



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1832643 B

(45) 授权公告日 2011.06.22

(21) 申请号 200510132641.3

(22) 申请日 2005.12.20

(30) 优先权数据

10-2004-0108819 2004.12.20 KR

(73) 专利权人 三星移动显示器株式会社

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 赵尹衡 李钟赫 金元钟 吴敏镐
崔镇白

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018

代理人 王琦 宋志强

(51) Int. Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/56 (2006.01)

H05B 33/04 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1252757 A, 2000.05.10, 说明书第9页第1-29行.

US 20030127969 A1, 2003.07.10, 全文.

US 5990373 A, 1999.11.23, 说明书第2栏第25-51行.

CN 1494132 A, 2004.05.05, 说明书第6页第23行, 第10页第9-31行、附图6A-7E.

审查员 潘光虎

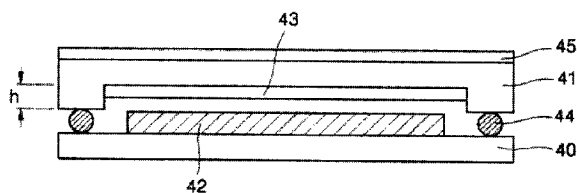
权利要求书 3 页 说明书 9 页 附图 4 页

(54) 发明名称

有机发光设备及其制造方法

(57) 摘要

公开了一种具有适用于前发射型的透明吸湿层和改进对比度的有机发光设备, 以及所提供的有机发光设备的制造方法。该有机发光设备包括: 基板; 密封基板; 置于所述基板和密封基板之间的有机发光单元以及透明吸湿层, 该透明吸湿层包括: 具有约 100nm 或者更小平均粒径的金属氧化物和金属盐中的至少一种、粘合剂以及吸收可见波长范围内的光的光吸收材料。



1. 一种有机发光设备,包括:

基板;

密封基板;

置于所述基板和密封基板之间的有机发光单元;以及

置于所述基板和密封基板之间的透明吸湿层,该透明吸湿层包括:具有 100nm 或者更小平均粒径的金属氧化物和金属盐中的至少一种、粘合剂以及能够吸收可见波长范围内的光的光吸收材料;

其中基于 100 重量份具有 100nm 或者更小平均粒径的金属氧化物和金属盐中的至少一种,所述光吸收材料的量在 0.1 重量份到 10 重量份的范围内。

2. 如权利要求 1 所述的有机发光设备,其中所述光吸收材料是选自由无机颜料、无机染料和金属纳米胶体所组成组中的至少一种。

3. 如权利要求 2 所述的有机发光设备,其中所述无机颜料是选自由钛黑、碳黑和铝酸钴所组成组中的至少一种;无机染料是选自由黑色染料、LevanylBlack、苯胺黑和苏丹黑所组成组中的至少一种;并且金属纳米胶体是选自由银纳米胶、金纳米胶、金-银纳米胶、金-钌纳米胶所组成组中的至少一种。

4. 如权利要求 1 所述的有机发光设备,其中所述光吸收材料的平均粒径为 100nm 或者更小。

5. 如权利要求 1 所述的有机发光设备,进一步包括在密封基板外表面上的抗反射层。

6. 如权利要求 5 所述的有机发光设备,其中该抗反射层具有 95% 到 98% 的透光率。

7. 如权利要求 1 所述的有机发光设备,其中该透明吸湿层在密封基板的内表面上,在使基板和密封基板结合的密封剂层的侧壁上,或者在基板和密封基板中的至少一个的一部分上形成。

8. 如权利要求 1 所述的有机发光设备,其中所述金属氧化物和金属盐中的至少一种是选自由碱金属氧化物、碱土金属氧化物、金属卤化物、金属硫酸盐和金属高氯酸盐所组成组中的物质。

9. 如权利要求 8 所述的有机发光设备,其中所述碱金属氧化物选自由氧化锂 Li_2O 、氧化钠 Na_2O 和氧化钾 K_2O 所组成的组中;

所述碱土金属氧化物选自由氧化钡 BaO 、氧化钙 CaO 和氧化镁 MgO 所组成的组中;

所述金属硫酸盐选自由硫酸锂 Li_2SO_4 、硫酸钠 Na_2SO_4 、硫酸钙 CaSO_4 、硫酸镁 MgSO_4 、硫酸钴 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 NiSO_4 所组成的组中;

所述金属卤化物选自由氯化钙 CaCl_2 、氯化镁 MgCl_2 、氯化锶 SrCl_2 、氯化钇 YCl_3 、氯化铜 CuCl_2 、氟化铯 CsF 、氟化钽 TaF_5 、氟化铌 NbF_5 、溴化锂 LiBr 、溴化钙 CaBr_2 、溴化铈 CeBr_3 、溴化硒 SeBr_2 、溴化钒 VBr_3 、溴化镁 MgBr_2 、碘化钡 BaI_2 和碘化镁 MgI_2 所组成的组中;以及

金属高氯酸盐选自由高氯酸钡 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 和高氯酸镁 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 所组成的组中。

10. 如权利要求 1 所述的有机发光设备,其中所述金属氧化物是无水氧化钙 CaO 。

11. 如权利要求 1 所述的有机发光设备,透明吸湿层进一步包括 1 重量份到 100 重量份的分散剂,基于 100 重量份金属氧化物和金属盐中的至少一种。

12. 如权利要求 11 所述的有机发光设备,其中所述分散剂包括基于 100 重量份金属氧化物和金属盐中的至少一种,具有 1 重量份到 100 重量份的选自由低分子量有机分散剂、高

分子量有机分散剂、高分子量有机 / 无机复合分散剂、低分子量有机 / 无机复合分散剂和有机酸所组成的组中的物质。

13. 如权利要求 1 所述的有机发光设备,其中所述粘合剂包括至少一种选自由有机粘合剂、无机粘合剂和有机 / 无机复合粘合剂所组成组中的物质,并且

基于 100 重量份金属氧化物和金属盐中的至少一种,所述粘合剂的量为 10 重量份到 5000 重量份。

14. 如权利要求 13 所述的有机发光设备,其中所述有机粘合剂包括选自由丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、聚异戊二烯、乙烯基树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂和纤维素树脂所组成组中的至少一种树脂;

所述无机粘合剂包括选自由二氧化钛、硅氧化物、氧化锆、氧化铝、及其前体所组成的组中的至少一种材料;以及

所述有机 / 无机复合粘合剂包括选自由环氧硅烷或其衍生物、乙烯基硅烷或其衍生物、胺硅烷或其衍生物、甲基丙烯酸酯硅烷或其衍生物、以及上述化合物的部分固化产物所组成的组中的至少一种化合物。

15. 如权利要求 1 所述的有机发光设备,其中透明吸湿层的厚度为 $0.1\ \mu\text{m}$ 到 $300\ \mu\text{m}$ 。

16. 如权利要求 1 所述的有机发光设备,其中透明吸湿层具有 95% 到 98% 的透光率,并且吸湿率是 30% 到 50%。

17. 一种有机发光设备的制造方法,包括:

制备具有有机发光单元的基板,该有机发光单元包括在所述基板上按照顺序成层的第一电极、有机层和第二电极;

将用于在所述基板和密封基板之间的内部空间中形成透明吸湿层的组合物涂覆在密封基板、密封剂层、蚀刻玻璃基板的凹槽部分和蚀刻玻璃基板的蚀刻部分的至少一个上,并固化该组合物以获得透明吸湿层,该组合物包括选自具有 100nm 或者更小平均粒径的金属氧化物和金属盐中的至少一种材料、粘合剂、吸收可见波长范围内的光的光吸收材料以及溶剂;

在有机发光单元的外部区域,在所述基板和密封基板中的至少一个上涂覆密封剂;以及

结合所述基板和密封基板;

其中基于 100 重量份具有 100nm 或者更小平均粒径的金属氧化物和金属盐中的至少一种,所述光吸收材料的量在 0.1 重量份到 10 重量份的范围内。

18. 如权利要求 17 所述的方法,其中基于 100 重量份金属氧化物和金属盐中的至少一种,所述组合物中的粘合剂的量在 10 重量份到 5000 重量份的范围内。

19. 如权利要求 17 所述的方法,其中所述组合物中采用的溶剂包括选自由乙醇、甲醇、丙醇、丁醇、异丙醇、甲基乙基酮、纯水、丙二醇(单)甲基醚 PGM、异丙基纤维素 IPC、甲基(2-乙氧基乙醇)MC 和乙基(2-乙氧基乙醇)EC 所组成组中的至少一种,并且

基于 100 重量份金属氧化物和金属盐中的至少一种,所述溶剂的量在 100 重量份到 1900 重量份的范围内。

20. 如权利要求 17 所述的方法,其中形成透明吸湿层的组合物进一步包括 1 重量份到 100 重量份的分散剂,基于 100 重量份金属氧化物和金属盐中的至少一种。

21. 如权利要求 17 所述的方法,其中所述组合物的涂覆用浸涂、喷涂、分配或者丝网印刷的方法实施。

22. 如权利要求 17 所述的方法,其中所述组合物的固化用热固化或 UV 固化的方法实施。

23. 如权利要求 22 所述的方法,其中所述热固化在 100℃到 250℃的温度下实施。

有机发光设备及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机发光设备及其制造方法,更具体地说,涉及包括适用于前发射型设备的透明吸湿层并具有改进对比度的有机发光设备,以及该有机电致发光设备的制造方法。

背景技术

[0002] 有机电致发光设备极易因湿气渗入而降低质量。因此,为确保有机发光显示设备的稳定性并延长其寿命,有必要采用密封结构。

[0003] 通常,嵌入到具有凹槽的盖中的金属罐或者玻璃基板被用作密封设备。根据该方法,为了湿气的吸收,可在凹槽内置入干燥剂粉或者通过双面胶将干燥剂膜粘接到凹槽上。

[0004] 日本专利未审公开 No. 平 9-148066 公开了一种有机电致发光设备,该设备包括:具有一对相互面对的电极的叠层,其中由有机化合物制成的有机发光材料层置于两电极之间;用于防止该叠层暴露在空气中的密封容器;布置在该密封容器内的干燥剂化合物,例如碱金属氧化物。但是,密封容器的巨大结构增加了有机电致发光设备的总厚度。并且,干燥剂的不透明还加大了前发射型有机电致发光设备的制造难度,即便干燥剂吸收湿气之后仍能保持固态。

[0005] 美国专利 No. 6, 226, 890 描述了一种包括由干燥剂和粘合剂制成吸湿层的有机电致发光设备,其中干燥剂包含粒子尺寸为 $0.1 \sim 200 \mu\text{m}$ 的固体粒子。

[0006] 但是,该有机电致发光设备是半透明或者不透明的,因此无法用作前发射型设备,同时其吸湿能力较差。

[0007] 此外,该有机电致发光设备包括位于密封基板外侧的透光率约为 50% 的偏振片,以便提高对比度并防止玻璃基板受到外部碰撞。但是,偏振片价格昂贵,增加了有机电致发光设备的单位制造成本。因此,需要替代技术来克服这些缺点。本发明的实施方式即可实现该目标,并提供进一步的好处。

发明内容

[0008] 本发明的实施方式提供了具有改进的对比度、包括具有良好的吸湿特性、并适用于前发射型设备的透明吸湿层的有机发光设备,以及该有机发光设备的制造方法。

[0009] 根据本发明实施方式的一个方面,提供一种有机发光设备包括:基板;密封基板;置于该基板和该密封基板之间的有机发光单元以及透明吸湿层,该吸湿层包括:具有平均粒径约为 100nm 或者更小的金属氧化物和金属盐中的至少一种、粘合剂以及能够吸收可见光波长范围内的光的光吸收材料。

[0010] 根据本发明实施方式的另一个方面,提供一种有机发光设备的制造方法,该方法包括:制备具有有机发光单元的基板,该有机发光单元包括在该基板上顺序成层的第一电极、有机层和第二电极;在该基板和密封基板之间的内部空间涂覆用于形成透明吸湿层的组合物,并固化该组合物以获得透明吸湿层,该组合物包括具有平均粒径约为 100nm 或更

小的金属氧化物和金属盐中的至少一种、粘合剂、能吸收可见波长范围内的光的光吸收材料以及溶剂；在该有机发光单元的外部区域上，在所述基板和密封基板中的至少一个涂覆密封剂；以及结合所述基板和密封基板。

附图说明

[0011] 通过参照附图详细描述示例性实施方式，本发明实施方式的上述和其他特征及优点将变得更加清晰，其中：

[0012] 图 1A 到 1D 是根据一些实施方式的有机电致发光设备的示意性剖视图；

[0013] 图 2A 和 2B 示出了根据本发明实施方式形成在密封基板中的透明吸湿层的结构；

[0014] 图 3 示出了根据实施例 1～3 以及对比例 1 形成的透明吸湿层的透光率的谱图；以及

[0015] 图 4 示出了根据实施例 1 以及对比例 1 和 2 的有机发光设备的寿命。

具体实施方式

[0016] 以下详述某些实施方式。

[0017] 根据一个实施方式的有机发光设备包括适用于前发射型设备的透明吸湿层。该透明吸湿层通过涂覆和固化一种组合物而获得，该组合物包括：具有 100nm 或者更小粒径的金属氧化物和金属盐中的至少一种化合物、粘合剂、能够选择性吸收可见波长范围之内的光的光吸收材料（特别地，从大约 380nm 到大约 780nm）以及溶剂。内部光几乎没有减少，而大约 50% 的外部光被吸收，使得对比度提高。当透明吸湿层含有光吸收材料时，透明吸湿层的透光率被控制在大约 40% 到 60% 的范围内，例如 50%。

[0018] 该光吸收层可包括至少一种选自由无机颜料、无机染料和金属纳米胶体所组成的组中的材料。

[0019] 无机颜料的例子包括钛黑、碳黑、铝酸钴及其任意组合。无机染料的例子包括黑色染料、Levanyl Black、苯胺黑 (Nigrosin Black) (Aldrich 公司，威斯康星州，密尔沃基)，苏丹黑 (Suden Black) 及其组合。金属纳米胶体的例子包括银纳米胶、金纳米胶、金-银纳米胶、金-钌纳米胶及其组合。金属纳米胶体指的是一种包含分散在诸如乙醇之类的溶剂中具有平均粒径约为 5nm 到 50nm 金属粒子的溶液。

[0020] 光吸收材料的量可以在 0.1～10 重量份的范围，基于 100 重量份具有 100nm 或者更小粒径的金属氧化物和金属盐中的至少一种物质。如果光吸收材料少于 0.1 重量份，则透光率增至 90% 或者更高，因此对比度的改进可以忽略。如果光吸收材料高于 10 重量份，则透光率降至 30% 或者更低，因此导致亮度大幅降低。

[0021] 光吸收材料可具有约为 100nm 或者更小的平均粒径，例如约 20nm 到约 80nm。如果光吸收材料的平均粒径大于 100nm，光将发生散射，从而导致模糊。

[0022] 根据本发明实施方式的有机发光设备可进一步包括在密封基板外表面上用于防止镜面反射的抗反射层。该抗反射层是透明的，具有 90% 或者更高的透光率，例如 95% 到 98%，并且制造成本低廉。该抗反射层的一个例子是具有双层的膜，例如涂覆在 PET 上的高反射层和低反射层。抗反射层的厚度范围约为 100 μm 到 125 μm。

[0023] 在根据本实施方式的透明吸湿层中，金属氧化物与水反应，破坏金属-氧-金属键

以形成金属氢氧化物,并由此去除水。当透明吸湿层包含金属盐时,水分子与中间金属的空余结合位点相配合而形成稳定的化合物,并由此去除水。

[0024] 根据本发明的实施方式,利用物理或者化学方法将金属氧化物或者金属盐精细研磨至平均粒径约为 100nm 或者更小。随后,该金属氧化物或者金属盐粒子与粘合剂和光吸收材料混合,并且该混合物被涂覆和固化。

[0025] 金属氧化物或者金属盐粒子可具有 100nm 或者更小的平均粒径,例如约 50nm 到约 90nm。如果金属氧化物或者金属盐粒子的平均粒径大于约 100nm,则散射将发生在利用这些粒子获得的吸湿层的可见光范围内,导致模糊(一种层看起来浑浊的现象)并降低透光率。

[0026] 本发明实施方式中所用的粘合剂可以是有机粘合剂、无机粘合剂、有机/无机复合粘合剂或者它们的混合物。有机粘合剂具有低分子量或者高分子量。有机粘合剂应与金属氧化物或者金属盐粒子高度相容,并具有优良成层能力。有机粘合剂可包括选自如下组中的至少一种化合物:丙烯酸树脂、甲基丙酸烯树脂、聚异戊二烯、乙烯基树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂以及纤维素树脂。丙烯酸树脂的例子包括丙烯酸丁基酯、丙烯酸乙基己基酯等。甲基丙酸烯树脂例子包括甲基丙烯酸丙二醇酯、甲基丙烯酸四氢化糠基酯等。乙烯基树脂的例子包括醋酸乙烯酯、N-乙烯吡咯烷酮等。环氧树脂的例子包括脂环族的环氧化物等。聚氨酯树脂包括聚氨酯丙烯酸酯等。纤维素树脂的例子包括纤维素硝酸盐等。

[0027] 无机粘合剂是诸如硅、铝、钛或锆的金属或非金属。无机粘合剂应与金属氧化物或者金属盐粒子高度相容并具有优异的成层能力。无机粘合剂可包括选自二氧化钛、硅氧化物、氧化锆、氧化铝、及其前体所组成组中的至少一种材料。

[0028] 有机/无机复合粘合剂包括通过共价键与金属或非金属,如硅、铝、钛或锆连接的有机材料。有机/无机复合粘合剂应与金属氧化物或者金属盐粒子高度相容并能够成层。有机/无机复合粘合剂可包括至少一种选自自由环氧硅烷或其衍生物、乙烯基硅烷或其衍生物、胺硅烷或其衍生物、甲基丙烯酸酯硅烷或其衍生物,及上述化合物的部分固化产物所组成组中的化合物。部分固化产物用于控制组合物的特性,例如粘性。

[0029] 环氧硅烷或其衍生物的具体例子包括 3-缩水甘油氧代丙基三甲氧基硅烷及其聚合物。

[0030] 乙烯基硅烷或其衍生物的具体例子包括乙烯基三乙氧基硅烷及其聚合物。胺硅烷或其衍生物的具体例子包括 3-氨基丙基三乙氧基硅烷及其聚合物。甲基丙烯酸酯硅烷或其衍生物的具体例子包括 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基丙烯酸酯及其聚合物。

[0031] 用于一个实施例中的粘合剂可表现出允许印刷的实质触变性,以及均化特性。

[0032] 根据本发明实施方式的透明吸湿层可进一步含有分散剂。当分散体与粘合剂混合时,它能够提高干燥剂分散的分散性。分散剂的例子包括高分子量有机分散剂、高分子量有机/无机复合分散剂、有机酸、无机酸等。当使用分散剂时,在透明吸湿层中的诸如 CaO 的金属氧化物粒子的直径可以在例如约 60nm 到 80nm 之间。如果未使用分散剂,则金属氧化物粒子在处理中会发生诸如聚集的情况,并因此而无法以约 60nm 到 80nm 的粒径存在于最终的透明吸湿层中,即便该金属氧化物粒径最初是纳米级的。为在溶剂中分散细小的粒子而使其不聚集和沉淀,可采用两种方法。在第一种方法中,粒子的表面带正电或者负电,带电粒子间的静电排斥力可防止粒子聚集。这种方法中,粒子能够很容易地分散在溶剂中,并且如果要求粒子具有电学特性,则在不改变粒子的电学特性的情况下而分散粒子。但是,静

电排斥力是微弱的,并在很大程度上受溶液的 pH 值影响,因此,分散性极易降低。在第二种方法中,粒子被高分子量分散剂所环绕,它们之间的空间位阻导致粒子不会聚集。在这种方法中,能够采用多种溶剂,而不用考虑溶剂的极性和分散稳定性。但是,具有电学特性的粒子无法用于该方法中,并且所采用的分散剂价格昂贵。在一个实施例中采用的干燥剂分散体的分散剂具有高分子量,故而当分散剂与粘合剂混合时,分散性能够被保持,并且溶液能够被均匀地混合。

[0033] 透明吸湿层能够形成在使用上述粘合剂和分散剂的厚层中,并且所吸收的湿气的量能够随注入到该层中纳米尺寸干燥剂量的增加而增加。当选择合适种类的粘合剂时,能够获得厚度约为 $100\text{ }\mu\text{m}$ 或者更厚的高度透明的层。可利用粘合剂来控制用于形成该透明吸湿层的组合物的粘度,从而能够利用印刷工艺形成该透明吸湿层。

[0034] 根据本发明实施方式的有机电致发光设备,透明吸湿层可设置在基板和密封基板之间的内部空间。尤其,透明吸湿层可在如图 1A 和 1D 所示的密封基板的内表面上形成,或在如图 1B 所示的密封剂层的侧壁上形成,或者在基板和密封基板中至少一个的一部分上形成(例如,如图 1C 所示的基板的凹槽部分)。

[0035] 图 1A 是根据一个实施方式的有机发光设备的示意性剖视图。

[0036] 参见图 1A,该有机发光设备包括:由玻璃或者透明绝缘材料形成的基板 10;设置在基板 10 的表面上并包括顺序成层的第一电极、有机层和第二电极的有机发光单元 12;与基板 10 结合的密封基板 11,以在基板 10 和其自身之间密封形成一个内部空间,其中有机发光单元 12 被包含在其中从而与外界密封;以及形成在密封基板 11 内表面上的透明吸湿层 13。该透明吸湿层 13 包括纳米尺寸的和多孔的氧化物粒子以及纳米尺寸的孔。

[0037] 基板 10 和绝缘基板 11 通过涂覆在有机发光单元 12 的外部的密封剂层 14 而结合在一起。绝缘基板 11 将有机发光单元 12 和基板 10 密封在一起,并可具有如图 1B 所示的形状。

[0038] 参见图 1B,根据另一实施方式的有机发光设备包括:由玻璃或者透明绝缘材料形成的基板 20;设置在基板 20 的表面上并包括顺序成层的第一电极、有机层和第二电极的有机发光单元 22;与基板 20 结合的密封基板 22,以在基板 20 和其自身之间密封形成一个内部空间,其中有机发光单元 22 被包含在其中从而与外界密封;和设置在密封剂层 24 侧壁上的纳米-多孔氧化物吸湿层 23。

[0039] 参见图 1C,根据另一实施方式的有机发光设备包括:基板 30;有机发光单元 32;当与基板 30 结合时定义一个内部空间并具有位于其表面上的凹槽部分 35 的密封基板 31;密封剂层 34;以及设置在凹槽部分 35 中的透明吸湿层 33。

[0040] 参见图 1D,根据另一实施方式的有机发光设备包括:基板 40;绝缘基板 41,其为蚀刻的玻璃基板;有机发光单元 42;密封剂层 44;设置在蚀刻的玻璃基板的蚀刻部分中的透明吸湿层 43;以及位于密封基板 41 外表面上的抗反射层 45。尽管未在图 1A 到 1C 中示出,但是抗反射层 45 可形成在密封基板 11、21 和 31 中每一个的外表面上,就如图 1D 所示的有机发光设备。

[0041] 蚀刻的玻璃基板的蚀刻深度(h)可为约 $100\text{ }\mu\text{m}$ 到约 $300\text{ }\mu\text{m}$,但是并不限于此。透明吸湿层 43 的厚度可为约 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 到约 $300\text{ }\mu\text{m}$,但是并不限于此。

[0042] 抗反射层 45 的厚度可为约 $100\text{ }\mu\text{m}$ 到约 $125\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0043] 在某些实施方式中,透明吸湿层 13、23、33 和 43 可以是厚的透明纳米 CaO 层。

[0044] 图 2A 和 2B 示出了能够在密封基板 41 上形成的透明吸湿层 43 的结构,该密封基板是图 1D 中的有机发光设备的蚀刻的玻璃基板 41。

[0045] 有机发光设备 12、22、32 和 42 可通过沉积形成,并且其中每一个都包括顺序沉积的第一电极、有机层和第二电极。第一电极可以是阴极,而第二电极可以是阳极。有机层可包括空穴注入层、空穴传输层、发光层和电子注入层、和 / 或电子传输层。

[0046] 密封基板 11、21、31 和 41 可包括例如玻璃或者透明塑料的绝缘材料。用于防止湿气渗入的保护层可形成在塑料基板的内表面上。保护层可耐热、耐化学品、耐潮湿。当密封基板 11、21、31 和 41 由透明塑料组成时,它们可以用于前发射型设备。

[0047] 对用于后发射型设备的情况,有机发光单元 12、22、32 和 42 中每一个的第一电极可以是透明电极,而有机发光单元 12、22、32 和 42 中每一个的第二电极可以是反射电极。另一方面,对用于前发射型设备的情况,有机发光单元 12、22、32 和 42 中每一个的第一电极可以是反射电极,而有机发光单元 12、22、32 和 42 中每一个的第二电极可以是透明电极。第一电极分别装配在接近密封基板 11、21、31 和 41 的一侧,而第二电极分别装配在接近基板 10、20、30 和 40 的一侧。

[0048] 可进一步在第二电极的上表面上形成保护层,以便使有机发光单元 12、22、32 和 42 平坦化,并提供耐热、耐化学品和耐潮湿的性能。保护层可由诸如金属氧化物或者金属氮化物之类的无机材料组成。

[0049] 由密封基板 11、21、31 和 41 以及基板 10、20、30 和 40 定义的内部空间可保持在真空状态或者填充惰性气体。

[0050] 只要可获得足够的透光率,透明吸湿层 13、23、33 和 43 可尽可能的厚。例如,透明吸湿层 13、23、33 和 43 的厚度可为约 $0.1\ \mu\text{m}$ 到约 $300\ \mu\text{m}$ 。如果厚度小于 $0.1\ \mu\text{m}$,则对水分的吸收被降低。如果厚度大于约 $300\ \mu\text{m}$,则将大于密封剂中的密封条的尺寸,透明吸湿层 13、23、33 和 43 与阴极接触,能够渗入湿气的区域将增大。

[0051] 当密封基板 11、21、31 和 41 由如图 1D 所示的蚀刻的玻璃基板形成时,透明吸湿层 13、23、33 和 43 的厚度为约 $0.1\ \mu\text{m}$ 到约 $300\ \mu\text{m}$ 。如果透明吸湿层 13、23、33 和 43 的厚度小于 $0.1\ \mu\text{m}$,则对水分的吸收被降低。如果透明吸湿层 13、23、33 和 43 的厚度大于约 $300\ \mu\text{m}$,则将大于蚀刻玻璃基板的蚀刻深度 (h),透明吸湿层 13、23、33 和 43 将与阴极接触。

[0052] 当密封基板 11、21、31 和 41 是平板玻璃基板时,透明吸湿层 13、23 和 33 的厚度为约 0.1 到约 $70\ \mu\text{m}$ 。

[0053] 透明吸湿层 13、23、33 和 43 可为选自如下的化合物:例如锂或者钠的碱金属的氧化物、例如钙或者钡的碱土金属的氧化物、金属卤化物,金属硫酸盐、金属高氯酸盐、五氧化二磷 (P_2O_5),所以这些化合物具有平均粒径为约 100nm 或者更小,尤其是 20nm 到 100nm 。

[0054] 碱金属氧化物可以是氧化锂 (Li_2O)、氧化钠 (Na_2O) 或者氧化钾 (K_2O)。碱土金属氧化物可以是氧化钡 (BaO)、氧化钙 (CaO) 或者氧化镁 (MgO)。金属硫酸盐可以是硫酸锂 (Li_2SO_4)、硫酸钠 (Na_2SO_4)、硫酸钙 (CaSO_4)、硫酸镁 (MgSO_4)、硫酸钴 (CoSO_4)、硫酸镓 ($\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$)、硫酸钛 ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$) 或者硫酸镍 (NiSO_4)。金属卤化物可以是氯化钙 (CaCl_2)、氯化镁 (MgCl_2)、氯化锶 (SrCl_2)、氯化钇 (YCl_3)、氯化铜 (CuCl_2)、氟化铯 (CsF)、氟化钽 (TaF_5)、氟化铌 (NbF_5)、溴化锂 (LiBr)、溴化钙 (CaBr_2)、溴化铈 (CeBr_3)、溴化硒 (SeBr_2)、溴化钒

(VBr₂)、溴化镁 (MgBr₂)、碘化钡 (BaI₂)、或者碘化镁 (MgI₂)。金属高氯酸盐可以是高氯酸钡 (Ba(ClO₄)₂) 或者高氯酸镁 (Mg(ClO₄)₂)。

[0055] 以下详细描述根据上述一个实施方式的具有透明吸湿层的有机发光设备的制造方法。

[0056] 首先,具有包括顺序成层的第一电极、有机层和第二电极的有机发光单元形成在基板上。随后,粒子形式的金属氧化物和金属盐中的至少一种与溶剂、光吸收材料和粘合剂混合以获得可形成透明吸湿层的组合物。该组合物可进一步含有分散剂。

[0057] 用于形成透明吸湿层的组合物可根据下述方法制备。

[0058] 首先,作为干燥剂的金属氧化物和金属盐中的至少一种和光吸收材料与溶剂混合。如有需要,分散剂可进一步添加到混合物中。该混合物被物理研磨以获取含有纳米尺寸的干燥剂的分散体。随后,该分散体与粘合剂混合以制备用于形成透明吸湿层的组合物。

[0059] 用于形成透明吸湿层的组合物中固体含量为基于组合物总重量的约 2wt% 到约 25wt%。如果溶液中的固体含量低于约 2wt%,则透明吸湿层的吸湿能力低。如果溶液中的固体含量高于约 25wt%,则透光率降低而模糊增加,导致所产生的吸湿层不透明或者半透明。

[0060] 制备了用于形成透明吸湿层的组合物之后,该组合物被涂覆到密封基板的内表面上,干燥,随后固化获得透明吸湿层。

[0061] 涂覆可利用浸涂、旋涂、喷涂、分配或者丝网印刷实现。但是,从可用性角度来看优选丝网印刷。

[0062] 当利用丝网印刷形成透明吸湿层时,组合物中的粘合剂和溶剂起到保持待印刷的组合物流动性的载体的作用。用于印刷的组合物可具有约 500 到约 20000cps 的粘度。如果组合物的粘度不在上述范围内,则印刷的可用性降低。

[0063] 固化可利用热固化或者 UV 固化实现。热固化可在约 100℃ 到 250℃ 下进行。如果热固化的温度高于 250℃,则由于粒子的预烧结将导致粒子的比表面积减少,因此减少了对水分的吸收,并且粘合剂也由于加热而分解。如果热固化的温度低于 100℃,则溶剂保留在透明吸湿层中或者透明吸湿层不被固化,导致设备在密封之后可能被损坏。

[0064] 组合物中的粘合剂的量在约 10 到约 5000 重量份的范围内,基于 100 重量份的金属氧化物和金属盐中的至少一种。如果粘合剂的量低于约 10 重量份,则无法容易地获得透明吸湿层。如果粘合剂的量大于约 5000 重量份,则吸湿能力降低。

[0065] 溶液中的分散剂的量在约 1 到约 100 重量份的范围内,基于 100 重量份的金属氧化物和金属盐中的至少一种。如果分散剂的量低于约 1 重量份,则无法容易地获得透明吸湿层。如果分散剂的量大于约 100 重量份,则吸湿能力降低。

[0066] 溶剂可以是能够在其中分散金属氧化物或者金属盐粒子的任何溶剂。溶剂的特定例子包括:乙醇、甲醇、丙醇、丁醇、异丙醇、甲基乙基酮、丙二醇、1-单甲基醚 (PGM)、异丙基纤维素 (IPC)、甲基溶纤剂™(2-乙氧基乙醇)(得克萨斯州,米德兰 Dow 化学公司)(MC),以及乙基溶纤剂™(EC)。溶剂的量约为 100 到 1900 重量份,基于 100 重量份的金属氧化物和金属盐中的至少一种。

[0067] 根据上述方法形成的透明吸湿层是厚度为约 0.1 μm 到约 300 μm 的薄层或者厚层,并具有优良的吸湿和氧吸收特性。

[0068] 根据本发明实施方式的透明吸湿层具有约 95% 到约 98% 的透光率, 以及约 30% 到约 50% 的吸湿率。

[0069] 当透明吸湿层的厚度为约 100 μm 到约 300 μm 时, 其透光率为约 95% 或者更高, 典型地是约 96% 到约 98%, 吸湿率为约 30% 到约 40%, 雾度 (haze) 为约 1.0 或者更少, 典型地是约 0.2 到约 0.8。

[0070] 在密封基板上制备了具有透明吸湿层的密封基板之后, 将密封剂利用丝网印刷或分配器涂覆在有机发光单元的外部的基板和密封基板中的至少一个上。随后, 基板与密封基板相结合以获得根据本发明实施方式的有机发光设备。

[0071] 当基板与密封基板结合之后, 抗反射层形成在密封基板的外表面上时, 该抗反射层利用层压技术形成在密封基板上。

[0072] 进一步, 通过上述方法所制造的有机发光设备的内部空间抽真空或者填充惰性气体, 并且在基板与密封基板结合之后, 利用例如 UV 光、可见光或者加热固化密封剂。

[0073] 利用该方法形成的透明吸湿层在吸收水分之前和之后都是透明的。

[0074] 根据本发明实施方式的有机发光设备可以是前发射型、后发射型或者双发射型。

[0075] 根据本发明实施方式的有机发光设备的驱动方法没有特殊限制; 无源矩阵 (PM) 驱动和主动式矩阵 (AM) 驱动都可采用。

[0076] 根据本发明的实施方式, 通过适当地控制透明吸湿层中的光吸收材料的量, 透明吸湿层的透光率能够控制在约 40% 到 60% 的范围内。此外, 透明吸湿层基本上是光滑的且不会引起所显示图像失真, 因此可以用于前发射型显示器。因此, 附着在密封层的外表面上, 以提高对比度并保护玻璃基板免遭外部碰撞的具有约 50% 的透光率的偏振膜, 可以替换为具有约 90% 的透光率的抗反射膜。

[0077] 以下, 将参照下述实施例更加详细地描述本发明的实施方式。但是, 这些实施例例仅用于说明的目的, 而非用于限制实施方式的范围。

[0078] 实施例 1

[0079] 100 重量份的无水氧化钙 (CaO) (平均粒径 70nm), 10 重量份的有机 / 无机复合硅氧烷, 环氧环己基三甲氧基硅烷作为分散剂, 以及 5 重量份的钛黑 (TiO) 与 400 重量份的无水乙醇混合, 并研磨 24 小时, 以获取具有平均粒径 70nm 的粒子的分散体。所获取的分散体与 3000 重量份的有机粘合剂, 聚氨酯丙烯酸酯混合, 以制备用于形成透明吸湿层的组合物。分散在溶液中的钛黑的平均粒径为 0.1 μm 或者更少。

[0080] 该组合物被印刷在蚀刻的钠玻璃基板的内表面上, 并在随后在 100 $^{\circ}\text{C}$ 热处理并 UV 固化, 以形成透明吸湿层。

[0081] 作为密封剂的环氧树脂涂覆在形成有透明吸湿层的钠玻璃基板的至少一部分上, 以及形成有第一电极、有机层和第二电极的玻璃基板的至少一部分上。随后, 结合这两个基板, 完成有机发光设备的制造。

[0082] 实施例 2

[0083] 采用与实施例 1 中相同的方法制造有机发光设备, 区别在于采用 2 重量份的钛黑以形成透明吸湿层。

[0084] 实施例 3

[0085] 采用与实施例 1 中相同的方法制造有机发光设备, 区别在于采用碳黑代替钛黑以

形成透明吸湿层。

[0086] 实施例 4

[0087] 采用与实施例 1 中相同的方法制造有机发光设备, 区别在于采用铝酸钴代替钛黑以形成透明吸湿层。

[0088] 实施例 5

[0089] 采用与实施例 1 中相同的方法制造有机发光设备, 区别在于采用银胶代替钛黑以形成透明吸湿层。

[0090] 实施例 6

[0091] 采用与实施例 1 中相同的方法制造有机发光设备, 区别在于采用金-钌胶代替钛黑以形成透明吸湿层。

[0092] 实施例 7

[0093] 采用与实施例 1 中相同的方法制造有机发光设备, 区别在于采用黑色染料代替钛黑以形成透明吸湿层。

[0094] 实施例 1 到 7 中形成的透明吸湿层相对于其自身重量具有 30% 的最大吸湿率, 以及 95% 或者更大的透光率。

[0095] 对比例 1

[0096] 采用与实施例 1 中相同的方法制造有机发光设备, 区别在于没有透明吸湿层形成在钠玻璃基板的顶面上。

[0097] 对比例 2

[0098] 常见的吸气剂 (HD-204, 日本东京的 Dynic 公司) 在 soda 玻璃基板上形成。作为密封剂的环氧树脂应用到钠玻璃基板的至少一部分上, 以及形成有第一电极、有机层和第二电极的玻璃基板的至少一部分上。随后, 两个基板通过压制而结合, 以此完成有机发光设备的制造。

[0099] 实施例 1 ~ 3 以及对比例 1 中获得的透明吸湿层的透光率被测量。结果如图 3 所示。

[0100] 参见图 3, 实施例 1 和实施例 3 中获得的透明吸湿层的透光率几乎与透光率约 50% 的偏振膜相等。其中光吸收材料的量被减少的根据实施例 2 的透明吸湿层的透光率约为 75%。换句话说, 根据本发明的实施方式, 通过调整光吸收材料的量, 透明吸湿层的透光率能够在 40% ~ 90% 的范围内调整。

[0101] 实施例 1 以及对比例 1 和 2 中获得的有机发光设备贮存在 70℃ 和 90% RH 条件下, 利用透镜随时间推移观测其图像。结果如图 4 所示。

[0102] 实施例 1 ~ 5 以及对比例 1 和 2 中获取的有机发光设备贮存在 70℃ 和 90% RH, 透镜观测亮度随时间的变化。

[0103] 结果, 在 70℃ 和 90% RH 的条件下, 亮度的降低被加速, 当转换成时间时, 对应于 20,000 到 30,000 小时, 90% 的初始亮度可维持到 500 小时。初始亮度水平等于或者大于当采用常规不透明干燥剂 (对比例 2) 的情况。

[0104] 根据本发明的实施方式, 与利用常规吸气剂的发光设备相比, 具有较大的吸湿率以及较长的寿命的前发射型有机发光设备可采用透明吸湿层来制备。根据本发明的实施方式, 透明吸湿层具有优良的吸湿特性和氧吸收特性, 以及延长的寿命。此外, 通过添加诸如

黑色颜料、黑色染料、金属纳米胶体等具有 30nm 及以下粒径的光吸收材料,透明吸湿层的透光率能够控制在 40%到 90%的范围之内,以此降低外部的光反射并提高对比度。此外,透明吸湿层具有 40%到 60%的透光率,能够提高对比度,并且透明的抗反射膜能够以较低的成本替代透光率为 50%的常规吸湿层和偏振膜。被进一步处理的蚀刻的玻璃基板或者未蚀刻的玻璃基板能够用作前基板。因此,当采用蚀刻玻璃基板时出现的结构性缺点(破碎特点)能够被克服。

[0105] 尽管本发明的实施方式已经被具体地显示并参考示例性实施方式进行了描述,本领域的普通技术人员应能理解在不背离由权利要求所限定的本发明实施方式的精神和范围的前提下,可以在形式和细节上做出各种改变。

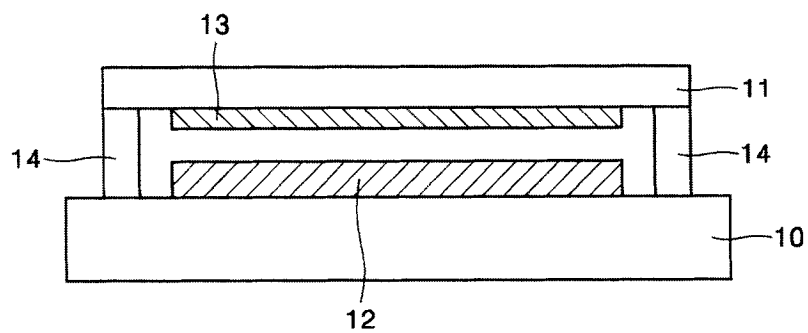


图 1A

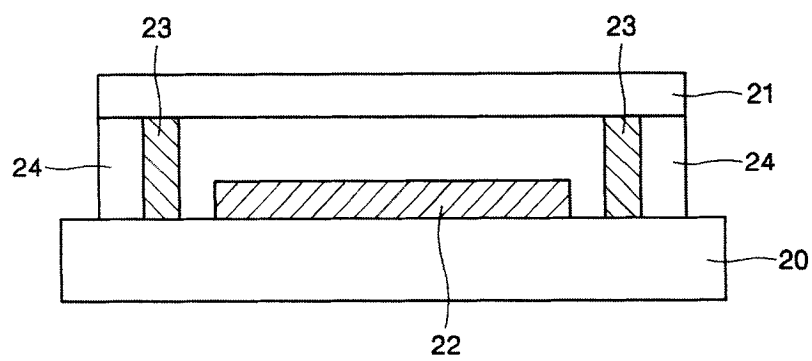


图 1B

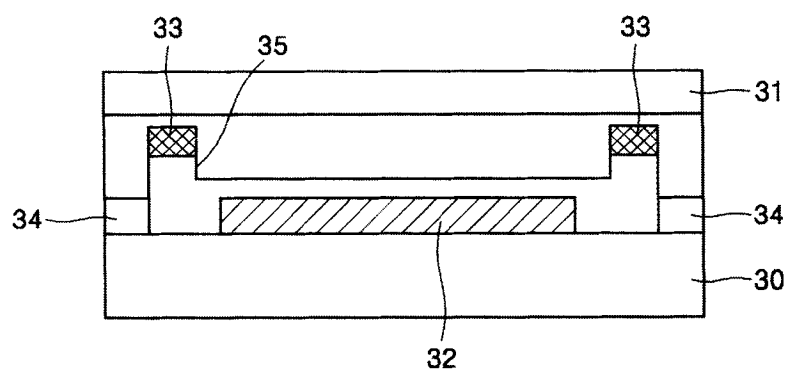


图 1C

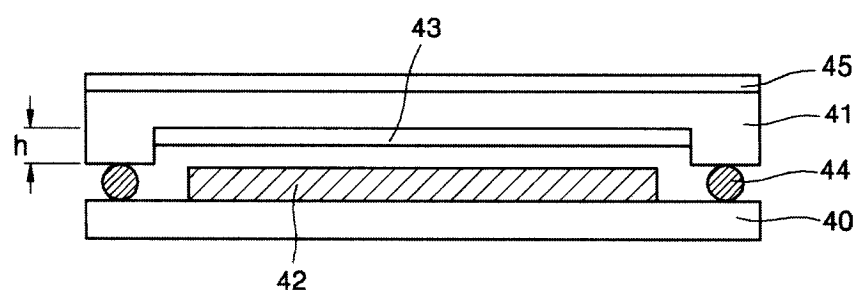


图 1D

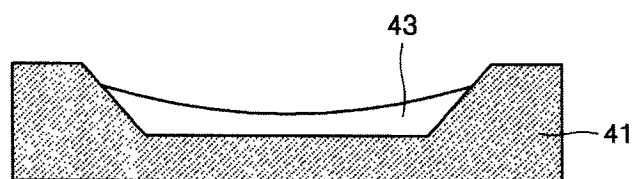


图 2A

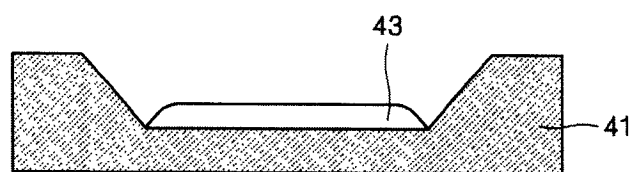


图 2B

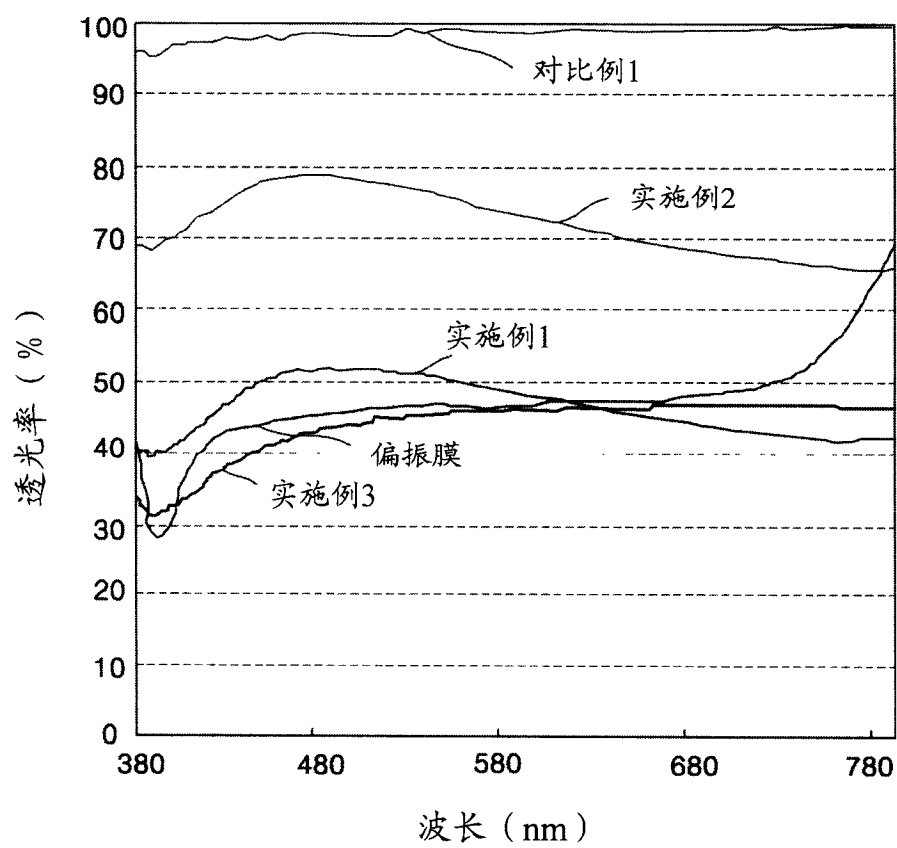


图 3

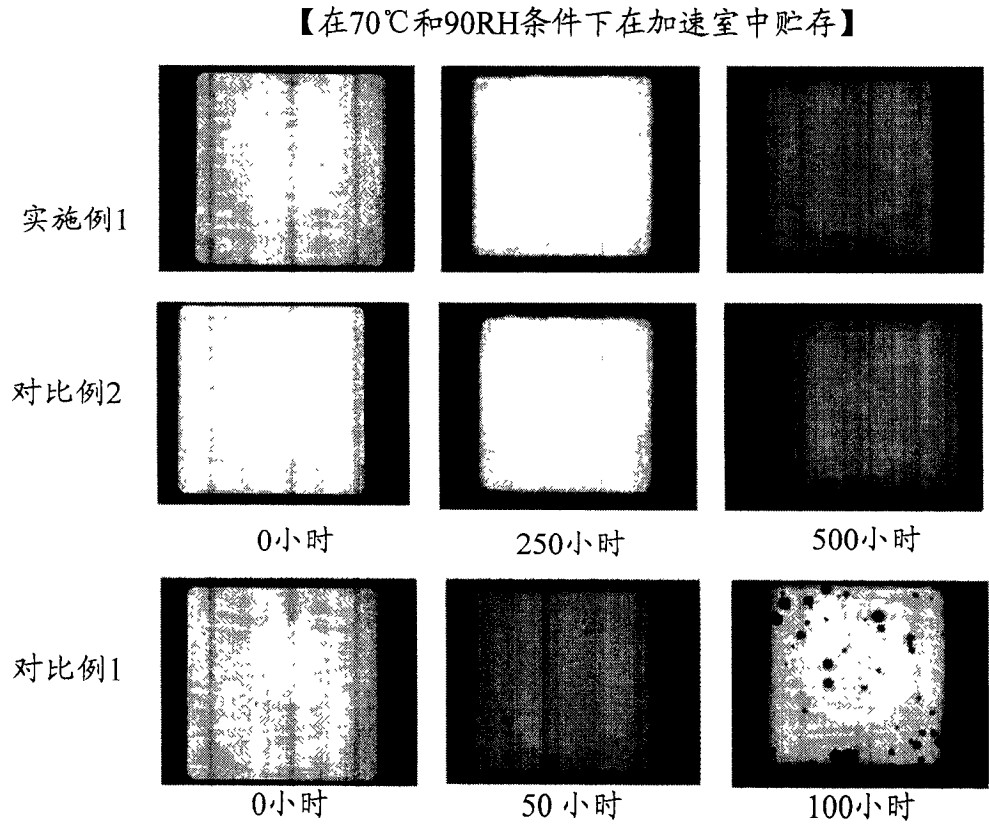


图 4

专利名称(译)	有机发光设备及其制造方法		
公开(公告)号	CN1832643B	公开(公告)日	2011-06-22
申请号	CN200510132641.3	申请日	2005-12-20
[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)	三星移动显示器株式会社		
[标]发明人	赵尹衡 李钟赫 金元钟 吴敏镐 崔镇白		
发明人	赵尹衡 李钟赫 金元钟 吴敏镐 崔镇白		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/56 H05B33/04		
CPC分类号	H01L2251/5369 B82Y30/00 B82Y20/00 H01L51/5237 H01L51/5284 H01L51/5259		
代理人(译)	王琦 宋志强		
优先权	1020040108819 2004-12-20 KR		
其他公开文献	CN1832643A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

公开了一种具有适用于前发射型的透明吸湿层和改进对比度的有机发光设备，以及所提供的有机发光设备的制造方法。该有机发光设备包括：基板；密封基板；置于所述基板和密封基板之间的有机发光单元以及透明吸湿层，该透明吸湿层包括：具有约100nm或者更小平均粒径的金属氧化物和金属盐中的至少一种、粘合剂以及吸收可见波长范围内的光的光吸收材料。

