

文章编号: 1007-2780(2012)05-0628-05

玻璃后盖对有机电致发光器件封装性能的影响

张 静¹, 张方辉^{1*}, 张 琳², 沈亚峰¹, 龚 政¹

(1. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021, E-mail zhangjing6048@126.com;

2. 西北工业大学 材料学院, 陕西 西安 710021)

摘 要: 实验采用玻璃湿法腐蚀凹槽制备了用于有机电致发光器件封装的玻璃后盖, 并分析了氢氟酸浓度、温度、超声和反应物对玻璃刻蚀厚度和玻璃表面平整度的影响, 得到了一种简单制备玻璃盖的工艺方法: 在氢氟酸浓度为 40%, 在超声波清洗器中进行玻璃的腐蚀, 腐蚀时间为 15 min, 在腐蚀过程中间隔一定时间冲洗反应物后可以得到厚度为 0.177 mm, 表面平整的玻璃封装盖, 符合有机电致发光器件的封装要求。使用此方法制备的封装盖在氮气环境下将有机电致发光器件进行封装, 可以减缓器件亮度的衰减。

关 键 词: 有机电致发光器件; 湿法刻蚀; 表面平整度; 超声

中图分类号: TN383⁺.1

文献标识码: A

DOI: 10.3788/YJYXS20122705.0628

Effect of Cover Glass on OLED Encapsulation Performance

ZHANG Jing¹, ZHANG Fang-hui^{1*}, ZHANG Lin², SHEN Ya-feng¹, GONG Zheng¹

(1. School of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science and Technology,

Xi'an 710021, China, E-mail zhangjing6048@126.com;

2. School of Materials, Northwest Polytechnical University, Xi'an 710021, China)

Abstract: Cover glass for OLED encapsulation was made by wet etching technology. The impact of concentration of hydrofluoric acid, temperature, ultrasound and reactant on thickness and surface smoothness was studied. The best method to make cover glass was obtained: In the ultrasonic cleaner, the concentration of hydrofluoric acid was 40%, corrosion time was 15 min and the corrosion process cleared the reactant, then we got 0.177 mm smooth surface cover glass, which was coincident with the encapsulation standard of organic electroluminescent devices. Organic Light-Emitting Diodes were encapsulated using cover glass made by this method in a nitrogen atmosphere, the attenuation rate of luminance of these devices can be slowed down.

Key words: OLED; wet etching; surface smoothness; ultrasound

1 引 言

研发 OLED 极重要的课题之一就是其本身的使用寿命。OLED 是一种对水和氧极度敏感的

器件,特别是对水汽,只要器件没有封装,就容易在发光区域造成黑点,且黑点会随着时间的扩大^[1-2]。目前的最常用的封装方法采用封装盖对位贴合。封装盖主要分为金属盖与玻璃盖两大

收稿日期: 2012-06-15; 修订日期: 2012-07-09

基金项目: 国家自然科学基金(No. 61076066); 陕西科技大学博士项目(No. BJ09-07); 陕西科技大学自然科学基金(No. ZX09-31); 陕西省科技统筹创新工程计划项目(No. 2011KTCQ01-09)

作者简介: 张静(1988—),女,陕西渭南人,硕士研究生,从事平板显示领域的研究。

* 通讯联系人, E-mail: zhangfanghui@sust.edu.cn

类,金属加工容易且具有最优良的水分子阻隔能力、热传导特性与电遮蔽性,但不易平整。而玻璃具有较好的抗氧化性、绝缘性、热稳定性和化学稳定性^[3-4]。制作玻璃封装盖的方法有微喷沙法、湿式蚀刻法^[5-8]、热压法。微喷沙法可以制作精度高的大面积及不对称的图案设计,但由于其蚀刻方法是利用微小颗粒撞击玻璃,因此也最容易产生微裂缝,韩国 KoMiCo Ltd. 公司发展在微喷砂后的镀膜补强技术^[9],可以制作出耐冲击性高的玻璃封装盖,同时又保留微喷沙工艺的优点,但是此方法制作成本高。热压法成本低但是平坦度较差。湿式蚀刻法较耐冲击,微裂缝较少。

由于 OLED 器件是一种薄膜器件,使用玻璃盖对位压合来封装此薄膜器件时,玻璃盖刻蚀的凹槽深度需大于 OLED 器件的厚度,这样才能避免玻璃凹槽表面与薄膜表面接触而破坏器件的薄膜层。

本文采用湿式刻蚀法,使用氢氟酸刻蚀玻璃,采取加温、超声等方法制备了刻蚀厚度不同的玻璃盖,用螺旋测微器及金相显微镜研究了温度、超声、时间、反应物等因素对玻璃刻蚀厚度及玻璃表面平整度的影响,得出了制备玻璃后盖最佳的方法。同时将使用此方法制备的玻璃后盖用于有机电致发光器件的封装,分析了有机电致发光器件的封装性能。

2 实 验

2.1 有机电致发光器件玻璃后盖的制备

以有机电致发光器件常用的载玻片为实验材料,载玻片尺寸为 25 mm×25 mm×1 mm,经以下处理过程:清洗玻璃→胶带密封玻璃表面→用刀具切割胶带形成刻蚀图案→放进塑料容器中或将塑料容器置于超声波清洗器中或将塑料容器置于水浴锅中→氢氟酸刻蚀(整个刻蚀过程在通风橱中进行)→水洗→剥离胶带→水洗。

2.2 有机电致发光器件的制备及封装

器件的制备及封装过程:清洗玻璃基板→蒸镀有机电致发光器件→送入手套箱→在玻璃盖上涂胶→送入手套箱→对位压合→固化。

2.3 玻璃表面及器件性能表征

用螺旋测微器测量玻璃盖板刻蚀的厚度;用金相显微镜观察刻蚀后玻璃的表面;对封装好的器件使用 Keithely2400 型直流电源测量和 PR-

655 SpectraScan 连接电脑进行测试。

3 结果与讨论

玻璃刻蚀的厚度及平整度是由刻蚀液的浓度、温度及时间等因素通过影响反应物的生成来决定的。化学蚀刻的一般原理:任何一种化学蚀刻剂都是以氢氟酸为主,其化学反应方程^[10]为 $\text{HF} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$,其中二氧化硅是玻璃的主要成份,玻璃表面的二氧化硅与氢氟酸反应后,表面就呈现被侵蚀的痕迹。

3.1 工艺过程对玻璃刻蚀厚度的影响

玻璃刻蚀的速度与氢氟酸浓度有着密切的联系。图 1 所示为玻璃刻蚀的厚度随氢氟酸浓度的变化关系,当氢氟酸浓度为 40% 时,玻璃刻蚀的厚度均大于氢氟酸浓度为 20% 时的厚度。这是因为氢氟酸浓度越大,与玻璃反应越强烈,因此更多的 SiO_2 参与了化学反应。

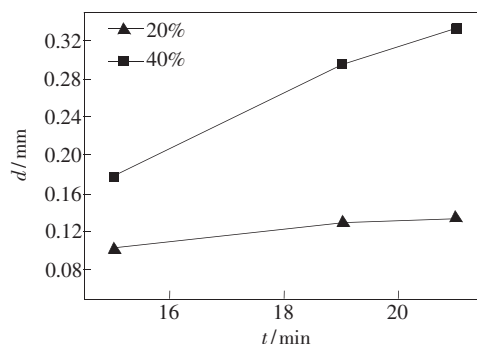


图 1 玻璃刻蚀厚度随氢氟酸浓度的变化

Fig. 1 Thickness changes with concentration of hydrofluoric acid

腐蚀过程中,控制水浴锅温度,进行刻蚀,水浴锅温度分别控制在 40℃, 50℃, 60℃, 70℃, 80℃,玻璃的腐蚀时间均为 15 min,氢氟酸浓度为 40% 时,测量不同温度下的腐蚀厚度。图 2 所示为玻璃刻蚀厚度随温度的变化关系。图中冲洗表示在刻蚀过程中玻璃在一定时间冲洗反应物,不冲洗表示在刻蚀过程中不冲洗反应物。从图中可以看出,玻璃的腐蚀厚度与温度有关,且与制备过程中是否冲洗反应物有关。在刻蚀过程中,经过一定时间冲洗的玻璃刻蚀厚度是随着温度的升高而增大,这是因为溶液的温度升高了,使分子运动加剧,增强了玻璃的刻蚀速度;而未经过冲洗的玻璃,在温度为 60℃ 时,玻璃刻蚀的厚度就不再增加。

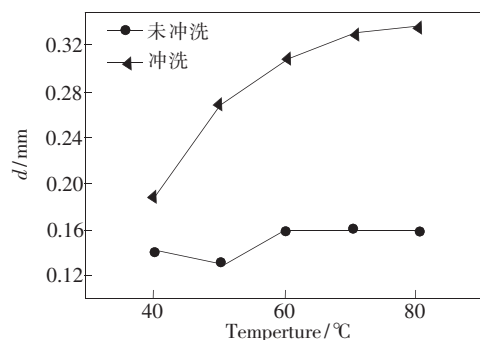


图 2 玻璃刻蚀厚度随温度的变化
Fig. 2 Thickness change with temperature

氢氟酸浓度为 40% 时,在超声波清洗器中,玻璃每腐蚀 2 min 测一次腐蚀深度,测完腐蚀深度后,另取一块玻璃继续腐蚀。记下每片玻璃腐蚀的时间及不同时间的腐蚀深度,得出玻璃刻蚀的厚度和腐蚀时间的关系图。图 3 所示为在超声波清洗器中腐蚀时间对玻璃刻蚀厚度的影响,图中冲洗表示在刻蚀过程中玻璃在一定时间冲洗反应物,不冲洗表示在刻蚀过程中不冲洗反应物。由实验结果可以看出,经过一定时间冲洗的玻璃刻蚀厚度是随着腐蚀时间的增加而增大;而不经冲洗的玻璃刻蚀厚度,在刻蚀时间为 11 min 时几乎不再增加,在刻蚀时间为 19 min 时稍微有些增加。

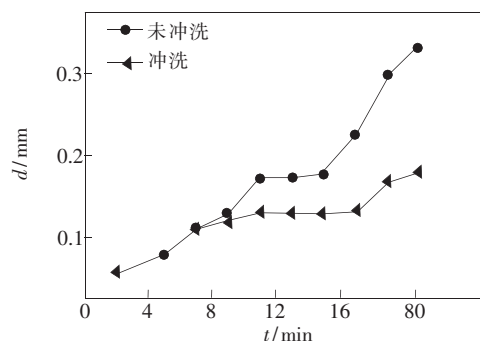


图 3 玻璃刻蚀厚度随超声时间的变化
Fig. 3 Thickness changes with ultrasonic time

超声波清洗的空化作用是超声波以每秒两万次以上的压缩力和减压力交互性的高频变换方式向液体进行透射。在减压力作用时,液体中产生真空核群泡的现象,在压缩力作用时,真空核群泡受压力压碎时产生强大的冲击力,由此剥离被清洗物表面的污垢,从而达到精密洗净目的。由图 3 可知超声时间越长,空化作用越强,使氢氟酸与玻璃的反应越强烈,从而达到刻蚀的目的。但是

在刻蚀时间为 17 min 时,作为掩膜的胶带被冲开,致使玻璃凹槽的边缘被腐蚀,故而选择刻蚀 15 min 作为最佳刻蚀时间。

图 2 和图 3 表明在刻蚀过程中不经过冲洗的玻璃,玻璃刻蚀的厚度是不随着温度的升高和腐蚀时间的延长而增大的。这是因为玻璃的湿法腐蚀在氢氟酸溶液中进行,而玻璃中含有的 CaO 、 MgO 和 Al_2O_3 等成分会与 HF 反应生成一些不溶物: CaF_2 、 MgF_2 、 AlF_3 ,这些不溶物会覆盖在玻璃表面,形成一个掩膜的作用,阻止了反应的进行,不仅影响反应速率,而且还会增加凹槽底面的粗糙度^[11],所以腐蚀一定时间经过冲洗可以得到表面平整且较深的玻璃凹槽。

如图 4 所示为使用不同工艺刻蚀的玻璃厚度关系图,其刻蚀时间均为 15 min。C、D、E 点代表所用刻蚀液均是浓度为 40% 的氢氟酸。C 点为在常温状态下进行刻蚀的玻璃厚度;D 点代表经过超声的玻璃厚度;E 点代表在温度为 70 °C 时刻蚀玻璃的厚度;F 点代表在常温状态下使用氢氟酸浓度 40%,盐酸浓度 37%,配比为 10:1 的刻蚀液,进行刻蚀的玻璃厚度。可以看出,温度为 70 °C 时,玻璃刻蚀的厚度最大,说明温度对玻璃刻蚀速度的影响最大。

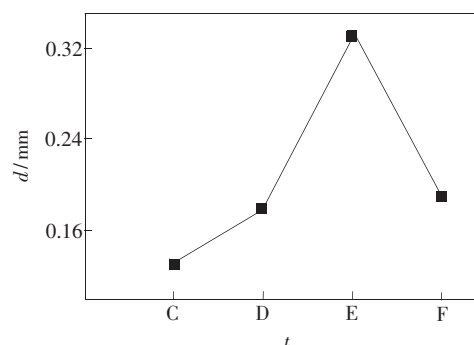


图 4 不同工艺刻蚀的玻璃厚度
Fig. 4 Glass thickness of etching with different process

3.2 刻蚀后玻璃表面的形貌分析

采用金相显微镜分析玻璃表面的形貌,如图 5 所示,5(a)表示未经过刻蚀的玻璃表面,5(b)表示在常温状态下,在塑料容器中刻蚀 15 min 后的玻璃表面,在制备过程中经过冲洗的。5(c)表示在超声波清洗器中刻蚀 15 min 后的玻璃表面,在制备过程中经过冲洗的。5(d)表示在水浴锅中温度为 70 °C 时,刻蚀 15 min 后的玻璃表面,在制

备过程中经过冲洗的。5(e)表示在水浴锅中温度为 70 ℃时,刻蚀 15 min 后的玻璃表面,在制备过程中不经过冲洗的。5(f)表示在常温状态下使用氢氟酸浓度 40%,盐酸浓度 37%,配比为 10:1 的刻蚀液,进行刻蚀后的玻璃表面。

由图 5(c)和 5(f)可以看出,加入盐酸后玻璃表面平整度提高。这是因为在氢氟酸中添加盐酸,可以将玻璃中 CaO 、 MgO 和 Al_2O_3 等成分与 HF 反应生成的一些不溶物转化成如下可溶解物: CaF_2 、 CaCl_2 ; MgF_2 、 MgCl_2 ; AlF_3 、 AlCl_3 ,这样就可以提高刻蚀玻璃的质量^[11]。

在图 5 中,使用超声波清洗器刻蚀的玻璃表面与未经刻蚀的玻璃表面相比变化不大,玻璃表面平整度最好;在常温状态下,粗糙度有所上升;在温度为 70 ℃时,玻璃表面粗糙度明显增强。说明使用超声波清洗器可以提高玻璃表面的平整度。

由图 4 和图 5 可知,虽然温度升高玻璃腐蚀速率加快,但是腐蚀槽的表面却变得粗糙。对于超声后腐蚀的玻璃表面,其腐蚀槽表面平整,且腐蚀速率较快。所以,虽然温度升高对玻璃的腐蚀速率提高了,但是如果要提高腐蚀槽表面的平整度,温度提高是不可取的。

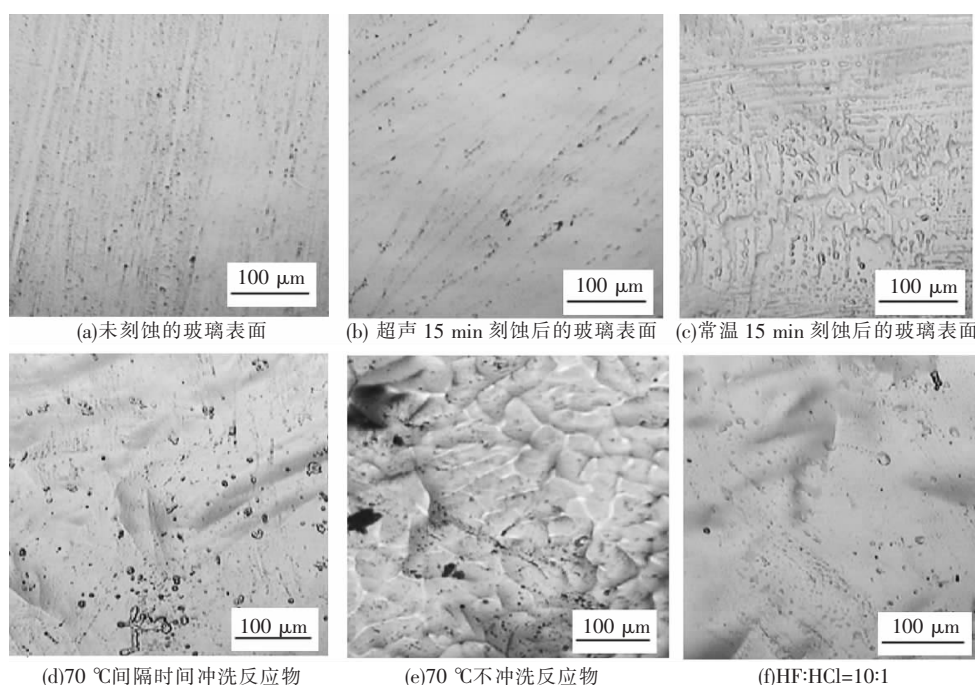


图 5 不同刻蚀条件下玻璃的显微图片

Fig. 5 Microscope images of glass at different etching condition

3.3 有机电致发光器件封装性能的分析

图 6(a)是白光 OLED 的亮度-电压曲线,其结构为 ITO/2T-NANT(15 nm)/NPB(25 nm)/ADN:DCJTB(1%):TBPc(2%)(30 nm)/ Alq_3 (20 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)。此器件是在放置 7 天后开始测量白光的亮度。由图可以看出,亮度衰减速度缓慢,说明玻璃盖封装的器件可以减缓器件亮度的衰减。图 6(b)是白光 OLED 的亮度-电压曲线,器件是在放置 10 天后开始测量白光的亮度。由图可以看出,在氮气环境中封装的器件比在大气环境下的亮度衰减的更慢,当

不发光区域逐渐增加时,将会造成 OLED 发光的区域相对地减少,因而使得器件整体发光的亮度逐渐衰退,进而影响器件的寿命。说明氧气和水对 OLED 器件的亮度影响非常大。

OLED 中所用材料很多是对水和氧极度敏感,只要器件没有封装,就可以很容易地在发光区域见到一点一点的黑色不发光区域散布其中,且黑点将会随着时间的增长而慢慢变大^[12]。图 7(a)是在氮气环境下封装的器件放置 26 天后的发光,图片 7(b)是在大气环境中封装的器件放置 26 天后的发光图片。通常为了避免因为封装盖表面

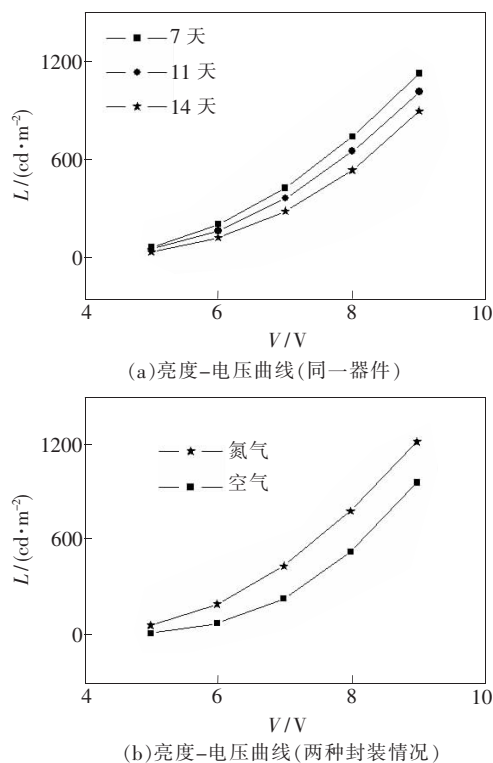
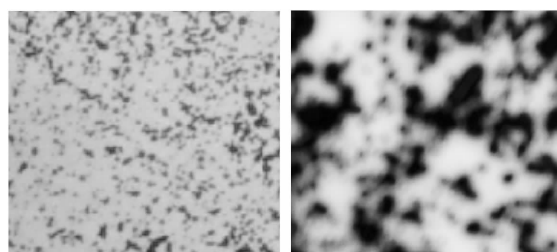


Fig. 6 Luminance versus voltage characteristics

或框胶内的水汽吸附,必须添加吸湿剂。由于本实验在封装时,未添加吸湿剂,所以即使在氮气环境下封装,器件发光面仍会出现黑斑,但在大气环境中封装的器件,黑斑更加明显。

参 考 文 献:

- [1] Mandlik P, Han L, Bpown J J, et al. Diffusion of atmospheric gases into barrier-layer sealed organic light emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93(20):203306(1-3).
- [2] Carcia P F, McLean R S, Reilly M H. Ca test of Al_2O_3 gas diffusion barriers grown by atomic layer deposition on polymers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(3): 031915(1-3).
- [3] 江平,侯占强,肖定邦,等. Pyrex 玻璃凹槽刻蚀及槽底粗糙度研究 [J]. *微细加工技术*, 2007, (6):62-64.
- [4] Iliescu C, Tay F E H, Miao J. Strategies in deep wet etching of Pyrex glass [J]. *Sensors and Actuators A*, 2007, 133(2):395-400.
- [5] Corman T, Enoksson P, Stemme G. Deep wet etching of borosilicate glass using an anodically bonded silicon substrate as mask [J]. *J. Micromech. Microeng.*, 1998, 8:84-87.
- [6] 王旭迪,刘颖,徐向东,等. 石英和 BK7 玻璃的离子束刻蚀特性 [J]. *研究真空科学与技术学报*, 2004, 24(5):397-400.
- [7] 黄腾超,沈亦兵,陈海星,等. 应用于 MOEMS 器件的 K9 玻璃湿法刻蚀工艺的研究 [J]. *光学仪器*, 2004, 26(2):151-155.
- [8] 郑志霞,林雁飞,冯勇建. 7740 玻璃湿法腐蚀凹槽及槽内光刻图形的研究 [J]. *厦门大学学报*, 2005, 44(3):370-372.
- [9] 陈金鑫,黄孝文. OLED 有机电致发光材料与器件 [M]. 北京:清华大学出版社,2007.
- [10] 吕文辉,张帅. 图形化硅纳米线阵列场发射阴极的制备及其场发射性能 [J]. *液晶与显示*, 2011, 26(4):486-489.
- [11] Iliescu C, Jing J, Tay F E H, et al. Characterization of masking layers for deep wet etching of glass in an improved HF/HCl solution [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 198:314-318.
- [12] 陈金鑫,陈锦地,吴忠帆. 白光 OLED 照明 [M]. 上海:上海交通大学出版社,2011.



(a)在氮气环境下封装的器件 (b)在大气环境下封装的器件

图 7 器件发光图片

Fig. 7 Luminescence image of devices

4 结 论

实验采用玻璃湿法腐蚀凹槽制备了用于有机电致发光器件封装的玻璃后盖,并通过金相显微镜和螺旋测微器分析了氢氟酸浓度、温度、超声和反应物对玻璃刻蚀厚度和玻璃表面平整度的影响,得到了一种简单制备玻璃盖的工艺方法:在氢氟酸浓度为 40%,在超声波清洗器中进行玻璃的腐蚀,腐蚀时间为 15 min,在腐蚀过程中间隔一定时间冲洗后可以得到厚度为 0.177 mm,表面平整的玻璃封装盖,符合有机电致发光器件的封装要求。使用此方法制备的封装盖在氮气环境下将有机电致发光器件进行封装,可以减缓器件亮度的衰减,并减慢黑斑的形成速度。