

柔性 OLED 封装方法的研究

朱彤璩¹, 李来运²

(1. 四川天微电子有限责任公司, 成都 610054; 2. 驻马店广播电视大学 机电系, 河南 驻马店 463000)

摘要: 有机电致发光二极管与其他显示器件相比, 最大的优势就是可以制备在聚合物基板上, 实现柔性显示, 但聚合物对水、氧的阻挡能力远不如玻璃。因此, 为了延长柔性 OLED 器件寿命, 就要在柔性器件的基板和盖板上制作薄膜阻挡层, 进行有效的封装。介绍了 OLED 的封装方式的进展, 并提出了一些柔性 OLED 的封装方案。

关键词: 有机电致发光二极管; 封装; 薄膜封装技术

中图分类号: TN304 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-353X (2007) 04-358-04

Research on the Encapsulation Methods for Flexible OLED

ZHU Tong-jun¹, LI Lai-yun²

(1. Sichuan Tian Wei Electronics Co., Ltd., Chengdu 610054, China;

2. Zhumadian Radio & TV University, Zhumadian 463000, China)

Abstract: One of the advantages of organic light-emitting diode (OLED) over other display technologies is the ability to fabricate on flexible substrates. As polymer substrate dose not offer the same barrier performance as glass, OLED on polymer substrate will require thin-film barriers on both of the bottom and top side of the device layers to make better packages for sufficient lifetime. The recent development of encapsulation for OLED was described, and some encapsulation methods were provided.

Key words: OLED; encapsulation; thin film encapsulation technology

1 引言

有机电致发光二极管 (OLED) 是一种全新的显示技术, 其显示质量可与薄膜晶体管有源驱动液晶显示器 (TFT-LCD) 相比拟, 而价格远比其低廉, 它将对广泛使用的 LCD 技术发起挑战。自从 1987 年 C. W. Tang 和 Van Slyke^[1]报道了低电压工作时亮度超过 1000 cd/m² 的双层有机薄膜发光器件以来, OLED 因其发光亮度高、色彩丰富、低压直流驱动、制备工艺简单等在平板显示中显著的优点, 从而日益成为国际研究的热点。在不到 20 年的时间内, OLED 已经由研究进入产业化阶段。

目前已经制作出了使用寿命突破 10000 h, 存储寿命超过 50000 h 的 OLED 器件, 但与液晶显示 (LCD) 和等离子体显示 (PDP) 比较起来, 寿命相对较短仍是制约 OLED 商业化的重要因素之一。

根据资料报道^[2], 影响 OLED 寿命的因素很

多, 主要有物理影响和化学影响。物理影响: 如功能层组合以及它们相互间界面的影响、阴极材料的影响、空穴传输层 (HTL) 的玻璃化温度、驱动方式等; 化学影响: 如阴极的氧化、空穴传输层的晶化等。这些因素都会影响有机电致发光器件的寿命。

研究表明, 空气中的水汽和氧气等成分对 OLED 的寿命影响很大, 其原因主要从以下方面进行考虑: OLED 器件工作时要从阴极注入电子, 这就要求阴极功函数越低越好, 但做阴极的这些金属如铝、镁、钙等, 一般比较活泼, 易与渗透进来的水汽发生反应。另外, 水汽还会与空穴传输层以及电子传输层 (ETL) 发生化学反应, 这些反应都会引起器件失效。因此对 OLED 进行有效封装, 使器件的各功能层与大气中的水汽、氧气等成分隔开, 就可以大大延长器件寿命。

2 OLED 的工作原理及器件封装对水汽渗透率的要求

OLED 器件一般是在玻璃或聚合物基板上,由夹在透明阳极、金属阴极和夹在它们之间的两层或更多层有机层构成。当器件上加正向电压时,在外电场的作用下,空穴和电子分别由正极和负极注入有机小分子、高分子层内,带有相反电荷的载流子在小分子、高分子层内迁移,在发光层复合,形成激子,激子把能量传给发光分子,激发电子到激发态,激发态能量通过辐射失活,产生光子,形成发光。有机电致发光器件的基本结构是夹层式结构,即各有机功能层被两侧电极像三明治一样夹在中间,且至少有一侧的电极是透明的,以便获得面发光。具体说来, OLED 的基本器件结构有单层、双层、三层和多层等。

为了使有机电致发光器件达到实用要求,即要求 OLED 的器件使用寿命大于 10000 h,存储寿命超过 50000 h,那么,器件封装的水汽渗透率(WVTR)要小于 $5 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}/\text{d}^{[3]}$,氧气的渗透率要小于 $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{m}^{-2}/\text{d}^{[4]}$ 。数值是以器件的阴极被腐蚀所需要水的量为基础估算而来,例如,假设镁阴极的厚度为 50 nm,镁的密度为 $1.74 \text{ g}/\text{cm}^3$,摩尔质量为 24 g。这样的 OLED 阴极镁金属的含量为 $3.6 \times 10^{-7} \text{ mol}/\text{cm}^2$,单位面积(cm^2)的镁阴极完全被腐蚀所需要的水约为 $6.4 \times 10^{-6} \text{ g}$,要使器件的工作时间超过 10000 h,则可以计算出器件的水汽渗透率约为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}/\text{d}$,在实际工作时,阴极被腐蚀 10% 就会严重影响器件的工作。另外在以上的推导中没有考虑其他受到水分的催化作用而阴极受到腐蚀的因素。如果考虑到以上的两个因素,便可以估计出对器件渗透率的要求应该小于 $10^{-5} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}/\text{d}$ 。

3 传统的有机电致发光器件的封装

传统的 OLED 器件是在刚性基板(玻璃、金属)上制作电极和各有机功能层,对这类器件进行的封装一般是给器件加一个盖板,并将基板和盖板用环氧树脂粘接。这样就在基板和盖板之间形成了一个罩子,把器件和空气隔开,空气中的水、氧等成分只能通过基板和盖板之间的环氧树脂向器件内部进行渗透,因而,比较有效地防止了 OLED 各功能层

以及阴极与空气中的水、氧等成分发生反应^[5]。对 OLED 进行的封装所用的盖板,通常用玻璃和金属两种材料。整个封装过程在充惰性气体,如氮气、氩气等的手套箱内完成。手套箱内水汽含量应小于 3×10^{-6} 。金属盖板即可以阻挡水、氧等成分对器件封装的渗透,又可以使器件坚固,但是其不透光性限制了这种封装方法在有机电致发光器件上的应用,另外,用金属盖板进行封装时要特别注意金属盖板不能接触到器件的电极,以免引起短路。盖板封装时需要密封胶,由于密封胶的多孔性,容易使空气中的水分渗透进入器件内部,因此在这种封装方式中,一般在器件内部加入氧化钙或氧化钡作为干燥剂来吸收在涂环氧树脂时和封装时残留的水分。

这种封装形式如图 1 所示。

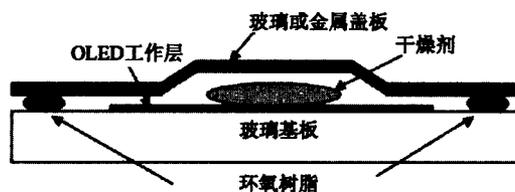


图 1 传统的 OLED 封装

4 柔性 OLED 的封装

有机电致发光显示与其他形式的显示相比,有一个重要的优势就是可以实现柔性显示。1992 年 Gustafsson 等人发明了基于 PET (poly-ethylene-terephthalate) 基板上的柔性高分子材料的 OLED; 1997 年 Forrest 等人发明了柔性小分子材料的 OLED。这类显示器件柔软可以变形且不易损坏,可以安装在弯曲的表面,甚至可以穿戴,因而日益成为国际显示行业的研究热点^[6]。对于柔性 OLED 来说,传统的封装方法因为盖板是不可卷曲的,因而是无效的。

柔性 OLED 主要有以下两种封装方法:(1)与传统的 OLED 器件类似,考虑给器件加一个柔性的聚合物的盖板,然后在基板和盖板上制作阻挡层以阻挡水汽和氧气的渗透。(2)在基板和各功能层上制作单层或多层薄膜阻挡水、氧等成分的渗透。以上两种封装方法如图 2, 3 所示。

图 3 所示的用薄膜直接封装与图 2 所示比起来,器件更薄,而且不必担心在柔性显示时,聚合物盖子的磨损,但是这种封装要求薄膜阻挡层在形

成过程中必须与 OLED 的基板紧密粘接, 该过程一般在较低的温度下完成, 而且要尽量避免对有机层的损坏。

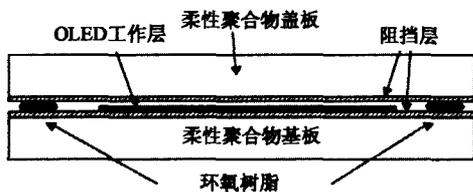


图 2 加聚合物盖板封装

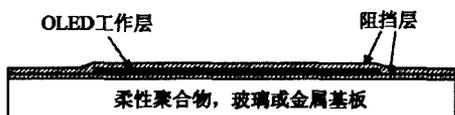


图 3 用单层或多层薄膜封装

另外, 如果器件的基板为对水汽和氧气阻挡性能很好的物质, 如是极薄的玻璃或金属时, 封装时也可以不要基板上的阻挡层。

5 柔性 OLED 的薄膜封装技术

薄膜封装技术在 OLED 发展之前就已经广泛用于食品和药品的包装。20 世纪 60 年代, 无机涂层就被用来涂在聚合物上以减少水分对聚合物的渗透作用。有机-无机混合聚合物涂层也在这时得到应用。在 PET 上蒸镀铝膜技术也在 70 年代商业化。

对于柔性 OLED 来说, 进行薄膜封装比较困难, 柔性 OLED 基板和盖板上制作的阻挡层应满足以下要求: 必须能与 OLED 的基板或盖板紧密结合; 水、氧渗透率满足 OLED 的寿命要求; 要有一定的机械强度; 阻挡层自身是稳定的; 其他各工作层的形成对阻挡层不产生影响; 阻挡层是柔性的。

柔性 OLED 器件的薄膜封装, 通常采用单层薄膜封装和多层薄膜封装两种封装方式。

5.1 单层薄膜封装

这种封装方法一般是利用等离子体化学气相沉积 (PECVD) 或真空蒸镀技术, 在基板上和器件上制备一层阻挡层, 以此来阻挡水汽和氧气的渗透。阻挡层材料多为硅氧化物或硅氮化合物等。为了研究单层薄膜 (无机薄膜和有机薄膜) 对水汽的阻挡作用, 我们进行了如下的实验, (1) 在 PET 基板上制作 OLED 器件, 采用器件结构为 ITO/TPD/Alq₃/LiF/Al, 以 Al 作为阴极, 当器件的阴极蒸镀完成后, 在器件阴极上再蒸镀一层厚度为 150 nm 的 SiO₂ 作为阻挡层 (温度 1200 °C, 蒸发速度 0.1 nm/s), 当器件从手套箱内取出后, 10 min 内即可看到阴极被腐

蚀。增加保护膜厚度可以延缓阴极被腐蚀的时间。出现这种问题的原因可能是由于蒸镀的无机薄膜不是完全致密的, 蒸镀时出现的针孔或其它细微的通道都会导致器件很快失效。(2) 仍然采用上述器件结构, 在蒸镀阴极后在手套箱内浸涂一层环氧树脂粘剂, 在手套箱内固化 24 h 后取出, 很快看到阴极被腐蚀。可见这种聚合物薄膜也不能有效阻挡水、氧的渗透, 这可能与固化后的高分子材料是一种多空结构有关。因此, 如果要用单层膜对 FOLED (柔性有机电致发光器件) 进行封装, 应该采用几乎没有针孔和晶粒边界缺陷无机物薄膜, 才能使密封性更好。韩国 Elia TECH 于 2002 年研究出这种薄膜封装技术, 是在基板背面形成薄膜覆层, 借此阻断造成 OLED 亮度不足与出现黑点等致命性缺陷的水分或空气, 且由于可不使用玻璃或金属板、干燥剂, 可将 OLED 模块的厚度由过去的 2.1 mm 缩减到小于 1.1 mm, 并节省 50% 以上的成本。

5.2 多层薄膜封装

另外一个比较有效的方法是在聚合物基板和有机发光器件上采用多层薄膜包覆密封, 也就是我们常说的 Barix 封装技术。方法是用覆膜材料对柔性有机发光器件进行密封包装, 该混合防护层由真空沉积聚合物膜和高密度介电层交替构成, 有效地消除了各防护层材料间的相互影响。在 Barix 封装技术中所用的聚合物膜层能使衬底表面光滑。聚合物在真空中沉积并交联, 形成一种非共形的聚丙烯酸酯膜, 然后将介电质薄膜层的层数和成分加以调控。Barix 结构的最后一层为 ITO 层, 可作为有机发光二极管的阳极。制成的衬底的透过率在可见光谱区大于 80%, 而膜层的电阻小于 40 Ω/□。

M. S. Weaver 等人^[7], 报道了一种用于柔性 OLED 封装的多层膜阻挡层结构, 以一层 175 μm 厚的 PET (聚乙烯对苯二甲酸酯) 作为基板, 然后, 用 4~5 层交替形成的聚乙烯薄膜和无机氧化物薄膜层对 OLED 器件进行封装, 器件结构为 ITO (160 nm)/CuPc (10 nm)/α-NPD (30 nm)/CPB (30 nm)/BALq (10 nm)/Alq₃ (30 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm), 在 Al 上交替蒸镀有机和金属薄膜。据报道这种器件的水汽渗透率小于 2 × 10⁻⁶ g·m⁻²/d, 初始亮度 425 cd/m², 基本可以满足柔性 OLED 的实用要求。

6 柔性 OLED 器件中的干燥剂

在 OLED 器件内部放入干燥剂, 可以吸收器件

内部的水分,以延长器件的寿命。对于传统的 OLED 来说,干燥剂层的厚度约为 1 mm,如图 1 所示。这对柔性 OLED 来说是不可能的。但是我们可以考虑在器件内部把干燥剂制成柔性的薄膜。图 4 (a) 和 (b) 分别表示了如何在单片和层叠的柔性 OLED 器件内制作干燥剂薄膜的两个方案。

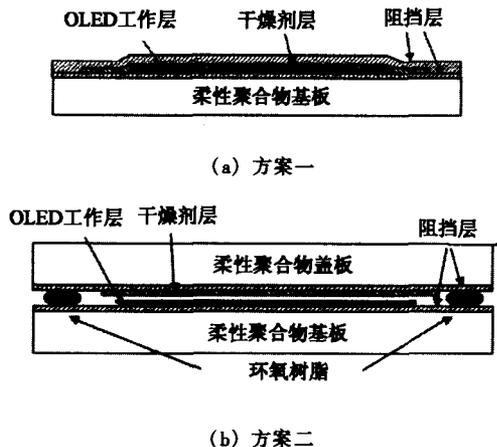


图 4 在 OLED 器件中制作干燥剂薄膜的方案

在对柔性器件封装时干燥剂吸水后对阻挡层的影响也是我们要考虑的问题。对于单层结构的柔性 OLED 来说,干燥剂吸水后膨胀,会使阻挡层失效;对于叠层结构的柔性 OLED 讲,干燥剂吸水后对器件的影响不大,因此在制作叠层器件时,不用太重视。Tsuruoka 报道了在玻璃基板上制作图 4 (b) 所示的干燥剂薄膜,可以大大减少器件内黑斑的形成,但这种干燥剂薄膜在制作过程中需要经过较高的温度处理,这对普通的 FOLED 来说,是比较难以实现的。

有人还提出了另外一种方案来解决干燥剂薄膜的问题,如图 5 所示。

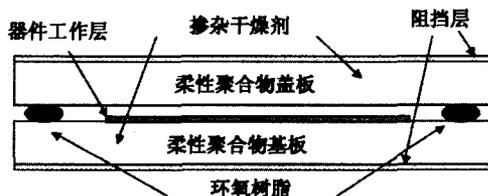


图 5 在基板和面板内掺杂干燥剂颗粒

这种方法是把干燥剂掺入聚合物基板和面板,阻挡层制作在聚合物面板外,这样就避免了干燥剂和有机层直接接触,不用考虑干燥剂吸水后对器件功能层的影响。但这种方案要求干燥剂的线度要小于器件所发射的光的波长,以免引起光的散射。

总之,对于 FOLED,制作干燥剂薄膜是一个

很有吸引力的方案,但实现起来有一定的困难。

7 光学考虑

一个有效的阻挡层在器件和观察者之间至少应留有一个透明层,这样一来,在制作阻挡层时就要考虑它对器件产生的光学影响。因为透光性对器件的显示效率产生直接的影响,在制作器件时,通常既要考虑阻挡层的阻挡作用,又要考虑器件的透光性,一般会在二者之间取一个折中。

8 结语

真正实现柔性 OLED 的有效封装还需要薄膜封装技术的进一步发展。单层的薄膜封装,对柔性 OLED 来说是不够的,但有许多薄膜封装方式可以借鉴这种方法。有机/无机多层薄膜结构可以应用于对柔性 OLED 的封装。对有机/无机薄膜阻挡作用增强的研究,将进一步延长柔性 OLED 的寿命。

参考文献:

- [1] TANG C W, Van SLYKE S A. Organic electroluminescent diodes[J]. Appl Phys Lett, 1987, 51(12): 913-915.
- [2] CHWANG A B, ROTHMAN M A, MAO S Y, et al. Thin film encapsulated flexible OLED displays[J]. Appl Phys Lett, 2003, 83(3): 413-415.
- [3] MORO L, KRAJEWSKI T A, RUTHERFORD N M, et al. Process and design of a multilayer thin film encapsulation of passive matrix OLED displays[J]. Proc SPIE, 2004, 5214: 83-93.
- [4] GUENTHER E, KUMAR R S, ZHU F, et al. Building blocks for ultra thin, flexible organic electroluminescent devices[J]. Proc SPIE, 2002, 4464: 23-33.
- [5] 李会录,冯佳宁,马学军. 有机电致发光显示技术[J]. 现代显示, 2003, 37(3): 10-15.
- [6] 邱勇. 有机发光显示器前途无量[J]. 世界电子元器件, 2001, 11: 42-43.
- [7] WEAVER M S, MICHALSKI L A, RAJAN K, et al. Brown organic light-emitting devices with extended operating lifetimes on plastic substrates[J]. Appl Phys Lett, 2002, 81: 2929-2931.

(收稿日期: 2006-10-30)

作者简介:

朱彤璿(1972—),男,河南上蔡人,硕士研究生,讲师,现就读于电子科技大学光电信息学院,研究方向为 OLED 封装测试;

李来运(1972—),男,河南驻马店人,讲师,中国电子学会会员,从事电子技术的教学和相关科研工作。