



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104103666 B

(45)授权公告日 2018.12.21

(21)申请号 201410057983.2

(22)申请日 2014.02.20

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104103666 A

(43)申请公布日 2014.10.15

(30)优先权数据

10-2013-0041257 2013.04.15 KR

(73)专利权人 三星显示有限公司

地址 韩国京畿道龙仁市

(72)发明人 李壹相 申尚煜 丁善英 朴镇宇  
金东镇

(74)专利代理机构 北京铭硕知识产权代理有限公司 11286

代理人 刘灿强 鲁恭诚

(51)Int.Cl.

H01L 27/32(2006.01)

H01L 51/52(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

H01L 51/56(2006.01)

(56)对比文件

CN 102097595 A, 2011.06.15, 全文.

US 2007040501 A1, 2007.02.22, 全文.

CN 103025911 A, 2013.04.03, 说明书第

[0007]、[0029]–[0043]段, 附图2.

US 2008149924 A1, 2008.06.26, 全文.

CN 101256970 A, 2008.09.03, 全文.

CN 101130861 A, 2008.02.27, 全文.

CN 101689614 A, 2010.03.31, 全文.

审查员 杨敏

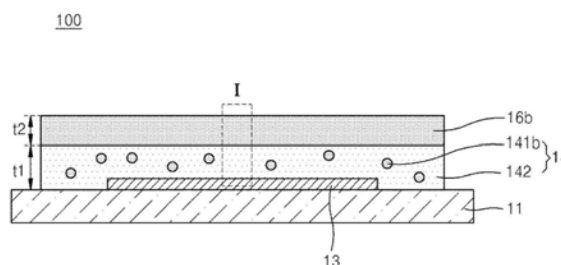
权利要求书2页 说明书10页 附图4页

(54)发明名称

有机发光显示装置及其制造方法

(57)摘要

公开了一种有机发光显示装置及其制造方法。所述有机发光显示装置可以包括: 基底; 有机发光部, 设置在基底上; 第一无机膜, 密封并覆盖有机发光部; 以及第二无机膜, 设置在第一无机膜上并包括低温粘度转变(LVT)无机材料。第一无机膜的热膨胀系数(CTE)可以小于第二无机膜的CTE。



1. 一种有机发光显示装置,所述有机发光显示装置包括:  
基底;  
有机发光部,位于基底上;  
第一无机膜,覆盖有机发光部;以及  
第二无机膜,位于第一无机膜上并包括低温粘度转变无机材料,  
其中,第一无机膜的热膨胀系数小于第二无机膜的热膨胀系数。
2. 根据权利要求1所述的有机发光显示装置,其中,第一无机膜具有低温粘度转变无机材料,所述低温粘度转变无机材料具有比包括在第二无机膜中的低温粘度转变无机材料的粘度转变温度高的粘度转变温度。
3. 根据权利要求1所述的有机发光显示装置,其中,第一无机膜包括低温粘度转变无机材料以及分散在第一无机膜中的分散的无机材料。
4. 根据权利要求3所述的有机发光显示装置,其中,分散的无机材料是与第二无机膜中的低温粘度转变无机材料相同的材料。
5. 根据权利要求1所述的有机发光显示装置,其中,低温粘度转变无机材料包括氧化锡。
6. 根据权利要求1所述的有机发光显示装置,其中,低温粘度转变无机材料包括氧化锡,低温粘度转变无机材料还包括从氧化磷、磷酸硼、氟化锡、氧化铌和氧化钨中选择的至少一种材料。
7. 根据权利要求1所述的有机发光显示装置,其中,低温粘度转变无机材料包括SnO,低温粘度转变无机材料还包括从P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、BP<sub>4</sub>O<sub>10</sub>、SnF<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和WO<sub>3</sub>中选择的至少一种材料。
8. 根据权利要求1所述的有机发光显示装置,其中,包括在第二无机膜中的低温粘度转变无机材料的粘度转变温度低于有机发光部的转变温度。
9. 根据权利要求1所述的有机发光显示装置,其中,第一无机膜包括Sn-(P,B)-O-F基低温粘度转变无机材料,第二无机膜包括Sn-P-O-F基低温粘度转变无机材料。
10. 根据权利要求9所述的有机发光显示装置,其中,第一无机膜是Sn-(P,B)-O-F基低温粘度转变无机材料,第一无机膜的P和B的比是9:1至7:3。
11. 根据权利要求1所述的有机发光显示装置,其中,第一无机膜的热膨胀系数大于或者等于基底的热膨胀系数。
12. 根据权利要求1所述的有机发光显示装置,其中,第二无机膜包围第一无机膜的顶部和侧部。
13. 根据权利要求1所述的有机发光显示装置,所述有机发光显示装置还包括位于基底的底表面上的底有机层。
14. 根据权利要求1所述的有机发光显示装置,所述有机发光显示装置还包括位于基底和有机发光部之间的第三无机膜。
15. 根据权利要求1所述的有机发光显示装置,所述有机发光显示装置还包括位于有机发光部上的保护层。
16. 一种制造有机发光显示装置的方法,所述方法包括:  
在基底上形成有机发光部;  
形成覆盖有机发光部的第一无机膜;以及

在第一无机膜上形成包括低温粘度转变无机材料的第二无机膜；

其中，第一无机膜的热膨胀系数大于基底的热膨胀系数，但是小于第二无机膜的热膨胀系数。

17. 根据权利要求16所述的方法，其中，形成第二无机膜包括：

通过在第一无机膜上设置低温粘度转变无机材料来形成预备第二无机膜；以及

退火，包括在大于或等于低温粘度转变无机材料的粘度转变温度的温度下对预备第二无机膜进行热处理。

18. 根据权利要求17所述的方法，其中，低温粘度转变无机材料的粘度转变温度小于包括在有机发光部中的材料的转变温度。

19. 根据权利要求17所述的方法，其中，在退火中，在低于包括在有机发光部中的材料的转变温度的温度下对预备第二无机膜进行热处理。

20. 根据权利要求17所述的方法，其中，在真空或者惰性气体气氛下执行退火。

## 有机发光显示装置及其制造方法

[0001] 通过引用在此包含在与本申请一起提交之时的申请数据表中标明的要求其国外或本国优先权的任何和所有申请。本申请要求在2013年4月15日提交的第10-2013-0041257号韩国专利申请的权益,通过引用将该韩国专利申请的全部公开内容包含于此。

### 技术领域

[0002] 本公开涉及有机发光显示装置以及该有机发光显示装置的制造方法,更具体地,涉及具有改善的密封结构的有机发光显示装置以及制造该有机发光显示装置的方法。

### 背景技术

[0003] 有机发光显示装置包括有机发光器件,有机发光器件包括空穴注入电极、电子注入电极以及形成在空穴注入电极和电子注入电极之间的有机发射层。有机发光显示装置是自发射显示装置,当从空穴注入电极注入的空穴与从电子注入电极注入的电子在有机发射层中结合而形成的激子从激发态下降到基态时,该自发射显示装置产生光。

[0004] 有机发光显示装置是不需要单独的光源的自发射显示装置,因此可以在低电压下操作并且可以形成薄且质轻的结构,并且由于诸如宽视角、优异的对比度和快速响应的高品质性质,所以有机发光显示装置作为下一代显示装置受到关注。有机发光器件非常容易受到外部环境,例如氧和潮气的影响,因此需要相对于外部环境密封有机发光器件的密封结构。然而,仍然需要开发薄有机发光器件和/或柔性有机发光器件。

### 发明内容

[0005] 本公开的一个或多个实施例可以包括具有优异的密封性质的有机发光显示装置以及制造该有机发光显示装置的方法。另外的方面将部分地在下面的图和描述中阐述,部分地结合描述通过附图将是明显的,或者可以通过给出的实施例的实施而明了。

[0006] 在第一个方面中,提供了一种有机发光显示装置。例如,所述装置可以包括:基底;有机发光部,位于基底上;第一无机膜,覆盖有机发光部;以及第二无机膜,位于第一无机膜上并包括低温粘度转变无机材料。

[0007] 在一些实施例中,第一无机膜的热膨胀系数小于第二无机膜的热膨胀系数。在一些实施例中,第一无机膜可以包括低温粘度转变无机材料,所述低温粘度转变无机材料具有比包括在第二无机膜中的低温粘度转变无机材料的粘度转变温度高的粘度转变温度。在一些实施例中,第一无机膜可以包括低温粘度转变无机材料以及分散在第一无机膜中的分散的无机材料。在一些实施例中,分散的无机材料可以是与包括在第二无机膜中的低温粘度转变无机材料相同的材料。在一些实施例中,低温粘度转变无机材料可以包括氧化锡。在一些实施例中,低温粘度转变无机材料还可以包括氧化锡,并还可以包括从氧化磷、磷酸硼、氟化锡、氧化铌和氧化钨中选择的至少一种材料。在一些实施例中,低温粘度转变无机材料包括SnO,并还可以包括从P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、BP<sub>4</sub>、SnF<sub>2</sub>、NbO和WO<sub>3</sub>中选择的至少一种材料。在一些实施例中,包括在第二无机膜中的低温粘度转变无机材料的粘度转变温度可以低于有机发光

部的转变温度。在一些实施例中,第一无机膜包括 $\text{Sn-(P,B)-O-F}$ 基低温粘度转变无机材料。在一些实施例中,第二无机膜可以包括 $\text{Sn-P-O-F}$ 基低温粘度转变无机材料。在一些实施例中,第一无机膜是 $\text{Sn-(P,B)-O-F}$ 基低温粘度转变无机材料,第一无机膜的磷(P)和硼(B)的比可以是大约9:1至大约7:3。在一些实施例中,第一无机膜的热膨胀系数可以大于或者等于基底的热膨胀系数。在一些实施例中,第二无机膜可以包围第一无机膜的顶部和侧部。在一些实施例中,根据本公开的实施例的有机发光显示装置还可以包括位于基底的底表面上的底有机层。在一些实施例中,有机发光显示装置还可包括位于基底和有机发光部之间的第三无机膜。在一些实施例中,有机发光显示装置还可包括位于有机发光部上的保护层。

[0008] 在另一个方面中,提供了一种有机发光显示装置的制造方法。例如,所述方法可以包括:在基底上形成有机发光部;形成覆盖有机发光部的第一无机膜;以及在第一无机膜上形成包括低温粘度转变无机材料的第二无机膜。

[0009] 在一些实施例中,第一无机膜的热膨胀系数大于基底的热膨胀系数,但是小于第二无机膜的热膨胀系数。在一些实施例中,例如,形成第二无机膜可以包括:通过在第一无机膜上设置低温粘度转变无机材料来形成预备第二无机膜;以及修复,包括在大于或等于低温粘度转变无机材料的粘度转变温度的温度下对预备第二无机膜进行热处理。在一些实施例中,低温粘度转变无机材料的粘度转变温度可以小于包括在有机发光部中的材料的转变温度。在退火中,可以在低于包括在有机发光部中的材料的转变温度的温度下对预备第二无机膜进行热处理。在一些实施例中,可以在真空气氛或者惰性气体气氛下执行退火。在退火中,预备第二无机膜可以被流态化,以渗透到第一无机膜的孔中并填充所述孔以形成分散的无机材料。

[0010] 在另一个方面中,提供了一种有机发光显示装置。例如,所述装置可以包括:基底;有机发光部,位于基底上;第一无机膜,覆盖有机发光部并且包括第一低温粘度转变无机材料;第二无机膜,设置在第一无机膜上并包括第二低温粘度转变无机材料;以及分散的无机材料,分散在第一无机膜中并包括第二低温粘度转变无机材料,

[0011] 在一些实施例中,第二低温粘度转变无机材料的粘度转变温度低于第一低温粘度转变无机材料的粘度转变温度。在一些实施例中,第一无机膜的热膨胀系数可以大于基底的热膨胀系数,并小于第二无机膜的热膨胀系数。在一些实施例中,第一低温粘度转变无机材料可以是磷和硼的比为大约9:1至大约7:3的 $\text{Sn-(P,B)-O-F}$ 基低温粘度转变无机材料,第二无机膜可以包括 $\text{Sn-P-O-F}$ 基低温粘度转变无机材料。在一些实施例中,第二低温粘度转变无机材料的粘度转变温度可以低于有机发光部的转变温度。

## 附图说明

[0012] 通过下面结合附图对实施例的描述,这些和/或其他的方面将会变得清楚和更容易理解,在附图中:

[0013] 图1A是示意性地示出了根据本公开的实施例的有机发光显示装置的剖视图;

[0014] 图1B示出了图1A中的部分I的局部剖视图的示例;

[0015] 图2A至图2D顺序地示出了根据本公开的实施例的有机发光显示装置的制造方法;

[0016] 图3示意性地示出了根据本公开的另一个实施例的有机发光显示装置的剖视图;

[0017] 图4示意性地示出了根据本公开的另一个实施例的有机发光显示装置的剖视图;

[0018] 图5示意性地示出了根据本公开的另一个实施例的有机发光显示装置的剖视图；以及

[0019] 图6示意性地示出了根据本公开的另一个实施例的有机发光显示装置的剖视图。

### 具体实施方式

[0020] 现在将详细参照实施例，在附图中可以示出实施例的示例。相同的附图标记始终表示相同的元件，并且不重复对相同元件的描述。另外，为了描述的清晰和方便起见，可以夸大每个组件的尺寸。下面描述的实施例仅是出于说明性的目的，因此给出的实施例可以具有不同的形式并且不应该解释为限制于这里阐述的描述。例如，当层被描述为设置“在”基底或另一个层的“上方”、“上部”或“顶部”时，该层可以通过直接接触存在于另一个层上，或者在它们之间可以存在另一个层。

[0021] 另外，在说明书中使用的术语仅用于描述实施例而不适用于限制本公开。在本申请中，除非另有说明，否则单数形式也包括复数形式。这里使用的术语“包括”和/或“包含”不排除另外存在组件、工艺、操作和/或装置的可能性。诸如“第一”和“第二”的术语可以用于描述不同的组件；然而，所述术语不应该解释为限制所述组件。术语仅用于将一个组件与另一组件区分开来。

[0022] 图1A示意性地示出了根据本公开的实施例的有机发光显示装置100的剖视图，图1B示出了图1A中的I的局部剖视图的实施例。参照图1A和图1B，根据本公开的实施例的有机发光显示装置100包括基底11、形成在基底11上的有机发光部13、覆盖有机发光部13的第一无机膜14和设置在第一无机膜14上的第二无机膜16b。第二无机膜16b包括低温粘度转变(LVT)无机材料。在图1A的上下文中，并且关于这里公开的其他实施例，当第一元件被描述为“覆盖”第二元件时，第一元件可以完全地或者部分地与第二元件叠置。因此，在一些实施例中，“覆盖”第二元件的第一元件将与第二元件完全地叠置。而在其他的实施例中，覆盖第二元件的第一元件将仅与第二元件部分地叠置或者将仅与第二元件的部分叠置。

[0023] 基底11可以由具有SiO<sub>2</sub>作为主要成分的透明玻璃材料形成。但是，基底11不限于此，基底11可以由诸如陶瓷、透明塑料材料、金属材料等的各种材料形成。另一方面，当有机发光显示装置是沿着与基底11相反的方向发射光的顶发射型时，基底11可以是非透明的，可以使用除了玻璃基底或塑料基底之外的例如金属基底或碳纤维基底的基底。当有机发光显示装置是柔性显示装置时，基底11可以由能够弯曲的柔性基底形成和/或可以由聚酰亚胺膜形成。

[0024] 有机发光部13形成在基底11上。有机发光部13可以具有第一电极13a、有机发射层13b和第二电极13c在基底11上顺序地层叠的结构。第一电极13a和第二电极13c均可以执行阳极和阴极的功能，并且可以具有彼此相反的极性。

[0025] 第一电极13a可以形成在基底11上，第一电极13a的边缘可以被像素限定层13d覆盖。当第一电极13a是阳极时，第一电极材料可以从具有高逸出功的材料中选择以有助于空穴注入。根据有机发光显示装置的具体类型，第一电极13a可以是反射电极、半透射电极或者透射电极。可以使用诸如氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)、氧化锡(SnO<sub>2</sub>)、氧化锌(ZnO)、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等的透明并具有优异的导电性的材料作为第一电极材料。当第一电极13a设置为反射电极时，第一电极13a可以包括由银(Ag)、镁(Mg)、铝(Al)、铂(Pt)、钯(Pd)、金(Au)、镍(Ni)、

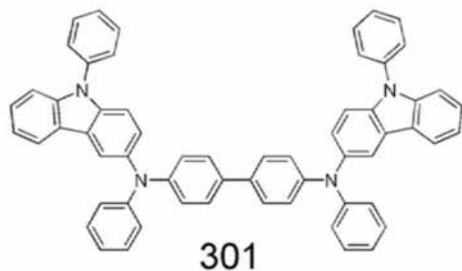
钕(Nd)、铱(Ir)、铬(Cr)或者其混合物形成的反射膜以及由ITO、IZO、ZnO或者In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>形成的透明膜。在一些实施例中,第一电极13a可以具有单层结构或者具有两个或更多个层的多层结构。例如,第一电极13a可以具有ITO/Ag/ITO的三层结构;但是所述结构不限于此。

[0026] 有机发射层13b可以形成在第一电极13a和/或像素限定层13d上。有机发射层13b可以由低分子量或高分子量的有机材料形成。当使用低分子量的有机材料时,可以以单一结构或者以复合结构层叠空穴注入层(HIL,未示出)、空穴传输层(HTL,未示出)、电子传输层(ETL,未示出)和/或电子注入层(EIL,未示出),同时使得有机发射层13b位于这些层之间。可以使用诸如铜酞菁(CuPc)、N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基-联苯胺(NPB)和三-8-羟基喹啉铝(Alq<sub>3</sub>)的各种有机材料。可以通过使用掩模的真空沉积法来形成低分子量有机材料。

[0027] 当有机发射层13b由高分子量有机材料形成时,从有机发射层13b至阳极还可以包括HTL,这里,PEDOT可以用于HTL,聚苯撑乙烯撑(PPV)类和聚芴类的高分子量有机材料可以用于发射层。

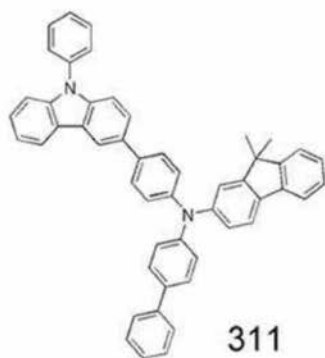
[0028] 有机发射层13b可以包括,例如,化合物301、311和321(如分别在式1、式2和式3中所示出)中的至少一种,例如如下:

式 1

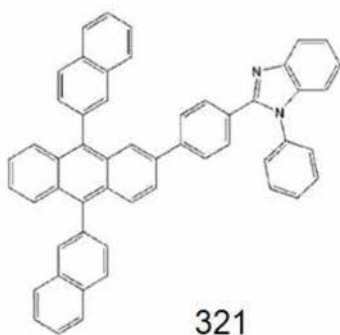


式 2

[0029]



式 3



。

[0030] 在一些实施例中,各自发射红色光、绿色光和蓝色光的有机发射层13b可以设置在由像素限定层13d限定的区域中以形成子像素。另外,各自发射红色光、绿色光和蓝色光的子像素可以一起用于形成单位像素。然而,有机发射层13b不限于此,有机发射层13b可以共同地设置在整个发光部13上,而与像素的位置无关。这里,可以通过例如竖直地层叠或者混合包括发射红色光、绿色光和蓝色光的发光材料的层来形成有机发射层13b。只要可以发射白光,不同颜色的组合就都是可以的。另外,在有机发光部13中还可以包括将白光变成预定颜色的光的颜色改变层或者滤光器。

[0031] 第二电极13c可以形成在有机发射层13b上并且可以与第一电极13a电绝缘。第二电极13c可以是阴极,这里,具有低逸出功的金属、合金、导电化合物及其组合可以用作第二电极形成金属。例如,锂(Li)、镁(Mg)、铝(Al)、铝-锂(Al-Li)、钙(Ca)、镁-铟(Mg-In)、镁-银(Mg-Ag)等可以形成为薄膜以获得反射电极、半透射电极或者透射电极。另一方面,能够进行各种变化,例如,通过使用ITO或者IZO形成透射电极来获得顶发射型装置。

[0032] 尽管在图1中未示出,但是有机发光部13在每个像素中包括至少一个像素电路,所述像素电路可以包括至少一个薄膜晶体管(未示出)和电容器(未示出)。可以通过将第一电极13a电连接到薄膜晶体管来操作第一电极13a。第一电极13a可以被图案化在每个像素中,第二电极13c可以形成共电极以覆盖所有的像素。在图像沿着基底11的方向显示的底发射型结构的情况下,第二电极13c可以形成有较大的相对厚度以改善沿着基底11的方向的发射效率。在图像沿着第二电极13c的方向显示的顶发射型结构的情况下,第二电极13c可以形成有较小的相对厚度使得第二电极13c可以是半透射反射膜,或者第二电极13c可以通过使用与上述材料不同的材料形成透明导体。在这种情况下,还可以在第二电极13a上设置反射膜。

[0033] 第一无机膜14和第二无机膜16b可以防止外部的潮气或氧渗透到有机发光部13中;因此,第一无机膜14和第二无机膜16b可以密封有机发光部13以将有机发光部13与外部的空气隔绝。

[0034] 在一些实施例中,第一无机膜14具有比基底11和/或有机发光部13和第二无机膜16b的热膨胀系数(CTE)值小的CTE值。

[0035] 第二无机膜16b包括低温粘度转变(LVT)无机材料(在下文中,称作“LVT无机材料”)。LVT无机材料是指具有低的粘度转变温度的无机材料。如这里所使用的,“粘度转变温度”不是指LVT无机材料的粘度完全从“固体”变化为“液体”时的温度,而是指可以为LVT无机材料提供流动性的最低的温度。

[0036] 在如下描述的一些实施例中,LVT无机材料可以被流态化,然后被固化,其中,LVT无机材料的粘度转变温度可以低于包括在有机发光部13中的材料的转变温度。

[0037] “包括在有机发光部13中的材料的转变温度”是指会导致包括在有机发光部13中的材料的化学和/或物理变化的温度。例如,“包括在有机发光部13中的材料的转变温度”可以指包括在有机发光部13的有机发射层13b中的有机材料的玻璃化转变温度( $T_g$ )。可以通过使用热重分析法(TGA)和差示扫描量热法(DSC)由热分析(在 $N_2$ 气氛、大约 $600^\circ C$ ( $10^\circ C/min$ )-TGA至大约 $400^\circ C$ -DSC的温度范围,盘类型:在一次性铝盘中的Pt盘(TGA),一次性铝盘(DSC))的结果来推断玻璃化转变温度,本领域普通技术人员对此是熟知的。例如,转变温度可以是大约 $400^\circ C$ 、 $420^\circ C$ 、 $440^\circ C$ 、 $460^\circ C$ 、 $480^\circ C$ 、 $500^\circ C$ 、 $520^\circ C$ 、 $540^\circ C$ 、 $560^\circ C$ 、 $580^\circ C$ 、 $600^\circ C$ 或者其间的任何数字。

[0038] 包括在有机发光部13中的材料的转变温度可以例如超过 $130^\circ C$ ;然而,转变温度不限于此,并且可以通过如上所述的对包括在有机发光部13中的材料的TGA分析来容易地测量转变温度。

[0039] 在一些实施例中,LVT无机材料的转变温度可以是 $80^\circ C$ 或者更高,例如,从大约 $80^\circ C$ 至大约 $130^\circ C$ ;然而,转变温度不限于此。例如,转变温度可以是大约 $80^\circ C$ 、 $90^\circ C$ 、 $100^\circ C$ 、 $110^\circ C$ 、 $120^\circ C$ 、 $130^\circ C$ 或者其间的任何数字。LVT无机材料可以是一种化合物或者两种或更多种化合物形成的混合物。LVT无机材料可以包括氧化锡(例如, $SnO$ 或 $SnO_2$ )。

[0040] 当LVT无机材料包括 $SnO$ 时, $SnO$ 的含量可以是大约20wt%至大约100wt%。在一些实施例中, $SnO$ 的含量可以是大约20、30、40、50、60、70、80、90wt%或其间的任何值。例如,LVT无机材料还可以包括氧化磷(例如, $P_2O_5$ )、磷酸硼( $BPO_4$ )、氟化锡(例如, $SnF_2$ )、氧化铌(例如, $NbO$ )和氧化钨(例如, $WO_3$ )中的至少一种,但是LVT无机材料不限于此。

[0041] 例如,LVT无机材料可以包括:

- [0042] SnO;
- [0043] SnO和P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;
- [0044] SnO和BP<sub>4</sub>O<sub>10</sub>;
- [0045] SnO、SnF<sub>2</sub>和P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;
- [0046] SnO、SnF<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;或者
- [0047] SnO、SnF<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和WO<sub>3</sub>;
- [0048] 但是,LVT无机材料不限于此。
- [0049] 例如,LVT无机材料可以具有下面的组成,但是组成不限于此:
- [0050] 1) SnO (100wt%)
- [0051] 2) SnO (80wt%) 和P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (20wt%) ;
- [0052] 3) SnO (90wt%) 和BP<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (10wt%) ;
- [0053] 4) SnO (20-50wt%)、SnF<sub>2</sub> (30-60wt%) 和P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (10-30wt%) (这里,SnO、SnF<sub>2</sub>和P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的重量百分比之和是100wt%) ;
- [0054] 5) SnO (20-50wt%)、SnF<sub>2</sub> (30-60wt%)、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (10-30wt%) 和Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1-5wt%) (这里,SnO、SnF<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的重量百分比之和是100wt%) ;或者
- [0055] 6) SnO (20-50wt%)、SnF<sub>2</sub> (30-60wt%)、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (10-30wt%) 和WO<sub>3</sub> (1-5wt%) (这里,SnO、SnF<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和WO<sub>3</sub>的重量百分比之和是100wt%)。
- [0056] 例如,LVT无机材料可以包括SnO (42.5wt%)、SnF<sub>2</sub> (40wt%)、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (15wt%) 和WO<sub>3</sub> (2.5wt%) ,但是LVT无机材料不限于此。
- [0057] 当以上述组成形成第二无机膜16b时,第二无机膜16b的粘度转变温度可以低于有机发光部13的转变温度,以在第二无机膜16b的退火过程中“修复”在第二无机膜16b上可能形成的各种缺陷,后面将进行描述。
- [0058] 在一些实施例中,第二无机膜16b可以包括Sn-P-O-F基LVT无机材料。
- [0059] 通常,LVT无机材料的粘度转变温度可以根据用于形成LVT无机材料的材料的成分和组成而变化,可以改变所述成分和组成来调节粘度转变温度。
- [0060] 另外,LVT无机材料的热膨胀系数可以高至 $(100\sim 300)\times 10^{-7}/\text{K}$ ,并且已知LVT无机材料的粘度转变温度越低,LVT无机材料的热膨胀系数(CTE)越高。
- [0061] 在一些实施例中,基底11和有机发光部13的CTE值是大约 $(30\sim 70)\times 10^{-7}/\text{K}$ ,这与LVT无机材料的CTE值非常不同。在密封工艺的过程中CTE值的差异产生温度的差异,并且会将应力施加到基底11和有机发光部13,由此引发破裂。
- [0062] 可以已经引入第一无机膜14,以控制在密封工艺的过程中产生的温度差异导致的应力。第一无机膜14的CTE值小于第二无机膜16b的CTE值,第一无机膜14的CTE值可以大于或者等于基底11和/或有机发光部13的CTE值。在一些实施例中,第一无机膜14的CTE可以大于或者等于基底11的CTE值并且小于基底的CTE $\times 2$ 。在一些实施例中,第一无机膜14的CTE值可以是大约 $(70\sim 100)\times 10^{-7}/\text{K}$ 。
- [0063] 满足以上CTE值的任何无机材料可以用于形成第一无机膜14。第一无机膜14可以包括其中形成有孔141a(见图2B)的多孔无机材料142。可以用分散的无机材料141b来填充多孔无机材料的孔141a。分散的无机材料141b可以由与第二无机膜16b相同的材料形成。当在第二无机膜16b的退火过程中,第二无机膜16b的一部分已经渗入时,可以形成分散的无

机材料141b。随着孔141a被分散的无机材料141b填充,第一无机膜14会变得更密实。因此,第一无机膜14对包括例如潮气和/或氧的外部气体可以具有改善的屏障性质。

[0064] 在一些实施例中,第一无机膜14可以包括组成和/或成分与第二无机膜16b不同的LVT无机材料142。在一些实施例中,第一无机膜14可以包括Sn-(P,B)-O-F基LVT无机材料142。在这种情况下,可以通过用硼(B)取代Sn-P-O-F基LVT无机材料的磷(P)来获得Sn-(P,B)-O-F基LVT无机材料142。B的取代率可以是大约10%至大约30%。B的取代率越大,Sn-(P,B)-O-F基LVT无机材料142的CTE值越小。

[0065] 在一些实施例中,第一无机膜14包括Sn-(P,B)-O-F基LVT无机材料142,第二无机膜16b可以包括Sn-P-O-F基LVT无机材料。在一些实施例中,在用于形成第二无机膜16b的退火过程中,第一无机膜14不会被流态化,后面将进行描述。

[0066] 第一无机膜14的厚度 $t_1$ 和第二无机膜16b的厚度 $t_2$ 可以是大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $30\mu\text{m}$ ,例如,大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $5\mu\text{m}$ 。在一些实施例中,第一无机膜14的厚度 $t_1$ 是大约1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、 $30\mu\text{m}$ 或者其间的任意值。在一些实施例中,第二无机膜16b的厚度 $t_2$ 是大约1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、 $30\mu\text{m}$ 或者其间的任意值。这里,当第一无机膜14的厚度 $t_1$ 和第二无机膜16b的厚度 $t_2$ 满足 $1\mu\text{m}$ 至大约 $5\mu\text{m}$ 的范围时,可以实现具有能够弯曲的性质的柔性有机发光显示装置。

[0067] 第一无机膜14和第二无机膜16b的光学性质可以彼此不同。因此,可以调节第一无机膜14的厚度 $t_1$ 和第二无机膜16b的厚度 $t_2$ 来改变无机膜14、16b的颜色和光学性质。第一无机膜14和第二无机膜16b可以具有光透射性质。

[0068] 图2A至图2D顺序地示出了根据本公开的实施例的有机发光显示装置100的制造方法。参照图2A,在基底11上有形成机发光部13。如图1B中所示出的,有机发光部13包括第一电极13a、有机发射层13b、第二电极13c在基底11上顺序地层叠的结构。可以通过使用各种沉积方法来形成第一电极13a。可以将第一电极13a图案化为形成在单独的像素中。然后,可以形成像素限定层13d以覆盖第一电极13a。像素限定层13d可以包括聚丙烯酸酯类或聚酰亚胺类树脂、氧化硅基无机材料等。在像素限定层13d上形成预定尺寸的开口之后,通过开口在限定的区域中形成有机发射层13b。然后,形成第二电极13c以覆盖所有的像素。还可以在第二电极13c上形成保护层(未示出)。

[0069] 参照图2B,在有机发光部13上形成第一无机膜14。可以通过使用电阻加热沉积、溅射、真空沉积、低温沉积、电子束涂覆或离子镀等来形成第一无机膜14。在一些实施例中,可以通过等离子体化学气相沉积(PCVD)或者等离子体离子辅助沉积(PIAD)来形成第一无机膜14。在一些实施例中,第一无机膜14可以通过溅射在有机发光部13上提供Sn-(P,B)-O-F基LVT无机材料。更详细地,溅射可以应用双旋转靶法,或者可以使用其中基底11移动并扫描无机材料的方法。第一无机膜14可以包括孔141a。

[0070] 参照图2C,在第一无机膜14上形成预备第二无机膜16a。可以通过使用电阻加热沉积、溅射、真空沉积、低温沉积、电子束涂覆、离子镀或者其组合来形成预备第二无机膜16a。在一些实施例中,可以通过等离子体化学气相沉积(PCVD)或者等离子体离子辅助沉积(PIAD)来形成预备第二无机膜16a。在一些实施例中,预备第二无机膜16a可以通过溅射在有机发光部13上提供Sn-P-O-F基LVT无机材料。更详细地,溅射可以应用双旋转靶法,或者

可以使用其中基底11移动并扫描无机材料的方法。

[0071] 预备第二无机膜16a可能包括诸如沉积组分162和针孔161的缺陷。LVT无机材料沉积组分162是指当LVT无机材料被沉积时不参与沉积的LVT无机材料聚集的颗粒,针孔161是指由于LVT无机材料没有提供到而形成的空的区域。LVT无机材料沉积组分162的形成会有助于针孔161的形成。

[0072] 在有机发光显示装置的维护和操作过程中,预无机膜16a中的上述缺陷可能会为诸如潮气和氧的外部环境物质提供通路,由此导致逐渐加重的盲点的形成并缩短有机发光显示装置的寿命。

[0073] 因此,如图2D中所示,在形成预备第二无机膜16a之后,执行退火以去除预备第二无机膜16a的缺陷。

[0074] 在大于或者等于包括在预备第二无机膜16a中的LVT无机材料的粘度转变温度的温度下执行退火。可以在有机发光部13不被损坏的温度下执行退火。例如,可以通过在包括在有机发光部13中的材料的转变温度之下的温度范围下对预备第二无机膜16a进行热处理来执行退火。“LVT无机材料的粘度转变温度”可以根据LVT无机材料的组成而变化,“包括在有机发光部13中的材料的变化”可以根据用于有机发光部13的材料而变化;然而,本领域普通技术人员可以基于LVT无机材料的组成和用于有机发光部13的材料来推断包括在有机发光部13中的材料的变化。例如,可以通过从包括在有机发光部13中的材料的TGA分析结果进行推断以估算有机材料的玻璃化转变温度( $T_g$ ),以此来确定包括在有机发光部13中的材料的变化。

[0075] 在一些实施例中,可以通过在大约80℃至大约130℃的温度下对预备第二无机膜16a进行热处理1小时至大约3小时(例如,在大约100℃的温度下进行热处理2小时)来执行退火,但是退火不限于此。可以执行退火大约1.0、1.25、1.5、1.75、2.0、2.25、2.5、2.75或者3.0小时或者其间的任意范围或时间。可以在大约80、85、90、95、100、105、110、115、120、125、130℃的温度下或者其间的任意范围或温度下执行退火。当退火的温度满足上述的范围时,预备第二无机膜16a的LVT无机材料变成流体,并且可以防止有机发光部13的变化。

[0076] 在一些实施例中,可以在处于真空气氛或者惰性气体气氛(例如, $N_2$ 气氛或Ar气氛)下的IR炉中进行退火。

[0077] 由于退火,包括在预备第二无机膜16a中的LVT无机材料可以被流态化。流态化的无机材料可以具有流动性。因此,流态化的LVT无机材料可以流入第一无机膜14中并填充包括在第一无机膜14中的孔141a(见图2B),以形成分散的无机材料141b。

[0078] 另外,在退火的过程中,流态化的LVT无机材料可以流入到预备第二无机膜16a的针孔161中并填充针孔161,沉积组分162可以被流态化以流入到针孔161中并填充针孔161。在热处理之后,随着温度下降,流态化的LVT无机材料再次变成固体。

[0079] 如图2D中所示,可以去除预备第二无机膜16a的缺陷以形成具有密实的膜品质的第二无机膜16b。另外,第一无机膜14的孔141a可以被从预备第二无机膜16a渗透的LVT无机材料填充以形成分散的无机材料141b,由此形成更密实的第一无机膜14。

[0080] 图3示意性地示出了根据本公开的另一个实施例的有机发光显示装置200的剖视图。在图3中,与图1相同的附图标记表示相同的元件,为了描述简便省略重复的描述。参照图3,有机发光显示装置200与图1的有机发光显示装置100的不同之处在于第二无机膜16b

被设置为包围第一无机膜14的侧部。第二无机膜16b设置在第一无机膜14的顶部和侧部上，以加强侧部上的屏障性质。

[0081] 图4示意性地示出了根据本公开的另一个实施例的有机发光显示装置300的剖视图。在图4中，与图1相同的附图标记表示相同的元件，为了描述简便省略重复的描述。参照图4，有机发光显示装置300与图1的有机发光显示装置100的不同之处在于在基底11的底表面上设置底有机层17。底有机层17可以增强基底11的弯曲性质和/或机械强度。当基底11由玻璃材料形成时，即使当使用薄基底11时，弯曲性质也可能不好。这里，可以在基底11的底表面上设置底有机层17以改善基底11的弯曲性质。例如，具有0.1mm厚度的玻璃基底的弯曲半径是大约10cm；然而，当在基底11的底表面上涂覆具有大约5 $\mu$ m厚度的亚克力有机膜时，即使已经以大约2cm的弯曲半径将基底11弯曲10000次，基底11也不会折断。

[0082] 图5示意性地示出了根据本公开的另一个实施例的有机发光显示装置400的剖视图。在图5中，与图1相同的附图标记表示相同的元件，为了描述简便省略重复的描述。参照图5，有机发光显示装置400与图1的有机发光显示装置100的不同之处在于第三无机膜18设置在基底11和有机发光部13之间。可以通过使用上述的LVT无机材料经过退火来形成第三无机膜18。尽管在图中未示出，但是可以在第三无机膜18上形成包括薄膜晶体管和/或电容器的像素电路。在这种情况下，有机发光部13的密封性质由于第三无机膜18的密实的屏障性质可以被进一步改善。当基底的屏障性质不好时，例如，当基底由塑料形成时，第三无机膜18可以是有用的。

[0083] 图6示意性地示出了根据本公开的另一个实施例的有机发光显示装置500的剖视图。在图6中，与图1相同的附图标记表示相同的元件，为了描述简便省略重复的描述。参照图6，有机发光显示装置500与图1的有机发光显示装置100的不同之处在于可以在有机发光部13上形成保护层19。保护层19可以防止当在有机发光部13上形成第一无机膜14和第二无机膜16b时对第二电极13c的损坏。在一些实施例中，保护层19可以由包括LiF、羟基喹啉锂和Alq<sub>3</sub>中的至少一种的材料形成。

[0084] 有机发光显示装置可以包括第一无机膜，因此，可以防止在基底和第二无机膜之间和/或有机发光部和第二无机膜之间可能发生的膜破裂。另外，有机发光显示装置设置了薄膜密封层，薄膜密封层包括相对于外部环境具有优异的密封性质的无机膜，以实现具有长寿命的有机发光显示装置。因此，有机发光显示装置可以保持优异的密封性质。另外，有机发光显示装置可以具有改善的弯曲性质，并且即使当有机发光显示装置被弯曲时，也不会损坏密封性质。

[0085] 应该理解的是，应该仅以描述性的意义来考虑这里描述的示例性实施例，而不是出于限制的目的。对每个实施例中的特征和方面的描述通常应该被认为可用于其他实施例中的其他相似的特征或方面。

100

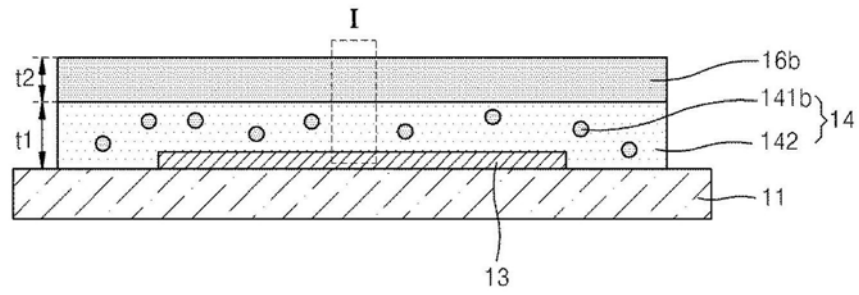


图1A

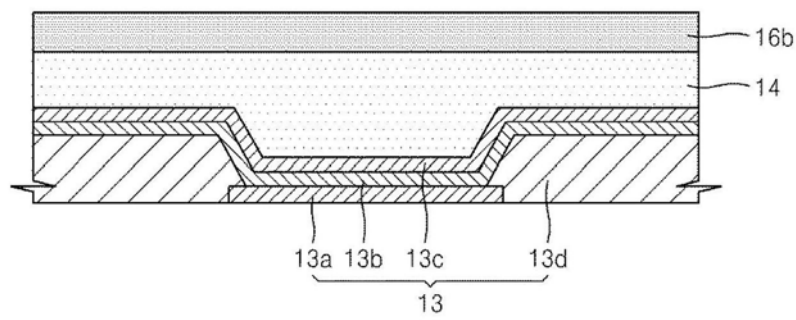


图1B

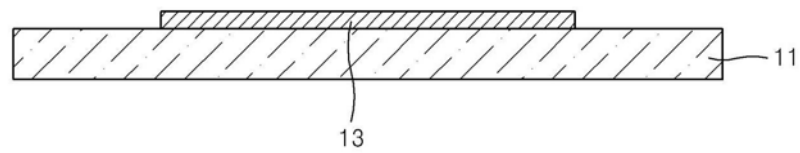


图2A

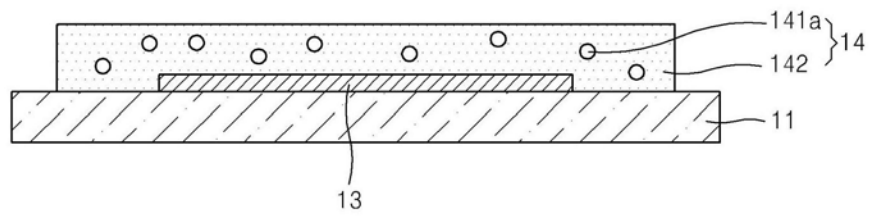


图2B

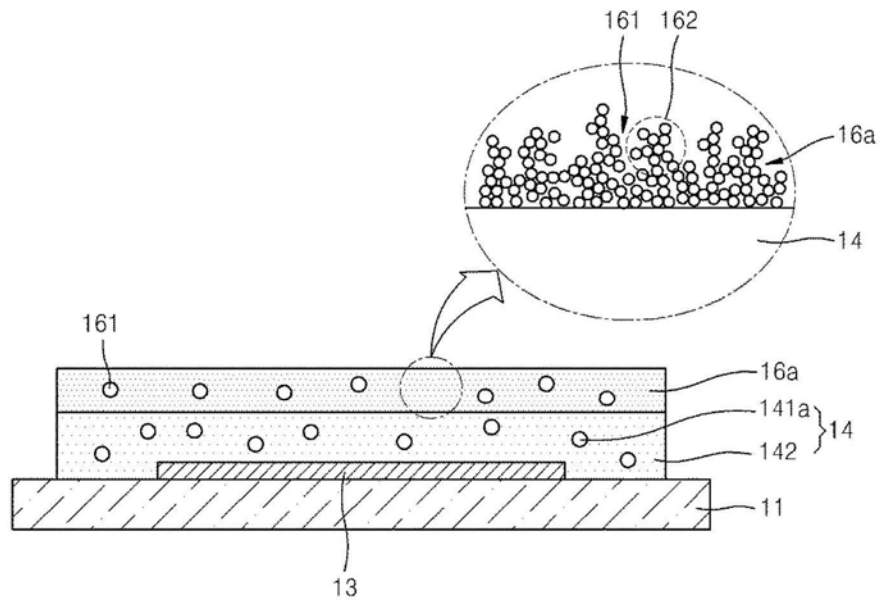


图2C

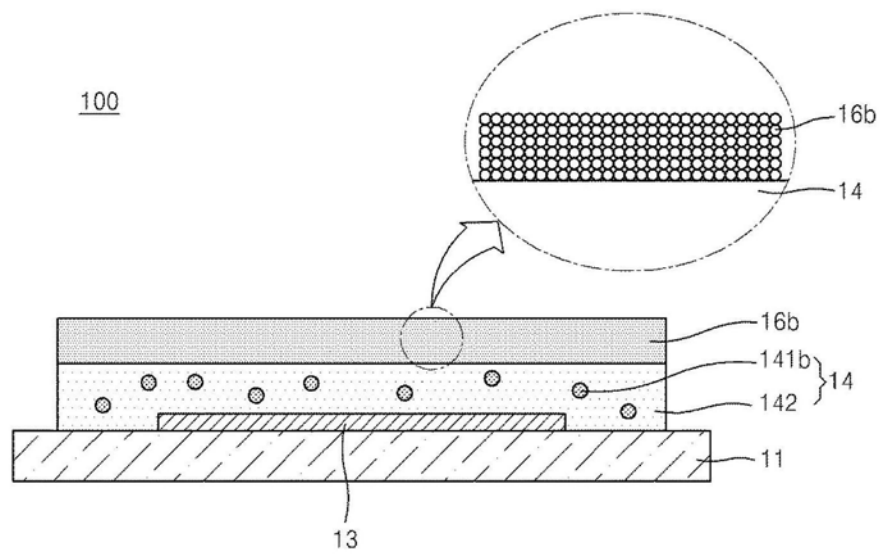


图2D

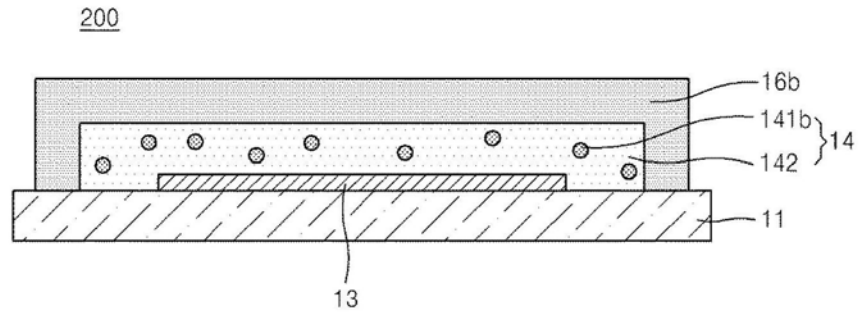


图3

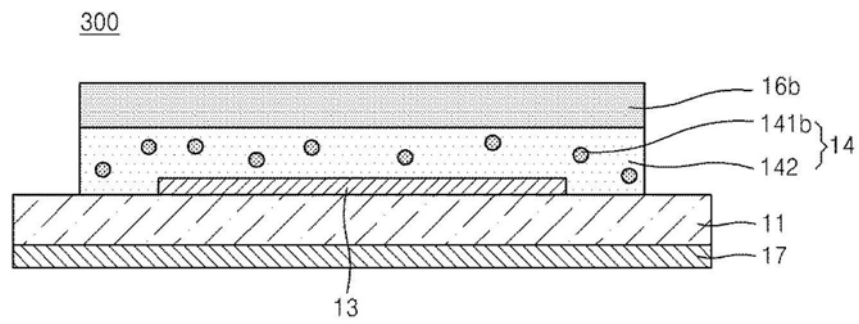


图4

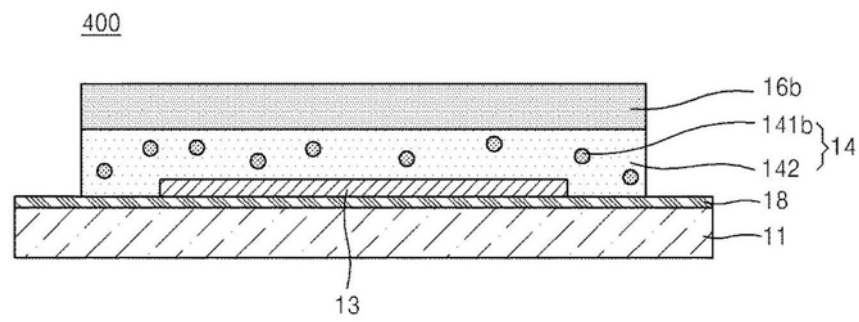


图5

500

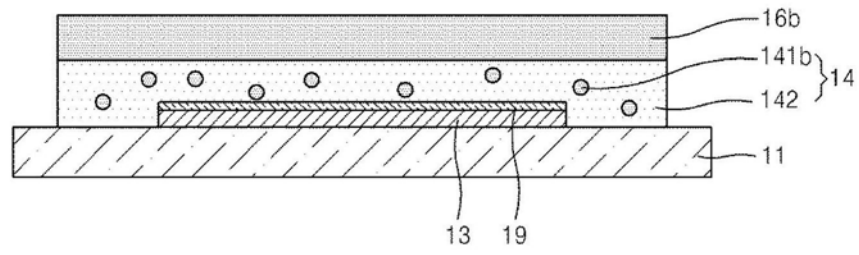


图6

|                |                                                                      |         |            |
|----------------|----------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 有机发光显示装置及其制造方法                                                       |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">CN104103666B</a>                                         | 公开(公告)日 | 2018-12-21 |
| 申请号            | CN201410057983.2                                                     | 申请日     | 2014-02-20 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 三星显示有限公司                                                             |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 三星显示有限公司                                                             |         |            |
| 当前申请(专利权)人(译)  | 三星显示有限公司                                                             |         |            |
| [标]发明人         | 李壹相<br>申尚煜<br>丁善英<br>朴镇宇<br>金东镇                                      |         |            |
| 发明人            | 李壹相<br>申尚煜<br>丁善英<br>朴镇宇<br>金东镇                                      |         |            |
| IPC分类号         | H01L27/32 H01L51/52 H01L51/54 H01L51/56                              |         |            |
| CPC分类号         | H01L51/5253 H01L51/5237 H01L51/56 H01L2251/556 H05B33/04 H01L27/3244 |         |            |
| 代理人(译)         | 刘灿强                                                                  |         |            |
| 审查员(译)         | 杨敏                                                                   |         |            |
| 优先权            | 1020130041257 2013-04-15 KR                                          |         |            |
| 其他公开文献         | CN104103666A                                                         |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>                       |         |            |

#### 摘要(译)

公开了一种有机发光显示装置及其制造方法。所述有机发光显示装置可以包括：基底；有机发光部，设置在基底上；第一无机膜，密封并覆盖有机发光部；以及第二无机膜，设置在第一无机膜上并包括低温粘度转变（LVT）无机材料。第一无机膜的热膨胀系数（CTE）可以小于第二无机膜的CTE。

