

OLED 封装技术进展

梁宁 李军建

(电子科技大学光电信息学院, 四川 成都 610054)

摘要 有机电致发光器件(OLED)因具有较多的优点,在显示领域有着光明的前景,其最大的优越性在于能够实现柔性显示,制作成柔性有机电致发光二极管(FOLED)。OLED 对水蒸气和氧气非常敏感,渗透进入器件内部的水蒸气和氧气是影响 OLED 寿命的主要因素,因此,封装技术对器件非常重要。对现有的主要的 FOLED 衬底材料和封装方法进行了总结,分析各种衬底材料和封装方法的优缺点。阐述了最新研究工作中柔性衬底的选择和新型封装方法的进展。

关键词 光学器件;有机电致发光器件;柔性有机电致发光;衬底材料;封装方法

中图分类号 O436 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP48.092302

Progress of Encapsulation Technology for OLED

Liang Ning Li Junjian

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

Abstract Organic light emitting diode (OLED) device will have a bright future in the display field, because of its advantages. The most important advantage is the ability to achieve flexible display and be made into flexible organic light emitting diode (FOLED). OLED materials are extremely sensitive to vapor and oxygen. The vapor and oxygen penetrating into the interior of the device are the main factor that affects the lifetime of OLED. Thus, encapsulation technology is important to OLED device. The substrate material and encapsulation technology used in FOLED are reviewed and meanwhile, their advantages and disadvantages are fully discussed, and the progress of the recent research on novel substrate material and encapsulation method are described.

Key words optical devices; organic light emitting diode; flexible organic light emitting diode; substrate material; encapsulation method

OCIS codes 230.2090; 230.3670; 220.2050

1 引言

有机电致发光(OLED)器件具有全固态、主动发光、高对比度、超薄、低成本、低功耗、无视角限制、工作温度范围宽等诸多优点,被认为是最具有可能取代液晶显示器的显示器件,在显示领域也有光明的前景,并且作为一种优异的平板显示技术而引起越来越多的人的关注^[1]。OLED 器件从最初的单层结构发展到今天,出现了各种复杂的结构,发光性能也有了质的飞跃,同时与之适应的各种有机材料也越来越多^[2]。从整体上讲,OLED 器件已经开始产业化,但其产业化的进程远远低于人们的预料,其原因主要是 OLED 器件的寿命和稳定性问题,而有机电致发光材料与阴极材料的稳定性是制约 OLED 器件寿命与稳定性的瓶颈。有机电致发光材料对氧气及水蒸气特别敏感^[3],OLED 器件对氧气及水蒸气的渗透率要求比较严格,各种器件结构、封装材料、封装方法都是围绕着提高 OLED 器件寿命及稳定性展开的。OLED 器件可以在柔性衬底上,制成柔性器件,这些特点使电致发光器件有着强劲的潜能和巨大的市场前景^[4]。本文对现有的主要的柔性有机电致发光二极管(FOLED)衬底材料和封装方法进行了总结,阐述了最新研究工作中柔性衬底的选

收稿日期: 2011-03-21; **收到修改稿日期**: 2011-04-22; **网络出版日期**: 2011-07-25

作者简介: 梁宁(1987—),女,硕士研究生,主要从事光电技术,显示科学与技术和真空技术等方面的研究。

E-mail: lnuestc@126.com

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

E-mail: jjli@uestc.edu.cn

择和新型封装方法的进展。

2 OLED 器件的发光原理及基本结构

2.1 OLED 器件的发光原理

OLED 器件的基本原理是通过正负载流子注入有机半导体薄膜后复合产生发光。发光过程大致如下,在正向电压的驱动下,阳极向有机层注入空穴,阴极向有机层注入电子,载流子在有机层内分别朝着对方电极方向移动,并在有机层内特定的位置相遇结合形成激子,激发发光分子,发光分子经过辐射弛豫而发出可见光。

2.2 OLED 器件的基本结构

OLED 器件采用夹层式结构,将有机层夹在两侧的电极之间,分别从阳极和阴极注入空穴和电子,并在有机层中传输,相遇形成激子,激子复合发光。OLED 器件的电极一般都是透明的,阳极一般采用高功函数的透明金属、透明的导电聚合物或者 ITO 导电玻璃。因为 ITO 在可见光波长范围内的透射率在 80% 以上,因此 ITO 是最常用的阳极材料。为了提高电子注入效率,选用功函数尽可能低的材料做阴极,一般都采用低功函数的金属做阴极材料。经过几十年的发展,OLED 器件的结构越来越复杂,从器件结构上来分,OLED 器件分为单层器件结构,双层器件结构,三层器件结构和多层器件结构。

2.2.1 单层器件结构

ITO 阳极和金属阴极之间夹上单层有机薄膜就可以形成最为简单的单层 OLED 器件。单层 OLED 器件的基本结构如图 1 所示。有机层不但要作为发光层(EML),而且要作电子传输层(ETL)和空穴传输层(HTL)。

2.2.2 双层器件结构

单层器件结构虽然简单,制作方便,但是存在载流子注入不平衡的问题,器件发光效率较低。为了改善单层器件的不足,引入了 HTL 后,在很大程度上解决了电子和空穴注入的不平衡问题,极大地提高了器件的发光效率,还能有效地解决单层小分子薄膜的漏电问题。使 OLED 的研究进入一个新的阶段。双层器件结构如图 2 所示。

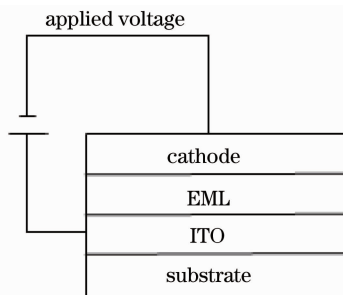


图 1 单层器件的基本结构

Fig. 1 Basic structure of single layer

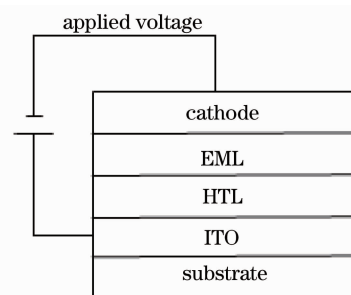


图 2 双层器件的基本结构

Fig. 2 Basic structure of double layers

2.2.3 三层器件结构

三层器件结构是使用独立的 HTL, EML 和 ETL 层组成的,这种器件结构的优点是使三层功能层各司其职,这样对材料的选择和器件结构的优化十分有利,并且能够更精确地控制发光位置,但制作工艺较双层结构器件更复杂。

2.2.4 多层器件结构

为了更好地提高 OLED 器件的发光效率,优化和平衡器件的各项性能,实际的器件设计中,都会引入各种不同的功能层^[5]。引入电子注入层和空穴注入层一般都会降低器件的开启和工作电压,引入电子阻挡层和空穴阻挡层能够减小直接流过器件而不形成激子的电流,这不但能明显地增加器件的寿命而且还能提高器件的发光效率^[6,7]。

3 OLED 器件柔性衬底的选择

由于 OLED 的各功能层是柔性的,采用柔性衬底之后就能制成柔性有机电致发光(FOLED)器件,实现完全

的柔性显示,并且当器件弯曲时,器件的出光率会随着弯曲度的变化而变化^[8]。出光率直接影响着器件的发光亮度,从而使 OLED 器件的使用范围进一步扩大。由于 OLED 发光材料容易受到氧气和水蒸气的影响,OLED 器件的封装对氧气和水蒸气的阻隔有一定的要求,氧气的渗透率(OTR)要求小于 10^{-3} mL/($\text{m}^2 \cdot \text{d}$)^[9],对水蒸气的渗透率(WVTR)要求小于 5×10^{-6} g/($\text{m}^2 \cdot \text{d}$)^[10]。目前,FOLED 的研究主要集中在衬底材料的选取、电极材料的选取和器件的封装技术这三个方面,FOLED 衬底的研究现状主要有以下几个方面。

3.1 聚合物材料衬底

目前,FOLED 衬底一般采用的是聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚酰亚胺(PI)等,但最常用的是 PET 和 PEN 等材料。PET 和 PEN 材料的各项参数如表 1 所示^[11]。

表 1 PET 和 PEN 的各种参数
Table 1 Parameters of PET and PEN

Materials	OTR	WVTR	Heat shrinkage rate	Glass temperature
	/[mL/($\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)]	/[mL/($\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)]	/%(150 °C, 30 min)	/ °C
PET	1.58×10^{-14}	6.3×10^{-14}	1.0	78
PEN	6×10^{-15}	2.55×10^{-14}	0.4	121

选择聚合物材料做衬底的原因主要是因为其柔韧性好、质量轻、耐冲击等主要优点。但是,选择聚合物衬底还是存在很多问题,如:聚合物材料对水蒸气和氧气的阻隔能力差,很难满足 FOLED 对水蒸气和氧气渗透率的封装要求;其表面粗糙度太大,镀制在聚合物衬底上的多层薄膜容易产生缺陷,影响器件的性能;聚合物材料的耐受温度较低,在器件制作的高温工艺过程中容易扭曲变形,并且在低温工艺下其形状也不稳定;由于聚合物的玻璃化温度较低,低温下的镀膜工艺使 ITO 膜的电导率、光透射率低,器件性能显著降低;聚合物与 ITO 膜的热膨胀系数极不匹配^[12],温度升高时,聚合物衬底收缩,ITO 薄膜膨胀,ITO 薄膜就会从衬底上脱落下来而损坏器件;在制作有源矩阵 FOLED 时,由于薄膜晶体管(TFT)的制作工艺温度远远高于聚合物的玻璃化温度,TFT 制作过程很难完成,从而大大限制了 FOLED 性能的提高。

3.2 金属箔片衬底

金属箔片衬底的耐受温度高(大于 1000 °C)、对水蒸气和氧气的阻隔性能基本能达到 OLED 器件的制作要求,金属箔片厚度在小于 0.1 mm 时有较高的机械强度等优点。但是金属是不透光的,选择金属箔片做衬底的时候,FOLED 器件只能制作为顶层发光器件;金属是可导电的材料,表面粗糙度较大,为了避免表面导电并覆盖掉金属箔表面的凹凸不平,必须在表面镀制 SiO_2 等薄膜作为缓冲层, SiO_2 层镀制的厚度必须有一定的要求,这样会延长 SiO_2 层的镀制时间,增加衬底的厚度,降低衬底的可弯曲程度。

3.3 超薄玻璃衬底

当玻璃的厚度小于 50 μm 的时候,可表现出良好的可弯曲性,玻璃具有良好的可见光通透性,对水蒸气和氧气的阻隔性能良好,化学和热稳定性良好,表面光洁度高,并且绝缘,是理想的 OLED 衬底材料。但是超薄玻璃满足厚度要求之后,柔韧性会变差,也很脆弱,易产生裂纹,外界产生的较小的应力会使超薄玻璃产生裂痕,超薄玻璃的边缘部位在切割时易破裂。这些问题使超薄玻璃衬底的制造和使用都非常困难。

3.4 在聚合物上覆盖单层无机薄膜或者多层有机/无机薄膜衬底

聚合物衬底存在不少的缺点,在聚合物上覆盖单层无机薄膜或者多层有机或者无机薄膜后做衬底,可以使衬底对水蒸气和氧气的阻隔能力大大提高,同时可以降低聚合物衬底的表面粗糙度,提高器件的性能,但是,覆盖薄膜的方法仍然不能够解决衬底的耐高温的问题。

目前 FOLED 的衬底材料主要有以上 4 种,选择不同的材料,都有各自的优缺点,但这 4 种材料制作 FOLED 器件都很难满足高性能器件衬底的要求。

4 封装技术的发展

要提高 FOLED 器件的性能,除了要提高衬底材料的表面光洁度,防止由于表面不平坦而使器件的发光层受到损坏,防止 ITO 薄膜与衬底脱落以外,更重要的是防止水蒸气和氧气通过衬底和盖板以及封装材料

渗透进入器件内部,而导致器件失效。所以,要提高器件寿命,研究出对水蒸气和氧气具有良好的阻隔性能的柔性封装材料和封装技术是非常重要的^[13]。

目前常用的封装技术是以玻璃衬底的玻璃或者金属盖板封装技术、单层或者多层薄膜封装技术、以有机物和无机物交替的 Barix 薄膜封装技术。要实现柔性显示,就要选择适当的柔性封装方法。

4.1 以玻璃为基底,玻璃或金属为盖板的封装技术

传统的以玻璃为衬底,以玻璃或者金属为盖板的封装方法,是用环氧树脂胶作为粘接剂将基板和盖板粘接起来,这个过程必须是在充满惰性气体或者在真空环境下进行的,以此来隔离外界有害气体的影响。为了去除残留在器件内部空间的水蒸气和氧气,通常在器件内部加入干燥剂,不仅要在封装玻璃上蒸镀 CaO 和 BaO 干燥剂薄膜,并且要在封装玻璃片上粘贴 CaO 和 BaO 干燥剂,使器件结构变得更复杂。并且这种封装方法是以金属或者玻璃为盖板,所以很难实现柔性封。使用环氧树脂粘接剂对盖板和基板进行粘接,但是环氧树脂对水蒸气和氧气的阻隔性能较差,降低了封装效果,环氧树脂粘接剂在固化后形成的固化膜柔性较差,脆性高,从而影响柔性器件的性能和使用寿命。这种封装方法的基本机构如图 3 所示。

4.2 单层薄膜封装技术

由于密封胶对水蒸气和氧气的阻隔性能较差,当前采用的薄膜封装技术克服了这个缺点,较好地改善了封装效果。单层薄膜封装方法是用薄膜作为阻挡层封装 OLED 器件,采用柔性衬底后,运用薄膜封装技术可实现柔性显示。单层薄膜中,对水蒸气和氧气阻隔性能较好的有 SiO_2 和 SiN_x 薄膜,可以使水蒸气和氧气的渗透率降低 2~3 个数量级^[14],并且能够提高衬底表面的光洁度。薄膜封装的基本结构如图 4 所示。

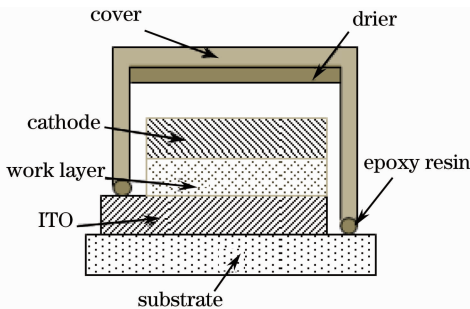


图 3 以玻璃为基底,玻璃或金属为盖板的封装结构
Fig. 3 Glass substrate, glass or metal for the cover of the encapsulation structure

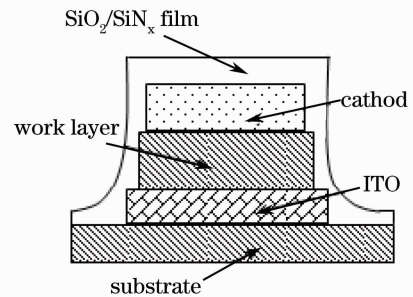


图 4 薄膜封装的基本结构
Fig. 4 Basic structure of thin film encapsulation

4.3 多层薄膜封装技术

单层薄膜封装技术可以在一定程度上阻挡水蒸气和氧气渗透进入器件内部,但是它的阻隔性能还是不够理想,单层薄膜封装的器件寿命也只能维持在数百小时,所以人们把目标转向了具有更好的阻隔性能的多层薄膜封装技术上。多层薄膜封装器件的基本结构与单层薄膜基本相同。依靠薄膜技术进行器件的封装易于实现柔性显示,虽然多层薄膜对水蒸气和氧气的阻隔性能远远高于单层薄膜,但是薄膜封装的器件的寿命仍然不能满足商业化的需求。

4.4 以有机物和无机物交替的 Barix 薄膜封装技术

Barix 薄膜封装技术就是在基板和 OLED 器件上采用多层薄膜包覆密封,将有机高密度介电层与无机聚合物在真空中交替迭加,总厚度仅为 $3 \mu\text{m}$ 左右,Barix 封装基本结构示意图如图 5 所示。盖封装层直接加在 OLED 工作层上,无需使用其他的封装材料和机械封装原件,减少器件的体积和质量,并且能很好地减少水蒸气和氧气的渗透。Barix 封装技术的封装性能良好,可以用于柔性显示。

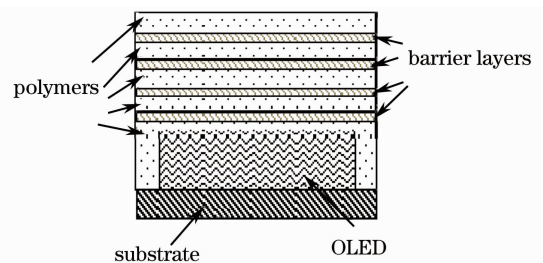


图 5 Barix 封装结构示意图
Fig. 5 Structure of Barix encapsulation

上述 4 种常见的 FOLED 封装技术虽然在一定程度

上能满足器件的封装要求,但是这些封装方法制备的 FOLED 器件对水蒸气和氧气的阻隔性能远远不及刚性显示器件,在耐受温度、热稳定性和机械强度方面都存在多种缺陷,影响 FOLED 器件的使用寿命。

5 新型柔性封装技术

李军建^[15]提出的一种新型的柔性有机发光二极管的封装结构和封装方法。此方法是以柔性和透明的云母单晶薄片为基板,以低熔点的钢或者钢合金对盖板和基板进行封接。

云母是一种晶体结构的天然矿物,容易剥离成为很薄的薄片,并且剥离面较光滑。选择云母做衬底的原因是,云母具有较高的透光率,耐受温度高,有较高的抗电性能,化学稳定性好,机械强度高,收缩率小。云母对水蒸气和氧气的阻隔性能可以与玻璃相媲美,表面平整度可以达到分子级,并且云母的柔韧性较强,可以用于实现柔性显示。云母的各项性能参数如表 2 所示。

表 2 云母的各项参数
Table 2 Parameters of mica

Parameter	Value
Water absorption /%	0.05~10
Safe operating temperature /°C	700~900
Thermal expansion coefficient	8~13
Modulus of rupture /($10^8 \times \text{N/m}^2$)	4
Compressive strength /($10^8 \times \text{N/m}^2$)	3.34

云母的最小厚度能达到 2×10^{-4} cm,云母箔的厚度可以达到 8×10^{-5} cm,并且能够保持较好的柔韧性,满足柔性显示器件制作要求。

钢及钢合金对水蒸气和氧气的渗透率很低,熔点低,可塑性好,并且钢封接技术长期用于高真空器件的低温封接过程中,在膨胀系数相差很大的两种材料之间能够实现非匹配封接,封接后钢层产生的应力小,比传统的粘接剂所产生的应力至少小 1 个数量级,可以忽略不计,并且钢封接不污染和损坏器件^[16]。钢及钢合金有一定的柔韧性,也可作为柔性封装材料。新型 FOLED 器件的基本结构示意图如图 6 所示。

新型 FOLED 器件封装过程中,基板和盖板的材料都采用对可见光透明的天然白云母或者人造云母,厚度在 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$,并且是没有缺陷的单晶云母薄片。ITO 透明电极层兼有有机发光功能层的阴极层,为了避免透明电极引线发生短路,在封接层与电极之间设置一个绝缘层。为了保证钢封接的可靠性,在封接层与盖板、基板和绝缘层之间设置一个过渡层,过渡层所选用的材料是易于与钢或者钢合金封接层产生浸润的金属,包括 Au, Ag 或者 Pt。在盖板和基板的外侧分别粘接上一层透明的聚合物作为盖板和基板的增强层或者保护层,使器件具有更好的柔韧性和机械强度,从而提高器件的可靠性。

结合云母、钢、钢合金各自的优点以及制作柔性机电致发光器件的要求,要想实现云母衬底钢封接技术制作 FOLED 是非常有前景的。

6 结 论

FOLED 器件的商业化对器件的寿命有严格的要求。目前,FOLED 器件所选用的衬底和封装技术对水蒸气和氧气的阻隔能力有一定的局限性。尺寸稳定性、耐受温度等方面的问题都严重影响着器件的寿命。所以,要制作长寿命的,具有较好的器件性能的 FOLED 器件,必须寻找新的更适合做 FOLED 衬底的材料以及新的封装方法来研制新型的 FOLED 器件。

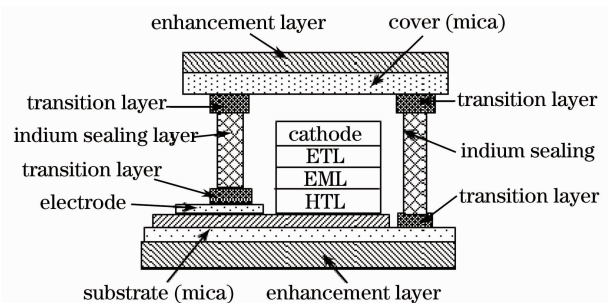


图 6 新型封装方法的基本结构

Fig. 6 Basic structure of novel encapsulation method

参 考 文 献

- 1 Shao Zuoye, Zheng Xifeng, Chen Yu. OLED in flat panel displays[J]. *Chinese J. Liquid Crystal and Displays*, 2005, **20**(1): 52~56
邵作叶, 郑喜凤, 陈宇. 平板显示器中的 OLED[J]. *液晶与显示*, 2005, **20**(1): 52~56
- 2 Huang Chunhui, Li Fuyou, Huang Wei. Introduction to Organic Light-Emitting Material and Devices[M]. Shanghai, Fudan University Press, 2005. 48~51
黄春辉, 李富有, 黄维. 有机电致发光材料与器件导论[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2005. 48~51
- 3 M. Ullrich, B. Peter. The electroluminescence of organic materials. [J]. *J. Mater Chem*, 2000, **10**(7): 1471~1507
- 4 Qiu Yong. Bright future of organic light emitting display[J]. *Global Electronics China*, 2001, **11**: 42~43
邱勇. 有机发光显示器件前途无量[J]. *世界电子元器件*, 2001, **11**: 42~43
- 5 Liu Shanpeng, Bai Yu, Liu Xiang *et al.*. Lifetime prolongation by graded junction for blue organic light emitting diodes[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(9): 1687~1690
刘善鹏, 白钰, 刘向等. 利用缓变结提高蓝色有机发光二极管寿命[J]. *光学学报*, 2007, **27**(9): 1687~1690
- 6 I. H. Campbeel, P. S. Davids, D. L. Smith *et al.*. The Schottky energy barrier dependence of charge injection in organic light-emitting diodes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(15): 1863~1865
- 7 Lian Jiarong, Zhou Xiang. Improved efficiency in organic light-emitting devices with LiF hole blocking and exciton confining layers[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(5): 1469~1472
连加荣, 周翔. 利用 LiF 空穴阻挡/激子限制层提高有机电致发光器件效率[J]. *光学学报*, 2010, **30**(5): 1469~1472
- 8 Xiong Zhiyou, Li Hongjian, Wang Junxi *et al.*. Light out-coupling efficiency in flexible organic light-emitting devices[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(10): 2885~2891
熊志勇, 李宏建, 王俊西等. 可弯曲式有机电致发光器件的出光率[J]. *光学学报*, 2009, **29**(10): 2885~2891
- 9 Morol, T. A. Krajewski, W. M. Rutherford *et al.*. Process and design of a multilayer thin film encapsulation of passive matrix OLED displays[C]. *SPIE*, 2004, **5214**: 83~93
- 10 Guenther, R. S. Kumar, F. Zhu *et al.*. Building blocks for ultra thin, flexible organic electroluminescent device[C]. *SPIE*, 2002, **4464**: 23~33
- 11 Yin Lining, Guo Ling. A new kind of enplas PET and it's development and application [J]. *Engineering Plastics Application*. 1998, **26**(12): 21~24
尹礼宁, 郭玲. 新型工程塑料 PET 及开发应用[J]. *工程塑料应用*, 1998, **26**(12): 21~24
- 12 J. Q. Zhao, S. J. Xie, S. H. Han. Fabrication and degradation mechanism of flexible organic emitting devices[J]. *Chin J Lumin*, 2000, **21**(suppl): 126~130
- 13 Li Huilu, Feng Jianing, Ma Xuejun. Display technology of organic light emitting diodes[J]. *Advanced Display*, 2003, **37**(3): 10~15
李会录, 马佳宁, 马学军. 有机电致发光显示技术[J]. *现代显示*, 2003, **37**(3): 10~15
- 14 Yang Liying, Yin Shougen, Hua Yulin *et al.*. Flexible substrate and encapsulation methods for flexible organic light emitting devices[J]. *J. Function Material*, 2006, **1**(37): 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, **1**(37): 10~13
- 15 Li Junjian. One Kind of the Encapsulation Structure and Encapsulation Method of the Flexible Organic Light Emitting Diodes[P]. Chinese Paten CN 101937974 A
李军建. 一种柔性有机电致发光器件的封装结构及其封装方法[P]. 中国专利. CN 101937974 A
- 16 Zeng Ming, Din Jinxing, Yuan Xiaodong. Enhancement of frequency-stabilized He-Ne laser output power[J]. *Acta Optica Sinica*, 1996, **6**(1): 28~31
曾明, 丁金星, 袁晓东. 提高稳频 He-Ne 激光器输出功率的研究[J]. *光学学报*, 1996, **6**(1): 28~31