



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107068896 B

(45)授权公告日 2019.06.18

(21)申请号 201611237139.3

(22)申请日 2016.12.28

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107068896 A

(43)申请公布日 2017.08.18

(73)专利权人 上海天马有机发光显示技术有限公司

地址 200120 上海市浦东新区龙东大道
6111号1幢509室

专利权人 天马微电子股份有限公司

(72)发明人 金健 苏聪艺

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

代理人 孟金喆 胡彬

(51)Int.Cl.

H01L 51/52(2006.01)

H01L 51/56(2006.01)

(56)对比文件

CN 103943786 A, 2014.07.23,

CN 1720282 A, 2006.01.11,

CN 102702987 A, 2012.10.03,

CN 104064674 A, 2014.09.24,

WO 2015193554 A1, 2015.12.23,

US 2012313136 A1, 2012.12.13,

CN 103943786 A, 2014.07.23,

审查员 杨斌

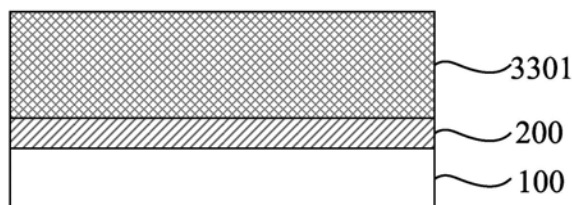
权利要求书4页 说明书14页 附图3页

(54)发明名称

一种有机发光显示面板及其制备方法

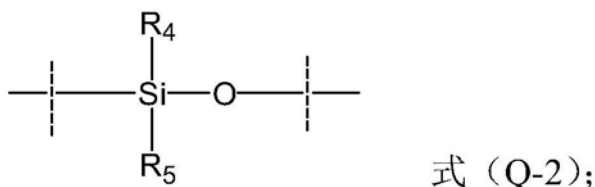
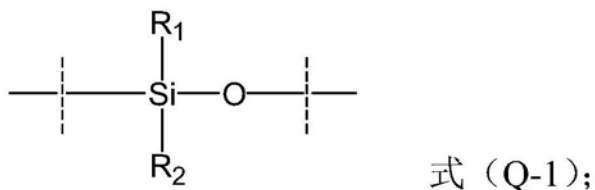
(57)摘要

本发明涉及一种有机发光显示面板,其特征在于,包含,基板;有机发光器件,设置于所述基板的一侧;封装层,设置于所述有机发光器件背离所述基板的一侧,且所述封装层包含至少一有机封装层;其中,至少一所述有机封装层为由聚有机硅氧烷交联得到的具有网状结构的聚合物形成。本发明选用聚有机硅氧烷交联得到的网状结构作为有机封装层的材料,透光率高(超过98%),能够实现光固化,抗震性能良好,表面能抵,耐温变、防黄变的优势。



1. 一种有机发光显示面板,其特征在于,包含,
 基板;
 有机发光器件,设置于所述基板的一侧;
 封装层,设置于所述有机发光器件背离所述基板的一侧,且所述封装层包含至少一有机封装层;
 其中,至少一所述有机封装层为由聚有机硅氧烷交联得到的具有网状结构的聚合物形成;

所述由聚有机硅氧烷交联得到的网状结构聚合物的原料包括:(i) 嵌段有式 (Q-1) 的结构的聚有机硅氧烷;和/或(ii) 嵌段有式 (Q-2) 的结构的聚有机硅氧烷;



式 (Q-1) 中, R_1 和/或 R_2 至少一项为可光固化官能团;当 R_1 和/或 R_2 中的一项为可光固化官能团时,另一项选自氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳香基、取代或未取代的聚硅氧烷基中的任意1种或至少2种的组合;组分(i)的聚有机硅氧烷的聚合度 n_1 为2~100;

式 (Q-2) 中, R_4 和/或 R_5 至少一项为巯基烷基;当 R_4 和/或 R_5 中的一项为巯基烷基时,另一项选自氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的聚硅氧烷基或所述可光固化官能团中的任意1种或至少2种的组合;组分(ii)的聚有机硅氧烷的聚合度 n_2 为2~100。

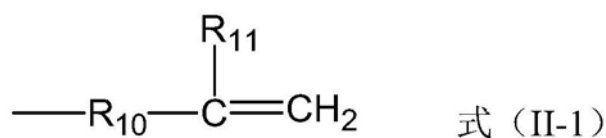
2. 如权利要求1所述的有机发光显示面板,其特征在于,组分(i)的聚有机硅氧烷中取代有可光固化官能团的硅氧重复单元的个数占所述组分(i)的聚有机硅氧烷中硅氧重复单元总个数的50%以上;

组分(ii)的聚有机硅氧烷中取代有巯基烷基的硅氧重复单元的个数占所述组分(ii)的聚有机硅氧烷中硅氧重复单元总个数的50%以上。

3. 如权利要求1所述的有机发光显示面板,其特征在于,式 (Q-1) 中,所述 R_1 和/或 R_2 中的一项为可光固化官能团,另一项选自氢、取代或未取代的 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 的烷基,取代或未取代的 $\text{C}_6\sim\text{C}_{12}$ 的芳基中的任意1种或至少2种的组合;

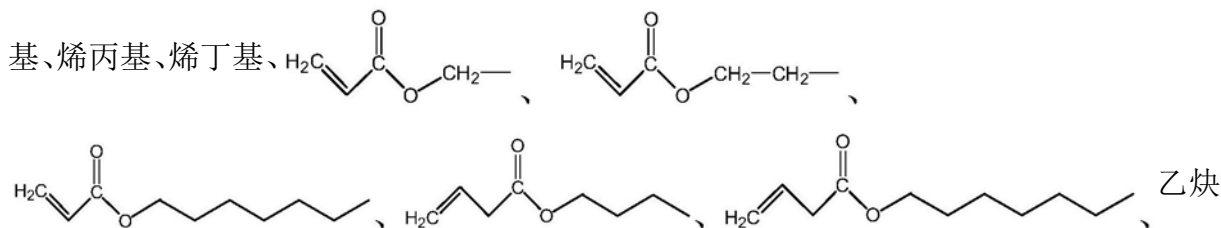
式 (Q-2) 中,所述巯基烷基选自取代或未取代的 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 的巯基烷基。

4. 如权利要求1所述的有机发光显示面板,其特征在于,所述可光固化官能团具有式 (II-1)、式 (II-2) 所示的结构:



式(II-1)、式(II-2)中, R_{10} 、 R_{12} 选自氢、取代或未取代的亚烷基,所述亚烷基为对应的烃去掉2个氢原子的基团, R_{11} 选自取代或未取代的烷基。

5.如权利要求1所述的有机发光显示面板,其特征在于,所述可光固化官能团包括乙烯



基、炔丙基、炔丁基、2-甲基烯丙基、2-甲基烯戊基中的任意1种或至少2种的组合。

6.如权利要求1所述的有机发光显示面板,其特征在于,所述由聚有机硅氧烷交联得到的具有网状结构的聚合物的原料包括如下组分:

(a-1) 嵌段有式(Q-1)的结构的聚有机硅氧烷;

(a-2) 光反应引发剂。

7.如权利要求1所述的有机发光显示面板,其特征在于,所述由聚有机硅氧烷交联得到的具有网状结构的聚合物的原料包括如下组分:

(b-1) 嵌段有式(Q-2)的结构的聚有机硅氧烷;

(b-2) 光反应引发剂。

8.如权利要求1所述的有机发光显示面板,其特征在于,所述由聚有机硅氧烷交联得到的具有网状结构的聚合物的原料包括如下组分:

(c-1) 嵌段有式(Q-1)的结构的聚有机硅氧烷;

(c-2) 嵌段有式(Q-2)的结构的聚有机硅氧烷;

(c-3) 光反应引发剂。

9.如权利要求1所述的有机发光显示面板,其特征在于,所述由聚有机硅氧烷交联得到的具有网状结构的聚合物的原料包括如下组分:

(i) 嵌段有式(Q-1)的结构的聚有机硅氧烷,0~99重量份;

(ii) 嵌段有式(Q-2)的结构的聚有机硅氧烷,0~99重量份;

(iii) 光反应引发剂,0.01~30重量份;

其中,组分(i)和组分(ii)的重量份数至少1个不为0,所述组分(i)、组分(ii)和组分(iii)的重量份数之和为100重量份。

10.如权利要求6~9之一所述的有机发光显示面板,其特征在于,所述光反应引发剂包括三嗪类引发剂、苯乙酮类引发剂、二苯甲酮类引发剂、苯偶姻类引发剂、磷类引发剂、胍类引发剂、塞吨酮类引发剂中的任意1种或至少2种的组合。

11.如权利要求1所述的有机发光显示面板,其特征在于,所述由聚有机硅氧烷交联得到的网状结构的聚合物的原料在25~50℃时的黏度为8~100cps。

12.如权利要求1所述的有机发光显示面板,其特征在于,所述有机层的厚度为1~20μm。

13.根据权利要求1所述的有机发光显示面板,其特征在于,所述封装层包括依次层叠设置的至少一有机封装层和至少一无机封装层,其中最靠近有机发光器件的是有机封装层,且至少一所述有机封装层的材料为由所述聚有机硅氧烷交联得到的网状结构的聚合物

形成。

14. 根据权利要求13所述的有机发光显示面板, 其特征在于, 所述封装层为依次层叠设置在所述有机发光显示面板一侧的第一有机封装层、第一无机封装层和第二有机封装层, 其中所述第一有机封装层和所述第二有机封装层的至少一个为由所述聚有机硅氧烷交联得到的具有网状结构的聚合物形成。

15. 根据权利要求1所述的有机发光显示面板, 其特征在于, 所述封装层包括依次层叠设置的至少一有机封装层和至少一无机封装层, 其中最靠近所述有机发光器件的是所述无机封装层, 且至少一所述有机封装层的材料为由所述聚有机硅氧烷交联得到的网状结构的聚合物。

16. 根据权利要求15所述的有机发光显示面板, 其特征在于, 所述封装层包含依次层叠设置在所述有机发光器件背离所述基板一侧的第二无机封装层和第三有机封装层以及第四无机封装层, 其中所述第三有机封装层为由所述聚有机硅氧烷交联得到的具有网状结构的聚合物形成。

17. 根据权利要求13或15所述的有机发光显示面板, 其特征在于, 无机封装层的厚度小于 $1\mu\text{m}$ 。

18. 根据权利要求13或15所述的有机发光显示面板, 其特征在于, 所述无机封装层的材料包含金属氧化物、金属氮化物, 金属碳化物, 金属氧氮化物中的任意一种或者它们的组合。

19. 根据权利要求18所述的有机发光显示面板, 其特征在于, 所述无机封装层的材料为氮化硅或者三氧化二铝。

20. 根据权利要求1所述的有机发光显示面板, 其特征在于, 所述有机封装层采用喷墨打印的方式形成。

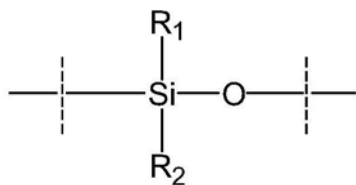
21. 一种有机发光显示面板的制备方法, 其特征在于, 所述方法包括如下步骤:

提供基板;

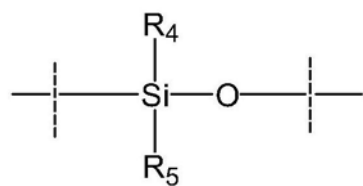
在所述基板上形成有机发光器件;

在所述有机发光器件背离所述基板的一侧形成封装层, 所述封装层包括至少一有机封装层, 所述有机封装层通过将“聚有机硅氧烷交联得到的网状结构的原料”喷墨印刷至基板上, 之后光固化得到;

所述聚有机硅氧烷交联得到的网状结构的原料包括: (i) 含有式 (Q-1) 的结构的聚有机硅氧烷; 和/或 (ii) 含有式 (Q-2) 的结构的聚有机硅氧烷, 其中:



式 (Q-1);



式 (Q-2);

式(Q-1)中, R_1 和/或 R_2 至少一项为可光固化官能团;当 R_1 和/或 R_2 中的一项为可光固化官能团时,另一项选自氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳香基、取代或未取代的聚硅氧烷基中的任意1种或至少2种的组合;组分(i)的聚有机硅氧烷的聚合度 n_1 为2~100;

式(Q-2)中, R_4 和/或 R_5 至少一项为巯基烷基;当 R_4 和/或 R_5 中的一项为巯基烷基时,另一项选自氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的聚硅氧烷基或所述可光固化官能团中的任意1种或至少2种的组合;组分(ii)的聚有机硅氧烷的聚合度 n_2 为2~100。

22.如权利要求21所述的有机发光显示面板的制备方法,其特征在于,所述喷墨印刷的温度为20~30℃。

23.如权利要求21所述的有机发光显示面板的制备方法,其特征在于,所述光固化波长在395nm以上;

所述光固化能量在1500mJ/cm²以下。

一种有机发光显示面板及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于显示面板设计领域,尤其涉及一种有机发光显示面板及其制备方法,特别涉及一种包含特定封装层的有机发光显示面板及其制备方法。

背景技术

[0002] 薄膜封装 (TFE) 可以对刚性基板或柔性基板 (塑料基板,例如PEN、PES、PC、PET) 的 OLEDs 进行封装,尤其是对柔性基板的 OLEDs,可以实现柔性 OLEDs 的可曲折性、可卷绕性。

[0003] 现有的薄膜封装结构多以无机/有机堆叠结构对 OLED 器件进行封装,有 3 层、5 层,甚至更多层。其中,无机层主要是起阻隔水氧侵蚀的作用,有机层则有以下功能:

[0004] ①平坦化:覆盖颗粒和 TFT 基板台阶;

[0005] ②释放应力:柔软的有机层可以释放相邻无机层应力;

[0006] ③增大水氧侵蚀路径:较厚的有机层可以隔开两层无机层,大大增加水氧入侵的路程。

[0007] 随着柔性产品越来越受关注,对柔性封装的要求也就越来越高。就目前薄膜封装技术而言,还有以下问题有待解决:①无机层相对较厚,不利于器件弯曲,而且目前的无机层制作工艺容易产生缺陷和颗粒,不利于阻隔水氧;②有机层中的有机物 (丙烯酸类) 性能有待提高,紫外线收缩 (UV shrinkage)、散出气体 (Outgassing)、热膨胀 (CTE)、黄化等;③有机层 (丙烯酸类) 界面与无机层粘着力很弱,容易发生脱落;④丙烯酸类材料容易吸水,对工艺环境要求苛刻。

[0008] 喷墨打印工艺 (Inkjet printing process, IJP) 可以看做包括如下过程,如图 1 所示:

[0009] 打印过程 (Printing) 是在目标物上打印出许多墨滴 (Ink droplets) 形成的图案;所述打印过程是通过打印喷头将墨滴喷到基底上,如图 2 所示;

[0010] 流平过程 (Leveling):墨滴流动到一起,形成连续的液态薄膜;

[0011] 固化过程 (Curing):连续的液态薄膜在 UV 照射下固化,形成 (固态的) 有机膜层。

[0012] 本领域需要开发一种有机封装材料,其能够使用喷墨打印工艺进行封装,且能够达到更好的封装效果。

发明内容

[0013] 针对现有技术的不足,本发明的目的之一在于提供一种有机发光显示面板,包含,基板;

[0014] 有机发光器件,设置于所述基板的一侧;

[0015] 封装层,设置于所述有机发光器件背离所述基板的一侧,且所述封装层包含至少一有机封装层;

[0016] 其中,至少一所述有机封装层为由聚有机硅氧烷交联得到的具有网状结构的聚合物形成。

[0017] 本发明的目的之二是提供一种有机发光显示面板的制备方法,所述方法包括如下步骤:

[0018] 提供基板;

[0019] 在所述基板上形成有机发光器件;

[0020] 在所述有机发光器件背离所述基板的一侧形成封装层,所述封装层包括至少一有机封装层,所述有机封装层通过将“由聚有机硅氧烷交联得到的网状结构的原料”喷墨印刷至基板上,之后光固化得到。

[0021] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0022] 本发明选用聚有机硅氧烷交联得到的网状结构作为有机封装层的材料,聚有机硅氧烷中,硅氧键之间具有较低的旋转势能,能够较为灵活的旋转,因此弹性和韧性较好,能够获得抗震性较好的封装材料。

[0023] 本发明选用聚有机硅氧烷交联得到的网状结构作为有机封装层的材料,透光率高(超过98%),能够实现光固化,抗震性能良好,表面能抵,耐温变、防黄变的优势。

[0024] 本发明在不改变现有喷墨打印技术的工艺条件的前提下,选用合适的原料,得到耐温变、透光性高、防黄变的有机发光显示面板的显示材料。

附图说明

[0025] 图1是现有技术中喷墨打印工艺的流程示意图;

[0026] 图2是喷墨打印过程中打印过程的示意图;

[0027] 图3是一种有机发光显示面板的结构示意图;

[0028] 图4是又一种有机发光显示面板的结构示意图;

[0029] 图5是又一种有机发光显示面板的结构示意图;

[0030] 图6是又一种有机发光显示面板的结构示意图;

[0031] 图7是又一种有机发光显示面板的结构示意图;

[0032] 图8是又一种有机发光显示面板的结构示意图。

具体实施方式

[0033] 为便于理解本发明,本发明列举实施例如下。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0034] 在一个具体实施方式中,本发明提供了一种有机发光显示面板,包含,

[0035] 基板;

[0036] 有机发光器件,设置于基板的一侧;

[0037] 封装层,设置于该有机发光器件背离该基板的一侧,且封装层包含至少一有机封装层;

[0038] 其中,至少一该有机封装层为由聚有机硅氧烷交联得到的具有网状结构的聚合物形成。

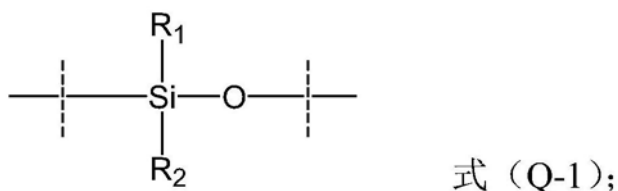
[0039] 环境中的气体(如氧气)或液体(如水)会侵入有机发光显示面板内部,导致有机发光显示面板遭受质量上的降级或劣化,为了防止所述问题的发生,本发明设计了一种有机发光显示面板,其至少具有一层有机封装结构,所述有机封装层为由聚有机硅氧烷交联得

到的具有网状结构的聚合物形成。所述聚有机硅氧烷的硅氧键的键角比碳碳键键角大,更容易旋转,相邻硅氧键的夹角能够有一定的变化,因此,形成的聚合物具有一定的弹性和韧性,且进一步的采用聚有机硅氧烷作为封装层更适合于柔性的有机发光显示面板。

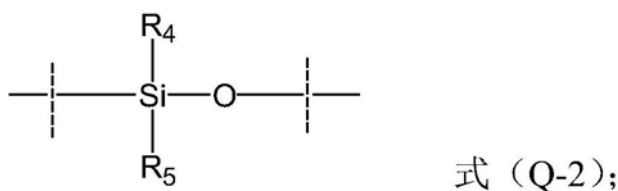
[0040] 当没有提供其他定义时,本发明所述“取代的”一词是指化合物上的氢被如下基团中的至少一个取代:卤素(F、Cl、Br或I)、羟基、烷氧基、硝基、氰基、氨基、叠氮基、脒基、腈基、羰基、氨甲酰基、硫醇基、酯基、羧基或其盐、磺酸基或其盐、磷酸基或其盐、C1~C30的烷基、C2~C20的烯基、C2~C20的炔基、C6~C30的芳基、C7~C20的芳烷基、C1~C8的烷氧基、C3~C20的杂芳基、C3~C30的环烷基。

[0041] 当没有提供其他定义时,本发明所述“杂”是指包括1~3个氮原子、氧原子、硫原子或磷原子。

[0042] 在一个优选具体实施方式中,本发明前述由聚有机硅氧烷交联得到的网状结构聚合物的原料包括:(i)嵌段有式(Q-1)的结构的聚有机硅氧烷;和/或(ii)嵌段有式(Q-2)的结构的聚有机硅氧烷;



[0043]



[0044] 式(Q-1)中,R₁和/或R₂至少一项为可光固化官能团;当R₁和/或R₂中的一项为可光固化官能团时,另一项选自氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳香基、取代或未取代的聚硅氧烷基中的任意1种或至少2种的组合;组分(i)的聚有机硅氧烷的聚合度n₁为1~100,例如2、5、9、11、14、16、18、19、22、25、29、31、34、36、38、39、42、45、49、51、54、56、58、59、62、65、69、71、74、76、78、79、82、85、89、91、94、96、98、99等。

[0045] 式(Q-2)中,R₄和/或R₅至少一项为巯基烷基;当R₄和/或R₅中的一项为巯基烷基时,另一项选自氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的聚硅氧烷基或所述可光固化官能团中的任意1种或至少2种的组合;组分(ii)的聚有机硅氧烷的聚合度n₂为1~100,例如2、5、9、11、14、16、18、19、22、25、29、31、34、36、38、39、42、45、49、51、54、56、58、59、62、65、69、71、74、76、78、79、82、85、89、91、94、96、98、99等。

[0046] 在上述两个具体实施方式(组分i和组分ii)中,可光固化官能团和/或巯基相互之间能够发生交联,实现将线性聚有机硅氧烷交联成网状的目的。特定聚合度的选择范围,使得聚有机硅氧烷的黏度在合适的范围,更适合于现有技术中喷墨打印的工艺。重复单元太多,黏度太大,无法喷墨;而重复单元太小,分子量过低,黏度太小,同样无法与喷墨打印工艺配合。

[0047] 在一个具体实施方式中,组分(i)的聚有机硅氧烷中取代有可光固化官能团的硅氧重复单元的个数占所述组分(i)的聚有机硅氧烷中硅氧重复单元总个数的50%以上,例

如52wt%、54wt%、56wt%、59wt%、62wt%、64wt%、66wt%、68wt%、72wt%、74wt%、76wt%、79wt%、82wt%、84wt%、86wt%、88wt%、92wt%、94wt%、96wt%、99wt%等。

[0048] 50%以上的含可光固化官能团的硅氧重复单元能够提高封装材料的阻水阻氧效果,提高封装材料的柔韧性和透光性。

[0049] 组分(ii)的聚有机硅氧烷中取代有巯基烷基的硅氧重复单元的个数占所述组分(ii)的聚有机硅氧烷中硅氧重复单元总个数的1~50%,例如52wt%、54wt%、56wt%、59wt%、62wt%、64wt%、66wt%、68wt%、72wt%、74wt%、76wt%、79wt%、82wt%、84wt%、86wt%、88wt%、92wt%、94wt%、96wt%、99wt%等。

[0050] 在一个具体实施方式中,式(Q-1)中,当R₁和/或R₂中的一项为可光固化官能团时,另一项选自氢、取代或未取代的C1~C6的烷基,取代或未取代的C6~C12的芳基中的任意1种或至少2种的组合。

[0051] 所述取代或未取代的C1~C6的烷基示例性的可以是甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丙基、异丁基、正戊基、正己基、羟甲基、羟乙基、羧甲基、羧乙基、羧基戊基、氨基丙基、氨基戊基等。

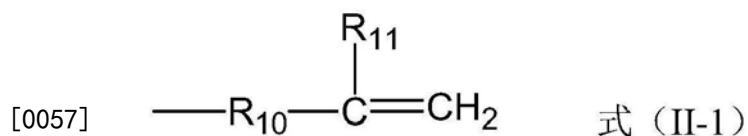
[0052] 所述取代或未取代的C6~C12的芳基示例性的可以是苯基、联苯基、一甲基苯基、萘基、一甲基萘基、丙基苯基、羟甲基苯基、羟基苯基等等。

[0053] 式(Q-2)中,所述巯基烷基选自取代或未取代的C1~C10的巯基烷基。

[0054] 所述取代或未取代的C1~C10的巯基烷基示例性的可以是巯基甲基、巯基乙基、巯基丙基、巯基丁基、巯基己基、巯基戊基等等。

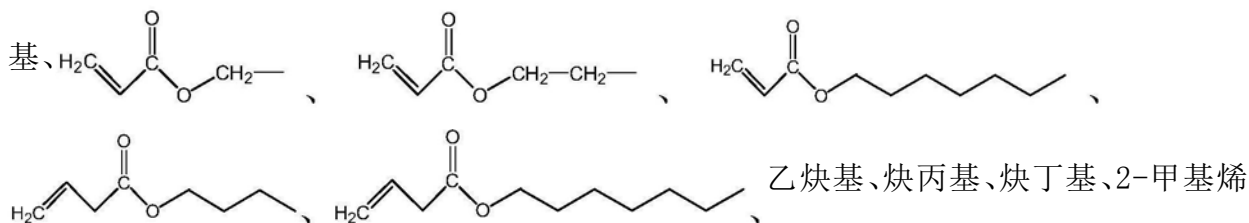
[0055] 本发明所述可光固化官能团为在光催化下能够成键的官能团;优选所述可光固化官能团包括端位具有双键的基团、端位具有炔键的基团、巯基、羟基等。

[0056] 在一个具体实施方式中,所述可光固化官能团具有式(II-1)、式(II-2)所示的结构:

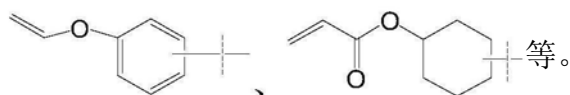


[0058] 式(II-1)、式(II-2)中,R₁₀、R₁₂选自氢、取代或未取代的亚烃基,所述亚烃基为对应的烃去掉2个氢原子的基团,R₁₁选自取代或未取代的烃基。

[0059] 在一个优选的具体实施方式中,所述可光固化官能团包括乙烯基、烯丙基、烯丁



[0060] 本发明所述可光固化官能团不限于上述举例,能够满足式(II-1)和式(II-2)的化合物均可用于本申请,示例性的如乙烯苯基、乙烯苯甲基、乙烯基甲苯基、



[0061] 在一个具体实施方式中,所述由聚有机硅氧烷交联得到的具有网状结构的聚合物的原料包括如下组分:

[0062] (a-1) 嵌段有式(Q-1)的结构的聚有机硅氧烷;

[0063] (a-2) 光反应引发剂。

[0064] 嵌段有式(Q-1)的结构的聚有机硅氧烷与光反应引发剂的组合,经过光固化形成的封装层具有较高的透光性和耐温变性能,良好的柔韧性和阻水性能。

[0065] 在另一个具体实施方式中,所述由聚有机硅氧烷交联得到的具有网状结构的聚合物的原料包括如下组分:

[0066] (b-1) 嵌段有式(Q-2)的结构的聚有机硅氧烷;

[0067] (b-2) 光反应引发剂。

[0068] 嵌段有式(Q-1)的结构的聚有机硅氧烷与光反应引发剂的组合,经过光固化形成的封装层具有较高的抗震性能,良好的柔韧性和阻水性能。

[0069] 在一个优选的具体实施方式中,所述由聚有机硅氧烷交联得到的具有网状结构的聚合物的原料包括如下组分:

[0070] (c-1) 嵌段有式(Q-1)的结构的聚有机硅氧烷;

[0071] (c-2) 嵌段有式(Q-2)的结构的聚有机硅氧烷;

[0072] (c-3) 光反应引发剂。

[0073] 嵌段有式(Q-1)的结构的聚有机硅氧烷、嵌段有式(Q-2)的结构的聚有机硅氧烷与光反应引发剂的组合,相互之间能够配合,经过光固化形成的封装层具有三维网状的结构,在具有柔韧性的同时,具有较高的抗震性能,透光性,耐温变性,和良好的阻水性能。

[0074] 嵌段有式(Q-1)的结构的聚有机硅氧烷和嵌段有式(Q-2)的结构的聚有机硅氧烷可以单独与光反应引发剂组合使用,也可以三者(嵌段有式(Q-1)的结构的聚有机硅氧烷、嵌段有式(Q-2)的结构的聚有机硅氧烷和光反应引发剂)配合使用。当选择三者配合使用时,嵌段有式(Q-1)的结构的聚有机硅氧烷起到改善光透过率和耐温变作用,嵌段有式(Q-2)的结构的聚有机硅氧烷提升抗震性作用。

[0075] 在一个进一步优选的具体实施方式中,所述由聚有机硅氧烷交联得到的具有网状结构的聚合物的原料包括如下组分:

[0076] (i) 嵌段有式(Q-1)的结构的聚有机硅氧烷,0~99重量份;

[0077] (ii) 嵌段有式(Q-2)的结构的聚有机硅氧烷,0~99重量份;

[0078] (iii) 光反应引发剂,0.01~30重量份;

[0079] 其中,组分(i)和组分(ii)的重量份数至少1个不为0,所述组分(i)、组分(ii)和组分(iii)的重量份数之和为100重量份。

[0080] 特定比例和特定嵌段结构的聚有机硅氧烷,经过光固化,能够形成交联的网状结构,有利于得到透光率较高,柔韧性和阻水性较好的封装层。

[0081] 本发明对所述光反应引发剂不做具体限定,任何本领域技术人员能够获知的光聚合引发剂均可用作本发明的光反应引发剂,示例性的光反应引发剂包括三嗪引发剂、苯乙酮引发剂、二苯甲酮引发剂、苯偶姻引发剂、磷引发剂、脠引发剂中的任意1种或至少2种的

组合。

[0082] 本发明所述三嗪引发剂示例性的包括2,4,6-三氯-s-三嗪、2-苯基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(3',4'-二甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(4'-甲氧基萘基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(对-甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(对-甲苯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-联苯基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、双(三氯甲基)-6-苯乙炔基-s-三嗪、2-(萘-1-基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(4-甲氧基萘-1-基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-(胡椒基)-s-三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-(4'-甲氧基苯乙烯基)-s-三嗪中的任意1种或至少2种的组合。

[0083] 本发明所述苯乙酮引发剂的示例可以包括2,2'-二乙氧基苯乙酮、2,2'-二丁氧基苯乙酮、2-羟基-2-甲基苯丙酮、对-叔丁基三氯苯乙酮、对-叔丁基二氯苯乙酮、4-氯苯乙酮、2,2'-二氯-4-苯氧基苯乙酮、2-甲基-1-(4-(甲硫基)苯基)-2-吗啉代丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁烷-1-酮中的任意1种或至少2种的组合。

[0084] 二苯甲酮引发剂的示例可以包括二苯甲酮、苯甲酰基苯甲酸、苯甲酰基苯甲酸甲基二苯甲酮、4-苯基二苯甲酮、羟基二苯甲酮、丙烯酸化的二苯甲酮、4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮、3,3'-二甲基-2-甲氧基二苯甲酮中的任意1种或至少2种的组合。

[0085] 噻吨酮引发剂的示例可以包括噻吨酮、2-甲基噻吨酮、异丙基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮中的任意1种或至少2种的组合。

[0086] 苯偶姻引发剂的示例可以包括苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻异丙基醚、苯偶姻异丁基醚、苄基二甲基缩酮中的任意1种或至少2种的组合。

[0087] 磷引发剂的示例可以包括双苯甲酰基苯基氧化膦、苯甲酰基联苯基氧化膦中的任意1种或至少2种的组合。

[0088] 脲引发剂的实例可以包括2-(邻-苯甲酰基脲)-1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛二酮、1-(邻-乙酰基脲)-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]乙酮中的任意1种或至少2种的组合。

[0089] 优选地,所述由聚有机硅氧烷交联得到的网状结构的原料在25~50℃时的黏度为8~100cps,例如10cps、13cps、14cps、16cps、17cps、18cps、19cps、20cps、22cps、24cps、25cps、27cps、29cps、30cps、32cps、34cps、35cps、37cps、39cps、20cps、42cps、44cps、45cps、47cps、49cps、50cps、52cps、54cps、55cps、57cps、59cps、60cps、62cps、64cps、65cps、67cps、69cps、70cps、72cps、74cps、75cps、77cps、79cps、80cps、82cps、84cps、85cps、87cps、89cps、90cps、92cps、94cps、96cps、97cps、99cps等。

[0090] 合适的聚有机硅氧烷的聚合度使得聚有机硅氧烷的黏度在合适的范围(在25~50℃时的黏度为8~100cps),如此更加有利于使用喷墨打印的工艺进行形成封装层。

[0091] 优选地,所述有机层的厚度为1~20μm,例如2μm、5μm、6μm、8μm、10μm、12μm、13μm、16μm、18μm、19μm等。

[0092] 在一个具体实施方式中,所述封装层包括依次层叠设置的至少一有机封装层和至少一无机封装层,其中最靠近有机发光器件的是有机封装层,且至少一所述有机封装层的材料为由所述聚有机硅氧烷交联得到的网状结构的聚合物形成。

[0093] 当将有机阻挡层和无机阻挡层交替沉积时,可以确保无机阻挡层的平滑性能,另

外,有机阻挡层可以防止无机阻挡层中的缺陷延伸至无机阻挡层的其他区域。

[0094] 本发明对封装层中有机阻挡层和无机阻挡层的数目不做限定,所述封装层中,有机阻挡层和无机阻挡层具体的是选择几层,以及具有什么结构的堆叠方式,本领域技术人员可以根据显示面板对氧和/或水分和/或水蒸气和/或化学材料的渗透所需的耐受程度进行设计。

[0095] 本发明所述有机发光显示面板中,所述基板没有特别限定,示例性的可以选择玻璃板、塑料板、硅树脂板或金属基板等。

[0096] 在一个具体实施方式中,所述封装层为依次层叠设置在所述有机发光显示面板一侧的第一有机封装层、第一无机封装层和第二有机封装层,其中所述第一有机封装层和所述第二有机封装层的至少一个为由所述聚有机硅氧烷交联得到的具有网状结构的聚合物形成。

[0097] 在一个具体实施方式中,所述封装层包括依次层叠设置的至少一有机封装层和至少一无机封装层,其中最靠近所述有机发光器件的是所述无机封装层,且至少一所述有机封装层的材料为由所述聚有机硅氧烷交联得到的网状结构的聚合物。

[0098] 在一个具体实施方式中,所述封装层包含依次层叠设置在所述有机发光器件背离所述基板一侧的第二无机封装层和第三有机封装层以及第四无机封装层,其中所述第三有机封装层为由所述聚有机硅氧烷交联得到的具有网状结构的聚合物形成。

[0099] 在一个具体实施方式中,无机封装层的厚度小于 $1\mu\text{m}$,例如 $0.8\mu\text{m}$ 、 $0.7\mu\text{m}$ 、 $0.6\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ 、 $0.4\mu\text{m}$ 、 $0.3\mu\text{m}$ 、 $0.2\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ 、 $0.08\mu\text{m}$ 、 $0.06\mu\text{m}$ 、 $0.05\mu\text{m}$ 、 $0.03\mu\text{m}$ 、 $0.01\mu\text{m}$ 等。

[0100] 无机阻挡层能够增强有机阻挡层的阻挡效果,只要阻挡层表现出良好的透光性和良好的水分和/或氧阻挡性能,无机阻挡层没有特别的限定。

[0101] 示例性地,无机阻挡层可以包括金属、金属合金、金属间化合物、金属氧化物、合金氧化物、金属氟化物、合金氟化物、金属氮化物、合金氮化物、金属碳化物、合金碳化物、金属硼化物、合金硼化物、金属硅化物、合金硅化物中的任意1种或至少2种的组合。

[0102] 在一个具体实施方式中,所述无机封装层的材料包含金属氧化物、金属氮化物,金属碳化物,金属氧氮化物中的任意一种或者它们的组合。

[0103] 所述无机阻挡层中的金属示例性的可以包括碱金属和/或碱土金属中的任意1种或至少2种的组合,如硅(Si)、铝(Al)、硒(Se)、锌(Zn)、锑(Sb)、铟(In)、锗(Ge)、锡(Sn)、铋(Bi)、过渡金属、镧系元素等等。

[0104] 作为优选地,所述无机阻挡层可以包括氧化硅、氮化硅、硅氧氮化物、 ZnSe 、 ZnO 、 Sb_2O_3 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 或 Sn_2O_3 等。

[0105] 所述无机阻挡层的制备方法示例性的可以包括溅射、化学气相沉积、金属有机化学气相沉积、等离子体化学气相沉积、原子蒸镀、电子回旋共振中的任意1种。

[0106] 在一个具体实施方式中,所述无机封装层的材料为氮化硅或者三氧化二铝。

[0107] 在一个具体实施方式中,所述有机封装层采用喷墨打印的方式形成。

[0108] 本发明还提供了一种有机发光显示面板的制备方法,所述方法包括如下步骤:

[0109] 提供基板;

[0110] 在所述基板上形成有机发光器件;

[0111] 在所述有机发光器件背离所述基板的一侧形成封装层,所述封装层包括至少一有

机封装层,所述有机封装层通过将“聚有机硅氧烷交联得到的网状结构的原料”喷墨印刷至基板上,之后光固化得到。

[0112] 在一个具体实施方式中,所述聚有机硅氧烷交联得到的网状结构的原料包括:(i) 含有式(I)的结构的聚有机硅氧烷;和/或(ii) 含有式(II)的结构的聚有机硅氧烷。

[0113] 优选地,所述喷墨印刷的温度为20~30℃,例如21℃、22℃、23℃、24℃、25℃、26℃、27℃、28℃、29℃等。

[0114] 在一个具体实施方式中,所述光固化波长在395nm以上;所述光固化能量在1500mJ/cm²以下。

[0115] 对于本发明嵌段有式(Q-1)的结构的聚有机硅氧烷,其可以通过公知的聚有机硅氧烷的聚合方法进行聚合,也可以通过商购获得。

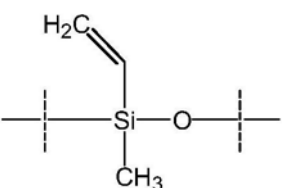
[0116] 对于本发明嵌段有式(Q-2)的结构的聚有机硅氧烷,其可以通过公知的聚有机硅氧烷的聚合方法进行聚合,也可以通过商购获得。

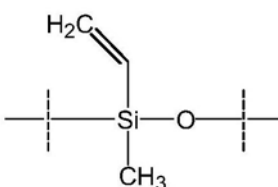
[0117] 实施例

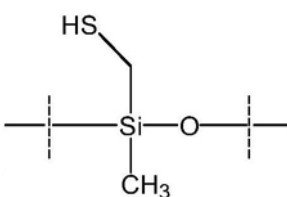
[0118] 实施例1

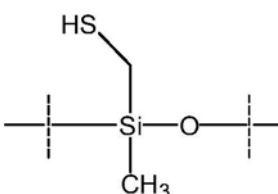
[0119] 一种有机发光显示面板(结构如图3所示),包括硅基板,设置于硅基板100一侧的有机发光器件(OLED) 200,和覆盖所述OLED 200的封装层,所述封装层为第一有机封装层3301,所述有机封装层300由聚有机硅氧烷交联得到的具有网状结构的聚合物;

[0120] 所述由聚有机硅氧烷交联得到的具有网状结构的聚合物的原料包括:

[0121] (i) 嵌段有  的结构的聚有机硅氧烷,聚合度为20,

 的硅氧单元占聚硅氧烷硅氧重复单元总数的80%;50重量份;

[0122] (ii) 嵌段有  的结构的聚有机硅氧烷,聚合度为20,

 的硅氧单元占聚硅氧烷硅氧重复单元总数的80%;45重量份;

[0123] (iii) 2,4,6-三氯-s-三嗪,5重量份;

[0124] 制备方法包括如下步骤:

[0125] (1) 清洁硅基板;

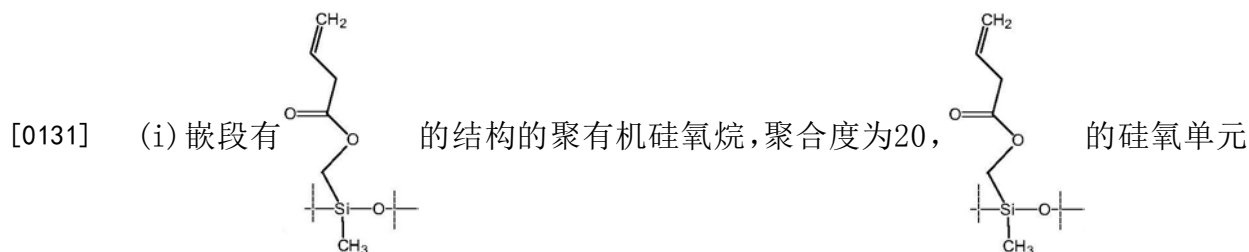
[0126] (2) 在步骤(1)的硅基板上形成有机发光器件;

[0127] (3) 将所述“聚有机硅氧烷交联得到的具有网状结构的聚合物的原料”按配方混合,得到喷墨印刷原料液,所述原料液的黏度为30cps (25℃下),在20~55℃下采用喷墨印刷方式在所述有机发光器件背离基板的一侧喷涂所述原料液;

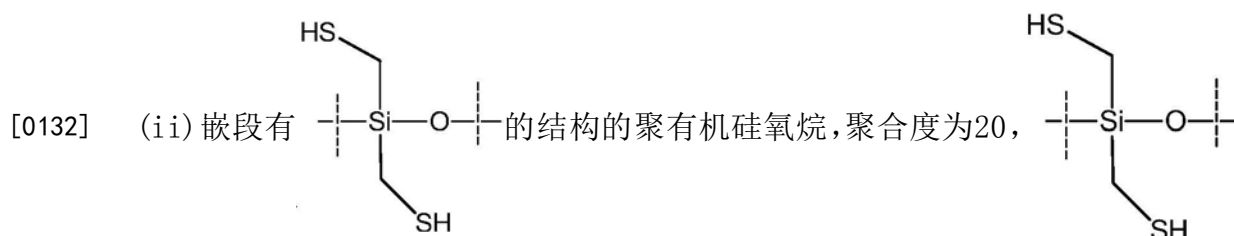
[0128] (4) 施加400nm波长,以1500mJ/cm²的能力进行光固化,得到15μm的有机层。

[0129] 实施例2

[0130] 与实施例1的区别在于,所述由聚有机硅氧烷交联得到的具有网状结构的聚合物的原料包括:



占聚硅氧烷硅氧重复单元总数的80%;80重量份;

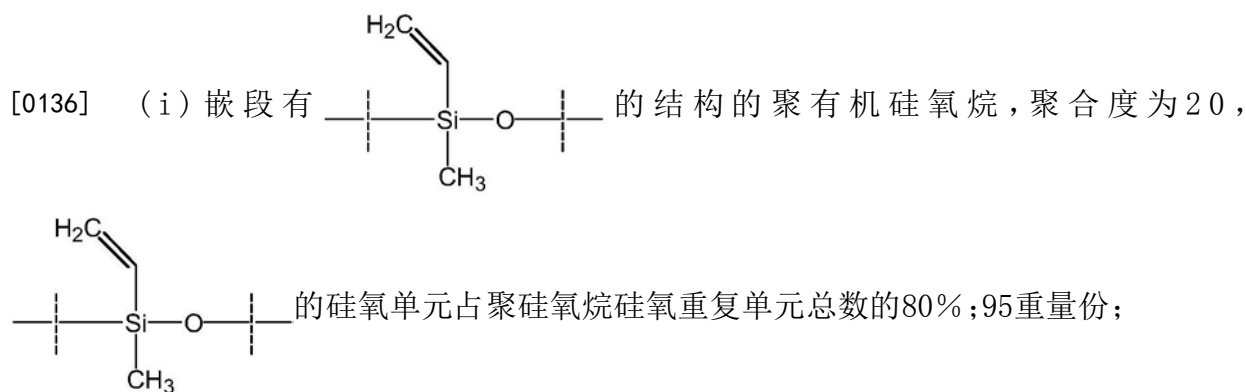


占聚硅氧烷硅氧重复单元总数的80%;15重量份;

[0133] (iii) 2,4,6-三氯-s-三嗪,5重量份。

[0134] 实施例3

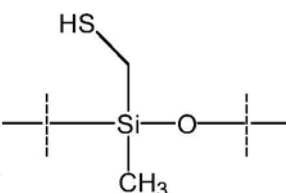
[0135] 与实施例1的区别在于所述由聚有机硅氧烷交联得到的具有网状结构的聚合物的原料包括:

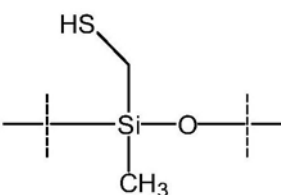


[0137] (iii) 2,4,6-三氯-s-三嗪,5重量份。

[0138] 实施例4

[0139] 与实施例1的区别在于,所述由聚有机硅氧烷交联得到的具有网状结构的聚合物的原料包括:

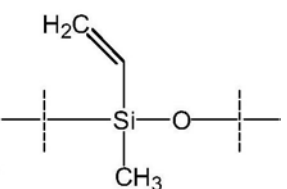
[0140] (ii) 嵌段有  的结构的聚有机硅氧烷, 聚合度为 20,

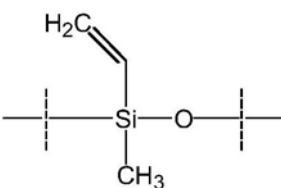
 的硅氧单元占聚硅氧烷硅氧重复单元总数的 80%; 95 重量份;

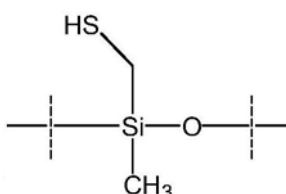
[0141] (iii) 2,4,6-三氯-s-三嗪, 5 重量份。

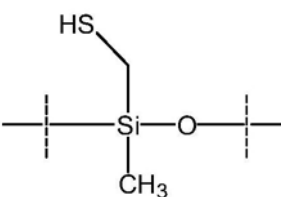
[0142] 实施例 5

[0143] 与实施例 1 的区别在于, 所述由聚有机硅氧烷交联得到的具有网状结构的聚合物的原料包括:

[0144] (i) 嵌段有  的结构的聚有机硅氧烷, 聚合度为 100,

 的硅氧单元占聚硅氧烷硅氧重复单元总数的 80%; 50 重量份;

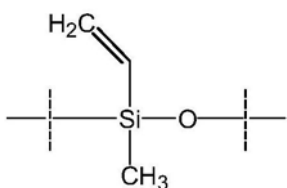
[0145] (ii) 嵌段有  的结构的聚有机硅氧烷, 聚合度为 1,

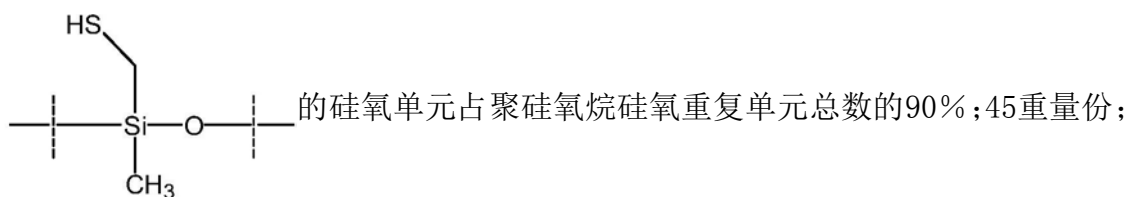
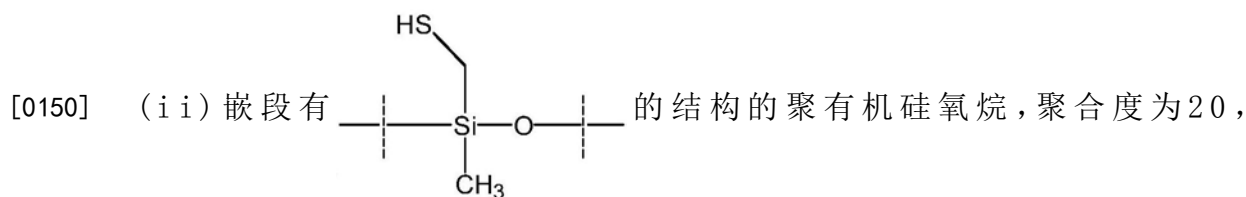
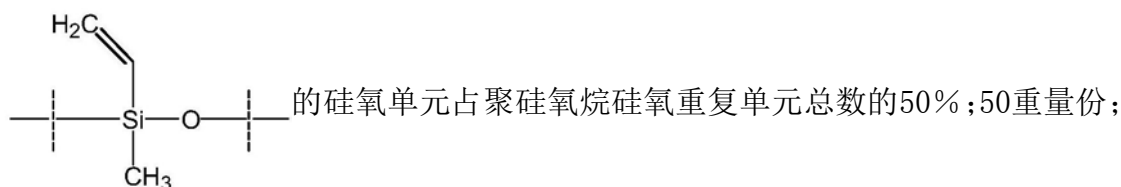
 的硅氧单元占聚硅氧烷硅氧重复单元总数的 80%; 45 重量份;

[0146] (iii) 2,4,6-三氯-s-三嗪, 5 重量份;

[0147] 实施例 6

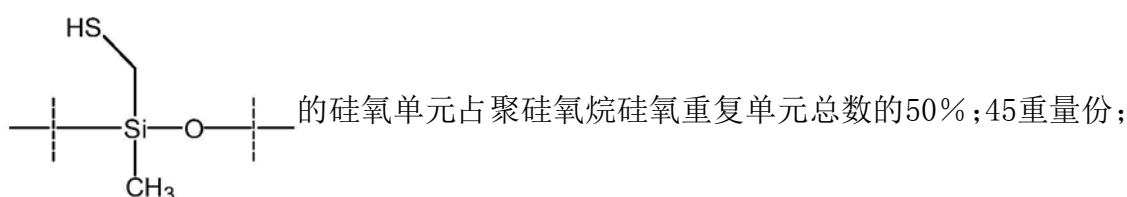
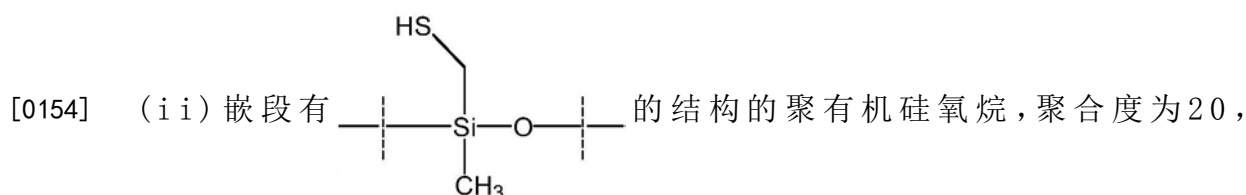
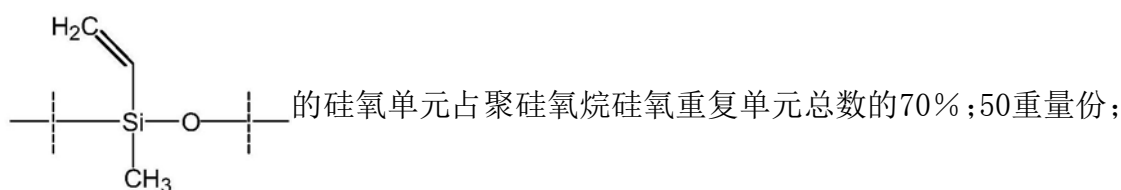
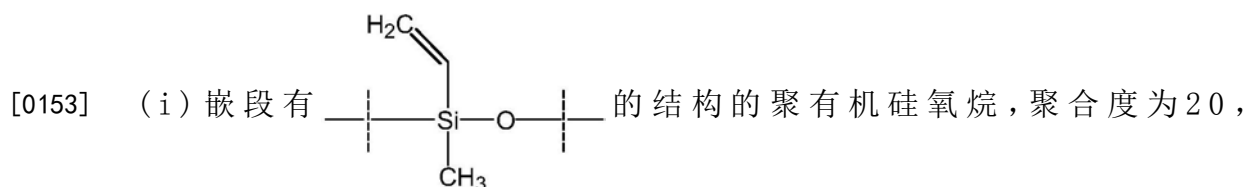
[0148] 与实施例 1 的区别在于, 聚有机硅氧烷交联得到的网状结构聚合物的原料包括:

[0149] (i) 嵌段有  的结构的聚有机硅氧烷, 聚合度为 20,



[0151] (iii) 2,4,6-三氯-s-三嗪,5重量份；

[0152] 实施例7



[0155] (iii) 2,4,6-三氯-s-三嗪,5重量份；

[0156] 实施例8

[0157] 一种有机发光显示面板(结构如图4所示),包括硅基板100,设置于硅基板一侧的有机发光器件(OLED)200,和覆盖所述OLED 200的封装层,所述封装层从OLED侧开始依次为第一有机封装层4301、第一无机封装层4401,所述第一有机封装层为由聚有机硅氧烷交联得到的具有网状结构的聚合物;所述由聚有机硅氧烷交联得到的具有网状结构的聚合物与

实施例1相同。

[0158] 所述有机发光显示面板的封装层还可以从OLED侧开始依次为第一无机封装层5401、第一有机封装层5301、第二无机封装层5402；(结构如图5所示)

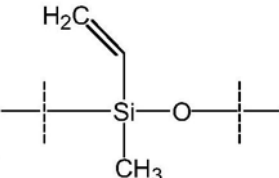
[0159] 所述有机发光显示面板的封装层还可以从OLED侧开始依次为第一无机封装层、第一有机封装层。(结构如图6所示)。

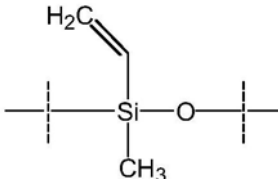
[0160] 所述有机发光显示面板还可以具有图7的结构,包括硅基板100,设置于硅基板一侧的有机发光器件(OLED)200,覆盖所述OLED表面和四周的第一无机封装层7401,覆盖所述第一无机封装层7401表面和四周的第一有机封装层7301,覆盖所述第一无机封装层7301表面和四周的第二无机封装层7401。

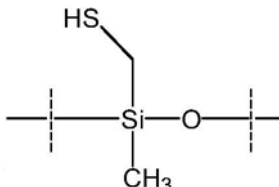
[0161] 所述有机发光显示面板还可以具有图8的结构,包括硅基板100,设置于硅基板一侧的有机发光器件(OLED)200,覆盖所述OLED表面和四周的第一无机封装层8401,所述第一无机封装层8401包裹第一有机封装层8301。

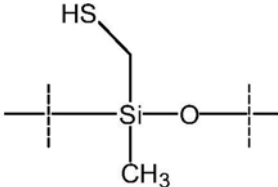
[0162] 对比例1

[0163] 与实施例1的区别在于,所述由聚有机硅氧烷交联得到的具有网状结构的聚合物的原料包括:

[0164] (i) 嵌段有  的结构的聚有机硅氧烷,聚合度为110,

 的硅氧单元占聚硅氧烷硅氧重复单元总数的80%;50重量份;

[0165] (ii) 嵌段有  的结构的聚有机硅氧烷,聚合度为20,

 的硅氧单元占聚硅氧烷硅氧重复单元总数的80%;45重量份;

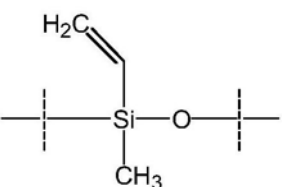
[0166] (iii) 2,4,6-三氯-s-三嗪,5重量份;

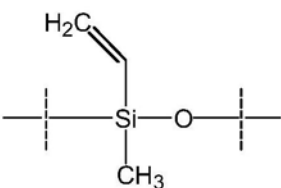
[0167] 对比例2

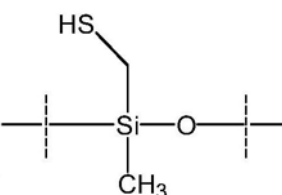
[0168] 与实施例1的区别在于,采用亚克力为有机层替换实施例1的封装层。

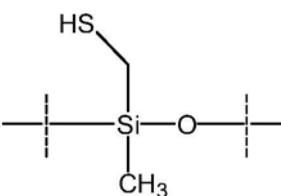
[0169] 对比例3

[0170] 与实施例1的区别在于,所述由聚有机硅氧烷交联得到的具有网状结构的聚合物的原料包括:

[0171] (i) 嵌段有  的结构的聚有机硅氧烷, 聚合度为 20,

 的硅氧单元占聚硅氧烷硅氧重复单元总数的 40%; 50 重量份;

[0172] (ii) 嵌段有  的结构的聚有机硅氧烷, 聚合度为 20,

 的硅氧单元占聚硅氧烷硅氧重复单元总数的 40%; 45 重量份;

[0173] (iii) 2,4,6-三氯-s-三嗪, 5 重量份;

[0174] 性能测试

[0175] 将实施例和对比例得到的有机发光显示面板进行如下测试:

[0176] 固化收缩率: 通过试样固化前后厚度的变化来计算体积收缩率, 即固化收缩率 = 厚度收缩尺寸 / 原厚度尺寸;

[0177] 透光率: 试样固化沉积在玻璃基板上与相同的玻璃基板的透光率的比值;

[0178] 水渗透率: WVTR 标准测试方法 (100% RH, 室温, Mocon **AQUATRAN®** MODEL 2);

[0179] 表面张力: 滴重法也叫滴体积法。

[0180] 测试结果见表 1

[0181] 表 1

[0182]

	水渗透率 WVT, g/[m ² -day]	透光率, %	固化收缩 率, %	表面张力, dyn/cm
实施例 1	0.0005	98	0.8	26
实施例 2	0.0006	97	0.8	27
实施例 3	0.0010	95	0.9	24
实施例 4	0.0009	96	0.8	24
实施例 5	0.0004	95	0.9	25
实施例 6	0.0001	99	0.9	27
实施例 7	0.0006	97	0.8	26
实施例 8	0.0006	97	0.8	26
对比例 1	0.0004	88	0.8	20
对比例 2	0.1000	92	0.8	15
对比例 3	0.0040	97	1.2	20

[0183] 从表1的结果可以看出,当聚合度超过100(对比例1),相较于实施例1其透光性变差,表面张力变小,水渗透率变化不大,因此可以看出,较高的聚合度不利于封装层的透光性能;相较于亚克力有机层(对比例2),实施例均表现出了较好的阻水性能、透光性、固体收缩性等;当聚有机硅氧烷中,可光固化官能团的比例小于50%(对比例3)时,其水渗透性增加,阻水性变差,且固化收缩率增加,表面张力也变小。

[0184] 需要说明的是,本发明通过设置实施例1-实施例9说明有机封装层为由聚有机硅氧烷交联得到的具有网状结构的聚合物形成具有较好的阻水性能、透光性、固体收缩性等性能。本发明不限于上述实施例,只要本领域技术人员将由聚有机硅氧烷交联得到的具有网状结构的聚合物作为封装的有机层均在本发明的范围内。

[0185] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细工艺设备和工艺流程,但本发明并不局限于上述详细工艺设备和工艺流程,即不意味着本发明必须依赖上述详细工艺设备和工艺流程才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

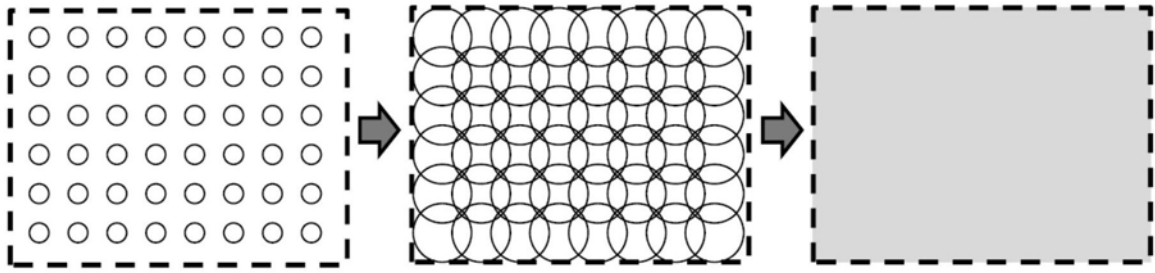


图1

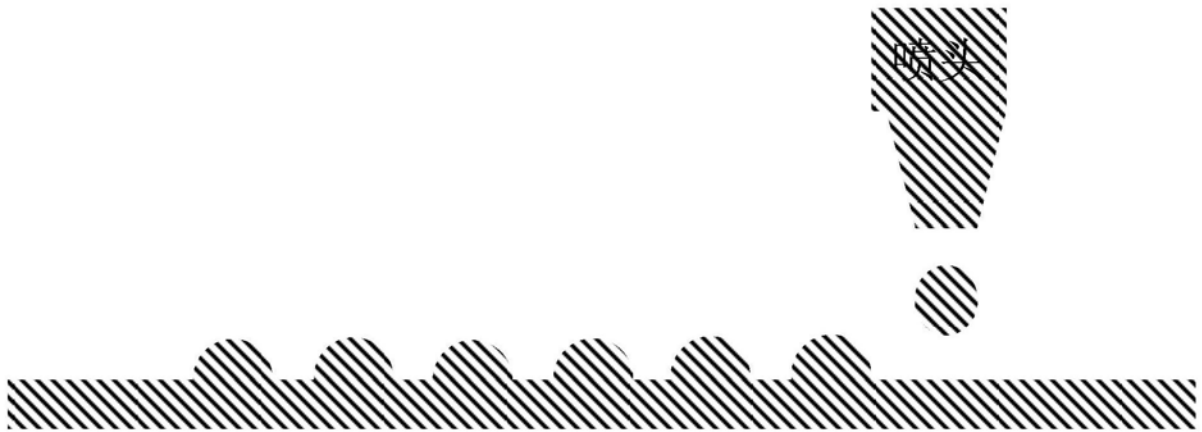


图2

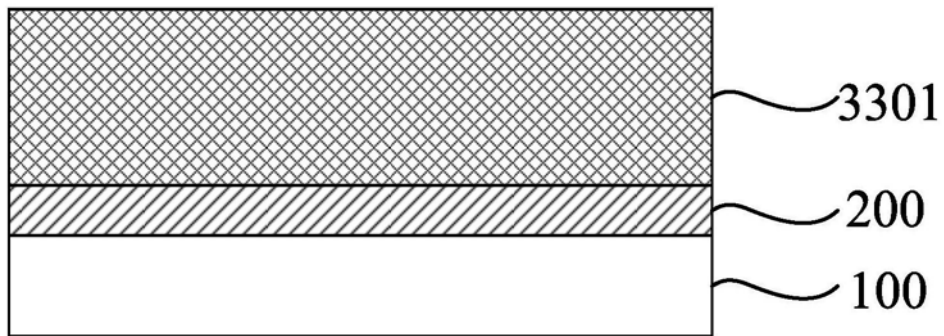


图3

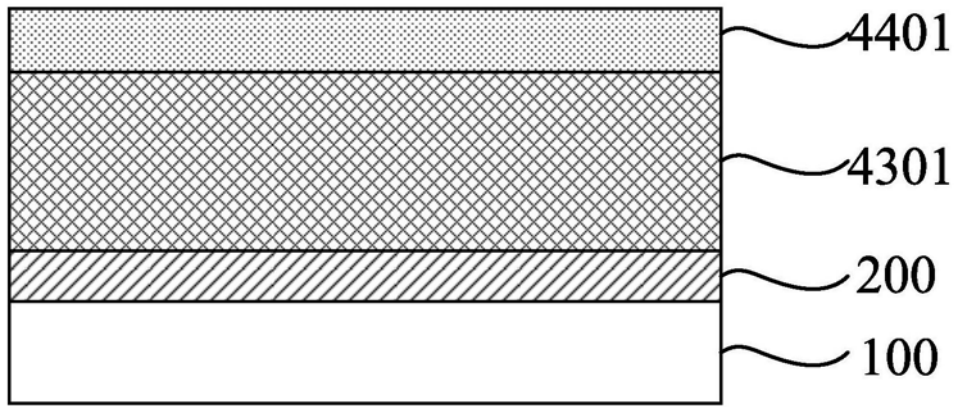


图4

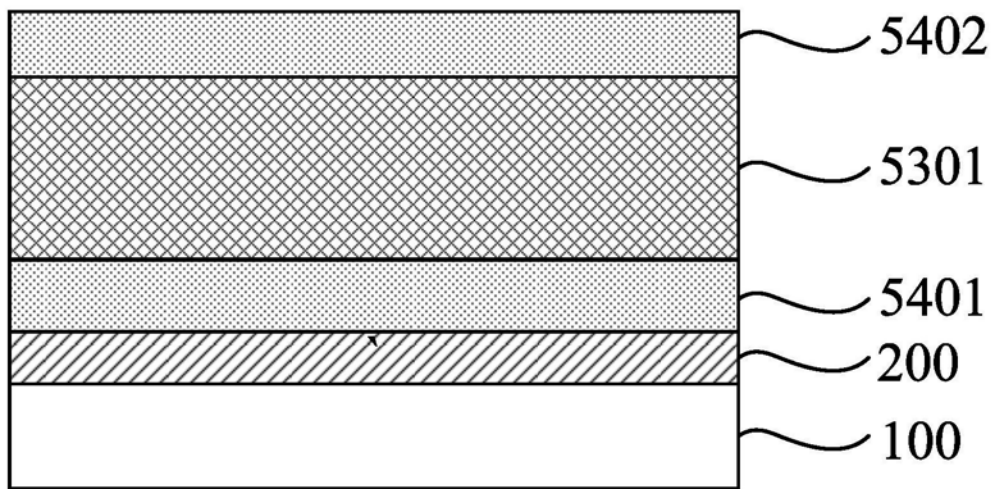


图5

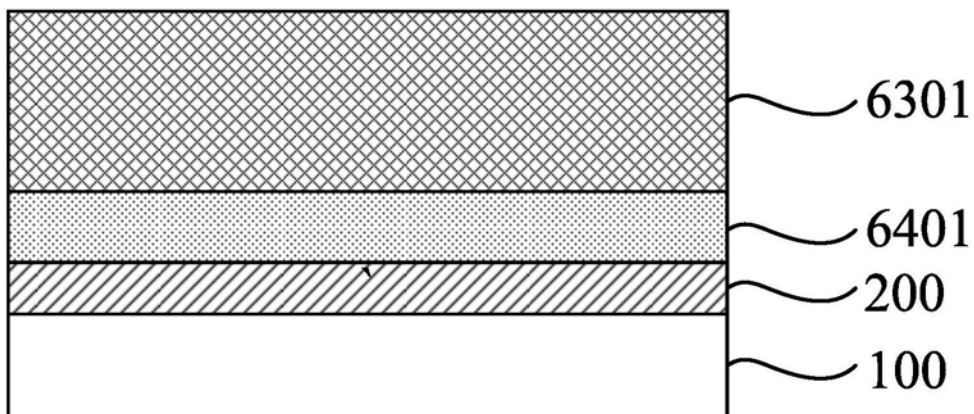


图6

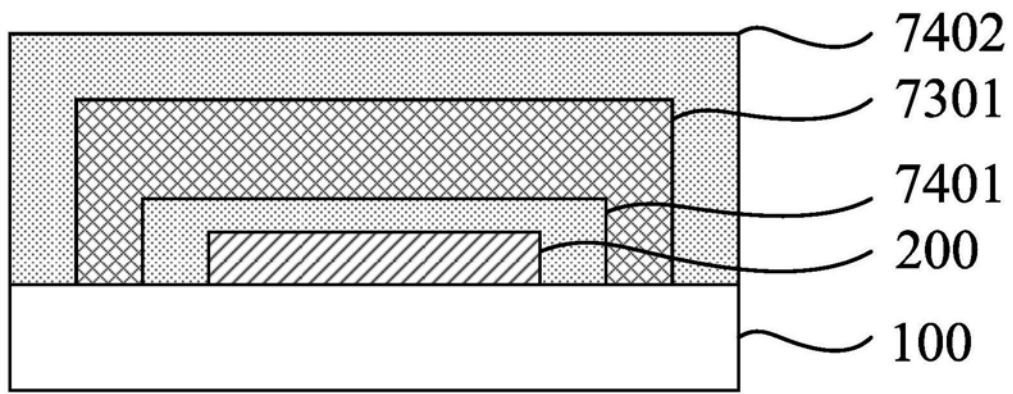


图7

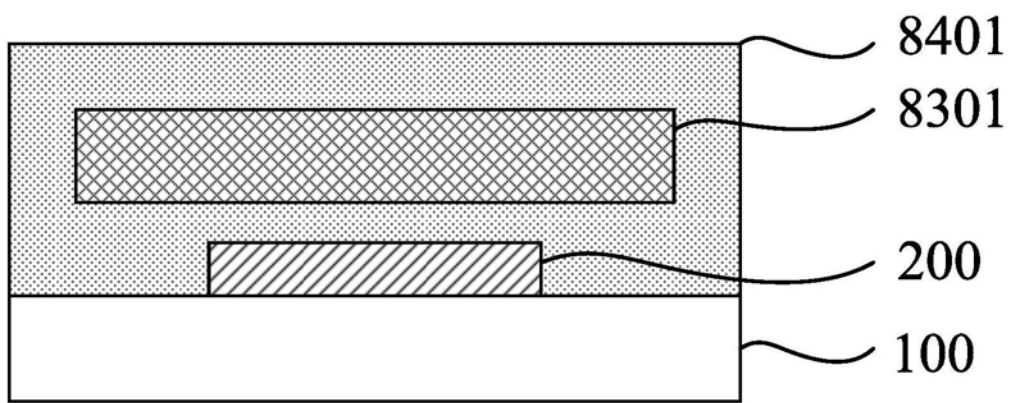


图8

专利名称(译)	一种有机发光显示面板及其制备方法		
公开(公告)号	CN107068896B	公开(公告)日	2019-06-18
申请号	CN201611237139.3	申请日	2016-12-28
[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	金健 苏聪艺		
发明人	金健 苏聪艺		
IPC分类号	H01L51/52 H01L51/56		
CPC分类号	H01L51/5253 C08G77/20 C08G77/28 C09D183/04 C09D183/08		
代理人(译)	胡彬		
审查员(译)	杨斌		
其他公开文献	CN107068896A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种有机发光显示面板，其特征在于，包含，基板；有机发光器件，设置于所述基板的一侧；封装层，设置于所述有机发光器件背离所述基板的一侧，且所述封装层包含至少一有机封装层；其中，至少一所述有机封装层为由聚有机硅氧烷交联得到的具有网状结构的聚合物形成。本发明选用聚有机硅氧烷交联得到的网状结构作为有机封装层的材料，透光率高(超过98%)，能够实现光固化，抗震性能良好，表面能抵，耐温变、防黄变的优势。

