

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 51/20

H01L 27/00

H05B 33/04

H05B 33/12



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 02141916.7

[45] 授权公告日 2005 年 5 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1201416C

[22] 申请日 2002.7.20 [21] 申请号 02141916.7

[30] 优先权

[32] 2001. 7.20 [33] KR [31] 43756/2001

[71] 专利权人 LG 电子株式会社

地址 韩国汉城市

[72] 发明人 宋原准 梁仲焕

审查员 刘淑静

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

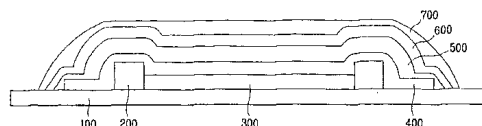
代理人 巫肖南 封新琴

权利要求书 4 页 说明书 6 页 附图 7 页

[54] 发明名称 平板显示器及在其中形成保护层的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种平板显示器以及在该平板显示器中形成保护层的方法，其中该保护层具有多层的密封结构，以防止因氧气或水气等外部因素而导致的任何恶化。该平板显示器包括基底层，形成于基底层上的有机电致发光层，分隔有机电致发光层的阻片，及形成于有机电致发光层上的多层保护层。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种平板显示器, 包括:
基底层;
5 形成于基底层上的有机电致发光层;
分隔有机电致发光层的阻片; 和
形成于有机电致发光层上的多层保护层, 其中该多层保护层包括:
在最底部由含氟高聚物形成的第一保护层, 由硅复合物形成的第二保护层, 由常温常压下聚合硬化的化合物形成的第三保护层, 及在最上部由
10 多个相互粘结的层形成的第四保护层。
 2. 权利要求 1 的平板显示器, 其中该显示器具有密封结构。
 3. 权利要求 1 的平板显示器, 其中该第一保护层是由聚氯三氟乙烯、聚二氯二氟乙烯、氯三氟乙烯、二氯二氟乙烯或氯三氟乙烯与二氯二氟乙烯的共聚物形成的。
 - 15 4. 权利要求 1 的平板显示器, 其中该第一保护层是由分子量为 1000~300000 克/摩尔的高聚物形成的。
 5. 权利要求 4 的平板显示器, 其中该第一保护层是由分子量为 1000~3000 克/摩尔的高聚物形成的。
 6. 权利要求 1 的平板显示器, 其中该第一保护层的厚度为 0.1~10 μm 。
 - 20 7. 权利要求 1 的平板显示器, 其中该第二保护层是由 SiC、SiO、SiO₂ 或 Si_xN_y 形成的, 其中 X 和 Y 为自然数。
 8. 权利要求 1 的平板显示器, 其中该第二保护层包括 1~10% 的 Cs、CaO、Na、Li、Mg 和 K 中的任意一种。
 9. 权利要求 1 的平板显示器, 其中该第三保护层是由环氧基化合物、
25 硅化合物或丙烯酸酯基化合物形成的。
 10. 权利要求 1 的平板显示器, 其中该第三保护层是由低挥发性高熔点的化合物形成的, 该化合物通过常温常压下聚合而硬化。
 11. 权利要求 1 的平板显示器, 其中该第三保护层是由具有长链结构的丙烯酸酯基化合物形成的。
 - 30 12. 权利要求 1 的平板显示器, 其中该第三保护层是由三甲基丙烷三丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯或三甲基丙烯酸酯形成的。

13. 权利要求 1 的平板显示器, 其中该第三保护层是由形成透明层的 RT-玻璃或硅密封剂形成的。

14. 权利要求 1 的平板显示器, 其中该第四保护层具有包括玻璃或高聚物膜的三层结构。

5 15. 权利要求 1 的平板显示器, 其中该第四保护层具有由聚对苯二甲酸乙二酯、聚甲基丙烯酸甲酯或氟基高聚物形成的最上层。

16. 权利要求 15 的平板显示器, 其中该第四保护层具有由分子量为 20000~250000 克/摩尔的化合物形成的最上层。

10 17. 权利要求 15 的平板显示器, 其中该第四保护层具有厚度为 100~1000 μm 的最上层。

18. 权利要求 15 的平板显示器, 其中该最上层下面的层经过等离子体处理。

19. 权利要求 1 的平板显示器, 其中该第四保护层具有由低熔化温度的玻璃形成的最上层。

15 20. 权利要求 1 的平板显示器, 其中该第四保护层具有由有机材料、金属氧化物、有机-无机混合物或金属络合物形成的最底层。

21. 权利要求 1 的平板显示器, 其中该第一保护层是通过物理气相沉积法沉积有机材料并在该有机材料中照射紫外光的步骤形成的。

20 22. 权利要求 21 的平板显示器, 其中该有机材料为丙烯酸硬脂基酯、丙烯酸月桂基酯、丙烯酸 2-苯氧基乙酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸异冰片基酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰酸三丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯中的一种。

25 23. 权利要求 1 的平板显示器, 其中该第一保护层是利用氟基气体和碳化合物通过等离子体增强的化学气相沉积生长高聚物薄膜而形成的。

24. 权利要求 23 的平板显示器, 其中该氟基气体为 CF_4 、 C_2F_4 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_4\text{H}_2$ 及 NF_3 中的一种。

30 25. 权利要求 24 的平板显示器, 其中通过利用氟基气体, 该高聚物薄膜具有网状结构。

26. 权利要求 25 的平板显示器, 其中该高聚物薄膜为特氟隆。

27. 权利要求 23 的平板显示器, 其中该碳化合物为苯、萘及乙炔中的一种。

28. 一种在包含基底层、有机电致发光层、阻片和多层保护层的平板显示器中形成多层保护层的方法, 该方法包括:

- 5 a)在最底部形成第一保护层, 该第一保护层是由含氟高聚物形成的;
 b)在第一保护层上形成第二保护层, 该第二保护层是由硅复合物形成的;
 c)在第二保护层上形成第三保护层, 该第三保护层是由化合物形成的, 以及该化合物通过常温常压下的聚合而硬化; 和
10 d)在第三保护层上形成第四保护层, 该第四保护层具有多个相互粘结的层。

29. 权利要求 28 的方法, 其中步骤 a)中的第一保护层是通过物理气相沉积、化学气相沉积、等离子体增强的化学气相沉积或溅射形成的。

30. 权利要求 29 的方法, 其中该含氟高聚物是利用物理气相沉积以
15 0.1~10nm/s 沉积的。

31. 权利要求 30 的方法, 其中该高聚物是在基底层温度为 50~100℃下沉积的。

32. 权利要求 28 的方法, 其中步骤 b)中的第二保护层是通过电子束沉积或等离子体增强的化学气相沉积形成的。

20 33. 权利要求 32 的方法, 其中步骤 b)还包括在硅复合物中共沉积浓度为 1~10%的 Cs, 使得第二保护层具有水气吸收特性。

34. 权利要求 28 的方法, 其中步骤 c)还包括利用物理气相沉积法沉积在常温常压下聚合硬化的化合物, 并通过照射紫外光对其进行硬化。

35. 权利要求 28 的方法, 其中步骤 c)还包括利用旋涂法、喷射法或布
25 雷德博士法涂布在常温常压下聚合硬化的环氧基化合物或者硅化合物。

36. 权利要求 28 的方法, 其中步骤 d)还包括:

利用有机材料、金属氧化物、有机-无机混合物或者金属络合物在最底部形成第四保护层中的第三层;

30 在第三层上形成经等离子体处理的第四保护层中的第二层, 以增强与第三保护层的附着力; 及

由聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚甲基丙烯酸甲酯、氟基高聚物或低熔化温

度的玻璃形成第四保护层中的第一层。

37. 权利要求 36 的方法，其中该第三层是利用物理气相沉积、化学气相沉积或等离子体增强的化学气相沉积通过有机材料、金属氧化物、有机-无机混合物或金属络合物的气体吸收而形成的。

平板显示器及在其中形成保护层的方法

- 5 本申请要求 2001 年 7 月 20 日提交的韩国申请 No.P2001-43756 的权益，并将其引入本文作为参考。

发明领域

- 10 本发明涉及一种显示装置，特别是平板显示器以及在平板显示器中形成保护层的方法，其中该平板显示器是利用有机电致发光法(EL)形成。

背景技术

- 15 一般来说，有机发光二极管(OLED)很容易受大气气体的影响。因此，如果 OLED 暴露在大气体中，寿命就会缩短。具体地，如果平板显示器的有机 EL 层暴露于大气气体中，则它可能会被氧化。这是因为有机 EL 层对于水气或氧气具有活性。同样地，如果电极如阴极或阳极暴露于大气气体中也可能被氧化。由于电极的氧化，在电极表面和有机 EL 层之间就产生了氧化物。因此，就会出现氧化物导致显示装置中漏电和短路的问题。

- 20 在这方面，已使用 Mg-Ag 和/或 Al-Li 来提高有机 EL 元件的效率。但是，因为 Mg-Ag 和 Al-Li 更易受空气中氧气的影响，所以仍存在边缘短路、黑斑和发光面积降低等问题。

为了解决这些问题，需要具有密封结构的显示器，它不允许空气中的气体导致有机 EL 层和电极的氧化或变形。

- 25 一般情况下，密封结构的是通过使用硅油和树脂的方法或者形成薄膜的方法形成的。

使用硅油和树脂的方法已用于无机 EL 元件的密封，并且也适用于 OLED。如果该方法用于 OLED 中，则硅油和树脂溶剂就会渗入有机 EL 层和电极表面，从而降低发光特性和效率。

- 30 形成薄膜的方法是利用物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)、等离子体增强的化学气相沉积(PECVD)或溅射，在层叠的有机 EL 元件外面形成保护层。在形成薄膜的方法中，电阻、抗裂强度和抗湿性用来防止有机

EL 层和电极氧化或变形。

在前述现有技术的密封结构中，当驱动有机 EL 元件时，它很可能因含有少量的氧气或水气(例如 1 ppm)损坏。因此，显示器的发光特性和效率降低。

5

发明内容

因此，本发明是关于一种平板显示器以及在其该平板显示器中形成保护层的方法，其从本质上解决了因现有技术的限制和缺点而导致的一种或多种问题。

10 本发明的一个目的是提供一种平板显示器以及在该平板显示器中形成保护层的方法，其具有多层的封闭结构，可以防止因氧气或水气之类的外部因素而导致的任何恶化。

本发明其它的优点、目的和特征将在以下的描述部分中进行阐述，通过以下的审查，本领域普通技术人员会变得更清楚，或者可从本发明的实际应用了解。可通过所写的说明书、权利要求书以及相关的附图中特别指出的结构认知本发明的目的和其它的优点。

15 为了实现这些目标、得到其他的优点，并于本发明的目的一致，在此进行具体明确地描述。平板显示器包括：基底层，在基底层上形成的有机 EL 层，分隔有机 EL 层的阻片，以及在有机 EL 层上形成的多层保护层。

20 优选该多层保护层包括：在最下部由含氟高聚物形成的第一保护层，由硅复合物形成的第二保护层，由在常温常压下通过聚合硬化的化合物形成的第三保护层，及在最上部由多个互相粘结的层形成的第四保护层。

本发明的另一方面是，一种在包含有基底层、有机 EL 层、阻片和多层结构的保护层的平板显示器中形成多层保护层的方法，该方法包括：a)在最底部形成含氟高聚物的第一保护层；b)在第一保护层上形成硅复合物的第二保护层；c)在第二保护层上形成化合物的第三保护层，该化合物通过常温常压下的聚合而硬化；及 d)在第三保护层上形成第四保护层，该第四保护层具有多个相互粘结的层。

应当理解，前面的概述和下面的详述都是对本发明的示范说明，其目的是为本发明提供进一步的解释。

30

附图说明

本申请所包括的为本发明提供进一步理解而且构成本申请一部分的附图与说明书一起解释本发明的具体实施方式，以及本发明的原理。在附图中：

图 1 是本发明平板显示器的发光结构的截面图；

5 图 2 是本发明平板显示器中保护层的部分结构的详细视图；和

图 3A 至 3E 是本发明平板显示器中保护层的结构，其中图 3A 为本发明第一实施方式的保护层的结构，图 3B 为本发明第二实施方式的保护层结构，图 3C 为本发明第三实施方式的保护层结构，图 3D 为本发明第四实施方式的保护层结构，图 3E 为本发明第五实施方式的保护层结构。

10

具体实施方式

下面详细描述本发明的优选实施例，附图中也对它们进行了图示说明。在全部附图中同样的附图标记将用于标注同样的或相似的部分。

图 1 为本发明的平板显示器的发光结构的截面图。

15 参见图 1，本发明的平板显示器包括底部的基底层 100，形成于基底层 100 上的有机 EL 层 300，用于分隔有机 EL 层 300 的阻片 200，以及形成于有机 EL 层 300 上的多层保护层 400、500、600 和 700。多层保护层 400、500、600 和 700 形成一种无空隙的层结构。参考号 400 代表第一保护层，500 代表第二保护层，600 代表第三保护层，700 代表第四保护层。

20 在有机 EL 层 300 的结构中，有机半导体层形成于阳极和阴极之间。该有机半导体层根据使用目的与空穴注入层、空穴迁移层、发光层、电子迁移层或者电子注入层组合而成。

如图 1 中所示，有机 EL 层 300 被阻片 200 所分隔，并且由形成于矩阵排列中的显示器像素之一所表示。

25 四层保护层 400、500、600 和 700 无空隙地分层堆叠在有机 EL 层 300 上。

保护层 400、500、600 和 700 是利用 PVD、CVD、PECVD 或溅射法中的一种方法形成的。

现在更加详细地对第一至第四保护层 400、500、600 和 700 进行描述。

30 第一保护层 400 是由含氟的高聚物形成的。该高聚物可为聚氯三氟乙烯或聚二氯二氟乙烯。此外，不论是高聚物如氯三氟乙烯和二氯二氟乙烯，还

是共聚物如氯三氟乙烯与二氯二氟乙烯的共聚物均可用作第一保护层 400。

上述高聚物的分子量为 1000~300000 克/摩尔。在本发明中，更优选该高聚物的分子量为 1000~3000 克/摩尔。

此外，第一保护层 400 也可在利用 PVD(物理气相沉积)沉积有机物质之后通过照射紫外(UV)光而生长。这种情况下，可以使用丙烯酸硬脂基酯、丙烯酸月桂基酯、丙烯酸 2-苯氧基乙酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸异冰片基酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰酸三丙烯酸酯或三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

而且，第一保护层 400 还可以利用 PECVD(等离子增强的化学气相沉积)法通过生长高聚物薄膜而形成。此时，可以使用氟基气体如 CF_4 、 C_2F_4 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_4\text{H}_2$ 和 NF_3 作反应气体。可以使用苯、萘或乙炔作为碳化合物。如果使用氟基气体，则可得到网结构的薄膜，例如可以使用特氟隆(Teflon)。优选使用 C_2F_4 和 $\text{C}_2\text{F}_4\text{H}_2$ 。

第一保护层的厚度为 0.1~10 μm 。

如果第一保护层是利用 PVD 形成的，则可以 0.1~10nm/s 的速度沉积高聚物。如果形成第一保护层 400 时的沉积速度过快，则表面形态就会变得粗糙。因此，第一保护层 400 应以这种方式沉积，使得颗粒在 1 μm 以下生长，且基底层 100 的温度为 50~100 $^{\circ}\text{C}$ 。

第二保护层 500 是由硅复合物形成的。可使用 SiC 、 SiO 、 SiO_2 或 Si_xN_y (x 和 y 是自然数)作为硅复合物。更优选使用 SiO_2 或 Si_xN_y 做硅复合物。硅复合物是利用电子束沉积或 PECVD 法沉积的。

尤其是，为了赋予第二保护层 500 以水气吸收特性，可以在硅复合物上以 1~10% 的浓度共沉积 Cs 、 CaO 、 Na 、 Li 、 Mg 和 K 中的任意一种。

在与第三保护层相接触的第二保护层的最上面沉积 Si_xN_y 或 TiN_x 薄膜，以避免剥落。

第三保护层 600 是由环氧基化合物、硅化合物或丙烯酸酯基化合物形成的。环氧基化合物可以在常温常压下通过聚合而硬化。可使用低挥发性高熔点的光硬化材料作为环氧基化合物。可以使用具有长链结构的丙烯酸酯，如三甲基丙烷三丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯、三甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯或 1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯作为第三保护层 600。

第三保护层用于减少第一和第二保护层 400 和 500 的应力。第三保护层中使用了硬化剂以粘附具有机械和保护特性的薄膜。

环氧基化合物如此涂布，致使其可以通过 PVD 沉积，并且可以通过照射紫外(UV)光硬化。环氧基化合物具有半透明的特性。另外，环氧基化合物
5 可通过旋涂法、喷射法或者布雷德博士(Dr. Blade)法进行涂布。

相反，如果是用硅化合物作为第三保护层 600，则第三保护层 600 就是透明的。这种情况下，可以使用 RT-玻璃或硅密封剂作为硅化合物。由于其高度的透明度，所以在顶部发光的结构中使用硅化合物的密封剂。

硅化合物的密封结构是通过喷射法、旋涂法或布雷德博士法形成的。
10 最后，第四保护层 700 是由多个互相粘结的层形成的。

第四保护层 700 用于防止大气气体传输，并且具有机械特性。在这一点上，第四保护层 700 是由玻璃或高聚物薄膜形成的。

图 2 是在本发明平板显示器中所提供的第四保护层的详细结构视图。第四保护层 700 包括第一层 700a、第二层 700b 和第三层 700c。第一层 700a
15 可使用聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)或氟基高聚物。第二层 700b 经等离子体处理过。第三层 700c 为形成于最底部的有机层。除了该有机层之外，第三层 700c 还可以使用金属氧化物层、有机-无机混合物层或金属络合物层。这种情况下，第三层 700c 粘附在形成第三保护层 600 的密封剂上。

20 用作第四保护层 700 的第一层 700a 的 PET、PMMA 或氟基高聚物具有 20000~250000 克/摩尔的分子量。第一层 700a 的厚度为 100~1000 μ m。

在本发明中，单独使用低熔化温度的玻璃形成第一层 700a。

第四保护层 700 的第二层 700b 经等离子体处理，获得了氧化特性。这种情况下，当形成第三保护层 600 的密封剂粘附在第四保护层 700(更具体地
25 为第四保护层 700 的第三层)上时，附着力增强。

形成第四保护层 700 的第三层 700c 的有机层、金属氧化物层、有机-无机混合物层或金属络合物层是借助于 PVD、CVD 或 PECVD 法通过气体吸附而形成的。这种情况下，使用了有机材料、金属氧化物、有机-无机混合物或者金属络合物。

30 图 3 为在本发明的显示器中所提供的保护层的结构。

图 3A 为本发明第一实施方式中的保护层的结构。参见图 3A，聚氯三

氟乙烯用作第一保护层 400, SiC 用作第二保护层 500, 环氧基化合物三甲基丙烷三丙烯酸酯用作第三保护层 600。PET 用作第四保护层 700 的第一层 700a, 有机层用作第三层 700c。第二层 700b 经等离子体处理过。

图 3B 为本发明第二实施方式中的保护层结构。参见图 3B, 聚二氯二氟乙烯用作第一保护层 400, SiO 用作第二保护层 500, 环氧基混合物二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯用作第三保护层 600。PMMA 用作第四保护层 700 的第一层 700a, 金属氧化物层用作第三层 700c。第二层 700b 用等离子体处理。

图 3C 为本发明第三实施方式中保护层结构。参见图 3C, 氯三氟乙烯用作第一保护层 400, SiO₂ 用作第二保护层 500, 三甲基丙烯酸酯用作第三保护层 600。氟基高聚物用作第四保护层 700 的第一层 700a, 有机-无机混合物层用作第三层 700c。第二层 700b 用等离子体处理。

图 3D 为本发明第四实施方式中的保护层结构。参见图 3D, 二氯二氟乙烯用作第一保护层 400, Si_xN_y(X 和 Y 为自然数)用作第二保护层 500, RT-玻璃用作第三保护层 600。氟基高聚物用作第四保护层 700 的第一层 700a, 金属络合物层用作第三层 700c。第二层 700b 用等离子体处理。

图 3E 为本发明第五实施方式中的保护层结构。参见图 3E, 共聚物氯三氟乙烯和二氯二氟乙烯用作第一保护层 400, SiO₂ 和 1~10% 的 Cs 用作第二保护层 500, 硅密封剂用作第三保护层 600。低熔温度的玻璃用作第四保护层 700 的第一层 700a, 金属络合物层用作第三层 700c。第二层 700b 用等离子体处理。

如前所述, 平板显示器以及在其中形成保护层的方法有以下的优点。

具有多层结构的保护层可阻挡外部因素(如水气或氧气等大气气体的透过)。换句话说, 由于保护层是以无空隙的叠层结构形成的, 所以能够显著地降低氧气或水气的透过率。因此, 可以提高显示器的发光特性和效率。此外, 与现有的密封结构相比, 显示器的稳定性能够维持更长的时间。

最后, 本发明的显示装置因光透射性好故可用于顶部发光的密封结构。

很显然对于本领域的普通技术人员可以对本发明进行各种修改和变化。本发明覆盖了各种修改和变化, 只要它们是在所附的权利要求书及其等同物的范围之内。

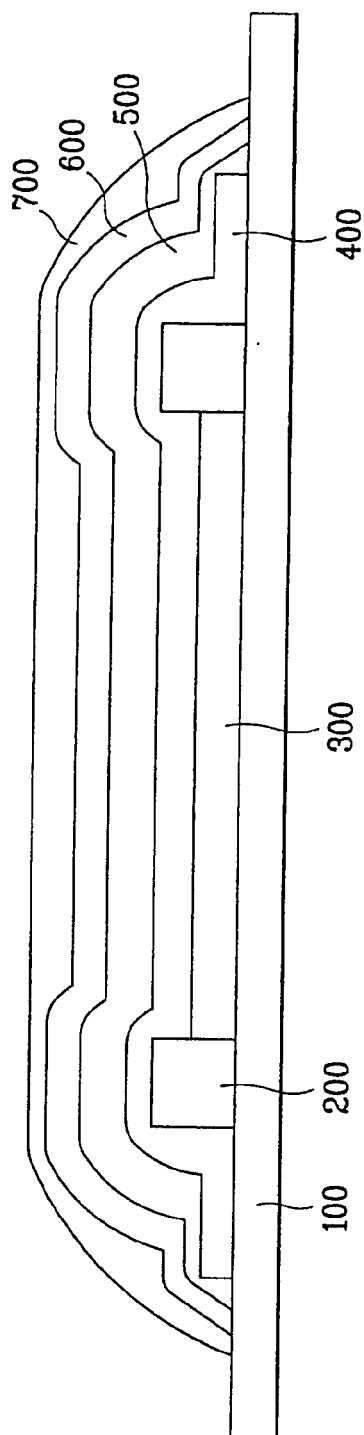


图 1

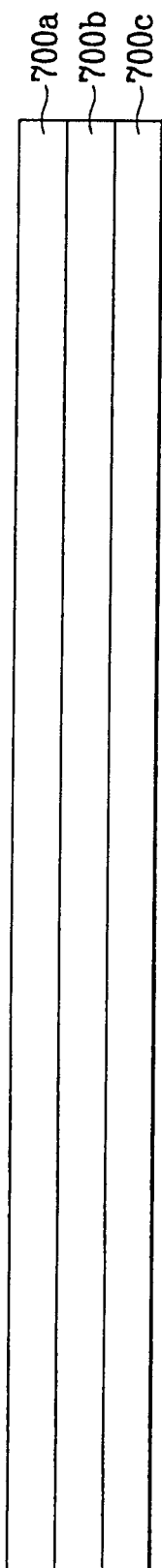


图 2

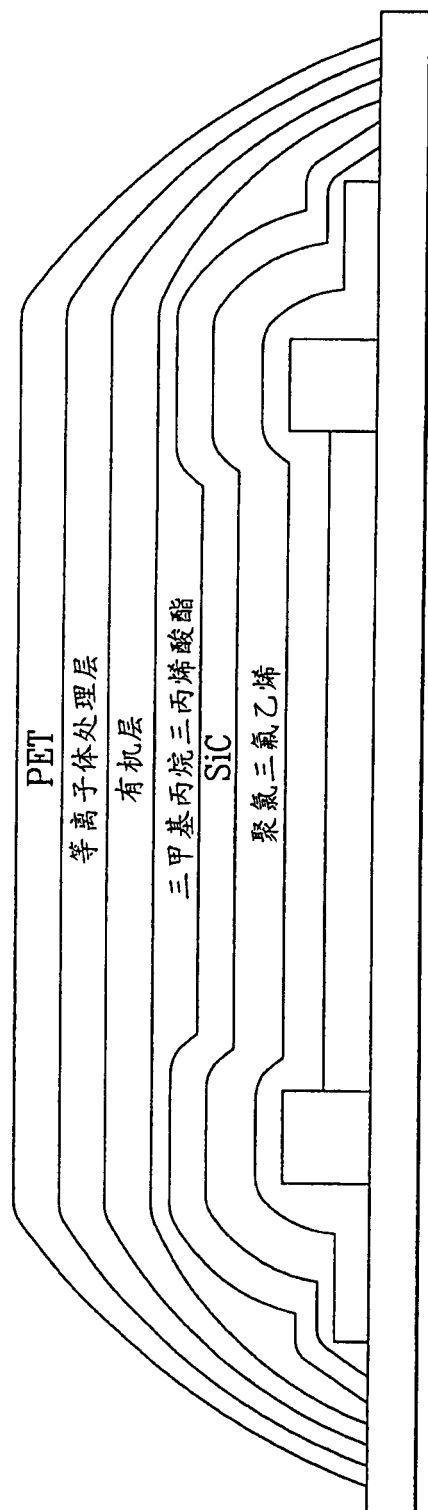


图 3A

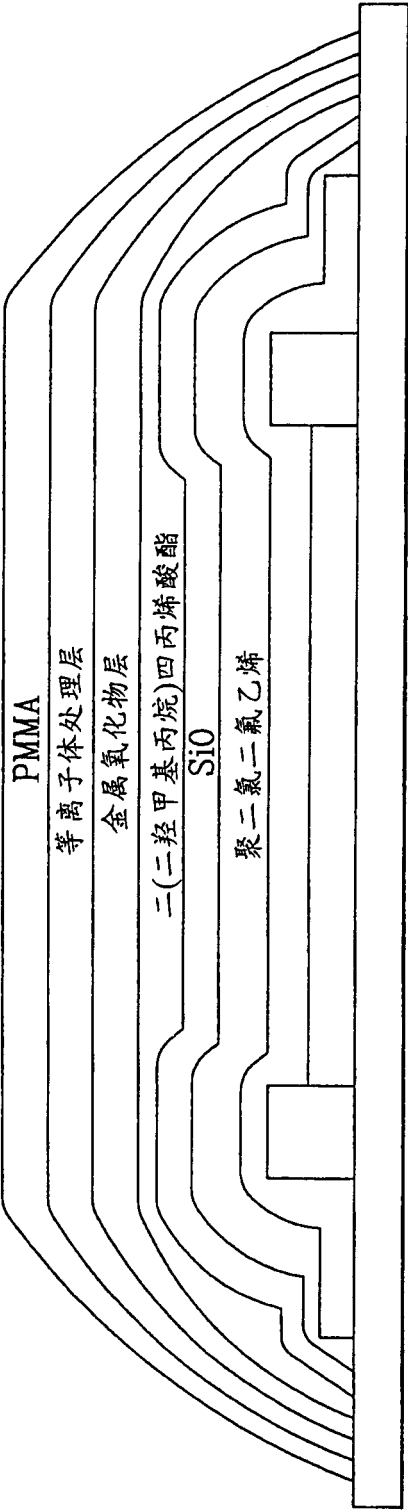


图 3B

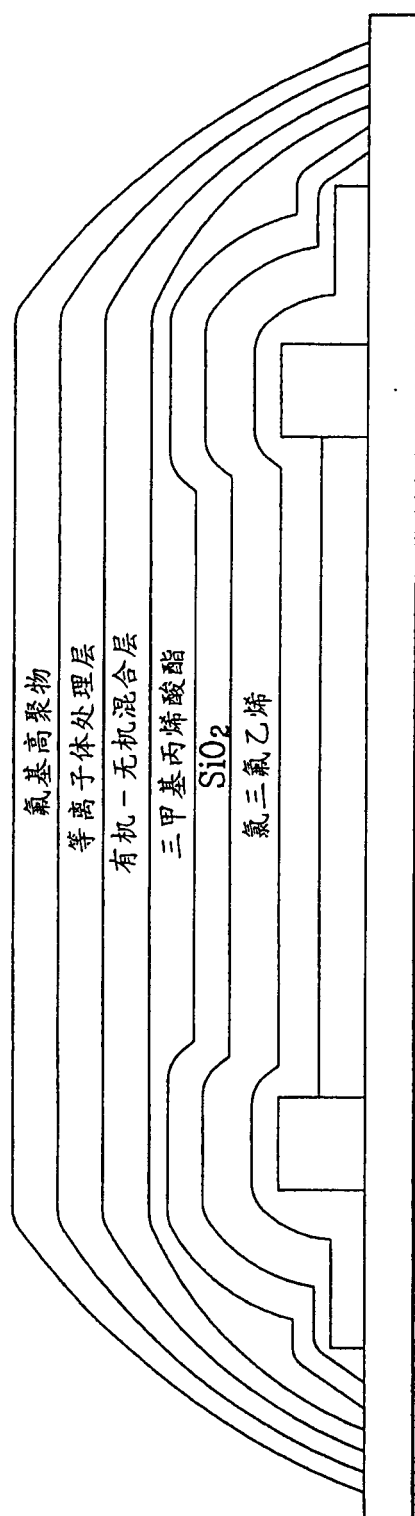


图 3C

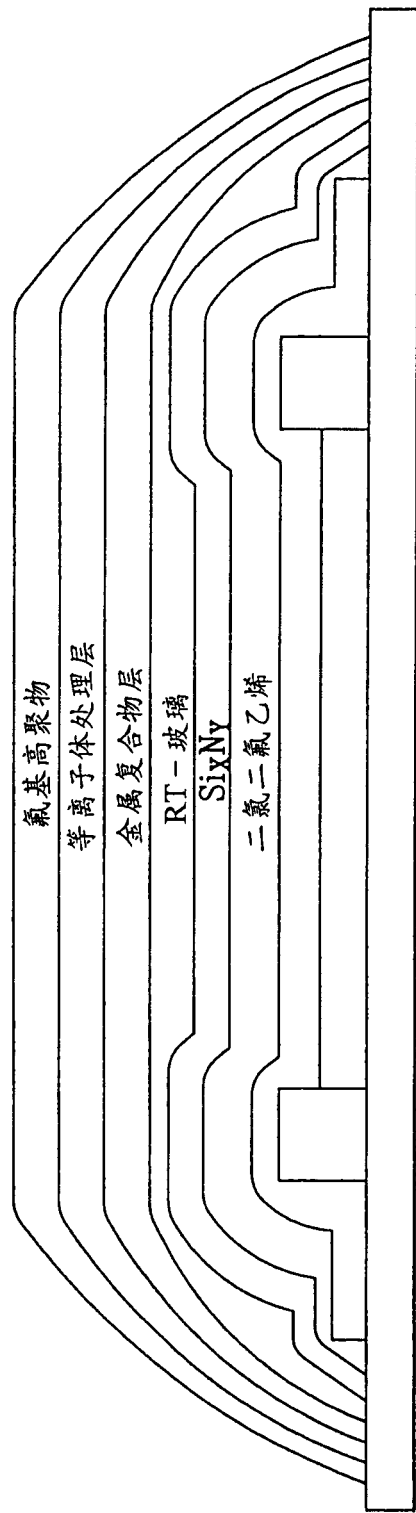


图 3D

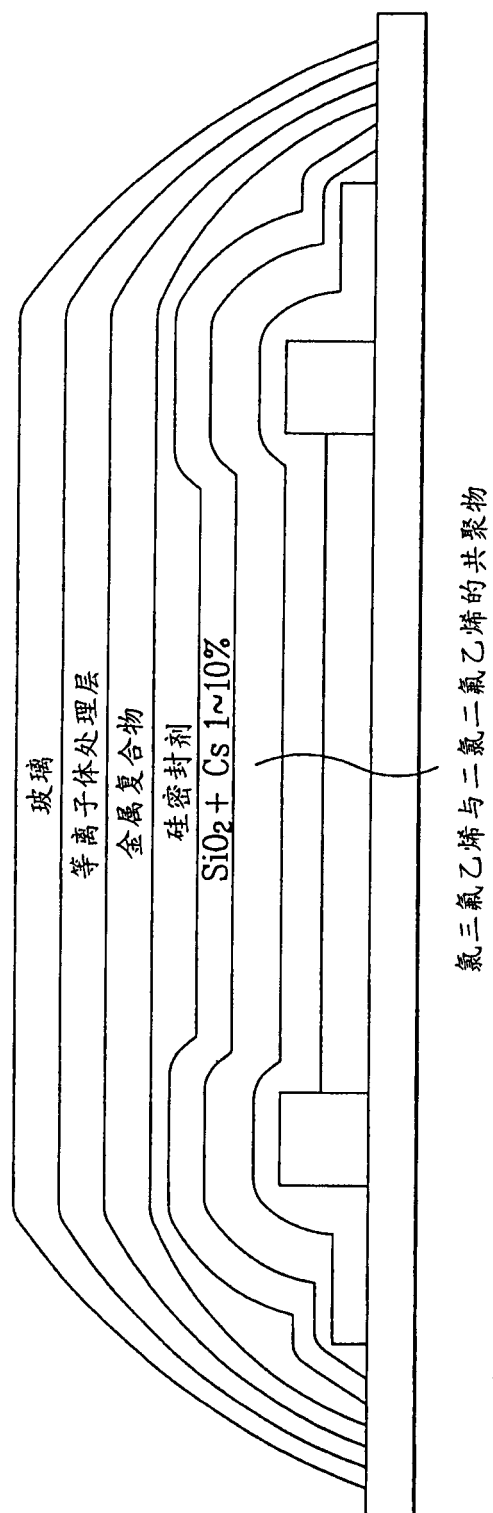


图 3E

专利名称(译)	平板显示器及在其中形成保护层的方法		
公开(公告)号	CN1201416C	公开(公告)日	2005-05-11
申请号	CN02141916.7	申请日	2002-07-20
申请(专利权)人(译)	LG电子株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	LG电子株式会社		
[标]发明人	宋原准 梁仲焕		
发明人	宋原准 梁仲焕		
IPC分类号	H05B33/04 B32B7/02 B32B27/30 C23C14/06 C23C16/30 H01L27/32 H01L51/50 H01L51/52 H05B33/10 H05B33/12 H05B33/22 H01L51/20 H01L27/00		
CPC分类号	H01L51/5253 H01L27/32 Y10S428/917 Y10T428/23 Y10T428/239 Y10T428/26 Y10T428/3154 Y10T428/31935		
优先权	1020010043756 2001-07-20 KR		
其他公开文献	CN1399502A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种平板显示器以及在该平板显示器中形成保护层的方法，其中该保护层具有多层的密封结构，以防止因氧气或水气等外部因素而导致的任何恶化。该平板显示器包括基底层，形成于基底层上的有机电致发光层，分隔有机电致发光层的阻片，及形成于有机电致发光层上的多层保护层。

