



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102216233 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 14

(21) 申请号 200980142420. 0

(22) 申请日 2009. 10. 16

(30) 优先权数据

61/106, 730 2008. 10. 20 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 04. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/060962 2009. 10. 16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/048044 EN 2010. 04. 29

(73) 专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 L·A·兰伯森 R·M·莫伦纳

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 张静

(51) Int. Cl.

C03C 3/16 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2006342044 A, 2006. 12. 21,

CN 1798710 A, 2006. 07. 05,

US 2008124558 A1, 2008. 05. 29,

WO 2007067402 A2, 2007. 06. 14,

US 2008106194 A1, 2008. 05. 08,

审查员 张玲榕

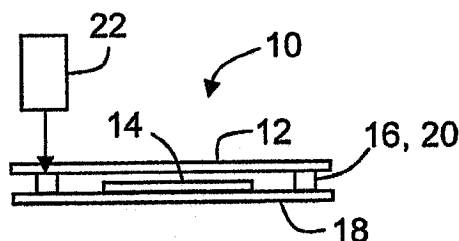
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

不含铟的玻璃、不含铟的玻璃料以及用玻璃料气密密封的玻璃封装

(57) 摘要

描述了适合在用于产生气密密封玻璃封装的玻璃料中使用的不含铟的玻璃。气密密封的玻璃封装,例如 OLED 显示器器件通过以下方法制造:提供第一玻璃基板和第二玻璃基板并将不含铟的玻璃料沉积到第一玻璃基板上。OLED 可沉积在第二玻璃基板上。然后,利用辐射源(例如,激光、红外线)来加热玻璃料,使其熔融并形成将第一玻璃基板连接到第二玻璃基板上的气密密封,同时保护 OLED。不含铟的玻璃具有优异的水耐久性、良好的流动性、玻璃化转变温度低且热膨胀系数低。



1. 一种不含铈的玻璃,其包含:

V_2O_5 40-50 摩尔 %

$P_2O_5 \geq 20$ 摩尔 % 且 < 25 摩尔 %

ZnO 0-10 摩尔 %

$Fe_2O_3 > 10$ 摩尔 % 且 < 25 摩尔 %

$TiO_2 > 0$ 摩尔 % 且 < 25 摩尔 % ;和

其中, $TiO_2 + Fe_2O_3$ 在 20 摩尔 % 到 35 摩尔 % 的范围内。

2. 如权利要求 1 所述的不含铈的玻璃,其包含:

V_2O_5 40-50 摩尔 %

$P_2O_5 \geq 20$ 摩尔 % 且 < 25 摩尔 %

ZnO 5-10 摩尔 %

$Fe_2O_3 > 10$ 摩尔 % 且 < 25 摩尔 %

$TiO_2 > 0$ 摩尔 % 且 < 25 摩尔 % ;和

其中, $TiO_2 + Fe_2O_3$ 在 20 摩尔 % 到 35 摩尔 % 的范围内。

3. 如权利要求 1 所述的不含铈的玻璃,其特征在于,所述不含铈的玻璃具有以下组成:

V_2O_5 40 摩尔 %

P_2O_5 20 摩尔 %

ZnO 5 摩尔 %

$Fe_2O_3 > 10$ 摩尔 % 且 < 25 摩尔 %

$TiO_2 > 0$ 摩尔 % 且 < 25 摩尔 % ;和

其中, $TiO_2 + Fe_2O_3$ 为 35 摩尔 %。

4. 如权利要求 1 所述的不含铈的玻璃,其特征在于,所述玻璃具有以下组成:

V_2O_5 50 摩尔 %

P_2O_5 20 摩尔 %

ZnO 10 摩尔 %

$Fe_2O_3 > 10$ 摩尔 % 且 ≤ 15 摩尔 %

$TiO_2 > 5$ 摩尔 % 且 ≤ 10 摩尔 % ;和

其中, $TiO_2 + Fe_2O_3$ 为 20 摩尔 %。

5. 一种玻璃料,它包含如权利要求 1 所述的不含铈的玻璃。

6. 一种玻璃封装,其包括:

第一玻璃板;

第二玻璃板;和

将所述第一玻璃板连接到所述第二玻璃板上并在其间形成气密密封的玻璃料,所述玻璃料包括不含铈的玻璃,所述玻璃包含:

V_2O_5 40-50 摩尔 %

$P_2O_5 \geq 20$ 摩尔 % 且 < 25 摩尔 %

ZnO 0-10 摩尔 %

$Fe_2O_3 > 10$ 摩尔 % 且 < 25 摩尔 %

$TiO_2 > 0$ 摩尔 % 且 < 25 摩尔 % ;和

其中, $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 在 20 摩尔 % 到 35 摩尔 % 的范围内。

7. 如权利要求 6 所述的玻璃封装, 其特征在于, 所述不含铈的玻璃包含:

V_2O_5 40 摩尔 %

P_2O_5 20 摩尔 %

ZnO 5 摩尔 %

$\text{Fe}_2\text{O}_3 > 10$ 摩尔 % 且 < 25 摩尔 %

$\text{TiO}_2 > 0$ 摩尔 % 且 < 25 摩尔 % ; 和

其中, $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 为 35 摩尔 %。

8. 如权利要求 6 所述的玻璃封装, 其特征在于, 所述不含铈的玻璃包含:

V_2O_5 50 摩尔 %

P_2O_5 20 摩尔 %

ZnO 10 摩尔 %

$\text{Fe}_2\text{O}_3 > 10$ 摩尔 % 且 ≤ 15 摩尔 %

$\text{TiO}_2 > 5$ 摩尔 % 且 ≤ 10 摩尔 % ; 和

其中, $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 为 20 摩尔 %。

9. 如权利要求 6 所述的玻璃封装, 其特征在于, 所述不含铈的玻璃包含:

V_2O_5 40-50 摩尔 %

$\text{P}_2\text{O}_5 \geq 20$ 摩尔 % 且 < 25 摩尔 %

ZnO 5-10 摩尔 %

$\text{Fe}_2\text{O}_3 > 10$ 摩尔 % 且 < 25 摩尔 %

$\text{TiO}_2 > 0$ 摩尔 % 且 < 25 摩尔 % ; 和

其中, $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 在 20 摩尔 % 到 35 摩尔 % 的范围内。

10. 如权利要求 6 所述的玻璃封装, 其特征在于, 所述不含铈的玻璃的 CTE 在 $35 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 到 $45 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 的范围内。

不含铟的玻璃、不含铟的玻璃料以及用玻璃料气密密封的 玻璃封装

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请根据 35U. S. C. § 11919(e) 的规定, 要求 2008 年 10 月 20 日提交的美国临时申请序列第 61/106, 730 号的优先权的权益, 该申请全文通过参考结合入本文中。

技术领域

[0003] 本发明涉及不含铟的玻璃, 由其制成的玻璃料以及用适用于保护对周围环境敏感的薄膜器件的玻璃料气密密封的玻璃封装。这些器件的一些例子是有机发光二极管 (OLED) 显示器、传感器、光伏器件和其它光学器件。本发明采用 OLED 显示器作为例子进行阐述。

背景技术

[0004] 近年来, OLED 由于能够在很多种电致发光器件中应用或者有可能应用, 已成为受到大量研究的对象, 并且现在正在实现商业化。例如, 可以在不连续发光器件中使用单个 OLED, 或者可以在照明应用或者平板显示器应用 (例如 OLED 显示器) 中使用 OLED 的阵列。已知 OLED 显示器非常亮, 具有良好的色对比度和宽视角。但是, OLED 显示器, 具体来说位于其中的电极和有机层容易由于与从周围环境渗入该 OLED 显示器的氧气和湿气相互作用而发生降解。众所周知, 如果对 OLED 显示器中的电极和有机层进行气密密封, 使其免受周围环境的影响, 则 OLED 显示器的寿命会显著延长。不幸的是, 在过去, 人们很难开发出用来对 OLED 显示器进行气密密封的密封方法。下面将简要叙述使 OLED 显示器难以完全密封的一些因素:

[0005] • 气密密封应当提供对氧气 (10^{-3} cc/m²/天) 和水 (10^{-6} g/m²/天) 的阻挡层。

[0006] • 气密密封的尺寸应最小 (例如 <2mm), 因而不会对 OLED 显示器的尺寸造成不利影响。

[0007] • 密封工艺过程中产生的温度不应对 OLED 显示器内的材料 (例如电极和有机层) 造成破坏。例如, 在密封工艺过程中, OLED 显示器中位于离密封处约 1-2 毫米的 OLED 的第一像素不应加热至高于 100°C。

[0008] • 在密封工艺过程中释放的气体不应对 OLED 显示器内的材料造成污染。

[0009] • 气密密封应能使电连接 (例如, 薄膜铬) 进入 OLED 显示器。

[0010] 今天, 用于密封 OLED 显示器的一种方法是采用不同类型的环氧树脂、无机材料和 / 或通过紫外光固化之后形成密封的有机材料。例如, 一些密封采用基于复合材料的方法, 其中, 可采用无机材料和有机材料的交替层来密封 OLED 显示器。尽管这些种类的密封通常提供良好的机械强度, 但是它们可能非常昂贵, 在很多情况下, 这些密封未能防止氧气和湿气扩散到 OLED 显示器中。另一种用来密封 OLED 显示器的常用方法是使用金属焊接或软焊。但是, 因为 OLED 显示器中的玻璃板和金属的热膨胀系数 (CTE) 之间存在显著差异, 因此制得的密封在宽的温度范围不是耐久的。

[0011] 新近, 使用基于玻璃的玻璃料来密封玻璃封装中玻璃基板, 为封装的器件提供优

异的气密性。但这些玻璃料大多包含毒性元素,例如锑,造成环境危害。因此,需要不含锑并且热膨胀系数(CTE)低的适用于气密密封玻璃封装的基于玻璃的玻璃料,所述玻璃封装例如是电子器件(例如,用于显示器类型的应用)。

发明内容

[0012] 本发明包括气密密封的 OLED 显示器以及制造气密密封的 OLED 显示器的方法。基本上,通过以下方法制造气密密封的 OLED 显示器:提供第一玻璃基板和第二玻璃基板并将玻璃料沉积到第二玻璃基板上。诸如在 OLED 制造中使用的那些有机材料可沉积到第一基板上。然后,利用辐射源(例如,激光、红外线)来加热玻璃料,使其熔融并形成将第一玻璃基板连接到第二玻璃基板上的气密密封,同时保护 OLED。玻璃料是不含锑的玻璃,该玻璃包含钒以及可能的降低 CTE 的填料,使得当辐射源加热玻璃料时,玻璃料软化并形成粘结。这能使玻璃料熔融并形成气密密封,同时避免 OLED 的热损伤。例如,已经证实磷酸钒玻璃料尤其适用于密封上述类型的玻璃封装,具体是含锑的磷酸钒玻璃料。这种玻璃料非常稳定,具有高的吸光度以及优异的机械和水耐久性。不幸的是,锑是毒性元素,因而已努力寻找不会对玻璃料的其它有益特性造成有害影响的锑的替代品。

[0013] 为此,通过用 $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ 的组合代替氧化锑而不含 Sb_2O_3 ,同时加入少量 ZnO 以保持流动性和玻璃化转变温度(T_g),保持了 Sb -磷酸钒玻璃料优异的水耐久性。发现 Fe_2O_3 的存在对改善耐久性的影响最大。然而,这会提高 T_g ,从而降低密封期间玻璃料的流动性。此外,具有高 Fe_2O_3 含量(等于或大于约 25 摩尔%)的玻璃料往往会氧化不稳定,相同程序(425°C , N_2 中)的重复样品烧制显示不同的颜色(褐色或黑色),并且流动程度存在显著差异。虽然只有 TiO_2 实际上会在一定程度上降低水耐久性,但是从获得具有高的水耐久性和低 T_g ($\leq 400^\circ$)的可激光密封的玻璃料来看, $(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2)$ 的组合表明是一种理想的组合。

[0014] 激光密封样品的玻璃置于 90°C 蒸馏水中的实验室测试以及在 85°C /85% 相对湿度(RH)环境室中的测试都表明,基于 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZnO-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 体系的玻璃料在激光密封后能够形成气密密封,将能在延长的时间承受高的湿度条件(≥ 1000 小时)。 $(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2)$ 代替 Sb_2O_3 的意外结果是,基础玻璃料玻璃的 CTE 降低约一半(从 $70\text{-}80\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 降至 $35\text{-}45\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$),而 T_g 仅较少增加(从 355°C 提高至 370°C)。通常,低 T_g 玻璃和玻璃料的 CTE 值为 $100\text{-}150\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。在添加 β -锂霞石之类的填料的情况下,CTE 值接近 $40\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 的玻璃料就有可能能够密封熔融石英和其它低 CTE 基材如 KovarTM。

[0015] 在一个实施方式中,揭示了不含锑的玻璃,其包含:

[0016] V_2O_5 (40-50 摩尔%)

[0017] P_2O_5 (≥ 20 摩尔% 且 <25 摩尔%)

[0018] ZnO (0-10 摩尔%)

[0019] Fe_2O_3 (>10 摩尔% 且 <25 摩尔%)

[0020] TiO_2 ($>0\%$ 且 <25 摩尔%); 和

[0021] 其中, $\text{TiO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 在 20 摩尔% 到 35 摩尔% 的范围内。

[0022] 在另一个实施方式中,揭示如权利要求 1 所述的不含锑的玻璃,其包含:

[0023] V_2O_5 (40-50 摩尔%)

[0024] P_2O_5 (≥ 20 摩尔% 且 <25 摩尔%)

- [0025] ZnO(5-10 摩尔 %)
- [0026] Fe_2O_3 (>10 摩尔 % 且 <25 摩尔 %)
- [0027] TiO_2 (>0% 且 <25 摩尔 %); 和
- [0028] 其中, $\text{TiO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 在 20 摩尔 % 到 35 摩尔 % 的范围内。
- [0029] 在又一个实施方式中,描述了具有以下组成的不含铟的玻璃:
- [0030] V_2O_5 (40 摩尔 %)
- [0031] P_2O_5 (20 摩尔 %)
- [0032] ZnO(5 摩尔 %)
- [0033] Fe_2O_3 (>10 摩尔 % 且 <25 摩尔 %)
- [0034] TiO_2 (>0 摩尔 % 且 <25 摩尔 %); 和
- [0035] 其中, $\text{TiO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 为 35 摩尔 %。
- [0036] 在另一个实施方式中,揭示了不含铟的玻璃,其包含:
- [0037] V_2O_5 (50 摩尔 %)
- [0038] P_2O_5 (20 摩尔 %)
- [0039] ZnO(10 摩尔 %)
- [0040] Fe_2O_3 (>10 摩尔 % 且 ≤ 15 摩尔 %)
- [0041] TiO_2 (>5 摩尔 % 且 ≤ 10 摩尔 %); 和
- [0042] 其中, $\text{TiO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 为 20 摩尔 %。
- [0043] 不含铟的玻璃优选 $T_g \leq 400^\circ\text{C}$, CTE 在 $35 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 到 $45 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 的范围内。例如,不含铟的玻璃可包含玻璃料和任选的降低 CTE 的填料如 β -锂霞石。
- [0044] 在又一个实施方式中,描述了由以下组分构成的不含铟的玻璃:
- [0045] V_2O_5 (40-50 摩尔 %)
- [0046] P_2O_5 (≥ 20 摩尔 % 且 <25 摩尔 %)
- [0047] ZnO(0-10 摩尔 %)
- [0048] Fe_2O_3 (>10 摩尔 % 且 ≤ 20 摩尔 %)
- [0049] TiO_2 (>0% 且 ≤ 20 摩尔 %); 和
- [0050] 其中, $\text{TiO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 在 20 摩尔 % 到 35 摩尔 % 的范围内。
- [0051] 在另一个实施方式中,揭示了不含铟的玻璃,其包含:
- [0052] V_2O_5 (40-50 摩尔 %)
- [0053] P_2O_5 (≥ 20 摩尔 % 且 <25 摩尔 %)
- [0054] ZnO(5-10 摩尔 %)
- [0055] Fe_2O_3 (>10 摩尔 % 且 ≤ 20 摩尔 %)
- [0056] TiO_2 (>0% 且 ≤ 20 摩尔 %); 和
- [0057] 其中, $\text{TiO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 在 20 摩尔 % 到 35 摩尔 % 的范围内。
- [0058] 在又一个实施方式中,揭示了一种玻璃封装,其包括:
- [0059] 第一玻璃板;
- [0060] 第二玻璃板;和
- [0061] 将所述第一玻璃板连接到所述第二玻璃板上并在其间形成气密密封的玻璃料,所述玻璃料包括不含铟的玻璃,所述玻璃包含:

- [0062] V_2O_5 (40-50 摩尔 %)
- [0063] P_2O_5 (≥ 20 摩尔 % 且 < 25 摩尔 %)
- [0064] ZnO (0-10 摩尔 %)
- [0065] Fe_2O_3 (> 10 摩尔 % 且 < 25 摩尔 %)
- [0066] TiO_2 (> 0 摩尔 % 且 < 25 摩尔 %); 和
- [0067] 其中, $TiO_2 + Fe_2O_3$ 在 20 摩尔 % 到 35 摩尔 % 的范围内。
- [0068] 玻璃料的不含锑的玻璃而是包含:
- [0069] V_2O_5 (40 摩尔 %)
- [0070] P_2O_5 (20 摩尔 %)
- [0071] ZnO (5 摩尔 %)
- [0072] Fe_2O_3 (> 10 摩尔 % 且 < 25 摩尔 %)
- [0073] TiO_2 (> 0 摩尔 % 且 < 25 摩尔 %); 和
- [0074] 其中, $TiO_2 + Fe_2O_3$ 为 35 摩尔 %。
- [0075] 在其它实施方式中, 玻璃料的不含锑的玻璃可包含:
- [0076] V_2O_5 (50 摩尔 %)
- [0077] P_2O_5 (20 摩尔 %)
- [0078] ZnO (10 摩尔 %)
- [0079] Fe_2O_3 (> 10 摩尔 % 且 ≤ 15 摩尔 %)
- [0080] TiO_2 (> 5 摩尔 % 且 ≤ 10 摩尔 %); 和
- [0081] 其中, $TiO_2 + Fe_2O_3$ 为 20 摩尔 %。
- [0082] 在一些实施方式中, 玻璃料不含锑的玻璃包含:
- [0083] V_2O_5 (40-50 摩尔 %)
- [0084] P_2O_5 (≥ 20 摩尔 % 且 < 25 摩尔 %)
- [0085] ZnO (5-10 摩尔 %)
- [0086] Fe_2O_3 (> 10 摩尔 % 且 < 25 摩尔 %)
- [0087] TiO_2 (> 0 摩尔 % 且 < 25 摩尔 %); 和
- [0088] 其中, $TiO_2 + Fe_2O_3$ 在 20 摩尔 % 到 35 摩尔 % 的范围内。
- [0089] 优选地, 构成玻璃料的所述不含锑的玻璃的 $T_g \leq 400^\circ C$ 。优选地, 玻璃料不含锑的玻璃的 CTE 在 $35 \times 10^{-7}/^\circ C$ 到 $45 \times 10^{-7}/^\circ C$ 的范围内。玻璃料可任选地包含降低 CTE 的填料。
- [0090] 在一些实施方式中, 玻璃封装还可包含设置在第一和第二玻璃板之间的有机材料, 例如包括有机发光二极管的有机材料。
- [0091] 参见附图, 通过以下说明性的描述能够更容易理解本发明, 同时更清楚地了解本发明的其它目的、特征、细节和优点, 以下描述不是限制性的。本发明人意图是所有这些另外的体系、方法、特征和优点都包括在该描述之内, 包括在本发明的范围之内, 并受到所附权利要求书的保护。

附图说明

- [0092] 图 1 是采用根据本发明实施方式的玻璃料对示例性 OLED 器件进行密封的截面图。
- [0093] 图 2 是在根据本发明实施方式的不含 Sb 的玻璃料中热膨胀系数 (CTE) 与代替 TiO_2

的 Fe_2O_3 (以摩尔 % 表示) 的关系图, 其中 $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ 为 20 摩尔 % 到 35 摩尔 % 之间。

[0094] 图 3 是比较在加热和冷却条件下根据本发明实施方式的不含 Sb 的玻璃料和含 Sb 的玻璃料的 CTE 与温度的关系图。

具体实施方式

[0095] 在以下的详述中, 为了说明而非限制, 给出了说明具体细节的示例性实施方式, 以提供对本发明的透彻理解。但是, 对于本领域普通技术人员显而易见的是, 在从本说明书获益后, 可以以不同于本文揭示的具体细节的其它实施方式实施本发明。另外, 本文会省去对于熟知的器件、方法和材料的描述, 以免使得本发明的描述难以理解。最后, 在任何可适用的情况下, 相同的编号表示相同的元件。

[0096] 图 1 描绘的侧视截面图, 显示了气密密封的 OLED 显示器 10 的基本部件的密封。OLED 显示器 10 包括第一玻璃基板 12、一个或多个 OLED14、玻璃料 16 和第二玻璃基板 18 的多层结构。OLED 显示器 10 包括由玻璃料 16 形成的气密密封 18, 保护位于第一玻璃基板 12 和第二玻璃基板 18 之间的 OLED14。气密密封 20 通常位于 OLED 显示器 10 的周界周围。OLED14 位于气密密封 20 的周界之内。下面将更详细描述玻璃料 16 的组成, 更具体说玻璃料 16 的玻璃组成以及如何由玻璃料 16 形成气密密封 20。

[0097] 在一个实施方式中, 第一和第二基板 12 和 18 是透明玻璃板。玻璃料 16 沿第二玻璃基板 18 的边缘沉积。例如, 可离开第二玻璃基板 18 的自由边约 1mm 处设置玻璃料 16。在优选的实施方式中, 玻璃料 16 是低温含钒不含铟的玻璃料以提高玻璃料的吸光度。玻璃料 16 也可包含填料, 例如 β -锂霞石, 降低玻璃料的热膨胀系数 (CTE), 使其与两块玻璃基板 12 和 18 的 CTE 匹配或基本匹配。

[0098] OLED14 和其它电路沉积在第二玻璃基板 18 上。常规的 OLED14 包括阳极、一个或多个有机层、和阴极。然而, 应容易理解, 其它环境敏感部件也可沉积到第二玻璃基板 18 上。

[0099] 任选地, 可将玻璃料 16 预烧结到第一玻璃基板 12 上, 然后将玻璃基板 12 和 18 密封到一起。为了完成该工作, 将包含其上沉积的玻璃料 16 的第一基板 12 在炉或烘箱中加热, 使玻璃料 16 附着于第一玻璃基板 12。

[0100] 然后, 用玻璃料 16 将第一和第二玻璃基板 12 和 18 以及其间设置的一个或多个 OLED 装配在一起, 玻璃料 16 由辐射源 22 (例如激光器或红外灯) 照射, 这样玻璃料 16 形成将第一基板 12 连接和粘结到第二基板 18 上的气密密封。气密密封 18 还可以防止周围环境中的氧气和水分进入 OLED 显示器 10 中, 从而保护 OLED14。

[0101] 应容易理解, 照射波长应在特定玻璃料 16 的高吸收谱带之内。例如, 可使用铱 ($900\text{nm} < \lambda < 1200\text{nm}$), Nd:YAG ($\lambda = 1064\text{nm}$), Nd:YALO ($\lambda = 1.08 \mu\text{m}$) 和铟 ($\lambda \approx 1.5 \mu\text{m}$) CW 激光, 取决于具体玻璃料 16 和玻璃基板 12 和 18 的光学特性。

[0102] 应注意, 大多数常规的低温密封玻璃料是基于 PbO 的, 因为 PbO 玻璃料具有优良的流动和粘附特性。然而, 本文所揭示的不含铟的玻璃料不仅具有比 PbO 基玻璃料更低的 CTE, 而且具有更好的水耐久性, 并且粘附性相当于常规的 PbO 基玻璃料。

[0103] 此外, 虽然由于 P_2O_5 使得有可能形成稳定的玻璃, P_2O_5 在密封结果良好的玻璃料方面所起的作用是重要的, 但是从激光密封和密封后性能来看, Sb_2O_3 和 V_2O_5 的作用不应被忽视。在过去的测试中, 用不含 Sb、基于 Zn 的磷酸钒玻璃料制成的密封仅仅能够经受

得住 60℃ /40%RH 相对温和的环境,而由混合 Sb-Zn 磷酸钒玻璃料制成的密封能够经受得住 60℃ /85%RH 而不失效。相反,只有用 Sb- 磷酸钒玻璃料制成的密封能够经受得住 85℃ /85%RH 的环境。然而,虽然 Sb_2O_3 在改善水耐久性方面发挥作用,但是潜在用户的反馈意见一致提出对其存在的担心。因此,近来着重开发适用于环境友好的密封玻璃料的玻璃,注意锑是毒性元素。

[0104] 对不含 Sb_2O_3 的组合物的研究从首先将基本 OLED 器件密封玻璃料组合物表示为三组分体系 (20 摩尔 % Sb_2O_3 - 50 摩尔 % V_2O_5 - 30 摩尔 % P_2O_5) 开始,该组合物简化成两组分不含 Sb_2O_3 的体系 (50 摩尔 % V_2O_5 -30 P_2O_5 , 45 摩尔 % V_2O_5 -30 摩尔 % P_2O_5 , 或 40 摩尔 % V_2O_5 - 20 摩尔 % P_2O_5), 然后从其余组分对水耐久性、流动性、玻璃化转变温度 (T_g) 和激光可密封性的影响来看,确定这些组分。任何候选玻璃料组合物的水耐久性、激光可密封性和流动性必须与含 Sb_2O_3 的对照样品的相当,而 T_g 要求较宽松,标准是 T_g 得等于或小于 400℃。(对于在随后处理中可操作的 OLED 玻璃料而言, $T_g > 400^\circ\text{C}$ 的玻璃料在预烧结步骤期间不大可能充分流动。) 研究以下氧化物作为锑 (Sb_2O_3) 的潜在替代品: WO_3 , MoO_3 , TeO_2 , Bi_2O_3 , Fe_2O_3 和 TiO_2 。也研究了 ZnO, 虽然考虑到 ZnO- V_2O_5 - P_2O_5 玻璃料的耐久性结果较差,但认为其仅仅是降低 T_g 和保持流动的次要组分 (5-10%)。选择的各种氧化物是在它们与 V_2O_5 形成稳定的二元玻璃的基础上进行选择。

[0105] 将所有研究的组合物熔融,倾倒入玻璃的小扁片,然后球磨形成细颗粒玻璃料 (通常 $d_{50}=3-5\ \mu\text{m}$)。筛选不同组合物的关键实验室测试是制备并烧制各种玻璃料的流动小块,然后评价其水耐久性。在 N_2 中烧制流动小块至 400 - 450℃ (取决于 T_g 和结晶趋势)。烧制后,将流动小块浸在 90℃ 去离子水中 48 小时以评价其水耐久性。每次评价也包括 OLED 玻璃料的对照样品 (D1 基础玻璃,或者是 70:30 基础玻璃与 β - 锂霞石填料的掺混物)。研究的 Sb_2O_3 的潜在替代品中 (如上所述),仅 TiO_2 和 Fe_2O_3 有希望。

[0106] 表 1 和 2 列出了 50 摩尔 % V_2O_5 - 30 摩尔 % P_2O_5 组合物系列与作为第三组分的 WO_3 , MoO_3 , WO_3+ZnO , Bi_2O_3 和 TeO_2 的结果。也显示了作为比较标准的标准 OLED 基础玻璃 D1 的数据。评价所有组合物 (以摩尔 % 表示) 倾倒形成的玻璃质量, DSC 测定的玻璃化转变温度 (T_g), $3\ \mu\text{m}$ 粉末手工压制成颗粒 (“流动小块”) 并在 N_2 中 400℃ 烧制 1 小时的流动性和可烧结性,以及在上文所述实验室水耐久性测试中测定水耐久性 (根据经烧制的流动小块样品上清液的颜色测量 -- 颜色越深则样品耐久性越差)。注意表 1 和 2 列出的所有潜在的 Sb_2O_3 替代品均未能产生含 Sb_2O_3 的对照品所表现出的可接受水平的玻璃质量, T_g , 流动性和水耐久性 (根据 90℃ 去离子水中 48 小时之后上清液的外观判断)。

[0107] 表 1

	D1 (对照)	D2	D3
组合物 (摩尔基准)	Sb ₂ O ₃ , 22.9 V ₂ O ₅ , 46.4 P ₂ O ₅ , 26.3 Fe ₂ O ₃ , 2.4 Al ₂ O ₃ , 1.0 TiO ₂ , 1.0	V ₂ O ₅ , 50 P ₂ O ₅ , 30 WO ₃ , 20	V ₂ O ₅ , 50 P ₂ O ₅ , 30 MoO ₃ , 20
[0108] 倾倒时的玻璃质量	优异	流体, 品质良好	流动良好, 品质良好
T _g	355°C	349°C	315°C
流动(400°-1 小时, N ₂)	很好流动和可烧结性	半-光泽, 良好烧结, 无流动	光泽, 黑色, 有一些塌落
水耐久性, 上清液外观 (48 小时, 90°C D.I. H ₂ O)	很轻微染色	黑色	黑色

[0109] 表 2

	D4	D5	D6
组合物 (摩尔基)	V ₂ O ₅ , 50 P ₂ O ₅ , 30 WO ₃ , 10 ZnO, 10	V ₂ O ₅ , 50 P ₂ O ₅ , 30 Bi ₂ O ₃ , 20	V ₂ O ₅ , 50 P ₂ O ₅ , 30 TeO ₂ , 20
[0110] 倾倒时的玻璃质量	良好的玻璃, 流体, 倾倒良好	倾倒后结晶	更粘稠的倾倒, 玻璃看上去良好
T _g	323°C	未评价	329°C
流动 (400 °C -1 小时, N ₂)	流动差	未评价	半-光泽, 黑色, 无塌落
水耐久性	黑色	未评价	黑色

[0111] Fe₂O₃ 和 / 或 TiO₂ 代替 Sb₂O₃ 的不含 Sb₂O₃ 的磷酸钒玻璃料得到更加有希望的结果 (参见表 3 和 4)。所有组合物以摩尔 % 表示。一些 Fe₂O₃+TiO₂ 的组合在倾倒时产生良好的玻璃。诸如 D8 的高含量 TiO₂ 的玻璃 (即 ≥ 25%) 具有可接受的 T_g 和流动特性, 但也显示水耐久性较差。诸如 D7 和 D11 的较高含量的 Fe₂O₃ 的玻璃 (即 ≥ 25 或 30%) 往往会在倾倒时产生较差的玻璃, 如基本上表面失透所证明。这些玻璃相对较差的稳定性 (倾倒时在小扁片中形成大量表面失透) 导致作为玻璃料的流动性较差。对氧化状态它们也往会不稳定, 在相同条件烧制后, 从相同批次粉末形成的经烧制的流动小块交替显现黑色 (还原) 或是红色 (氧化)。表 4 还包括 D14, 该玻璃中 Fe₂O₃ 和 TiO₂ 含量较高, 但含 10 摩尔 % ZnO 以降低因 Fe₂O₃ 造成的 T_g 的预期升高。注意, 调节高 Fe₂O₃ 含量的第二种方法是增加 V₂O₅ 的含量。但是如 D9 和 D10 所示, 较高的 V₂O₅ 含量时水耐久性受损。

[0112] 表 3

	D7	D8	D9	D10
组合物(摩尔基准)	V ₂ O ₅ , 45 P ₂ O ₅ , 30 Fe ₂ O ₃ , 25	V ₂ O ₅ , 45 P ₂ O ₅ , 30 TiO ₂ , 25	V ₂ O ₅ , 50 P ₂ O ₅ , 30 TiO ₂ , 15 Fe ₂ O ₃ , 5	V ₂ O ₅ , 50 P ₂ O ₅ , 30 TiO ₂ , 10 Fe ₂ O ₃ , 10
倾倒时的玻璃质量	基本上表面失透	倾倒良好	倾倒良好	倾倒良好
T _g	353°	345°	323°	322°
流动(400 °C -1 小时, N ₂)	烧结差	半-光泽, 黑色, 无塌落	烧结, 有一些流动	烧结, 稍许流动
水耐久性, 上清液外观 (48 小时, 90 °C D.I. H ₂ O)	未测试	黑色	中绿色(Med. Green)	中绿色

[0114] 表 4

	D11	D12	D13	D14
组合物(摩尔基准)	V ₂ O ₅ , 42 P ₂ O ₅ , 28 TiO ₂ , 0 Fe ₂ O ₃ , 30	V ₂ O ₅ , 40 P ₂ O ₅ , 25 TiO ₂ , 17.5 Fe ₂ O ₃ , 17.5	V ₂ O ₅ , 45 P ₂ O ₅ , 25 TiO ₂ , 0 Fe ₂ O ₃ , 30	V ₂ O ₅ , 40 P ₂ O ₅ , 20 TiO ₂ , 15 Fe ₂ O ₃ , 15 ZnO, 10
倾倒时的玻璃质量	粘稠, 表面失透	良好玻璃, 无失透	粘稠, 表面失透	良好玻璃, 无失透
T _g	371°	364°	376°	360°
流动(400 °C -1 小时, N ₂)	差- 粉末状且无固结	差-粉末状	差	半-光泽, 黑色, 烧结, 无塌落
水耐久性	未评价	未评价	未评价	浅褐色

[0116] 还应注意, 虽然 P₂O₅ 含量等于或大于 25 摩尔 % 的表 3 和 4 的测试样品性能较差, 预期采用小于 25 摩尔 % 的 P₂O₅ 含量可以成功。表 5 总结了 10%ZnO 时第二组 Fe₂O₃ 和 TiO₂ 熔体的结果。所有组合物以摩尔 % 表示。对于最初的系列, 优选 Fe₂O₃ 和 TiO₂ 的一些组合, 因为 Fe₂O₃ 提供优异的水耐久性 (但代价是 T_g 高和 400 °C 时玻璃料烧结减少), TiO₂ 导致降低 T_g 和改善流动性 (但代价是水耐久性)。

[0117] 表 5

[0118]

	D15	D16	D17	D18	D19
组合物(摩尔基准)	V ₂ O ₅ , 50 P ₂ O ₅ , 20 ZnO, 10 Fe ₂ O ₃ , 0 TiO ₂ , 20	V ₂ O ₅ , 50 P ₂ O ₅ , 20 ZnO, 10 Fe ₂ O ₃ , 5 TiO ₂ , 15	V ₂ O ₅ , 50 P ₂ O ₅ , 20 ZnO, 10 Fe ₂ O ₃ , 10 TiO ₂ , 10	V ₂ O ₅ , 50 P ₂ O ₅ , 20 ZnO, 10 Fe ₂ O ₃ , 15 TiO ₂ , 5	V ₂ O ₅ , 50 P ₂ O ₅ , 20 ZnO, 10 Fe ₂ O ₃ , 20 TiO ₂ , 0
倾倒时的玻璃质量	倾倒良好	倾倒良好	倾倒良好	倾倒良好	倾倒良好
T _g	297°	310°	322°	333°	348°
流动(400°-1 小时, N ₂)	很好烧结, 良好流动	很好烧结, 良好流动	烧结, 少许流动	烧结, 有一些流动	烧结, 几乎没有流动
水耐久性	深黑色	深黑色	深黑色	透明	透明

[0119] ZnO 保持在 5 摩尔 %, 以较高的 [Fe₂O₃+TiO₂] 含量制备另一系列的熔体 (参见表 6 和 7)。所有组合物以摩尔 % 表示。注意为适应高含量 Fe₂O₃ 玻璃较高的 T_g, 在 425°C 而不是先前采用的 400°C 评价流动性。

[0120] 表 6

[0121]

	D20	D21	D22	D23
组合物(摩尔基准)	V ₂ O ₅ , 40 P ₂ O ₅ , 20 ZnO, 5 Fe ₂ O ₃ , 35 TiO ₂ , 0	V ₂ O ₅ , 40 P ₂ O ₅ , 20 ZnO, 5 Fe ₂ O ₃ , 30 TiO ₂ , 5	V ₂ O ₅ , 40 P ₂ O ₅ , 20 ZnO, 5 Fe ₂ O ₃ , 25 TiO ₂ , 10	V ₂ O ₅ , 40 P ₂ O ₅ , 20 ZnO, 5 Fe ₂ O ₃ , 20 TiO ₂ , 15
倾倒时的玻璃质量	基本上表面+本体失透	表面失透	表面失透	良好玻璃, 无失透
T _g	416°	407°	400°	389°
流动 (425°C-1 小时, N ₂)	在 425° 不可烧结	在 425° 不可烧结	在 425° 不可烧结	烧结, 无流动
水耐久性	未测试	未测试	未测试	透明

[0122] 表 7

[0123]

	D24	D25	D26	D27	D28
组合物(摩尔基准)	V ₂ O ₅ , 40 P ₂ O ₅ , 20 ZnO, 5 Fe ₂ O ₃ , 17.5 TiO ₂ , 17.5	V ₂ O ₅ , 40 P ₂ O ₅ , 20 ZnO, 5 Fe ₂ O ₃ , 15 TiO ₂ , 20	V ₂ O ₅ , 40 P ₂ O ₅ , 20 ZnO, 5 Fe ₂ O ₃ , 10 TiO ₂ , 25	V ₂ O ₅ , 40 P ₂ O ₅ , 20 ZnO, 5 Fe ₂ O ₃ , 5 TiO ₂ , 30	V ₂ O ₅ , 40 P ₂ O ₅ , 20 ZnO, 5 Fe ₂ O ₃ , 0 TiO ₂ , 35
倾倒时的玻璃质量	良好玻璃, 无失透	良好玻璃, 无失透	良好玻璃, 无失透	良好玻璃, 无失透	良好玻璃, 无失透
T _g	379°	367°	351°	333°	324°
流动 (425 °C-1 小时, N ₂)	烧结, 稍许流动	烧结, 稍许流动	烧结, 适度流动性	烧结, 适度流动性	烧结, 良好流动性
水耐久性	透明且色调很浅	透明	中绿色	中绿色(残留物)	中绿色(残留物)

[0124] 如先前表 1、2 和 3、4 的结果所示, Fe₂O₃ 含量并不显著高于 20 摩尔 % (例如, 约 25 摩尔 %) 导致玻璃料具有较高的 T_g, 较差的稳定性以及在 400–425 °C 烧结期间不可接受的流动性。类似地, TiO₂ 并不显著高于 20 摩尔 % (例如约 25%) 导致玻璃料具有可接受的 T_g, 流动性和稳定性, 但水耐久性不可接受。Fe₂O₃ 含量约为 10 到小于 25 摩尔 %, TiO₂ 含量约为 15 到小于 25 摩尔 % (在 ZnO 为 5–10 摩尔 % 时) 的玻璃料结合了优异的水耐久性以及可接受的流动性、T_g 和玻璃稳定性。

[0125] 发现 (Fe₂O₃+TiO₂+ZnO) 不含 Sb₂O₃ 的 V₂O₅-P₂O₅ 玻璃料的水耐久性相当于或稍优于含 Sb₂O₃ 的标准组合物。不含 Sb₂O₃ 的研究的意外结果是较高 Fe₂O₃ 含量时 (Fe₂O₃+TiO₂+ZnO) 玻璃料的热膨胀系数 (CTE) 显著降低。下图 2 所示的是其组成如表 3、4 和 5 所示的经烧结的玻璃料的 CTE 数据。列出了表 3、4 的 20 摩尔 % (Fe₂O₃+TiO₂) 系列 (曲线 120) 和表 5 的 35 摩尔 % (Fe₂O₃+TiO₂) 系列 (曲线 122) 中所有可烧结玻璃料的数据。将经烧结玻璃料棒的 CTE 数据与每个系列中的 Fe₂O₃ 含量一直到 20 摩尔 % Fe₂O₃ 的关系作图, 显然该 20 摩尔 % Fe₂O₃ 是获得具有良好可烧结性和氧化稳定性的玻璃料的上限。注意 CTE 值在 0 摩尔 % Fe₂O₃/ 最大 TiO₂ (分别是 20 和 35 摩尔 %) 时最高, 随着 Fe₂O₃ 含量增加基本上恒定在 60–65×10⁻⁷/°C, 然后在 Fe₂O₃>15 摩尔 % 时显著降低 (分别是 5 摩尔 % 和 20 摩尔 % TiO₂), 在 17.5–20 摩尔 % Fe₂O₃ 时达到约 40×10⁻⁷/°C 的值。比较起来, 含 Sb₂O₃ 的基础玻璃料的 CTE 约为 70–80×10⁻⁷/°C。

[0126] 图 3 显示了含 Sb₂O₃ 和不含 Sb₂O₃ 的玻璃料之间的 CTE 更直接的比较结果, 其中, 绘制 D1 在加热和冷却条件下 (分别是曲线 124 和 126), D29 (D24 的再熔体, 表 7) 在加热和冷却条件下 (分别是曲线 128 和 130) 的 CTE 曲线。未填充玻璃料的 CTE 值约为 40×10⁻⁷/°C, 可能的话, 添加诸如 β- 锂霞石的填料将玻璃料的 CTE 值降低至接近熔融石英的 CTE 值。

[0127] 在涉及将激光密封的样品置于 85 °C /85%RH 条件下的大规模密封试验中证实了对不含 Sb 的玻璃料进行的实验室规模的水耐久性结果。表 8 显示了标准 OLED 玻璃料 (D1, 表 1; 以 70:30 的 D1 与低 CTE 的填料 β- 锂霞石的掺混物的形式使用) 和不含 Sb 的玻璃料 (D29, D24 的再熔体, 表 7; 以 80:20 重量比的 D29 与低 CTE 的填料 β- 石英的掺混物的形

式使用)的试验和比较的结果。将每种玻璃料掺混物制成糊料,分配在几片 EAGLE^{XS} 显示器玻璃上,预烧结(含 Sb 的标准品,325° -2 小时,空气 +400° -1 小时 N₂;不含 Sb,325° -2 小时,空气 +425° -1 小时 N₂),密封到 EAGLE^{XS} 片上,置于 85°C /85% 相对湿度环境室内,然后定期检查有无密封泄漏和 Ca 金属损坏的迹象。总体而言,本研究中包括 3 片含 Sb 的对照组合物和 7 片不含铟的组合物,每片具有 9 个 Ca 金属接片的密封阵列。如表 8 所示, Sb 对照和不含 Sb 的玻璃料均有一些阵列在密封后立即失效或者在将它们置于 85°C /85%RH 室中 100 小时之内失效;这些失效最有可能与每种玻璃料中随机存在的污染之类的总体缺陷有关。然而,96 小时后, Sb 对照或不含 Sb 的玻璃料密封均未观察到更多的失效。

[0128] 表 8

		好元件数量			
		激 光 密封	开 始 85/85	85/85 96 小 时之后	85/85 1056 小 时之后
[0129]	标准 Sb-玻璃料掺混物 (70:30, D1:β-锂霞石)	27 (3 片)	25	24	24
	不含 Sb 的玻璃料掺混物 (80:20, D29:β-石英)	63 (7 片)	61	57	57

[0130] 总之,通过用 Fe₂O₃+TiO₂ 的组合代替氧化铟而不含 Sb₂O₃,同时加入少量 ZnO 以保持流动和玻璃化转变温度 (T_g),从而保持了 Sb-磷酸钒玻璃料优异的水耐久性。发现 Fe₂O₃ 的存在对改善耐久性的效果最大。然而,如果大量,这会提高 T_g,从而降低密封期间玻璃料的流动性。此外,具有高 Fe₂O₃ 含量(等于或大于约 25 摩尔%)的玻璃料往往会氧化不稳定,相同程序(425°C, N₂ 中)的重复样品烧制显示不同的颜色(褐色或黑色),并且流动程度存在显著差异。虽然单独加入 TiO₂ 时实际上会在一定程度上降低水耐久性,但是从获得具有高的水耐久性和低 T_g(≤ 400°)的可激光密封的玻璃料来看, (Fe₂O₃+TiO₂) 的组合似乎是一种理想的组合。

[0131] 激光密封样品在 90°C 蒸馏水中的实验室测试以及 85°C /85% 相对湿度 (RH) 环境室中的测试都表明,基于 Fe₂O₃-TiO₂-ZnO-V₂O₅-P₂O₅ 体系的玻璃料在激光密封后能够形成气密密封,将能在延长的时间(≥ 1000 小时)承受高的湿度条件。(Fe₂O₃+TiO₂) 代替 Sb₂O₃ 的意外结果是,不含填料的不含 Sb 的玻璃料的 CTE 降低约一半(从 70-80x10⁻⁷/°C 降至 35-45x10⁻⁷/°C),而 T_g 仅较小增加(从 355°C 提高至 370°C)。在添加 β-锂霞石之类的填料的情况下,CTE 值接近 40x10⁻⁷/°C 的玻璃料就有可能能够密封熔融石英和其它低 CTE 基板如 KovarTM。

[0132] 虽然附图以及前面的详细描述说明了本发明的一些实施方式,但是应理解,本发明不限于揭示的实施方式,在不偏离由以下权利要求书陈述和限定的本发明的精神的情况下能够进行许多重排、修改和替换。

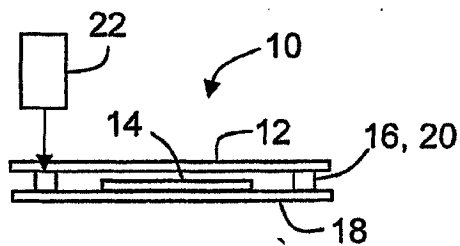


图 1

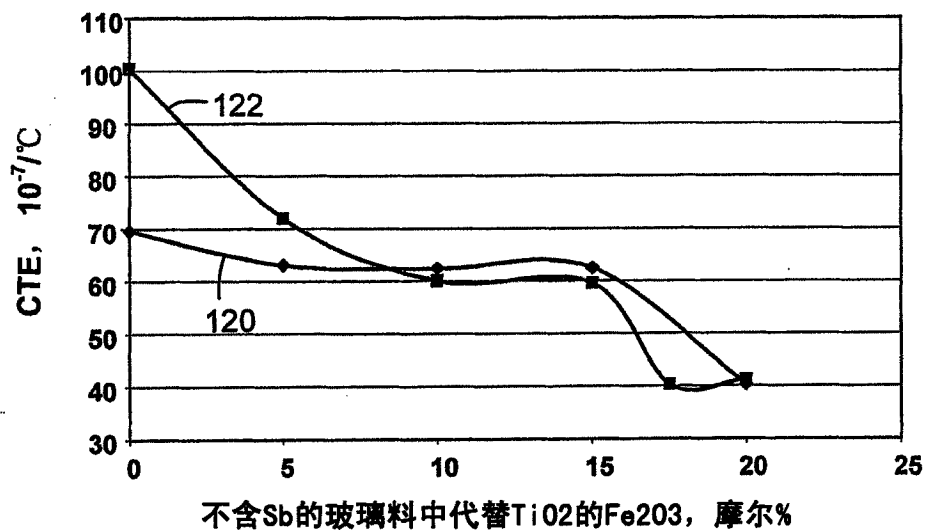


图 2

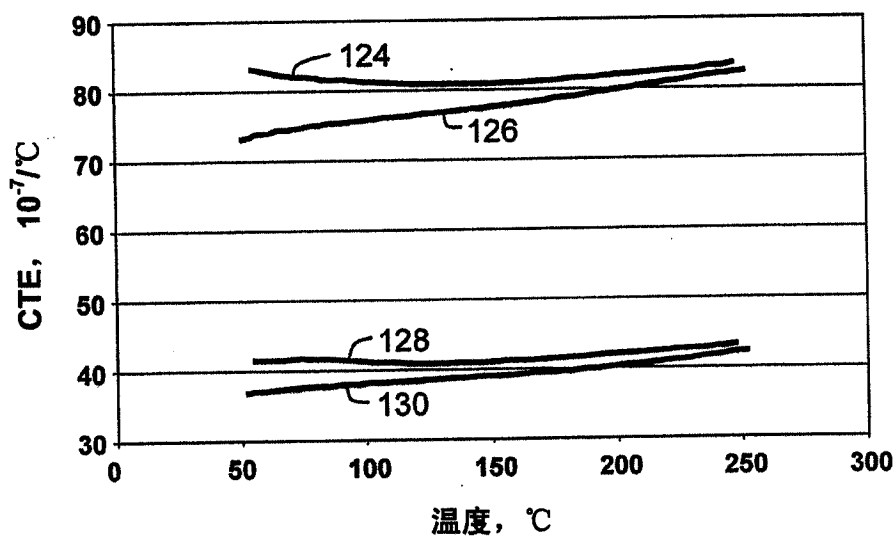


图 3