



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103956373 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 30

(21) 申请号 201310697551. 3

(22) 申请日 2013. 12. 18

(71) 申请人 上海天马有机发光显示技术有限公司

地址 201201 上海市浦东新区汇庆路 889 号

申请人 天马微电子股份有限公司

(72) 发明人 谢再锋

(51) Int. Cl.

H01L 27/32(2006. 01)

H01L 21/77(2006. 01)

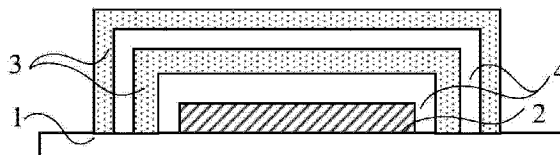
权利要求书3页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

一种疏水有机薄膜封装的有机发光显示装置及其制造方法

(57) 摘要

本发明公开了一种疏水有机薄膜封装的有机发光显示装置及其制造方法和疏水有机复合材料。该有机发光显示装置包括：一基板；形成于所述基板上的有机发光单元；形成于所述有机发光单元上的薄膜封装层；所述薄膜封装层包括至少一疏水有机层，且为所述薄膜封装层的最外层结构。使得在水汽进入 OLED 时，第一道防线就是具有超强水汽阻挡能力的疏水有机层，从而阻隔了湿气的进一步浸入；另外，疏水有机层能够消除无机阻隔层所产生的应力，使得整体薄膜封装层的应力最小化。



10

1. 一种有机发光显示装置,包括:
 - 一基板;
 - 形成于所述基板上的有机发光单元;
 - 形成于所述有机发光单元上的薄膜封装层;
 - 所述薄膜封装层包括至少一疏水有机层,且为所述薄膜封装层的最外层结构。
2. 如权利要求1所述的有机发光显示装置,其特征在于,所述疏水有机层与水汽的浸润角度为 90° - 170° 。
3. 如权利要求2所述的有机发光显示装置,其特征在于,所述疏水有机层与水汽的浸润角度为 110° - 160° 。
4. 如权利要求1所述的有机发光显示装置,其特征在于,所述疏水有机层为氟化的杂化聚合物有机膜;
 - 所述氟化的杂化聚合物有机膜包含以下原子百分比的元素:氟原子F,含量为10-50at%;硅原子Si,含量为1-30at%;氧原子O,含量1-30at.%;碳原子C,含量15-50at. %。
5. 如权利要求1所述的有机发光显示装置,其特征在于,所述薄膜封装层还包括至少一设置于所述有机发光单元与所述疏水有机层之间的无机阻隔层。
6. 如权利要求5所述的有机发光显示装置,其特征在于,所述薄膜封装层由所述疏水有机层与所述无机阻隔层交替周期性层叠构成,且所述疏水有机层为所述薄膜封装层的最外层结构。
7. 如权利要求6所述的有机发光显示装置,其特征在于,所述疏水有机层与所述无机阻隔层交替周期数 N , $1 \leq N \leq 10$, N 为正整数。
8. 如权利要求7所述的有机发光显示装置,其特征在于,所述疏水有机层与所述无机阻隔层交替周期数 N , $1 \leq N \leq 5$, N 为正整数。
9. 如权利要求1所述的有机发光显示装置,其特征在于,所述疏水有机层的厚度范围为500nm-3000nm。
10. 如权利要求5所述的有机发光显示装置,其特征在于,所述无机阻隔层的厚度范围为300nm-1000nm。
11. 如权利要求5所述的有机发光显示装置,其特征在于,所述薄膜封装层的厚度范围为0.5-10 μ m。
12. 如权利要求4所述的有机发光显示装置,其特征在于,所述疏水有机层由包括氟化硅烷和硅烷的前驱体形成。
13. 如权利要求12所述的有机发光显示装置,其特征在于,所述疏水有机层由包括十七氟癸基三甲氧基硅烷和四甲基硅烷的前驱体形成。
14. 如权利要求12所述的有机发光显示装置,其特征在于,所述疏水有机层是由等离子增强气相化学沉积法形成。
15. 如权利要求5所述的有机发光显示装置,其特征在于,所述无机阻隔层是由金属氧化物、金属氮化物、氧化硅或氮化硅中的一种或一种以上的材料形成。
16. 如权利要求15所述的有机发光显示装置,其特征在于,所述无机阻隔层是由原子层沉积法、等离子增强气相化学沉积法或物理气相沉积法形成。
17. 一种有机发光显示装置的制造方法,包括:

步骤 S1 :提供一基板,在所述基板上形成有机发光单元 ;

步骤 S2 :形成覆盖所述有机发光单元的薄膜封装层 ;

所述步骤 S2 具体包括 :通过等离子增强气相化学沉积法形成至少一覆盖所述有机发光单元的疏水有机层 ;

其中,所述薄膜封装层包括至少一疏水有机层,且为所述薄膜封装层的最外层结构。

18. 如权利要求 17 所述的有机发光显示装置的制造方法,其特征在于,所述步骤 S2 包括 :步骤 S21 和步骤 S22,

其中,步骤 S21 具体包括 :通过原子层沉积法、等离子增强气相化学沉积法或物理气相沉积法形成覆盖所述有机发光单元的无机阻隔层 ;

步骤 S22 具体包括 :通过以等离子增强气相化学沉积法形成覆盖所述无机阻隔层的疏水有机层。

19. 如权利要求 18 所述的有机发光显示装置的制造方法,其特征在于,所述制造方法还包括 :

步骤 S3 :M 次重复所述步骤 S2,形成由所述疏水有机层与所述无机阻隔层交替周期性层叠构成的薄膜封装层, $0 \leq M \leq 10$,M 为正整数。

20. 如权利要求 17 所述的有机发光显示装置的制造方法,其特征在于 ;所述疏水有机层与水汽的浸润角度为 $90^{\circ} - 170^{\circ}$ 。

21. 如权利要求 17 所述的有机发光显示装置的制造方法,其特征在于,所述疏水有机层与水汽的浸润角度为 $110^{\circ} - 160^{\circ}$ 。

22. 如权利要求 17 所述的有机发光显示装置的制造方法,其特征在于,所述疏水有机层为氟化的杂化聚合物有机膜 ;

所述氟化的杂化聚合物有机膜包含以下原子百分比的元素 :氟原子 F,含量为 10-50at% ;硅原子 Si,含量为 1-30at%,氧原子 O,含量 1-30at. % ;碳原子 C,含量 15-50at. %。

23. 如权利要求 22 所述的有机发光显示装置的制造方法,其特征在于,所述疏水有机层是由包括氟化硅烷和硅烷为前驱体形成。

24. 如权利要求 23 所述的有机发光显示装置的制造方法,其特征在于,所述疏水有机层是包括十七氟癸基三甲氧基硅烷和四甲基硅烷为前驱体形成。

25. 如权利要求 18 所述的有机发光显示装置的制造方法,其特征在于,所述无机阻隔层是由金属氧化物、金属氮化物、氧化硅或氮化硅中的一种或一种以上的材料形成。

26. 一种疏水有机复合材料,包括 :以氟化硅烷和硅烷为前驱体,制得的氟化的杂化聚合物有机膜 ;

所述氟化的杂化聚合物有机膜包含以下原子百分比的元素 :氟原子 F,含量为 10-50at% ;硅原子 Si,含量为 1-30at%,氧原子 O,含量 1-30at. % ;碳原子 C,含量 15-50at. %。

27. 如权利要求 26 所述的疏水有机复合材料,其特征在于,所述氟化硅烷包括十七氟癸基三甲氧基硅烷,所述硅烷包括四甲基硅烷,通过等离子增强气相化学沉积法制得所述氟化的杂化聚合物有机膜。

28. 一种疏水有机复合材料的制备方法,包括 :

反应室压强小于 100Pa 条件下,提供一基板,所述基板的温度低于 100°C ;

以氟化硅烷和硅烷为前驱体,并以惰性气体为载气,其中氟化硅烷与硅烷的流量比为

0. 1-10 ;

通过等离子增强气相化学沉积法将所述氟化硅烷和硅烷沉积在所述基板上,形成氟化的杂化聚合物有机膜;

所述氟化的杂化聚合物有机膜包含以下原子百分比的元素: ;氟原子 F, 含量为 10-50at%;硅原子 Si, 含量为 1-30at%, 氧原子, 含量 1-30at. %;碳原子, 含量 15-50at. %。

29. 如权利要求 28 所述的疏水有机复合材料的制备方法,其特征在于,所述氟化硅烷为十七氟癸基三甲氧基硅烷,所述硅烷为四甲基硅烷;十七氟癸基三甲氧基硅烷与四甲基硅烷的流量比为 1:1。

30. 如权利要求 28 所述的疏水有机复合材料的制备方法,其特征在于,所述反应室压强为 25-50Pa ;所述基板的温度为 50-70℃。

一种疏水有机薄膜封装的有机发光显示装置及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机发光显示技术领域,尤其涉及一种疏水有机薄膜封装的有机发光显示装置及其制造方法和疏水有机复合材料。

背景技术

[0002] 有机发光显示器,即一般所称为的 OLED 显示器,由于其自身具有发光的功能,与传统的液晶显示器相比,具有更低的功耗,同时还要拥有高亮度和高响应速度,已经成为显示领域目前主流的研究对象。

[0003] 由于 OLED 显示器中起到发光功能的有机发光层,对水汽和氧气等外部环境因素十分敏感,如果将 OLED 显示器支架暴露在有水汽或者氧气的环境中,会使得器件性能急剧下降或者完全损坏。为了提高 OLED 的使用寿命和器件的稳定性,必须通过密封工艺将器件进行封装。如一种现有的有机发光二极管(OLED)显示器,采用多个阻隔层构成的封装结构来起到隔绝湿气和氧气,但是由于目前一般来说,阻隔层是由无机材料所制成的,会存在一定的问题,例如,由于各个薄膜层均采用无机材料,沉积后的薄膜存在内部应力过大,产品可靠性低;无机材料的沉积方式难以避免存在缺陷(defect),例如微小裂纹(micro-crack),异物的掺杂等问题从而影响封装的效果。另外的,目前还有采用聚合物/阻隔层/聚合物层/阻隔层这样的封装结构,但是由于采用的聚合物层,需要进行平坦化的处理,而且其平坦化的程度对封装的效果影响很大,使得整个制程十分复杂,且聚合物层没有隔水性能。

发明内容

[0004] 针对现有技术中存在的问题,本发明的目的是提供一种疏水有机薄膜封装的有机发光显示装置及其制造方法和疏水有机复合材料。

[0005] 根据本发明的一个示范性的实施例,提供一种有机发光显示装置,包括:一基板;形成于所述基板上的有机发光单元;形成于所述有机发光单元上的薄膜封装层;所述薄膜封装层包括至少一疏水有机层,且为所述薄膜封装层的最外层结构。

[0006] 根据本发明的一个示范性的实施例,提供一种有机发光显示装置的制造方法,包括:

[0007] 步骤 S1:提供一基板;在所述基板上形成有机发光单元;

[0008] 步骤 S2:形成覆盖所述有机发光单元的薄膜封装层;

[0009] 所述步骤 S2 具体包括:通过等离子增强气相化学沉积法形成至少一覆盖所述有机发光单元的疏水有机层;

[0010] 其中所述薄膜封装层包括至少一疏水有机层,且为所述薄膜封装层的最外层结构。

[0011] 根据本发明的一个示范性的实施例,提供一种疏水有机复合材料,包括:以氟化硅烷和硅烷为前驱体,通过等离子增强气相化学沉积法(PECVD)制得的氟化的杂化聚合物有

机膜；

[0012] 所述氟化的杂化聚合物有机膜包含以下原子百分比的元素：氟原子 F，含量为 10-50at%；硅原子 Si，含量为 1-30at%，氧原子 O，含量 1-30at.%；碳原子 C，含量 15-50at.%。

[0013] 根据本发明的一个示范性的实施例，提供一种疏水有机复合材料的制备方法，包括：

[0014] 反应室压强小于 100Pa 条件下，提供一基板，所述基板的温度低于 100℃；

[0015] 以氟化硅烷和硅烷为前驱体，并以惰性气体为载气，其中氟化硅烷与硅烷的流量比为 0.1-10；

[0016] 通过等离子增强气相化学沉积法(PECVD)将所述氟化硅烷和硅烷沉积在所述基板上，形成氟化的杂化聚合物有机膜；

[0017] 所述氟化的杂化聚合物有机膜包含以下原子百分比的元素：氟原子 F，含量为 10-50at%；硅原子 Si，含量为 1-30at%，氧原子，含量 1-30at.%；碳原子，含量 15-50at.%。

[0018] 由经上述的技术方案，与现有技术相比，本发明公开了一种疏水有机薄膜封装的有机发光显示装置及其制造方法和疏水有机复合材料。该有机发光显示装置包括：一基板；形成于所述基板上的有机发光单元；形式于所述有机发光单元上的薄膜封装层；所述薄膜封装层包括至少一疏水有机层，且为所述薄膜封装层的最外层结构。使得在水汽进入 OLED 时，第一道防线就是具有超强水汽阻挡能力的疏水有机层，从而阻隔了湿气的进一步浸入；另外，疏水有机层能够消除无机阻隔层所产生的应力，使得整体薄膜封装层的应力最小化。

[0019] 另外，以往工艺中的聚合物阻隔层一般会采用紫外线(UV)固化或热固化等方式形成薄膜层，而本发明中采用等离子增强气相化学沉积法(PECVD)方法，以硅烷和氟化硅烷作为前驱体，等离子聚合形成疏水有机层，该结构可因工艺条件而使得所含成分有所改变。因此可以轻松根据需求而调整疏水有机层性质；另外，疏水有机层含有 C-F、Si-C、Si-O-Si、C-H 等化学键。

附图说明

[0020] 为了更清楚地说明本发明实施例中的技术方案，下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0021] 图 1 为第一实施例中公开的有机发光显示装置的示意图；

[0022] 图 2 为第二实施例中公开的有机发光显示装置的示意图；

[0023] 图 3 为第二实施例中公开的又一有机发光显示装置的示意图；

[0024] 图 4 为第二实施例中公开的另一有机发光显示装置的示意图；

[0025] 图 5 为第三实施例中公开的有机发光显示装置的示意图；

[0026] 图 6 为第四实施例中公开的有机发光显示装置的制造方法的示意图；

[0027] 图 7a-7d 为第四实施例中公开的有机发光显示装置的制造方法的流程图；

[0028] 图 8 为气体在固体表面形成的液滴原理图。

具体实施方式

[0029] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0030] 为了更清楚地说明本发明,未涉及说明的部件将从附图中省略,且相同的附图标记在全文中表示相同元件。

[0031] 此外,为了便于说明而随意地示出了附图所示各结构组件的尺寸和厚度,本发明并不限于这些图示。

[0032] 在附图中,为了清楚起见而放大了层、膜、面板、区域的厚度。应理解的是,当诸如层、膜、区域或基板的元件被称为在另一元件“上”时,它可直接在另一元件上,或者也可存在插入元件。相比之下,当元件被称为“直接”在另一元件“上”,不存在插入元件。

[0033] 本发明公开了一种疏水有机薄膜封装的有机发光显示装置及其制造方法和疏水有机复合材料。该有机发光显示装置包括:一基板;形成于所述基板上的有机发光单元;形成于所述有机发光单元上的薄膜封装层;所述薄膜封装层包括至少一疏水有机层,且为所述薄膜封装层的最外层结构。使得在水汽进入 OLED 时,第一道防线就是具有超强水汽阻挡能力的疏水有机层,从而阻隔了湿气的进一步浸入;另外,疏水有机层能够消除无机阻隔层所产生的应力,使得整体薄膜封装层的应力最小化。

[0034] 另外,以往工艺中的有机阻隔层一般会采用紫外线(UV)固化或热固化等方式形成薄膜层,而本发明中采用等离子增强气相化学沉积法(PECVD)方法,以硅烷和氟化硅烷作为前驱体,等离子聚合形成疏水有机层,该结构因工艺条件而成分有所改变。因此可以轻松根据需求而调整疏水有机层性质;疏水有机层含有 C-F、Si-C、Si-O-Si、C-H 等化学键。

[0035] 如图 1 所示,在本发明的第一实施例中公开了一种疏水有机薄膜封装的有机发光显示装置 10,包括:一基板 1、有机发光单元 2、薄膜封装层,其中薄膜封装层包括至少一疏水有机层 3。

[0036] 具体来说,有机发光单元 2 形成于基板上 1;有机发光单元 2 形成于薄膜封装层上;薄膜封装层包括至少一疏水有机层 3,且为薄膜封装层的最外层结构。

[0037] 其中,疏水有机层 3 与水汽的浸润角度为 $90^{\circ} - 170^{\circ}$,更为优选地,疏水有机层与水汽的浸润角度为 $110^{\circ} - 160^{\circ}$ 。

[0038] 请参考图 8,为气体在固体表面形成的液滴原理图,其中满足以下公式:

$$[0039] \quad \gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta_c$$

[0040] 其中: θ_c ,是由液体在三相(液体、固体、气体)交点处的夹角,一般称为接触角;

[0041] r_{sg} 为固体和气体之间的表面张力; r_{sl} 为固体和液体之间的表面张力; r_{lg} 为液体和气体之间的表面张力。

[0042] 当水汽在某种材料表面的接触角 θ_c 大于 90° ,该材料的表面是会被水汽所浸润的,该种材料即为疏水性材料。故为了防止水汽等浸润到有机发光单元 2,薄膜封装层中设置至少位于最外层的疏水有机层 3,由于其与水汽的浸润角度为 $90^{\circ} - 170^{\circ}$,大于 90° ,属于良好的隔水材料。从而将阻隔水汽快速渗透到有机发光显示装置 10 的内部中,增加了水汽渗透的滞后时间(Lag time)和有机发光单元 2 等器件的使用寿命。

[0043] 对于疏水有机层 3,可以是氟化的杂化聚合物有机膜,该有机膜具有很强的疏水

性,是由具有疏水性的氟化硅烷和硅烷为前驱体,通过等离子增强气相化学沉积法形成制成的。一般来说,较为优选的选择十七氟癸基三甲氧基硅烷(FAS-17)和四甲基硅烷(TMS)为前驱体制得,所制得的氟化的杂化聚合物有机膜,其中包含以下原子百分比的元素:氟原子F,含量为10-50at%;硅原子Si,含量为1-30at%,氧原子O,含量1-30at.%;碳原子C,含量15-50at. %。

[0044] 另外,该氟化的杂化聚合物有机膜包括C-F、Si-C、Si-O-Si、C-H等化学键,使得其具有很强的疏水性。

[0045] 如图2所示,在实施例一的基础上,在本发明的第二实施例中公开了一种疏水有机薄膜封装的有机发光显示装置10,其中与实施例一不同点在于:薄膜封装层还包括无机阻隔层4。其他结构与实施例一中所公开的基本一致,在此就不再一一赘述。

[0046] 具体来说,薄膜封装层还包括至少位于有机发光单元2与疏水有机层3之间的无机阻隔层4,同时疏水有机层3为薄膜封装层的最外层结构。

[0047] 其中,无机阻隔层4通过原子层沉积法(ALD)、等离子增强气相化学沉积法(PECVD)或物理气相沉积法(PVD)形成的。一般可选作为无机阻隔层4的材料由金属氧化物、金属氮化物、氧化硅或氮化硅中的一种或一种以上的材料形成,例如 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO 、 SiO_2 、 $AlON$ 、 AlN 、 $SiON$ 、 ZnO 、 ZnS 、 MgO 、 MgS 。

[0048] 另外,疏水有机层3的厚度范围为500nm-3000nm;无机阻隔层4的厚度范围为300nm-1000nm,其中疏水有机层3的厚度要大于无机阻隔层4的厚度,其目的是为了使得由疏水有机层3来消除无机阻隔层4所产生的应力,该应力的存在的对有机发光单元存在一定害处。疏水有机层3或无机阻隔层4的厚度,一般来说,是越厚防水汽的效果越好,但是实际工艺过程中,需要综合考虑整个薄膜封装层的厚度对有机发光显示装置的轻薄化的影响和其他工艺因素,故一般选择上述的厚度范围。

[0049] 对于此薄膜封装层包括位于最外层结构的疏水有机层3,无机阻隔层4(有机发光单元2与疏水有机层3之间),由于无机阻隔层4的存在,使得相对于单纯的一层疏水有机层3作为薄膜封装层,增加了水汽浸入的弯曲路径,即进一步的提高了Lag time,具有更好的隔绝水汽的作用,可以使得薄膜封装层的水蒸气透过率小于 $10^{-6}g/m^2/day$ 。另外,由于疏水有机层3还可以在一定程度上抵消无机阻隔层4带来的刚性残留应力,而造成对有机发光单元2的不良影响。

[0050] 当然对于薄膜封装层的具体结构,还可以有较为优化的一种方式:即膜封装层由疏水有机层3与无机阻隔层4交替周期性层叠构成,且疏水有机层3为薄膜封装层的最外层结构。其中,疏水有机层3与无机阻隔层4交替周期数 N , $1 \leq N \leq 10$, N 为正整数,更为优选地, $1 \leq N \leq 5$, N 为正整数。其中,薄膜封装层的厚度范围为 $0.5-10 \mu m$,当然根据疏水有机层3与无机阻隔层4的交叠数不同,其厚度是不同的,但从整体的有机发光显示装置的结构来考虑,上述的薄膜封装层的厚度是一个较好的选择。

[0051] 如图3和图4所示,其中图3中所示有机发光显示装置10中薄膜封装层与上述的有机发光显示装置(图2中所示)不同之处在与:包括2次周期性交叠的疏水有机层3与无机阻隔层4,疏水有机层3为薄膜封装层的最外层结构。

[0052] 图4中所示有机发光显示装置10中薄膜封装层与上述的有机发光显示装置(图2中所示)不同之处在与:包括3次周期性交叠的疏水有机层3与无机阻隔层4,疏水有机层

3 为薄膜封装层的最外层结构。

[0053] 对于薄膜封装层可以是由疏水有机层 3 与无机阻隔层 4 交替周期性层叠构成,其目的是为了增加了水汽浸入的弯曲路径,即进一步的提高了 Lag time,增强整体薄膜封装层的隔水汽性。另外的,如图 3 和图 4 所示,无机阻隔层 4 一般是夹在两个疏水有机层 3 之间,且无机阻隔层 4 的厚度比疏水有机层 3 小,故其在沉积工艺过程中所产生的应力可以被抵消。

[0054] 当然对于疏水有机层 3 与无机阻隔层 4 交替周期数 N,可以根据实际需要进行相应的调整,在此就不在一一阐述,附图中也不再一一示出,本发明不限于以上的实施方式。

[0055] 如图 5 所示,在实施例二的基础上,在本发明的第三实施例中公开了一种疏水有机薄膜封装的有机发光显示装置 10,其结构与实施例一中所公开的基本一致,在此就不再一一赘述。

[0056] 其中与实施例二不同点在于:

[0057] 具体来说,薄膜封装层包括多个疏水有机层 3,疏水有机层 3 为薄膜封装层的最外层结构,同时也可以是为薄膜封装层的最内层结构,即疏水有机层 3 可以是直接覆盖有机发光单元 2 的,如图 5 中所示。

[0058] 当然,疏水有机层 3 与无机阻隔层 4 可以交替周期性层叠构成薄膜封装层,且疏水有机层 3 为薄膜封装层的最外层结构,同时也可以是为薄膜封装层的最内层结构。其中,疏水有机层 3 与无机阻隔层 4 交替周期数 $N, 1 \leq N \leq 10, N$ 为正整数,更为优选地, $1 \leq N \leq 5, N$ 为正整数。其中,薄膜封装层的厚度范围为 $0.5-10 \mu m$

[0059] 当然对于疏水有机层 3 与无机阻隔层 4 交替周期数 N,可以根据实际需要进行相应的调整,在此就不在一一阐述,附图中也不再一一示出,本发明不限于以上的实施方式。

[0060] 如图 6 和图 7a-7d 所示,在实施例一、二、三的基础上,在本发明的第四实施例中公开了一种有机发光显示装置的制造方法,包括:

[0061] 步骤 S1:提供一基板 1;在基板 1 上形成有机发光单元 2,如图 7a 所示;

[0062] 步骤 S2:形成覆盖有机发光单元 2 的薄膜封装层;步骤 S2 具体包括:通过等离子增强气相化学沉积法形成至少一覆盖有机发光单元 2 的疏水有机层 3,其中薄膜封装层包括至少一疏水有机层 3,且为薄膜封装层的最外层结构,其中疏水有机层与水汽的浸润角度为 $90^\circ -170^\circ$,更优选为 $110^\circ -160^\circ$ 。

[0063] 步骤 S2 包括:步骤 S21 和步骤 S22,

[0064] 其中,步骤 S21 具体包括:以金属氧化物、金属氮化物、氧化硅或氮化硅中的一种或一种以上的材料形成,例如 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO 、 SiO_2 、 $AlON$ 、 AlN 、 $SiON$ 、 ZnO 、 ZnS 、 MgO 、 MgS ,通过原子层沉积法(ALD)、等离子增强气相化学沉积法(PECVD)或物理气相沉积法(PVD)形成覆盖有机发光单元 2 的无机阻隔层 4,其厚度范围为 $300nm-1000nm$,如图 7b 所示。其中较为优选的一种方式采用等离子增强气相化学沉积法(PECVD)形成无机阻隔层 4,其原因是由于在后续步骤 S22 中疏水有机层 3 是也通过 PECVD 形成,这样的话,两步采用相同的工艺,较为简单易行。

[0065] 步骤 S22 具体包括:以氟化硅烷和硅烷为前驱体,较为优选地,以十七氟癸基三甲氧基硅烷和四甲基硅烷为前驱体,通过等离子增强气相化学沉积法(PECVD)形成覆盖无机阻隔层 4 的疏水有机层 3,如图 7c 所示。其中,疏水有机层 3 的厚度范围为 $500nm-3000nm$,

其中疏水有机层 3 的厚度要大于无机阻隔层 4 的厚度,其目的是为了消除无机阻隔层 4 在沉积过程所产生的应力。

[0066] 另外,该有机发光显示装置制造方法还包括:

[0067] 步骤 S3 :M 次重复步骤 S2,形成由疏水有机层 3 与无机阻隔层 4 交替周期性层叠构成的薄膜封装层, $0 \leq M \leq 10$,M 为正整数。图 7d 中,仅示出 M=1,即重复 1 此步骤 S2,但不限于此。可以根据实际的产品和工艺条件进行相应的调整。

[0068] 当然,在上述步骤 S2 中:形成覆盖有机发光单元 2 的薄膜封装层,该封装薄膜封装层包括多个疏水有机层 3,该封装薄膜封装层的最内层结构可以是疏水有机层 3,即疏水有机层 3 直接覆盖在有机发光单元 2 上,同时,疏水有机层 3 也是为薄膜封装层的最外层结构,具体的成型顺序可以适应的调整。不限于以上所阐述的方法。

[0069] 另外,值得一提的是:疏水有机层 3 为氟化的杂化聚合物有机膜,具体参见实施例一中的具体阐述,在此就不再一一赘述。

[0070] 在实施例一、二、三、四的基础上,在本发明的第五实施例中公开了一种疏水有机复合材料,由包括以氟化硅烷和硅烷为前驱体,较为优选的选择十七氟癸基三甲氧基硅烷(FAS-17)和四甲基硅烷(TMS)为前驱体,通过等离子增强气相化学沉积法(PECVD)制得的氟化的杂化聚合物有机膜,其中疏水有机层与水汽的浸润角度为 $90^{\circ} - 170^{\circ}$,更优选为 $110^{\circ} - 160^{\circ}$;

[0071] 氟化的杂化聚合物有机膜包含以下原子百分比的元素:氟原子 F,含量为 10-50at%;硅原子 Si,含量为 1-30at%,氧原子 O,含量 1-30at.%;碳原子 C,含量 15-50at.%. 该氟化的杂化聚合物有机膜包括 C-F、Si-C、Si-O-Si、C-H 等化学键,使得其具有很强的疏水性,其与水汽的浸润角度为 $110^{\circ} - 170^{\circ}$ 。

[0072] 本实施例公开了上述疏水有机复合材料的制备方法,包括:

[0073] 反应室压强小于 100Pa 条件下,较为优选的为 25-50Pa,提供一基板,所述基板的温度低于 100°C ,较为优选的为 $50-70^{\circ}\text{C}$;

[0074] 以氟化硅烷和硅烷为前驱体,一般是以十七氟癸基三甲氧基硅烷(FAS-17)与四甲基硅烷(TMS)为前驱体,并以惰性气体为载气,一般为 Ar,其中氟化硅烷与硅烷的流量比为 0.1-10,较为优选的是 1:1;

[0075] 通过等离子增强气相化学沉积法(PECVD)将氟化硅烷和硅烷沉积在基板上,形成氟化的杂化聚合物有机膜。

[0076] 在不同的反应条件下,所形成的氟化的杂化聚合物有机膜的疏水性,如表 1 所示,其中:基板的温度为 70°C ,载气体 Ar 的功率为 300W,上电极到基板的距离为 100mm。

[0077]

	浸润角	反应室压力/Pa	流量比(FAS-17/TMS)
E1	118°	25	1/1
E2	120°	30	1/1
E3	143°	40	1/1
E4	160°	50	1/1
对比例	102°	50	只含 FAS-17

[0078] 表 1

[0079] 由表 1 可知,通过上述的制备方法所制备的氟化的杂化聚合物有机膜与水汽的浸润角度在大于 110° 以上,具有很强的疏水性。

[0080] 通过元素分析上述不同条件下,所制得的氟化的杂化聚合物有机膜中的原子百分含量/at%,详见表 2。其中,E4 中所制得的与水汽的浸润角度为 160° 的氟化的杂化聚合物有机膜,其原子含量如下表 2 所示。

[0081]

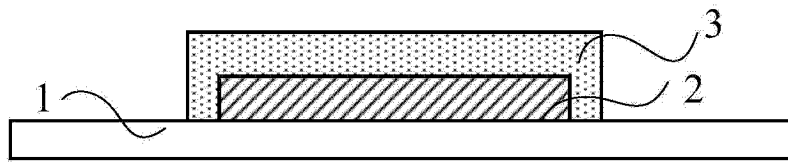
	Si/ at%	F/ at%	C/ at%	O/ at%
E4	15	40	35	10
对比例	10	42	29	19

[0082] 表 2

[0083] 另外,通过 IR (红外) 光谱分析,所制得的氟化的杂化聚合物有机膜的结构,可以得出其中含有以下化学键:含有 Si-O-Si (伸缩振动峰在 1100cm^{-1} , 810cm^{-1} 和 420cm^{-1}), C-Fx (伸缩振动峰处于 $1120\text{--}1350\text{cm}^{-1}$ 范围内), Si-CHx (在 1270cm^{-1} 附近)。

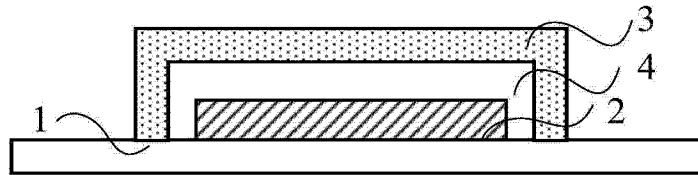
[0084] 本说明书中各个部分采用递进的方式描述,每个部分重点说明的都是与其他部分的不同之处,各个部分之间相同相似部分互相参见即可。

[0085] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。



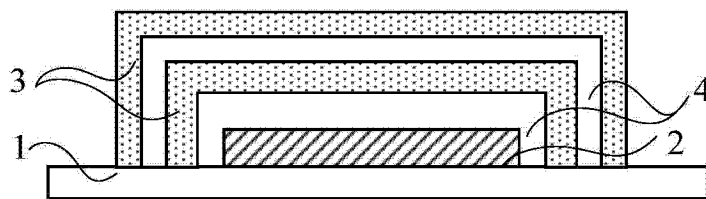
10

图 1



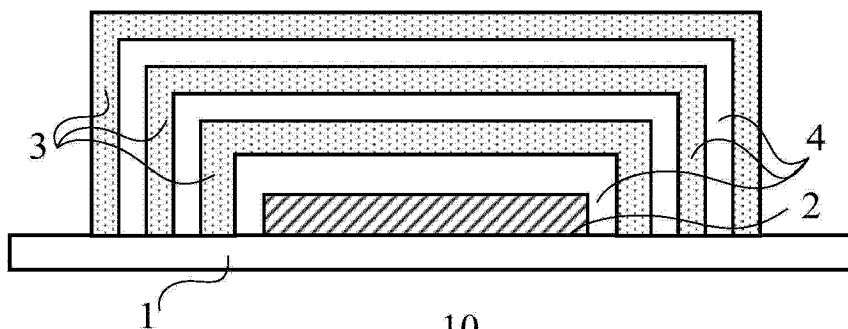
10

图 2



10

图 3



10

图 4

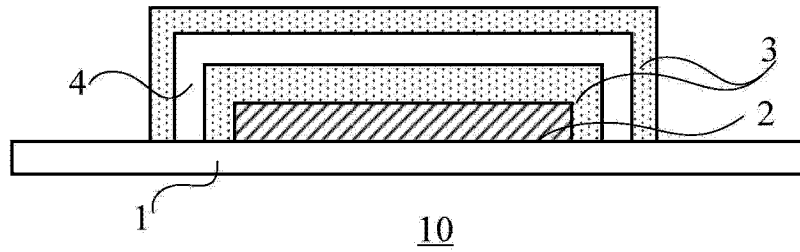


图 5

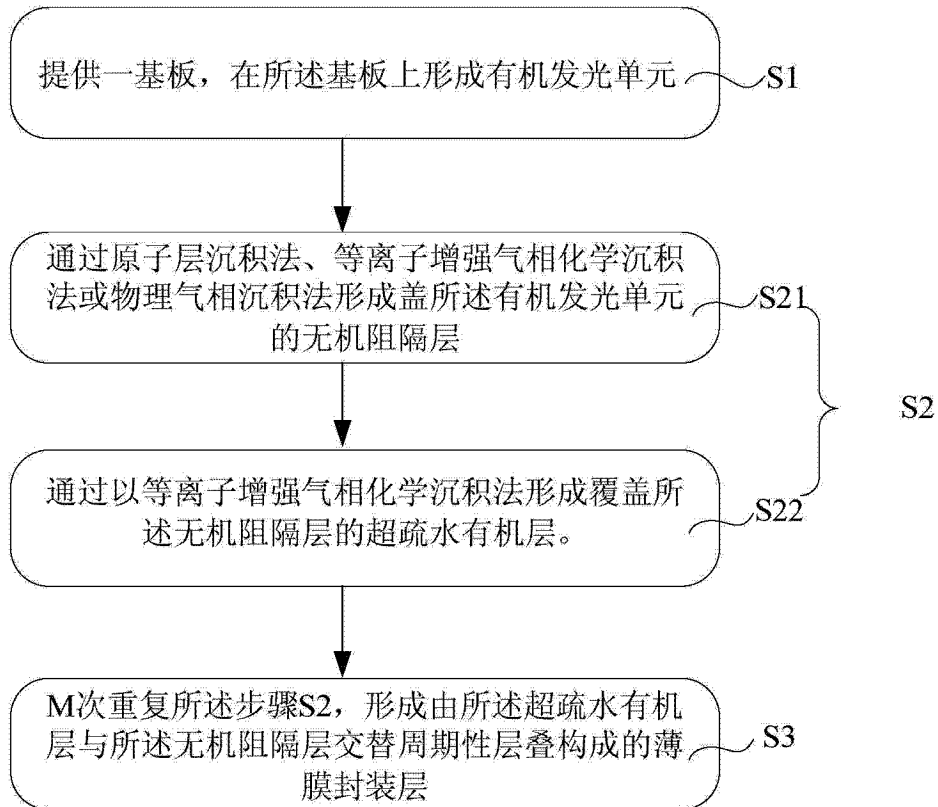


图 6



图 7a

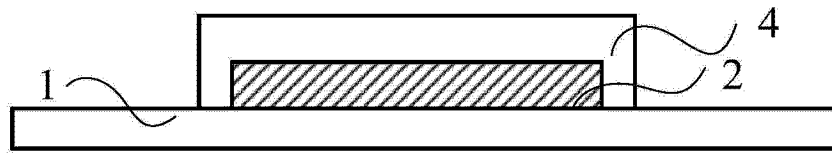


图 7b

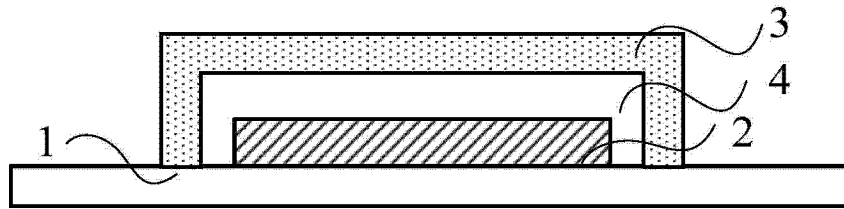


图 7c

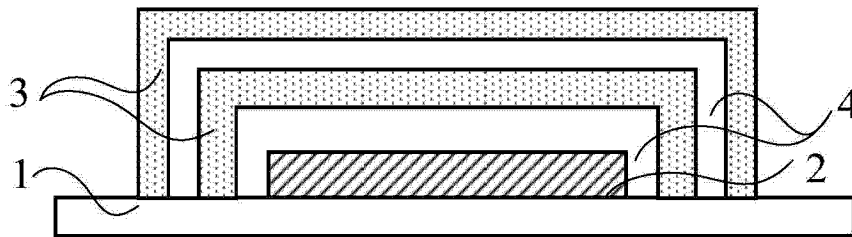


图 7d

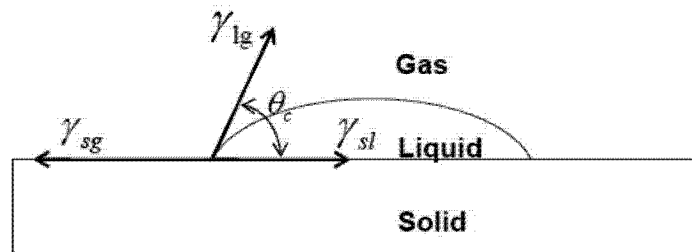


图 8

专利名称(译)	一种疏水有机薄膜封装的有机发光显示装置及其制造方法		
公开(公告)号	CN103956373A	公开(公告)日	2014-07-30
申请号	CN201310697551.3	申请日	2013-12-18
[标]申请(专利权)人(译)	上海天马有机发光显示技术有限公司 天马微电子股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	上海天马有机发光显示技术有限公司 天马微电子股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	上海天马有机发光显示技术有限公司 天马微电子股份有限公司		
[标]发明人	谢再锋		
发明人	谢再锋		
IPC分类号	H01L27/32 H01L21/77		
CPC分类号	H01L51/5253 H01L51/0034 H01L51/0094 H01L51/5256 H01L51/56 H01L2251/558		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种疏水有机薄膜封装的有机发光显示装置及其制造方法和疏水有机复合材料。该有机发光显示装置包括：一基板；形成于所述基板上的有机发光单元；形成于所述有机发光单元上的薄膜封装层；所述薄膜封装层包括至少一疏水有机层，且为所述薄膜封装层的最外层结构。使得在水汽进入OLED时，第一道防线就是具有超强水汽阻挡能力的疏水有机层，从而阻隔了湿气的进一步浸入；另外，疏水有机层能够消除无机阻隔层所产生的应力，使得整体薄膜封装层的应力最小化。

