

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2016.06.009

FOLED 薄膜封装技术研究进展

曾克俭, 柳俊杰, 刘亦武, 谭井华, 彭思梅

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: 通过分析柔性有机电致发光显示器件 (FOLED) 的劣化机制, 指出对其进行有效封装是提高其稳定性的关键。并从器件的封装保护角度出发, 综述了显示器件封装方法和封装技术的发展现状。对比介绍了采用玻璃或金属薄板等刚性材料作为衬底和封装层的传统封装方法和现在常用的薄膜封装方法, 得出薄膜封装技术是实现器件柔性显示和提高其稳定性的有效途径。关于 FOLED 薄膜封装技术, 常通过原子层沉积法镀覆无机阻隔层, 并以无机-有机薄膜交替复合形成多阻隔封装层, 以显著提高器件的阻隔性能, 延长器件的使用寿命。但其沉积周期较长, 不利于工业化生产。改善有机相薄膜的渗透性能, 优化无机阻隔层的沉积工艺及降低镀膜工艺的生产投入, 将成为未来轻量化薄膜封装技术的研究重点。

关键词: FOLED; 薄膜封装; 阻隔性能; 劣化机制

中图分类号: TN383

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2016)06-0044-06

Recent Research Progress in Thin-Film Encapsulation for FOLED

ZENG Kejian, LIU Junjie, LIU Yiwu, TAN Jinghua, PENG Simei

(School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Based on the analysis of the degradation mechanism of the flexible organic light-emitting devices (FOLED), a final conclusion has thus been made that the key to the improvement of FOLED's stability lies in the effective encapsulation of the device. In view of the encapsulation protection of the device, a review has been given of the current of the encapsulation methods and technologies. After a comparison made between the current thin film encapsulation (TFE) methods and the traditional encapsulation method adopting such rigid materials as glass or sheet metal as its substrate and encapsulation layer, it is concluded that the thin-film encapsulation (TFE) method is an effective way to achieve the flexible display as well as improve its stability of the device. The flexible organic light-emitting devices (FOLED), by adopting atomic layer deposition method to form an inorganic barrier layer coating, and by alternating inorganic and organic films to form multi-barrier encapsulation layer, helps to significantly improve the barrier properties and prolong the service life of the device. Due to its longer deposition cycle time, the device has not yet been conducive to industrial production. Thus the future research is to be focused on such issues as the improvement of the permeability of the organic thin film, the optimization of the deposition process of the inorganic barrier layer and the reduction of the production investment of the coating process.

Keywords: FOLED; thin-film encapsulation; barrier property; degradation mechanism

收稿日期: 2016-10-16

基金项目: 湖南省科技计划基金资助项目(2015GK3025), 湖南省研究生科研创新基金资助项目(CX2016B635, CX2016B638), 株洲市科技计划基金资助项目(株科发[2016]68-4)

作者简介: 曾克俭(1964-), 女, 湖南株洲人, 湖南工业大学教授, 主要从事产品包装结构设计与检测方面的教学与研究,
E-mail: zengkejian@126.com

通信作者: 刘亦武(1982-), 男, 湖南株洲人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要研究方向为功能包装材料及聚合物固态电解质,
E-mail: liuyiwu5615@163.com

0 引言

有机电致发光显示器件 (organic light-emitting devices, OLED) 具有超薄、质轻、节能、发光效率高、无视角限制、响应速度快等诸多优点, 被认为是一类具有广阔市场应用前景的新一代显示器件^[1-3]。利用柔性衬底材料对 OLED 进行封装, 可实现 OLED 器件的弯曲、折叠以及可穿戴特性。因此, 柔性有机电致发光显示器件 (flexible organic light-emitting devices, FOLED) 是未来显示技术发展的一个重要方向^[4]。然而, 显示器件中的有机功能材料在大气环境条件下很不稳定。已有研究表明: 水蒸气和氧气是影响 OLED 器件寿命的主要因素^[5-6]。显示器件要达到市场所要求的最低使用寿命 (1×10^4 h), 要求其衬底材料和封装材料对水蒸气和氧气的渗透率应分别小于 10^{-6} g/($\text{m}^2 \cdot \text{d}$) 和 10^{-5} cc/($\text{m}^2 \cdot \text{d}$)^[7]。因此, 对显示器件的有效封装是保证其使用寿命的关键。

薄膜封装方法是实现器件柔性显示和提高其稳定性的有效途径。为达到器件的封装要求, 目前常用的薄膜封装技术通过无机-有机薄膜交替组合, 形成多阻隔封装层^[8-9]。薄膜封装中常用的无机阻隔层镀膜方法为原子层沉积 (atomic layer deposition, ALD) 法, 通过 ALD 技术制备的阻隔层更薄, 且表现出与其它沉积技术相同的阻隔性能, 具有良好的应用前景^[10]。因此, 本文拟通过分析显示器件的组成结构和劣化机制, 探讨提高其稳定性的关键因素。并从器件的封装保护角度出发, 对显示器件封装方法和封装技术的发展现状进行总结与分析, 以期为 FOLED 封装技术的应用提供一定的理论参考。

1 有机电子设备的劣化机制

在已有众多有机电子设备中, OLED 器件经历了快速的发展历程, 该器件的劣化机制已有较多文献报导^[11-12]。经分析, 导致器件劣化的主要原因为: 由水蒸气、氧气腐蚀器件有机功能层而导致的有机材料的劣化, 离子物质的迁移, 电极/有机界面的电化学反应, 暗斑的扩散等^[13-15]。

1992年, Y. Hamada 等^[16]在不同环境下进行了有机电子器件显示亮度的对比实验。其研究结果显示: 将设备放置在大气环境下工作 2.5 h, 电子器件的亮度迅速从 $115 \text{ cd}/\text{m}^2$ 下降到 $1 \text{ cd}/\text{m}^2$, 但在真空环境下能正常显示 15 h。这一结果表明, 水蒸气和氧气是影响有机电子设备寿命的主要因素。

M. Schaer 等^[15]在探索 OLED 劣化机制的过程中发现: 室温条件下, 水蒸气对器件的破坏性是氧气

的千倍以上。一般情况下, 器件制造过程中沉积的黑色颗粒会导致阴极形成针孔。水蒸气可穿过这些针孔扩散到阴极/有机层界面, 并与阴极反应产生氢气, 在气体压力下形成气泡。水蒸气通过气泡的运载传输速度比气体分子的自由扩散快。最终, 气泡破裂并产生水蒸气, 因而加速了器件的劣化。有机光伏器件 (organic photovoltaics, OPV)、有机薄膜晶体管 (organic thin film transistor, OTFT) 与 OLED 的劣化机制基本相同^[17-19]。因此, 具有高稳定性要求的柔性有机发光器件需要以水蒸气和氧气透过率较低的高阻隔衬底材料和阻隔层进行封装。

2 OLED 器件封装技术

2.1 传统封装技术

基于有机电子的商业化设备, 诸如 OLED 显示器, 大多以刚性衬底材料进行封装, 采用玻璃材料或金属盖板的封装方式。

1994年, P. E. Burrows 等^[20]提出了一种简单的器件封装方法, 如图 1a 所示。首先, 其选取透明玻璃材料作为衬底, 将氧化铟锡 (indium tin oxide, ITO) 镀敷在衬底上, 有机层和顶部的电极通过热蒸发生长。然后, 将器件在氮气的保护下转移到手套箱中, 使用注射装置将环氧黏合剂注射在器件的边缘。最后, 将玻璃或金属盖板覆盖在器件的顶部进行封装, 并将惰性气体填充在密闭空间内。此外, 为了尽可能除去残留在器件内部的水蒸气、氧气以及通过环氧黏合剂扩散而来的水蒸气, 器件内部一般粘贴有氧化钙或氧化钡等干燥剂。经测试得知, 采用这种方法进行封装, 器件连续工作 1 000 h 后, 显示器的亮度还能保持初始值的 40%。这种后盖式封装方法在无源驱动有机发光器件 (passive matrix OLED, PMOLED) 中的应用较广, 但 PMOLED 不适合被应用于大尺寸与高分辨率面板上。可见, 传统的后盖式封装方式限制了有机发光器件的发展。

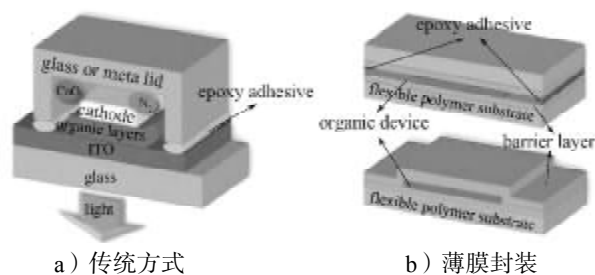


图 1 OLED 器件的封装方式

Fig. 1 A schematic diagram for OLED encapsulation

以上分析表明, 采用刚性材料的传统封装技术能有效地保护显示器件不受有害气体的腐蚀, 但无

法满足柔性器件的封装要求^[21]。

2.2 薄膜封装技术

薄膜封装技术即在聚合物衬底和薄膜封装层上镀覆无机阻隔层以有效降低气体分子的渗透,从而实现 FOLED 器件有效封装的技术。该技术是在传统后盖式封装方式的基础上发展而来的,其封装方法示意图如图 1b 所示^[8]。薄膜封装技术不仅不需要封装盖板、黏合剂和干燥剂,还可以实现传统封装无法达到的轻量化、薄型化。因此,随着 OLED 封装技术的发展,采用玻璃或金属衬底和玻璃封装层密封有机功能层的方法,逐渐被聚合物衬底和薄膜封装层代替,实现了器件的柔性化、薄型化封装^[22]。由于薄膜封装技术具有轻量化、薄型化的优点,FOLED 器件的薄膜封装技术正在全球范围内快速发展^[23]。与此同时,如何在实现 OLED 器件轻量化封装的同时保证其稳定性是急需解决的问题。

1) 阻隔层沉积方法。目前,各种各样的阻隔层沉积技术已被开发和应用,常见的沉积方法有:化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)、原子层沉积和分子层沉积(molecular layer deposition, MLD)^[8, 24-25]。化学气相沉积方法中的常压化学气相沉积(atmospheric pressure chemical vapor deposition, APCVD)、等离子体增强化学气相沉积(plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)、低压化学气相沉积(low pressure chemical vapor deposition, LPCVD)等已被广泛地应用于薄膜开发方面,特别是在沉积 SiN_x 材料方面^[24]。薄膜封装中最为常用的无机阻隔层镀膜方法为原子层沉积法,通过 ALD 技术制备出来的阻隔层更薄,且其表现出了与其它沉积技术相同的阻隔性能,具有良好的应用前景^[10]。

2) 封装技术。较为常用的薄膜封装技术为 Vitex System 公司开发的 Barix 封装技术和 Vitex 多层薄膜封装技术。其中,常见的有机-无机薄膜封装,即 Barix 封装技术,可以有效地抑制水蒸气和氧气对器件的腐蚀,显著延长显示器件的寿命^[26]。而 Vitex 多层薄膜封装技术,其创造性地以一层氧化铝、一层有机缓冲层的方式组成多层膜结构,其在满足阻隔性能要求的同时,实现了 3 层或更少阻隔层的沉积,有望被应用于下一代可折叠显示器件的包装中。

3 柔性器件的薄膜封装技术

关于 OLED 中柔性器件的薄膜封装技术方面的研究,可根据在聚合物衬底和薄膜封装层上镀覆无机阻隔层的层数,分为单层无机阻隔层封装和多层无

机阻隔层封装两类。

3.1 单层无机阻隔层封装技术

相比玻璃和金属,聚合物材料具较好的柔韧性,但因其自身运动单元的多重性和蠕变性,聚合物薄膜都是可渗透的,其对水蒸气和氧气的阻隔性能不够理想。根据文献[27-28]报道,常见高阻隔聚合物材料的水蒸气透过率(water vapor transmission rate, WVTR)和氧气透过率(oxygen transmission rate, OTR)分别为 $10^{-1} \sim 10 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 和 $10^{-2} \sim 10^2 \text{ cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,远大于显示器件要求的衬底材料和封装材料对水蒸气和氧气的渗透率应分别小于 $10^{-6} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 和 $10^{-5} \text{ cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,单一聚合物薄膜层无法达到 FOLED 器件的封装要求。因此,较多科研工作者探索在聚合物薄膜层上沉积无机阻隔层以改善其阻隔性能。

关于无机阻隔层封装技术方面的研究,最早于 1983 年 E. H. H. Jamieson 等^[29]利用真空沉积法,在聚合物薄膜表面制备了一层厚为 10~100 nm 的 Al 阻隔层,从而开启了无机纳米层镀膜改善聚合物薄膜阻隔性能的模式,促进了对复合阻隔层气体透过率的探索研究。同时,无机阻隔镀膜层还能提高聚合物薄膜的表面质量,为薄膜封装技术提供了可能。

随着研究的不断深入,较多科研工作者致力于以不同沉积技术在聚合物薄膜上沉积单层阻隔层方面的研究,以改进或确定较为合适的沉积方法。相比 CVD 技术,ALD 技术由于其自限制生产机制及缓慢的沉积过程,表现出优异的表面特性,经 ALD 沉积后的复合薄膜阻隔层更薄,且表现出比其它沉积技术更优异的阻隔性能,具有广阔的应用前景。如 2009 年, P. F. Carcia 等^[30]通过 ALD 技术在聚合物薄膜上沉积了单层 Al₂O₃ (其厚度 $\geq 10 \text{ nm}$) 阻隔层,钙膜腐蚀法测试结果表明:在温度为 35 °C、相对湿度(relative humidity, RH)为 84% 的环境下,所得复合薄膜的 WVTR 下降至 $5 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$;而在相同测试环境条件下,通过 PECVD 技术沉积的单层 SiN (厚度为 100 nm) 的 WVTR 仅为 $7 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。这一研究结果表明,在聚合物薄膜上通过 ALD 技术沉积无机阻隔层以改善薄膜封装材料的阻隔性能,为显示器件的柔性化和薄型化封装提供了可能。

随着薄膜封装技术研究的不断深入,也有部分科研工作者致力于研究影响沉积层的因素及沉积层对无机阻隔层性能的影响,以探讨较为适宜的沉积条件。如 2014 年,在 ALD 技术研究基础上, Yang Y. Q. 等^[31-32]进一步探索了 H₂O 和 O₃ 两种氧化剂对低温 ALD 沉积 Al₂O₃ 的影响,其结果表明:基于 O₃-Al₂O₃ 阻隔层薄膜封装的 WVTR 为 $8.7 \times 10^{-6} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,其

阻隔性能明显优于 $\text{H}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的。此外, 相关研究发现, 通过调节无机阻隔层和聚合物薄膜层的相对厚度比例, 在提高其阻隔性能的同时, 还能优化器件的发光效率^[33]。

在聚合物衬底和薄膜封装层上沉积单层无机阻隔层, 虽然能有效提高材料的阻隔性能, 但其封装效果还不够理想。特别是柔性显示器件在弯曲或折叠过程中, 很难保证其单层无机阻隔层的完整性, 尤其是当无机阻隔层为氧化物或氮化物(如 SiO_2 和 SiN_x) 时, 在拉伸应力的作用下, 无机阻隔层常会出现裂缝。采用阻隔性能更好的多层薄膜封装技术来弥补单层薄膜封装带来的缺陷, 是目前较为有效的解决方法。因此, 多阻隔层薄膜封装技术将是今后的主要研究方向之一。

3.2 多阻隔层交替封装技术

相比于单一无机阻隔层封装结构, 多层有机薄膜和无机阻隔层交替的复合结构中, 单一阻隔层的缺陷不会影响或添加到另一个阻隔层中, 从而可以有效地延长气体分子的渗透路径, 提高阻隔层的阻隔性能。目前, 已有的多层阻隔层交替封装技术中, 应用比较广泛的是 Barix 封装技术^[34]。即在基板和器件上涂覆一层有机薄膜, 然后在上面积一层无机阻隔层(如 SiO_2 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 等), 组成一个 Barix 封装单元, 并通过重复堆叠该封装单元, 形成一个总厚度约为 $3\ \mu\text{m}$ 的多层聚合物和无机层的封装组合结构, 如图 2 所示^[34-35]。聚合物层具有较好的成膜性、均匀性和较低的表面粗糙度, 但对 H_2O 和 O_2 的阻隔性能较差; 无机薄膜层对 H_2O 和 O_2 具有很好的阻隔性能, 但平整度欠佳, 将两者交替堆叠成膜可以形成一个互补的高阻隔单元。有机-无机薄膜封装技术具有优异的阻隔性能, 满足 OLED 器件对水蒸气和氧气渗透率的要求, 且还能实现柔性显示。

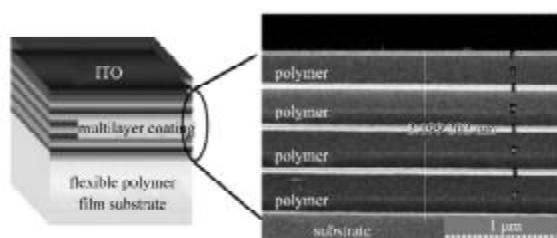


图2 无机-有机多层交替复合阻隔结构

Fig. 2 Diagram of the structure of inorganic-organic multi-layer barrier layers

目前, 关于多阻隔层薄膜封装技术方面的研究, 主要集中于阻隔层沉积技术和不同无机阻隔层交替材料的选择对薄膜封装性能的影响两个方面。

2002年, Vitex Systems 公司的 M. S. Weaver 等^[36]首次采用了有机-无机相结合的方法, 在厚为 $175\ \text{mm}$ 的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene terephthalate, PET) 薄膜上分别利用闪蒸及溅射技术交替沉积了聚合物薄膜层和 Al_2O_3 阻隔层, 制备了一种能在大气环境下稳定发光的有机电致发光器件。测试结果表明, 该聚合物衬底材料的 WVTR 约为 $2 \times 10^{-6}\ \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 且维持初始亮度 $425\ \text{cd}/\text{m}^2$ 的使用时间长达 $3\ 800\ \text{h}$ 。根据文献报道, 一般 5 组重复有机-无机复合阻隔结构薄膜的 WVTR 就可以降低至 $10^{-6}\ \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 达到 OLED 的市场封装要求^[26]。

近年来, 随着纳米技术^[37]和微电子技术的快速发展, 电子器件的尺寸要求不断降低, ALD 沉积技术得到了飞速发展。由于其连续性、自限制的表面反应, 经 ALD 技术沉积得到的薄膜连续均匀, 质量高, 并且能够通过控制循环反应, 精确地控制沉积薄膜的厚度, 提高沉积薄膜的表面特性。如 2005 年, A. P. Ghosh 等^[38]采用 ALD 技术得到了致密的无机 Al_2O_3 阻隔层, 并选取聚对二甲苯作为聚合物阻隔层, 制备得到的多层阻隔薄膜对显示器件进行封装保护后, 器件能够在 $85\ ^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 85% 的环境下正常工作 $1\ 000\ \text{h}$ 。此外, 除了常见的 Al_2O_3 沉积材料, MgO 、 TiO_2 等无机材料也逐渐被用于制备高致密性薄膜^[39-40]。如 2016 年, C. E. Park 等^[41]采用等离子体增强原子层沉积技术 (plasma enhanced ALD, PEALD) 制备出原子层比例为 1:1 的 Al_2O_3 与 TiO_2 复合阻隔薄膜, 且在 $60\ ^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 90% 的测试条件下, 所制备的封装薄膜的 WVTR 为 $9.16 \times 10^{-5}\ \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。

另一方面, 在多阻隔层交替封装技术中, 除了改进无机阻隔层沉积材料和优化沉积工艺外, 还可以对传统的有机薄膜层制备工艺进行优化改良。随着 ALD 技术的不断发展, 一种类似 ALD 沉积技术的分子层沉积技术逐渐被用于有机沉积层的制备中^[42]。该技术采用 MLD 与 ALD 相结合, 制得的有机/无机混合封装薄膜, 在提高材料阻隔性能的同时还可显著降低复合阻隔结构的沉积厚度, 有望实现显示器件的轻量化柔性封装。

以上研究表明: 有机-无机相多组合交替的混合封装结构, 不仅可有效降低水蒸气和氧气对显示器件的腐蚀, 还能实现器件的柔性显示。相比于传统的阻隔层沉积工艺, MLD 与 ALD 沉积相结合制备的有机/无机混合封装薄膜, 形貌均匀, 厚度可控, 在满足阻隔性能要求的同时, 实现更少阻隔层的沉积, 将成为未来轻量化薄膜封装技术的发展方向。

4 发展展望

FOLED被认为是具有广阔发展前景的新型显示器件。通过应用MLD、ALD或PEALD等沉积技术,利用薄膜封装技术将显示器件进行有效封装后,将显著延长FOLED的使用寿命。但应进一步提高器件的稳定性,以实现柔性显示器件的商业化,因此,薄膜封装技术还需不断地研发与改进。

1) 虽然ALD技术加快了薄膜封装技术在柔性显示领域的发展,但仍然很难满足大面积、高效率面板的应用要求。为了克服低生产率的问题,高效能、低成本连续性卷对卷制程(roll-to-roll)生产技术将逐渐成为薄膜封装领域的研究趋势。

2) 无机-有机相多组合交替的阻隔方式,可以有效地降低水蒸气和氧气对显示器件的腐蚀作用,但制备工序较为繁琐,不利于工业化生产。因此,如何改善有机相薄膜层的渗透性,并优化无机阻隔层的沉积工艺,在满足阻隔性能要求的同时,实现更少阻隔层的沉积,降低镀膜工艺的生产投入,将成为未来轻量化薄膜封装技术的研究重点。

参考文献:

- [1] MCCARTHY M A, LIU B, DONOGHUE E P, et al. Low-Voltage, Low-Power, Organic Light-Emitting Transistors for Active Matrix Displays[J]. *Science*, 2011, 332(29): 570-573.
- [2] HONG Y, HE Z, LENNHOFF N S, et al. Transparent Flexible Plastic Substrates for Organic Light-Emitting Devices[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2004, 33(4): 312-320.
- [3] FURUKAWA T, NAKANOTANI H, INOUE M, et al. Dual Enhancement of Electroluminescence Efficiency and Operational Stability by Rapid Upconversion of Triplet Excitons in OLEDs[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 1-8.
- [4] KALYANI N T, DHOBLE S J. Novel Materials for Fabrication and Encapsulation of OLEDs[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 44: 319-347.
- [5] MITSCHKE U, BÄUERLE P. The Electroluminescence of Organic Materials[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2000, 10(7): 1471-1507.
- [6] 周忠伟, 李 民, 徐 苗, 等. 原子层沉积方法制备低温多层 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合封装薄膜的研究[J]. *液晶与显示*, 2016, 31(6): 532-539.
ZHOU Zhongwei, LI Min, XU Miao, et al. Low-Temperature Multi-Layer $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ Composite Encapsulation Thin Film by Atomic Layer Deposition[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2016, 31(6): 532-539.
- [7] YOO B M, SHIN H J, YOON H W, et al. Graphene and Graphene Oxide and Their Uses in Barrier Polymers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(1): 1-15.
- [8] PARK J S, CHAE H, CHUNG H K, et al. Thin Film Encapsulation for Flexible AM-OLED: A Review[J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2011, 26(3): 138-140.
- [9] 段 玮, 李 晟, 张 浩, 等. 基于 Al_2O_3 封装薄膜的OLED水汽透过率测试方法及系统研究[J]. *发光学报*, 2016, 37(1): 88-93.
DUAN Wei, LI Sheng, ZHANG Hao, et al. Test Method and System of Water Vapor Transmission Rate Based on Al_2O_3 Encapsulated Thin-Film for OLEDs[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2016, 37(1): 88-93.
- [10] DAMERON A A, DAVIDSON S D, BURTON B B, et al. Gas Diffusion Barriers on Polymers Using Multilayers Fabricated by Al_2O_3 and Rapid SiO_2 Atomic Layer Deposition[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(12): 4573-4580.
- [11] AZIZ H, POPOVIC Z D, HU N X, et al. Degradation Mechanism of Small Molecule-Based Organic Light-Emitting Devices[J]. *Science*, 1999, 283: 1900-1902.
- [12] SHEN J, WANG D, LANGLOIS E, et al. Degradation Mechanisms in Organic Light Emitting Diodes[J]. *Synthetic Metals*, 2000, 111(99): 233-236.
- [13] LEE S T, GAO Z Q, HUNG L S. Metal Diffusion from Electrodes in Organic Light-Emitting Diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 75(10): 1404-1406.
- [14] LIM S F, WANG W, CHUA S J. Degradation of Organic Light-Emitting Devices Due to Formation and Growth of Dark Spots[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2001, 85(2): 154-159.
- [15] SCHAER M, NÜESCH F, BERNER D, et al. Water Vapor and Oxygen Degradation Mechanisms in Organic Light Emitting Diodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2001, 11(2): 116-121.
- [16] HAMADA Y, ADACHI C, TSUTSUI T, et al. Blue-Light-Emitting Organic Electroluminescent Devices with Oxadiazole Dimer Dyes as an Emitter[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1992, 31(6A): 1812-1816.
- [17] GROSSIORD N, KROON J M, ANDRIESEN R, et al. Degradation Mechanisms in Organic Photo-Voltaic Devices[J]. *Organic Electronics*, 2012, 13(3): 432-456.
- [18] FUKUDA K, YOKOTA T, KURIBARA K, et al. Thermal Stability of Organic Thin-Film Transistors with Self-Assembled Monolayer Dielectrics[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(5): 053302.
- [19] HAUCH J A, SCHILINSKY P, CHOULIS S A, et al. The Impact of Water Vapor Transmission Rate on the

- Lifetime of Flexible Polymer Solar Cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(10): 103306.
- [20] BURROWS P E, BULOVIC V, FORREST S R, et al. Reliability and Degradation of Organic Light Emitting Devices [J]. *Applied Physics Letters*, 1994, 65(23): 2922-2924.
- [21] PARK J S, KIM T W, STRYAKHILEV D, et al. Flexible Full Color Organic Light-Emitting Diode Display on Polyimide Plastic Substrate Driven by Amorphous Indium Gallium Zinc Oxide Thin-Film Transistors[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(1): 013503.
- [22] WEAVER M S, MICHALSKI L A, RAJAN K, et al. Organic Light-Emitting Devices with Extended Operating Lifetimes on Plastic Substrates[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(16): 2929-2931.
- [23] LOGOTHETIDIS S. Flexible Organic Electronic Devices: Materials, Process and Applications[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2008, 152(1): 96-104.
- [24] DUERINCKX F, SZLUFCHIK J. Defect Passivation of Industrial Multicrystalline Solar Cells Based on PECVD Silicon Nitride[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2002, 72(1/2/3/4): 231-246.
- [25] JUNG K H, BAE J Y, PARK S J, et al. High Performance Organic-Inorganic Hybrid Barrier Coating for Encapsulation of OLEDs[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(6): 1977-1983.
- [26] BURROWS P E, GRAFF G L, GROSS M E, et al. Ultra Barrier Flexible Substrates for Flat Panel Displays[J]. *Displays*, 2001, 22(2): 65-69.
- [27] LETERRIER Y. Durability of Nanosized Oxygen-Barrier Coatings on Polymers[J]. *Progress in Materials Science*, 2003, 48(1): 1-55.
- [28] LEWIS J S, WEAVER M S. Thin-Film Permeation-Barrier Technology for Flexible Organic Light-Emitting Devices[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2004, 10(1): 45-57.
- [29] JAMIESON E H H, WINDLE A H. Structure and Oxygen-Barrier Properties of Metallized Polymer Films[J]. *Journal of Materials Science*, 1983, 18(1): 64-80.
- [30] CARCIA P F, MCLEAN R S, GRONER M D, et al. Gas Diffusion Ultrabarriers on Polymer Substrates Using Al_2O_3 Atomic Layer Deposition and SiN Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106(2): 023533.
- [31] YANG Y Q, DUAN Y, DUAN Y H, et al. High Barrier Properties of Transparent Thin-Film Encapsulations for Top Emission Organic Light-Emitting Diodes[J]. *Organic Electronics*, 2014, 15(6): 1120-1125.
- [32] YANG Y Q, DUAN Y. Optimization of Al_2O_3 Films Deposited by ALD at Low Temperatures for OLED Encapsulation[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(32): 18783-18787.
- [33] SUN F B, DUAN Y, YANG Y Q, et al. Fabrication of Tunable [Al_2O_3 : Alucone] Thin-Film Encapsulations for Top-Emitting Organic Light-Emitting Diodes with High Performance Optical and Barrier Properties[J]. *Organic Electronics*, 2014, 15(10): 2546-2552.
- [34] AFFINITO J D, GROSS M E, CORONADO C A, et al. A New Method for Fabricating Transparent Barrier Layers [J]. *Thin Solid Films*, 1996, 290(96): 63-67.
- [35] GREENER J, NG K C, VAETH K M, et al. Moisture Permeability Through Multilayered Barrier Films as Applied to Flexible OLED Display[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 106(5): 3534-3542.
- [36] WEAVER M S, MICHALSKI L A, RAJAN K, et al. Organic Light-Emitting Devices with Extended Operating Lifetimes on Plastic Substrates[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(16): 2929-2931.
- [37] 周志斌, 胡华香, 李祥刚, 等. PBS/MMT 纳米复合材料的制备及表征[J]. *包装学报*, 2015, 7(4): 7-12.
- ZHOU Zhibin, HU Huaxiang, LI Xianggang, et al. The Preparation and Characterization of PBS/MMT Nanocomposite[J]. *Packaging Journal*, 2015, 7(4): 7-12.
- [38] GHOSH A P, GERENSER L J, JARMAN C M, et al. Thin-Film Encapsulation of Organic Light-Emitting Devices [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(22): 223503.
- [39] KIM E, HAN Y, KIM W, et al. Thin Film Encapsulation for Organic Light Emitting Diodes Using a Multi-Barrier Compound of MgO Prepared by Atomic Layer Deposition and Hybrid Materials[J]. *Organic Electronics*, 2013, 14(7): 1737-1743.
- [40] 申亚倩, 安永超, 陈志周. 纳米 TiO_2 对大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜的影响研究[J]. *包装学报*, 2015, 7(3): 20-26.
- SHEN Yaqian, AN Yongchao, CHEN Zhizhou. Study on Effects of Nano- TiO_2 on Soy Protein/Polyvinyl Alcohol Composite Film[J]. *Packaging Journal*, 2015, 7(3): 20-26.
- [41] KIM L H, JEONG Y J, AN T K, et al. Optimization of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ Nanolaminate Thin Films Prepared with Different Oxide Ratios, for Use in Organic Light-Emitting Diode Encapsulation, via Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 18(2): 1042-1049.
- [42] WANG X, DUAN Y H, CHEN Z, et al. A Flexible Transparent Gas Barrier Film Adopting the Method of Mixing ALD/MLD-Grown Al_2O_3 , and Alucone Layers[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2015, 10(1): 1-7.

(责任编辑: 廖友媛)