

# 柔性有机发光器件封装材料气体渗透率的质谱法测量

李军建 李树林 齐童 冯鹏斌

(电子科技大学光电信息学院, 四川 成都 610054)

**摘要** 柔性有机电致发光器件(FOLED)封装材料的研究已成为目前国内外 FOLED 研究的热点。如何测量水蒸汽、氧气和其他活性气体对 FOLED 封装材料的渗透率,是 FOLED 封装材料研究的一个重要课题。提出用质谱分析技术解决柔性有机电致发光器件封装材料气体渗透率的测量问题,建立了一个封装材料渗透率的质谱法测量系统。介绍了该系统的原理,利用该系统测量了水蒸汽、氧气和二氧化碳等气体对 PET 塑料,以及水蒸汽对 ITO 薄膜、银薄膜等材料的渗透率。所获得的实验结果与其他文献报道的数据进行了比较,证明质谱法测量的结果是可信的。

**关键词** 柔性有机电致发光器件; 封装; 渗透; 测量; 质谱

中图分类号 TN383 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL200835s2.0297

## Measuring Gas Permeability through Packaging Materials of FOLED by Mass Spectrum Technology

Li Junjian Li Shulin Qi Tong Feng Pengbin

(School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 610054, China)

**Abstract** The study on packaging materials of flexible organic light-emitting devices (FOLED) has become a hot spot of FOLED research. How to measure the transmission rates of water vapor, oxygen and other active gas through the encapsulation materials of FOLED is an important question of the FOLED packaging material research. A new method for measuring the gas transmission rates through packaging materials of FOLED by mass spectrum technology is provided in this paper. A mass spectrum measuring system is established for determine the permeability of the packaging materials. The principle of the measuring system is introduced. Permeation rates of water vapor, oxygen and carbon dioxide through PET plastic film, and of water vapor through ITO film and silver film were measured. The measurement results are credible by comparing the data with which other literature reported.

**Key words** flexible organic light-emitting devices; permeability; packaging; measurement; mass spectrum

## 1 引 言

近年来国内外学者对有机电致发光器件(OLED)的寿命问题进行了大量的研究,发现影响 OLED 寿命和稳定性的主要问题是有机发光材料对水蒸气和氧气的侵入特别敏感<sup>[1]</sup>。要研制有足够寿命和高可靠性的有机发光器件,除了研制对水蒸气、氧气和其他有害气体有良好稳定性的有机发光材料外,研究出具有高阻隔性的封装材料和结构也是必须要解决的重要问题<sup>[2]</sup>。由于柔性有机封装材料对

气体的阻隔性比无机材料差很多,对于柔性有机发光器件(FOLED)而言,封装问题就更具有重要意义<sup>[3,4]</sup>。为此国内外学者做了很多研究工作,研制出了氮化硅薄膜<sup>[5]</sup>、光聚合聚丙烯酰胺薄膜<sup>[6]</sup>、Barix 薄膜<sup>[7,8]</sup>等一系列对水蒸气和氧气具有高阻隔性的材料。要研制高阻隔性的封装材料,首先要解决如何测量水蒸气、氧气和其他活性气体对封装材料的渗透率这一关键问题。目前采用的方法主要是称重法(WVP 法)<sup>[9]</sup>、钙膜腐蚀法<sup>[10]</sup>和湿度传感

**基金项目:** 国家自然科学基金(60677011)资助课题。

**作者简介:** 李军建(1957—),男,硕士,副教授,主要从事光电子技术、显示器件与技术 and 电真空技术等方面的研究。

E-mail: jjli@uestc.edu.cn

器法<sup>[9]</sup>。

WVP 法和钙膜腐蚀法等用于有机发光器件封装材料阻隔性的测量和评价,其优点是技术上比较容易实现,被测渗透气体产生的效应是累积式的,灵敏度比较高。其缺点是:1)不能实现对除水蒸气之外的其他气体的渗透率的测量;2)测量速度慢,需要长时间的实验才能得到测量结果。为了解决这些问题,本文提出了采用质谱分析技术测量封装材料气体渗透率的方法。

## 2 质谱法测量渗透率的原理

质谱分析技术是真空科学与技术领域中发展很成熟的气体分压强测量技术,目前最小可检气体分压强可做到  $10^{-13} \sim 10^{-14}$  Pa,并且能够测量所有种类的气体,测量速度达到毫秒级。将质谱技术用于 OLED 封装材料渗透的研究,可以解决测量各种气体对封装材料的渗透率的问题,并且可以实现快速测量。

质谱法测量气体对阻隔材料的渗透率的原理如图 1 所示。

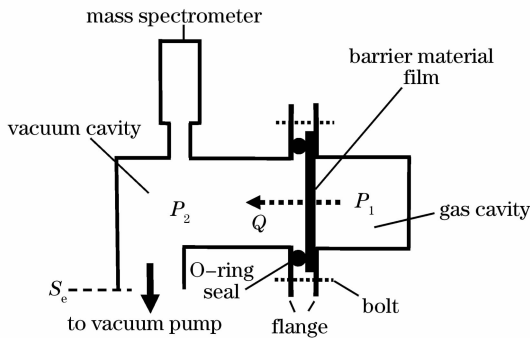


图 1 质谱法测量封装材料渗透率的原理图

Fig. 1 Schematic diagram of measuring the gas permeability through barrier materials by mass spectrum technology

图 1 中被测量的阻隔材料薄膜密封在真空腔端口上,用真空泵把真空腔内的压强抽到超高真空,被测薄膜的另一侧的气体腔压强也抽为低真空,此时薄膜两侧的压强差很小,渗透过薄膜的气体量很小,可忽略不计,此时真空腔中的压强可认为是真空系统放气所形成的本底压强。用质谱仪测量真空腔中的本底气体质谱图,得到本底气体中待测量渗透气体的分压强  $P'_2$ 。当气体腔中充入压强为  $P_1$  的渗透气体后( $P_1$  为  $1 \times 10^5$  Pa 左右,远大于真空腔中的气体压强)。渗透气体在压强差的作用下溶解于被测材料薄膜中,在薄膜内形成该种渗透气体的浓度梯度。在此浓度梯度的作用下,薄膜内的被测渗透

气体的分子向真空腔一侧扩散,到达真空腔一侧的薄膜界面后逸出薄膜,产生该种气体的渗透流量  $Q$ 。若已知真空泵对真空腔中被测渗透气体的有效抽速为  $S_e$ ,则在真空腔中建立的渗透气体的分压强为

$$P_2 = P'_2 + P''_2, \quad (1)$$

其中

$$P''_2 = P_2 - P'_2 = Q/S_e, \quad (2)$$

为渗透气体在真空腔中建立的分压强。由此可以得到被测渗透气体对于被测阻隔材料薄膜的渗透流量为

$$Q = (P_2 - P'_2)/S_e, \quad (3)$$

当已知薄膜的渗透面积为  $A$ ,就可以计算出渗透气体对于该薄膜以  $[g/(m^2 \cdot day)]$  为量度单位的渗透率  $Q_p$ 。

## 3 实验系统

所建立的质谱法渗透率测量系统采用抽速为 450 L/s 的涡轮分子泵作为主真空泵,抽速为 400 L/s 的溅射离子泵为辅助真空泵。真空系统对真空腔的有效抽速设计为 16 L/s;在真空腔中获得的本底真空度为  $1.5 \times 10^{-5}$  Pa。质谱仪为 Leybold 公司的 Q-100 型四极质谱仪。

## 4 测量结果及分析

利用该测量系统测量了水蒸气、氧气和二氧化碳等气体对 PET 塑料薄膜渗透率,以及水蒸气对镀在 PET 薄膜上的 ITO 薄膜和银薄膜的渗透率。

### 4.1 水蒸气、氧气和二氧化碳等气体对 PET 薄膜的渗透率测量

被测 PET 薄膜的厚度为 0.1 mm,渗透面积为  $22 \text{ cm}^2$ 。气体腔在水蒸气进样时,水蒸气的温度控制为  $(85 \pm 2)^\circ\text{C}$ ,湿度控制为  $68\% \text{RH} \pm 2\% \text{RH}$ ,可计算出此条件下的水蒸气的饱和压强为  $3.9 \times 10^4$  Pa。用氧气和二氧化碳气体进样时,气体的纯度为 5 N,压强为  $1 \times 10^5$  Pa,温度控制为  $(85 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。测量结果如图 2 所示,横坐标  $t$  为渗透时间,纵坐标为所测气体在质谱仪中的离子流强度,其值正比于该气体在质谱仪中的分压强。 $t=0$  时开始在气体腔中充入渗透气体,用质谱仪记录渗透气体的质谱峰高随时间的变化。扣除了本底压强后的压强增量是质谱仪中经由 PET 渗透的气体所建立的压强值,该值正比于被测气体对 PET 薄膜的渗透率。

从图 2 可以看出,所测气体对 PET 薄膜的渗透

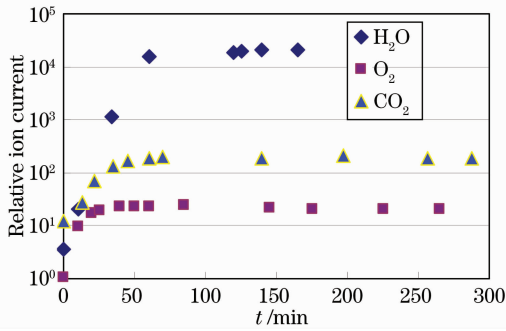


图 2 水蒸气、氧气和二氧化碳对 PET 薄膜的渗透特性测量结果

Fig. 2 Permeability of water vapor, oxygen and carbon dioxide through PET film

量从小变大,经过几十分钟后达到稳定值,这一变化过程符合气体对材料渗透的理论的预计<sup>[11]</sup>。

利用测量系统中的标准气体校准装置对四极质谱仪的灵敏度进行了校准,得到了所测各种气体的离子流强度与其分压强的关系。根据校准数据,扣除了本底压强后,计算出当渗透进行到稳态时,被测各种气体对 PET 薄膜的渗透率如表 1 所示。

表 1 0.1 mm 厚 PET 薄膜的气体渗透率

Table 1 Gas permeability through a PET film of 0.1 mm thickness

Test gas	Permeation rate / [g/(m <sup>2</sup> · day)]	Test condition
H <sub>2</sub> O	13.2	85 °C, 68%RH
O <sub>2</sub>	0.02	85 °C
CO <sub>2</sub>	0.18	85 °C

为了验证质谱法测量的准确度,进行了水蒸气对 PET 塑料的渗透率的称重法(WVP)测量。实验条件是温度为(85±2) °C,湿度为 85%RH±2%RH。测量出的渗透率为 22.3 g/(m<sup>2</sup> · day),折算到质谱法测量时的湿度条件(68%RH)下的渗透率为 17.8 g/(m<sup>2</sup> · day)。与质谱法所测得的结果相差不大。上述测量数据与文献[12]报道的数据 3.9~17 g/(m<sup>2</sup> · day)(温度为 37.8~40 °C)也比较吻合,说明质谱法测量的结果是可信的。

#### 4.2 水蒸气对 ITO 薄膜和 Ag 薄膜渗透率的测量

采用直流磁控溅射法分别在两片 0.15 mm 厚的 PET 塑料片上镀制了 ITO 薄膜和 Ag 薄膜,ITO 膜的厚度为 0.4 μm,方阻为 12 Ω/□,可见光透射率为 83%; Ag 薄膜的厚度为 1 μm。渗透面积为 22 cm<sup>2</sup>,进样水蒸气的温度为(85±2) °C,湿度为 68%RH±2%RH,测量结果如图 3 所示。

扣除 0.15 mm 厚度 PET 薄膜衬底的影响后,计算出在 85 °C,压强差为 3.9×10<sup>4</sup> Pa 的水蒸气环境

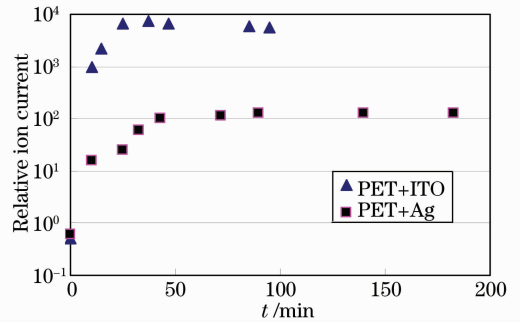


图 3 水蒸气对 PET+ITO 薄膜和 PET+Ag 薄膜的渗透特性测量结果

Fig. 3 Permeability of water vapor through PET+ITO and PET+Ag films

下,0.4 μm 厚 ITO 膜的渗透率为 6.7 g/(m<sup>2</sup> · day), 1 μm 厚的 Ag 薄膜的渗透率为 0.14 g/(m<sup>2</sup> · day)。

实验结果表明,PET 塑料薄膜和 ITO 膜对水蒸气的阻隔能力都比较差,不能做为有机发光器件的阻隔材料使用。Ag 薄膜对水蒸气的阻隔能力比 ITO 薄膜的高 1 个半数量级,但作为有机发光器件的封装材料,该渗透率还是比较高。

该测量系统真空腔中最小本底压强目前做到 1.5×10<sup>-5</sup> Pa。考虑到目前真空系统在真空腔处的有效抽速为 16 L/s,被测材料渗透面积为 22 cm<sup>2</sup>,如果被测材料的水蒸气渗透率为 1×10<sup>-5</sup> g/(m<sup>2</sup> · day),可计算出渗透水蒸气在质谱规中产生的相对浓度为 2×10<sup>-4</sup>,高于四极质谱仪的浓度灵敏度(10<sup>-5</sup> 量级),质谱仪测得的渗透水蒸气质谱信号的信噪比大于 2,即该质谱法测量系统能够测量的水蒸气最小渗透率达到了 1×10<sup>-5</sup> g/(m<sup>2</sup> · day)的水平。要达到 1×10<sup>-6</sup> g/(m<sup>2</sup> · day)的理想水平,还需要对该测量系统进行改进,这方面的研究工作正在进行中。

## 5 结 论

实验证明了质谱法测量阻隔材料的气体渗透率是可行的。这种测量方法具有测量速度快、可测量任何一种气体的渗透率、测量灵敏度高等优点,可以用于 OLED 封装材料的研究中,加快该领域研究的进程。同时,这种方法也可以用于食品、药品包装材料领域的研究和生产,具有良好的发展前景。

## 参 考 文 献

- Lim S F, Ke L, Wang W. Correlation between dark spot growth and pinhole size in light-emitting diodes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(15): 2116
- Huang Chunhui, Li Fuyou, Huang Wei. Introduction to Organic Light-Emitting Materials and Devices [M]. Shanghai: Fudan

- University Press, 2005. 61~67
- 黄春辉,李富友,黄 维. 有机电致发光材料与器件导论[M]. 北京: 复旦大学出版社, 2005. 61~67
- 3 Sun Yuanyuan, Hua Yulin, Yin Shougen *et al.*. Flexible organic light emitting material and devices[J]. *Functional Materials*, 2005, **36**(2): 161~164
- 孙媛媛,华玉林,印寿根 等. 柔性有机薄膜电致发光显示材料与器件[J]. *功能材料*, 2005, **36**(2): 161~164
- 4 K. M. Kim, B. J. Jang, Whang Sin Cho *et al.*. The property of encapsulation using thin film multi layer for application to organic light emitting device[J]. *Current Applied Physics*, 2005, **5**: 64~66
- 5 Huang Weidong, Wang Xuhong, Sheng Mei *et al.*. Low temperature deposited PECVD SiN<sub>x</sub> films applied in OLED packaging [J]. *J. Functional Materials and Devices*, 2003, **9**(3): 179~184
- 黄卫东,王旭洪,盛 玫 等. 有机发光器件的低温氮化硅薄膜封装[J]. *功能材料与器件学报*, 2003, **9**(3): 179~184
- 6 G. H. Kim, Jiyoung Oh, Yong Suk Yang *et al.*. Encapsulation of organic light-emitting devices by means of photopolymerized polyacrylate films[J]. *Polymer*, 2004, **45**: 1879~1883
- 7 L. Moro, T. A. Krajewski, N. M. Rutherford *et al.*. Process and design of a multilayer thin film encapsulation of passive matrix OLED displays[C]. *Proc. SPIE*, 2004, **5214**: 83~93
- 8 P. E. Burrows, G. L. Graff, M. E. Gross *et al.*. Gas permeation and lifetime tests on polymer-based barrier coatings [C]. *Proc. SPIE*, 2001, **4105**: 75~83
- 9 Huang Weidong. A study of moisture-resistant coating technology for high reliability electronic modules[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, 2003. 35~37
- 黄卫东. 高可靠性电子封装中防潮薄膜技术的研究[D]. 上海: 中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 2003. 35~37
- 10 Zhu Tongjun. Permeation measurement of water vapor through encapsulation of OLED[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2006. 23~25
- 朱彤君. 通过 OLED 封装的水汽的渗透率的测量[D]. 成都: 电子科技大学, 2006. 23~25
- 11 Wang Yuzhi. Vacuum Technology [M]. Chengdu: Sichuan People Press, 1981. 156~165
- 王欲知. 真空技术[M]. 成都: 四川人民出版社, 1981. 156~165
- 12 Yang Liying, Yin Shougen, Hua Yulin *et al.*. Flexible substrates and encapsulation methods for flexible organic light emitting devices[J]. *Functional Materials*, 2006, **37**(1): 10~13
- 杨利营,印寿根,华玉林 等. 柔性显示器件的衬底材料及封装技术[J]. *功能材料*, 2006, **37**(1): 10~13