

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01L 51/56 (2006.01)



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02812083.3

[45] 授权公告日 2009 年 6 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100499202C

[22] 申请日 2002.6.14 [21] 申请号 02812083.3

[30] 优先权

[32] 2001. 6. 16 [33] KR [31] 34193/2001

[32] 2001. 8. 16 [33] KR [31] 49414/2001

[32] 2001. 9. 18 [33] KR [31] 57741/2001

[86] 国际申请 PCT/KR2002/001127 2002.6.14

[87] 国际公布 WO2002/104077 英 2002.12.27

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.16

[73] 专利权人 株式会社大宇电子服务

地址 韩国首尔

[72] 发明人 崔道铉 崔京姬

[56] 参考文献

JP11-214335A 1999.8.6

CN1245581A 2000.2.23

审查员 常建军

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 韩 宏

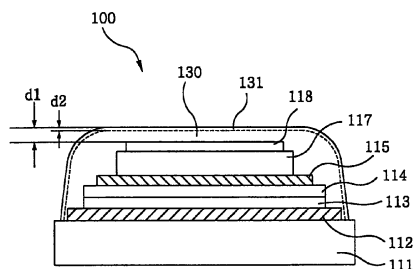
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 5 页

[54] 发明名称

一种有机电致发光显示器的制造方法

[57] 摘要

本发明公开一种有机电致发光显示器的制造方法，它能够通过在钝化层上进行局部地激光退火而实现提高设备的特性和可靠性的目的。本发明包括依序形成在一透明基板上的一阳极层、一有机电致发光层以及一阴极层，在包括该阴极层的透明基板上形成一钝化层，而且在钝化层上进行局部的热处理。



- 1、一种有机电致发光显示器的制造方法，包含下列步骤：
依序形成一阳极层、一有机电致发光层以及一阴极层于一透明基板上；
形成一具有硅基绝缘层的钝化层于包括有该阴极层的该透明基板上；
仅在硅基绝缘层上进行热处理。
- 2、如权利要求 1 所述的有机电致发光显示器的制造方法，其中所述阳极层与所述有机电致发光层之间还插入有一空穴注入层以及一空穴输送层。
- 3、如权利要求 1 所述的有机电致发光显示器的制造方法，其中所述有机电致发光层与所述阴极层之间还插入有一电子输送层。
- 4、如权利要求 1 所述的有机电致发光显示器的制造方法，其中所述阴极层与所述钝化层之间还插入有一干燥剂层。
- 5、如权利要求 4 所述的有机电致发光显示器的制造方法，其中所述干燥剂层是选用氧化钙、氧化钇及氧化镁中之一形成的。
- 6、如权利要求 1 所述的有机电致发光显示器的制造方法，其中所述钝化层是选用氧化硅、含氧氮化合硅以及氮化硅中之一所形成的单一层，或选用氧化硅、含氧氮化合硅以及氮化硅中的至少两个所形成的至少双层。
- 7、如权利要求 1 所述的有机电致发光显示器的制造方法，其中所述热处理是利用一准分子激光来实施。
- 8、如权利要求 7 所述的有机电致发光显示器的制造方法，其中所述准分子激光的退火功率为 $10\sim 2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，环境温度为 $25\sim 300^\circ\text{C}$ ，并且所述热处理实施数分钟。
- 9、如权利要求 7 所述的有机电致发光显示器的制造方法，其中

所述准分子激光是使用 Ar_2 、 Kr_2 、 Xe_2 、 ArF 、 KrF 、 XeCl 或 F_2 的激光中之一。

10、如权利要求 1 所述的有机电致发光显示器的制造方法，其中所述钝化层是由一第一硅基无机材料层、一树脂层以及一第二硅基无机材料层堆叠而成。

11、如权利要求 1 所述的有机电致发光显示器的制造方法，其中所述钝化层是由一第一树脂层、一硅基无机材料层以及一第二树脂层堆叠而成。

12、如权利要求 1 所述的有机电致发光显示器的制造方法，其中在该钝化层上以组装/密封方式还形成有一外部封装盖。

13、如权利要求 12 所述的有机电致发光显示器的制造方法，其中所述外部封装盖是用玻璃、丙烯腈苯乙烯共聚树脂、丙烯腈丁二烯苯乙烯共聚树脂、聚丙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯以及金属中之一形成。

一种有机电致发光显示器的制造方法

技术领域

本发明涉及一种有机电致发光显示器（organic electroluminescent display）的制造方法（以下简称 OELD），在不影响一设备的其它部分的情况下通过对该设备的一钝化层（passivation layer）施以准分子激光退火（excimer laser annealing），而能增进设备的特性及可靠性。

背景技术

由于信息通信技术的大幅进步，对电子显示装置的需求随着信息社会的多元化大大地增加，从而对各种显示器的需求也一样不断地增加。为了满足信息社会对电子显示设备高分辨率、大尺寸、低成本、高性能、薄小化、以及小型化等的特性的要求，新型的平板显示器（flat panel display; FPD）已被开发来替代传统的阴极射线管显示器（CRT）。

在目前已开发或使用中的平板显示器中，有液晶显示器（LCD）、发光二极管显示器（LED）、等离子平板显示器（Plasma Display Panel; PDP）、真空荧光显示器（Vacuum Fluorescence Display; VFD）、电致发光显示器（ELD）等等。

与非发射性（non-emissive）装置相比较，于例如为液晶显示器之类的，电致发光显示器作为比诸如液晶显示器之类的非发射性装置具有诸如较快反应时间之类的特性的平面显示器吸引了人们注意，由于其自行发光的特性使得电致发光显示器具有绝佳的亮度，由于其结构简单而易于制造，而且设计上亦是既轻且薄。电致发光显示器被应用到新一代的平板显示器（flat panel display; FPD）作为下一代的替代品。由于发光层所使用的材料（luminescent layers）的不同，电致发光显示器通常可划分为两类，即有机电致发光显示器（后面简称 OELD），以及无机电致发光显示器（inorganic electroluminescent

display; 后面简称 IELD)。

在上述的有机电致发光显示器中,一透明导电阳极层、一空穴注入层、一空穴输送层,以及一有机电致发光层、一电子输送层以及一阴极层依序堆叠在由玻璃或石英等形成的一透明基板上。在这种情况下,所构成该有机电致发光层的有机材料很容易受氧化或湿气或由于杂质的污染所影响,从而需要一气密的钝化层(passivation layer)。具体地来说,该阴极层由一具有低逸出功(work function)的金属所形成,用以降低驱动电压并达到有效的电子注入(electron injection)。这样的金属对于外界的氧气及湿气非常敏感。也就是说,会由于构成该阴极层的金属被氧化而使得有机电致发光显示器的发光特性,例如发光亮度及发光均匀性等特性严重劣化,进而缩短有机电致发光显示器的寿命。

另外,当阴极层的金属表面存在有缺陷:例如小孔等时,氧气、湿气等会经这些小孔渗透进该有机电致发光层,使该有机电致发光层劣化,因此使设备特性急速地劣化。为了确保有机电致发光显示器的可靠性,该有机电致发光层以及该阴极层中的小孔应该与外界空气隔绝,以避免劣化。

用于使有机电致发光显示器的该有机电致发光层与外界环境隔离的方法之一,是使用一金属盖。

图1图示出根据现有技术的使用一金属盖的 OLED 的横截面图。

参照图1,一种使用金属盖20的有机电致发光显示器10是以这样的一种方式制成的,由透明导电材料所形成的一阳电极层12堆叠在一透明基板11上。并且,在该阳电极层12上依序堆叠一空穴注入层13、一空穴输送层14、一有机电致发光层15、一电子输送层17以及一阴极层18。堆叠于该透明基板11上的该阳电极层12、空穴注入层13、空穴输送层14、有机电致发光层15、电子输送层17以及阴极层18用一金属盖20及密封剂21密封,其中该金属盖20有

一干燥剂 19 于中央内侧。

在具有上述结构的金属盖 20 的有机电致发光显示器 10 中,当在该阳电极层 12 与该阴极层 18 之间施加一电压时,空穴会经过该空穴注入层 13 以及该空穴输送层 14 注入该有机电致发光层 15 中,而电子则经过该电子输送层 17 注入到该有机电致发光层 15。因此,当这些空穴以及电子彼此结合时,该有机电致发光层 15 发光。在这种情况下,该空穴注入层 13、该空穴输送层 14 以及电子输送层 17 对增加该有机电致发光显示器 10 的发光效率方面起着辅助性的作用。

不幸的是,在现有技术中,该具有干燥剂的金属盖与该阴极表面并未接触。当金属盖无法保证通过密封剂 100%密封时,该有机电致发光层以及该阴极层即会与氧气及湿气接触,从而导致劣化发生。因此,单靠部分存在的该干燥剂,很难对该设备达到完全的保护。而且,将该干燥剂以及该金属盖附着到该有机电致发光设备的步骤亦非常复杂。

发明内容

据此,本发明提出一种有机电致发光显示器的制造方法,以克服由于现有技术的限制与不利之处所产生的一个或多个问题。

本发明的目的是提供一种有机电致发光显示器的制造方法(以下简称 OLED),通过避免有机电致发光层及阴极层与氧气及湿气等相接触,而能增进设备特性以及可靠性。

本发明的其它特征及优点,将在接下来的说明中进行阐明,其中部分会在说明中显而易见,或在本发明的实例中可被获悉。而本发明的目的及其它优点将由本发明的文字说明及其权利要求书以及附图所特别指出的结构来实现和达到。

为了达到这些及其它优点并与所体现及概括说明的本发明的目的一致,根据本发明的一种有机电致发光显示器的制造方法的实施例包括下列步骤:依序形成一阳电极层、一有机电致发光层以及一阴电

极层在一透明基板上；形成一包含硅基绝缘层的钝化层在包括有该阴极层的该透明基板上；以及仅在该硅基绝缘层上实施一热处理。

将要明白的是，上述的总体说明以及接下来的详细说明皆是示范与解释且是用以对所要求保护的发明做进一步的解释。

附图说明

所包括的附图是为了提供对本发明的进一步的理解，其被结合于说明书中并形成该说明书中的一部分。这些附图图示出本发明的实施例，且与文字描述一起用于解释本发明的原理。所述附图包括：

图 1 图示出根据现有技术的使用一金属盖的 OLED 的截面图。

图 2 图示出根据本发明的一种有机电致发光显示器的截面图。

图 3A-3C 图示出制作根据本发明的一种有机电致发光显示器的截面图。

图 4A 和图 4B 图示出用于氮化硅层的化学键的网状结构。

具体实施方式

本发明的较佳实施例将以附图中的实例加以详细说明作为参考。整个说明书中相同的设备可能会以同样的标号来标示说明。

图 2 示出根据本发明的一种有机电致发光显示器的截面图。

参照图 2，根据本发明的具有薄钝化层的一有机电致发光显示器 100 是由下述方式制作的，一阳极层 112、一空穴注入层 113、一空穴输送层 114、一有机电致发光层 115、一电子输送层 117，以及一阴极层 118 依序堆叠在一透明基板 111 上。并且根据本发明的该有机电致发光显示器 100 还包括一堆叠在该阴极层 118 上的薄钝化层 130，该薄钝化层由硅基绝缘材料所组成，用以隔绝氧气、湿气等。

图 3A-3C 图示出制作根据本发明的一种有机电致发光显示器的截面图。

参考图 3A，将多个阳极层 112 形成于一透明基板 111 上。在本这种情况下，该透明基板 111 可由玻璃、石英玻璃、透明塑胶等的材

料之一构成。

优选地，该阳极层 112 可通过化学气相沉积、溅射、热蒸发、及电子束沉积中之一沉积而成，并且利用一照相平板印刷技术（photolithography）加以图案化。而且，该阳极层的厚度可在 100 至 10,000 埃，并且最好 100 至 3000 埃厚。该阳极层 112 对可见光的透射率最好接近 100%。且透射率的至少 30% 是可接收的。

优选地，该阳极层 112 由金属、合金、导电化合物及它们的混合物中之一所形成，其逸出功（work function）至少为 4.0 eV。例如，该阳极层 112 可为氧化铟锡（ITO）、掺杂铟的氧化锌（indium-doped zinc oxide, IXO）、氧化锡（TO）、锡、金、铂、钯及它们的混合物中之一所构成的单层或双层结构。

在该阳极层 112 上，依序堆叠一些有机材料层：一空穴注入层 113、一空穴输送层 114、一有机电致发光层 115、以及一电子输送层 117。

当该有机材料层由基于小分子的有机材料时，该空穴注入层 113、该空穴输送层 114、该有机电致发光层 115 及该电子输送层 117 的厚度分别为 200~600 埃、200~600 埃、400~500 埃、以及约 600 埃。

该空穴注入层 113 由具有星爆发型（star-burst type）分子的有机材料所形成，例如，金属酞菁（metal-lophtalocyanine）、非金属酞菁（metal-free-phthalocyanine）、4, 4', 4''-三(二对甲基苯氨基)三苯胺(4, 4', 4''-tris (di-p-methylphenylamino) triphenylamine)或类似物。当施加一外加电场时，该空穴注入层 113 将阳极层 112 的空穴注入到该空穴输送层 114 中。

该空穴输送层 114 则是由诸如 N', N'-二苯基-N', N'-(4-甲基苯基)-1, 1'-联苯基-4, 4'-二胺 (N', N'-diphenyl-N', N'-(4-methylphenyl)-1, 1'-biphenyl-4, 4'-diamine)，以及 4, 4'-二[N-(1-萘基)-N-苯氨基]-联苯 (4, 4'-bis[N-(1-naphthyl)

-N-phenylamino]biphenyl)其中的一种有机材料所形成。并且该空穴输送层 114 通过该电场,将所注入的空穴传输到该有机电致发光层 115。

该有机电致发光层 115 是由诸如三(8-羟基喹啉)铝(tris (8-hydroxyquinoline) aluminum)、三(4-甲基-8-羟基喹啉)(tris (4-methyl-8-hydroxyquinoline) aluminum)、3-(2'-苯并噻唑基)-7-N, N-二乙氨基香豆素(3-(2'-benzthiazolyl)-7-N, N-diethylaminocoumarine)、9, 18-二羟基苯并[h]苯并[8]喹啉并[2, 3-b]acrydine-7, 16-二酮(9, 18-dihydroxybenzo[h]benzo[8]quino[2, 3-b]acrydine-7, 16-dione)、4, 4'-二(2, 2'-二苯基-乙烯-4-基)-联苯(4, 4'-bis (2, 2'-diphenyl-ethene-4-yl)-diphenyl)、亚苯(phenylene)之类的有机材料所形成。该有机电致发光层 115 由于在来自于该空穴输送层 114 的空穴与来自于该电子输送层 117 的电子的重新结合产生光发射。

该电子输送层 117 是由诸如三(8-羟基喹啉)铝(tris (8-hydroxyquinoline) aluminum)、三(8-羟基喹啉)镓(tris (8-hydroxyquinoline) gallium)、1, 3-二(5-(对叔 buphyl 苯基)-1, 3, 4-噁二唑-2-基)-苯(1, 3-bis[5-(p-tertiary-buphylphenyl)-1, 3, 4-oxadiazole-2-yl]benzen)之类的有机材料所形成。并且, 当施加一外加电场时, 该电子输送层 117 将从该阴极层 118 所注入的电子传送到该有机电致发光层 115。

至此, 说明了基于小分子的有机材料。

在利用聚合物(高分子基)材料的电致发光设备, 所堆叠的有机材料层结构中具有一缓冲层(buffer layer)例如 PEDOT、PSS 或类似物, 以及一发光层, 例如聚苯乙烯基(poly(phenylvinylene))的衍生物、PPV 或类似物, 其可利用旋涂法(spin-coating)、浸渍法(dipping)或沉积法等来形成。在此情况下, 该缓冲层以及该有机电致发光层被形成的厚度分别为 200~900 埃以及 200~900 埃。

该阴极层 118 由逸出功低于 4.0eV 的金属所形成, 例如由镁、铝、铟、锂、钠、银, 构成单层或双层结构, 或为二者的混合层。并且该阴极层 118 被形成为 100 至 10,000 埃, 较佳厚度为 100 至 3,000 埃, 可利用溅镀法、热蒸发法、电子束沉积法或化学蒸汽沉积 (CVD) 形成。

为了增加电子注入效率, 在该阴极层 118 以及该电子输送层 117 之间可形成一厚度为 1 至 100 埃的氟化锂、氟化铯、氧化锂 (Li_2O) 或锂铝合金或类似物。

参考图 3B, 一钝化层 130 沉积于包括有该阴极层 118 的该透明基板 111 上。该钝化层 130 由选用 SiO_2 、 SiO_xN_y 、 Si_3N_4 、以及 SiN_x 中之一的至少一层所构成, 其厚度 $d1$ 为 100 至 50,000 埃, 较佳厚度为 100 至 3000 埃。因此, 该钝化层 130 由一硅基绝缘材料所形成, 用以保护该有机电致发光层以及该阴极层以免被氧气、湿气等渗透而劣化。该钝化层 130 可通过化学气相沉积法 (CVD)、溅镀法、热蒸发法或电子束沉积法来形成。

当该钝化层 130 由利用化学气相沉积法所形成的硅基绝缘材料所形成时, 其沉积温度为 25 to 300°C , 使用惰性气体做为载体气体, 且 SiN_x 是使用 SiH_4 、 NH_3 以及氮气作为反应气体, SiON 是使用 SiH_4 、 N_2O 、 NH_3 以及氮气作为反应气体, SiO_2 是使用 SiH_4 和氧气作为反应气体。

当该钝化层 130 利用溅镀法由硅基绝缘材料形成时, 其沉积温度为 25 to 300°C , 使用惰性气体做为载体气体, 并且 SiN_x 、 SiON 和 SiO_2 分别使用 SiN_x 、 SiON 和 SiO_2 的靶材。

另外, 一硅基绝缘无机材料、一树脂层以及一硅基无机材料层依序沉积, 以形成该钝化层 130。可选地, 该钝化层 130 由一树脂层、一硅基绝缘无机材料以及一树脂层依序堆叠而形成。

参考图 3C, 进行一热处理以去除钝化层 130 的缺陷。由于该钝

化层 130 并非以热成长方式形成,而是由化学气相沉积或溅镀法沉积而成,所以在硅原子和氧/氮原子之间有多个不完整(incomplete)的化学键产生。这样的原子间不完整的键产生多个松散的键及孔洞,而造成该钝化层 130 的缺陷。换句话说,这种在钝化层处的缺陷提供了氧气及湿气所通过的路径。因此,这种缺陷应通过结晶化处理而加以消除。

用以去除硅基化学合成物的所沉积钝化层 130 的缺陷的热处理温度为 700 到 1100℃。这样的温度已足以对包括有机电致发光层的有机电致发光显示器的其它元件造成致命的影响。因此,本发明乃利用准分子激光退火方法(excimer laser annealing method)来进行局部的热处理。也就是说,为了不影响其它元件以及使钝化层 130 的被处理部分在高温即刻退火,使用准分子激光退火方法在钝化层 130 的被处理部分上、在从其表面起一定厚度内进行热处理。

在此种情况下,是利用一种氩(Ar_2)、氪(Kr_2)、氙(Xe_2)、氟化氩(ArF)、氟化氪(KrF)、氯化氙(XeCl)、或氟(F_2)的准分子激光来进行热处理。表一说明各准分子激光的波长,其中准分子激光的退火功率为 $10\sim 2000\text{mJ}/\text{cm}^2$,环境温度为 $25\sim 300^\circ\text{C}$,且该退火时间为数分钟。而且,对该钝化层 130 进行退火的瞬间温度为一能实现结晶化(去除缺陷)的温度。该退火至少实施一次。

进行退火处理后,形成一具有包含硅和氧(或氮)的网状结构的高密度均匀层 131。在高密度均匀层 131 中,其多孔性及与用悬键结合的氢含量皆最小化。在这种情况下,在进行退火处理后,高密度均匀层 131 被形成得厚度 d_2 介于 10 至 10000 埃之间,优选地为 100 至 2000 埃。因此,该网状结构以及减少了的氢含量使该有机电致发光层 115 以及该阴极层 118 免除因环境中氧气及湿气的渗透所造成的劣化现象。

对钝化层 130 的表面进行退火处理所用的准分子激光的种类及

波长如「表一」中所示，其中该退火处理可至少被实施一次。

表一

准分子激光	波长
Ar2	126 nm
Kr2	146 nm
Xe2	172 nm
ArF	193 nm
XeF	351 nm
KrF	250 nm
XeCl	308 nm
F ₂	157 nm

另外，为了避免由设备内部产生的材料释放出气体所造成的劣化，可在该阴极层 118 与该钝化层 130 之间插入干燥性及吸附性优良的一金属氧化物层（未示出），例如氧化钙、氧化钇、氧化镁或类似物，以做为一干燥剂层。该金属氧化物层的厚度为 100~50,000 埃，较佳厚度为 200~10,000 埃。

然后，利用玻璃、AS 树脂、ABS 树脂、聚丙烯（PP）、聚苯乙烯（HIPS）、聚甲基丙烯甲酯（PMMA）、聚碳酸酯（PC）、金属等以组装/密封方式在该透明基板 111 上可形成一外部封装盖，用以强化该钝化层 130 的机械强度。

图 4A 和图 4B 图示出用于硅氮层的化学键的网状结构图。

如图 4A 所示，由硅基绝缘材料形成的钝化层 130 并非以热成长方式形成，而是利用化学气相沉积（CVD）法或是溅镀法或热蒸发法所形成。因此，硅及氮原子无法完成它们的化学键合，从而产生多个未彼此键结的悬键 140。因此，多个悬键 140 存在于该钝化层 130 从

而该钝化层 130 变得具有多孔性。而且，该悬键 140 会与氢原子开始形成化学键结使得该钝化层 130 中的氢含量增加。钝化层的悬键 140 和孔隙造成氧气及湿气的渗透。

参考图 4B，利用准分子激光对该钝化层 130 进行退火。该钝化层 130 急剧地结晶，使得该悬键与氢原子之间断开化学键，并且在硅原子与氮原子间产生新的化学键 141。因此，悬键 140 的去除减少了该钝化层 130 的多孔性也降低了氢含量。因此，该均匀的钝化层 130 能够达到限制氧气及水氧的渗透的目的。

据此，提供有网状结构及减少了的氢含量的本发明通过对硅与氮/氧形成的钝化层的局部地进行准分子激光退火处理，能防止有机电致发光层以及阴极层因外部湿气与氧气渗透所造成的劣化现象，而不会影响到其它的元件。

另外，考虑到现有技术利用化学气相沉积至少需 2 到 5 小时才能形成一能够隔绝外部氧气及湿气的层。本发明利用准分子激光退火处理仅需要短短数分钟，从而能够大幅减少处理时间。

前述实施例仅用以举例说明而非用以限制本发明的范围，而所启示的内容亦可运用在其它形式的装置上，熟习该项技术者在不脱离本发明的精神下会做出许多替换、修改与变更；故凡依本发明权利要求书所作的对等变化与变更，皆为本发明保护范围所涵盖。

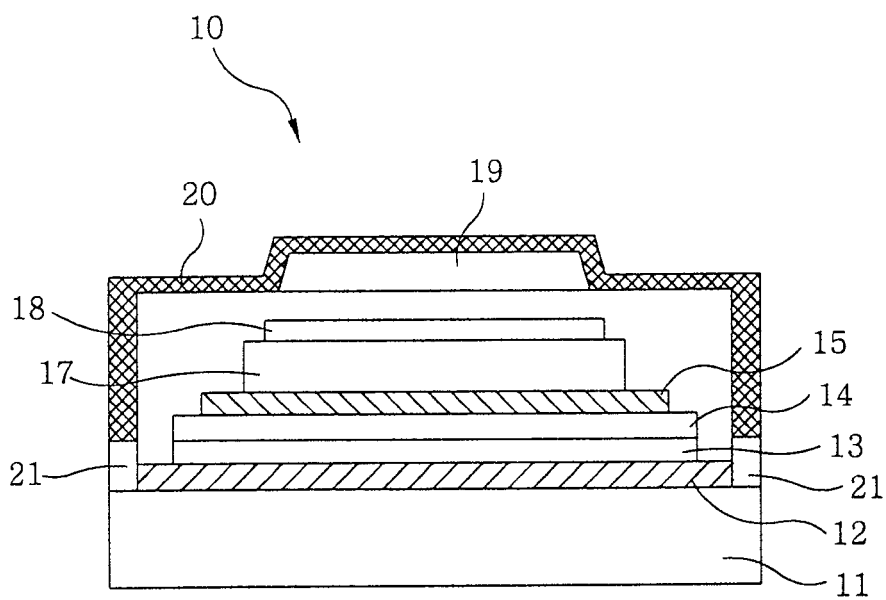


图 1

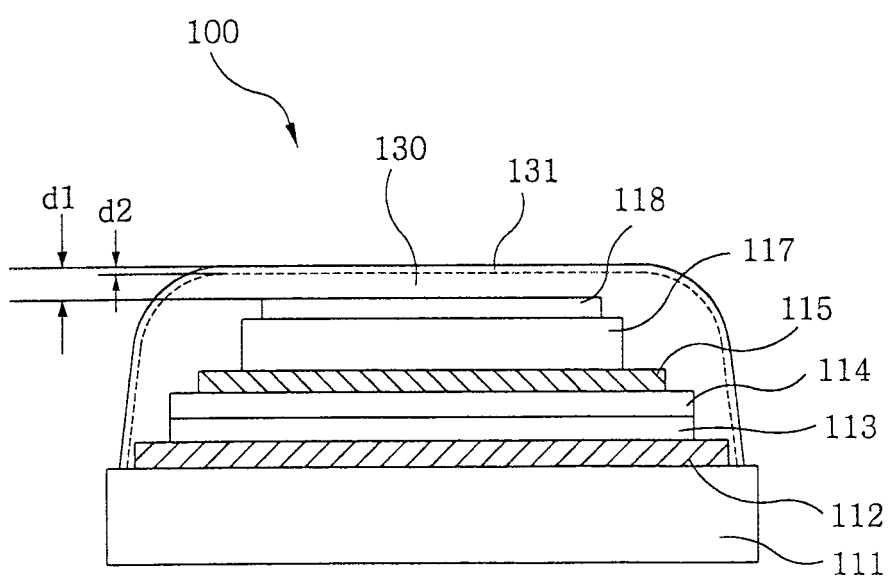


图 2

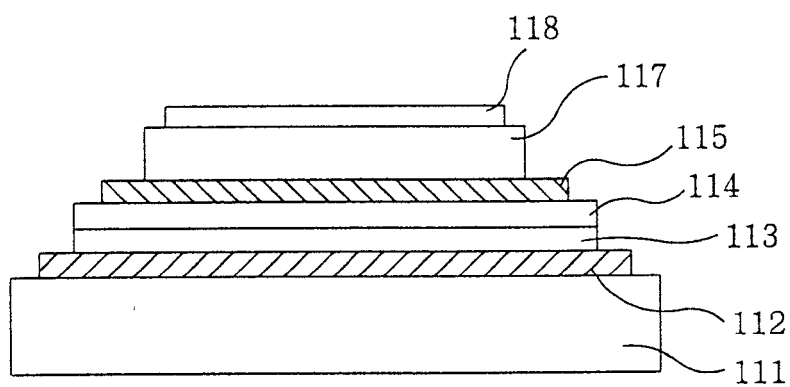


图 3A

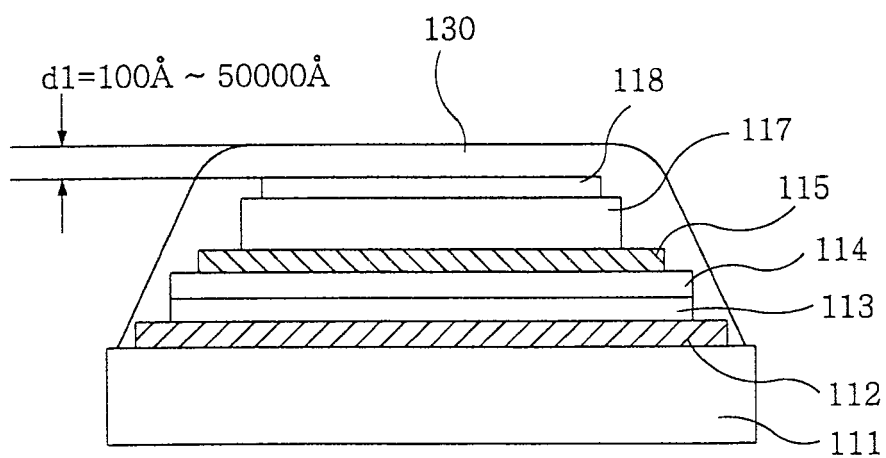


图 3B

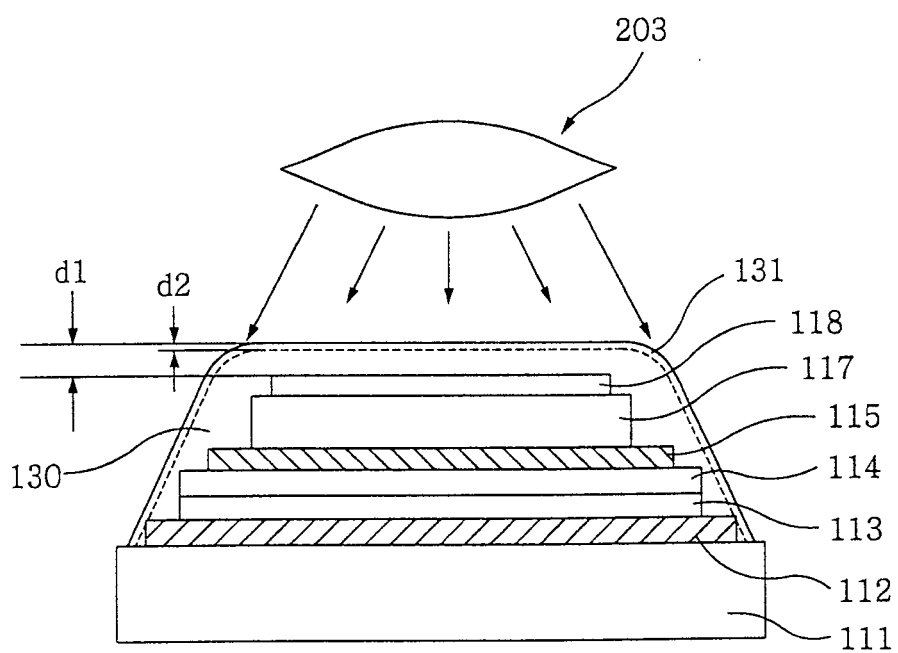


图 3C

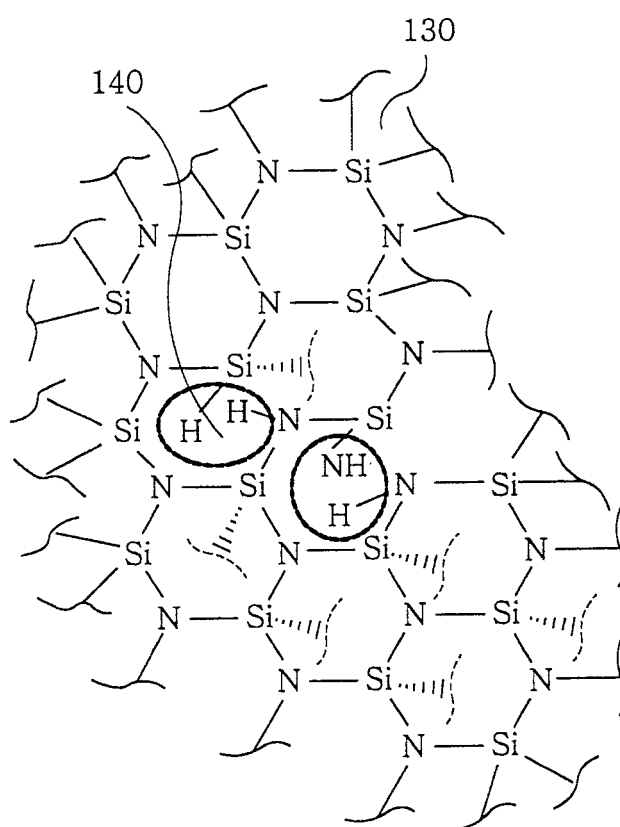


图 4A

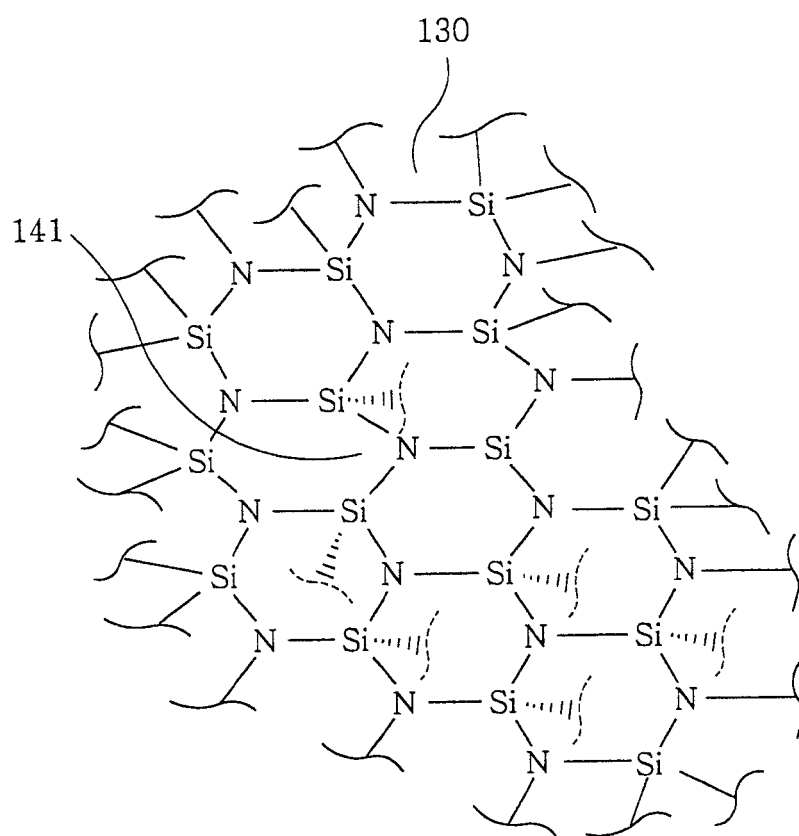


图 4B

专利名称(译)	一种有机电致发光显示器的制造方法		
公开(公告)号	CN100499202C	公开(公告)日	2009-06-10
申请号	CN02812083.3	申请日	2002-06-14
[标]申请(专利权)人(译)	大宇电子服务股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	株式会社大宇电子服务		
[标]发明人	崔道铉 崔京姬		
发明人	崔道铉 崔京姬		
IPC分类号	H01L51/56 H05B33/04 H01L51/50 H01L51/52 H05B33/10		
CPC分类号	H01L51/5237 H01L51/5259 H01L51/5253		
代理人(译)	韩宏		
审查员(译)	常建军		
优先权	1020010049414 2001-08-16 KR 1020010034193 2001-06-16 KR 1020010057741 2001-09-18 KR		
其他公开文献	CN1516988A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开一种有机电致发光显示器的制造方法，它能够通过在钝化层上进行局部地激光退火而实现提高设备的特性和可靠性的目的。本发明包括依序形成在一透明基板上的一阳极层、一有机电致发光层以及一阴极层，在包括该阴极层的透明基板上形成一钝化层，而且在钝化层上进行局部的热处理。

