طراحی و ساخت سامانه ی آزمون کلسیم و اندازه گیری آهنگ نفوذ رطوبت برای پوشش های محافظ دیود نورافشان آلی با استفاده از آن

سهیلا مردانی[۱]، حمیدرضا فلاح[۱و۲] و حسین زابلیان[۱]

[۱]گروه فیزیک دانشگاه اصفهان

[۲] گروه پژوهشی اپتیک کوانتومی، دانشگاه اصفهان

برای توسعه و مشخصه یابی دیودهای نور افشان آلی، روشی برای اندازه گیری آهنگ نفوذ رطوبت با حساسیت بالا لازم است. در این جا از تست کلسیم الکتریکی برای اندازه گیری آهنگ نفوذ خیلی کم استفاده می کنیم. میزان اکسید شدن حسگر نازک کلسیم با اندازه گیری مقاومت آن آشکارسازی می شود. پس از لایه نشانی کلسیم به روش تبخیر فیزیکی در محفظه ی خلاء، نمونه ها با استفاده از لایه نازک های SiO/Si_3N_4 و $(SiO/Si_3N_4)\times 5$ و نیز پوشش شیشه به منظور مقایسه با نمونه های لایه نشانی شده کپسوله شدند. لایه نازک Si_3N_4 به روش کندوپاش RF و لایه نازک SiO به روش تبخیر فیزیکی و در محفظه ی خلاء لایه نشانی شدند. با اندازه گیری مقاومت این نمونه ها آهنگ نفوذ رطوبت برای این پوشش ها تعیین شد. آهنگ نفوذ رطوبت برای نمونه ی کپسوله شده با لایه نازک SiO/Si_3N_4، $۲/۴۷۵\times ۱۰^{-۲}$ g/(m² day) اندازه گیری شد و برای دو نمونه ی دیگر در بازه ی $۱۰^{-۴}$ – $۱۰^{-۶}$ g/(m² day) اندازه گیری شد.

کلید واژه- دیود نورافشان آلی، کپسوله کردن دیود نورافشان آلی، تست کلسیم.

Design and fabrication calcium test system and measurement water vapor transmission rate for organic light emitting diode Permeation barriers by it

Soheila Mardani[1], Hamidreza Fallah [1,2], and Hossein Zabolian [1]

[1]Physics department, University of Isfahan

[2] Quantum optics group, University of Isfahan

Si_3N_4 thin film was deposited by RF-sputtering and SiO thin film was deposited by PVD and both of them wereprepared in vacuum chamber. Highly sensitive permeation rates measurements are crucial for the characterization and development of OLEDs. Here we use electrical calcium test for measuring ultralow permeation rates. The amount of oxidative degradation in a thin Ca sensor is monitored by resistance measurements. After depositing calcium by PVD method in vacuum chamber , samples were encapsulated with SiO/Si_3N_4 thin film, $(SiO/Si_3N_4)\times 5$ multilayer and compare with glass cover. Water vapor transmission rates for thes samples were determined by resistance measurements. Water vapor transmission rates for the SiO/Si_3N_4 thin film is 2.475×10^{-2} g/(m^2 day) and for tow other samples are 10^{-4}-10^{-6} g/(m^2 day).

Keywords: Organic light emtting diode (OLED), Organic light emtting diode encapsulation, Calcium test.

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

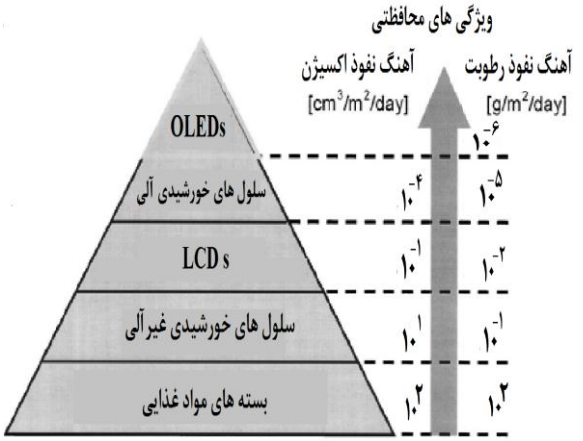
مقدمه

سلول های خورشیدی آلی و دیودهای نور افشان آلی (OLED) از جمله فن آوری های جدید رو به رشد هستند. نمایشگرهای OLED به عنوان تکنولوژی با قابلیت های زیاد شناخته شده اند. از جمله مزایای این ابزار ولتاژ آغازین پایین، نوردهی و بازده بالا می باشد. OLED ها می توانند به شکل نمایشگرهای تمام رنگی بزرگ و نمایشگرهای انعطاف پذیر تولید شوند. نمایشگرهای OLED به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته اند و یک موضوع مورد توجه در تحقیقات بین المللی اخیر می باشند. از طرفی طول عمر کوتاه این ابزار که به دلیل حساسیت بالای آن ها در مقابل اکسیژن و رطوبت است، محدودیت جدی در تجاری سازی این ابزار ایجاد کرده است.

هم اکنون فناوری کپسوله کردن، بهترین راه برای حل این مشکل است. استفاده از پوشش شیشه ای، که در محیطی پر از نیتروژن خالص بر روی OLED چسبانده می شود، مؤثر می باشد. اما این پوشش سنگین، شکننده و غیر قابل انعطاف و حجیم است. برای حل این مشکل در روش های نوین، از لایه های نازک غیرآلی لایه نشانی شده روی شبکه های پلیمری بستره های منعطف یا بر روی کاتد OLED، به عنوان پوشش های محافظ در مقابل نفوذ اکسیژن و رطوبت استفاده می شود[۱].

اخیرا لایه های نازک شفاف به عنوان پوشش هایی مقاوم در مقابل نفوذ اکسیژن و رطوبت در ابزارهایی مانند نمایشگرهای کریستال مایع(LCD)، دیودهای نورگسیل آلی و سلول های خورشیدی به کار می روند. در شکل ۱ مرور مختصری بر محافظت لازم برای ابزارهای مختلف آورده شده است. در میان این ابزار، OLEDها بیشترین حساسیت را نسبت به نفوذ اکسیژن و رطوبت دارند بنابراین نیاز به پوشش های محافظی با آهنگ نفوذ پایین در مقابل اکسیژن (OTR) و رطوبت (WVTR) دارند[۲].

تاکنون، ساختارهای محافظ تک لایه ای در بهترین حالت نیز نتوانستند آهنگ نفوذ اکسیژن و رطوبت را به اندازه ی نیاز ساختار OLED کاهش دهند. بنابراین برای بهبود عملکرد لایه های محافظ از ساختارهای چند لایه ای مختلف استفاده می کنیم.



شکل ۱: آهنگ نفوذ اکسیژن و رطوبت برای محصولات مختلف

یکی از اصلی ترین موانع توسعه پوشش های محافظ، فقدان سیستم های اندازه گیری برای آهنگ های نفوذ پایین می باشد. برای مثال از تولیدات MOCON به این منظور استفاده می شود که تنها تا5×10^{-5} g/(m^2 day) را برای آهنگ نفوذ بخار آب می توانند اندازه گیری کنند.

در سال ۲۰۰۱، یک تیم تحقیقاتی روشی نوین با استفاده از فلز کلسیم برای اندازه گیری آهنگ نفوذ رطوبت ابداع کردند[۳]. تاکنون نیز تست کلسیم بهترین تکنیک با حساسیت لازم برای اندازه گیری آهنگ نفوذ پایین رطوبت است. تابع کار پایین فلز کلسیم موجب اکسید شدن سریع این فلز حتی در حضور مقدار کمی اکسیژن و رطوبت می شود. تست کلسیم بر پایه ی مشاهدات اپتیکی یا الکتریکی اکسید شدن لایه نازک کلسیم فلزی و تبدیل شدن به $Ca(OH)_2$ و CaO استوار می باشد که برای اندازه گیری آهنگ اکسید شدن کلسیم که متناسب با آهنگ نفوذ رطوبت به داخل این ساختار است مناسب می باشد.آزمون هایی که بر پایه اندازه گیری های اپتیکی انجام می پذیرد را تست کلسیم اپتیکی و آن هایی که بر پایه اندازه گیری های الکتریکی انجام می پذیرد را تست کلسیم الکتریکی گویند[۴].

در این پژوهش با لایه نشانی به روش های تبخیر فیزیکی و کندوپاش مجموعه ی چند لایه ای SiO/Si_3N_4 با تکرار های مختلف از این ساختار لایه نشانی شد. سپس با طراحی ساختار تست کلسیم الکتریکی و اجرای آن، این پوشش های چند لایه ای مشخصه یابی و در نهایت نتایج مربوط به آهنگ نفوذ رطوبت در این ساختارها با نمونه ی

مشابه کپسوله شده با شیشه مقایسه شده است.

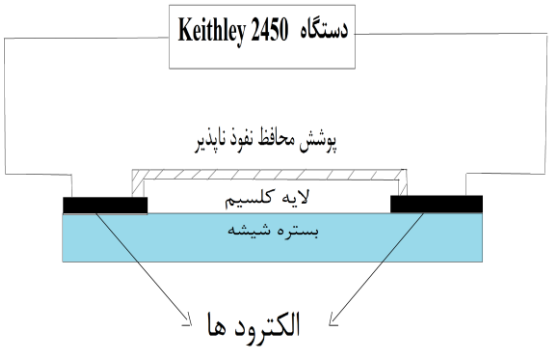
آزمون کلسیم

در آزمون کلسیم آهنگ نفوذ رطوبت با بررسی پیشرفت اکسید شدن لایه نازک کلسیم که زیر پوشش محافظ قرار دارد محاسبه می شود. در روش اپتیکی، آهنگ نفوذ با مشخصه یابی اپتیکی کلسیم باقی مانده، اکسید نشده، با اندازه گیری عبور نور یا آنالیز عکس های دیجیتال انجام می شود[۵]. در روش الکتریکی که روش به کار برده شده در این پژوهش است، از اندازه گیری مقاومت الکتریکی برای مشخص کردن میزان اکسید شدن کلسیم با دقت بالا استفاده می شود.

واکنش اکسید شدن کلسیم در هوای مرطوب، بسیار مشابه مکانیزم خوردگی کاتد در یک OLED است. مهم ترین واکنش های کلسیم با هوا به صورت زیر است:

$$\begin{cases} 2Ca+O_2 \longrightarrow 2CaO \\ Ca+H_2O \longrightarrow CaO+H_2 \\ Ca+H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 \end{cases}$$

بنابر این هر اتم کلسیم می تواند با نصف مولکول اکسیژن (n=0.5) یا با دو ملکول آب (n=2) واکنش دهد. با توجه به تحقیقات انجام شده، برای شرایط محیطی با دمای ۳۸ درجه سانتی گراد و رطوبت نسبی بالای ۹۰٪ سهم واکنش با آب بیش از ۹۵٪ است[۴].



شکل ۲: طرحواره ی سیستم آزمون کلسیم

سیستم تست کلسیم طراحی شده در این پژوهش در شکل ۲ نشان داده شده است. مقاومت الکتریکی نمونه که با گذشت زمان افزایش می یابد توسط دستگاه Keithley 2450 اندازه گیری شد. میزان نفوذ رطوبت(P) از طریق پوشش محافظ با شیب منحنی رسانش 1/R بر حسب زمان متناسب است و با رابطه زیر قابل محاسبه می باشد[۴].

$$P = -n\frac{M(H2O)}{M(Ca)}\delta\rho\frac{L}{b}\frac{d\left(\frac{1}{R}\right)}{dt} \qquad (۱)$$

در این رابطه، n مولار متناسب با واکنش کاهش است که برایH_2O مقدار آن ۲ است، $M(H_2O)$ و M(Ca) به ترتیب جرم مولی آب و کلسیم، δ چگالی کلسیم، ρ مقاومت ویژه ی لایه کلسیم، L طول لایه نازک کلسیم و b عرض این لایه می باشد.

مواد و روش ها

در این جا ما از جفت لایه SiO/Si_3N_4 و تکرار پنج گانه ی این جفت لایه به عنوان یک سد رطوبتی استفاده کردیم. لایه Si_3N_4 به روش کندوپاش با ضخامت ۳۲nm لایه نشانی شد[۶]. لایه SiO به روش تبخیر حرارتی با ضخامت ۲۰۰nm با آهنگ انباشت ۱nm/s در فشار Torr ۱×۱۰^{-۵} لایه نشانی شد.

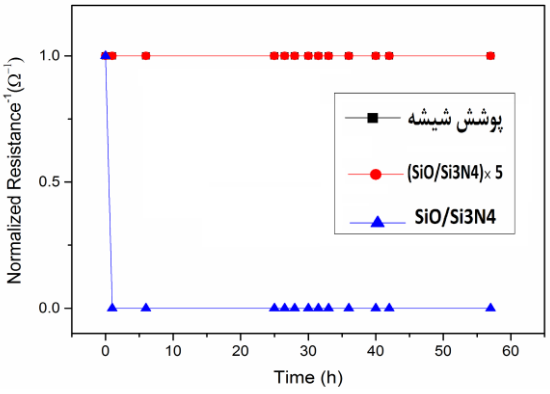
سامانه ی آزمون کلسیم مطابق شکل ۲، متشکل از یک لایه ۲۵۰nm از کلسیم است که به روش تبخیر فیزیکی با آهنگ انباشت ۵nm/s در فشار Torr ۱×۱۰^{-۵} بر روی بستره ی شیشه که الکترودهایی از جنس ITO بر روی آن قرار دارند لایه نشانی کردیم. پس از اتمام لایه نشانی کلسیم، بدون شکستن خلاء لایه SiO مستقیما بر روی آن لایه نشانی شد. سپس نمونه از طریق glove box که با گاز نیتروژن پر شده است به دستگاه لایه نشانی کندوپاش برای لایه نشانی Si_3N_4 منتقل می شود.

برای تهیه ی نمونه هایی با تکرار پنج گانه ی این جفت لایه، نمونه به طور مرتب بین دو دستگاه لایه نشانی که از طریق glove box به یکدیگر مرتبط هستند، منتقل شدند. یک نمونه ی حسگر کلسیم را بدون لایه نشانی SiO/Si_3N_4 ، به صورت خام، از دستگاه لایه نشانی به glove box منتقل کردیم و در این فضا که با گاز نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹۹۵٪ پر شده است، پوشش شیشه ای با استفاده از چسب اپوکسی به گونه ای که چسب و شیشه هیچ تماسی با سطح لایه نازک کلسیم نداشته باشند،

چسباندیم. سپس این محصول را در معرض تابش UV قرار دادیم تا چسب اپوکسی به طور کامل خشک و مانع از نفوذ رطوبت و اکسیژن شود.

بررسی تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه ها و اندازه گیری آهنگ نفوذ رطوبت

سه نمونه ی تهیه شده به محیطی با دمای ۳۸ درجه سانتی گراد و رطوبت نسبی ۹۵٪ منتقل شدند و به مدت ۵۷ ساعت در این محیط قرار داشتند. در این مدت تغییرات مقاومت این نمونه ها را با استفاده از دستگاه Keithley 2450 با اعمال پتانسیل ۲۰mV به دو سر نمونه به طور مرتب اندازه گیری کردیم. منحنی این تغییرات در شکل ۳ نشان داده شده است. بعد از گذشت یک ساعت نمونه ای که با جفت لایه SiO/Si_3N_4 کپسوله شده بود به طور کامل رسانندگی خود را از دست داد. یعنی $d(1/R)/dt=1$ است و با استفاده از فرمول ۱ آهنگ نفوذ بخار آب از این جفت لایه $۲/۴۷۵\times۱۰^{-۲}$ g/(m^2 day) می باشد که تقریبا مشابه نمونه های کپسوله شده با تک لایه های گزارش شده می باشد[۴و۷]. اما نمونه ای که با تکرار پنج گانه ی این جفت لایه کپسوله شده است در این مدت هیچ تغییری در رسانش الکتریکی از خود نشان نداد و دقیقا رفتاری مشابه نمونه ی کپسوله شده با شیشه دارد. طبق اندازه گیری ها و با استفاده از فرمول ۱ آهنگ نفوذ رطوبت برای این دو نمونه در بازه ی g/(m^2 day) $۱۰^{-۴}$-$۱۰^{-۶}$ قرار دارد که نسبت به گزارشات صورت گرفته به نتایجی مشابه با آن ها دست یافتیم[۴و۵].



شکل ۳: منحنی رسانندگی بر حسب زمان

نتیجه‌گیری

دو نوع ساختار لایه نازک SiO/Si_3N_4 و$(SiO/Si_3N_4)\times۵$ در محیط خلاء و تمیز با استفاده از glove box بر روی سامانه ی آزمون کلسیم لایه نشانی شدند. با برپایی این سامانه ی آزمون نفوذ رطوبت در نمونه ها اندازه گیری شد. اندازه گیری ها نشان داد که نفوذ رطوبت برای ساختار دو جفت لایه $۲/۴۷۵\times۱۰^{-۲}$ g/(m^2 day) و برای ساختار پنج جفت لایه $۱۰^{-۴}$-$۱۰^{-۶}$ g/(m^2 day) می باشد. نتایج به دست آمده مشابه مقادیر گزارش شده می باشند.

مراجع

[1] Hannes Klumbies , Peter Schmidt , Markus Hähnel, Aarti Singh, Uwe Schroeder, *Thickness dependent barrier performance of permeation*, Organic Electronics 17 (2015) 138–143.

[2] T. N. Chen, D. S. Wuu, C. C. Wu, C. C. Chiang, Y. P. Chen and R. H. Horng, *High-Performance Transparent Barrier Films of SiO x ?¤?SiN x Stacks on Flexible Polymer Substrates*, J. Electrochem. Soc. 2006, Volume 153, Issue 10, Pages F244-F248.

[3] G. Nisato, P. C. P. B., P. J. Slikkerveer, W. D. Bennett, G. L. Graff, N. Rutherford, and L. Wiese, *Evaluating high performance diffusion barriers: The calcium test, Proc. Asia Display 2001, 1435-1438.*

[4] R. Paetzold, A. Winnacker, D. Henseler, V. Cesari, and K. Heuser, *Permeation rate measurements by electrical analysis of calcium corrosion*, Rev. Sci. Instrum. 74, 5147 (2003).

[5] H. Lifka, H. A. Van Esch andJ. J. W. M. Rosink, *Thin Film Encapsulation of OLED Displays with a NONON Stack* , SID Symposium Digest of Technical Papers Volume 35, Issue 1, pages 1384–1387, May 2004.

[۶] سهیلا مردانی، حمیدرضا فلاح و حسین زابلیان، *ساخت و مشخصه یابی لایه نازک سیلیکن نیترید*، چهارمین همایش ملی مهندسی اپتیک و لیزر ایران،۱۳۹۴.

[7] Ching-Ming Hsu, Wen-Tuan Wu, Kun-Chi Wu, In-SinTseng, Dan-Cheng Kong, andHui-En Yin, *Calcium Test of Highly EfficientGas Barrier Films Fabricated by Atomic Layer Deposition*, 2014.