

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480015570.2

[51] Int. Cl.

H01J 1/62 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)
C03C 27/06 (2006.01)
C03C 8/24 (2006.01)
C03C 27/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 8 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 100409392C

[22] 申请日 2004.4.13

[21] 申请号 200480015570.2

[30] 优先权

[32] 2003.4.16 [33] US [31] 10/414,794

[86] 国际申请 PCT/US2004/011349 2004.4.13

[87] 国际公布 WO2004/095597 英 2004.11.4

[85] 进入国家阶段日期 2005.12.5

[73] 专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 R·M·莫伦纳 J·F·施罗德
A·斯特列利佐夫 L·A·兰伯森
R·J·米勒二世 B·G·艾肯特
J·P·卡伯里 S·E·德马蒂诺
H·E·哈吉 S·维佐佳

[56] 参考文献

US3973975A 1976.8.10

US4330596A 1982.5.18

US3414465A 1968.12.3

US4206382A 1980.6.3

审查员 王勤耕

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 张宜红

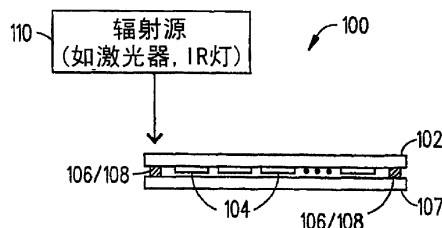
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 10 页

[54] 发明名称

用玻璃料密封的玻璃外壳及其制造方法

[57] 摘要

本文中使用了 OLED 显示器作为例子描述了一种密封的玻璃外壳 (100) 和制造该密封的玻璃外壳 (100) 的方法 (200)。基本上, 通过提供 (步骤 202) 第一基板 (102) 和第二基板 (107), 并将玻璃料 (106) 沉积 (步骤 208) 在第二基板 (107) 上, 来制造密封的 OLED 显示器 (100)。将 OLED (104) 沉积 (步骤 206) 在第一基板 (102) 上。然后, 用辐射源 (110) (如激光、红外线) 加热 (步骤 212) 玻璃料 (106), 使其熔化形成将第一基板 (102) 连接到第二基板 (107) 上、并且也保护 OLED (104) 的封条 (108)。所述玻璃料 (106) 是掺杂了至少一种过渡金属, 并且还可能掺杂了 CTE 降低填料的玻璃, 使得当辐射源 (110) 加热所述玻璃料时, 其软化并形成粘结。这使得玻璃料 (106) 熔化形成封条 (108), 同时避免了对 OLED (104) 的热损坏。



1. 一种有机发光二极管显示器，它包括：

第一玻璃板；

至少一种有机发光二极管；

第二玻璃板；和

玻璃料，所述玻璃料由掺杂了至少一种过渡金属和热膨胀系数降低的填料的玻璃制成，其中，所述玻璃料通过辐射源加热，使得所述玻璃料软化，并形成将所述第一玻璃板连接到所述第二玻璃板上、并且还保护位于所述第一玻璃板和第二玻璃板之间的至少一种有机发光二极管的封条。

2. 如权利要求1所述的有机发光二极管显示器，其特征在于，所述填料是转化填料。

3. 如权利要求1所述的有机发光二极管显示器，其特征在于，所述填料是添加填料。

4. 如权利要求1所述的有机发光二极管显示器，其特征在于，所述玻璃料是低温玻璃料，它包含一种或多种选自铁、铜、钒和钨的吸收离子。

5. 如权利要求1所述的有机发光二极管显示器，其特征在于，除了热膨胀系数降低填料，所述玻璃料具有下述组成：

K_2O	0-10 摩尔%
Fe_2O_3	0-20 摩尔%
Sb_2O_3	0-40 摩尔%
P_2O_5	20-40 摩尔%
V_2O_5	30-60 摩尔%
TiO_2	0-20 摩尔%
Al_2O_3	0-5 摩尔%
B_2O_3	0-5 摩尔%
WO_3	0-5 摩尔%
Bi_2O_3	0-5 摩尔%

6. 一种制造有机发光二极管装置的方法，所述方法包括下述步骤：

提供第一玻璃板；

提供第二玻璃板；

将由掺杂了至少一种过渡金属和热膨胀系数降低的填料的玻璃制成的玻璃料沉

积到所述板中的一块上；

将至少一种有机发光二极管沉积到所述板中的一块上；和

加热所述玻璃料，然后使之冷却，使得所述玻璃料熔化并形成将所述第一玻璃板连接到所述第二玻璃板上、并且还保护所述至少一种有机发光二极管的封条。

7. 如权利要求 6 所述的方法，其特征在于，所述加热步骤还包括用激光器发射激光束来加热所述玻璃料。

8. 如权利要求 7 所述的方法，其特征在于，所述玻璃料在红外区域内具有增强的吸收性能，所述激光束在红外区域的波长使得：当所述激光束与所述玻璃料相互作用时，与所述第一玻璃板和第二玻璃板中的每一块所吸收的热能相比，所述玻璃料从所述激光束中吸收更多的热能。

9. 如权利要求 7 所述的方法，其特征在于，所述加热步骤还包括用红外灯发射光加热所述玻璃料。

10. 如权利要求 7 所述的方法，其特征在于，所述填料是转化填料或添加填料。

11. 如权利要求 7 所述的方法，其特征在于，所述玻璃料是低温玻璃料，它包含一种或多种选自铁、铜、钒和钽的吸收离子。

12. 如权利要求 7 所述的方法，其特征在于，除了热膨胀系数降低填料，所述玻璃料具有下述组成：

K_2O	0-10 摩尔%
Fe_2O_3	0-20 摩尔%
Sb_2O_3	0-40 摩尔%
P_2O_5	20-40 摩尔%
V_2O_5	30-60 摩尔%
TiO_2	0-20 摩尔%
Al_2O_3	0-5 摩尔%
B_2O_3	0-5 摩尔%
WO_3	0-5 摩尔%
Bi_2O_3	0-5 摩尔%

。

用玻璃料密封的玻璃外壳及其制造方法

技术领域

本发明涉及适于保护对周围环境敏感的薄膜装置的密封的玻璃外壳。这种装置的一些例子是有机发光二极管(OLED)显示器、传感器和其它光学装置。本发明使用OLED显示器作为例子进行说明。

背景技术

近年来,由于OLED在许多种类的场致发光装置中的用途和潜在的用途,它已成为许多研究的对象。例如,单个OLED可用在独立的发光装置中,或者OLED阵列可用于照明用途或平板显示器用途(如OLED显示器)中。已知传统的OLED显示器非常明亮,并具有良好的颜色对比度和广阔的视角。然而,传统的OLED显示器,尤其是位于其中的电极和有机层容易因为与从周围环境中漏进OLED显示器中的氧气和湿气发生相互作用而受损。人们熟知,如果将OLED显示器内的电极和有机层与周围环境密封隔开,就可显著地增加OLED显示器的寿命。不幸的是,过去很难开发出用来密封OLED显示器的密封方法。下面简述使其难以合适地密封OLED显示器的一些因素:

- 密封应提供对氧气 (10^{-3} 立方厘米/平方米/天)和水 (10^{-6} 克/平方米/天)的屏障。
- 密封的尺寸应尽可能最小(如 <2 毫米),从而不会对OLED显示器的尺寸造成不利影响。
- 在密封过程中产生的温度不应损坏OLED显示器内的材料(如电极和有机层)。例如,在密封过程中不应将位于OLED显示器中距封条处大约1-2毫米的OLED的第一像素加热到高于 100°C 。
- 密封过程中释放的气体不应污染OLED显示器内的材料。
- 密封应能使电源接头(如薄膜铬)封入OLED显示器中。

目前,用来密封OLED显示器的最普通的方法是使用不同类型的带无机填料和/或有机材料的环氧树脂,它们经紫外光固化后形成封条。Vitex系统公司制造并出售商品名为Batrix™的涂料,它是一种复合材料,它的使用原理如下:可用其中无机

材料和有机材料交替的层来密封 OLED 显示器。虽然这些类型的封条通常能提供良好的机械强度，但它们可能是非常昂贵的，并且它们在很多情况下不能防止氧气和湿气扩散到 OLED 显示器内。密封 OLED 显示器的另一常用方法是使用金属焊接或软焊，然而产生的封条在较宽的温度范围范围内不持久，因为 OLED 显示器中的玻璃板和金属的热膨胀系数(CTE)之间有相当大的差异。因此，需要解决与传统封条和密封 OLED 显示器的传统方式相关的上述问题和其它缺点。本发明的密封技术满足了这些需要和其它需要。

发明内容

本发明包括一种密封的 OLED 显示器和制造该密封的 OLED 显示器的方法。基本上，所述密封的 OLED 显示器通过提供第一基板和第二基板，并将玻璃料沉积在所述第二基板上制造。将 OLED 沉积在所述第一基板上。然后用辐射源(如激光、红外线)加热玻璃料，使其熔化形成将所述第一基板连接到所述第二基板上、并且还保护 OLED 的封条。该玻璃料是参照了至少一种过渡金属，并且还可能掺杂了 CTE 降低填料的玻璃，使得当辐射源加热玻璃料时，玻璃料软化形成粘合。这使得玻璃料能够熔化形成封条，同时避免对 OLED 的热损坏。

附图说明

通过与附图结合参考以下的具体实施方式，可以更完整地理解本发明，其中：
图 1A 和 1B 是说明本发明的密封的 OLED 显示器的基本部件的顶视图和截面图；
图 2 是说明制造图 1A 和 1B 所示的密封的 OLED 显示器的优选方法的步骤的流程图；

图 3A 是说明在实验#1 中通过激光密封的两块基板的透视图；

图 3B-3F 是掺杂了不同过渡金属的示例性的玻璃的吸收光谱；

图 3G 是具有封条的两块玻璃板的顶视图照片，该封条是由在实验#1 中用激光从左到右以 0.2 毫米/秒至 5 毫米/秒的平移速度熔化的磷酸铁钒玻璃料形成的；

图 3H 是具有封条的两块玻璃板的顶视图照片，该封条是由在实验#1 中用激光从左到右以 0.2 毫米/秒至 5 毫米/秒的平移速度熔化的磷酸钛钒玻璃料形成的；

图 4A 和 4B 是实验#2 中使用的示例性的磷酸钒铁(vanadate iron phosphate)玻璃料(图 4A)和 Corning Code 1737 的玻璃基板(图 4B)的透光率曲线图；

图 4C 是实验#2 中制成的无裂缝的密封玻璃板的侧视照片；

图 5A 是说明实验#3 中用于加热所述玻璃板的两面的激光器和分光束光学组件的示意图；

图 5B 是实验#3 中放置在距玻璃基板的自由边缘一小段距离处的预成形的玻璃料的顶视图；

图 5C 是实验#3 中制成的无裂缝的密封玻璃板的照片；

图 6A 显示了在用红外灯加热用实验#4 中描述的 581 共混玻璃料密封的 Code 1737 玻璃板的 1"x1"组件的四面的每一面时，温度与时间的关系图；

图 6B 显示了如实验#4 所述用红外灯加热的用 5817 共混玻璃料密封的 Code 1737 玻璃板的 1"x1"组件的 SEM 截面照片；

图 6C 是如实验#4 所述通过激光器加热的用 5913 共混玻璃料密封的 Code 1737 玻璃板的无裂缝组件的照片；

图 7A 是实验#5 中描述的磷酸钛钒玻璃料($20\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-50V}_2\text{O}_5$ ，以摩尔计)的近红外透光率曲线图；

图 7B 是显示用于对头封接（其中，将 5895 共混玻璃料施加到一块实验#5 中的 Code 1737 玻璃板上）的膨胀不匹配数据与温度的关系图。

具体实施方式

参看图 1-7，按照本发明公开了一种密封的 OLED 显示器 100 和制造该 OLED 显示器 100 的方法 200。虽然下面描述了本发明的制造密封的 OLED 显示器 100 的密封方法，但是应理解，可在其它需要将两块玻璃板互相密封的用途中使用相同或相似的密封方法。因此，本发明不应以限制性的方式进行解释。

参看图 1A 和 1B，它们是说明该密封的 OLED 显示器 100 的基本部件的顶视图和截面图。该 OLED 显示器 100 包括多层夹心结构，包括第一基板 102（如玻璃板 102）、OLED 阵列 104、掺杂的玻璃料 106（如，参见实验#1-5 和表 2-5）、以及第二基板 107。该 OLED 显示器 100 具有由玻璃料 106 形成的封条 108，它保护位于第一基板 102 和第二基板 107（如玻璃板 107）之间的 OLED 104。封条 108 通常位于 OLED 显示器 100 的周边。并且，OLED 104 位于封条 108 的周边之内。下文中参照图 2-7 中更详细地描述了如何由用来形成封条 108 的玻璃料 106 和辅助部件如辐射源 110（如激光器 110a 和红外灯 110b）来形成封条 108。

参看图 2，它是说明制造该密封的 OLED 显示器 100 的优选方法 200 的步骤的流程图。从步骤 202 和 204 开始，提供第一基板 102 和第二基板 107，使得人们可以制

造 OLED 显示器 100。在优选的实施方式中，第一和第二基板 102 和 107 是透明的玻璃板，如 Corning 公司以商品名 Code 1737 玻璃或 Eagle 2000™ 玻璃制造和出售的玻璃板。或者，第一和第二基板 102 和 107 可以是透明的玻璃板，如 Asahi Glass 公司制造和出售的玻璃板(如 OA10 玻璃板和 OA21 玻璃板)，以及例如 Nippon Electric Glass 公司、NHTechno 公司和 Samsung Corning Precision Glass 公司制造和出售的玻璃板。

在步骤 206 中，将 OLED 104 和其它电路沉积到第一基板 102 上。一般的 OLED 104 包括一个阳极、一个或多个有机层、以及一个阴极。然而，本领域技术人员应容易理解，在 OLED 显示器 100 中可以使用任何已知的 OLED 104 或未来的 OLED 104。并且，也应该了解，如果不是用本发明的密封方法制作 OLED 100 显示器而是制作玻璃外壳，则该步骤可省略。

在步骤 208 中，将玻璃料 106 沿第二基板 107 的边缘沉积。例如，玻璃料 106 可置于距第二基板 107 的自由边缘大约 1 毫米的地方。在优选的实施方式中，玻璃料 106 是含有一种或多种吸收离子的低温玻璃料，所述吸收离子选自例如铁、铜、钒和钨。玻璃料 106 也可掺杂降低玻璃料 106 的热膨胀系数的填料(如转化填料、添加填料)，使得它与两块基板 102 和 107 的热膨胀系数匹配或基本匹配。下面的实验 #1-5 和表 2-5 提供了几种示例性的玻璃料 106 的组成。

在步骤 210(任选地)中，可将玻璃料 106 预烧结到第二基板 107 上。为完成该步骤，加热在步骤 208 中沉积到第二基板 107 上的玻璃料 106，使之附着到第二基板 107 上。下面参照实验#3 提供关于任选步骤 210 的更详细的讨论。

在步骤 212 中，通过辐射源 110(如激光器 110a、红外灯 110b)加热玻璃料 106，使得玻璃料 106 形成将第一基板 102 连接并结合到第二基板 107 上封条 108(参见图 1B)。该封条 108 也通过防止周围环境中氧气和湿气进入 OLED 显示器 100 内来保护 OLED 104。如图 1A 和 1B 所示，封条 108 通常恰好位于 OLED 显示器 100 外缘之内。可使用很多辐射源 110，如激光器 110a(参见实验#1-3)和红外灯 110b(参见实验#4)中的任一种来加热玻璃料 106。

下面描述了本发明的一个或多个发明人进行的几个实验。基本上，本发明的发明人已经实验并使用了不同类型的辐射源 110 来加热不同类型的玻璃料 106，以将两块 Code 1737 玻璃板 102 和 107 连接并结合在一起。下面参照实验#1-5 提供这些示例性的玻璃料 106 的不同组成。

实验#1

在该实验中，辐射源 110 是发射激光束 112a 透过透镜 114a 和第一基板 102 以加热和软化玻璃料 106 的激光器 110a (如 810 纳米 Ti: 蓝宝石激光器 110a) (参见图 3A)。具体地说，移动激光束 112a 使之有效地加热和软化玻璃料 106，使得玻璃料 106 形成将第一基板 105 连接到第二基板 107 上的封条 108。所述激光器 110a 发射具有特定波长(如 800 纳米波长)激光束 112a，所述玻璃料 106 由掺杂了一种或多种过渡金属(如钒、铁和/或钽)的玻璃制成，用以增强其在激光束 112a 的特定波长下的吸收性能。这一玻璃料 106 吸收性能的增强意味着当通过玻璃料 106 吸收发射的激光束 112a 时，玻璃料软化形成封条 108。相反地，选择玻璃基板 102 和 107 (如 Code 1737 玻璃板 102 和 107)，使得它们不吸收来自激光器 110a 的辐射。因此，基板 102 和 107 在激光束 112a 的特定波长下的吸光率较低，这有助于将热从形成的封条 108 向 OLED 104 的不利的转移减至最小。并且，在激光器 110a 的操作过程中，不应将 OLED 104 加热到高于 80-100°C。应注意，本实验中 OLED 104 不位于基板上。

如上所述，为了增加玻璃料 106 的吸光率，需要将一种或多种过渡金属，如钒、铁或钽掺入玻璃中。这么做是因为前述过渡金属在大约 800 纳米下具有大的吸收截面积，如图 3B-3F 中所示的吸收光谱图。应理解，过渡金属的选择受激光器 110a 的具体类型和激光器 110a 的功率以及激光器 110a 的平移速度的限制。例如，从价格、可靠性和维护成本来看，带有光纤输出的 810 纳米、30 瓦半导体激光器可能是不错的选择。

为了证明该方法的可行性，用 0.9 瓦、800 纳米 Ti: 蓝宝石激光器 110a 激光加热两种示例性的玻璃料 106，通过 10 厘米的透镜 114a 将激光器的输出聚焦在玻璃料 106 中。该示例性的玻璃料 106 位于两层 1 毫米厚的 Code 1737 玻璃板 102 和 107 之间。由含有铁、钒和磷的玻璃制得第一玻璃料 106。图 3G 是用激光器 110a 从左到右以 0.2 毫米/秒到 5 毫米/秒的平移速度软化该玻璃料 106 形成的封条 108 的照片。并且，第二玻璃料 106 由含有钛、钒和磷的玻璃制成。图 3H 是用激光器 110a 从左到右以 0.2 毫米/秒到 5 毫米/秒的平移速度熔化该玻璃料 106 形成的封条 108 的照片。在这些封条 108 形成的过程中，在玻璃板 102 和 107 中没有观察到温度明显升高。并且，在玻璃板 102 和 107 中没有观察到裂缝。

应容易理解，根据具体玻璃料 106 和基板 102 和 107 的光学性能，可使用在不同功率、不同速度和不同波长下操作的其他类型的激光器 110a。然而，激光波长应该在所述具体玻璃料 106 的高吸收谱带内。例如，可使用镱(900 纳米 < λ < 1200 纳米)、

Nd:YAG($\lambda = 1064$ 纳米)、Nd:YALO($\lambda = 1.08$ 微米)和钕($\lambda \approx 1.5$ 微米)CW 激光器。

实验#2

该实验中，用 CO₂激光器 110a 局部地加热沿基板 102 和 107 的边缘散布的玻璃料 106，而不引起远离密封的边缘的区域的温度显著升高。

首先，将一薄层含有能使 CTE 与显示器玻璃匹配的填料的 V₂O₅-Fe₂O₃-P₂O₅ 预成形玻璃料 106 沿 Code 1737 玻璃板 102 和 107 中的一块的边缘散布(参见图 3A)。然后，用 CO₂激光器 110a 加热磷酸钒铁玻璃料 106。在该玻璃料 106 的软化温度，磷酸钒铁玻璃料 106 流动以将 Code 1737 玻璃板 102 和 107 粘合在一起，然后在接着的冷却循环过程中固化，以形成封条 108。图 4A 和 4B 是磷酸钒铁玻璃料 106 和 Code 1737 玻璃基板 102 和 107 的透射率曲线图。

本实验的另一方面涉及在 Code 1737 玻璃基板 102 和 107 之间放置预成形磷酸钒铁玻璃料 106。因为在先前的加工步骤如切割和处理中容易沿 Code 1737 玻璃板 102 和 107 的边缘引入裂缝，所以当初始的裂缝尺寸较大时，在给定温度梯度和 CTE 不匹配时，在玻璃料 106 和玻璃板 102 和 107 的界面上产生边缘裂缝的可能性增加。并且，由于在持续和随后的冷却循环过程中引入的热应力本质上是弹性的，所以没有放松应力。为了证明这种担心，在本实验中将预成形磷酸钒铁玻璃料 106 施加在距玻璃基板 102 和 107 的自由边一小段距离的地方(参见图 3A 和 4C)。

实验#3

该实验中，辐射源 110 是激光器 110a (如 CO₂激光器 110a)，它发射激光束 112a 通过分光束光学组件 500，将激光束 112a 分成两束激光 112a' 和 112a''，然后引向第一和第二 Code 1737 玻璃板 102 和 107(参见图 5A)。如图所示，激光器 110a 向分光束光学组件 500 发射激光束 112a，该分光束光学组件 500 包括将激光束 112a 分裂成两束激光 112a' 和 112a'' 的 50/50 光束分裂器 502。第一激光束 112a' 被镜子 504(如涂覆了 Au 的镜子 504)反射，使之通过透镜 506 定向到第一 Code 1737 玻璃板 102 上。并且，第二激光束 112a'' 被一系列镜子 508 和 510(如涂覆了 Au 的镜子 508 和 510)反射，使之通过透镜 512 定向到第二 Code 1737 玻璃板 107 上。使用分光束光学组件 500 将热传递到基板 102 和 107 上的定位区域中，使得发明人能够以温度分布和残余应力可控的方式软化和粘结示例性的玻璃料 106(下述)，以获得可靠的密封的组件。应该注意，分光束光学组件 500 可用于实验#1 和#2，并且有很多不同类型的组

件都可用于本发明以将激光束 112a 分裂，使其与基板 102 和 107 交界。

在本实验中，选择示例性的 $V_2O_5-ZnO-P_2O_5$ (VZP) 玻璃料 106 和 Code 1737 玻璃基板 102 和 107。密封的第一步 210，即在 400°C 的熔炉环境中用 1 小时将 VZP 玻璃料 106 预烧结到玻璃板 107 上，然后使熔炉冷却以防止产生裂缝。在 VZP 玻璃料 106 和玻璃板 107 的界面上观察到良好的湿润性，因而粘结，而没有观察到任何局部分层或非粘结区域。然后，使用定位 CO_2 激光器 110a 进行密封的第二步 212。具体地说，用 CO_2 激光器 110a 将基板 102 和 107 的两个表面的边缘局部加热到 VZP 玻璃料 106 的软化温度。 CO_2 激光器 110a 发射单光束 112a，该单光束被分裂成聚焦到基板 102 和 107 上的两束光 112a' 和 112a'' (参见图 5A)。并且，图 5C 显示了粘结的基板 102 和 107 的顶视图照片。

实验#4

在本实验中，辐射源 110 是由可变电压控制器控制的 1000 瓦红外灯。该特定的红外灯在约 800-2000 纳米的波长范围内发射光。使用由两个 1"x1" Code 1737 玻璃板 102 和 107 组成的红外灯 110b 密封该样品，其中，施加示例性的玻璃料 106 作为沿玻璃板 102 和 107 中的一块的 4 个边缘的细条。表#1 中提供了实验#4 中使用的一些示例性玻璃料 106 的组成。

表 1*

共混物 #	共混物组成(重量%)		组成(摩尔%)	
	玻璃料	填料	玻璃料	填料
5801	(80%) (平均粒度 = 15-20 微米)	(20%) (平均粒度 = 15-20 微米)	TiO ₂ 20 P ₂ O ₅ 30 V ₂ O ₅ 50	Li ₂ O 25 Al ₂ O ₃ 25 SiO ₂ 50
5817	(70%) (平均粒度 = 15-20 微米)	(30%) (平均粒度 = 15-20 微米)	Fe ₂ O ₃ 12.5 P ₂ O ₅ 35 V ₂ O ₅ 52.5	Li ₂ O 25 Al ₂ O ₃ 25 SiO ₂ 50
5913	(80%) (平均粒度 = 5-10 微米)	(20%) (平均粒度 = 5-10 微米)	ZnO 20 P ₂ O ₅ 30 V ₂ O ₅ 50	Li ₂ O 25 Al ₂ O ₃ 25 SiO ₂ 50

* 应理解，这些玻璃料 106 可用于本文中描述的任何其它实验，用以密封 Code 1737 玻璃板 102 和 107。

如上所述，重要的是，当用红外辐射密封玻璃料 106 时，该玻璃料 106 吸收红外区域内的热量。如上所述，在氧化物玻璃中，钒是特别强的红外吸收剂。因此，

本实验中大部分的初使校准和密封工作是使用具有共混物 5801 的玻璃料 106 完成的, 所述共混物 5801 由钛钒玻璃料和硅酸锂铝填料的混合物组成(参见表#1)。首先用合适的溶剂/粘合剂体系如乙酸戊酯/硝基纤维素, 或松油将该 5801 共混粉末制成糊状, 装入注射器, 然后沿 Code 1737 玻璃板 102 或 107 中的一块的边缘手工散布。在施加了 5801 共混玻璃料 106 后, 使用适度的手掌压力将两块玻璃板 102 和 107 手工压合在一起, 然后置入 100°C 的烤炉中使 5801 共混玻璃料 106 干燥。

然后, 将样品板 102 和 107 放置在红外灯下方约 40 毫米处(大约是该灯的焦距长度), 并置于一块用作绝缘材料的耐火布上。每次在一个边缘上进行密封步骤 212。将由氧化铝制成的耐火垫放置在玻璃板 102 和 107 的整个表面上, 以用作红外线遮蔽物, 只漏出待密封的实际密封边缘。通过顶板 102 上钻出的小孔, 将热电偶置于两块板 102 和 107 的中心, 来监测样品玻璃板 102 和 107 的温度。一旦遮蔽的玻璃板 102 和 107 和热电偶置于 IR 灯下方, 就将灯控制器调到最大功率的 10%, 然后定向样品玻璃板 102 和 107, 以进行实际密封。然后关掉灯控制器, 用热电偶进行最后的检查, 接着立即将电源打开到用于密封的程度(通常是最大输出的 40-60%)。

在操作红外灯期间, 用吸收红外线的保护性眼镜观察密封边缘。一旦在 5801 共混玻璃料 106 中观察到软化, 立即将红外灯的电 源切断, 将灯本身从样品玻璃板 102 和 107 移开。通常, 密封一个边缘的时间约为 60 秒。图 6A 显示了在使用 5810 共混玻璃料密封 Code 1737 玻璃板 102 和 107 的 1"x1"组件的 4 个面中的各个面时的温度与时间的关系图。应注意, 最大中心温度约为 75°-95°。图 6B 显示了以上述相同方式密封的 Code 1737 玻璃板 102 和 107 的 1"x1"块的 SEM 截面照片, 但是使用 5817 共混玻璃料 106 代替 5801 共混玻璃料 106。该显微照片显示在熔化良好的 5817 共混玻璃料 106 中分散的填料颗粒。可以看出, 该 5817 共混玻璃料 106 确实含有一些大的水泡或空腔, 这可能是由夹杂的粘合剂导致的。应注意, 即使短时间加热(60 秒), 5817 共混玻璃料 106 也能很好地熔化并展现出对 Code 1737 玻璃板 102 和 107 的良好粘合。

除了上述 5801 和 5817 共混玻璃料 106 之外, 也可用 5913 共混物进行红外密封工作。测试了大约一半的密封的样品玻璃板 102 和 107, 测得该封条是密封的(以在 He 泄漏测试中不表现出任何大于 10^{-8} 厘米³/秒的泄漏为标准)。

应注意, 激光器 110a 也被用来熔化表#1 中列出的玻璃料 106 中的一种。具体地说, 使用 7 瓦、810 纳米、连续波(CW)半导体激光器 110a (发射聚焦到 2.5 毫米的点上并以 0.5 毫米/秒的速度移动的激光束 112a) 熔化 5913 共混玻璃料 106(参见

图 6C)。在操作激光器 110a 之前, 将 5913 共混玻璃料 106 丝网印刷、预烧制并研磨, 使其厚度变化降低到低于 5-10 μm 。

实验#5

在讨论本实验的细节之前, 人们应该记住, 当设计可用以制造密封的 OLED 显示器 100 的玻璃料 106 时, 应该牢记若干注意事项。下面是一些所述注意事项的列表:

- 密封温度-为了避免 OLED 104 的热损坏, 玻璃料 106 应在足够低的温度下密封, 使得距 OLED 显示器 100 的密封的边缘一小段距离(1-3 毫米)处的温度不应超过约 100 $^{\circ}\text{C}$ 。

- 膨胀相容性-玻璃料 106 应与基板 102 和 107 膨胀匹配, 以限制密封应力, 从而消除封条中由裂隙造成的密封性损失。

- 密封性-玻璃料 106 应形成封条并为 OLED 显示器 100 中的组成部件提供长期保护。

用低温密封玻璃料 106 可以满足在相邻 OLED 中玻璃料密封最好仅伴随最小升温的要求。然而, 大部分比较耐用的低温氧化物玻璃料的 CTE 值比基板 102 和 107 的 CTE 高出不少。因此, 高 CTE 的低温玻璃料可能需要使用填料添加剂, 或降低 CTE 的惰性相。这些填料可以是“添加填料”, 如本身固有较低 CTE 的硅酸锂铝结晶相, 或“转化填料”, 如通过在加热或冷却过程中的相变引入尺寸改变的 Co-Mg 焦磷酸盐。因此, 为了满足 OLED 密封温度的要求, 可能需要低温填充的玻璃料 106 与一些形式的定位的边缘加热, 如红外灯 110b 或 CO₂ 激光器 11a 组合, 用以在密封过程中将相邻的升温减至最小。

表#2 中列出了适合于密封由 Code 1737 玻璃板 102 和 107 制得的 OLED 显示器 100 的几种可能的低熔点玻璃料 106。根据低 T_g(即<350 $^{\circ}\text{C}$)和低密封炉温(<550 $^{\circ}\text{C}$)选择这些可能的玻璃料 106。虽然这些玻璃料 106 都是通过常规的玻璃熔化技术制备的, 但应注意, 很多这些玻璃料 106 也可通过溶凝技术制备。表 2 中列出的组成包括下述玻璃料 106:

- Sn-Zn 磷酸盐(SZP)-这些玻璃料 106 具有适中的 CTE 值(100-110 $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$), 良好的亲水稳定性, 但缺点是有粘着性弱的倾向。因此, 它们可能需要转化填料来降低 CTE, 也需要红外线吸收剂(如过渡金属)以允许用定位装置如半导体 110a 和红外灯 110b 加热。

- 混合的碱金属锌磷酸盐(RZP)-这些玻璃料 106 具有高 CTE 值(130 $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$),

但显示出良好的粘着性。因此，它们可能需要加入相当多的填料，用以将 CTE 降低到所需的 $37 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 范围。结果是，密封温度高。

- 磷酸钒玻璃-这些玻璃料 106 结合了低 T_g 和低 CTE 的独特特征。它们显示出良好的粘着性，但可能的缺点是亲水稳定性差。因为在硅酸盐玻璃中钒本身是强红外线吸收剂，所以这些玻璃需要使用许多定位密封技术。

- Pb 硼酸盐玻璃-这些玻璃料 106 基于 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 共晶，它得自 tv 密封玻璃料组合物。它们的高热膨胀系数可能需要加入显著量的填料，以降低它们的 CTE，从而与可能的显示器玻璃的热膨胀系数匹配。

- 混合的组合物(如混合的碱金属锌磷酸盐与 PbO 和 V_2O_5)-混合的玻璃料 106 通常因为具有以下特性如良好的 IR 吸收，比之单个端部件具有优点，但通常也有缺点，如高 CTE。

表 2*

	SZP	RZP	V-phos	PB	RZP+V, PbO
描述	Sn-Zn-磷酸盐	混合的碱金属-Zn-磷酸盐	磷酸钒	Pb-硼酸盐	混合的碱金属-Zn-磷酸盐+V, 和 Pb
一般的组成 (摩尔%)	60% SnO 32% P_2O_5 6% ZnO 2% B_2O_3	45% ZnO 33% P_2O_5 20% R_2O 2% Al_2O_3	50% V_2O_5 30% P_2O_5 20% ZnO	62% PbO 34% B_2O_3 3% SiO_2 1% Al_2O_3	30% P_2O_5 23% ZnO 20% R_2O 15% PbO 10% V_2O_5 2% Al_2O_3
一般的 $T_g(^{\circ}\text{C})$	300°	325°	300°	350°	310°
37CTE 玻璃的密封炉温 ($^{\circ}\text{C}$)	475-500°	500°-550°	425-450°	500-550°	500-550°
一般的 CTE ($10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	110	130	70	130	140
积极特征	低 T_g , 良好的稳定性	良好的粘着性	低 T_g , 低 CTE, 良好的粘着性	良好的粘着性	良好的粘着性
消极特征	可能需要转化填料+IR 吸收剂, 粘着性弱	可能需要转化填料+IR 吸收剂, 高密封炉温	可能需要添加填料	可能需要转化填料+IR 吸收剂, 高密封炉温	可能需要转化填料, 高密封炉温

*应理解，这些玻璃料 106 可用于本文中描述的任何其它实验，用以密封 Code 1737 玻璃板 102 和 107。

如表#2 所示, 磷酸钒系玻璃料 106 提供了低 T_g 和低 CTE 的独特组合。在硅酸盐玻璃中钒是强红外线吸收剂, 因此它在定位密封方法如 IR 灯和近红外、远红外激光器(即 800-900 纳米的半导体激光器和 10.6 微米的 CO_2 激光器)中是优势候选物。磷酸钒工作的起点是在 $Fe_2O_3-P_2O_5-V_2O_5$ 和 $TiO_2-P_2O_5-V_2O_5$ 体系中的几种低 T_g 玻璃。图 7A 显示了磷酸钛钒玻璃料 895AFD($20TiO_2-P_2O_5-50V_2O_5$, 以摩尔计)(895AFD 玻璃料在表#2 中未显示)的近红外透射曲线。请注意此玻璃料 106 在 800-1500 纳米波长范围内的吸光率。相反地, 请注意, Code 1737 玻璃板 102 和 107 在 800-1500 纳米波长范围内是几乎完全透明的。

虽然 895 AFD 磷酸钒玻璃料 106 具有低 CTE, 但如果不加入填料, 它的 CTE 可能低不到足够与 Code 1737 玻璃板 102 和 107 的 CTE 匹配的程度。因为玻璃料 106 具有较低的 CTE, 这就允许使用“添加剂”填料来降低 CTE, 而不是会产生微裂缝, 导致不密封封条产生的“转化”填料。不幸的是, 895 AFD 玻璃料 106 即使以接近大量的水平(25-30 wt%)加入了填料, 仍然不能显示令人满意的与 Code 1737 玻璃板 102 和 107 的膨胀匹配。

然而, 持续的组成研究发现, 当加入填料时, 可制成具有低到足以可与 Code 1737 玻璃板 102 和 107 接近 CTE 匹配的膨胀的磷酸钒玻璃料 106。组成为 $20ZnO-30P_2O_5-50V_2O_5$ (以摩尔计)的这些玻璃料中的一种的 T_g 和 CTE 的测量值分别是 $300^\circ C$ 和 $70 \times 10^{-7}/^\circ C$ 。实际上, 下述的表#2 中未列出的 5895 共混玻璃料 106 具有磷酸钒和添加填料的组合, 它显示出与 Code 1737 玻璃板 102 和 107 的极好的膨胀相容性和良好的粘着性。5895 共混玻璃料 106 由磷酸钒玻璃料(以摩尔计: $20ZnO-30P_2O_5-50V_2O_5$)和 β -锂霞石玻璃陶瓷(以摩尔计: $25Li_2O-25Al_2O_3-50SiO_2$)组成, 如下所述(以重量计):

- 玻璃料, (平均粒度 5-10 微米) 75%
- 填料(平均粒度 5-10 微米) 10%
- 填料(平均粒度 15-20 微米) 15%。

图 7B 是显示对头封接的膨胀不匹配数据与温度关系的图, 其中, 共混 5895 玻璃料 106 施加到一块 Code 1737 玻璃板 102 上。由使用乙酸戊酯和硝基纤维素作为载体/粘合剂体系的糊状物制备此封条, 然后在具有一个为偏光计准备的观察口的熔炉中煅烧。将其加热到 450° , 保持 1 小时, 然后冷却到室温。在冷却循环过程中, 在特定的温度间隔下进行光弹性测量, 用以在 Code 1737 玻璃板 102 中监测由于与玻璃料 106 膨胀不匹配而引起的滞后。光弹性测量用于计算总膨胀不匹配, 玻璃基

板 102 和玻璃料 106 之间的 δ_T 如方程式 1 所示:

$$\delta_T = \Delta T (\alpha_g - \alpha_f) \quad (1)$$

式中: α_g 、 α_f 分别为玻璃和玻璃料的热膨胀系数; ΔT 为相关的温度范围。

应注意, 图 7B 中所示的 5895 共混玻璃料 106 与 Code 1737 玻璃板 102 和 107 之间的最大膨胀不匹配, 在 125°C 下约为 +350ppm, 该不匹配在室温时为 +125ppm, 在两种情况下玻璃料 106 都处于轻微拉伸下。这些不匹配值说明, 共混 5895 玻璃料 106 和 Code 1737 玻璃基板 102 和 107 之间的膨胀相容性良好。5895 共混玻璃料 106 和 Code 1737 玻璃板的反向夹心封条在 450°C 的熔炉中煅烧 1 小时显示, 不匹配为 -25ppm (受轻微挤压的玻璃料), 说明 5895 共混玻璃料 106 和 Code 1737 玻璃板 107 之间的膨胀相容性良好。

这些磷酸锌钒玻璃料 106 也保证满足 OLED 封条的密封性要求。对用红外灯 110b 或 810 纳米激光器 110a 加热并用 5895 共混玻璃料 106 密封的 Code 1737 玻璃板的几种 1"x1" 组件进行 He 泄漏测试 (通过将真空维持在由该装置测量的最低泄漏速率 1×10^{-8} 厘米³/秒)。此外, 在 810 纳米激光密封玻璃料的过程中, 通过红外线照相机、热电偶和热指示颜料进行独立温度测量, 所有这些都表明, 距封条边缘 1 毫米处的最高温度 $\leq 100^\circ\text{C}$ 。

另一种适用于密封由 Code 1737 玻璃板 102 和 107 制成的 OLED 显示器 100 的低熔点钒玻璃料 106 列于表 3-5 中。表 3 确定了本发明的钒玻璃料 106, 其中所有成分以摩尔%表示:

表 3

	钒玻璃料 106
K ₂ O	0-10
Fe ₂ O ₃	0-20
Sb ₂ O ₃	0-20
ZnO	0-20
P ₂ O ₅	20-40
V ₂ O ₅	30-60
TiO ₂	0-20
Al ₂ O ₃	0-5
B ₂ O ₃	0-5
WO ₃	0-5
Bi ₂ O ₃	0-5

表 4 列出了钒玻璃料 106 的优选组成, 它含有表 3 中列出的一些成分和 β -锂霞

石玻璃陶瓷添加填料。具体地说，优选的钒玻璃料 106 中玻璃料与填料的共混比是 75:25。构成该优选钒玻璃料 106 的这些组分的平均粒度为 5 微米。

表 4

	优选的钒玻璃料 106
Sb_2O_3	7.4
ZnO	17.6
P_2O_5	26.5
V_2O_5	46.6
TiO_2	1.0
Al_2O_3	1.0

表 5 列出了钒玻璃料 106 的更优选组合物，与表 3 中所列的成分相比，它含有更多的 Sb_2O_3 并不含 ZnO 。表 5 确定了本发明的钒玻璃料 106，其中所有成分都以摩尔 % 表示：

表 5

	更优选的钒玻璃料 106
K_2O	0-10
Fe_2O_3	0-20
Sb_2O_3	0-40
P_2O_5	20-40
V_2O_5	30-60
TiO_2	0-20
Al_2O_3	0-5
B_2O_3	0-5
WO_3	0-5
Bi_2O_3	0-5

根据表 5 所列的组成制得含 30% β -锂霞石填料的示例性的共混钒玻璃料 106，其组成如下： Sb_2O_3 (23.5)； P_2O_5 (27)； V_2O_5 (47.5)； TiO_2 (1)和 Al_2O_3 (1)。在实验中，该示例性的共混钒玻璃料 106 经过严格的环境测试(85°C/85% rh 室)，并显示出优越的亲水稳定性。

应注意，在这些实验中，确定了该示例性的共混钒玻璃料 106 的 CTE 为 $36.3 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ (从室温 (RT) 到 250°C)，这是在首次熔炉煅烧到 450°C 的样品上测定的。该 CTE 接近匹配玻璃基板 102/107 的 CTE ($37 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)。相反地，测试不含 β - 锂霞石填料的示例性的钒玻璃料 106，得到其 CTE 为 $81.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。可以理解，为了匹配玻璃基板的 CTE ($30-40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)，在该示例性的钒玻璃料 106 中需要填料。

还应注意，大部分传统的低温密封玻璃料是 PbO 系的，因为 PbO 玻璃料具有良好的流动和粘着性能。然而，该示例性的共混玻璃料 106 不仅比 PbO 系的玻璃料具有更低的 CTE，而且它的亲水稳定性更好，同时它的粘着性也与传统的 Pb 系玻璃料相当。

而且，还应注意，也已制成并成功测试了 Sb_2O_3 含量高达 28.5 的其它稳定的共混钒玻璃料 106，其组成类似于前述示例性的共混钒玻璃料 106。

除了前述表 1-5 中所列的玻璃料组成，应理解可能有其它未开发但可用于密封两块玻璃板的玻璃料组合物。

下面是本发明的一些不同优点和特征：

- 封条 108 具有下述性质：
 - 与玻璃基板基板 102 和 107 热膨胀匹配良好。
 - 低软化温度。
 - 良好的化学和水稳定性。
 - 对玻璃基板基板 102 和 107 的粘合良好。
 - 对铜金属导线 (如阳极和阴极) 的粘合良好。
 - 紧密，孔隙率非常低。
 - 不含 Pb 和 Cd。

• 重要的是要理解，除了 Code 1737 玻璃板和 EAGLE 2000™ 玻璃板以外，还可使用本发明的密封方法将其它类型的基板 102 和 107 互相密封。例如，可使用本发明的密封方法将由如 Asahi Glass 公司制造的玻璃板 102 和 107 (如 OA10 玻璃板和 OA21 玻璃板)，由例如 Nippon Electric Glass 公司、NHTechno 公司和 Samsung Corning Precision Glass 公司制造的玻璃板 102 和 107 互相密封。

• 除了具有由掺杂了一种或多种过渡金属的玻璃制成，可熔化形成封条 108 的玻璃料 106 之外，本发明也应有其它考虑。这些考虑包括密封的玻璃 102 和 107 与玻璃料 106 的 CTE 之间正确匹配，以及密封的玻璃 102 和 107 与玻璃料 106 的粘度 (如应变点、软化点) 之间正确匹配。应注意，残余应力测量表明，玻璃料 106 的 CTE 优

选与玻璃基板 102 和 107 的 CTE 相同或比之更低。获得“良好”封条 108 的其它考虑包括选择正确的密封条件，如激光器功率、聚焦和密封速度。

• OLED 显示器 100 和方法 200 为目前在 OLED 显示器中用有机胶粘剂提供封条的工业实践提供了几个优点。首先，OLED 显示器 100 不需要存在干燥剂。第二，由于湿气的原因，相信传统 UV-固化的胶粘剂封条的损坏速率比 OLED 显示器 100 中的无机封条的快。第三，该提出的方法 200 可大大降低给定组分的循环时间(处理时间)，而 UV-固化的密封(有机胶粘剂)通常需要在熔炉中后处理一段延长的时间。第四，OLED 显示器 100 可比耐湿气渗透性差的传统环氧树脂密封的 OLED 显示器寿命更长。第五，OLED 密封方法 200 可容易地整合到生产线中。

• 可设计本发明的玻璃料 106，用以在除上述红外区域外的其它区域中吸热。

• 应容易理解，除上述示例性的玻璃料外，可有其它组成或类型的玻璃料，它们已存在，或虽然仍待开发但可根据本发明用其制造所需的 OLED 显示器。

• 可将根据步骤 210 预密封到基板 102 或 107 中的一块上的玻璃料 106 作为一个单元或预烧结的部件出售给 OLED 显示器 100 的生产商，然后他们可安装 OLED 104 并在其设备上用定位加热源进行最后的加热和冷却步骤 212。

• OLED 显示器 100 可以是有源 OLED 显示器 100 或无源 OLED 显示器 100。

• 应注意，本发明的另一个方面是在完成加热步骤 210 后控制 OLED 显示器 100 的冷却速率。突然和迅速的冷却会引起大的热应变，从而导致在封条 108 和密封的板 102 和 107 上产生高弹性热应力。还应注意，合适的冷却速率取决于待密封的具体 OLED 显示器 100 的尺寸和从 OLED 显示器 100 向环境的热散逸速率。

虽然本发明的几种实施方式已在附图中说明并在前面的具体实施方式部分中进行了描述，但是应理解，本发明不限于这些公开的实施方式，而是可包括许多重新组合、修改和替代，只要它们不背离所附权利要求所列出并限定的本发明的精神。

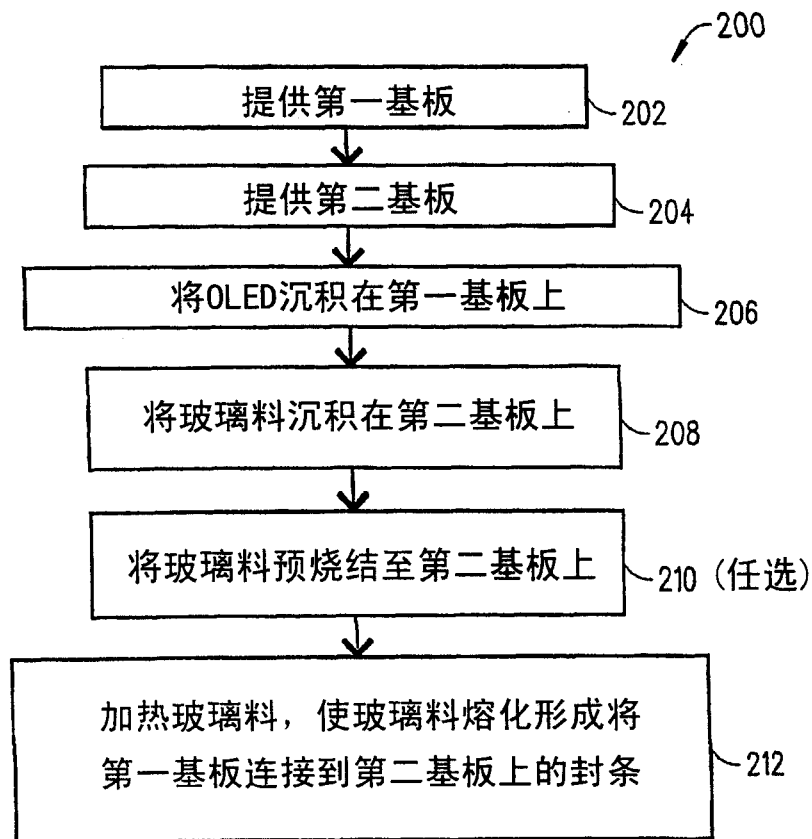
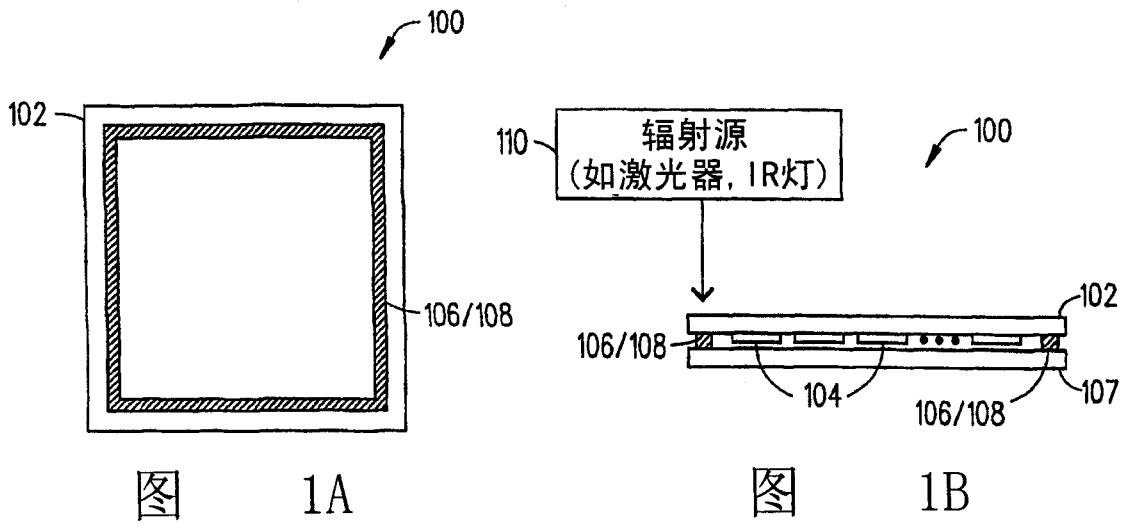


图 2

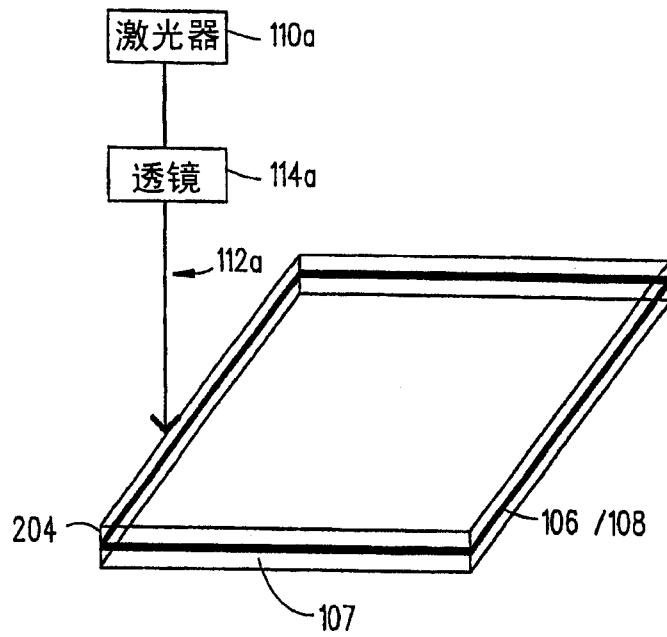


图 3A

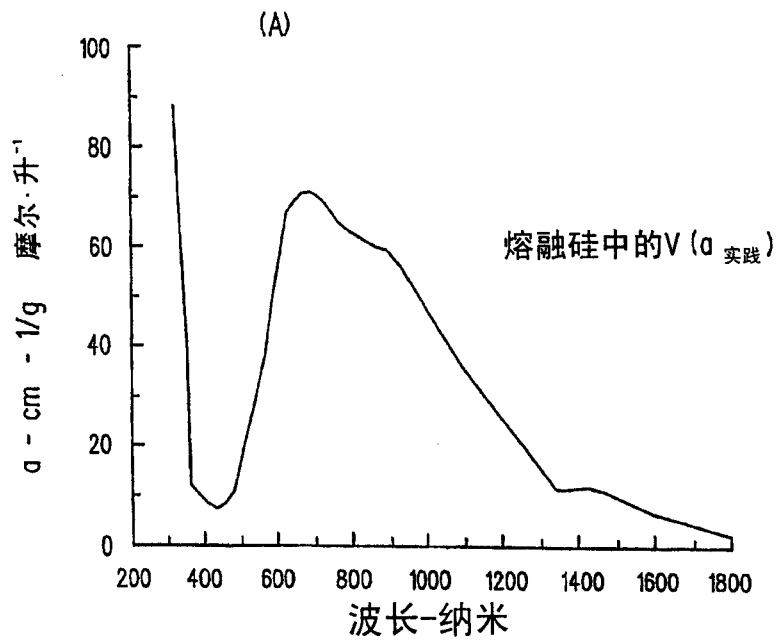


图 3B

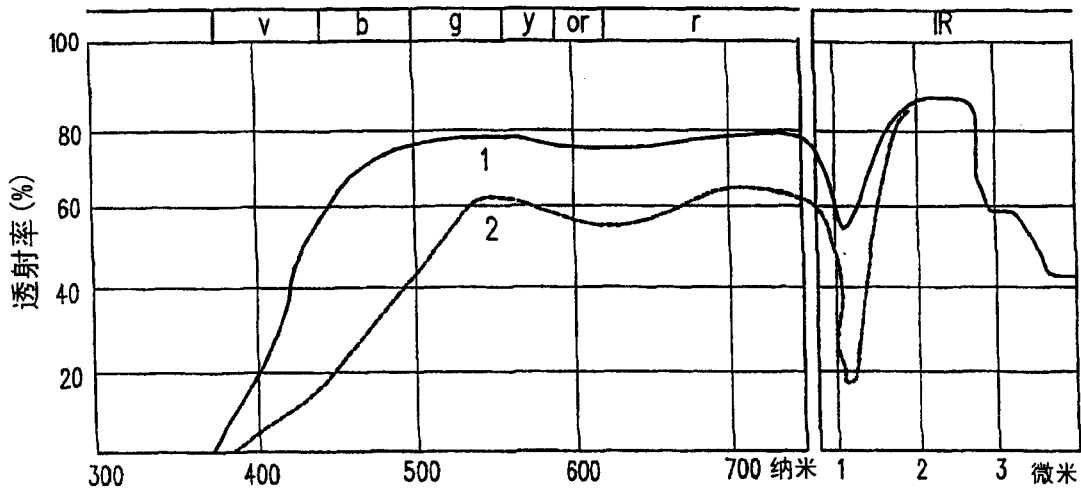


图 3C

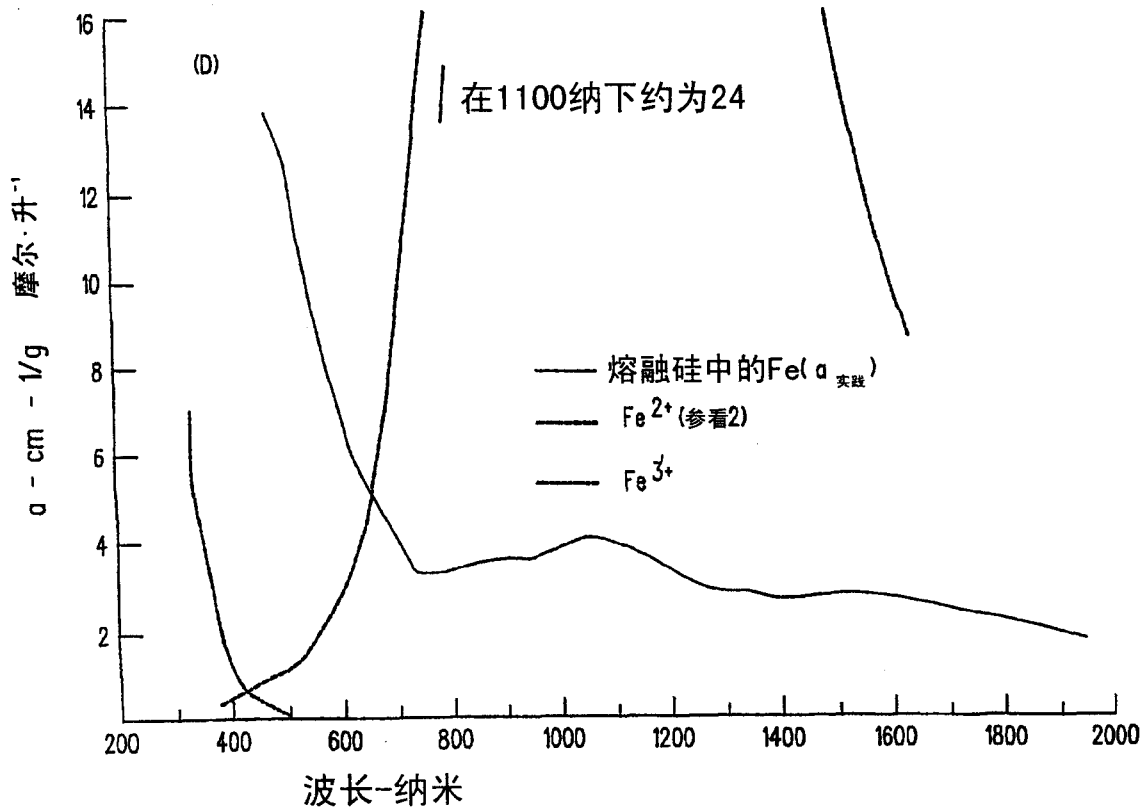


图 3D

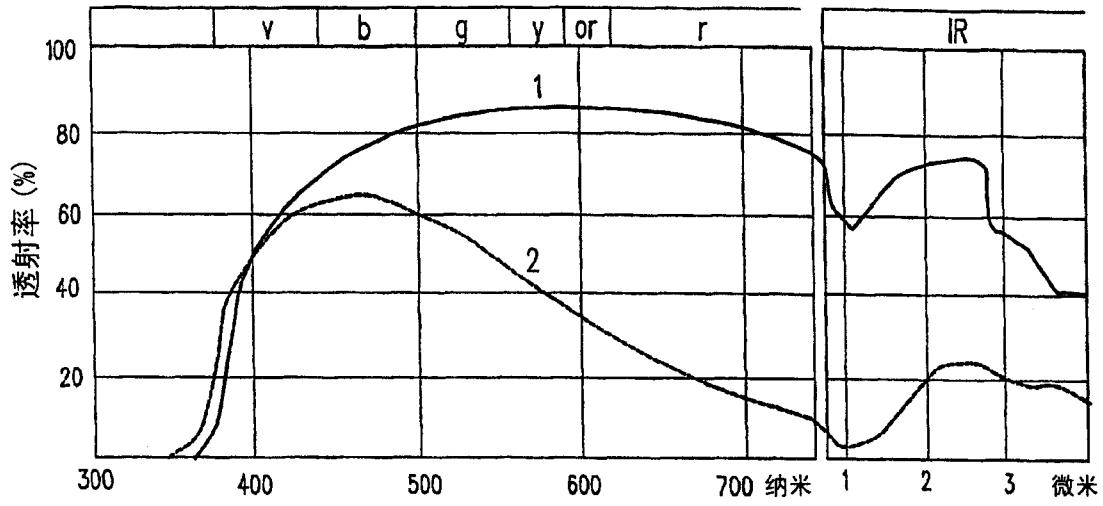


图 3E

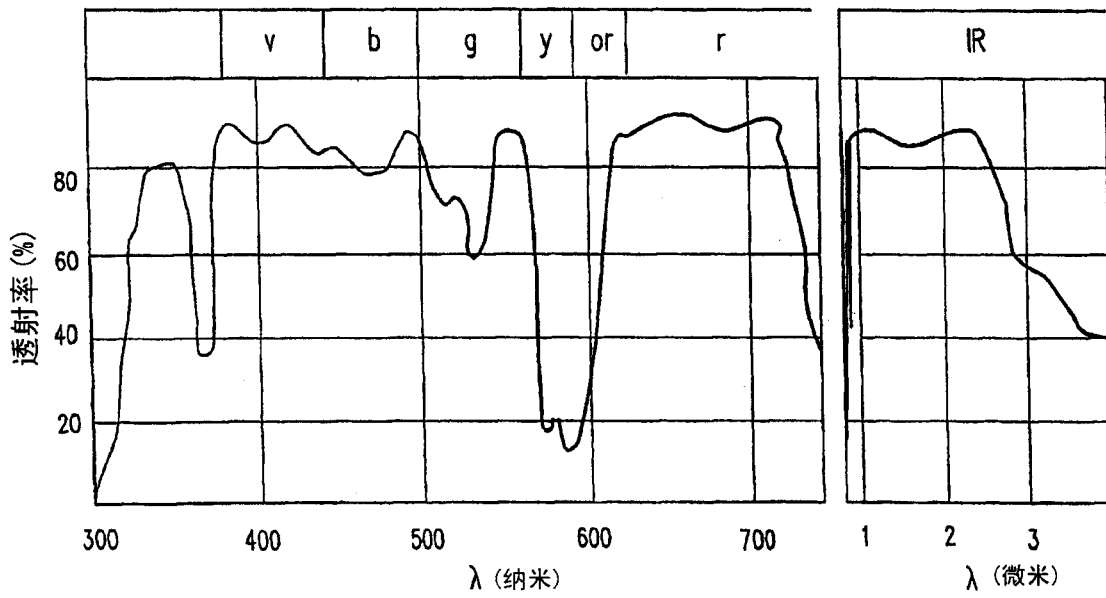


图 3F

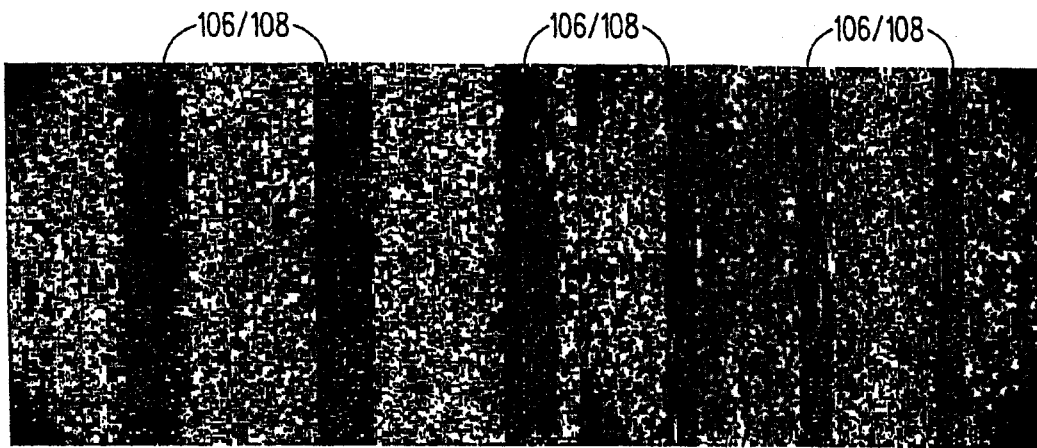


图 3G

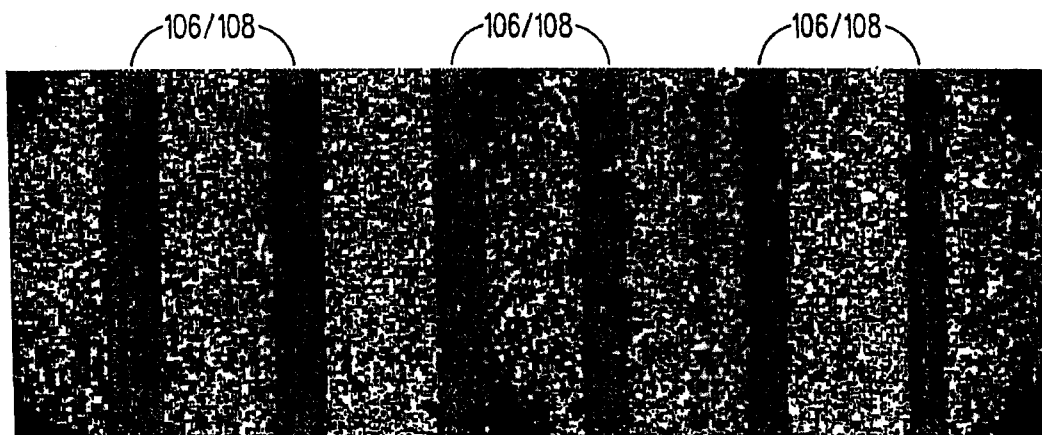


图 3H

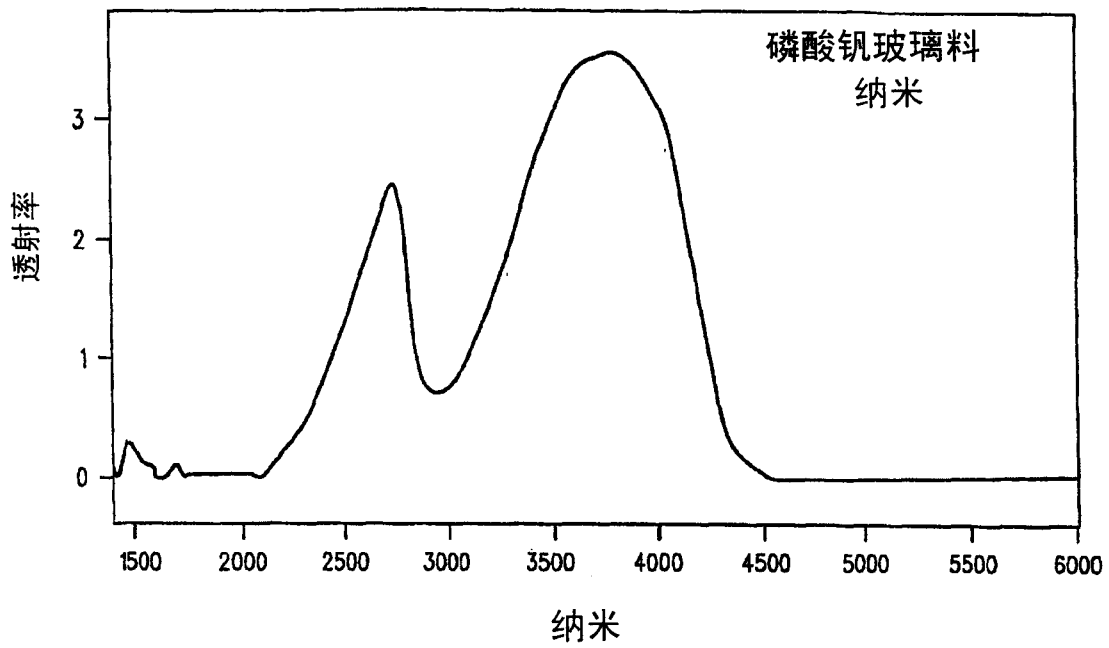


图 4A

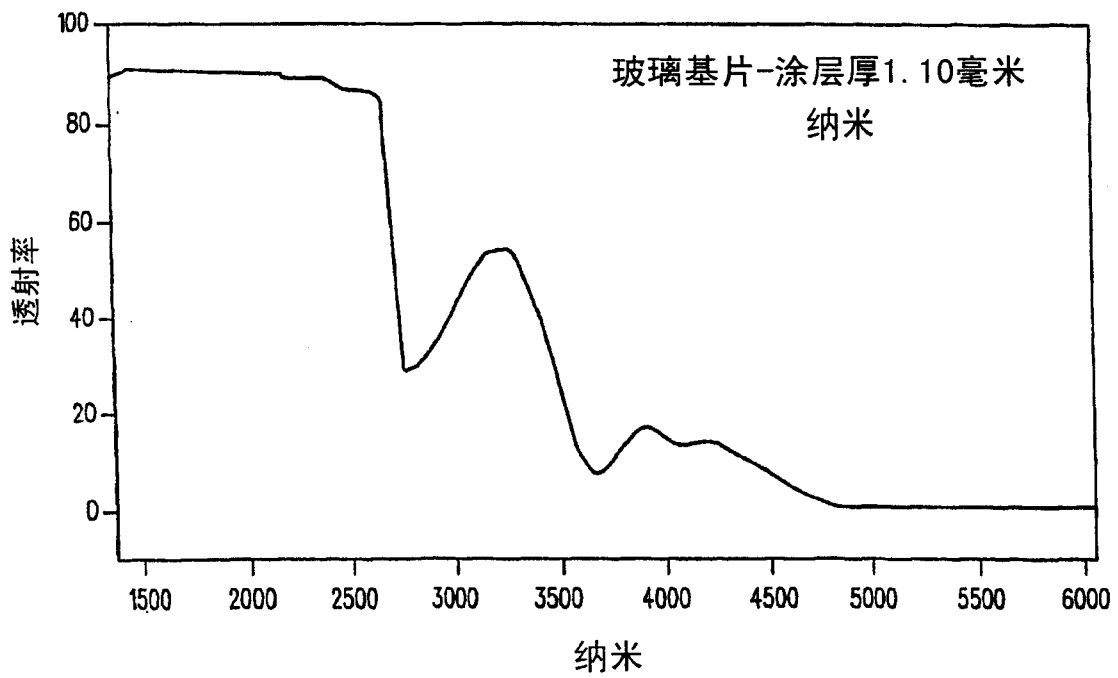


图 4B

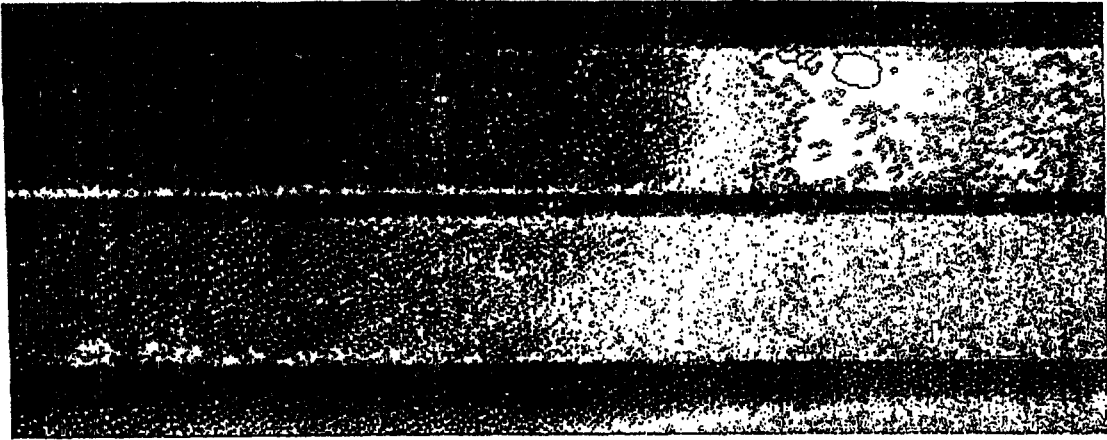


图 4C

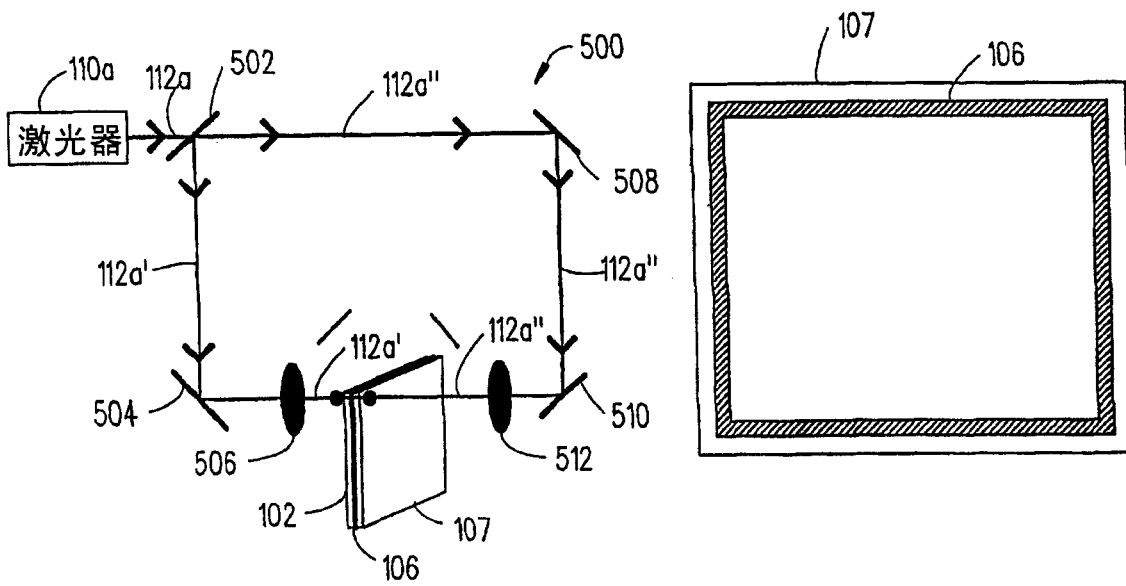


图 5A

图 5B

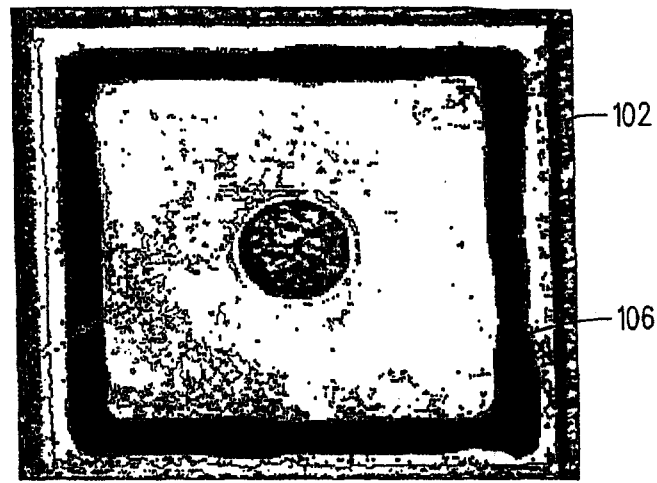


图 5C

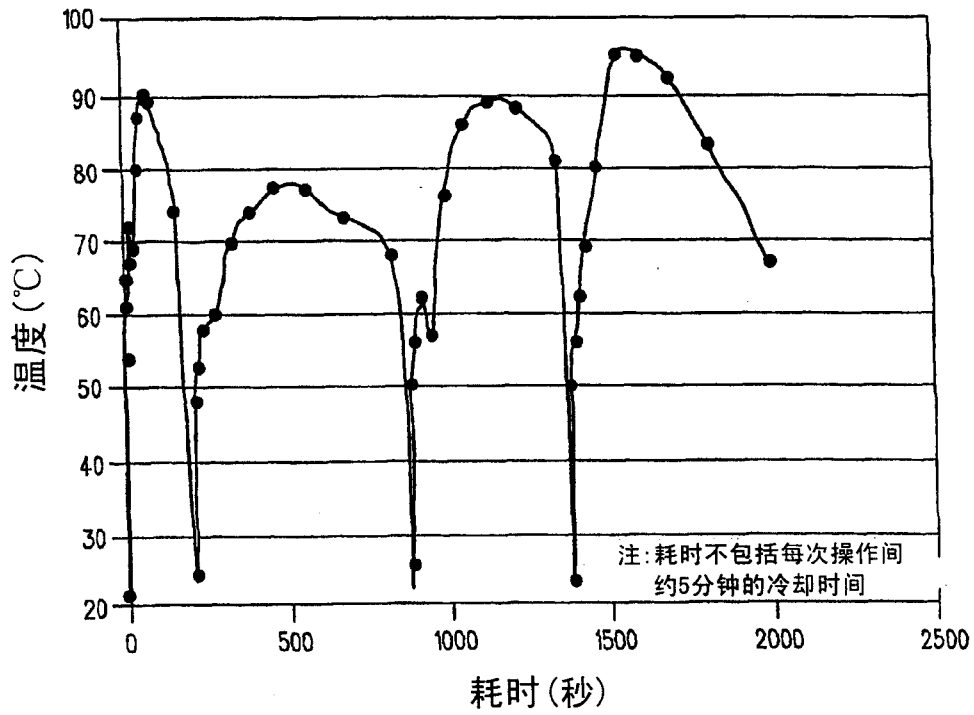


图 6A

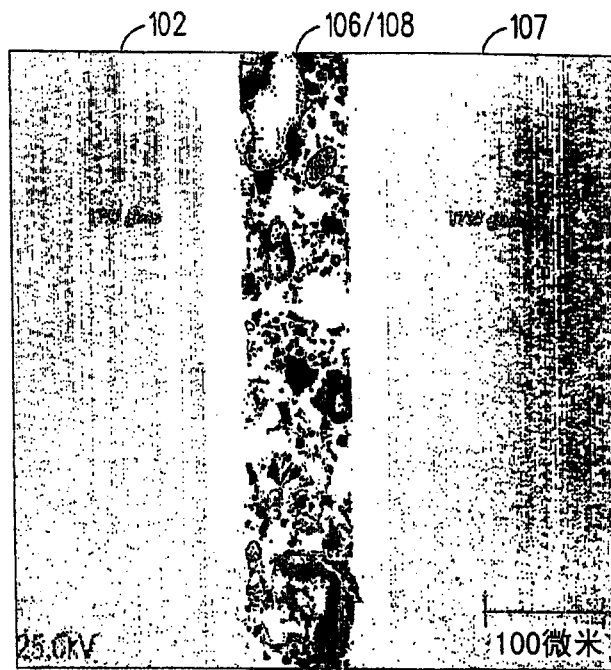


图 6B

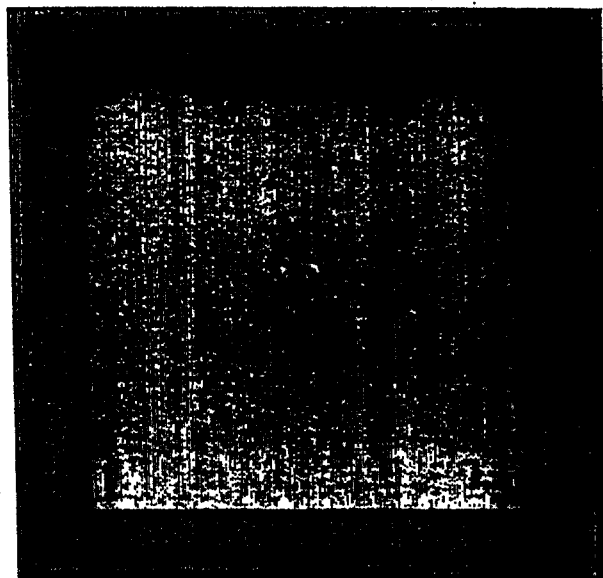


图 6C

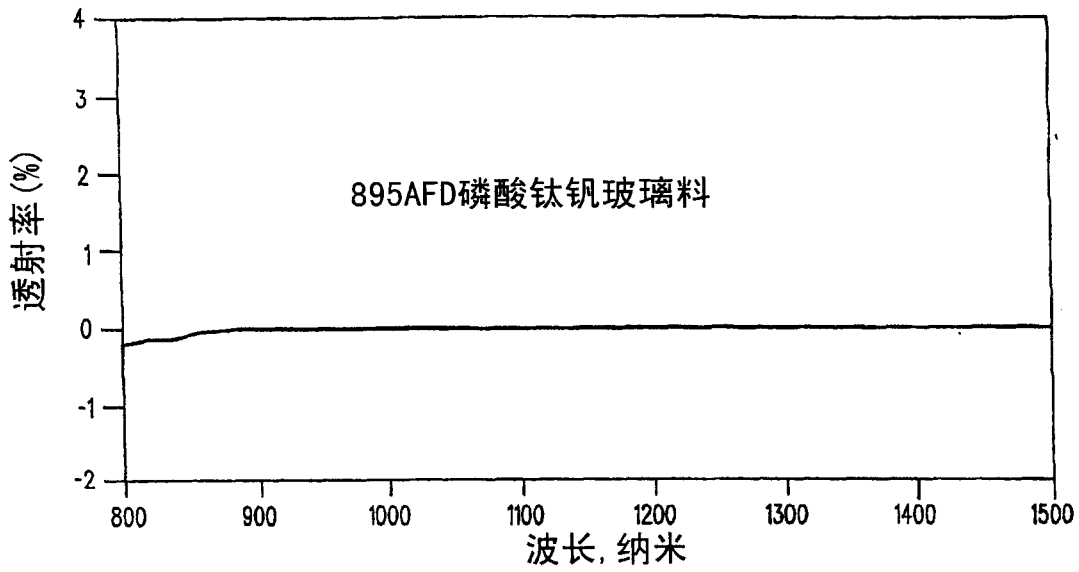


图 7 A

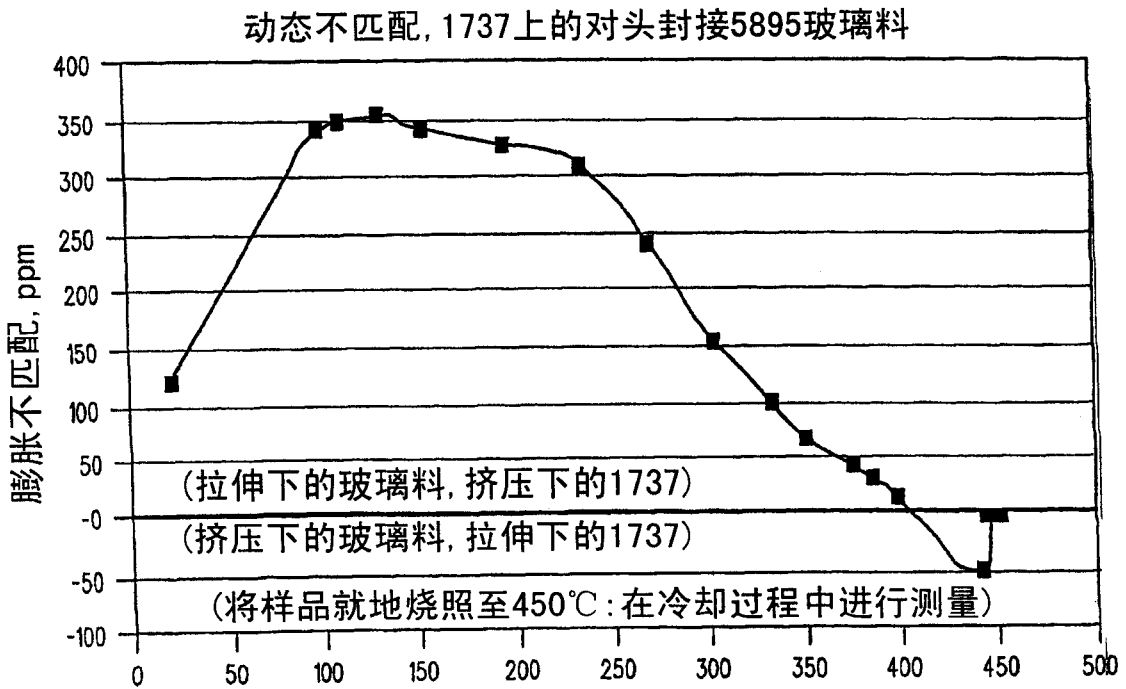


图 7 B