

Encapsulation of Photo-electronic Devices and Evaluation of the Importance of Polymers

Atasheh Soleimani Gorgani^{1*}, Farhood Najafi², and Samane Jafarifard¹

1. Department of Printing Science and Technology, 2. Department of Nanotechnology;
Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 654-16765, Tehran, Iran

Received: 29 May 2015, Accepted: 28 August 2015

Abstract

The photo-electronic devices are widely used in electronic industries. These devices are made from specific organic and inorganic materials with unique properties. Most of these materials are highly sensitive to atmosphere conditions such as moisture and oxygen. We need to protect these devices from harmful atmospheric conditions. Encapsulation layer with suitable barrier properties against oxygen and moisture and proper mechanical properties to protect photo-electronic devices and to improve its longevity. The photo-electronic devices emit or absorb light. For this reason the encapsulation layer should be transparent in the visible wavelength range to support a photo-electronic device with its satisfactory performance. Therefore, the polymeric materials are the best candidates for this application to afford the required properties. In this article, to find a suitable polymer for use as an encapsulation layer, the properties of different kinds of polymers are investigated.

Key Words

organic light emitting diode,
solar cell,
encapsulation,
barrier properties,
organic-inorganic hybrid

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: asoleimani@icrc.ac.ir

کپسولی کردن قطعات فوتوالکترونیک و ارزیابی اهمیت پلیمرها

بسیار ش

فصلنامه علمی- ترویجی

سال ششم، شماره ۱

صفحه ۱۰۵-۹۴، ۱۳۹۵

ISSN: 2252-0449

آتشه سلیمانی گرگانی^{*}، فرهود نجفی^۲، سمانه جعفری فرد^۱

تهران، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵؛

۱- گروه پژوهشی علوم و فناوری چاپ، ۲- گروه پژوهشی رزین و افزودنی‌ها

دریافت: ۱۳۹۴/۳/۸، پذیرش: ۱۳۹۴/۶/۶

قطعات فوتوالکترونیک از جمله قطعات بسیار پرکاربرد در صنایع الکترونیک به شمار می‌روند. در تولید این قطعات از مواد آلی و معدنی متفاوت استفاده می‌شود که بیشتر این مواد حساسیت زیادی نسبت به عوامل محیطی، مانند رطوبت و اکسیژن نشان می‌دهند. به همین دلیل، برای افزایش طول عمر این قطعات، ایجاد لایه محافظ روی آن‌ها اهمیت ویژه‌ای دارد. این لایه باید خواص سدگری مناسبی در برابر بخار آب و اکسیژن داشته باشد. همچنین، مقاومت مکانیکی مناسبی را برای قطعه فوتوالکترونیک فراهم آورد. این قطعات نور را ساطع یا جذب می‌کنند. بنابراین، لایه محافظ باید در برابر محدوده طول موج مرئی شفاف باشد تا در روند نورگسیلی این قطعات اختلالی ایجاد نشود. با توجه به ویژگی‌های بیان شده، ساختارهای پلیمری مناسب‌ترین گزینه برای این کاربرد به شمار می‌روند. در این مقاله، انواع ساختارهای پلیمری استفاده شده برای کپسولی کردن قطعات فوتوالکترونیک و ویژگی‌های آن‌ها بررسی شده است.

چکیده



آتشه سلیمانی گرگانی



فرهود نجفی



سمانه جعفری فرد

واژگان کلیدی

دیود نورگسیل آلی، سلول خورشیدی، کپسولی کردن، خواص سدگری، هیبرید آلی - معدنی

مقدمه

به هر عملی که در آن الکتريسيته و نور نقش داشته باشند، اثر فوتوالکترونيک (photoelectric effect) گفته می‌شود و ابزاری که سازوکار آن‌ها بر اساس این اثر است، ابزار فوتوالکترونيک نام دارند. این قطعات را می‌توان به سه دسته کلی تقسیم‌بندی کرد. سلول‌های نورگسیل (photoemissive cells)، نوررسانا (photoconductive cells) و فوتوولتایی (photovoltaic cells). سلول‌های نورنشری، مانند انواع دیودهای نورگسیل، بیشتر در نمایشگرها به کار می‌روند. قطعات رسانای نوری با قرار گرفتن در معرض نور جریان الکتریکی تولید می‌کنند. ساختار چشم‌های الکتریکی نیز از این سازوکار پیروی می‌کند. در این حسگرها قطع نور باعث ایجاد تغییر جریان الکتریکی شده و این عمل می‌تواند باعث ایجاد هشدار در سامانه شود. معروف‌ترین مثال از قطعات فوتوولتایی، سلول‌های خورشیدی هستند که در اثر تابش نور خورشید، جریان الکتريسيته تولید می‌کنند.

در ساختار مثال‌های بیان شده برای ابزار فوتوالکترونيک، موادی به کار رفته‌اند که حساسیت زیادی به عوامل جوی و مکانیکی از خود نشان می‌دهند. برای مثال، این مواد به رطوبت و اکسیژن بسیار حساس‌اند و تماس با این عوامل موجب ایجاد اختلال در عملکرد قطعات می‌شود. برای حفاظت از این قطعات، لایه‌های محافظی روی آن‌ها قرار می‌گیرد که ابزار را در برابر عوامل محیطی حفاظت می‌کنند و طول عمر مفید قطعه را افزایش می‌دهد. به این لایه، لایه کپسولی کننده قطعه گفته می‌شود.

ویژگی‌های لایه کپسولی کننده

لایه‌ای که به عنوان محافظ برای ابزار فوتوالکترونيک به کار می‌رود، باید ویژگی‌های منحصر به فردی داشته باشد. مجموعه‌ای از این معیارها عبارتند از [۱]:

- سرعت گذردهی بخار آب (WVTR)،
- سرعت گذردهی اکسیژن (OTR)،
- دمای انتقال شیشه‌ای (T_g)،
- مقدار عبور نیم‌کره‌ای نور در گستره ۴۰۰ nm تا ۱۱۰۰ nm،
- آب‌کافت،
- جذب آب،
- مقاومت به اکسایش گرمایی،
- خزش مکانیکی،
- مدول کششی،
- تخریب با جذب سطحی UV و

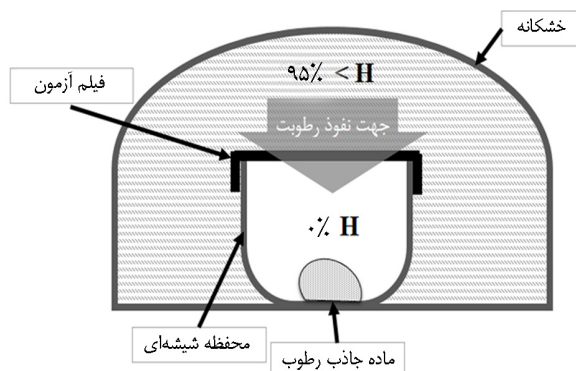
- مه‌گونی سطح.

از میان این موارد، ویژگی‌های سدگری فیلم کپسولی کننده از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. ماده‌ای که به عنوان لایه کپسولی کننده استفاده می‌شود، باید ویژگی‌های سدگری مناسبی در برابر نفوذ عوامل خارجی میان لایه‌های قطعات فوتوالکترونيک داشته باشد. نتایج مقدار نفوذپذیری لایه‌های استفاده شده در فرایند کپسولی کردن براساس سرعت گذردهی بخار آب و سرعت گذردهی اکسیژن از لایه کپسولی کننده گزارش می‌شود [۲].

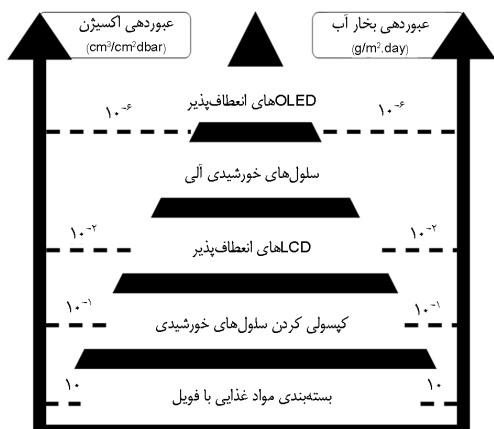
روش‌های اندازه‌گیری مقدار نفوذپذیری

در این روش‌ها از دو محیط با مقدار رطوبت مشخص استفاده می‌شود. برای ایجاد چنین محیط‌هایی می‌توان از خشکانه (desiccator) به عنوان محیط خارجی و فضای داخل سلول شیشه‌ای به عنوان فضای داخلی استفاده کرد. برای ایجاد رطوبت مورد نیاز در فضای خارجی، می‌توان از محلول اشباع سولفات پتاسیم (رطوبت ۹۷٪ ایجاد می‌کند) استفاده کرد. همچنین، وجود مواد جاذب رطوبت، مانند پودر سولفات کلسیم در فضای داخلی، مقدار رطوبت را به نزدیکی صفر می‌رساند. در این شرایط با تغییر وزن ایجاد شده در سلول جاذب، می‌توان مقدار تراوایی رطوبت را از فیلم بررسی کرد. تصویری از این آزمون در شکل ۱ نشان داده شده است [۳،۴].

با وجود این روش‌ها، سامانه‌های تجاری موجود، حساسیت لازم را برای بررسی سرعت‌های تراوایی بسیار کم و در محدوده مورد نیاز برای قطعات بسیار حساس، مانند دیودهای نورگسیل آلی برآورده نمی‌کند. حداقل سرعت عبور قابل اندازه‌گیری برای اکسیژن و آب در سامانه‌های OLED تجاری به ترتیب مقادیری برابر با $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{m}^2\text{day}$ و $5 \times 10^{-3} \text{ g}/\text{m}^2\text{day}$ است. روش‌هایی که با آن‌ها بتوان تراوایی را با بزرگی تا یک واحد کمتر از مقادیر گزارش



شکل ۱- آزمون مقدار رطوبت عبوری از فیلم عایق.



شکل ۴- مقدار عددی مورد نیاز برای نفوذ اکسیژن و رطوبت [۷،۸].

کننده در نظر گرفته شده است، قرار می‌گیرد. این ساختار در شکل ۲ نشان داده شده است [۵،۶].

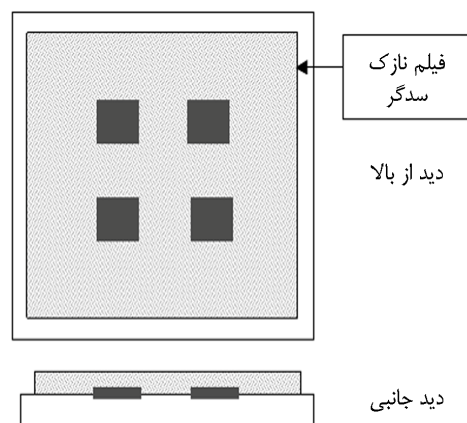
مقدار تغییر در پشت‌پوشی پیکسل‌های کلسیم با روش‌های تحلیل تصویر قابل بررسی است. همچنین با این آزمون، می‌توان محل نفوذ رطوبت و اکسیژن را مشخص کرد. به عنوان مثال، شکل ۳ نشان می‌دهد، مقدار نفوذ رطوبت از گوشه‌های سلول بیشتر بوده است. بر اساس این ویژگی می‌توان مقدار نفوذ از نقص‌های موجود در ساختار فیلم ماده را مشخص کرد.

با استفاده از این آزمون سرعت موثر عبور آب از میان فیلم‌های سدگر، تا مقدار $3 \times 10^{-7} \text{ g/m}^2\text{day}$ به دست آمده است. لازم به ذکر است، این آزمون قابلیت ایجاد تفکیک میان عبور آب و اکسیژن را ندارد [۱].

لایه‌های کپسولی کننده استفاده شده، یک‌لایه یا چندلایه هستند. تعداد لایه‌ها و همچنین مواد استفاده شده برای کپسولی کردن قطعه الکترونیکی براساس ساختار و مواد به کار رفته در آن انتخاب می‌شوند. مقدار OTR و WVTR لازم برای ابزار الکترونیکی مختلف در شکل ۴ نشان داده شده است. مقدار تراوایی رطوبت و اکسیژن مجاز برای OLED از سایر قطعات الکترونیکی بسیار کمتر است. همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، این قطعه الکترونیکی نسبت به سایر قطعات حساسیت بیشتری نسبت به نفوذ رطوبت و اکسیژن دارد [۷].

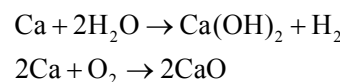
مواد کپسولی کردن

موادی که برای کپسولی کردن به کار می‌روند، با توجه به نوع قطعه



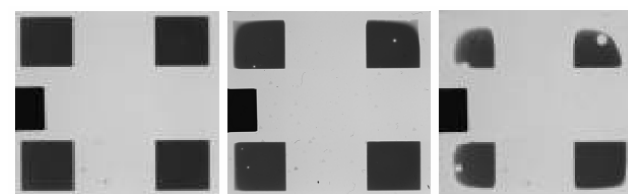
شکل ۲- چگونگی قرارگیری فیلم سدگر روی پیکسل‌های مربع شکل کلسیم [۵].

شده در بالا محاسبه کرد، روش‌های آزمایشگاهی و غیرتجاری هستند. با این وجود، بهبود لایه‌های سدگر برای قطعات با حساسیت بیشتر مانند OLEDها نیاز به قابلیت محاسبه WVTR در مقادیر کمی به مقدار $10^{-6} \text{ g/m}^2\text{day}$ دارد. بنابراین، فنون جدیدی گسترش یافته‌اند. یکی از این روش‌ها، آزمون Ca است [۵]. فلز کلسیم بسیار واکنش‌پذیر است و با واکنش‌های شیمیایی زیر به سرعت با رطوبت و اکسیژن محیط واکنش می‌دهد:



در ابتدا فلز کلسیم به شکل لایه پشت‌پوش وجود دارد، ولی محصولات این دو واکنش یعنی CaO و Ca(OH)_2 موادی شفاف هستند. بر این اساس، طی فرایند جذب رطوبت یا جذب اکسیژن با فلز کلسیم، لایه پشت‌پوش فلز به تدریج شفاف می‌شود. با توجه به تغییر ایجاد شده در مقدار پشت‌پوشی لایه می‌توان مقادیر رطوبت و اکسیژن جذب شده به وسیله فلز کلسیم را ارزیابی کرد.

برای بررسی مقدار نفوذپذیری فیلم کپسولی کننده براساس این آزمون، لایه‌ای از فلز کلسیم به قطر حدود 100 nm ایجاد می‌شود. روی آن لایه‌ای از فیلم مورد نظر که به عنوان لایه کپسولی



شکل ۳- پیکسل‌های کلسیم در زمان‌های مختلف آزمون. تغییر مقدار پشت‌پوشی نشان دهنده جذب رطوبت است [۵].

جدول ۱- مقدار گذردهی زیرآیندهای پلیمری مختلف نسبت به بخار آب و اکسیژن [۹].

OTR (cm ³ /m ² day) ^۲	WVTR (g/m ² day) ^۱	زیرآیند
۷۰-۵۵۰	۱/۲-۵/۹	پلی اتیلن
۹۳-۳۰۰	۱/۵-۵/۹	پلی پروپیلن
۵۰۰-۵۴۰	۷/۹-۴۰	پلی استیرن
-	۳/۹-۱۷	پلی اتیلن ترفتالات
۰/۴-۱۷	۰/۴-۲۱	پلی ایمید

(۱) در ۳۷/۸-۴۰°C و (۲) در ۲۰-۲۳°C.

محافظت از ابزار الکترونیکی استفاده می‌شوند. ویژگی‌های سدگری فراهم شده به وسیله این دسته از مواد بسیار مناسب است، اما هزینه زیاد اعمال، امکان آسیب رسیدن به لایه‌های آلی زیری و امکان ایجاد نقص در ساختار آخرین لایه محافظ از نقاط ضعف استفاده از این مواد به شمار می‌رود. سیلیکون [۱۴]، سیلیکون نیتريد [۱۵] و آلومینیم اکسید [۱۶] از جمله آن‌ها هستند.

مواد آلی

رسیدن به خواص نهایی مورد انتظار از لایه‌های کپسولی کننده مواد آلی به تنهایی قابل دستیابی نیست. در واقع نیاز است، این مواد به همراه سایر مواد معدنی یا آلی-معدنی به کار برده شوند. در سال ۲۰۱۱، Kamalasanan و همکاران [۱۷] لایه کاملاً آلی بر پایه دو ماده آلی دی‌آمین و اکسادی‌آزول را به عنوان لایه سدگر گزارش کردند. این لایه با روش تبخیر گرمایی در خلأ طی چهار مرحله اعمال شد. پوشش نهایی، خواص سدگری عالی و همچنین شفافیت زیادی را با حداقل آسیب‌رسانی به لایه‌های آلی زیری، بدون وجود لایه‌های محافظ شیشه‌ای نشان داد. از ساختارهای آلی متفاوت در لایه‌های کپسولی کننده استفاده می‌شود که هر یک ویژگی‌های منحصر به فردی دارند [۱۸].

مواد پلیمری

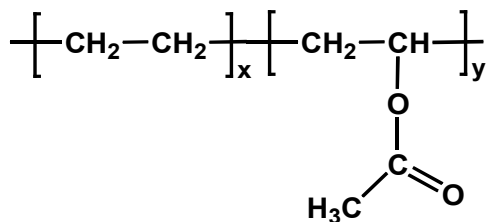
مواد پلیمری نیز در دسته مواد آلی قرار می‌گیرند. ولی به دلیل اهمیت ویژه این ساختارها، به طور جداگانه توضیحاتی درباره آن‌ها بیان می‌شود. پلیمرهایی که از نظر نوری شفاف‌اند، در کاربردهای متعدد از قبیل ساخت میکرو لنزها، پوشش‌های نوری و مواد کپسولی کننده برای قطعات فوتوالکترونیک استفاده می‌شوند [۱۹]. به منظور رسیدن به طول عمر بیشتر، تقاضا برای رسیدن به

باید ویژگی‌های منحصر به فردی داشته باشند. بعضی از قطعات فوتوالکترونیک سخت هستند. در این قطعات، در بیشتر موارد از فلز یا شیشه به عنوان زیرآیند استفاده می‌شود که مقدار نفوذپذیری اندکی نسبت به بخار آب، اکسیژن و سایر گازهای جوی دارد. برای کپسولی کردن این قطعات می‌توان از لایه‌های کپسولی کننده انعطاف‌ناپذیر، مانند خود شیشه استفاده کرد. در بیشتر موارد این لایه‌ها ویژگی‌های سدگری مناسبی را در برابر عوامل جوی نشان می‌دهند. در گروه دیگری از این قطعات که به شکل انعطاف‌پذیر تولید می‌شوند، از زیرآیندهای پلیمری مانند پلی‌پروپیلن یا پلی‌اتیلن ترفتالات استفاده می‌شود. این زیرآیندهای پلیمری خود مقدار نفوذپذیری زیادی نسبت به گازهای جو، به ویژه بخار آب و اکسیژن ندارند. مقدار نفوذپذیری چند زیرآیند مصرفی در این قطعات در جدول ۱ نشان داده شده است.

این مسئله در عملکرد قطعات حساس فوتوالکترونیک، مانند دیودهای نورگسیل انعطاف‌پذیر اختلال ایجاد می‌کند. در چنین مواردی، باید از لایه‌های کپسولی کننده انعطاف‌پذیر، شفاف و دارای خواص سدگری مطلوب استفاده کرد. در این موارد، لایه کپسولی کننده افزون بر روی قطعه باید روی زیرآیند یا فاصله میان زیرآیند و قطعه نیز قرار گیرد. برای چنین قطعاتی، ساختارهای پلیمری از نظر مقدار انعطاف و شفافیت، بهترین گزینه به حساب می‌آیند. ولی برای بهبود خواص سدگری این ساختارها، روش‌هایی مانند استفاده از مواد پلیمری هیبرید آلی معدنی [۱۰-۱۲] یا لایه‌نشانی پلیمری - معدنی به طور یک در میان [۱۳] به کار برده می‌شوند. در ادامه این روش‌ها و مواد مصرفی در آن‌ها توضیح داده خواهد شد.

مواد غیر آلی

این دسته از مواد رایج‌ترین نوع موادی هستند که در کپسولی کردن و

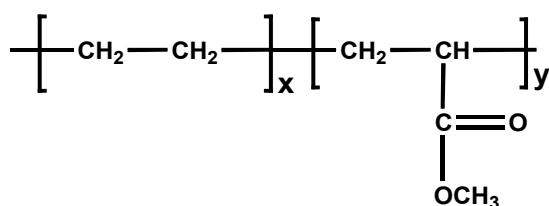


شکل ۶- ساختار شیمیایی اتیلن وینیل استات.

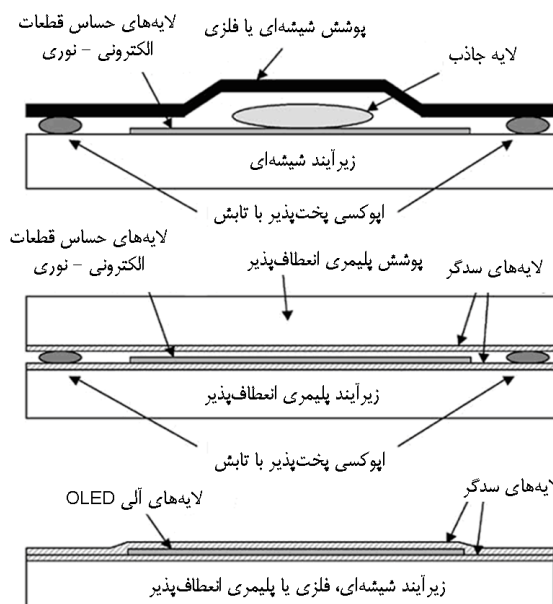
کوپلیمر اتیلن وینیل استات و اتیلن وینیل استات دوپه شده با یوروپوم اتیلن وینیل استات (EVA)، از مواد مورد استفاده آلی گرمانرم است که به عنوان کپسولی کننده یک لایه در قطعات فوتوالکترونیک، مانند سلول‌های خورشیدی و OLEDها بسیار به کار می‌رود. ساختار این ماده در شکل ۶ نشان داده شده است. این لایه کپسولی کننده در برابر شرایط جوی مقاومت خوبی دارد. اتیلن وینیل استات، عبور نور ۹۱ درصدی، مقاومت الکتریکی ویژه $10^6 \times 10^4 - 10^2 \Omega$ و قدرت چسبندگی ۹-۱۲ N/mm نشان می‌دهد. قیمت کم و پایداری ابعادی از جمله مزایای این فیلم‌ها به شمار می‌رود. در ساختار OLEDها می‌توان از این لایه به همراه سایر لایه‌های آلی یا معدنی برای افزایش مقاومت در برابر عبور رطوبت زیرآیندهای آلی استفاده کرد. اتیلن وینیل استات دوپه شده با کمپلکس یوروپوم (Eu^{+3})، به دلیل وجود کولیگاند $4,4'$ -بیس(دی‌اتیل‌آمینو)بنزوفنون، به نور و الکتریسیته حساس است. بخش‌های حساس این ساختار به شکل نوری و الکتریکی برای اهداف کپسولی شدن بررسی شده است. کمپلکس یوروپوم جذبی در ۳۱۰ nm نشان می‌دهد که دارای عرض در نیمه بیشینه برابر با ۴۶ nm است [۲۳، ۲۴].

کوپلیمر اتیلن متیل آکریلات

این کوپلیمر، مزایای زیادی نسبت به ساختار EVA دارد. کوپلیمر EMA در دمای بیش از 70°C به مایعی گرانش تبدیل می‌شود و پخت آن در مقایسه با EVA نیاز به دمای زیادی ندارد. مقاومت شیمیایی و گرمایی زیاد، چسبندگی خوب به زیرآیند، گرانش و رفتار مکانیکی مناسب در دمای کم، از جمله مزایای این ساختار به شمار می‌رود [۶]. شکل ۷ ساختار این ماده را نشان می‌دهد.



شکل ۷- ساختار شیمیایی EMA.



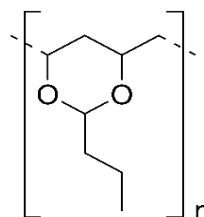
شکل ۵- عملکرد اپوکسی پخت‌پذیر با UV در کپسولی کردن قطعات فوتوالکترونیک [۹].

موادی با کاربری طولانی، ضریب شکست و پایداری گرمایی زیاد، عدم تغییر رنگ و زردشوندگی و مقاومت گرمایی زیاد برای کاربرد در قطعات فوتوالکترونیک افزایش یافته است. برای مثال، طول عمر مورد نیاز برای قطعاتی مانند دیودهای نورگسیل آلی بر حسب نوع کاربرد بین ۱۰۰ h تا ۱۰۰۰۰ h است. اگر پلیمرهایی که برای کپسولی کردن انتخاب می‌شوند، نامناسب باشند، می‌توانند به کاهش شفافیت و تابش نور قطعات منجر شوند. از طرفی، ضریب شکست زیاد برای بازدهی بیشتر نور خروجی مورد نیاز است [۱۷، ۲۰].

اپوکسی

عمده کاربرد اپوکسی‌ها به عنوان چسب همراه با لایه‌های بالایی شیشه‌ای و فویل‌های فلزی است. ساختارهای اپوکسی که برای کپسولی کردن قطعات فوتوالکترونیک استفاده می‌شوند، تابش نور ثابتی را در دمای 120°C نشان می‌دهند. بنابراین، چنین ساختاری می‌تواند خواص مورد نیاز را به عنوان لایه کپسولی کننده برای قطعات فوتوالکترونیک فراهم کند [۲۱].

Optocast نمونه تجاری از اپوکسی پخت‌پذیر با UV است [۲۲]. این لایه پلیمری می‌تواند به عنوان پوششی بر لایه غیرآلی به کار رود. از این مواد برای چسباندن لایه شیشه‌ای بالایی نیز استفاده می‌شود. چگونگی این عملکرد در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۸- ساختار شیمیایی PVB.

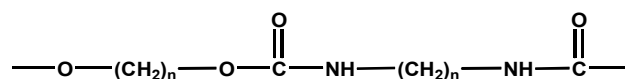
پلی وینیل بوتیرال

پلی وینیل بوتیرال (PVB) نیز می‌تواند به عنوان لایه کپسولی کننده برای قطعات فوتوالکترونیک استفاده شود. برخلاف EVA که در اثر مجاورت نور و گرما به ماده الاستومری شبکه‌ای شده تبدیل می‌شود، PVB ساختار گرمانرمی است که در اثر مواجه شدن با گرما شبکه‌ای نمی‌شود. در واقع، ترکیب شیمیایی اصلی PVB در طول فرایند ثابت باقی می‌ماند. شفافیت نوری، چسبندگی مناسب، دوام زیاد اتصالات، مقاومت به گرما و نور و شرایط محیطی از ویژگی‌های این ماده محسوب می‌شود [۲۵]. ساختار شیمیایی این ماده در شکل ۸ نشان داده شده است.

در مطالعه Gupta و همکاران [۲۶]، کامپوزیتی با استفاده از پلی وینیل بوتیرال و سیلیکا با عاملیت آمین تهیه شد. در این گزارش، نتایج ویژگی‌های نفوذناپذیری مناسب در برابر رطوبت و اکسیژن را نشان دادند. همچنین نتایج بیانگر آن بودند که با افزایش عاملیت سیلیکا نفوذ رطوبت نیز کاهش می‌یابد. در این پژوهش نیز مانند بیشتر تحقیقات انجام شده در زمینه لایه‌های کپسولی کننده، آزمون تخریب کلسیم برای بررسی مقدار رطوبت و اکسیژن نفوذی به کار برده شده است. به دلیل خواص مناسب پلی وینیل بوتیرال در برابر نفوذ رطوبت و اکسیژن، در برخی از مراجع این ماده به عنوان زیرآیند قطعه نیز استفاده شده است [۲۷، ۲۸].

پلی یورتان گرمانرم

پلی یورتان گرمانرم ماده‌ای است که در کپسولی کردن قطعات الکترونیکی، اعم از مدارهای الکتریکی و قطعات فوتوالکترونیک به کار می‌رود [۲۹، ۳۰]. نوع تجاری چسب پلی یورتان گرمانرم Plaiton است که برای این اهداف استفاده می‌شود. انعطاف‌پذیری بیشتر همراه با سختی قابل قبول از برتری این فیلم نسبت به ساختارهای EVA به شمار می‌رود. شرکت‌های Sunware Sol-



شکل ۹- ساختار شیمیایی پلی یورتان.

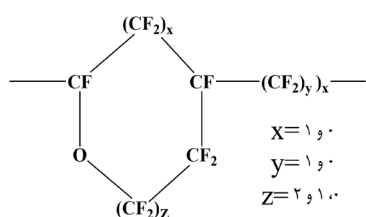
artechnik و Bemis Worldwide فیلم‌های پلی یورتان گرمانرم مناسب برای کاربردهای کپسولی کردن به بازار معرفی کرده‌اند [۳۱]. در شکل ۹ ساختار شیمیایی این ماده نشان داده شده است.

پلیمر پرفلوئور حلقوی شده

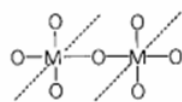
برای ایجاد و ساخت لایه محافظت کننده قطعات فوتوالکترونیک از ماده کپسولی کننده تجاری پلیمر پرفلوئور حلقوی با نام تجاری Cytop نیز می‌توان بهره برد. ساختار شیمیایی این ماده در شکل ۱۰ نشان داده شده است. این پلیمر بی‌شکل و شفاف است و می‌تواند با روش‌های رایج رسوب‌دهی فیلم‌ها از قبیل پوشش‌دهی اسپینی، روی قطعه پوشش داده شود. این پلیمر به عنوان رزینی با گرانشی زیاد موجود است. نتایج حاصل از تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) نشان می‌دهد، فیلم‌های حاصل از این پلیمر دارای سطحی صاف هستند. براساس زاویه تماس آب (۱۱۰°)، این پلیمر دارای خاصیت آبگریزی است و می‌تواند سدگری خوبی در برابر اکسیژن و آب در این قطعات فراهم کند [۳۲، ۳۳].

مواد هیبریدی آلی-معدنی

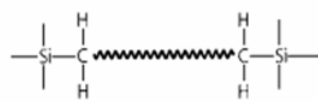
مواد هیبریدی آلی معدنی متشکل از پلیمر و پرکننده‌های غیرآلی، مانند تیتانیم اکسید، سیلیکا، آلومینا و روی اکسید به دلیل فراهم کردن خواص فیزیکی برجسته و کاربردهای گسترده حتی در سلول‌های سوختی و نورشناسی (Optics) غیرخطی، باتری‌های لیتیومی، حسگرهای گاز و فوتوکرومیک‌ها در سال‌های اخیر توجه زیادی را جلب کرده‌اند. اگر چه در بسیاری از مراجع، کپسولی شدن قطعات فوتوالکترونیک با فلزات و شیشه گزارش شده است، اما در سال‌های اخیر مواد استفاده شده در کپسولی کردن این قطعات، از قبیل OLEDها براساس مواد معدنی (SiO_2 , Al_2O_3) و پلیمرها (پلی‌زایلن، پلی‌اتیلن ترفتالات، پلی‌آکریلات‌ها) و همچنین ترکیب این مواد (کامپوزیت‌های آلی-معدنی) بوده است. این مواد، قیمت ارزان‌تر و فرایندپذیری بهتری را فراهم می‌کنند [۱۰، ۳۴]. در سال‌های اخیر، این نوع از مواد به سبب ویژگی‌های منحصر به فرد،



شکل ۱۰- ساختار شیمیایی Cytop.



شبکه معدنی
M=Ti, Zr, Al etc.



واحدهای شبکه‌ای شده‌ی آلی

شکل ۱۱- نمونه‌ای از ساختارهای شیمیایی شبکه‌های آلی و معدنی در سامانه‌های هیبریدی [۱۱].

فیلم‌های پلیمری پلی‌اتیلن ترفتالات اعمال شدند. فیلم‌های پلیمری به دو شکل پوشش یافته با سیلیکون اکسید و بدون این پوشش استفاده شدند. نتایج نشان داد، با وجود این پوشش‌ها در فیلم‌های با پوشش سیلیکون اکسید، مقدار نفوذپذیری به اکسیژن را کمتر از $0.05 \text{ cm}^3/\text{m}^2.\text{d}$ و مقدار نفوذپذیری به بخار آب را $0.16 \text{ g}/\text{m}^2.\text{d}$ است. این در حالی است که مقدار نفوذپذیری فیلم پلی‌اتیلن ترفتالات بدون این پوشش‌ها $110 \text{ g}/\text{m}^2.\text{d}$ و $14 \text{ g}/\text{m}^2.\text{d}$ گزارش شده است [۱۰].

در پژوهشی Bae و همکاران [۳۶] اپوکسی سیکلوالیفاتیک پخت‌پذیر با UV را با عاملیت اولیگوسیلوکسان تهیه کردند. این مواد قابلیت کاربرد در لایه‌های کپسولی‌کننده قطعات فوتوالکترونیک را دارند. یک لایه از این هیبرید روی زیرآیند پلی‌اتیلن ترفتالات، شفافیت زیاد و نفوذپذیری کم در برابر گازها ایجاد می‌کند (در

کاربرد بسیار گسترده‌ای در ساختار قطعات فوتوالکترونیک به ویژه انواع انعطاف‌پذیر آن‌ها پیدا کرده‌اند. ویژگی‌های اجزای آلی و غیرآلی در جدول ۲ نشان داده شده است. ترکیب خاصیت بخش آلی با خواص بخش معدنی کاربرد این دسته از مواد را بسیار گسترده و متنوع کرده است. ساختارهای آلی-معدنی طی فرایند سل-ژل تشکیل می‌شوند. فرایند سل-ژل متشکل از واکنش‌های آبکافت و تراکم گروه‌های آلکوکسید است. مشخصه اصلی این مواد به کار بردن جزء معدنی در اسکلت آلی است.

شبکه جزء معدنی از آبکافت کنترل شده و تراکم آلکوکسی سیلان‌ها، آلکوکسی سیلان‌های آلی، آکریلوکسی سیلان‌ها یا آلکوهالات‌های فلزی ایجاد می‌شود. شبکه جزء آلی از پلیمر شدن گرمایی یا با تابش UV گروه‌های فعال آلی ایجاد می‌شود. ترکیب اجزای آلی-معدنی خواص شیمیایی و فیزیکی را افزایش می‌دهد. در شکل ۱۱ نمونه‌ای از ساختارهای شیمیایی به عنوان شبکه معدنی و شبکه آلی تشکیل شده نشان داده شده است [۱۰، ۱۱]. ساختارهای هیبریدی آلی-معدنی در مقایسه با سایر مواد، پتانسیل ایجاد سدگره‌هایی با مقاومت بیشتر را در برابر نفوذ آب و اکسیژن دارند [۳۵].

در پژوهشی که توسط گروه Amberg-Schwab انجام شد، سه نوع پوشش پخت‌پذیر با UV، گرماسخت و پایه آبی به شکل هیبرید آلی معدنی سنتز شدند و خواص سدگری آن‌ها به طور منفرد روی

جدول ۲- مقایسه ویژگی‌های مواد آلی، غیرآلی و هیبریدی [۱۰].

ویژگی‌ها	مواد آلی	مواد غیرآلی	مواد هیبریدی
ماهیت پیوندها	کووالانسی، واندروالس و هیدروژنی	یونی یا کووالانسی	کووالانسی، هیدروژنی و واندروالس
T_g	کم	زیاد یا تعریف نشده	کم
پایداری گرمایی	کم	زیاد	زیاد
چگالی	کم	زیاد	کم
ضریب شکست	کم	زیاد	کم
خواص مکانیکی	کشسان، انعطاف‌پذیر، لاستیکی (وابسته به T_g)	سخت، مستحکم و شکننده	انعطاف‌پذیر و مستحکم
آبگریزی	آبگریز یا آبدوست	آبگریز	آبگریز
ویژگی‌های الکتریکی	عایق تا رسانا	عایق تا نیمه‌رسانا	عایق تا رسانا
فرایندپذیری	در دما و فشار کم	در دما و/یا فشار زیاد	در دما و فشار کم

حدود $0.68 \text{ g/m}^2.\text{day}$ ، افزون بر این، لایه پوشش یافته هیچ منفذ سطحی برای نفوذ گازهای جوی نخواهد داشت. در سال ۲۰۱۲، Bae و همکاران [۳۷] در پژوهشی دیگر، پوشش سدگر در قالب نانوکامپوزیت هیبریدی آلی-معدنی را تهیه کردند که در ساختار آن از نانوذرات سیلیکا استفاده شده بود. ماده هیبریدی آلی-معدنی سنتز شده با استفاده از سل-ژل به عنوان ماتریس و ذرات تقویت کننده Nanopox E600 به عنوان پرکننده می‌تواند مسیر پریپیچ و خمی برای نفوذ رطوبت و اکسیژن فراهم کند. این کامپوزیت‌ها با وجود گروه‌های Si-H به عنوان یک پوشش سدگر مقدار WVTR را در حدود $0.24 \text{ g/m}^2.\text{day}$ و شفافیت عبوری ۹۰ درصد نشان دادند.

در مطالعات مختلف از این دسته مواد هیبریدی به منظور کپسولی کردن قطعه PLED و همچنین OLED به عنوان نمونه‌ای از پرکاربردترین ابزار فوتوالکترونیک استفاده شده‌است [۲۲، ۳۷]. به عنوان مثال، در پژوهش Jim Soo و همکاران [۳۸] از مواد برپایه سیلوکسان استفاده شد. مواد هیبریدی برپایه متاکریلات و اولیگوسیلوکسان با استفاده از فرایند سل-ژل ساخته شد. این مواد با استفاده از آلکوکسی سیلان‌ها و سیلان‌دی‌ال‌ها سنتز و بررسی شد. خواص نهایی بیانگر شفافیت و نفوذناپذیری زیاد ماده حاصل بود. در پژوهش دیگری این پژوهشگر [۳۹] نوع دیگری از هیبرید آلی-معدنی بر پایه اولیگوسیلوکسان و گروه فنیل را به منظور به کارگیری در لایه کپسولی کننده OLED تهیه کرد. شفافیت، پایداری مکانیکی و شیمیایی، مقاومت گرمایی و ضریب شکست زیاد از ویژگی‌های مهم این ماده بود. رزین‌های هیبریدی سیلوکسانی برخلاف رزین‌های اپوکسی یا سایر رزین‌ها خواص گرمایی بسیار خوبی حتی در دمای حدود 200°C فراهم می‌کنند [۴۰].

با استفاده از رزین‌های هیبریدی برپایه سیلوکسان، رسیدن به ماده کپسولی کننده‌ای که کمینه زردشوندگی را با وجود ضریب شکست زیاد فراهم کند، راحت‌تر است. انواع مختلفی از فنیل پلی‌سیلوکسان‌ها در فرایند کپسولی کردن OLED به کار می‌روند [۴۱]. در سال ۲۰۱۰ Lin و همکاران [۴۲]، با استفاده از مونومرهای آکریلاتی و متاکریلاتی بر ساختار اپوکسی و میکا و نیتريد بور اقدام به تهیه کامپوزیت اپوکسی-آکریلات-میکا-نیتريد بور کردند. بهینه‌سازی کامپوزیت ساخته شده و کاربرد آن به عنوان لایه کپسولی کننده نیز در این پژوهش بررسی شد. پس از ساخت OLED در جعبه خشک، کامپوزیت تهیه شده با استفاده از روش پوشش‌دهی اسپینی بر ساختار دیود اعمال شد.

در مطالعه دیگری توسط Kuang و همکاران [۴۳]، ضمن اشاره

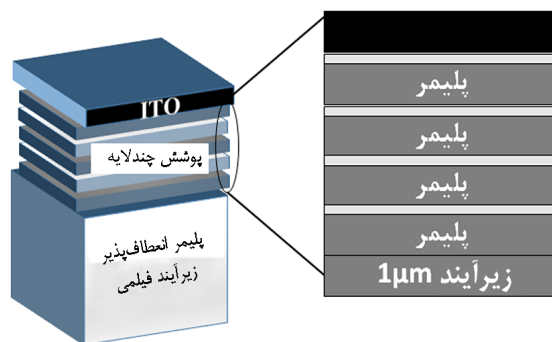
به خواص مطلوب مواد هیبریم (hybrimer) آلی-معدنی در ایجاد خواص سدگری مناسب، به دلیل گروه‌های عاملی مناسب آلی و شبکه ابرمتراکم سیلیکا، اقدام به تهیه کامپوزیت آلی-معدنی با استفاده از واکنش تراکمی بین آلکوکسی سیلان اپوکسی اتیل تری‌متوکسی سیلان و دی‌فنیل سیلان‌دی‌ال کردند. کامپوزیت حاصل پخت‌پذیر با UV بوده و به منظور بررسی خواص آن از آزمون کلسیم استفاده شد. به منظور رسیدن به حالت بهینه درصد ترکیبات تغییر داده شد. با اعمال این لایه کپسولی کننده روی OLED طول عمر آن از ۹ h در حالت بدون لایه کپسولی و در شرایط محیطی سخت به ۱۴ h در حالت یک‌لایه و ۲۹ h در حالت دو لایه رسید. این امر افزایش ۳ برابری طول عمر OLED را نشان می‌داد.

در مطالعه دیگری که توسط Chung و همکاران [۴۴] انجام شد، لایه‌های هیبریدی آلی-معدنی پخت‌پذیر با UV ایجاد شدند که خواص سدگری مناسبی در برابر گازها داشتند. وجود سیلیکون و پلی‌یورتان به زنجیر اصلی آکریلیکی، خواص چسبندگی، ضریب شکست و نفوذناپذیری در برابر گازها را به شدت افزایش داد. در تهیه این کامپوزیت‌ها از آلکوکسی سیلان‌ها، سیلیکا، هیدروکسی اتیل متاکریلات و اپوکسی و پلی‌یورتان استفاده شد. کامپوزیت‌های ساخته شده با استفاده از روش پوشش‌دهی اسپینی روی قطعه رسوب داده و در تابش فرابنفش پخت شدند.

براساس گزارش‌های موجود لایه‌های کپسولی کننده انعطاف‌پذیر Vitex و Barix از جمله روش‌هایی است که برای کپسولی کردن قطعات انعطاف‌پذیر به کار می‌رود. در این سامانه، پوشش‌دهی لایه‌ها به شکل یک درمیان از جنس آلومینیم اکسید و پلی‌آکریلات روی قطعه اعمال می‌شوند. لایه‌های آلومینیم اکسید با استفاده از پلاسمای پرانرژی میان لایه‌های پلی‌آکریلاتی پخش می‌شود و لایه‌های آکریلاتی با استفاده از تبخیر سریع مونومر و پخت در تابش فرابنفش تشکیل می‌شوند. لایه‌های آکریلاتی نقش هموار کننده زیرآیند، کاهش دهنده ضربات مکانیکی، افزایش مقاومت گرمایی و افزایش قطبش شیمیایی را بر عهده دارند. لایه آلومینیم اکسید به عنوان لایه نازکی عمل می‌کند. با تکرار لایه‌های آلی و معدنی، لایه آلی هرگونه نقصی را می‌پوشاند [۴۵]. چگونگی قرارگیری این لایه‌ها در شکل ۱۲ نشان داده شده است.

این گزارش بیان می‌کند، اگر ضخامت لایه آلی از قطر منافذ موجود در لایه بیشتر باشد، فرایند نفوذ رطوبت و اکسیژن با عبور از یک مسیر پریپیچ و خم انجام می‌شود. همچنین، مقدار WVTR پوشش وابستگی زیادی به ضخامت لایه آلی دارد. با این شرایط، وجود لایه‌های چندگانه مسیر نفوذ را افزایش داده و با کاهش

حفاظت از این قطعات حساس، لایه‌ای روی آن‌ها قرار می‌گیرد که به آن لایه کپسولی کننده گفته می‌شود. این لایه‌ها باید مقدار تراوایی بسیار کمی نسبت به رطوبت و اکسیژن داشته باشند و از مقاومت مکانیکی خوبی نیز برخوردار باشند. ساختارهای آلی و مواد معدنی مختلف می‌توانند به عنوان لایه کپسولی کننده به کار روند. در این میان لایه‌های پلیمری، به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد، مانند انعطاف‌پذیری و مقاومت مکانیکی مطلوب و همچنین قابلیت اصلاح ساختاری با گروه‌های آگریز و بهبود خواص سدگری بیش از سایر مواد مورد توجه قرار گرفته‌اند. از مواد هیبرید آلی-معدنی نیز در این لایه‌ها استفاده می‌شود. کپسولی کردن می‌تواند به شکل یک‌لایه یا چندلایه متشکل از مواد مختلف انجام شود. در بیشتر موارد، وجود لایه معدنی خواص سدگری کپسولی کننده را به مقدار زیادی افزایش می‌دهد. بهترین حالت برای لایه کپسولی کننده زمانی است که در ساختار آن از مواد هیبریدی آلی-معدنی استفاده شود. در بیشتر موارد لایه آلی را ساختارهای پلیمری تشکیل می‌دهند. این مواد با استفاده از فرایند سل-ژل ایجاد شده و بین بخش آلی و معدنی آن‌ها اتصالات کووالانسی وجود دارد. چنین لایه‌ای خواص سدگری بسیار خوب مواد معدنی و همچنین انعطاف‌پذیری مواد آلی را باهم ایجاد می‌کند.



شکل ۱۲- لایه‌های یک در میان آکریلاتی و آلومینیم اکسید [۲۲].

تراکم، منافذ عملکرد سدگری را افزایش می‌دهند [۴۵، ۴۶]. یکی دیگر از پلیمرهای هیبریدی استفاده شده در فرایند کپسولی کردن پیش‌ساخته‌های آلومینیم آلکاید مانند تری‌متیل آلومینیم و دی‌ال‌های آلی متفاوت است [۴۷].

نتیجه‌گیری

از چالش‌های اصلی در قطعات فوتوالکترونیک، به ویژه نوع انعطاف‌پذیر آن‌ها، محافظت از نانولایه‌های نیمه‌رسانا و رسانای آلی از آثار خوردگی و نفوذ مولکول‌های جو به داخل قطعه است. برای

مراجع

1. Tang C.W. and VanSlyke S., Organic Electroluminescent Diodes, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913-915, 1987.
2. Gustafsson G., Cao Y., Treacy G., Klavetter F., Colaneri N., and Heeger A., Flexible Light-Emitting Diodes Made From Soluble Conducting Polymers, *Nature*, **357**, 477-479, 1992.
3. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials, ASTM E96/E96M, West Conshohocken, 12, 2014.
4. Standard Test Method for Water Vapor Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Modulated Infra-red Sensor, ASTM F1249-13, West Conshohocken, 6, 2013.
5. Nisato G., Kuilder M., Bouten P., Moro L., Philips O., and Rutherford N., Thin Film Encapsulation for OLEDs: Evaluation of Multi-layer Barriers Using the Ca Test, *SID Symposium Digest of Technical Papers*, **34**, 550-553, 2003.
6. Doerfler R., Barth S., Boeffel C., and Wedel A., New UV-Curing OLED Encapsulation Adhesive with Low Water Permeation, *SID Symposium Digest of Technical Papers*, **37**, 440-443, 2006.
7. Dennler G., Lungenschmied C., Neugebauer H., Sariciftci N., and Labouret A., Flexible, Conjugated Polymer-Fullerene-Based Bulk-Heterojunction Solar Cells: Basics, Encapsulation, and Integration, *J. Mater. Res.*, **20**, 3224-3233, 2005.
8. Rezaei M. and Mohseni M., Review on Hybrid (Organic-Inorganic) Coatings with Low Oxygen and Water Vapor Permeation for Packaging Industry, *J. Stud. Color World (Persian)*, **4**, 33-46, 2014.
9. Lewis J.S. and Weaver M.S., Thin-film Permeation-Barrier Technology for Flexible Organic Light-Emitting Devices, Selected Topics in Quantum Electronics, *J. IEEE*, **10**, 45-57, 2004.
10. Amberg-Schwab S., Hoffmann M., Bader H., and Gessler M., Inorganic-Organic Polymers with Barrier Properties for water Vapor, Oxygen and Flavors, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **13**, 141-146, 1998.

11. Haas K.H., Amberg-Schwab S., and Rose K., Functionalized Coating Materials Based on Inorganic-Organic Polymers, *Thin Solid Films*, **351**, 198-203, 1999.
12. Haas K.H., Amberg-Schwab S., Rose K., and Schottner G., Functionalized Coatings Based on Inorganic-Organic Polymers (ORMOCER® s) and Their Combination with Vapor Deposited Inorganic Thin Films, *Surf. Coat. Technol.*, **111**, 72-79, 1999.
13. Galand E., *Thin-Film Encapsulation of Organic Light Emitting Devices (OLEDs)*, Huntsman Advanced Materials, Switzerland, Basel, 2010.
14. Yin Z., Huang Y., Bu N., Wang X., and Xiong Y., Inkjet Printing for Flexible Electronics: Materials, Processes and Equipments, *Chin. Sci. Bull.*, **55**, 3383-3407, 2010.
15. Graff G.L., Burrows P.E., Williford R.E., and Praino R.F., *Flexible Flat Panel Displays*, Crawford G.P. (Ed.), Brown University, John Wiley and Sons, USA, 2005.
16. Lindh E.M., Sandström A., and Edman L., Inkjet Printed Bi-layer Light-Emitting Electrochemical Cells for Display and Lighting Applications, *Small*, **10**, 4148-4153, 2014.
17. Grover R., Srivastava R., Rana O., Mehta D., and Kamalasan M., New Organic Thin-Film Encapsulation for Organic Light Emitting Diodes, *J. Encapsul. Adsorp. Sci.*, **1**, 23-28, 2011.
18. Singh T.B. and Sariciftci N.S., Progress in Plastic Electronics Devices, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **36**, 199-230, 2006.
19. Charton C., Schiller N., Fahland M., Holländer A., Wedel A., and Noller K., Development of High Barrier Films on Flexible Polymer Substrates, *Thin Solid Films*, **502**, 99-103, 2006.
20. Tuomikoski M., Suhonen R., Välimäki M., Maaninen T., Maaninen A., Sauer M., Rogin P., Mennigb M., Heusingb S., Puetzb J., and Aegerterb M.A., Manufacturing of Polymer Light-emitting Device Structures, *Photonics Europe*, International Society for Optics and Photonics, 619204-619212, 2006.
21. Meyer J., Schneidenbach D., Winkler T., Hamwi S., Weimann T., Hinze P., Ammermann S., Johannes H.H., Riedl T., and Kowalsky W., Reliable Thin Film Encapsulation for Organic Light Emitting Diodes Grown by Low-Temperature Atomic Layer Deposition, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 233303-233305, 2009.
22. Park J.S., Chae H., Chung H.K., and Lee S.I., Thin Film Encapsulation for Flexible AM-OLED: A Review, *Semicond. Sci. Technol.*, **26**, 034001, 2011.
23. Moro L., Rutherford N.M., Visser R.J., Hauch J.A., Klepek C., Denk P., Schilinsky P., and Brabec C.J., Barix Multilayer Barrier Technology for Organic Solar Cells, *SPIE Optics Photonics*, **7**, 63340-633409, 2006.
24. Jeong J.K., Jin D.U., Shin H.S., Lee H.J., Kim M., Ahn T.K., Lee J., Mo Y.G., and Chung H.K., Flexible Full-Color AMO-LED on Ultrathin Metal Foil, *IEEE Electron Device Lett.*, **28**, 389-391, 2007.
25. Sarma K.R., Chanley C., Dodd S.R., Roush J., Schmidt J., Srdanov G., Stevenson M., Wessel R., Innocenzo J., Yu G., O'Regan M., Mac Donald W.A., Eveson R., Long K., Gleskova H., Wagner S., and Sturm J.C., Active-Matrix OLED Using 150Ca-Si TFT Backplane Built on Flexible Plastic Substrate, *AeroSense*, **5080**, 180-191, 2003.
26. Gupta S., Seethamraju S., Ramamurthy P.C., and Madras G., Polyvinylbutyral Based Hybrid Organic/Inorganic Films as a Moisture Barrier Material, *IEC J.*, **52**, 4383-4394, 2013.
27. Bliznyuk V., Ruhstaller B., Brock P.J., Scherf U., and Carter S.A., Self-assembled Nanocomposite Polymer Light-Emitting Diodes with Improved Efficiency and Luminance, *Adv. Mater.*, **11**, 1257-1261, 1999.
28. Veinot J.G. and Marks T.J., Toward the Ideal Organic Light-Emitting Diode, The Versatility and Utility of Interfacial Tailoring by Cross-linked Siloxane Interlayers, *Acc. Chem. Res.*, **38**, 632-643, 2005.
29. Park S.H.K., Oh J., Hwang C.S., Lee J.I., Yang Y.S., Chu H.Y., Kang K.Y., Ultra Thin Film Encapsulation of OLED on Plastic Substrate, *Etri J.*, **27**, 545-550, 2005.
30. Cochrane C., Meunier L., Kelly F.M., and Koncar V., Flexible Displays for smart Clothing: Part I-Overview, *Indian J. Fibre Text. Res.*, **36**, 422-428, 2011.
31. Nix W.D., Mechanical Properties of Thin Films, *Metall. Trans. A*, **20**, 2217-2245, 1989.
32. Burrows P.E., Graff G.L., Gross M.E., Martin P.M., Shi M.K., Hall M., Mast E., Bonham C., Bennett W., and Sullivan M.B., Ultra Barrier Flexible Substrates for Flat Panel Displays, *Displays*, **22**, 65-69, 2001.
33. Mueller G.O., Mueller-Mach R., Basin G., West R.S., Martin P.S., Lim T.S., and Eberle S., LED with Phosphor Tile and Overmolded Phosphor in Lens, *US Pat. 7,858,408*, 2010.
34. Basin G., West R.S., Martin P.S., Harbers G., Smits W.H., Hendriks R.F., and Konijn, F.H., Overmolded Lens Over LED

- Die, *US Pat.* 7,344,902, 2008.
35. David A.J., Aldaz R.I., Butterworth M., and Bierhuizen S.J., LED with Remote Phosphor Layer and Reflective Submount, *US Pat.* 8,168,998, 2012.
36. Jung K., Bae J.Y., Park S.J., Yoo S., and Bae B.S., High Performance Organic-Inorganic Hybrid Barrier Coating for Encapsulation of OLEDs, *J. Mater. Chem.*, **21**, 1977-1983, 2011.
37. Jin J., Lee J.J., Bae B.S., Park S.J., Yoo V., and Jung K., Silica Nanoparticle-Embedded Sol-Gel Organic/Inorganic Hybrid Nanocomposite for Transparent OLED Encapsulation, *Org. Electron.*, **13**, 53-57, 2012.
38. Granstrom J., Swensen J., Moon J., Rowell G., Yuen J., and Heeger A., Encapsulation of Organic Light-Emitting Devices Using a Perfluorinated Polymer, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 193304-193310, 2008.
39. Kalyani N.T. and Dhoble S., Organic Light Emitting Diodes: Energy Saving Lighting Technology- A Review, *Renew. Sustainable Energy Rev.*, **16**, 2696-2723, 2012.
40. Yang S., Kim J.S., Jin J., Kwak S.Y., and Bae B.S., Thermal Resistance of Cycloaliphatic Epoxy Hybrimer Based on Sol-Gel Derived Oligosiloxane for LED Encapsulation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, 2140-2145, 2010.
41. Han Y.C., Jang C., Kim K.J., Choi K.C., Jung K., and Bae B.S., The Encapsulation of an Organic Light-Emitting Diode using Organic-Inorganic Hybrid Materials and MgO, *Org. Electron.*, **12**, 609-613, 2011.
42. Yang S., Kim J. S., Jin J., Kwak S.Y., and Bae B.S., Cycloaliphatic epoxy Oligosiloxane-Derived Hybrid Materials for a High-Refractive Index LED Encapsulant, *J. Appl. Polym. Sci.*, **122**, 2478-2485, 2011.
43. Park S., Jung K., Yun C., Cho H., Bae B.S., and Yoo S., Improved Lifetime of highly Flexible OLEDs Based on Multilayered Transparent Electrodes with Enhanced Barrier Performance, *J. Soc. Infor. Display*, **19**, 597-601, 2011.
44. Yang S., Kwak S.Y., Jin J., Kim J.S., Choi Y., Paik K.W., and Bae B.S., Thermally Resistant UV-Curable Epoxy-Siloxane Hybrid Materials for Light Emitting Diode (LED) Encapsulation, *J. Mater. Chem.*, **22**, 8874-8880, 2012.
45. Kim H., Bae J.Y., Kim Y.H., Kim Y.B., and Bae B.S., Low Temperature Curable Epoxy Siloxane Hybrid Materials for LED Encapsulant, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 39968-39975, 2014.
46. Lungenschmied C., Dennler G., Neugebauer H., Sariciftci S.N., Glatthaar M., Meyer T., Meyer A., Flexible, Long-Lived, Large-Area, Organic Solar Cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**, 379-384, 2007.
47. Materials for Advanced Packaging, Lu D. and Wong C.P. (Eds.), Springer, New York, 2009.