

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H05B 33/04

H05B 33/22 H05B 33/12



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410055949.8

[43] 公开日 2005 年 3 月 9 日

[11] 公开号 CN 1592508A

[22] 申请日 2004.7.30

[21] 申请号 200410055949.8

[30] 优先权

[32] 2003. 8. 27 [33] KR [31] 59489/2003

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道水原市

[72] 发明人 朴镇宇

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

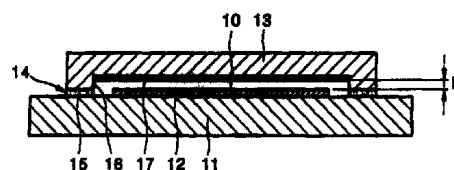
代理人 张雪梅 梁 永

权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图 2 页

[54] 发明名称 具有多孔材料层的有机电致发光显示器

[57] 摘要

一种有机电致发光显示器(OELD)，包括：基板；有机电致发光单元，其设置于基板的表面上，且具有一对相对的电极和由该对电极供给的电子和空穴复合而发光的有机发射层；与基板结合的密封件，以保护有机电致发光单元不受外部空气的影响，该密封件并沿着它的边缘具有密封部分；以及多孔材料层，其设置在密封件的与有机电致发光单元相对的表面，以便不与密封部分接触，多孔材料层包括适合于吸收湿气且即使在吸收湿气后仍保持透明的透明材料。



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

1. 一种有机电致发光显示器, 包括:

基板;

5 有机电致发光单元, 设置于基板的表面上且具有一对相对的电极和有机发射层, 该有机发射层适合于由于该对相对的电极供给的电子和空穴的复合而发光;

密封件, 与基板结合且适合保护有机电致发光单元不受外部空气的影响, 且沿着它的边缘具有密封部分; 以及

10 多孔材料层, 设置在密封件的与有机电致发光单元相对的表面, 以便不与密封部分接触, 多孔材料层包括适合于吸收湿气且即使在吸收湿气后仍保持透明的透明材料。

2. 如权利要求 1 的有机电致发光显示器, 其中多孔材料层具有等于或大于有机电致发光单元的面积。

15 3. 如权利要求 1 的有机电致发光显示器, 进一步包括设置在密封部分和多孔材料层的边缘之间的阻挡壁。

4. 如权利要求 1 的有机电致发光显示器, 其中密封件具有凹进部分, 该凹进部分在其与有机电致发光单元相对的表面中具有预定的深度, 且其中将多孔材料层设置在凹进部分内以便不与密封部分接触。

20 5. 如权利要求 1 的有机电致发光显示器, 其中密封件包括透明基板, 且其中将多孔材料层与有机电致发光单元隔开预定的距离, 以防止由有机电致发光单元发射的光引起的莫尔现象。

6. 如权利要求 5 的有机电致发光显示器, 其中将多孔材料层与有机电致发光单元隔开至少 10  $\mu\text{m}$ 。

25 7. 如权利要求 6 的有机电致发光显示器, 其中将多孔材料层与有机电致发光单元隔开不大于 1000  $\mu\text{m}$ 。

8. 如权利要求 5 的有机电致发光显示器, 其中密封件包括玻璃基板和透明塑料基板中的至少一种。

30 9. 如权利要求 8 的有机电致发光显示器, 进一步包括设置于透明塑料基板的内表面上的防水保护层。

10. 如权利要求 5 的有机电致发光显示器, 其中与密封件相对设置的、有机电致发光单元的相对电极中至少一个包括透明导电剂。

11. 如权利要求 1 的有机电致发光显示器, 其中多孔材料层包括具有多个吸收孔的多孔氧化物层。

12. 如权利要求 11 的有机电致发光显示器, 其中多孔氧化物层具有从 100 nm 到 50  $\mu\text{m}$  范围的厚度。

5 13. 如权利要求 11 的有机电致发光显示器, 其中多孔氧化物层的吸收孔的直径范围为 0.5-100 nm。

14. 一种有机电致发光显示器, 包括:

基板;

10 有机电致发光单元, 设置于基板的表面上且具有一对相对的电极和有机发射层, 该有机发射层适合于由于该对相对的电极供给的电子和空穴的复合而发光;

密封件, 与基板结合且适合保护有机电致发光单元不受外部空气的影响, 密封件包括透明材料; 以及

15 多孔材料层, 设置在密封件的与有机电致发光单元相对的表面, 并与有机电致发光单元的有机发射层隔开预定的距离, 且适合于防止由从有机发射层发射的光而导致的莫尔现象, 多孔材料层包括适合于吸收湿气且即使在吸收湿气后仍保持透明的透明材料。

20 15. 如权利要求 14 的有机电致发光显示器, 其中密封件的与有机电致发光显示器相对的表面包括凹进部分, 且其中将多孔材料层设置于凹进部分内。

16. 如权利要求 15 的有机电致发光显示器, 其中密封件包括玻璃基板, 且其中将凹进部分蚀刻到玻璃基板的与有机电致发光单元相对的表面中。

25 17. 如权利要求 14 的有机电致发光显示器, 其中进一步包括设置于密封件和基板之间的阻挡壁, 多孔材料层设置于阻挡壁内部的密封件上。

18. 如权利要求 14 的有机电致发光显示器, 其中通过沿着密封件的边缘形成的密封部分使密封件与基板结合, 且其中密封部分包括适合于控制多孔材料层和有机电致发光单元之间的距离的间隔物。

30 19. 如权利要求 14 的有机电致发光显示器, 其中将多孔材料层与有机电致发光单元隔开至少 10  $\mu\text{m}$ 。

20. 如权利要求 19 的有机电致发光显示器, 其中将多孔材料层

与有机电致发光单元隔开不大于 1000  $\mu\text{m}$ 。

21. 如权利要求 14 的有机电致发光显示器，其中密封件包括玻璃基板和透明塑料基板中的至少一种。

22. 如权利要求 21 的有机电致发光显示器，进一步包括设置于  
5 透明塑料基板内表面上的防水保护层。

23. 如权利要求 14 的有机电致发光显示器，其中与密封件相对设置的、有机电致发光单元的相对电极中的至少一个包括透明导电剂。

24. 如权利要求 14 的有机电致发光显示器，其中多孔材料层包  
10 括具有多个吸收孔的多孔氧化物层。

25. 如权利要求 24 的有机电致发光显示器，其中多孔氧化物层具有从 100 nm 到 50  $\mu\text{m}$  范围的厚度。

26. 如权利要求 24 的有机电致发光显示器，其中多孔氧化物层的吸收孔的直径范围为 0.5-100 nm。

## 具有多孔材料层的有机电致发光显示器

### 要求优先权

5        根据 35 U.S.C. § 119, 本申请将 2003 年 8 月 27 日在韩国知识产权局早期申请的标题为“ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DISPLAY WITH POROUS MATERIAL LAYER”且指定序列号为 NO. 2003-59489 的申请作为参考并要求其所有的权益。

而且, 本申请涉及与该申请同时申请的共同未决的将被转让的标题为“ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DISPLAY WITH POROUS MATERIAL LAYER”的申请 U.S. 申请序列号 NO. . 该相关申请具有与本申请相同的发明人, 并根据 35 U.S.C. § 119 要求 2003 年 8 月 28 日在韩国知识产权局早期申请的标题为“ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DISPLAY WITH POROUS MATERIAL LAYER”的优先权, 且其指定序列号为 NO. 2003-  
15        59903.

### 技术领域

本发明涉及一种有机电致发光显示器, 更特别地, 本发明涉及一种具有改进的密封结构的有机电致发光显示器。

### 背景技术

20        通常, 通过电激发荧光有机化合物发光的有机电致发光显示器(OELD)是在低电压工作的自发光显示器。由于可以将 OELD 制作得薄、具有宽的视角且具有快的响应速率, 因此作为下一代显示器它们受到极大关注, 来消除液晶显示器产生的问题。

通过在透明绝缘基板例如玻璃上以预定图案形成有机层, 并接着在其顶表面和底表面上形成电极层来制造这种有机电致发光显示器。在该有机电致发光显示器中, 当将阳极电压施加到阳极时, 从阳极注入的空穴向发射层移动, 而当将阴极电压施加到阴极时, 从阴极注入的电子向发射层移动, 结果空穴和电子在发射层中复合产生激子。由于这些激子从激发态跃迁到基态, 所以在发射层中的发光分子  
30        发光, 由此形成图像。

有机电致发光显示器由于湿气侵入其内而变坏, 以致于需要用于防止湿气侵入的密封结构。

通常，已使用密封结构，其由形成为填充有干燥剂粉末的凹进的罩的金属外壳或玻璃基板构成。另外，已利用双面胶带贴附膜式干燥剂。使用干燥剂粉末使制造工艺复杂化，增加了材料和制造的成本，且使基板的厚度增加。而且，由于填充有干燥剂粉末的区域，特别地  
5 当与不透明基板共同使用时，不能获得正面发射或双面发射。膜式干燥剂不是防止湿气侵入的完美密封结构，且由于差的耐久性和可靠性而易于在制造中或使用时受到损伤。因此，膜式干燥剂不适合于大规模使用。

U. S. 专利 No. 5, 882, 761 涉及一种有机电致发光显示器设备，包括其间具有由有机化合物构成的发射层的成对的相对电极的堆叠、密封该堆叠不受外部空气影响的容器和放置于容器内的干燥剂，其中干燥剂即使在吸收湿气之后仍然为固态。该专利建议使用碱金属氧化物、硫酸盐等作为干燥剂。然而，由于容器而致使有机电致发光显示器较厚。而且，尽管干燥剂保持为固体，但在吸收湿气后变得不透明，  
15 致使不能将其应用到正面发射和双面发射的显示器。如上所述，有机电致发光显示器设备的制造复杂，且材料和制造的成本高。

日本特开专利公开号 No. 5-335080 涉及一种在薄的包括发射层的有机电致发光显示器中形成保护层的方法，其中发射层含有设置于阳极和阴极之间的至少一种有机化合物，阳极和阴极至少一个为透明，  
20 保护层由非晶硅氧（silica）构成。具体地，将具有致密结构的非晶硅氧作为厚层应用到第二电极层，以防止湿气从外部侵入。然而，非晶硅氧保护层不能吸收存在于电致发光显示器中的湿气，于是，需要另外的湿气吸收材料。

#### 发明内容

25 本发明提供一种能够正面发射或双面发射的有机电致发光显示器（OLED），因为它即使当吸收湿气时仍保持透明。

本发明提供一种具有多孔材料层的 OLED，其中多孔材料层不会使密封部分的粘着性退化。

本发明也提供一种具有多孔材料层的 OLED，其中多孔材料层与 OLED 单元适当地分隔开以防止莫尔现象。  
30

根据本发明的一个方面，提供一种 OLED，包括：基板；有机电致发光单元，设置于基板的表面上且具有一对相对的电极，和由该对电

极供给的电子和空穴复合而发光的有机发射层；密封件，与基板结合以保护有机电致发光单元不受外部空气的影响，且沿着它的边缘具有密封部分；以及多孔材料层，设置在与有机电致发光单元相对的密封件的表面上，以便不与密封部分接触，且多孔材料层由可以吸收湿气且即使在吸收湿气后仍保持透明的透明材料构成。

根据本发明的具体实施例，多孔材料层的面积可以等于或大于有机电致发光单元。阻挡壁 (barrier wall) 还可以形成于密封部分和多孔材料层的边缘之间。密封件可以具有凹进部分，其中凹进部分在其与有机电致发光单元相对的表面中具有预定深度，且多孔材料层可以设置于凹进部分内，以便不与密封部分接触。

密封件可以由透明基板构成，多孔材料层可以与有机电致发光单元隔开预定的距离，以防止由从有机电致发光单元发射的光而导致的莫尔现象。多孔材料层可以与有机电致发光单元分隔开至少 10  $\mu\text{m}$ 。多孔材料层可以与有机电致发光单元分隔不大于 1000  $\mu\text{m}$ 。密封件可以为玻璃基板或透明塑料基板。当使用透明塑料基板时，防水保护层可以形成于透明塑料基板的内表面上。在有机电致发光单元的相对电极中，与密封件相对的相对电极中至少一个可以含有透明导电剂。

多孔材料层可以为具有大量吸收孔的多孔氧化物层。多孔氧化物层可以具有从 100 nm 到 50  $\mu\text{m}$  范围的厚度。多孔氧化物层的吸收孔的直径范围为 0.5-100 nm。

根据本发明的另一方面，提供一种 OLED，包括：基板；有机电致发光单元，设置于基板的表面上且具有一对相对的电极，和由该对电极供给的电子和空穴的复合而发光的有机发射层；密封件，与基板结合以保护有机电致发光单元不受外部空气的影响并由透明材料构成；以及多孔材料层，设置在与有机电致发光单元相对的密封件的表面上，与有机电致发光单元的有机发射层分隔开预定的距离，以防止由从有机发射层发射的光而导致的莫尔现象，且由可以吸收湿气且即使在吸收湿气后仍保持透明的透明材料构成。

根据上述的 OLED 的具体实施例，与有机电致发光显示器相对的密封件的表面可以有凹进部分，且多孔材料层可以形成于凹进部分内。密封件可以由玻璃基板构成，且可以通过蚀刻与有机电致发光单元相对的玻璃基板的表面形成凹进部分。阻挡壁可以设置于密封件和

基板之间，而多孔材料层可以形成于阻挡壁内的密封件上。密封件可以由沿着密封件的边缘形成的密封部分与基板结合，且密封部分可以包括控制多孔材料层和有机电致发光单元距离的间隔物。

5 多孔材料层可以与有机电致发光单元分隔开至少 10  $\mu\text{m}$ 。多孔材料层可以与有机电致发光单元分隔不大于 1000  $\mu\text{m}$ 。

密封件可以为玻璃基板或透明塑料基板。当使用透明塑料基板时，防水保护层可以形成于透明塑料基板的内表面上。在有机电致发光单元的相对电极中，与密封件相对的相对电极中至少一个可以含有透明导电剂。

10 多孔材料层可以为具有大量吸收孔的多孔氧化物层。多孔氧化物层可以具有从 100 nm 到 50  $\mu\text{m}$  范围的厚度。多孔氧化物层的吸收孔的直径范围为 0.5-100 nm。

#### 附图说明

当考虑结合附图时，通过参考以下详细地描述，将使本发明的更完整评价及其附加的优点容易明白且变得更好理解，其中相同的参考符号表示相同或类似元件，其中：

图 1 是根据本发明一个实施例的有机电致发光显示器 (OLED) 的剖面图；

图 2 是根据本发明在 OLED 中使用的多孔材料层的透视图；

20 图 3 是根据本发明另一实施例的 OLED 的剖面图；以及

图 4 是根据本发明再一实施例的 OLED 的剖面图。

#### 具体实施方式

参考附图，将描述根据本发明的有机电致发光显示器 (OLED) 的实施例。

25 参考图 1，根据本发明实施例的 OLED 包括由绝缘材料构成的基板 11、设置于基板 11 表面上的有机电致发光 (OEL) 单元 12 和与基板 11 结合以保护其中的 OEL 单元 12 不受外部空气影响的密封件 13。将多孔材料层 17 安排在密封件 13 的与 OEL 单元 12 相对表面上。

30 基板 11 可以由透明绝缘材料层构成，例如玻璃或透明塑料。与基板 11 相对且与基板 11 相结合的密封件 13 可以包括绝缘基板，如图 1 中所示。在背面发射显示器中，其在基板 11 上显示图像，密封件 13 可以包括任何非透明元件，例如基板或金属罩。在密封件 13 上



显示图像的正面发射显示器中，或在基板 11 和密封件 13 两者上显示图像的双面发射显示器中，密封件 13 可以由透明玻璃或透明塑料构成。当密封件 13 由塑料构成时，防水的保护层（未示出）可以形成于密封件 13 的内表面上以保护 OEL 单元 12 不受湿气影响。可以将保护层制作得能抵抗热和化学试剂。

形成于基板 11 上的 OEL 单元 12 包括一对相对的电极和安排于该对电极之间的至少一层有机发射层。OEL 单元 12 可以为无源矩阵 OEL 或有源矩阵 OEL，其根据驱动方法进行分类。

如上所述，OEL 单元 12 包括用作空穴源的阳极和用作电子源的阴极以及有机发射层，其中阳极和阴极彼此相对设置。阳极、有机发射层和阴极顺序地形成于基板 11 上。OEL 单元 12 的这种结构仅仅用于示例性的目的，本发明并不限于此。可选地，阳极和阴极的位置可以交换。

阳极可以由透明电极构成，例如氧化铟锡（ITO）电极。在背面发射显示器中，其朝着基板 11 发射光，阴极可以由反射性材料构成，例如 Al 和/或 Ca。在正面发射显示器中，其朝着与基板 11 相对的密封件 13 发射光，或在双面发射显示器中，其朝着基板 11 和密封件 13 两者发射光，通过使用金属例如 Mg 和/或 Ag 形成半-透光薄层并在其上淀积透明 ITO 层，可以将阴极形成为透明。在背面发射显示器中，将靠近基板 11 的电极形成为透明电极，而将靠近密封件 13 的电极形成为反射电极。在正面发射显示器中，将靠近基板 11 的电极形成为反射电极，而将靠近密封件 13 的电极形成为透明电极。

阳极和阴极可以以预定图案形成。在有源矩阵显示器中，使用敷层（blanket）淀积可以将阴极形成为整层，且也可以以预定图案形成。

低分子量有机层或高分子量有机层可以形成为插入阳极和阴极之间的有机层。可选地，当使用低分子量有机层时，可以形成为具有单个层叠结构或堆叠的复合结构的空穴注入层（HIL）、空穴传输层（HTL）、有机发射层（EML）、电子注入层（EIL）或电子传输层（ETL）。可以使用各种有机材料，例如铜酞菁（CuPc）、（N,N'-二（萘-1-基）-N,N'-二苯基-联苯胺（NPB）和三-8-羟基喹啉铝（Alq3）。利用真空淀积可以形成低分子量有机层。

当使用高分子量有机层时，其可以包括 HTL 和 EML。HTL 由 PEDOT 构成，而 EML 由高分子量有机材料构成，例如聚亚苯基亚乙烯基 (PPV) 和聚芴 (polyflorene)。利用丝网印刷或喷墨印刷可以形成高分子量有机层。

- 5       有机发射层可以包括对应用于全色显示器像素的红 (R)、绿 (G) 和蓝 (B) 图案。

在 OEL 单元 12 中，当将阳极电压施加到阳极且将阴极电压施加到阴极时，从阳极注入的空穴移动到发射层中，而电子从阴极移动到发射层中，结果由空穴和电子在发射层中复合而产生激子。当激子从  
10       激发态跃迁到基态时，在发射层中的发光分子发光，形成图像。全色 OELD 包括用于全色显示器的 R、G、B 像素。

另外，可以覆盖 OEL 单元 12 顶表面的绝缘保护层 (未示出) 可以形成于面对密封件 13 的 OEL 单元 12 的上电极上，以抵制热、化学试剂和湿气侵入。保护层可以由金属氧化物或金属氮化物构成。

- 15       可以将安排于基板 11 和密封件 13 之间的空间区 10 抽空或填充惰性气体，例如氖或氩。可选地，空间区 10 可以填充与惰性气体具有相同作用的液体。

利用常用的密封剂 15 沿着密封件 13 的边缘形成由基板 11 和密封件 13 共同结合而成的密封部分 14。

- 20       尽管在图 1 中未图示，但电连接 OEL 单元 12 电极的互连线、电路和端子从密封部分 14 引出，以便可以驱动 OEL 单元 12。

根据本发明，可以吸收湿气的多孔材料层 17 可以设置在与 OEL 单元 12 相对的密封件 13 的内表面上。多孔材料层 17 由透明材料构成。多孔材料层 17 可以吸收在基板 11 和密封件 13 之间的空间区 10  
25       中的湿气。吸收湿气后，多孔材料层 17 仍保持透明。为此，多孔材料层 17 可以由包括若干吸收孔 17b 的多孔氧化物构成，如图 2 所示例。

参考图 2，由多孔氧化物构成的多孔材料层 17 包括框架 17a 和若干吸收孔 17b。框架 17a 用作形成多孔材料层 17 的结构的构件块，而  
30       吸收孔 17b 俘获其中的湿气。由于这种结构，所以在吸收湿气之前和之后多孔材料层 17 可以是透明的，如上所述。

可以用作多孔材料层 17 的多孔氧化物的例子包括：多孔硅氧；

水合非晶铝氧 (alumina); 多孔硅氧和水合非晶铝氧的二元化合物; 包括水合非晶铝氧以及碱金属氧化物、碱土金属氧化物、金属卤素化合物、金属硫酸盐和金属全氯化物中至少一种的二元或更高元化合物; 以及包括水合非晶铝氧、硅氧和水合非晶铝氧以及碱金属氧化物、碱土金属氧化物、金属卤素化合物、金属硫酸盐和金属全氯化物中至少一种中至少一种的三元或更高元的多元化合物。

当使用包括水合非晶铝氧和多孔硅氧的二元化合物的多孔氧化物时, 多孔材料层 17 可以有包括铝氧层和硅氧层的双层结构。

根据本发明, 在铝氧网或铝氧-硅氧网之内俘获碱金属氧化物、碱土金属氧化物、金属卤素化合物、金属硫酸盐和金属全氯化物中的至少一种。

当利用水合非晶铝氧和硅氧形成多孔材料层 17 时, 可以将水合非晶铝氧和硅氧以 0.01:1-1:1 的比例混合, 但并不限于此。

水合非晶铝氧的例子包括 bohemite( $\text{AlOOH}$ )和 byerite( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), 其为的一水合铝氧。

碱金属氧化物的例子包括氧化锂 ( $\text{Li}_2\text{O}$ )、氧化钠 ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) 和氧化钾 ( $\text{K}_2\text{O}$ )。碱土金属氧化物的例子包括氧化钡 ( $\text{BaO}$ )、氧化钙 ( $\text{CaO}$ ) 和氧化镁 ( $\text{MgO}$ )。金属硫酸盐的例子包括硫酸锂 ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ )、硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、硫酸钙 ( $\text{CaSO}_4$ )、硫酸镁 ( $\text{MgSO}_4$ )、硫酸钴 ( $\text{CoSO}_4$ )、硫酸镓 ( $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ )、硫酸钛 ( $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ) 和硫酸镍 ( $\text{NiSO}_4$ )。金属卤素化合物的例子包括氯化钙 ( $\text{CaCl}_2$ )、氯化镁、氯化锶 ( $\text{SrCl}_2$ )、氯化钇 ( $\text{YCl}_3$ )、氯化铜 ( $\text{CuCl}_2$ )、氟化铯 ( $\text{CsF}$ )、氟化钽 ( $\text{TaF}_5$ )、氟化铌 ( $\text{NbF}_5$ )、溴化锂 ( $\text{LiBr}$ )、溴化钙 ( $\text{CaBr}_2$ )、溴化铈 ( $\text{CeBr}_3$ )、溴化硒 ( $\text{SeBr}_2$ )、溴化钒 ( $\text{VBr}_3$ )、溴化镁 ( $\text{MgBr}_2$ )、碘化钡 ( $\text{BaI}_2$ ) 和碘化镁 ( $\text{MgI}_2$ )。金属全氯化物的例子包括全氯化钡 ( $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ) 和全氯化镁 ( $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ )。

通过应用如下其中之一的各种方法, 利用多孔硅氧可以形成多孔材料层 17。

首先, 通过混合 0.3g 表面活性剂和 0.6g 溶剂制备第一混合物。这里, 使用聚合表面活性剂, 且将 1:2 的丙醇和丁醇的混合物用作溶剂。接着, 通过混合 5g 原硅酸四乙酯 (TEOS) 和 10.65g 溶剂以及 1.85gHCL 来制备第二混合物。

将第二混合物搅拌约 1 小时后, 将 2.1g 第二混合物与第一混合物混合以获得第三混合物。利用旋涂、喷涂、辊涂等将该第三混合物涂覆到用作密封件 13 的基板上。作为例子, 可以用以 2000 rpm 将第三混合物旋涂到具有滤色器 20 的第二基板 12 上约为 30 秒。将得到的结构在室温老化 24 小时或在 40-60℃老化 5 小时, 并在烘箱中以 400℃煅烧约 2 小时以烧去聚合物而形成吸收孔。结果, 形成具有 7000Å 厚的多孔硅氧层。重复上述过程直到形成具有所希望厚度的多孔层。形成多孔层所使用的材料的量不是绝对的。相反, 材料的比例应当固定。

在另一方法中, 将氨水 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 添加到 30g  $\text{H}_2\text{O}$  中以提供碱性。将 10g TEOS 添加到碱性溶液并加热 3 小时或更长, 此时为了水解和缩聚反应搅拌它。将酸添加到得到的溶液中, 其中酸可以为有机的或无机的。

接着, 添加 13.2g 水溶性丙烯酸树脂溶液 (按重量计算为 30%) 以使得到的混合物稳定并搅拌以获得均质溶液。

以 180 rpm 将该溶液旋涂到用作密封件 13 的基板上 120 秒, 并在干燥箱中干燥约 2 分钟以除去残留的未蒸发的溶剂。重复这些过程以形成较厚的多孔层。

从得到的结构中将聚合物质和有机物质除去, 并在 500℃热处理 30 分钟以使硅氧硬化。形成多孔层所使用的材料的量不是绝对的。相反, 材料的比例应当固定。

利用上述方法之一形成的多孔硅氧层在它的结构中包括吸收孔 17b, 如图 2 所示例。吸收孔 17b 的尺寸可以在 2-30 nm 的范围内。通过调节第一混合物中使用的聚合物的分子量可以改变吸收孔 17b 的尺寸。吸收孔 17b 可以约占多孔硅氧层体积的 80%。如上所述, 利用旋涂、喷涂、辊涂等可以形成多孔硅氧层。多孔硅氧层为机械且热稳定地。可以利用易于控制的工艺制造多孔硅氧层。

当使用水合非晶铝氧时, 由涂覆和干燥通过热处理含铝醇盐 (aluminum alkoxide) 和极性溶剂的组合物制备的铝氧溶液, 可以形成根据本发明的多孔氧化层。利用旋涂、丝网印刷等可以涂覆铝氧溶液, 但并不限于此。可以使用的铝醇盐的例子包括 aluminum triisopropoxide ( $\text{Al}(\text{OPr})_3$ ) 和 aluminum tributoxide ( $\text{Al}(\text{OBu})_3$ )

等。极性溶剂可以为纯水、乙醇、甲醇、丁醇、异丙醇和甲乙酮中的至少一种。

可以将水解性催化剂例如硝酸、盐酸、磷酸、硫酸等进一步添加到组合物。可选地，如果需要，可以将聚乙烯醇、防沫剂等进一步添加到铝氧溶液。利用水合非晶铝氧形成多孔氧化物层的详细方法如下。

将 300g H<sub>2</sub>O 加热到 80℃，将 165.54g Al(OPr)<sub>3</sub> 添加到其中并搅拌 20 分钟。将 1.2g 30% 的盐酸 (HCL) 添加到反应混合物且加热到 95℃，并回流 3 小时以得到透明的铝氧溶液。

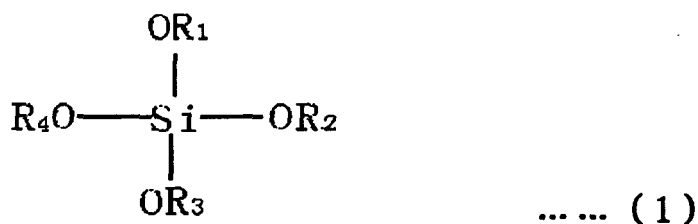
将 60g H<sub>2</sub>O 添加到 25g 透明铝氧溶液并搅拌 20 分钟。将 10g 30% 的含水聚乙烯醇 (PVA) 溶液 (按重量计算，具有 20,000 的平均重量分子量) 添加到混合物并搅拌 20 分钟，且添加 5g 防沫剂以制备用于多孔铝氧层的涂覆溶液。

以 180rpm 将涂覆溶液旋涂到用作密封件 13 的基板上 120 秒，并在干燥箱中干燥约 2 分钟以除去残留的未蒸发的溶剂。对得到的结构热处理以形成多孔铝氧层。重复这些过程以形成较厚的多孔铝氧层。形成多孔铝氧层所用的材料的量不是绝对的。相反，材料的比例应当固定。

利用多孔硅氧和水合非晶铝氧的混合物制造根据本发明的多孔材料层的方法如下。

如上所述，将含硅醇盐和极性溶剂的形成硅氧 (silica-forming) 的组合物添加到如上所述制备的铝氧溶液。由形成硅氧的组合物和铝氧溶液的混合物可以形成含铝氧和硅氧的混合物的多孔氧化物层。

本发明中使用的硅醇盐具有以下的分子式 (1)。硅醇盐的例子包括原硅酸四乙酯 (TEOS) 等。



其中 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub> 每一个独立地为 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 或 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>

烷基。

如同在铝氧溶液的制备中所使用的，极性溶剂可以为乙醇、甲醇、丁醇、异丙醇、甲乙酮和纯水中至少一种。另外，可以进一步添加水解性催化剂，例如硝酸、盐酸、磷酸、硫酸等。

- 5 特别地，将 10g TEOS 添加到 30g H<sub>2</sub>O 和 10g EtOH 并且为了水解反应将其搅拌 30 分钟或更长。将 CaCl<sub>2</sub> 添加到反应产物并将其溶解以获得用于多孔硅氧层的组合物。

- 10 以 180 rpm 将得到的组合物旋涂到基板上 120 秒以用作密封件 13，并在干燥箱中干燥约 2 分钟以除去残留的未蒸发的溶剂。对得到的结构热处理以形成合成的多孔氧化物层。

形成其中在多孔水合非晶铝氧网中俘获碱金属氧化物、碱土金属氧化物、金属卤素化合物、金属硫酸盐和金属全氯化物中至少一种的结构的多孔材料层的方法如下。

- 15 将含铝醇盐和极性溶剂的组合物涂覆到用作密封件 13 的基板的表面上，并进行热处理以形成多孔氧化物层。作为水解和脱水缩聚反应的结果，形成了多孔铝氧层。

可以在 100-550℃ 进行热处理。如果温度低于 100℃，有机物质例如溶剂将残留在层内。如果温度高于 550℃，则玻璃基板本身会变形。

- 20 利用各种方法，例如旋涂、丝网印刷等可以涂覆形成铝氧的组合物，但并不限于此。

可以使用的铝醇盐的例子包括 aluminum triisopropoxide (Al(OPr)<sub>3</sub>)、aluminum tributoxide (Al(Obu)<sub>3</sub>) 等。极性溶剂可以为纯水、乙醇、甲醇、丁醇、异丙醇和甲乙酮中至少一种。基于 100 重量份铝醇盐，极性溶剂的量可以在 100-1000 重量份范围内。

- 25 可以将水解性催化剂，例如硝酸、盐酸、磷酸、硫酸等进一步添加到组合物。基于 1 摩尔铝醇盐，水解性催化剂的量可以在 0.1-0.9 摩尔的范围内。

- 30 如果需要，可以将添加剂例如聚乙烯醇、聚烯吡酮、聚乙烯醇缩丁醛等进一步添加到组合物。聚乙烯醇、聚烯吡酮、聚乙烯醇缩丁醛使孔隙度和涂覆特性提高。基于 100 重量份铝醇盐，添加剂的量可以在 1-50 重量份的范围内。可以使用具有平均重量分子量为 5,000-300,000 的聚乙烯醇、聚烯吡酮和聚乙烯醇缩丁醛。

铝氧组合物可以进一步包括碱金属盐、碱土金属盐、金属卤素化合物、金属硫酸盐和金属全氯化物中的至少一种。基于1摩尔铝醇盐，碱金属盐或碱土金属盐的量可以在0.1-0.5摩尔的范围内。

5 当将碱金属盐和/或碱土金属盐添加到组合物时，形成具有其中在多孔铝氧中俘获吸收湿气的碱金属氧化物和/或碱土金属氧化物结构的多孔氧化物层。具有这种结构的多孔氧化物层比仅含多孔铝氧的多孔氧化物层有较大的湿气吸收率。

碱金属盐的例子，其为碱金属氧化物的前体，包括乙酸钠、硝酸钠、乙酸钾和硝酸钾。碱土金属盐的例子包括乙酸钙、硝酸钙、乙酸钡、硝酸钡等。可以使用上述所列的金属卤素化合物、金属硫酸盐和金属全氯化物的例子。

可以将包括硅醇盐和极性溶剂的硅氧组合物添加到铝氧组合物。当将硅氧组合物添加到铝氧组合物时，最终形成含有铝氧和硅氧混合物的多孔氧化物层。

15 如同在铝氧溶液的制备中一样，极性溶剂可以为乙醇、甲醇、丁醇、异丙醇、甲乙酮和纯水中至少一种。基于100重量份硅醇盐，极性溶剂的量可以在100-1000重量份范围中。

可以将水解性催化剂例如硝酸、盐酸、磷酸、硫酸等进一步添加到组合物。基于1摩尔铝醇盐，水解性催化剂的量可以在0.1-0.9摩尔的范围内。如果水解性催化剂的量小于0.1摩尔，则制造时间增加。如果水解性催化剂的量大于0.9摩尔，则难以控制制造过程。

25 利用上述方法之一制造的多孔材料层17的厚度可以为100 nm-50  $\mu\text{m}$ 。如果多孔材料层17的厚度小于100 nm，则多孔材料层17不能充分吸收湿气以保护OEL单元12不受湿气影响。如果多孔材料层17的厚度大于50  $\mu\text{m}$ ，则需花费太多的时间用以生产，由此降低了产量。

形成多孔材料层17使其不与密封部分14接触。如果多孔材料层17接触用密封剂15形成密封部分14的区域，则会降低密封剂15的粘着性。通过防止密封部分15的粘着性变坏，可以防止湿气侵入到空间区10中和OEL单元12的致命缺陷，并且可以有效地保护OEL单元12不受外部影响。

根据本发明，为了防止密封剂15的粘着性变坏，多孔材料层17没有延伸到密封部分14。为了较大的湿气吸收面积，多孔材料层17

可以比 OEL 单元 12 大。

如图 1 所示, 为了防止多孔材料层 17 接触密封部分 14, 使与 OEL 单元 12 相对的密封件 13 的内表面凹进去。

尽管未示出, 但凹进部分 16 的拐角可以有直角或为圆形。通过  
5 在凹进部分 16 内形成多孔材料层 17, 将多孔材料层 17 和密封部分 14 彼此分开。

而且, 当在朝着第二基板 12 发射光的正面发射显示器中或在双面发射显示器中使用具有凹进部分 16 的密封件 13 时, 可以防止空间区 10 中的莫尔现象。当在空间区 10 中的 OEL 单元 12 和多孔材料层 17  
10 之间的距离  $L$  小至几微米时, 由于光干涉, 莫尔现象会出现在正面发射或双面发射显示器中。

通常, 当 OEL 单元 12 和多孔材料层 17 之间的距离  $L$  小至几微米时, 在制造过程中难以精确地控制距离  $L$ 。距离  $L$  中的小误差导致发暗 (staining), 由于特定波长的相长干涉, 其引起也促使发暗的牛  
15 顿环。可以通过在密封件 17 中形成凹进部分 16 防止由牛顿环导致的这种发暗, 以便使 OEL 单元 12 和多孔材料层 17 之间的距离  $L$  大于  $10\ \mu\text{m}$ 。OEL 单元 12 和多孔材料层 17 之间的距离  $L$  可以大于  $10\ \mu\text{m}$ 。如果距离  $L$  大于  $1000\ \mu\text{m}$ , 则得到的显示器将变得太厚。为此, 距离  $L$  应当小于  $1000\ \mu\text{m}$ 。

20 通过控制凹进部分 16 距密封件 13 的顶表面的深度和用于密封部分 14 的密封剂 15 的厚度, 可以改变 OEL 单元 12 和多孔材料层 17 之间的距离  $L$ 。当玻璃基板用作密封件 13 时, 可以利用蚀刻形成凹进部分 16。

通过图 3 中所示的根据本发明另一实施例的 OELD 可以获得上述  
25 的效果。特别地, 如图 3 所示, 由多孔氧化物构成的多孔材料层 27 形成于密封件 23 的内表面且与密封部分 24 隔开预定的距离, 其中多孔材料层 27 吸收湿气后仍保持透明。在本实施例中, 更有效的是多孔材料层 27 形成得大于 OEL 单元 22。多孔材料层 27 和 OEL 单元 22 之间的距离  $L$  可以在  $10\text{--}1000\ \mu\text{m}$  的范围中以防止莫尔现象, 如上所述。  
30 利用在形成密封部分 24 的密封剂 25 中包括的间隔 28, 可以控制第一和第二基板 11 和 12 之间的距离  $L$ 。基板 21 和 OEL 单元 22 与上述实施例中相同, 因此在这里不再重复其中的描述。



图4是根据本发明另一实施例的OELD的剖面图。在这种OELD中，将阻挡壁39形成于多孔材料层37和密封部分34之间使其彼此不接触。通过阻挡壁39可以将OEL单元32和多孔材料层37之间的距离L控制为10-1000  $\mu\text{m}$ ，以防止莫尔现象。基板31、OEL单元32、密封件33和密封部分34的结构与以上描述的实施例中的相同，因此在这里不再重复其中的描述。

具有根据本发明的多孔材料层的OELD提供以下的效果。

由于在密封件内表面上形成的多孔材料层即使在吸收湿气后仍保持透明，所以可以将根据本发明的OELD应用到正面发射和双面发射的OELD两者中，且可以减小OELD的厚度。

第二，由于多孔材料层没有使密封剂的粘着性变坏，因此使显示器的结构稳定。

第三，由于适当地将多孔材料层分隔开，因此防止了莫尔现象。

第四，由于多孔材料层防止湿气和外部空气侵入，因此延长了OELD的寿命。

虽然参考其示例性实施例已具体地示出和描述了本发明，但本领域普通技术人员应当理解，其中在不脱离由以下权利要求所限定的本发明的精神和范围的条件下，可以进行形式和细节上的各种改变。

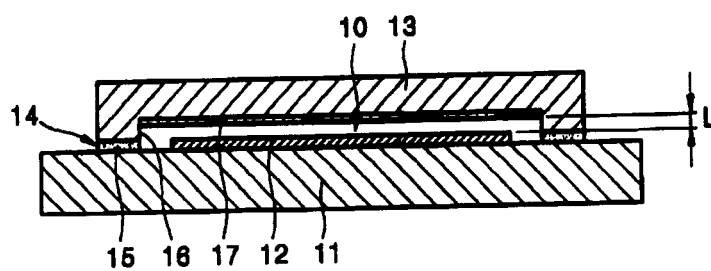


图 1

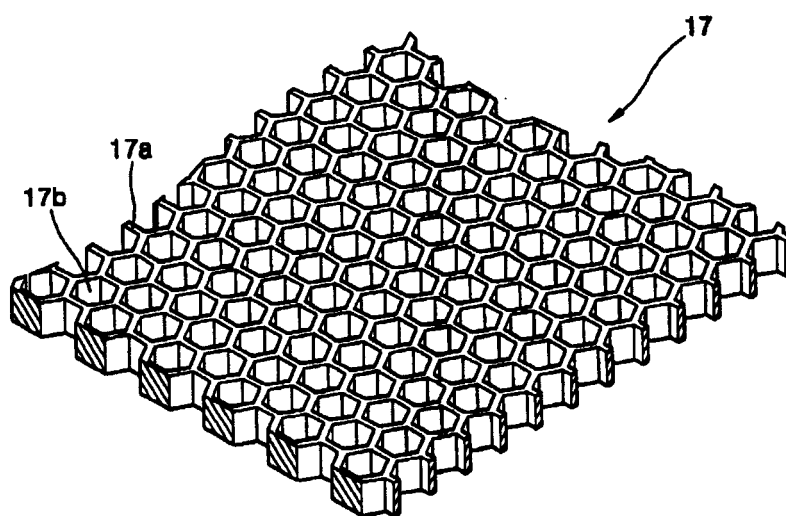


图 2

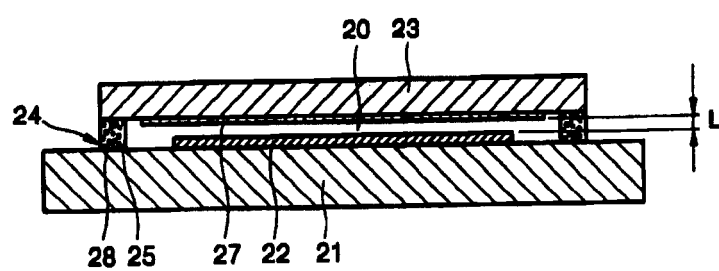


图 3

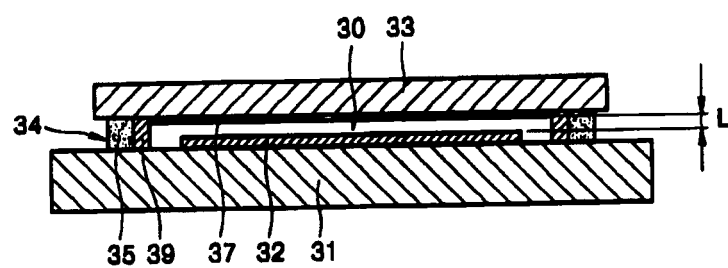


图 4

专利名称(译)	具有多孔材料层的有机电致发光显示器		
公开(公告)号	<a href="#">CN1592508A</a>	公开(公告)日	2005-03-09
申请号	CN200410055949.8	申请日	2004-07-30
[标]申请(专利权)人(译)	三星斯笛爱股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星SDI株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	三星SDI株式会社		
[标]发明人	朴镇宇		
发明人	朴镇宇		
IPC分类号	H05B33/04 H01L51/50 H01L51/52 H05B33/00 H05B33/12 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	H01L51/5237 H01L51/5259 H01L51/5246 H01L51/525		
代理人(译)	张雪梅 梁永		
优先权	1020030059489 2003-08-27 KR		
其他公开文献	CN1592508B		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

一种有机电致发光显示器(OELD)，包括：基板；有机电致发光单元，其设置于基板的表面上，且具有一对相对的电极和由该对电极供给的电子和空穴复合而发光的有机发射层；与基板结合的密封件，以保护有机电致发光单元不受外部空气的影响，该密封件并沿着它的边缘具有密封部分；以及多孔材料层，其设置在密封件的与有机电致发光单元相对的表面上，以便不与密封部分接触，多孔材料层包括适合于吸收湿气且即使在吸收湿气后仍保持透明的透明材料。

