统:

(1)设计的系统具有 20 个独立控制的测试通道,即 20 个样品盒单元;

(2)设计的测试通道采用开尔文四探针法,每个测试探针输出一根测试信号线,安插在转接板上;

(3)转接板通过 D-SUB 50pin 接口将测试数据传输给安装在数字源表(HIOKI-RM3545)上的多通道测试板卡;

(4)设计两路 RS232 串口分别与上位机和数据显示单元进行全双工通信。

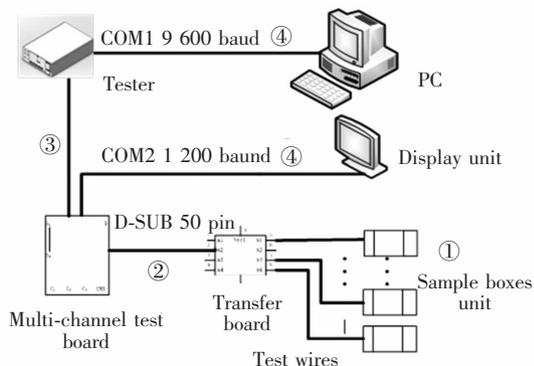


图 1 系统构成示意图

Fig. 1 Constitutive diagram of the system

上位机对测试过程进行实时监控,当测试钙膜完全腐蚀断开时,自动给上位机发送指令,关闭对该样品采样,并对测试数据进行储存,完成样品测试。

3.1 微电阻计的精度选择

根据 OLED 对于封装薄膜 WVTR 的测试要求,测试精度设计要达到 $1 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 。微电阻计的精度选择是指要达到 $1 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,即微电阻计测量值所要达到的最小分辨率。由前述化学反应方程式可知, $1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 水要消耗钙 $1.125 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,则每天消耗钙膜厚度 Δh 为 $7.25806 \times 10^{-13} \text{ m}$,微电阻计的精度可表示为:

$$\Delta R = \frac{\rho \cdot L}{W} \left(\frac{1}{h_2} - \frac{1}{h_1} \right) =$$

$$\frac{\rho \cdot L}{W} \left(\frac{\Delta h}{h_1 \cdot h_2} \right) = 0.709475254 \frac{L}{W} \mu\Omega, \quad (5)$$

通常在 OLED 器件结构中, L/W 取值在 1 ~ 6 之间,代入式(5)可知,微电阻计的精度要达到 $10^{-6} \Omega$ 。

3.2 接触电阻对测试准确度的影响

由于是非稳态扩散,水汽在扩散过程中,通过各处的扩散通量 J 随着时间 t 和距离 x 在变化。

由菲克扩散第二定律定义该封装模型的初始条件和边界条件:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (6)$$

式中: C 为扩散物质的体积浓度, t 为扩散时间, x 为距离。通过 Laplace 变换和分离变量法,渗透水汽量 $Q(t)$ 为:

$$Q(t) = \frac{DtC_s}{l} - \frac{lC_s}{6} - \frac{2lC_s}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2 n^2 t}{l^2}\right), \quad (7)$$

由于 $Q(t)$ 的增大,钙膜厚度会随时间 t 呈线性变化:

$$d(t) = d_0 - \frac{u_{Ca}}{2\rho} \times Q(t), \quad (8)$$

式中: d_0 为钙膜初始厚度, u_{Ca} 为钙相对原子质量。由公式(2)可推出:

$$R_{Ca}(t) = \frac{L}{W\sigma} \times \frac{1}{d(t)},$$

$$G_{Ca}(t) = \frac{W\sigma}{L} \times d(t), \quad (9)$$

式中: $R_{Ca}(t)$ 为钙膜电阻真实值, $G_{Ca}(t)$ 为钙膜电导真实值。实际测量中存在接触电阻 R_e ,则钙膜电阻和电导实际测量值为:

$$R'_{Ca}(t) = R_e + R_{Ca}(t),$$

$$G'_{Ca}(t) = \left\{ R_e + \frac{L}{W\sigma} \left[d_0 - \frac{u_{Ca}}{2\rho} \cdot \frac{DtC_s}{l} - \frac{lC_s}{6} - \frac{2lC_s}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2 n^2 t}{l^2}\right) \right] \right\}^{-1}, \quad (10)$$

式中: $R'_{Ca}(t)$ 为钙膜电阻实际测量值; $G'_{Ca}(t)$ 为钙膜电导实际测量值。

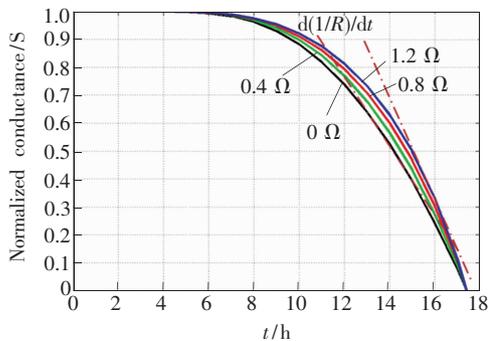


图 2 接触电阻对测量结果的影响

Fig. 2 Effect of contact resistance on the measurement results

图 2 是模拟不同大小接触电阻对测量钙膜电导和样品 WVTR 的影响, $R_e = 0, 0.4, 0.8, 1.2 \Omega$ 。

可以看出,接触电阻不会影响样品总体的腐蚀时间,但由于接触电阻的存在,曲线的线性区域发生变化,即会影响 $d(1/R)/dt$,进而影响计算出的 WVTR。而且接触电阻越大,WVTR 就越大,所以接触电阻对测量 WVTR 的准确性有影响。

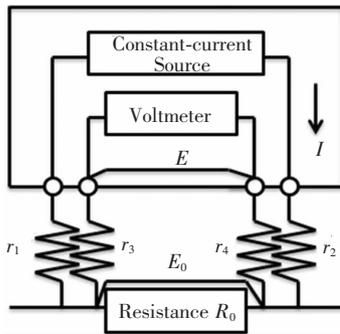


图 3 开尔文四探针法示意图

Fig. 3 Schematic diagram Kelvin four-probe sensing

为消除接触电阻带来的测试误差,我们采用开尔文四探针法进行测试夹具设计,如图 3 所示。采用开尔文四探针法时,不会受到接触电阻 $r_1 \sim r_4$ 的影响,电阻实际测量值即为被测电阻的真实值^[8],能够消除接触电阻带来的误差。因此,本文

按照开尔文四探针测试法进行电路设计:

(1) 每个测试探针点都有一条激励线和一条检测线,各自构成独立回路;

(2) 在检测线回路中设计极高的输入阻抗 ($10\text{ G}\Omega$ 以上),使流过检测线的电流近似为 0,保证测试精度;

(3) 同时设计了具有双探针的测试夹具,保证测试过程中有良好的欧姆接触,消除了测试初期电阻值的反常跳动,提高了系统测试的稳定性和准确性。

3.3 测试系统软件开发与仪器研制

测试系统软件功能设计如图 4(a) 所示,包括用户管理模块、系统通信模块、数据采集和处理模块、数据显示模块、数据保存模块和数据分析模块,实现在线用户登录,数据实时采集、处理、显示、存储、提取和分析计算等功能。

基于 LabVIEW,我们开发了测试软件。采用 Grubbs 算法和中值滤波算法消除数据中的粗大误差,实现对数据的实时平滑处理。采用 Bisquare 算法,完成了 $G-t$ 曲线线性部分的拟合,使拟合直线准确可信。整个仪器的实物图如图 4(b) 所示。

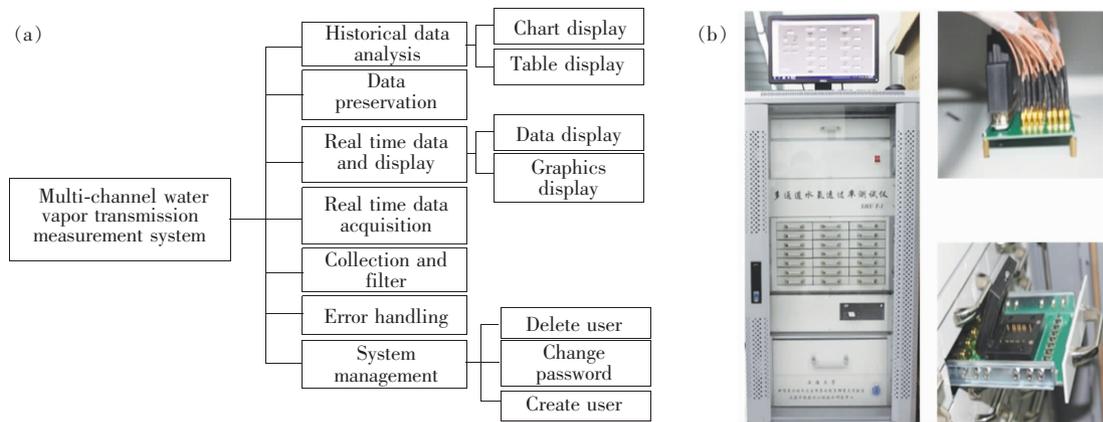


图 4 软件功能设计(a)与仪器实物图(b)

Fig. 4 Software function design of the system (a) and the instrument photos (b)

4 实验与结果分析

4.1 测试样品制备

图 5 为薄膜封装测试样品示意图^[9]。样品尺寸为 $30\text{ mm} \times 40\text{ mm}$,其中钙膜长 11.8 mm ,宽 2 mm 。利用真空蒸发设备在玻璃基板上蒸镀 200 nm 钙薄膜,在氮气保护条件下将样品转移到原子层沉积(Atomic layer deposition, ALD)设备中,使

用三甲基铝和水作为前驱体,分别沉积厚度为 $20, 80, 90, 150, 200\text{ nm}$ 的 Al_2O_3 封装薄膜样品,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $40\%\text{ RH}$ 环境下,利用该系统在线测试样品的 WVTR。

选择典型绿色 OLED 器件(ITO(150 nm)/NPB(30 nm)/ Alq_3 (30 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(100 nm)),利用 ALD 沉积 90 nm Al_2O_3 封装薄膜,并测试器件寿命。

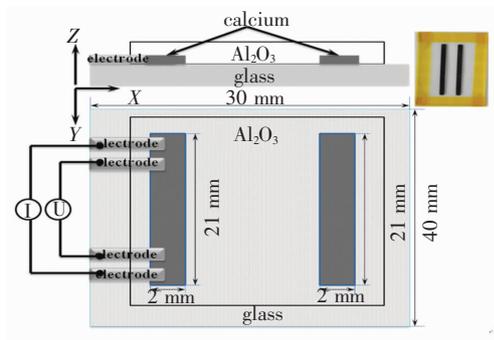


图 5 测试样品封装示意图

Fig. 5 Schematic diagram of the encapsulated sample

4.2 实验结果验证与分析

图 6 是在 25 °C、40% RH 环境下,利用该系统对不同厚度 Al₂O₃ 封装薄膜进行测试所得到的 *G-t* 曲线,横纵坐标分别表示时间和归一化电导。拟合 *G-t* 曲线中的线性部分得到斜率,即 $d(1/R)/dt$,代入公式(4)计算出不同厚度 Al₂O₃ 封装薄膜的 WVTR,如表 1 所示。由表 1 可知,200 nm Al₂O₃ 封装薄膜的稳态 WVTR 为 $2.02422 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,其测试结果与文献报道数据一致^[9-10],所以本文基于钙电学法研制的测试系统

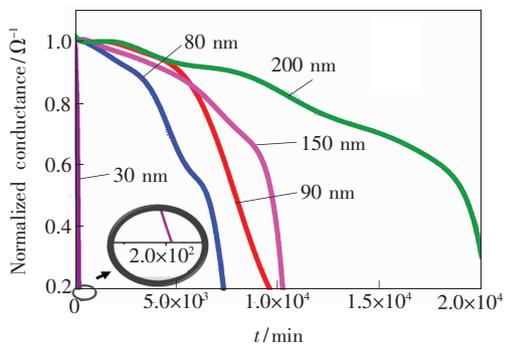


图 6 不同厚度 Al₂O₃ 封装薄膜的 *G-t* 曲线

Fig. 6 *G-t* curves of the samples with different thickness of Al₂O₃ encapsulation thin film

表 1 不同厚度 Al₂O₃ 封装薄膜的 WVTR

Tab. 1 WVTR of the samples with different thickness of Al₂O₃ encapsulation thin film

Thickness/ nm	$d(1/R)/$ dt	WVTR/ ($10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)
30	0.260 11	837.094
80	0.028 05	90.282
90	0.026 94	86.703
150	0.002 02	6.499 79
200	0.000 628	2.024 22

具有良好的准确性。另外,从表中可以看出,随着 Al₂O₃ 厚度增加,其 WVTR 逐渐降低。30 nm Al₂O₃ 封装薄膜 WVTR 为 $8.37094 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,200 nm Al₂O₃ 封装薄膜 WVTR 为 $2.02422 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,提高了两个数量级,具有较高的水汽阻挡效果,对器件保护更佳。

我们测试了 90 nm Al₂O₃ 封装的绿光 OLED 器件寿命,其发光亮度和电压随时间的变化曲线如图 7 所示(初始亮度为 1 250 cd/m²),插图是器件分别在 39 h 和 64 h 时的发光图片。从图 7 可以看出,器件亮度半衰期寿命为 102.3 h。单层 Al₂O₃ 薄膜具有一定的水汽阻挡效果,能够提高器件的寿命,但尚不能满足 OLED 器件的高可靠封装要求,需要开发更高阻挡性能的薄膜封装工艺和结构。

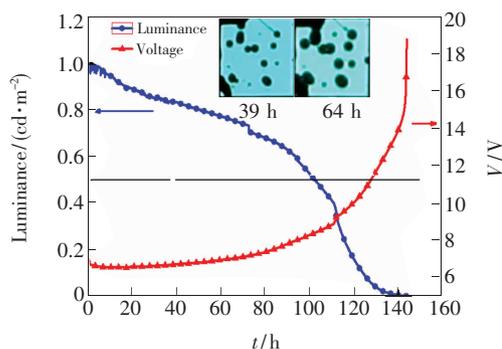


图 7 发光亮度和电压随时间的变化曲线

Fig. 7 Luminance and voltage vs. time of the device with Al₂O₃ thin film passivation

5 结 论

研究了基于钙电学法的水汽透过率测试方法,并根据其原理设计完成了多通道、全自动测试系统。分析了接触电阻对测试结果的影响,采用开尔文四探针法设计了测试夹具,消除了接触电阻所带来的测试误差。该测试系统设计精度为 $1 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,量程为 $10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,并开发配套测试软件,实现多通道实时数据采集、显示、储存和提取功能。

利用该系统对不同厚度 Al₂O₃ 封装薄膜的 WVTR 进行了测试。结果表明,随着 Al₂O₃ 薄膜厚度的增加,其 WVTR 逐渐减小。200 nm Al₂O₃ 封装薄膜的 WVTR 为 $2.02422 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,比 30 nm Al₂O₃ 封装薄膜提高了两个数量级。本测试系统为 OLED 薄膜封装工艺制备和新材料开发提供了一种良好的测试方案。

参 考 文 献:

- [1] 杨永强,段羽,陈平,等. 低温原子层沉积氧化铝作为有机电致发光器件的封装薄膜 [J]. 发光学报, 2014, 35(9): 1087-1092.
YANG Y Q, DUAN Y, CHEN P, *et al.*. Deposition of Al_2O_3 film using atomic layer deposition method at low temperature as encapsulation layer for OLEDs [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 35(9):1087-1092. (in Chinese)
- [2] 崔荣朕,唐艳茹,马玉芹,等. 蓝色有机电致发光材料及器件的研究进展 [J]. 应用化学, 2015, 32(8):855-872.
CUI R Z, TANG Y R, MA Y Q, *et al.*. Research progress of investigation on organic blue materials and diodes [J]. *Chin. J. Appl. Chem.*, 2015, 32(8):855-872. (in Chinese)
- [3] RIEDE M, MUELLER T, TRESSW, *et al.*. Small-molecule solar cells-status and perspectives [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(42):424001-1-6.
- [4] 李玉霞,孟浩然,张斌,等. 基于 LabView 的伺服转台 Stribeck 摩擦测量系统 [J]. 液晶与显示, 2015, 30(1): 180-185.
LI Y X, MENG H R, ZHANG B, *et al.*. Stribeck friction measure system of serco table based on LABVIEW [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2015, 30(1):180-185. (in Chinese).
- [5] EUN H S, YOUNG W P, JIN H C. The flexible Ca-test: An improved performance in a gas permeability measurement system [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2011, 82(5):054702-1-7.
- [6] SCHUBERT S, KLUMBIES H, MÜLLER-MESKAMP L, *et al.*. Electrical calcium test for moisture barrier evaluation for organic devices [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2011, 82(9):094101-1-8.
- [7] KEMPEI M D, REESE M O. Evaluation of the sensitivity limits of water vapor transmission rate measurements using electrical calcium test [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2013, 84(2):025109-1-6.
- [8] CROS S, FIRON M, LENFANT S, *et al.*. Internal sensor compensation for increased Ca test sensitivity [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2014, 85(7):075102-1-6.
- [9] ZHANG H, DING H, WEI M J, *et al.*. Thin film encapsulation for organic light-emitting diodes using inorganic/organic hybrid layers by atomic layer deposition [J]. *Nanoscale Res. Lett.*, 2015, 10:169-175.
- [10] JIN S P, H C, H K C, *et al.*. Thin film encapsulation for flexible AM-OLED: a review [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 2011, 26(3):034001-1-6.



段玮(1990 -),男,安徽池州人,硕士研究生,2013年于上海大学获得学士学位,主要从事钙膜水汽透过率测试系统的研究。
E-mail: fqd2009@163.com



张建华(1972 -),女,湖北恩施人,教授,博士生导师,1999年于上海大学获得博士学位,主要从事高功率LED、OLED器件和薄膜技术等方面的研究。
E-mail: jh Zhang@oa.shu.edu.cn