



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104681586 B

(45)授权公告日 2017. 10. 27

(21)申请号 201410696950.2

(22)申请日 2014.11.26

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104681586 A

(43)申请公布日 2015.06.03

(30)优先权数据

10-2013-0144839 2013.11.26 KR

(73)专利权人 乐金显示有限公司

地址 韩国首尔

(72)发明人 朴钟贤

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

公司 11127

代理人 吕俊刚 刘久亮

(51)Int.Cl.

H01L 27/32(2006.01)

H01L 51/52(2006.01)

H01L 51/56(2006.01)

(56)对比文件

KR 20120133279 A, 2012.12.10,

US 2010112270 A1, 2010.05.06,

CN 102132439 A, 2011.07.20,

审查员 沈冬云

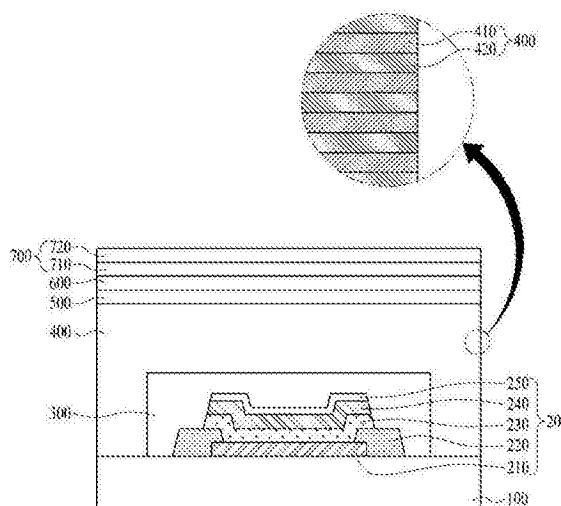
权利要求书2页 说明书10页 附图6页

### (54)发明名称

有机发光显示设备及其制造方法

### (57)摘要

本发明提供了一种有机发光显示设备及其制造方法。所公开的有机发光显示设备具有优异的水/氧切断性能和良好的柔性,并且所述方法通过相对简单的处理以相对较低的成本制造有机发光显示设备。有机发光显示设备包括:TFT基板,其包括多个薄膜晶体管;有机发光器件,其位于TFT基板上;以及包封层,其形成在TFT基板和有机发光器件上以覆盖有机发光器件。包封层包括由嵌段共聚物和官能化石墨烯形成的混合材料。



1. 一种有机发光显示设备,所述有机发光显示设备包括:  
TFT基板,所述TFT基板包括多个薄膜晶体管;  
有机发光器件,所述有机发光器件位于所述TFT基板上;以及  
包封层,所述包封层形成在所述TFT基板和所述有机发光器件上,以覆盖所述有机发光器件,  
其中,所述包封层包括由嵌段共聚物和官能化石墨烯形成的混合材料,  
其中,  
所述嵌段共聚物包括至少一个亲水均聚物和至少一个疏水均聚物,并且  
所述包封层包括:  
通过所述官能化石墨烯和所述亲水均聚物的化学键合形成的第一层;以及  
包括所述疏水均聚物的第二层。
2. 根据权利要求1所述的有机发光显示设备,其中,所述包封层具有其中所述第一层和所述第二层交替地堆叠至少两次的层状结构。
3. 根据权利要求1所述的有机发光显示设备,其中,所述嵌段共聚物是聚苯乙烯和聚氧化乙烯的嵌段共聚物、聚苯乙烯和聚二甲硅氧烷的嵌段共聚物、聚酰亚胺和聚氧化乙烯的嵌段共聚物或者聚苯乙烯和聚氧化乙烯的嵌段共聚物、聚苯乙烯和聚二甲硅氧烷的嵌段共聚物、聚酰亚胺和聚氧化乙烯的嵌段共聚物中的两种或更多种的混合物。
4. 根据权利要求1所述的有机发光显示设备,所述有机发光显示设备进一步包括位于所述有机发光器件和所述包封层之间的保护层。
5. 根据权利要求4所述的有机发光显示设备,其中,所述保护层形成在所述TFT基板和所述有机发光器件上以整体地覆盖所述有机发光器件,以防止所述有机发光器件与所述包封层的直接接触。
6. 根据权利要求5所述的有机发光显示设备,其中,所述保护层由包含下述中的一种或更多种的材料形成:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiON}$ 、 $\text{AlON}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}$ 、 $\text{ZnO}$ 和 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 。
7. 一种制造有机发光显示设备的方法,所述方法包括:  
制备基板,所述基板包括多个薄膜晶体管;  
在所述基板上形成有机发光器件;  
在所述基板和所述有机发光器件上形成保护层以覆盖所述有机发光器件;以及  
在所述基板和所述保护层上形成包封层以覆盖所述保护层,  
其中,形成包封层的步骤包括:  
在公共溶剂中混合官能化石墨烯和嵌段共聚物,以产生混合溶液;以及  
将所述混合溶液涂覆在所述基板和所述保护层上,  
其中,  
所述嵌段共聚物包括至少一个亲水均聚物和至少一个疏水均聚物,并且  
所述包封层包括:  
通过所述官能化石墨烯和所述亲水均聚物的化学键合形成的第一层;以及  
包括所述疏水均聚物的第二层。
8. 根据权利要求7所述的方法,其中,所述嵌段共聚物中的所述亲水均聚物的体积分数

为0.3至0.7。

9. 根据权利要求7所述的方法, 其中, 所述嵌段共聚物是聚苯乙烯和聚氧化乙烯的嵌段共聚物、聚苯乙烯和聚二甲硅氧烷的嵌段共聚物、聚酰亚胺和聚氧化乙烯的嵌段共聚物或者聚苯乙烯和聚氧化乙烯的嵌段共聚物、聚苯乙烯和聚二甲硅氧烷的嵌段共聚物、聚酰亚胺和聚氧化乙烯的嵌段共聚物中的两种或更多种的混合物。

10. 根据权利要求7所述的方法, 其中,

所述嵌段共聚物是聚苯乙烯和聚氧化乙烯的嵌段共聚物或聚酰亚胺和聚氧化乙烯的嵌段共聚物, 并且

所述嵌段共聚物中的所述亲水均聚物的体积分数为0.4至0.5。

11. 根据权利要求7所述的方法, 其中, 形成所述包封层的步骤进一步包括对涂覆的混合溶液进行退火。

12. 根据权利要求11所述的方法, 其中, 通过使用饱和有机溶剂蒸气来执行所述退火。

13. 根据权利要求7所述的方法, 其中, 通过旋涂工艺、缝型挤压涂覆工艺、缝涂覆工艺、滴涂工艺或喷墨印刷工艺来执行混合溶液的涂覆。

## 有机发光显示设备及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机发光显示设备及其制造方法,并且更具体地,本发明涉及具有优异的水/氧气切断性能和良好的柔性的有机发光显示设备以及以相对较低的成本通过相对简单的工艺来制造有机发光显示设备的方法。

### 背景技术

[0002] 作为一种平板显示设备,目前,液晶显示(LCD)设备已经得到了最广泛的应用。然而,LCD设备是不能够自发光的非发光装置,并且因此在亮度、对比度和视角方面具有缺点。

[0003] 作为用于克服LCD设备的缺点的平板显示设备,有机发光显示设备吸引了大量的关注。有机发光显示设备是自发光的发光装置,并且因此与非发光装置相比具有相对更好的亮度、对比度和视角。而且,由于有机发光显示设备不需要单独的背光,因此与LCD设备相比,有机发光显示设备被实施为更轻、更薄、并且功耗更低。

[0004] 有机发光显示设备基本上包括薄膜晶体管(TFT)、电连接到TFT的第一电极、位于第一电极上的发光有机层以及位于发光有机层上的第二电极。

[0005] 由于发光有机层容易受到水和氧气的影响,因此,需要一种用于针对外部水或氧气保护发光有机层的结构(下面称为包封结构)以便于防止由于渗透进入发光有机层中的水或氧气引起的发光缺陷。

[0006] 图1至图3示意性地示出了具有不同包封结构的有机发光显示设备的截面表面(下面称为第一至第三类型的包封结构)。

[0007] 如图1至图3中所示,有机发光显示设备具有相同的构造,其中,有机发光显示设备包括TFT基板10,其包括多个TFT(未示出);以及位于TFT基板10上的有机发光器件20。多个有机发光器件20具有相同的构造,其中每个有机发光器件20包括:第一电极21,其形成在TFT基板10上以电连接到TFT;环岸层22,其形成在TFT基板10上并且其上形成有第一电极21,并且包括环岸孔,其暴露第一电极21的对应于发光区域的至少一部分;发光有机层23,其形成在第一电极21的通过环岸层22的环岸孔暴露的部分上;以及第二电极24,其形成在发光有机层23上。

[0008] 然而,如图1中所例示的,第一类型包封结构包括:与有机发光器件20间隔开一定距离的包封玻璃31;以及在有机发光显示设备的边缘处布置在TFT基板10与包封玻璃31之间的熔块层32。

[0009] 根据第一类型包封结构,包封玻璃31主要防止氧/水通过有机发光显示设备的表面渗透到发光有机层23中,并且熔块层32主要防止氧/水通过有机发光显示器设备的侧面渗透到发光有机层23中。

[0010] 然而,具有第一类型包封结构的有机发光显示设备易受外部冲击的影响,并且不能够将有机发光显示设备实施为柔性显示设备。

[0011] 为了克服第一类型包封结构的缺点,已提出了第二类型和第三类型包封结构。

[0012] 根据第二类型包封结构,如图2中所例示的,保护层40形成在其上形成有有机发光

器件20的TFT基板10上,以完全地覆盖有机发光器件20,并且,包封板60通过粘合层50粘合到其上形成有保护层40的TFT基板10上。

[0013] 保护层40包括:第一无机层41,其整体地覆盖有机发光器件20;有机层42,其位于第一无机层41上;以及第二无机层43,其位于有机层42上。

[0014] 根据第二类型包封结构,包封板60和保护层40主要防止氧/水通过有机发光显示设备的表面渗透到发光有机层23中,并且保护层40(更具体地,第一无机层41)主要防止氧/水通过有机发光显示设备的侧面渗透到发光有机层23中。

[0015] 根据第三类型包封结构,如图3中所示,多个无机薄膜71至76和多个有机薄膜81至85交替地形成在具有有机发光器件20的TFT基板10上以整体地覆盖有机发光器件20。

[0016] 根据第三类型包封结构,无机薄膜71至76和有机薄膜81至85主要防止氧/水通过有机发光显示设备的表面渗透进入发光有机层23。另一方面,无机薄膜71主要防止氧/水通过有机发光显示设备的侧面渗透进入发光有机层23中。

[0017] 上述第二类型包封结构使得能够大大地减少有机发光显示设备的厚度,并且使得能够实现柔性显示设备。然而,由于包封板60不能够实质上用于防止氧/水在平行于TFT基板10的方向上的渗透,因此,发光有机层23被暴露于氧/水,并且由此,很可能的是,有机发光显示设备的质量被劣化。而且,要求使用CVD/ALD设备和涂覆设备来形成第一无机层41和第二无机层43以及有机层42,使得增加了制造成本。

[0018] 上述第三类型包封结构使用有机薄膜的柔性和无机薄膜对水的切断。为了实现有机薄膜和无机薄膜的所有优点,交替地形成能够有机薄膜和无机薄膜。这使得制造工艺复杂,延长了单件产品生产时间,并且更严重地增加了成本。而且,由于氧和水能够容易地沿着每个薄膜的界面渗透,因此,与第二类型包封结构类似地,第三类型包封结构也容易受到平行于TFT基板10的方向上的氧/水的渗透的影响。

[0019] 相关申请的交叉引用

[0020] 本申请要求2013年11月26日提交的韩国专利申请No.10-2013-0144839的优先权,通过引用将其并入这里,如在此完全阐述一样。

## 发明内容

[0021] 因此,本发明涉及提供一种有机发光显示设备及其制造方法,其基本上避免了由于现有技术的限制和缺点导致的一个或多个问题。

[0022] 本发明的一个方面涉及提供一种有机发光显示设备及其制造方法,其能够解决由于现有技术的限制和缺点导致的问题。

[0023] 本发明的另一方面涉及提供一种有机发光显示设备,其具有优异的水/氧切换性能以及良好的柔性,并且能够通过相对简单的工艺以相对低的成本来制造。

[0024] 本发明的另一方面涉及提供一种通过相对简单的工艺以相对低的成本制造具有优异的水/氧切换性能以及良好的柔性的有机发光显示设备的方法。

[0025] 除了本发明的前述目的之外,下面将描述本发明的其它特征和优点,但是本领域技术人员根据下面的描述将会清楚地理解这些特征和优点。

[0026] 本发明的附加的特征和优点将在以下的说明书中阐述,并且部分地从本说明书中将是显而易见的,或者可以通过本发明的实践学习到。本发明的这些和其它优点将由在所

撰写的说明书及其权利要求书以及附图中所特别指出的结构来实现和获得。

[0027] 为了实现这些和其它优点并且根据本发明的目的,如这里实施和广泛描述的,提供了一种有机发光显示设备,其包括:TFT基板,其包括多个薄膜晶体管;有机发光器件,其位于TFT基板上;以及包封层,其形成在TFT基板和有机发光器件上以覆盖有机发光器件,其中,包封层包括由嵌段共聚物和官能化石墨烯形成的混合材料。

[0028] 嵌段共聚物可以包括至少一个亲水均聚物和至少一个疏水均聚物,并且包封层可以包括:通过官能化石墨烯和亲水均聚物的化学键合形成的第一层以及包括疏水均聚物的第二层。

[0029] 包封层可以具有其中第一层和第二层交替地堆叠至少两次或更多次的层状结构。

[0030] 嵌段共聚物可以是聚苯乙烯和聚氧化乙烯的嵌段共聚物、聚苯乙烯和聚二甲硅氧烷的嵌段共聚物、聚酰亚胺和聚氧化乙烯的嵌段共聚物或者上述中的两种或更多种的混合物。

[0031] 有机发光显示设备可以进一步包括位于有机发光器件和包封层之间的保护层。

[0032] 保护层可以形成在TFT基板和有机发光器件上以整体地覆盖有机发光器件,从而防止有机发光器件与包封层的直接接触。

[0033] 保护层可以由包含下述中的一种或更多种的材料形成: $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiON}$ 、 $\text{AlON}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}$ 、 $\text{ZnO}$ 和 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 。

[0034] 在本发明的另一方面,提供了一种制造有机发光显示设备的方法,其包括制备基板,其包括多个薄膜晶体管(TFT);在基板上形成有机发光器件;在基板和有机发光器件上形成保护层以覆盖有机发光器件;以及在基板和保护层上形成包封层以覆盖保护层,其中,形成包封层的步骤包括:在公共溶剂中混合官能化石墨烯和嵌段共聚物,以产生混合溶液;以及将该混合溶液涂覆在基板和保护层上。

[0035] 嵌段共聚物可以包括至少一个亲水均聚物和至少一个疏水均聚物,并且嵌段共聚物中的亲水均聚物的体积分数可以为0.3至0.7。

[0036] 嵌段共聚物可以是聚苯乙烯和聚氧化乙烯的嵌段共聚物、聚苯乙烯和聚二甲硅氧烷的嵌段共聚物、聚酰亚胺和聚氧化乙烯的嵌段共聚物或者其中的两种或更多种的混合物。

[0037] 嵌段共聚物可以是聚苯乙烯和聚氧化乙烯的嵌段共聚物或聚酰亚胺和聚氧化乙烯的嵌段共聚物,并且嵌段共聚物中的亲水均聚物的体积分数可以为0.4至0.5。

[0038] 该方法可以进一步包括对涂覆的混合溶液进行退火。

[0039] 退火可以通过使用饱和有机溶剂蒸气来执行。

[0040] 混合溶液的涂覆可以通过旋涂工艺、缝型挤压涂覆工艺、缝涂覆工艺、滴涂工艺或喷墨印刷工艺来执行。

[0041] 应当理解,以上总体描述和以下详细描述这二者是示例性和说明性的,并且旨在提供对要求保护的本发明的进一步说明。

## 附图说明

[0042] 附图被包括以提供对本发明的进一步理解,并且被并入本申请并构成本申请的一部分,附图例示了本发明的实施方式,并且与本说明书一起用来说明本发明的原理。附图

中：

[0043] 图1示意性地示出了具有第一类型封装结构的有机发光显示设备的截面表面；

[0044] 图2示意性地示出了具有第二类型封装结构的有机发光显示设备的截面表面；

[0045] 图3示意性地示出了具有第三类型封装结构的有机发光显示设备的截面表面；

[0046] 图4示意性地示出了根据本发明的实施方式的有机发光显示设备的截面表面；

[0047] 图5示意性地示出了根据本发明的实施方式的TFT基板的截面表面；

[0048] 图6示意性地示出了根据本发明的另一实施方式的TFT基板的截面表面；

[0049] 图7至图9以及图11至图13是用于描述制造根据本发明的实施方式的有机发光显示设备的方法的截面图；以及

[0050] 图10是根据本发明的实施方式的官能化石墨烯的化学结构式。

### 具体实施方式

[0051] 现在将详细地参照本发明的实施方式，其示例被例示在附图中。只要可能，相同的附图标记可以在所有附图中用来指代相同的或相似的部分。

[0052] 下面将参考附图详细描述根据本发明的有机发光显示设备及其制造方法的实施方式。

[0053] 在本发明的实施方式的描述中，当结构形成(或布置)在另一结构“上”时，该描述应当理解为包括下述情况，即这些结构彼此接触以及下述情况，即第三结构被插置在这些结构之间。然而，当使用术语“直接在...上”时，应当理解，这些结构彼此接触。

[0054] 这里使用的术语“官能化石墨烯”表示具有亲水基的石墨烯。

[0055] 图4示意性地示出了根据本发明的实施方式的有机发光显示设备的截面表面。

[0056] 根据本发明的实施方式的有机发光显示设备包括TFT基板100，其包括多个TFT；有机发光器件200，其位于TFT基板100上；以及封装层400，其形成在TFT基板100和有机发光器件200上以覆盖有机发光器件200。

[0057] 根据本发明的实施方式，如图4中所示，有机发光显示设备可以进一步包括位于有机发光器件200和封装层400之间的保护层300；位于封装层400上的偏光器500；以及通过粘合层600粘合到偏光器500的前模块700。

[0058] 图5示意性地示出了根据本发明的实施方式的TFT基板的截面表面。

[0059] 如图5中所示，根据本发明的实施方式的TFT基板100包括聚酰亚胺膜110、位于聚酰亚胺膜110的一个表面上的缓冲层120和布置在缓冲层120上的TFT 130和电容器140以及通过粘合层180粘合到聚酰亚胺膜110的另一表面的后板190。

[0060] TFT 130包括半导体层131、栅电极132、源电极133和漏电极134。电容器140包括下电极141和电容器上电极142。

[0061] 栅极绝缘层150被布置在半导体层131与栅电极132之间以及电容器下电极141与电容器上电极142之间。层间电介质160被布置在电容器上电极141上并且布置在栅电极131与源电极133和漏电极134之间。

[0062] 覆盖层170布置在层间电介质160以及源电极133和漏电极134上，以保护TFT 130和电容器140并且对由TFT 130引起的台阶高度进行平坦化。

[0063] 有机发光器件200的第一电极210通过形成在覆盖层170中的孔电连接到TFT 130

的漏电极134。

[0064] 图5的TFT基板100具有用于实施柔性显示设备的结构并且包括其中栅电极132布置在半导体层131上的顶栅极TFT,但是不限于此。例如,TFT基板100可以包括其中栅电极132布置在半导体层131下面的底栅极TFT,并且具有非柔性结构。

[0065] 例如,如图6中所示,TFT基板100'包括由玻璃或塑料材料形成的基板111、位于基板111上的栅电极113a、位于基板111和栅电极113a上的栅极绝缘层112、形成为覆盖栅电极113a并且其间具有栅极绝缘层112的半导体层113b、形成在栅极绝缘层112和半导体层113b上的源电极113c和漏电极113d以彼此分离;以及顺序地形成在基板111上并且TFT 113形成在其上的无机绝缘层114和有机绝缘层115。有机发光器件200的第一电极210通过形成在无机绝缘层114和有机绝缘层115中的孔电连接到TFT 113的漏电极113d。

[0066] 下面,将参考图4更详细地描述TFT基板100上的有机发光器件200。

[0067] 根据本发明的实施方式的有机发光器件200包括位于TFT基板100上的第一电极210;环岸层220,其形成在TFT基板100上并且第一电极210形成在其上,并且包括暴露第一电极210的对应于发光区域的至少一部分;发光有机层230,其形成在第一电极210的通过环岸层220的环岸孔暴露的部分;第二电极240,其位于发光有机层230上;以及覆盖层250,其位于第二电极240上。

[0068] 第一电极210电连接到TFT基板100的TFT 130(更详细地,漏电极134)。第一电极210是阳电极,并且可以由具有高功函数的透明导电材料形成,这些透明导电材料例如为铟锡氧化物(ITO)、铟锌氧化物(IZO)、铟锡锌氧化物(ITZO)、铟铯氧化物(ICO)或ZNO。

[0069] 环岸层220的环岸孔通过暴露第一电极210的至少一部分来限定发光区域。

[0070] 布置在第一电极210和环岸层220中的每一个的通过环岸层220的环岸孔暴露的部分上的发光有机层230可以包括发光层、位于第一电极210与发光层之间的空穴注入层和/或空穴传输层以及位于第二电极240和发光层之间的电子注入层和/或电子传输层。

[0071] 布置在发光有机层230上的第二电极240是阴电极,并且可以由具有低功函数的铝(Al)、镁(Mg)、钙(Ca)、银(Ag)或其合金形成。

[0072] 根据本发明的有机发光显示设备可以是底发光型,其中,从发光有机层230发射的光通过TFT基板100,或者是顶发光型,其中,从发光有机层230发射的光通过前模块700。

[0073] 在底发光型中,第二电极240具有使得光能够反射的足够的厚度。

[0074] 另一方面,在顶发光型中,第二电极240具有使得光能够发射的薄的厚度(例如,1Å至50Å),并且由Al、Ag或镍(Ni)形成的反射层(未示出)布置在第一电极210下方。同样,如图4中所例示的,覆盖层250可以形成在第二电极240上。覆盖层250用来防止从发光有机层230发射的光在第二电极240上方全反射,并且可以由导电无机材料和有机材料的混合物形成。导电无机材料可以使用例如过渡金属、碱金属、碱土金属、稀土金属和它们的两个或更多个金属的合金。有机材料可以使用具有良好空穴迁移率的有机材料(例如,可以用作空穴传输层的基质材料)或者具有良好电子迁移率的有机材料(例如,可以用作电子传输层的基质材料)。导电无机材料在覆盖层250中产生表面等离子体共振来增加光的散射和光的吸收,以防止光在第二电极240上方全反射,由此增强有机发光显示设备的光提取效果。

[0075] 如图4中所例示的,根据本发明的有机发光显示设备包括形成在TFT基板100和有



机发光器件200上以覆盖有机发光元件200的包封层400。包封层400用于防止水或氧渗透进入发光有机层230,并且因此,可以整体地覆盖有机发光器件200。

[0076] 包封层400包括由嵌段共聚物和官能化石墨烯形成的混合材料。如上所述,官能化石墨烯表示具有亲水基的石墨烯。

[0077] 石墨烯具有由 $sp^2$ 碳原子构成的二维(2D)蜂巢结构。石墨烯具有非常稳定的结构,其中,单键和双键共轭,并且具有良好的机械强度、柔性和光透射性。因此,石墨烯是适合于有机发光显示设备的包封结构。重要的是,石墨烯的碳链大小小于水分子的直径,并且因此,石墨烯具有非常优异的水/氧切断特性。

[0078] 嵌段共聚物具有用于最小化热动力学能量的自组装特性。块的均匀的微相位分离是由自组装引起的,并且形成了具有几nm至几十nm的大小的微区。包括层状结构的适合于有机发光显示设备的包封结构的各种类型的微结构可以通过嵌段共聚物的自组装来形成。通过自组装形成的嵌段共聚物的微结构的类型可以通过调整形成每个块的均聚物的体积分数来控制。即,自组装为某一类型的微结构的嵌段共聚物可以通过调整均聚物的体积分数来获得。

[0079] 本发明的特征在于包封层400由通过官能化石墨烯和嵌段共聚物的化学键合形成的混合材料形成,并且因此,对于嵌段共聚物的自组装获得技术施加了非常好的石墨烯的阻挡特性。

[0080] 可以通过下述方式来形成具有多层结构(即,层状结构)的包封层,即,对于适合于有机发光显示设备的包封结构的层状结构引起嵌段共聚物的自组装,并且将官能化石墨烯化学键合到形成层状结构的偶数层或奇数层的均聚物。

[0081] 下面,将参考图4详细地描述根据本发明的包封层400的层状结构。

[0082] 根据本发明的化学键合到官能化石墨烯的嵌段共聚物包括至少一个亲水均聚物和至少一个疏水均聚物。例如,嵌段共聚物可以是聚苯乙烯和聚氧化乙烯的嵌段共聚物(PS-b-PEO)、聚苯乙烯和聚二甲硅氧烷的嵌段共聚物(PS-b-PDMS)、聚酰亚胺和聚氧化乙烯的嵌段共聚物(P1-b-PEO)或其中的两种或更多种的混合物。

[0083] 官能化石墨烯的亲水基化学键合到嵌段共聚物的亲水均聚物。

[0084] 包封层400包括通过官能化石墨烯和亲水均聚物(例如,PEO或PDMS)的化学键合形成的第一层和包括疏水均聚物(例如,PS或P1)的第二层420。根据本发明的实施方式,包封层400具有层状结构,其中第一层410和第二层420交替地堆叠至少两次或更多次。

[0085] 根据本发明的通过涂覆或打印液态材料而形成的包封层400具有良好的台阶覆盖特性,并且因此,构成包封层400的所有第一层410和第二层420能够防止氧/水通过有机发光显示设备的侧面的渗透并且防止其通过其表面的渗透。由于对于石墨烯本身的良好阻挡特性添加了包封层400的良好台阶覆盖特性,因此,与现有技术相比,根据本发明的有机发光显示设备具有增强的水/氧切断特性。

[0086] 此外,根据本发明的包封层400包括具有良好的弯曲特性的石墨烯,从而向有机发光显示设备提供了良好的柔性。

[0087] 如图4中所示,根据本发明的有机发光显示设备可以进一步包括位于有机发光器件200与包封层400之间的保护层300。保护层300可以由包含 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $Si_3N_4$ 、 $SiON$ 、 $AlON$ 、 $AlN$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO$ 、 $ZnO$ 和 $Ta_2O_5$ 中的一种或更多种的材料形成。

[0088] 保护层300是用于最小化溶剂(官能化石墨烯和嵌段共聚物的公共溶剂,例如,丙二醇甲醚醋酸酯(PGMEA)、甲苯等等)的影响的层,该溶剂用于在有机发光器件200的发光有机层230上形成包封层400。为此,根据本发明的实施方式,保护层300形成在TFT基板100和有机发光器件200上以整体地覆盖有机发光器件200,从而防止有机发光器件200与包封层400的直接接触。

[0089] 如图4中所示,根据本发明的实施方式的有机发光显示设备进一步包括位于包封层400上的偏光器500、前模块700和位于其间的粘合层600。

[0090] 偏光器500用于防止由于来自有机发光显示设备的外部光(由有机发光器件200反射)的发射引起的可视性的减少,并且防止由有机发光器件200的第二电极240反射的外部光从有机发光显示设备发射。

[0091] 偏光器500可以包括位于包封层400上的 $\lambda/4$ 相差膜以及位于 $\lambda/4$ 相差膜上的线性偏光膜。外部光通过穿过线性偏光膜而改变为线性偏振光。线性偏振光通过 $\lambda/4$ 相差膜,由第二电极240反射,再次通过 $\lambda/4$ 相差膜以从而改变为与线性偏光膜的透射轴垂直的线性偏振光,并且由线性偏光膜吸收。

[0092] 前模块700可以包括触摸膜710和盖窗口720,并且通过粘合层600粘合到偏光器500。盖窗口710可以由玻璃或塑料形成。压敏粘合剂(PSA)、光学胶(OCA)等等可以用于粘合层600。

[0093] 下面,将参考图7至图13详细描述制造根据本发明的有机发光显示设备的方法。

[0094] 首先,如图7中所示,制备包括TFT 130的基板100a,并且然后,在基板100a上形成有机发光器件200。

[0095] 为了制备基板100a,在玻璃基板101上形成聚酰亚胺膜110。接下来,缓冲层120由聚酰亚胺膜110上的无机材料形成。

[0096] 半导体层131和电容器下电极141形成在缓冲层120上以彼此分离。半导体层131可以是非晶硅、多晶硅或氧化物半导体。

[0097] 栅极绝缘层150形成在其上形成有半导体层131和电容器下电极141的缓冲层120上。栅极绝缘层150可以由硅氧化物( $\text{SiO}_x$ )或硅氮化物( $\text{SiN}_x$ )形成。

[0098] 栅电极132和电容器上电极142形成在栅极绝缘层150上以分别覆盖半导体层131和电容器下电极141。栅电极132和电容器上电极142可以由Al、Mo、Cr、Au、Ti、Ni、Cu或其中的两种或更多种的合金。

[0099] 接下来,在其上形成有栅电极132和电容器上电极142的栅极绝缘层150上形成层间电介质160。层间电介质160可以是有机单层或无机/有机双层。

[0100] 通过选择性地蚀刻层间电介质160和栅极绝缘层150在栅电极132的两侧(栅电极132位于其间)形成部分地暴露半导体层131的两个通孔。接下来,金属层由Al、Mo、Cr、Au、Ti、Ni、Cu或其中的两种或更多种的合金形成在层间电介质160上,并且然后通过执行光刻处理和蚀刻处理来形成源电极133和漏电极134。

[0101] 覆盖层170布置在其上形成有源电极133和漏电极134的层间电介质160上,以保护TFT 130和电容器140并且对由于TFT 130引起的台阶高度进行平坦化。覆盖层170可以是有机单层或无机/有机双层。

[0102] 为了在获得的基板100a上形成有机发光器件200,通过选择性地蚀刻覆盖层170来

形成部分地暴露漏电极134的孔。接下来,通过CVD或溅射处理来沉积具有高功函数的诸如ITO、IZO、ITZO、ICO或ZnO的透明导电材料,并且然后,通过执行光刻处理和蚀刻处理来形成第一电极210。

[0103] 在制造顶发光型有机发光显示设备时,就在形成第一电极210之前,可以在基板100a上形成由Ag或Ni形成的反射层(未示出)。

[0104] 由有机非导电材料(例如,苯并环丁烯(BCB)、丙烯树脂、环氧树脂、聚酰胺树脂或聚酰亚胺树脂)形成的有机绝缘层形成在基板100a上并且第一电极210形成在其上,并且然后,通过执行选择性蚀刻处理来形成部分地暴露第一电极210的至少一部分的环岸层220。

[0105] 接下来,通过一般的方法,在环岸层220和第一电极210上顺序地形成发光有机层230、第二电极240和覆盖层250。

[0106] 布置在发光有机层230上的第二电极240可以由具有低功函数的铝(Al)、镁(Mg)、钙(Ca)、银(Ag)或其合金形成。在制造底发光型有机发光显示设备时,第二电极240具有足以使得能够反射光的足够的厚度。另一方面,在制造顶发光型有机发光显示设备时,第二电极240具有使得能够透射光的薄厚度(例如,1Å至50Å)。

[0107] 用于防止从有机发光有机层230发射的光从第二电极240上方全反射的覆盖层250形成在第二电极240上。覆盖层250可以具有大约10nm至100nm的厚度。

[0108] 如上所述,覆盖层250可以由导电无机材料和有机材料的混合物形成。导电无机材料可以使用例如过渡金属、碱金属、碱土金属、稀土金属或它们的两个或更多个金属的合金。例如,当纳米银微粒用作导电无机材料时,纳米银微粒和有机材料被分别射出并且然后沉积在第二电极240上以形成覆盖层250,包括在覆盖层250中的纳米银微粒的含量按重量可以为10%以下。

[0109] 接下来,如图8中所示,保护层300形成在TFT基板10和有机发光器件20上以整体地覆盖有机发光器件20。保护层300可以由包含 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $Si_3N_4$ 、 $SiON$ 、 $AlON$ 、 $AlN$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO$ 、 $ZnO$ 和 $Ta_2O_5$ 中的一种或更多种的材料形成。由于在100摄氏度以上的高温下存在损坏发光有机层230的风险,因此可以通过在80至100摄氏度的低温下执行PECVD或ALD来执行保护层300。

[0110] 接下来,如图9中所示,包封层400形成在基板100a和保护层300上以覆盖保护层300。

[0111] 根据本发明的实施方式,形成包封层的操作包括将官能化石墨烯和嵌段共聚物在公共溶剂中混合以产生混合溶液的操作以及用于在基板100a和保护层300上涂敷混合溶液的操作。

[0112] 可以通过使用产生石墨烯氧化物(GO)的各种已知的方法(例如,作为产生GO的代表性方法之一的Hummers方法)。

[0113] 根据本发明的实施方式,可以如下地产生官能化石墨烯:

[0114] 1) 将膨胀石墨放置在硫酸盐溶液中,并且产生浆体;

[0115] 2) 在搅拌浆体的同时逐渐地添加高锰酸钾,并且同时,执行冷却处理以将溶液的温度保持在20摄氏度以下,以防止由于添加高锰酸钾引起的爆炸;

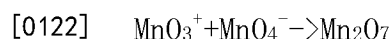
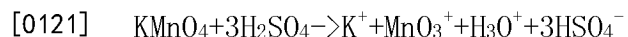
[0116] 3) 在大约35摄氏度下搅拌浆体大约两个小时,并且添加蒸馏水;

[0117] 4) 为了从浆体移除金属离子,利用1:10的盐酸清洗浆体并且进行过滤;

[0118] 5) 为了使以该方式获得的膏中性化,重复其中膏被放置在蒸馏水中、搅拌并且过滤的处理两次或三次;以及

[0119] 6) 通过以大约4000RPM以上对中性化的氧化物石墨烯溶液进行离心处理来移除剩余的石墨氧化物(即,未剥离的石墨氧化物)。

[0120] 如上所述,Hummers方法使用高锰酸钾和硫酸盐。高锰酸钾是通常使用的氧化剂,但是实际上对膨胀石墨进行氧化的活性物质是七氧化二锰。通过如下的高锰酸钾与硫酸盐之间的反应来产生七氧化二锰:



[0123] 图10是根据本发明的实施方式的官能化石墨烯的化学结构式。如图10中所示,根据本发明的官能化石墨烯可以包括环氧基(A)、羟基(B)和/或羧基(C)作为亲水基。

[0124] 根据本发明的嵌段共聚物包括至少一个亲水均聚物和至少一个疏水均聚物。例如,嵌段共聚物可以是聚苯乙烯和聚氧化乙烯的嵌段共聚物(PS-b-PEO)、聚苯乙烯和聚二甲硅氧烷的嵌段共聚物(PS-b-PDMS)、聚酰亚胺和聚氧化乙烯的嵌段共聚物(P1-b-PEO)或其中的两种或更多种的混合物。

[0125] 可以通过调整形成每个嵌段的均聚物的体积分数来控制通过自组装形成的嵌段共聚物的微结构的类型。因此,根据本发明,通过调整均聚物的体积分数来获得被自组装为适合于有机发光显示设备的包封结构的层状结构的嵌段共聚物。

[0126] 根据本发明的实施方式,嵌段共聚物中的亲水均聚物的体积分数为0.3至0.7。特别地,当嵌段共聚物是聚苯乙烯和聚氧化乙烯的嵌段共聚物(PS-b-PEO)或聚酰亚胺和聚氧化乙烯的嵌段共聚物(P1-b-PEO)时,嵌段共聚物中的亲水均聚物(即,聚氧化乙烯(PEO))的体积分数为0.4至0.5。

[0127] 如上所述,嵌段共聚物(亲水均聚物的体积分数被调整以在层状结构中进行自组装)以及具有亲水基的官能化石墨烯在公共溶剂中混合,从而产生了混合溶液。公共溶剂是与官能化石墨烯和嵌段共聚物具有混合性的溶剂,并且例如可以包括PGMEA、甲苯等等。

[0128] 混合溶液被涂敷在基板100a和保护层300上,并且然后,通过执行退火处理来形成包封层400。

[0129] 通过旋涂处理、缝型挤压涂覆工艺、缝涂覆工艺、滴涂工艺或喷墨印刷工艺来执行混合溶液的涂敷。

[0130] 可以通过使用诸如丙酮或甲苯的饱和有机溶剂蒸气(例如,饱和丙酮或甲苯)在直到大约80摄氏度的正常温度下执行退火处理达0.5小时至1小时。

[0131] 根据上述方法,包封层400可以具有层状结构,其中,通过官能化石墨烯和亲水均聚物(例如,PEO或PDMS)的化学键合形成的第一层410和包括疏水均聚物(例如,PS或P1)的第二层420交替地堆叠至少两次或更多次。

[0132] 根据本发明的通过在液态状态下涂敷或印刷处理形成的包封层400具有良好的台阶覆盖特性,从而进一步增强了有机发光显示设备的水/氧切断特性。

[0133] 此外,根据本发明,由于通过仅执行一次涂敷处理而没有执行要求昂贵的设备和耗时的真空的CVD处理来形成具有多层层状结构的包封层400,因此,能够创新性地简化处理,能够显著地缩短单件工件的生产事件,并且能够显著地减少制造成本。

[0134] 在包封层400之后,如图11中所示,偏光器500粘附到包封层400,并且然后,包括触摸膜710和盖窗口720的前模块700通过诸如PSA或OCA的粘合层600粘合到偏光器500。

[0135] 接下来,如图12中所示,通过使用激光将在制造处理中执行支撑功能的玻璃基板101与聚酰亚胺膜110分离。对于这样的分离处理,通过吸收辐射的激光来进行加热和溶解,并且因此,可以在玻璃基板101与聚酰亚胺膜110之间进一步形成使得能够在玻璃基板101与聚酰亚胺膜110之间进行分离的牺牲层(未示出)。

[0136] 玻璃基板101与聚酰亚胺膜110分离,并且然后,如图13中所示,用于支撑有机发光显示设备的后板190通过诸如PSA或OCA的粘合层180粘附到聚酰亚胺膜110。

[0137] 根据本发明的上述实施方式,完全地切断了外部的水和氧,并且能够增加有机发光显示设备的可靠性和寿命。

[0138] 此外,增强了有机发光显示设备的柔性,并且因此,能够实施能够以更大的曲率半径弯曲的下一代柔性显示设备和可折叠显示设备。

[0139] 此外,能够以更薄的厚度制造具有优异的水/氧切断性能和良好的柔性的有机发光显示设备。

[0140] 此外,根据本发明,能够通过相对简单的工艺以相对低的成本来制造具有优异的水/氧切断性能和良好的柔性的有机发光显示设备。

[0141] 对于本领域的技术人员而言将显而易见的是,在不脱离本发明的精神或范围的情况下,可以对本发明进行各种修改和变化。因此,本发明旨在涵盖此发明的修改和变化,只要它们落入所附权利要求及其等同物的范围内即可。

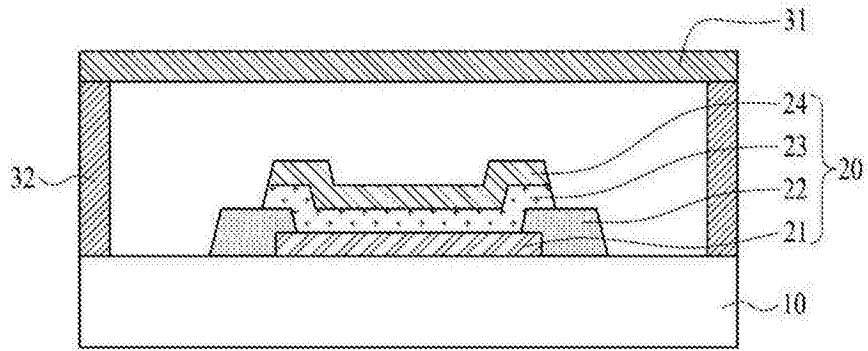


图1

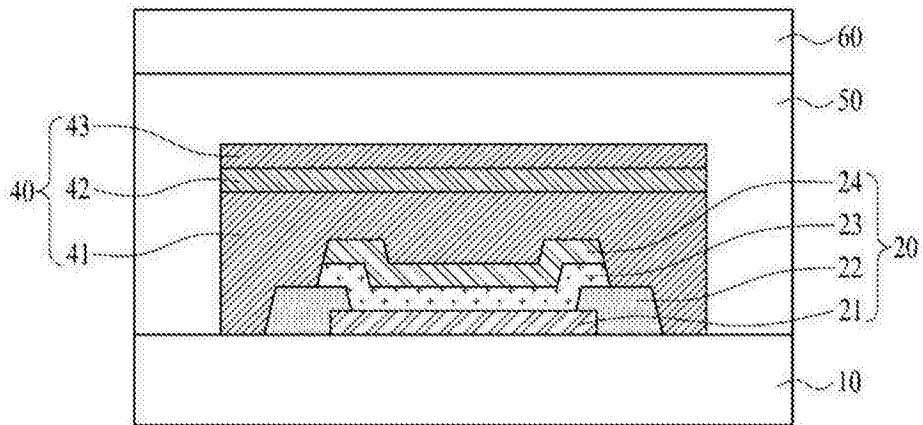


图2

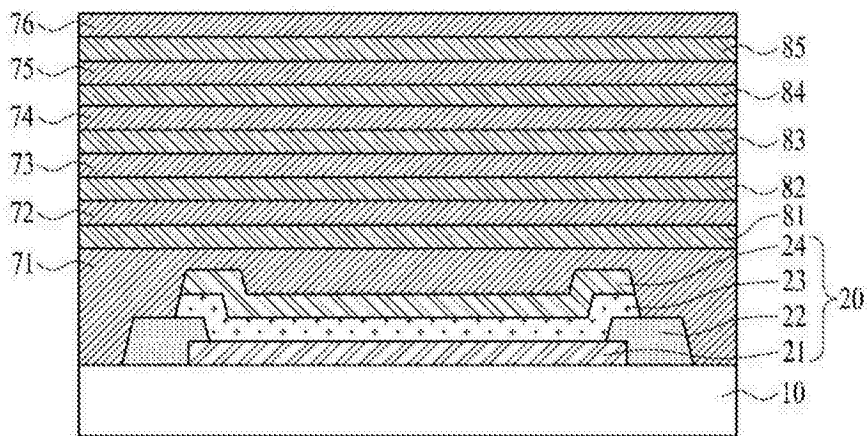


图3

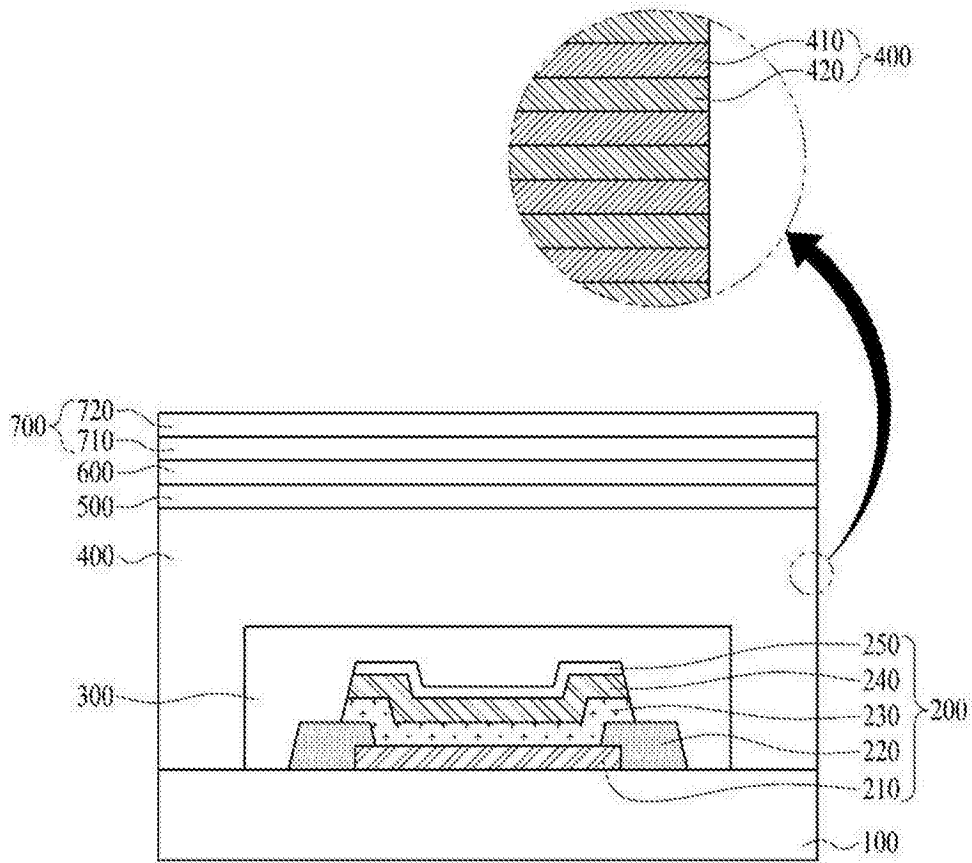


图4

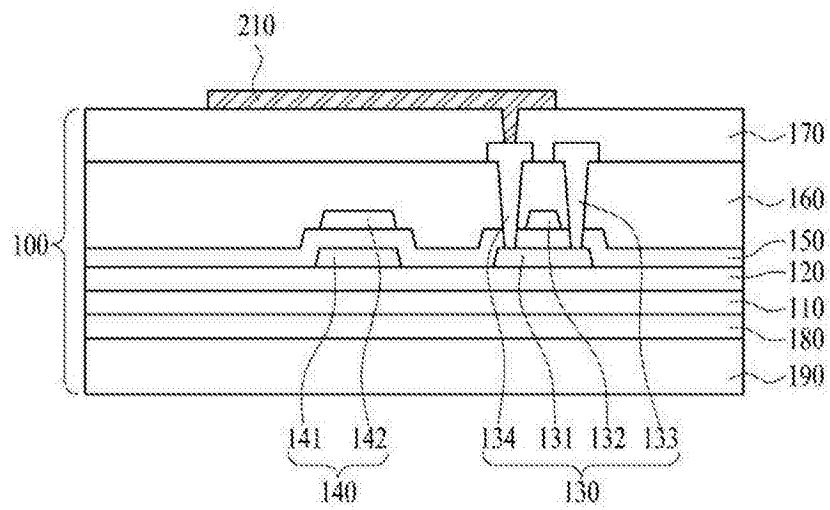


图5

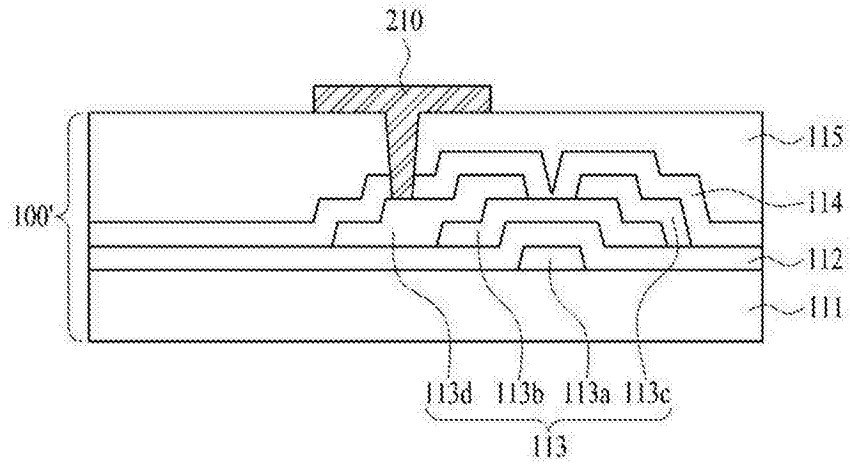


图6

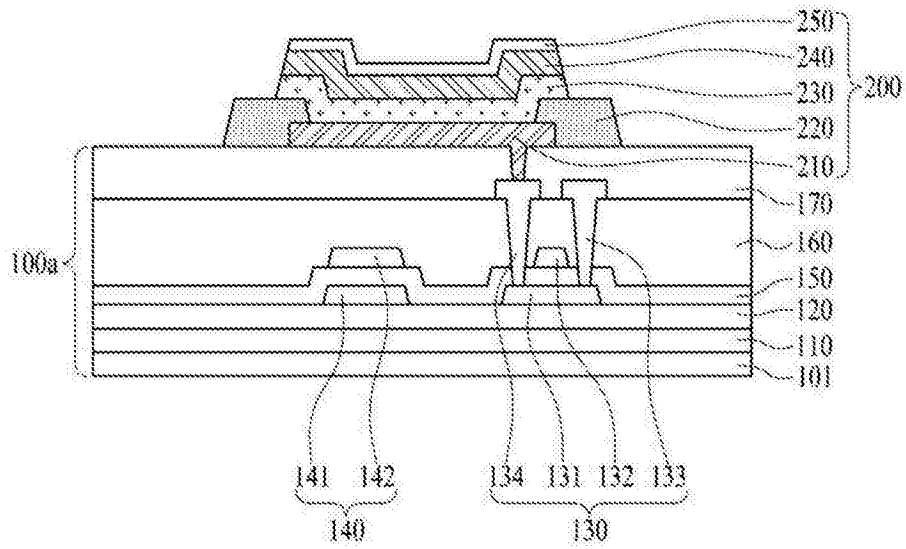


图7



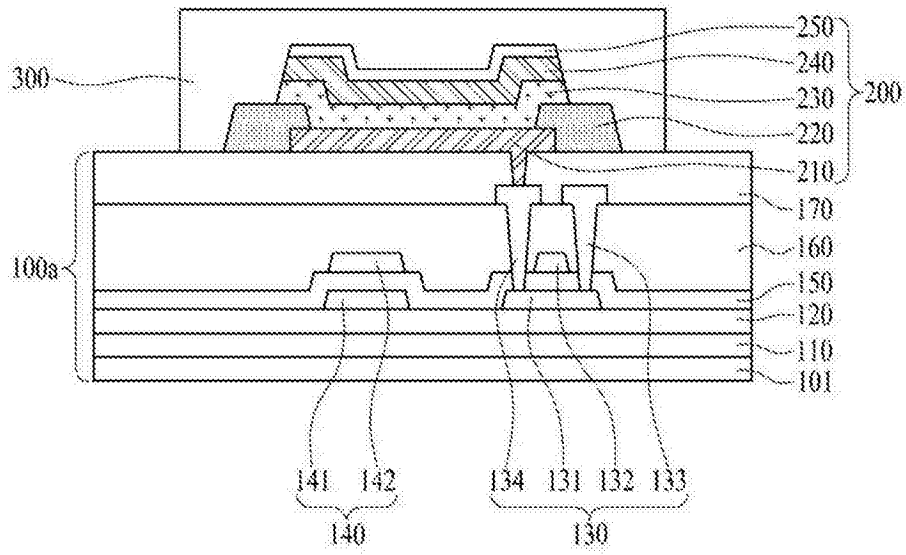


图8

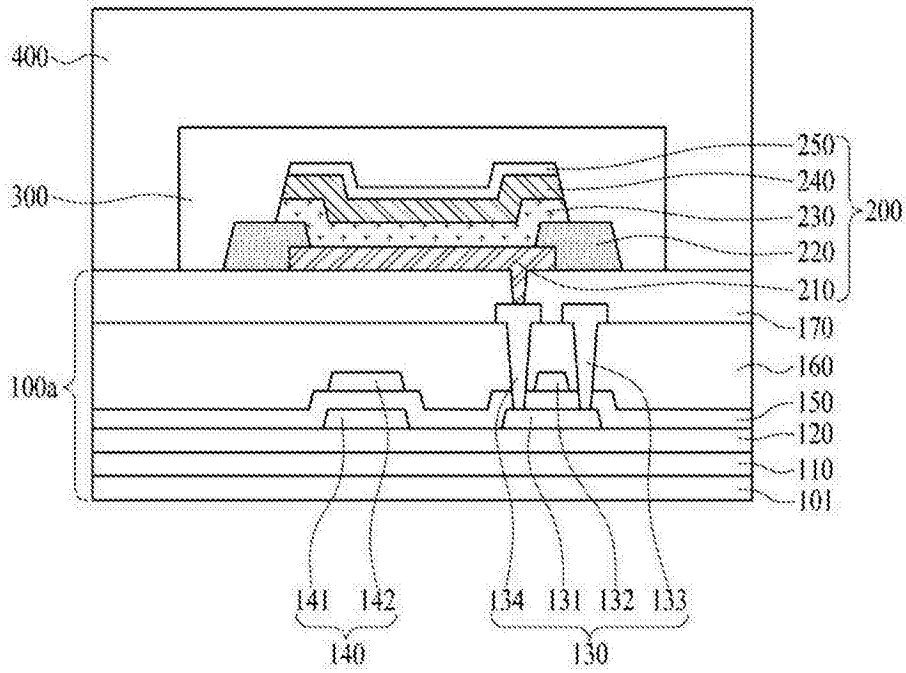


图9

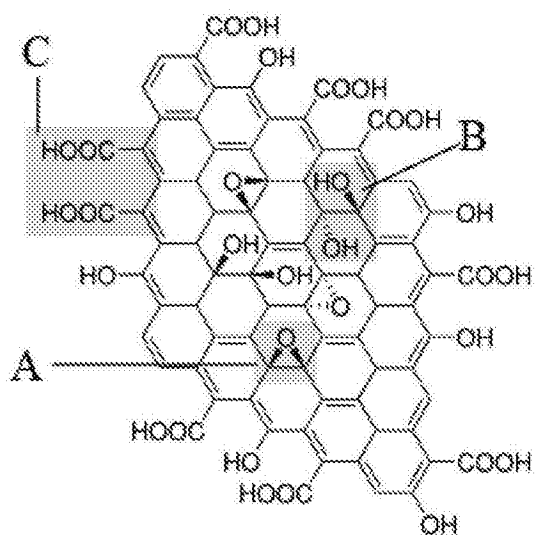


图10

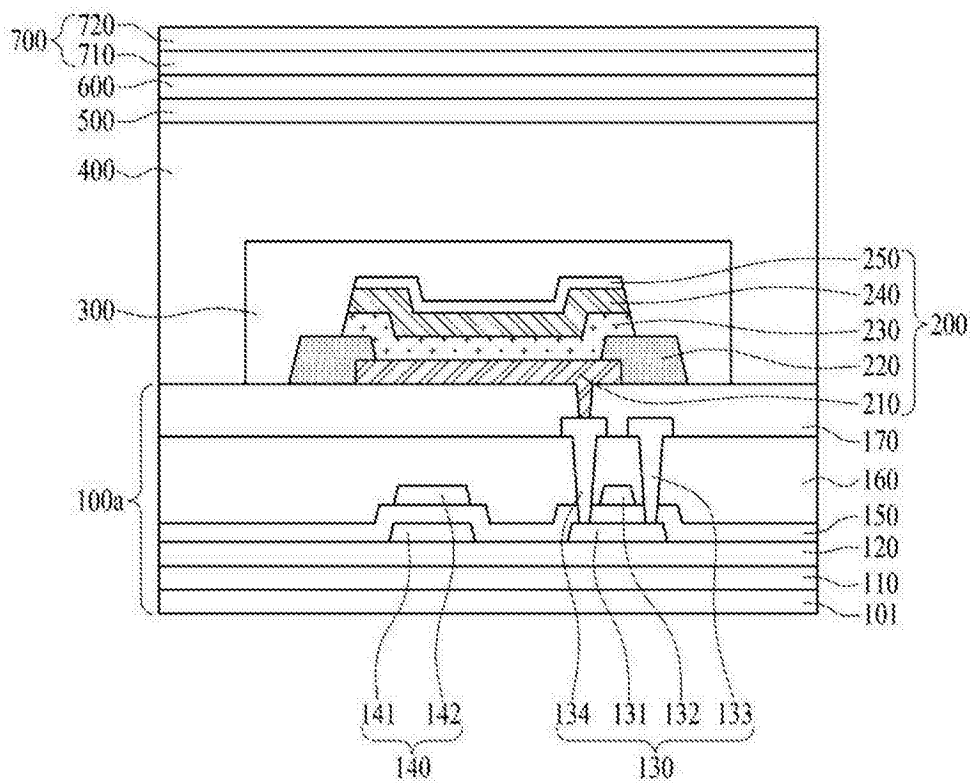


图11

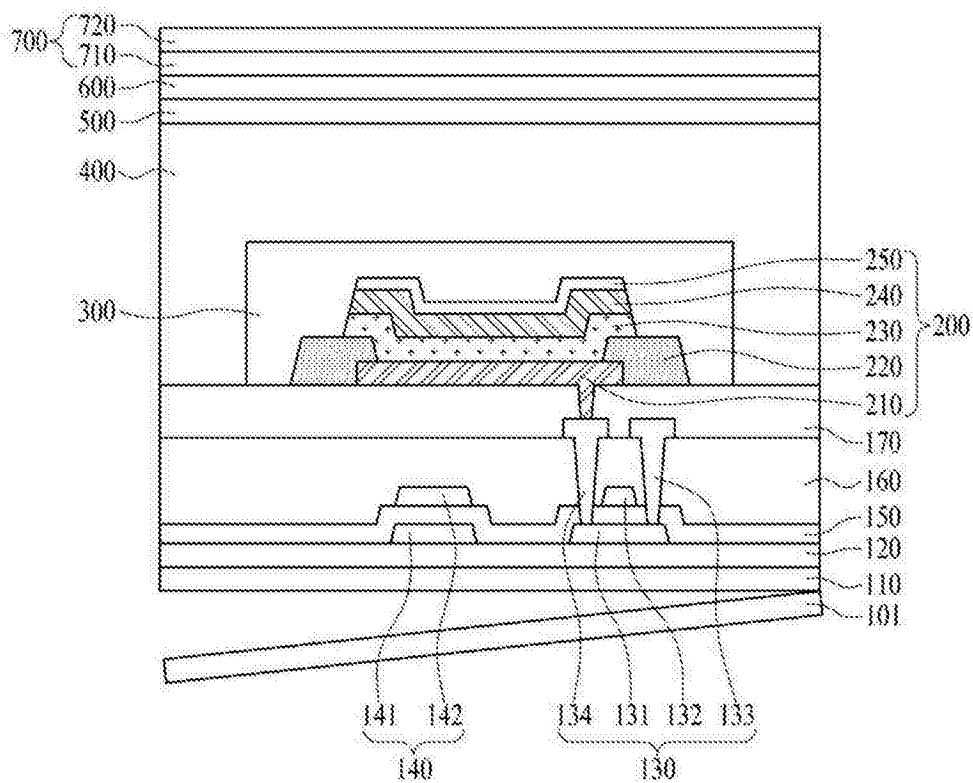


图12

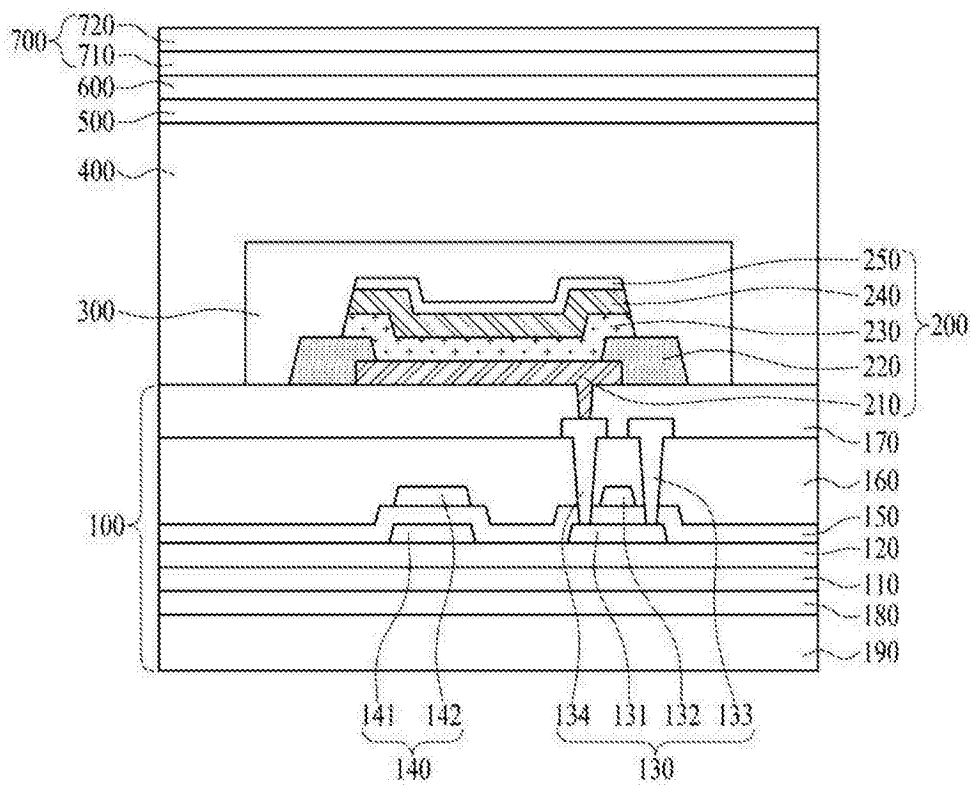


图13

|                |                                                                                                                                                                                                                                                                           |         |            |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 有机发光显示设备及其制造方法                                                                                                                                                                                                                                                            |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">CN104681586B</a>                                                                                                                                                                                                                                              | 公开(公告)日 | 2017-10-27 |
| 申请号            | CN201410696950.2                                                                                                                                                                                                                                                          | 申请日     | 2014-11-26 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 乐金显示有限公司                                                                                                                                                                                                                                                                  |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 乐金显示有限公司                                                                                                                                                                                                                                                                  |         |            |
| 当前申请(专利权)人(译)  | 乐金显示有限公司                                                                                                                                                                                                                                                                  |         |            |
| [标]发明人         | 朴钟贤                                                                                                                                                                                                                                                                       |         |            |
| 发明人            | 朴钟贤                                                                                                                                                                                                                                                                       |         |            |
| IPC分类号         | H01L27/32 H01L51/52 H01L51/56                                                                                                                                                                                                                                             |         |            |
| CPC分类号         | C08J2371/02 C08J2379/08 H01L51/0097 H01L51/5256 H01L51/5281 H01L2251/5338 Y10T428/24149 C08F299/08 H01L51/5246 H01L51/5253 B32B3/12 B32B9/00 B32B27/06 B32B27/281 B32B27/302 B32B2250/03 B32B2457/206 C08J3/02 C08J3/203 H01L27/3244 H01L51/0043 H01L51/5293 H01L2227/323 |         |            |
| 代理人(译)         | 刘久亮                                                                                                                                                                                                                                                                       |         |            |
| 优先权            | 1020130144839 2013-11-26 KR                                                                                                                                                                                                                                               |         |            |
| 其他公开文献         | CN104681586A                                                                                                                                                                                                                                                              |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>                                                                                                                                                                                                                            |         |            |

#### 摘要(译)

本发明提供了一种有机发光显示设备及其制造方法。所公开的有机发光显示设备具有优异的水/氧切断性能和良好的柔性，并且所述方法通过相对简单的处理以相对较低的成本制造有机发光显示设备。有机发光显示设备包括：TFT基板，其包括多个薄膜晶体管；有机发光器件，其位于TFT基板上；以及包封层，其形成在TFT基板和有机发光器件上以覆盖有机发光器件。包封层包括由嵌段共聚物和官能化石墨烯形成的混合材料。

