

基于 OLED 器件的封装材料研究进展

张贾伟¹ 张国平¹ 孙 蓉¹ 李世玮² 汪正平³

¹(中国科学院深圳先进技术研究院 深圳 518055)

²(香港中文大学 香港 999077)

³(香港科技大学机械工程系 香港 999077)

摘 要 有机电致发光器件 (Organic Light-Emitting Diode, OLED) 因其轻薄、视角广、响应时间短、发光效率高、成本低等优点成为公认的新一代显示技术。为减少甚至避免有机发光材料受到外界环境的侵蚀、保证 OLED 的使用寿命, OLED 封装材料得到了大力的研究和开发。OLED 封装材料必须具有优秀的水氧阻隔能力, 此外, 还要求有良好的热导率、透光率、机械强度、耐腐蚀性与基底的粘结性等性质。文章对 OLED 封装材料的发展作了详细的介绍, 包括传统后盖式封装所用的金属、玻璃、陶瓷和薄膜封装所用的无机化合物、聚合物、复合材料。根据 OLED 器件的性能以及封装形式的需求, 探讨了封装材料的未来发展方向。

关键词 OLED; 封装材料; 阻隔性能

中图分类号 TN 312.8 **文献标志码** A

Research Progress of Encapsulation Materials for OLED

ZHANG Jiawei¹ ZHANG Guoping¹ SUN Rong¹ LI Shiwei² WONG Chingping³

¹(Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

²(The Hong Kong University of Science & Technology, Hong Kong 999077, China)

³(The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China)

Abstract As a potential new generation display technology, OLED has many advantages such as light weight, wide visual angle, quick response, high luminous efficiency and low cost. The research and development of OLED encapsulation materials is to prevent corrosion by oxygen and moisture from the external environment and prolong the lifetime of organic emitting materials. Besides excellent barrier properties, OLED encapsulation materials also require good thermal conductivity, luminousness, mechanical strength, corrosion resistance and good adhesion to substrate and so on. In this paper, the development of OLED encapsulation materials was introduced in detail which cover the metal, glass and ceramic used for conventional encapsulation and inorganic compounds, polymers and composite materials used for the thin film encapsulation. The development direction of OLED encapsulation materials based on the demands of packaging methods in future was also discussed.

Keywords OLED; encapsulation materials; barrier properties

收稿日期: 2014-08-08

基金项目: 国家自然科学基金(21201175); 广东省引进创新科研团队计划(2011D052); 深圳市孔雀计划团队(KYPT20121228160843692); 深圳市电子封装材料工程实验室(深发改【2012】372号)

作者简介: 张贾伟, 硕士研究生, 研究方向为功能高分子及其在电子封装中的应用; 张国平(通讯作者), 博士, 副研究员, 研究方向为高密度系统封装的聚合物基复合材料研究, E-mail: gp.zhang@siat.ac.cn; 孙蓉(通讯作者), 博士, 研究员, 研究方向为功能性纳米材料的可控制备及其在高密度系统级封装中的应用, E-mail: rong.sun@siat.ac.cn; 李世玮, 教授, 博士生导师, 研究方向为微电子封装与组装; 汪正平, 博士, 美国国家工程院院士、中国工程院外籍院士, 香港中文大学工学院院长, 研究方向为聚合物纳米复合材料与高密度电子封装材料。

1 引言

自 1987 年柯达公司成功研制出薄膜型有机发光器件以来, 有机电致发光器件 (Organic Light-Emitting Diode, OLED) 的发展就一直备受关注。1990 年, 英国剑桥大学 Friend 等以聚对苯乙烯 (PPV) 为发光层材料制成了聚合物电致发光器件, 开辟了聚合物薄膜电致发光器件的新技术时代^[1]。有机电致发光器件具有高亮度、宽视角、主动发光、高对比度、挠性、超薄和便携等特点, 被公认为是继阴极射线管 (CRT)、液晶显示 (LCD) 以及等离子显示 (PDP) 之后的新一代显示技术^[2]。

通常, OLED 器件结构大致可分成: 正极电极 (Anode)、空穴注入层 (HIL)、空穴传输层 (HTL)、电子传输层 (ETL)、电子注入层 (EIL) 和负极电极 (Cathode), 如图 1 所示。相比传统无机半导体, OLED 所用有机光电材料的发光是由 Excitonic cells 中的激发态电子跃迁回基态时, 产生自由载流子, 包含了激发态迁移和电荷迁移。OLED 中各层材料的最高占据轨道 (HOMO)、最低空轨道 (LUMO)、分子激发能皆与分子内振动有关, 对振动量和温度敏感。而 HOMO 和 LUMO 对 OLED 工作效率的影响至关重要^[3]。

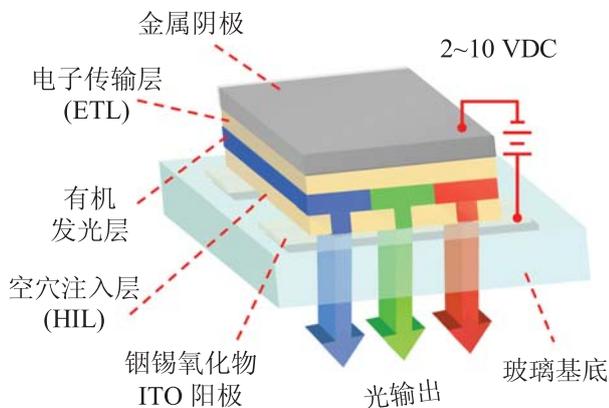


图 1 OLED 结构示意图

Fig. 1. Schematic representation of the structure of OLED

虽然 OLED 的各方面性能优异, 但有机发光材料对化学环境、物理环境敏感, 器件易老化, 使用寿命短^[4]。因此, 要实现 OLED 器件的大规模量产必须解决其封装可靠性问题。OLED 老化分为本质老化和非本质老化^[5]。本质老化是指随着工作时间增长, 工作效率降低; 非本质老化则是器件受外界污染造成使用寿命减短。影响非本质老化的因素主要有三个方面^[6]:

(1) OLED 阴极多为化学性质较为活泼的金属, 极易在含有氧气的环境中受到侵蚀, 特别是在含有水汽的空气中发生电化学腐蚀。制备阴极材料一般采用物理气相沉积法。在制备过程中, 由于气体没排干净或灰尘颗粒附着在有机功能层上, 使阴极材料产生针孔, 而这些针孔会对器件带来非常大的危害。

(2) 氧气与发光层发生氧化作用所生成的羰基化合物是有效的淬灭剂, 会导致 OLED 的发光量子效率急剧下降。渗透进来的水汽则会使得有机层发生水解, 从而影响导电性能, 大大降低稳定性。

(3) OLED 工作时产生的热量会进一步加剧器件中发光材料、辅助材料和电极等在空气中的老化, 严重影响器件的使用寿命。

OLED 器件的老化过程主要表现为非发光区域 (黑点) 的形成和恒流驱动下亮度随时间的衰减, 主要因为发光层的多数有机物质对大气中的污染物、氧气以及潮气都十分敏感。在实际工作时, 阴极被腐蚀 10% 就会严重影响器件的工作^[7]。因此, 发展高性能的 OLED 封装材料将对提高器件的效率和延长器件的寿命起到事半功倍的作用。

为保证 OLED 器件的寿命, 通常要求器件封装水汽渗透率 (WVTR) 小于 10^{-6} g/(m²·d), 氧气渗透率 (OTR) 小于 10^{-5} cm³/(m²·d)^[8]。图 2 总结了不同产品对封装材料的阻隔能力要求, 可以看出 OLED 器件对封装材料的阻隔能力有严苛的要求。

本文根据封装材料的种类, 对面向 OLED

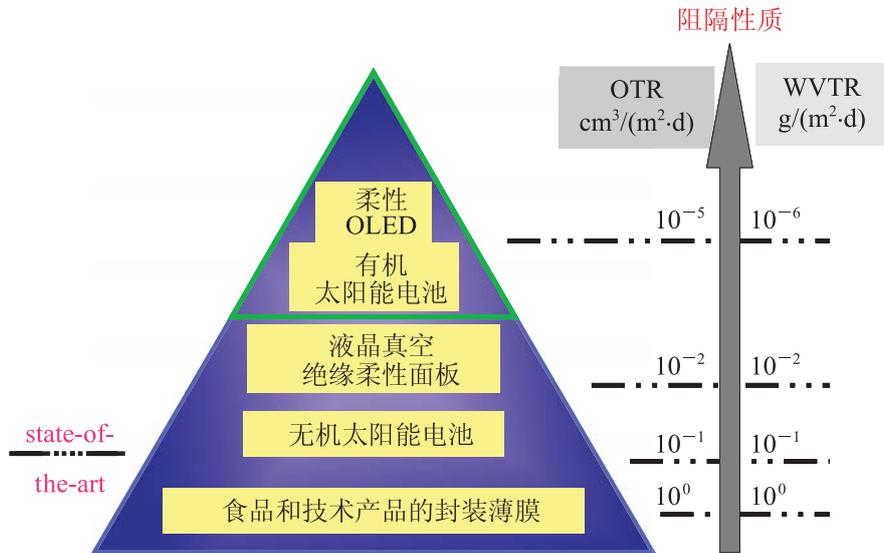


图 2 各产品对封装材料阻隔能力的要求^[8]

Fig. 2. Requirements of barrier properties of materials for products encapsulation^[8]

封装的各种功能材料进行简要综述，梳理总结前人的研究成果并提出未来潜在的研究方向。

2 OLED 封装材料

2.1 传统封装法

OLED 发展初期常使用传统后盖式封装^[9]，如图 3 所示，即给器件加一个盖板，并在盖板内侧贴附干燥剂，充满惰性气体保护，再通过环氧树脂等密封胶将基板和盖板紧密结合。常用的封装材料是玻璃和金属^[10]。

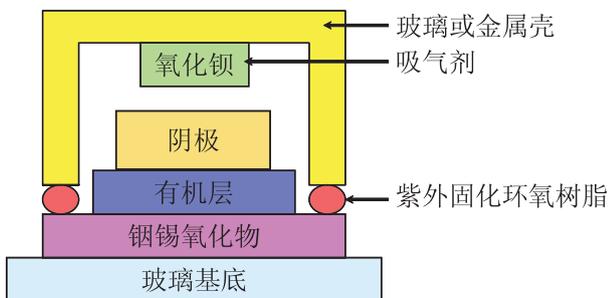


图 3 传统后盖式封装示意图^[10]

Fig. 3. Schematic representation of conventional encapsulation^[10]

金属封装材料^[11,12]是最早发展起来的封装材料，传统的金属封装材料主要包括 Cu、Al、W、Mo、W/Cu 合金、Mo/Cu 合金以及 Kovar 合金 (Fe-Co-Ni)、Invar 合金 (Fe-Ni)^[13]。

(1) 金属单质。Cu、Al 热导率大、散热性好，但它们热膨胀系数大、热应力大和密度大，且 Cu 退火后的机械性能差，容易永久变形。Mo 热导率大，与 Al₂O₃ 非常匹配，但作为底座，Mo 的平面度较差，重结晶后非常脆。W 热膨胀系数、导热性都很好，但其可焊性差，加工性能达不到要求。此外，Mo 和 W 的价格昂贵，密度大，制作工艺复杂，这些都限制了它们在封装中的应用。

(2) 合金。W/Cu 合金与 Mo/Cu 合金^[14]，两种合金既保留了铜良好的电、热性能，同时又融合了 W、Mo 的低热膨胀系数和高硬度等优点。Kovar 合金 (Fe-Co-Ni) 与 Invar 合金 (Fe-Ni) 热膨胀系数低，具有良好焊接性、加工性，与硼酸玻璃的热配较好。但是由于合金的热导率不高，所以只能在低温金属封装中使用。

现代金属封装材料发展方向为新型金属基

复合材料, 主要有铜基复合材料和铝基复合材料^[15]。但只凭金属或是玻璃都无法达到 OLED 对材料的阻隔性能要求, 而且金属箔和薄层玻璃的柔韧性不够, 不能实现柔性发光二极管的封装^[16]。此外, 传统封装法工序繁杂笨拙, 成本高, 易产生穿孔。

2.2 薄膜封装法

与传统封装法相比, 薄膜封装技术^[17]的阻隔效果有了很大的提升。如图 4 所示, 薄膜封装将不再使用金属或玻璃盖板、密封胶和干燥剂, 可使 OLED 产品更加轻便, 与基底结合更紧密, 更符合柔性要求。在薄膜封装中, OLED 封装材料大体可分为^[18]无机材料、有机材料、无机/有机复合材料三大类。

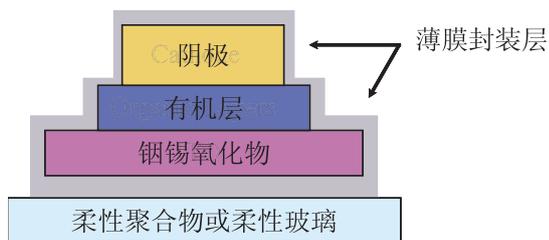


图 4 薄膜封装示意图^[10]

Fig. 4. Schematic representation of thin-film encapsulation^[10]

2.2.1 无机封装材料

(1) 氧化物。以 Al_2O_3 为主要代表, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为主晶相, 具有来源丰富、价格低廉、机械强度和硬度较高、耐热冲击性能和抗化学侵蚀性能良好、与金属附着力好等一系列优点。Charton 等^[19]在聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 基底上喷溅 Al_2O_3 阻隔层, 制得厚度不同的四种样品, 并同 Al、 SiO_2 对照组一起进行水氧阻隔实验。实验数据显示, 随着 Al_2O_3 层的厚度增加, 对水氧的阻隔能力明显加强, 当 Al_2O_3 层厚达 200 nm, 阻隔能力提高了三个数量级。 Al_2O_3 的阻隔性能与 Al 和 SiO_2 差别不大, 而且顶级的 PET 相对标准级来说阻隔性能更佳。Park 等^[20]在聚醚砜树脂 (PES) 基底上, 除了对厚度不同的 Al_2O_3 阻隔

层, 还增加了对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Parylene}$ (聚对二甲苯) 复合材料的研究。实验得出, 用原子层沉积 (ALD) 涂覆 Al_2O_3 , 当厚度达到 30 nm 时就能表现出很好的阻隔性能, Si_3N_4 和 Parylene 的添加都有助于提高性能。Meyer 等^[21]也添加 ZrO_2 , 以提高单一材料的性能。 SiO_x 与 AlO_x 一样具有很好的阻隔性能, Lee 等^[22]以 PES 为基底, 对各厚度 SiO_2 阻隔层进行实验, 涂覆 150 nm 的 SiO_2 层后, WVTR 达 $0.81 \times 10^{-6} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, OTR 达 $0.024 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。同样, Yun 等^[23]也发现硅的其他氧化物的添加有益于无机氧化物层的阻隔性质。

(2) 氮化物。 AlN 有着较好的综合性能, 同时相比 Al_2O_3 热膨胀系数能够与硅片较好匹配, 因此成为国内外研究的重点。Cho 等^[24]选用 AlN 作为 OLED 封装材料, 在两层之中添加紫外固化树脂制成复合材料, 不仅阻隔能力有了改善, 光学和电学性质更有显著的提升。Naithani 等^[25]关于 Si_3N_4 阻隔层对 OLED 光学性质的影响也做了相应的研究, 研究表明 Si_3N_4 阻隔层对波长 248 nm 的光吸收值最小, 说明该阻隔材料对 248 nm 的激光蚀刻影响最小, 便于工业化生产。同时, Si_3N_4 ^[26]有着优异的力学性能, 而且有着极低的热膨胀系数。目前, Si_3N_4 薄膜已在硅集成电路工艺中用作钝化层, 在塑封微电子电路中用作水汽和腐蚀离子的阻挡层。

(3) 复合材料。单一的无机物作封装层总会有不足, 因此将两种或多种材料混合制成复合材料会有更佳的封装效果。Seo 等^[27]在聚 2, 6-萘二甲酸乙二醇酯 (PEN) 基底上以原子层沉积法依次包覆 Al_2O_3 和 ZrO_2 , 形成多层结构, 纳米级厚度的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 复合材料可以达到 10^{-4} 数量级的水汽渗透率。Kim 等^[28]以 PEN 作为有机层基底, 分别以 TiO_2 、 Al_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 纳米薄片作为无机层, ALD 涂覆。表 1 数据为实验测得各种复合材料的水汽渗透率, 数据表明, TiO_2 、

表 1 各无机材料所制得复合封装材料的水汽渗透率^[28]Table 1. WVTR of encapsulated materials composited by different inorganic materials^[28]

| 钝化材料 | PEN 基底 | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ /TiO ₂ 纳米薄片 |
|-------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------------|---|
| WVTR | 5.18×10^{-1} | 6.32×10^{-4} | 3.75×10^{-4} | 1.81×10^{-4} |
| (g/(m ² ·d)) | $\pm 3.26 \times 10^{-2}$ | $\pm 2.04 \times 10^{-5}$ | $\pm 3.51 \times 10^{-5}$ | $\pm 8.64 \times 10^{-5}$ |

Al₂O₃ 各自的阻隔性能都很出色, 但两者复合后性能还能得到进一步的提高。

不同于 Seo 与 Kim 选用的 ZrO₂ 和 TiO₂, Liao 等^[29]选择具有突出阻隔性能的 SiO₂ 与 Al₂O₃ 制备复合材料, 实验中交替涂覆 SiO₂ (20 nm) 和 Al₂O₃ (80 nm), 交替 6~7 次形成的多层结构可以在温度 20℃、湿度 60% 的条件下, WVTR 达到 9.5×10^{-6} g/(m²·d)。无机物复合材料有很大发展空间, 比如 Al₂O₃/Si₃N₄^[30]、CF_x/Si₃N₄^[31]、SiO_x/SiN_x^[32]、MgO/SiO₂^[33]、MgO/Si^[34] 等。

无机材料在综合性能上较为优异, 但由于其与 OLED 器件的兼容性欠佳, 所以目前无机薄膜封装还不能达到 OLED 封装要求。

2.2.2 有机封装材料

有机材料^[35]是封装材料中的后起之秀, 具有绝缘性好、成本低、便于加工、易于实现电子产品小型化、轻量化等优点。有机封装材料多为热固性高分子, 典型代表有环氧类、酚醛类、聚酯类和有机硅类。

(1) 环氧类。环氧树脂^[36]分子结构中含大量羟基、醚键、氨基等极性基团, 保证了其良好的粘着性、机械性、绝缘性、耐腐蚀性和低收缩性^[37]。环氧树脂种类繁多, 根据结构可分为缩水甘油醚型、缩水甘油酯型、缩水甘油胺型、脂肪族、脂环族、酚醛环氧树脂、环氧化的丁二烯等。树脂结构不同, 性质也不同, 因此可以通过对环氧树脂改性以达到所希望的性能要求。李元庆等^[38]用均相沉淀法制备了 ZnO 前驱体, 再煅烧制得不同粒径的 ZnO 纳米颗粒, 并在此基础上制备了 ZnO/环氧纳米复合材料。在紫外

光区, 提高 ZnO 的含量和选择 ZnO 最佳粒径, 可以改善对紫外光的屏蔽效果。当 ZnO 的粒径为 27 nm 时, 添加 0.07 wt% 的 ZnO, 所制备的 ZnO/环氧纳米复合材料在保持可见光区高透明性的同时, 又能够对紫外光区有良好的屏蔽效果。目前主要研究的封装材料^[39]有: 环氧模塑料、高密度多层封装基板、液体环氧封装料、聚合物光敏树脂和环氧导电/热粘结剂。

(2) 酚醛类。酚醛树脂^[40]是世界上最早实现工业化的合成树脂, 具有原料易得、价格低廉、生产工艺和设备简单等优点, 其优良的力学性能、电绝缘性能、耐烧蚀性能以及较高的耐热性、良好的耐水性、耐化学腐蚀性等优点更为突出。同样可以通过改性改善酚醛树脂的性能, 比如: 酚羟基的醚化、环氧化、分子结构的修饰、分子链交联状态的控制。Wang 等^[41]以酚醛树脂为基础材料, 依次加入适量丙烯酸、四甲基原硅酸盐, 加热并保持温度搅拌 24 h。之后, 在湿度 60% 的环境中进行定位溶胶-凝胶反应, 最后加入 5.0 wt% 1-羟基环己基苯基酮为光聚合引发剂。改性后的酚醛树脂作为封装材料, 使器件有着更低的工作偏压, 器件的亮度测试和光敏固化也表现得更好。

(3) 聚酯类。聚酯^[42]中最常见和应用最广泛的是 PET 和聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT), 二者有着良好的耐热性、弯曲强度、耐磨耐疲劳能力和低廉的价格、简单的加工工艺。而近年来应用发展迅速的还有 PEN, 它有着良好的耐水解性、耐化学药品性和耐紫外性。PEN 的结构与 PET 相似, 不同的是 PET 中的苯环换成 PEN 中的萘

环。因为萘环比苯环具有更大共轭性和刚直性, 所以 PEN 几乎所有性能都优于 PET。PEN 对水汽的阻隔性是 PET 的 3~4 倍, 对 O_2 和 CO_2 的阻隔性是 PET 的 4~5 倍^[43], PEN 的热变形温度比 PET 高 30°C, 阻隔性能受环境湿气影响也不大。

(4) 有机硅类^[44]。含有 Si-O 键的有机硅材料, 由于其独特的结构, 兼备了无机材料与有机材料的性能优点。有机硅封装材料具有更强的耐热老化和抗紫外线能力, 以及更好的透明度和更高的折射率, 同时有机硅材料还具有良好的机械特性、更高的发光效率、更长的使用寿命。

有机封装材料的密度较小、介电性能较好, 但热导率不高、热膨胀系数不匹配, 这严重影响了封装器件的封装效果和使用寿命。虽然目前有机封装材料已占到整个封装材料领域的 90%, 但仍存在气密性较差、对湿度较为敏感等缺陷^[45], 同时环境中的水汽还会影响材料的热力学性能, 降低材料在高温下的弹性模量与强度^[6,46]。因此, 有机封装材料难以适应恶劣的环境, 只能用于对可靠性要求不高的民用领域。

2.2.3 无机/有机复合封装材料

无机/有机复合封装材料^[47]弥补了靠单一无机物或有机物封装带来的缺陷, 被认为是最具

发展前景的一类封装技术。Weaver 等报道了一种多层膜封装结构, 该结构以一层 175 μm 厚的 PET 作为基板, 在阴极 Al 上交替蒸镀, 并用 4~5 层交替形成的聚乙烯薄膜和无机氧化物薄膜层来对 OLED 器件进行封装^[48]。据报道, 这种器件的水汽渗透率小于 $2 \times 10^{-6} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 基本可以满足柔性 OLED 的实用要求。

(1) 复合材料基本结构

无机/有机复合薄膜封装技术, 在无机阻隔材料薄膜的基础上添加聚合物层, 图 5 为无机/有机复合材料的基本结构。钝化型有机层和无机层复合提高了与基底材料的相容性, 而活化型有机层在封装层内发挥除氧除水的作用^[8,49]。

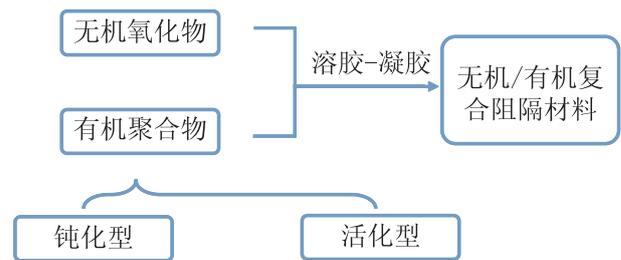


图 5 无机/有机复合封装材料

Fig. 5. Inorganic/organic encapsulated composites

图 6 中的无机/有机复合材料, 结构分明、分工有序, 依照功能把阻隔分成了“钝化”(密

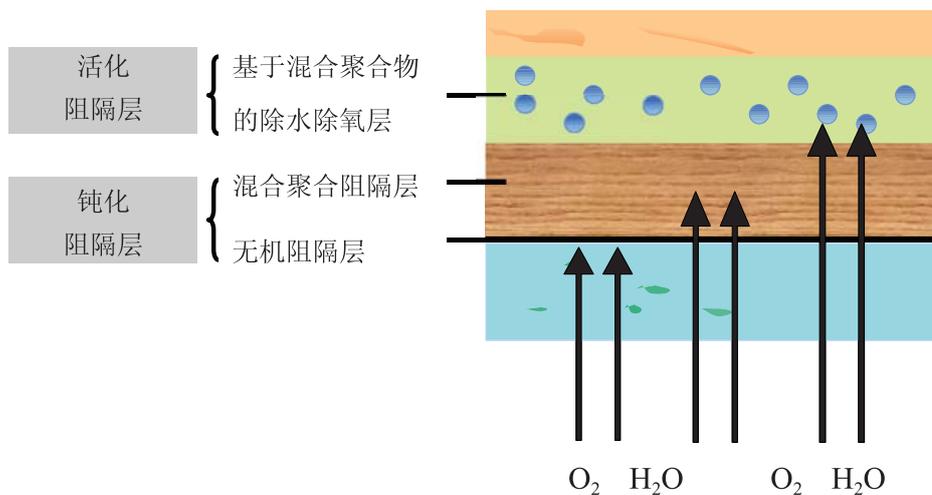


图 6 无机/有机复合封装材料结构示意图^[8]

Fig. 6. Schematic representation of inorganic/organic encapsulated composites^[8]

封)和“活化”(消除)。通过溶胶-凝胶的合成方法,加强了复合材料的相容性和力学性能,达到了 OLED 封装材料所要求的高透光率、柔性、强度、硬度、化稳热稳、功能化和低温生产^[8,50]。

(2) 无机/有机共混^[51]

在多聚物中适当添加无机物可以提高阻隔性能。主要的无机添加物^[52]有:无机氧化物(SiO_2 、 Al_2O_3)、陶瓷颗粒、碳纳米纤维、多壁碳纳米管和粘土矿物(如:蒙脱土、水辉石、皂石和蛭石等)。Etmimi 等^[53]选用多种聚合物为主材料,向其中分别添加石墨烯、氧化石墨、异氰酸处理后的氧化石墨。实验中,石墨烯添加的质量百分比维持在 1.6% 左右,添加共混后,氢气、氦气、氮气和空气的渗透率都有了大幅度的降低,说明石墨烯的添加对封装材料的阻隔能力有很大程度的改善。复合材料的范围很广,一直以来研究的内容也很丰富,有 AlO_x /聚丙烯酸酯^[54]、 Al_2O_3 /聚脲^[55]和 Al/ZnO /聚对二甲苯^[56]等。

(3) 纳米复合材料^[57]

聚合物纳米复合材料起始于 1951 年,1996 年开始进入快速发展时期,相应的文献专利数量都大大增加^[58]。聚合物纳米复合材料不仅在阻隔性能上有明显改善,在模量、热变形温度方面也有一定提升^[59]。定位自聚^[60,61],适用于聚合物为主体的封装材料,将材料的合成与封装一体化,在多聚物基底上,单体聚合形成致密有机封装薄膜。Mao 等^[62]以单体溶液自聚成纳米微团,通过微团之间的相互交联涂覆在基底活性面。微团中含有烷氧基硅烷或在聚合物基底表面上有能发生交联的官能团时,因为物理封堵了水氧的入口,所以使材料的阻隔性能得以明显提高。定位自聚也可以难溶的无机颗粒为核,多聚物为壳,单体自聚生成无机/有机复合材料。

3 结 论

围绕 OLED 封装,各种封装材料和封装技术取得了长期的发展,从金属、陶瓷、玻璃到无机薄膜、聚合物、复合材料,由一开始的传统后盖式封装^[9]到现在的薄膜封装技术^[63,64],还有随之出现的各种封装技术,如热化学气相沉积^[65]、Barix 封装技术^[66]、原子层沉积^[67]、DBD^[68]、ESI^[68],等等。

无论是单一的无机材料还是有机材料都不能达到 OLED 的阻隔要求,而无机/有机复合材料有着相对更好的阻隔性能,所以聚合物复合材料是 OLED 封装材料的未来发展方向。

未来对聚合物复合材料这种 OLED 封装材料有着更高要求。除了对主要的水氧要具有良好的阻隔性能外,对挥发性的有机溶剂、油脂及其他气体都有更高要求。与基底的兼容性越好,层层之间越紧密,封装效果和使用寿命越理想。此外,还要具有电导率、热导率、机械强度、加工性能、透明度、耐腐蚀性等。因此,在 OLED 封装材料的未来发展道路上还将有更严峻的考验。

参 考 文 献

- [1] Hung LS, Chen CH. Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices [J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2002, 39(5-6): 143-222.
- [2] Tang CW, VanSlyke SA. Organic electroluminescent diodes [J]. Applied Physics Letters, 1987, 51(12): 913-915.
- [3] Shuai ZG, Xu W, Peng Q, et al. From electronic excited state theory to the property predictions of organic optoelectronic materials [J]. Science China Chemistry, 2013, 56(9): 1277-1284.
- [4] Saini GS, Hopper DG. Approach of organic light-

- emitting displays (OLED) to technology status [C] // Proceedings of SPIE 3363, Cockpit Displays V: Displays for Defense Applications, 1998: 288-298.
- [5] 张新稳, 胡琦. 有机电致发光器件的稳定性 [J]. 物理学报, 2012, 61(20): 207802.
- [6] 李斌, 彭玲, 潘晓勇, 等. 有机电致发光器件 (OLED) 的封装技术研究 [J]. 电子元器件应用, 2011, 13(4): 28-30.
- [7] Lin JS, Chung MH, Chen CM, et al. Microwave-assisted synthesis of organic/inorganic hybrid composites with gas barrier and heat-dissipating capability and their application for the encapsulation of top-emitting organic light emitting diodes (TEOLEDs) [J]. Current Applied Physics, 2010, 10(5): 1331-1335.
- [8] Amberg-Schwab S, Weber U, Burger A, et al. Development of passive and active barrier coatings on the basis of inorganic-organic polymers [J]. Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly, 2006, 137(5): 657-666.
- [9] 王振国, 高健, 赵伟明, 等. 有机发光器件(OLED)封装技术的研究现状分析 [J]. 现代显示, 2011, (Z1): 27-31.
- [10] Park JS, Chae H, Chung HK, et al. Thin film encapsulation for flexible AM-OLED: a review [J]. Semiconductor Science and Technology, 2011, 26(3): 034001.
- [11] 方润, 王建卫, 黄连帅, 等. 电子封装的发展 [J]. 科协论坛(下半月), 2012, 2: 84-86.
- [12] 朱敏, 孙忠新, 高锋, 等. 电子封装用金属基复合材料的现状 [J]. 材料导报, 2013, 27(E22): 181-183.
- [13] 童震松, 沈卓身. 金属封装材料的现状及发展 [J]. 电子与封装, 2005, 5(3): 6-15.
- [14] 刘猛, 李顺, 白书欣, 等. Si_Cp/Cu 电子封装材料研究进展 [J]. 材料导报, 2013, 27(19): 130-134.
- [15] 刘正春, 王志法, 姜国圣, 等. 金属基电子封装材料进展 [J]. 兵器材料科学与工程, 2001, 24(2): 49-53.
- [16] Burrows PE, Bulovic V, Forrest SR, et al. Reliability and degradation of organic light emitting devices [J]. Applied Physics Letters, 1994, 65(23): 2922-2924.
- [17] Moro LL, Krajewski TA, Rutherford NM, et al. Process and design of a multilayer thin film encapsulation of passive matrix OLED displays [C] // Proceedings of SPIE 5214, Organic Light-emitting Materials and Devices VII, 2004: 83-93.
- [18] Chwang A, Lu JP, Shih C, et al. Flexible phosphorescent OLEDs on metal foil for military and commercial applications [C] // Proceedings of SPIE 5801, Cockpit and Future Displays for Defense and Security, 2005: 132-141.
- [19] Charton C, Schiller N, Fahland M, et al. Development of high barrier films on flexible polymer substrates [J]. Thin Solid Films, 2006, 502(1-2): 99-103.
- [20] Park SHK, Oh J, Hwang CS, et al. Ultra thin film encapsulation of OLED on plastic substrate [J]. ETRI Journal, 2005, 27(5): 545-550.
- [21] Meyer J, Schneidenbach D, Winkler T, et al. Reliable thin film encapsulation for organic light emitting diodes grown by low-temperature atomic layer deposition [J]. Applied Physics Letters, 2009, 94(23): 233305.
- [22] Lee YS, Lee SM, Jung SK, et al. Gas barrier of plastic substrate and performance of white OLED [J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2009, 498(1): 203-213.
- [23] Yun WM, Jang J, Nam S, et al. Thermally evaporated SiO thin films as a versatile interlayer for plasma-based OLED passivation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(6): 3247-3253.
- [24] Cho AR, Kim EH, Park SY, et al. Flexible OLED encapsulated with gas barrier film and adhesive gasket [J]. Synthetic Metals, 2014, 193: 77-80.
- [25] Naithani S, Mandamparambil R, van Assche F, et al. Influence of barrier absorption properties on laser patterning thin organic films [C] // Proceedings of SPIE 8435, Organic Photonics V, 2012: 843505.
- [26] 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(2): 179-184.
- [27] Seo SW, Jung E, Chae H, et al. Optimization of Al₂O₃/ZrO₂ nanolaminate structure for thin-film

- encapsulation of OLEDs [J]. *Organic Electronics*, 2012, 13(11): 2436-2441.
- [28] Kim LH, Kim K, Park S, et al. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanolaminate thin film encapsulation for organic thin film transistors via plasma-enhanced atomic layer deposition [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(9): 6731-6738.
- [29] Liao JY, Liu PC, Yeh YH, et al. A gas barrier film composed of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ multilayers on flexible substrates [C] // *Proceedings of SPIE 6655, Organic Light Emitting Materials and Devices XI*, 2007: 66551O.
- [30] Park SHK, Oh J, Hwang CS, et al. Ultrathin film encapsulation of an OLED by ALD [J]. *Electrochemical and solid-state letters*, 2005, 8(2): H21-H23.
- [31] Wong FL, Fung MK, Tao SL, et al. Long-lifetime thin-film encapsulated organic light-emitting diodes [J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 104(1): 014509.
- [32] Sang RZ, Zhang H, Long L, et al. Thin film encapsulation for OLED display using silicon nitride and silicon oxide composite film [C] // *2011 12th International Conference on Electronic Packaging Technology and High Density Packaging (ICEPT-HDP)*, 2011: 1-4.
- [33] Bae SJ, Lee JW, Park JS, et al. Enhancement of barrier properties using ultrathin hybrid passivation layer for organic light emitting diodes [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2006, 45(7R): 5970.
- [34] Kim E, Han Y, Kim W, et al. Thin film encapsulation for organic light emitting diodes using a multi-barrier composed of MgO prepared by atomic layer deposition and hybrid materials [J]. *Organic Electronics*, 2013, 14(7): 1737-1743.
- [35] 王芳, 青双桂, 罗仲宽, 等. 大功率 LED 封装材料的研究进展 [J]. *材料导报*, 2010, 24(2): 56-59.
- [36] 夏涛, 张杰. 环氧树脂电子封装材料的研究现状和发展趋势 [J]. *中国化工贸易*, 2013, (10): 320, 372.
- [37] Georgiou D, Laskarakis A, Logothetidis S, et al. Optical properties of hybrid polymers as barrier materials [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(18): 8023-8029.
- [38] 李元庆, 杨果, 杨洋, 等. 氧化锌/环氧纳米复合材料的制备及其光学性能研究 [J]. *功能材料与器件学报*, 2006, 12(5): 366-370.
- [39] 范琳, 袁桐, 杨士勇. 微电子封装材料的技术现状与发展趋势 [C] // *第六届全国覆铜板技术·市场研讨会报告集*, 2005: 26-31.
- [40] 刘司飞, 潘娇阳, 卢星河, 等. 电子封装级特种树脂的研究进展 [J]. *广州化工*, 2012, 40(2): 32-35.
- [41] Wang YY, Hsieh TE, Chen IC, et al. Direct encapsulation of organic light-emitting devices (OLEDs) using photo-curable co-polyacrylate/silica nanocomposite resin [J]. *IEEE Transactions on Advanced Packaging*, 2007, 30(3): 421-427.
- [42] 曹华, 刘全校, 曹国荣, 等. 环保型高阻隔包装材料的制备及国内的研究进展 [J]. *北京印刷学院学报*, 2008, 16(4): 21-27.
- [43] 邹盛欧. 新聚酯-聚萘二甲酸乙二醇酯 [J]. *化工新型材料*, 1998, 26(11): 23-26.
- [44] 张宇, 王炎伟, 张利萍, 等. 功率型 LED 封装用有机硅材料的研究进展 [J]. *有机硅材料*, 2011, 25(3): 199-203.
- [45] Yamashita K, Mori T, Mizutani T. Encapsulation of organic light-emitting diode using thermal chemical-vapour-deposition polymer film [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2001, 34(5): 740.
- [46] 董波, 杨利营, 叶丹琴, 等. 有机电致发光器件的封装技术 [J]. *液晶与显示*, 2007, 22(2): 176-181.
- [47] 王杏, 田大垒, 赵文卿, 等. OLED 柔性衬底封装材料研究进展 [J]. *现代显示*, 2008, 19(4): 48-52.
- [48] D'Andrade B, Tsai JY, Lin C, et al. Phosphorescent white OLEDs: lighting the way [J]. *Information Display*, 2007, 23(2): 24.
- [49] Grover R, Srivastava R, Kamalasanan MN, et al. Multilayer thin film encapsulation for organic light emitting diodes [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(21): 10808-10814.
- [50] Morlier A, Cros S, Garandet JP, et al. Gas barrier properties of solution processed composite multilayer structures for organic solar cells encapsulation [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2013, 115: 93-99.
- [51] Zhang Y, Bea G, Moon CB, et al. Optical

- configuration of the encapsulation layer with the organic and inorganic multilayer structure for top emitting organic light emitting diodes [C] // Proceedings of SPIE 8476, Organic Light Emitting Materials and Devices XVI, 2012: 84761Z.
- [52] Feldman D. Polymer Nanocomposite Barriers [J]. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 2013, 50(4): 441-448.
- [53] Etmimi HM, Mallon PE, Sanderson RD. Polymer/graphite nanocomposites: effect of reducing the functional groups of graphite oxide on water barrier properties [J]. European Polymer Journal, 2013, 49(11): 3460-3470.
- [54] Graff GL, Williford RE, Burrows PE. Mechanisms of vapor permeation through multilayer barrier films: Lag time versus equilibrium permeation [J]. Journal of Applied Physics, 2004, 96(4): 1840-1849.
- [55] Lee YG, Choi YH, Kee IS, et al. Thin-film encapsulation of top-emission organic light-emitting devices with polyurea/ Al_2O_3 hybrid multi-layers [J]. Organic Electronics, 2009, 10(7): 1352-1355.
- [56] Subbarao SP, Bahlke ME, Kymissis I. Laboratory thin-film encapsulation of air-sensitive organic semiconductor devices [J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2010, 57(1): 153-156.
- [57] Ardebili H, Pecht M. Encapsulation Technologies for Electronic Applications [M]. William Andrew, 2009.
- [58] Maniar KK. Polymeric nanocomposites: a review [J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2004, 43(2): 427-443.
- [59] Amberg-Schwab S, Hoffmann M, Bader H, et al. Inorganic-organic polymers with barrier properties for water vapor, oxygen and flavors [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1998, 13(1-3): 141-146.
- [60] Hamberger A, Ziener U, Landfester K. Encapsulation of in situ nanoprecipitated inorganic materials in confined geometries into a polymer shell using inverse miniemulsion [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2013, 214(6): 691-699.
- [61] Landfester K, Weiss CK. Encapsulation by miniemulsion polymerization [C] // Modern Techniques for Nano-and Microreactors/-reactions, Advance in Polymer Science, 2010, 229: 1-49.
- [62] Mao QH, Fell CJ, Scully AD. Self-assembled nano-phase particles for enhanced oxygen barrier coatings on polymeric materials [J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(1): 51-59.
- [63] 吴振英, 金薇. 柔性 OLED 显示及封装技术的研究 [J]. 电视技术, 2013, 37(1): 75-76, 90.
- [64] Park J, Ham H, Park C. Heat transfer property of thin-film encapsulation for OLEDs [J]. Organic Electronics, 2011, 12(2): 227-233.
- [65] Bahroun K, Behm H, Mitschker F, et al. Influence of layer type and order on barrier properties of multilayer PECVD barrier coatings [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2014, 47(1): 015201.
- [66] Moro LLM, Rutherford N, Chu X, et al. Barix multilayer barriers: a key enabler for protecting OLED displays and flexible organic devices [C] // Proceedings of the 5th International Meeting on Information Display, 2006 : 616-619.
- [67] Sun YJ, Padbury RP, Akyildiz HI, et al. Influence of subsurface hybrid material growth on the mechanical properties of atomic layer deposited thin films on polymers [J]. Chemical Vapor Deposition, 2013, 19(4-6): 134-141.
- [68] Friedrich J, Mix R, Schulze RD, et al. Ultra-thin polymer layer deposition by aerosol-dielectric barrier discharge (DBD) and electrospray ionization (ESI) at atmospheric pressure [J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2010, 24(7): 1329-1350.