

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 7 月 2 日 (02.07.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/134244 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01L 51/52 (2006.01) H01L 51/56 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/107882
- (22) 国际申请日: 2019 年 9 月 25 日 (25.09.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201811615764.6 2018 年 12 月 27 日 (27.12.2018) CN
- (71) 申请人: **TCL 科技集团股份有限公司 (TCL TECHNOLOGY GROUP CORPORATION)** [CN/CN]; 中国广东省惠州市仲恺高新区惠风三路 17 号 TCL 科技大厦, Guangdong 516006 (CN)。
- (72) 发明人: **朱佩 (ZHU, Pei)**; 中国广东省惠州市仲恺高新技术开发区十九号小区, Guangdong 516006 (CN)。 **向超宇 (XIANG, Chaoyu)**; 中国广东省惠州市仲恺高新技术开发区十九号小区, Guangdong 516006 (CN)。 **罗植天 (LUO, Zhitian)**;

中国广东省惠州市仲恺高新技术开发区十九号小区, Guangdong 516006 (CN)。 **张涛 (ZHANG, Tao)**; 中国广东省惠州市仲恺高新技术开发区十九号小区, Guangdong 516006 (CN)。 **李乐 (LI, Le)**; 中国广东省惠州市仲恺高新技术开发区十九号小区, Guangdong 516006 (CN)。

(74) 代理人: 深圳中一联合知识产权代理有限公司 (SHENZHEN ZHONGYI UNION INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国广东省深圳市福田区园岭街道深南中路 1014 号报春大厦 9 楼 (5 号信箱), Guangdong 518028 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,

(54) **Title:** PACKAGING THIN FILM AND PREPARATION METHOD THEREFOR, AND LIGHT EMITTING DISPLAY APPARATUS

(54) 发明名称: 封装薄膜及其制备方法和发光显示装置

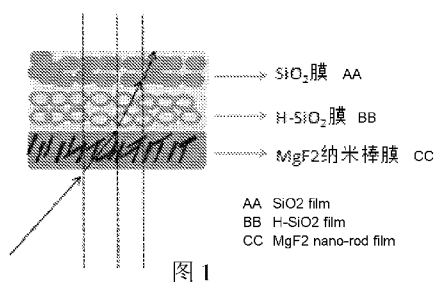


图 1

(57) **Abstract:** Disclosed in the present application are a packaging thin film and a preparation method therefor, and a light emitting display apparatus. The packaging thin film comprises N layers of inorganic thin film stacked in sequence, wherein the refractive index of the N layers of inorganic thin film increases in sequence from the first layer of inorganic thin film to the N-th layer of inorganic thin film and, when the packaging thin film is used for packaging an optoelectronic device, the first layer of inorganic thin film is adjacent to the top electrode of the light emitting device, N being an integer equal to or greater than 2. When used for packaging an optoelectronic device, the present packaging thin film can reduce the total reflection in the packaging thin film of the light emitted from the device whilst also effectively preventing the water and oxygen in air from entering the interior of the device, increasing the light emission efficiency and the service life of the device.

(57) **摘要:** 本申请公开一种封装薄膜及其制备方法和发光显示装置。所述封装薄膜, 包括依次层叠的 N 层无机薄膜, 所述 N 层无机薄膜中, 从第 1 层无机薄膜到第 N 层无机薄膜的折射率依次增大, 且所述封装薄膜用于封装光电器件时, 所述第 1 层无机薄膜与所述发光器件的顶电极相邻; 其中, N 为等于或大于 2 的整数。该封装薄膜用于封装光电器件时, 可以在有效防止空气中的水氧进入器件内部的前提下, 同时减少器件中发出的光在封装薄膜中的全反射, 可以提高器件的发光效率和使用寿命。

PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

封装薄膜及其制备方法和发光显示装置

[0001] 本申请要求于2018年12月27日在中国专利局提交的、申请号为2018116157646、发明名称为“封装薄膜及其制备方法和发光显示装置”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

[0002] 本申请涉及显示技术领域，具体涉及一种封装薄膜及其制备方法和发光显示装置。

背景技术

[0003] 相对于有机发光染料和无机荧光粉而言，半导体量子点材料作为发光层的量子点发光二极管（QLED）以其优异的光学和器件稳定性等良好的特点使得量子点发光二极管在光电、光伏和生物标记领域具有广泛的应用空间，尤其是在发光二极管方面的应用，量子点发光二极管将会引领显示屏和固态照明行业新一代产品的开发。

[0004] 尽管通过对量子点材料的改进使得QLED的性能（包括器件效率和寿命）得到了大幅度的提高，但是其出光效率与产业化生产的要求还相差较远。传统的QLED器件包括Al+ITO衬底/PEDOT: PSS/ poly-TPD/量子点发光层/ZnO/Mg-Ag合金+封装盖板玻璃层，传统的光电器件封装技术是在水、氧含量低于1 ppm的手套箱中完成的。将制作好的器件由手套箱内的线形机械手传入手套箱内。后盖板由调整好程序的自动涂胶机完成UV胶的涂敷，将制作好的光电器件基板与涂好UV胶的后盖板对准贴合，经过UV曝光以后就形成了一个与大气环境隔开的壁障，该壁障能有效防止空气中的水、氧进入光电器件内部，避免了与之发生反应。该封装方法能够成功耦合出QLED外部的比例却不高，从而影响了器件的出光效率。

[0005] 当前，商用的光电器件的封装技术正从传统的盖板式封装向新型薄膜一体化封装发展。薄膜封装的出现使柔性显示的梦想得以实现，不过现阶段封装寿命和稳定性有待更进一步提高，成本优势也不大，与传统封装相比优势不是十分明

显。在典型的平面结构顶发光形式QLED器件内，要达到高照明效率的QLED器件，必须要提升光输出耦合效率，想方设法将局限的光耦合出来。

发明概述

技术问题

[0006] 本申请实施例的目的之一在于：提供一种封装薄膜及其制备方法和发光显示装置，旨在解决现有光电器件的封装效果不理想，从而影响器件的出光效率和使用寿命的技术问题。。

问题的解决方案

技术解决方案

[0007] 为解决上述技术问题，本申请实施例采用的技术方案是：

[0008] 第一方面，提供了一种封装薄膜，包括依次层叠的N层无机薄膜，所述N层无机薄膜中，从第1层无机薄膜到第N层无机薄膜的折射率依次增大，且所述封装薄膜用于封装光电器件时，所述第1层无机薄膜与所述发光器件的顶电极相邻；其中，N为等于或大于2的整数。

[0009] 在一个实施例中，所述封装薄膜包括依次层叠的2-10层无机薄膜。

[0010] 在一个实施例中，所述第1层无机薄膜与所述光电器件的顶电极的折射率之差的绝对值 ≤ 0.3 。

[0011] 在一个实施例中，所述第N层无机薄膜与第N-1层无机薄膜的折射率之差的范围为0.05-1.0。

[0012] 在一个实施例中，所述第1层无机薄膜的材料选自氟化镁纳米材料。

[0013] 在一个实施例中，所述封装薄膜中的第2层无机薄膜到第N层无机薄膜的材料分别独立选自氧化钛纳米材料、氧化锆纳米材料、氧化锌纳米材料和氧化硅纳米材料中的至少一种。

[0014] 在一个实施例中，所述封装薄膜包括依次层叠的3层无机薄膜；其中，第1层无机薄膜的材料为氟化镁纳米棒，第2层无机薄膜的材料为空心纳米粒子，第3层无机薄膜的材料为实心纳米粒子。

[0015] 在一个实施例中，所述空心纳米粒子和所述实心纳米粒子的化学成分相同。

[0016] 在一个实施例中，所述第N层无机薄膜被修饰剂进行表面疏水修饰处理。

[0017] 在一个实施例中，所述封装薄膜中的每层无机薄膜的厚度分别独立为50-150nm。

[0018] 第二方面，提供了一种封装薄膜的制备方法，包括如下步骤：

[0019] 提供基板；

[0020] 在所述基板上制备封装薄膜；

[0021] 其中，所述封装薄膜包括依次层叠的N层无机薄膜，所述N层无机薄膜中，从第1层无机薄膜到第N层无机薄膜的折射率依次增大，且所述第1层无机薄膜与所述基板相邻，N为等于或大于2的整数。

[0022] 在一个实施例中，所述封装薄膜包括依次层叠的2-10层无机薄膜；和/或，

[0023] 所述第1层无机薄膜与所述光电器件的顶电极的折射率之差的绝对值 ≤ 0.3 ；和/或，

[0024] 所述封装薄膜中的第2层无机薄膜到第N层无机薄膜的材料分别独立选自氧化钛纳米材料、氧化锆纳米材料、氧化锌纳米材料和氧化硅纳米材料中的至少一种；和/或，

[0025] 所述封装薄膜包括依次层叠的3层无机薄膜；其中，第1层无机薄膜的材料为氟化镁纳米棒，第2层无机薄膜的材料为空心纳米粒子，第3层无机薄膜的材料为实心纳米粒子。

[0026] 在一个实施例中，在所述基板上制备封装薄膜之后，还包括如下步骤：将所述封装薄膜置于修饰剂气氛中，进行表面疏水修饰处理。

[0027] 在一个实施例中，所述修饰剂选自六甲基二硅氮烷。

[0028] 第三方面，提供一种发光显示装置，包括光电器件和设置在所述光电器件上的封装层，其特征在于，所述封装层为包括依次层叠的N层无机薄膜，所述N层无机薄膜中，从第1层无机薄膜到第N层无机薄膜的折射率依次增大，且所述封装薄膜用于封装光电器件时，所述第1层无机薄膜与所述发光器件的顶电极相邻；其中，N为等于或大于2的整数。

[0029] 在一个实施例中，所述封装层包括依次层叠的2-10层无机薄膜；和/或，

[0030] 所述封装层中的每层无机薄膜的厚度分别独立为50-150nm。

[0031] 在一个实施例中，所述第1层无机薄膜与所述光电器件的顶电极的折射率之差

的绝对值 ≤ 0.3 ；和/或，

[0032] 所述第N层无机薄膜与第N-1层无机薄膜的折射率之差的范围为0.05-1.0。

[0033] 在一个实施例中，所述封装薄膜中的第2层无机薄膜到第N层无机薄膜的材料分别独立选自氧化钛纳米材料、氧化锆纳米材料、氧化锌纳米材料和氧化硅纳米材料中的至少一种。

[0034] 在一个实施例中，所述封装层包括依次层叠的3层无机薄膜；其中，第1层无机薄膜的材料为氟化镁纳米棒，第2层无机薄膜的材料为空心纳米粒子，第3层无机薄膜的材料为实心纳米粒子。

[0035] 在一个实施例中，所述封装层的第N层无机薄膜被修饰剂进行表面疏水修饰处理。

[0036] 本申请实施例提供的封装薄膜的有益效果在于：该封装薄膜是一种新的封装盖板无机玻璃，用于封装光电器件，所述封装薄膜中具有梯度折射率的多层无机透明薄膜，即封装薄膜中层叠的N层无机薄膜中，从第1层无机薄膜到第N层无机薄膜的折射率依次增大，这样，当该封装薄膜用于封装光电器件时，可以在有效防止空气中的水氧进入器件内部的前提下，同时减少器件中发出的光在封装薄膜中的全反射，从而增加光的导出，最终可以提高器件的发光效率，同时，该封装薄膜相对于传统的盖板封装玻璃具备轻、薄、高效的特点，而且克服了玻璃易碎的缺陷，最终提高了器件的使用寿命。

[0037] 本申请实施例提供的封装薄膜的制备方法的有益效果在于：封装薄膜的制备方法，工艺简单易行，通过在基板上先后依次制备层叠的N层无机薄膜，从而得到封装薄膜；该制备方法得到的封装薄膜用于封装光电器件时，可以在有效防止空气中的水氧进入器件内部的前提下，同时减少器件中发出的光在封装薄膜中的全反射，可以提高器件的发光效率和使用寿命。

[0038] 本申请实施例提供的发光显示装置的有益效果在于：本申请提供的发光显示装置用本申请特有的封装薄膜作为封装层进行封装，因此，该发光装置不仅可以有效防止空气中的水氧进入器件内部，同时减少器件中发出的光在封装薄膜中的全反射，因此具有很好的发光效率和使用寿命。

发明的有益效果

对附图的简要说明

附图说明

[0039] 为了更清楚地说明本申请实施例中的技术方案，下面将对实施例或示范性技术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申请的一些实施例，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它的附图。

[0040] 图1为本申请一实施例的封装薄膜的光线出光示意图；

[0041] 图2为本申请一实施例的发光显示装置示意图；

[0042] 图3为本申请一实施例的封装薄膜的制备方法的流程示意图；

[0043] 图4为本申请一实施例的发光显示装置示意图。

发明实施例

本发明的实施方式

[0044] 为了使本申请的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本申请进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅用以解释本申请，并不用于限定本申请。

[0045] 本申请一些实施例提供一种封装薄膜，包括依次层叠的N层无机薄膜，所述N层无机薄膜中，从第1层无机薄膜到第N层无机薄膜的折射率依次增大，且所述封装薄膜用于封装光电器件时，所述第1层无机薄膜与所述发光器件的顶电极相邻；其中，N为等于或大于2的整数。

[0046] 本申请实施例提供的封装薄膜是一种新的封装盖板无机玻璃，用于封装光电器件，所述封装薄膜中具有梯度折射率的多层无机透明薄膜，即封装薄膜中层叠的N层无机薄膜中，从第1层无机薄膜到第N层无机薄膜的折射率依次增大，这样，当该封装薄膜用于封装光电器件时，可以在有效防止空气中的水氧进入器件内部的前提下，同时减少器件中发出的光在封装薄膜中的全反射，从而增加光的导出，最终可以提高器件的发光效率，同时，该封装薄膜相对于传统的盖板封装玻璃具备轻、薄、高效的特点，而且克服了玻璃易碎的缺陷，最终提高了器件的使用寿命。

[0047] 具体地，所述光电器件为顶发射发光器件。

- [0048] 在一实施例中，在本申请实施例提供的所述封装薄膜中，包括依次层叠的2-10层无机薄膜。
- [0049] 在一实施例中，在本申请实施例提供的所述封装薄膜封装光电器件时，其中的第1层无机薄膜与被封装的发光器件的顶电极相邻，且第1层无机薄膜使用的材料可以是与顶电极（顶电极一般为AgMg合金，折射率 $n=1$ ）的折射率类似的材料；在一实施例中，所述第1层无机薄膜与所述光电器件的顶电极的折射率之差 ≤ 0.3 ，一方面使得顶电极和阴极之间折射率差异较小，光从器件射入至第1层无机薄膜时，入射角变化较小，另一方面使得顶电极至第1层无机薄膜到第N层无机薄膜的折射率依次增大，使光更容易导出。
- [0050] 本申请实施例提供的封装薄膜中的N层无机薄膜中，各层的无机薄膜所使用的材料为无机纳米材料，具体可以是实心纳米粒子或空心纳米粒子（如纳米球）、实心纳米棒或空心纳米棒，只要无机材料组成的N层无机薄膜中，从第1层无机薄膜到第N层无机薄膜的折射率依次增大即可。
- [0051] 在一实施例中，所述第1层无机薄膜的材料选自氟化镁纳米材料；而所述封装薄膜中的第2层无机薄膜到第N层无机薄膜（即除了第1层无机薄膜之外，剩余的无机薄膜）的材料分别独立选自氧化钛（ TiO_2 , $n=2.3$ ）纳米材料、氧化锆（ ZrO_2 , $n=2.0$ ）纳米材料、氧化锌（ ZnO , $n=2.0$ ）纳米材料和氧化硅（ SiO_2 , $n=1.4$ ）纳米材料中的至少一种，因此，根据第1层无机薄膜、第2层到第N层无机薄膜不同的材料选择，可以使得所述第N层无机薄膜与第N-1层无机薄膜的折射率之差的范围为0.1-1.0，可以理解地是，第N层无机薄膜与第N-1层无机薄膜的折射率之差的范围为0.1-1.0时都是可行的，具体本领域技术人员可以根据实际情况，结合制作成本，出光效果，适应性选择合适的各层无机薄膜材料。
- [0052] 在一实施例中，所述封装薄膜包括依次层叠的3层无机薄膜；其中，第1层无机薄膜的材料为氟化镁纳米棒（具体为氟化镁空心纳米棒，折射率最低为1.3），第2层无机薄膜的材料为空心纳米粒子，第3层无机薄膜的材料为实心纳米粒子；具体地，所述空心纳米粒子和所述实心纳米粒子的化学成分相同。空心纳米粒子一般比实心纳米粒子的粒径大，因此，空心纳米粒子制成的薄膜相对实心纳米粒子制成的薄膜的孔隙率也就大，由于材料孔隙率越大，其对应的折射率

越低，空心结构的减反射膜材料可以很大程度地降低膜层折射率，如此可以实现从第2层无机薄膜和第3层无机薄膜的折射率依次增大；该封装薄膜中的三层无机薄膜界面可以更好匹配，形成良好的覆盖阶梯，能够有效的阻隔水氧对器件的侵蚀，更好地提高器件的寿命；同时由于采用空心纳米粒子组成的第2层无机薄膜和实心纳米粒子组成的第3层无机薄膜之间化学成分相同，使得两层薄膜除具备良好的阶梯折射率之外，同时两层薄膜之间界面更匹配，减少了膜层界面之间的间隙，高了封装膜的稳定性。

[0053] 本申请一实施例中，如图1和图2所示，封装薄膜包括依次层叠的3层无机薄膜；其中，第1层无机薄膜为 MgF_2 纳米棒膜（折射率为1.3），第2层无机薄膜为H-SiO₂膜（即空心二氧化硅纳米粒子膜，折射率约为1.35），第3层无机薄膜为SiO₂膜（即实心二氧化硅纳米粒子膜折射率约为1.4，与第2层折射率差为0.05）。该封装薄膜从 MgF_2 纳米棒膜到SiO₂膜的折射率n依次增大，因此，当用于封装光电器件时，可减少器件中发出的光在封装薄膜中的全反射，从而增加光的导出。

[0054] 在一实施例中，在本申请实施例提供的所述封装薄膜的第N层无机薄膜被修饰剂进行表面疏水修饰处理。由于该封装薄膜表面的第N层无机薄膜经过表面疏水修饰，从而提高了封装薄膜的自清洁能力，减少了灰尘对出光的散射和水分的渗透。该修饰剂具体为六甲基二硅胺烷（HMDS）。

[0055] 在一实施例中，在本申请的所述封装薄膜中的每层无机薄膜的厚度分别独立为50-150nm。即第1层无机薄膜的厚度可以为50-150nm，第2层无机薄膜的厚度可以为50-150nm，第3层无机薄膜的厚度可以为50-150nm，依次类推。

[0056] 另一方面，本申请实施例还提供了一种封装薄膜的制备方法，如图3所示，该制备方法包括如下步骤：

[0057] S01：提供基板；

[0058] S02：在所述基板上制备封装薄膜；

[0059] 其中，所述封装薄膜包括依次层叠的N层无机薄膜，所述N层无机薄膜中，从第1层无机薄膜到第N层无机薄膜的折射率依次增大，且所述第1层无机薄膜与所述基板相邻，N为等于或大于2的整数。

- [0060] 本申请实施例提供的封装薄膜的制备方法工，工艺简单易行，通过在基板上先后依次制备层叠的N层无机薄膜，从而得到封装薄膜；该制备方法得到的封装薄膜用于封装光电器件时，可以在有效防止空气中的水氧进入器件内部的前提下，同时减少器件中发出的光在封装薄膜中的全反射，可以提高器件的发光效率和使用寿命。
- [0061] 具体地，所述基板上制备光电器件，即封装薄膜直接制备在光电器件上。该光电器件可以是量子点发光二极管或有机发光二极管。具体地，上述封装薄膜包括依次层叠的2-10层无机薄膜。上述封装薄膜的材料和厚度以及折射率的选择上文已详细阐述。
- [0062] 本申请实施的上述封装薄膜的制备方法中，各层无机薄膜可以采用真空镀膜或溶液法制备。具体地，以本图2中的封装薄膜的结构为例，三层结构的折射率从小到大分别采用真空镀膜及打印的方法制备成膜，既保证各层膜界面的明锐，又要提高膜层之间的结合力，第1层无机薄膜采用真空镀膜的方法制备 MgF_2 纳米棒膜，或者采用溶液法先制备 MgF_2 棒状溶液然后以打印方式制备 MgF_2 纳米棒膜；第2层无机薄膜和第3层无机薄膜均采用溶液法制备，即先制备实心氧化硅粒子溶胶和空心氧化硅粒子溶胶，然后采用打印或者提拉的方法制备相应的薄膜。
- [0063] 具体地，其中第1层无机薄膜即 MgF_2 纳米棒膜厚度约为50-150 nm之间，真空镀膜方法包括射频磁控溅射的方法，溅射气压为1-1.5 Pa，溅射功率为80-300 W。第2层无机薄膜和第3层无机薄膜厚度均为50-150 nm之间。
- [0064] 最后，在所述基板上制备封装薄膜之后，还包括如下步骤：将所述封装薄膜置于修饰剂气氛中，进行表面疏水修饰处理。通过对封装薄膜进行表面疏水处理，既提高了薄膜的疏水性，又能够让封装薄膜保持一个自清洁状态，减少灰尘对于出光的散射。修饰剂具体为六甲基二硅氮烷，具体过程为，将封装薄膜置于六甲基二硅氮烷气氛中，在50°C条件下修饰48 h，自然冷却至室温。
- [0065] 最后，本申请实施了还提供一种发光显示装置，如图2所示，包括光电器件和设置在所述光电器件上的封装层，所述封装层为本申请实施例所述的封装薄膜或本申请实施例所述的制备方法得到的封装薄膜。

[0066] 本申请实施例提供的发光显示装置用本申请实施例特有的封装薄膜作为封装层进行封装，因此，该发光装置不仅可以有效防止空气中的水氧进入器件内部，同时减少器件中发出的光在封装薄膜中的全反射，因此具有很好的发光效率和使用寿命。

[0067] 在一具体实施例中，如图4所示，该发光显示装置，依次包括衬底、底电极、空穴注入层（HIL）、空穴传输层（HTL）、发光层（R、G、B）、电子传输层（ETL）、顶电极以及封装层。

[0068] 其中，所述的底电极采用磁控溅射Al电极和ITO薄膜，Al/ITO电极厚度约为30-50 nm；其中一个实施例为：在Al/ITO衬底上制备空穴注入材料PEDOT: PSS，厚度约为30-40 nm和空穴传输材料poly-TPD,厚度约为30-50 nm后，再制备一层发光层，发光层厚度为30-60

nm。发光层退火后，再在发光层上制备电子传输层ZnO，电子传输层厚度约为50-150 nm及顶电极Ag/Mg合金，蒸镀厚度为30- 50 nm，蒸镀速度为0.1-0.3nm/s。

[0069] 本申请实施例中所述的空穴可以是但不限于PEDOT: PSS。本申请实施例中所述的空穴传输材料可以但不限于是poly-TPD，TFB等有机传输材料及NiO, MoO₃等无机传输材料及其复合物。本申请实施例中所述的发光层（R、G、B）材料可以但是不限于核壳量子点、基于渐变壳的量子点、磷光或者萤光发光材料。本申请实施例中所述的电子传输层可以但是不限于ZnO，Cs₂CO₃等无机材料或者Alq₃等有机传输材料。

[0070] 本申请先后进行过多次试验，现举一部分试验结果作为参考对申请进行进一步详细描述，下面结合具体实施例进行详细说明。

[0071] 实施例1

[0072] 本实施例提供一种电子装置。其包括衬底，结合于所述衬底上的QLED电子元件和用于封装所述QLED电子元件的封装薄膜。所述电子装置的结构为：Al+ITO衬底（50 nm）/PEDOT: PSS（50 nm）/ poly-TPD（30 nm）/量子点发光层（20 nm）/ZnO（30nm）/Mg-Ag合金（50 nm）/封装层（300 nm）。

[0073] 在Al+ITO衬底上按照本实施例QLED结构依次形成各层，从而形成QLED；

[0074] 其中，所述封装层的材料为MgF₂薄膜/H-SiO₂薄膜/SiO₂薄膜，所述MgF₂膜厚

度为100 nm, 采用射频磁控溅射的方法制备, 本底真空为 1×10^{-4}

Pa, 溅射压强为0.8 Pa 溅射功率为80 W, 溅射时间为180 s, 溅射厚度为100 nm, 所述H-SiO₂薄膜和SiO₂薄膜均采用溶液法制备溶胶, 然后在进行打印成膜。

[0075] 实心SiO₂溶液的制备: 2.02 mL 氨水(NH₃·H₂O, 28%)加入65.5 mL无水乙醇(EtOH, 99.9%), 30°C水浴搅拌, 逐滴加入6.67 mL正硅酸乙酯 (TEOS, 99%)中, 反应6 h 后陈化4 d, 除氨稀释SiO₂, 质量分数为1wt%, 得到相应的实心SiO₂溶液;

[0076] 空心SiO₂溶液的制备: 0.12 g聚丙烯酸(PAA, Mw≈5000, 30wt%)溶于6 mL NH₃·H₂O中, 再加入120 mL EtOH 混合搅拌均匀, 每隔10 min逐滴加入0.36 mL TEOS, 共滴加5次, 剧烈搅拌10 h后除氨, 调整H-SiO₂质量分数为2wt%, 得到相应的H-SiO₂溶液;

[0077] 添加一定量的溶剂(正辛烷), 表面活性剂, 粘接剂等制备成为墨水, 通过打印滴数控制相应膜层厚度, 打印滴数为15滴制备得到H-SiO₂薄膜/SiO₂薄膜, 厚度均为100 nm。

[0078] 将三层封装膜制备完成之后, 将封装薄膜置于六甲基二硅氮烷 (HMDS) 气氛中, 在50 °C条件下修饰48 h, 自然冷却至室温, 即完成封装层制备。

[0079] 实施例2

[0080] 本实施例提供一种电子装置。其包括衬底, 结合于所述衬底上的QLED电子元件和用于封装所述QLED电子元件的封装薄膜。所述电子装置的结构为: Al+ITO衬底 (50 nm) /PEDOT: PSS (50 nm)/ poly-TPD (30 nm)/量子点发光层(20 nm)/ZnO(30nm) /Mg-Ag合金(50 nm) /封装层(300 nm)。在AL+ITO衬底上按照本实施例QLED结构依次形成各层, 从而形成QLED;

[0081] 其中, 所述封装层的材料为MgF₂薄膜/H-TiO₂薄膜/TiO₂薄膜, 所述MgF₂膜厚度为100 nm, 采用射频磁控溅射的方法制备, 本底真空为 1×10^{-4} Pa, 溅射压强为0.8 Pa 溅射功率为80 W, 溅射时间为180 s, 溅射厚度为100 nm; 所述H-TiO₂薄膜和TiO₂薄膜均采用溶液法制备溶胶, 然后在进行打印成膜。

[0082] 实心TiO₂溶液的制备: 1.7 mL 氨水(NH₃·H₂O, 28%)加入40 mL无水乙醇(EtOH, 99.9%), 50°C水浴搅拌, 逐滴加入5.7 mL钛酸丁酯中, 反应4 h后陈化4 d

，除氨稀释 TiO_2 ，质量分数为2 wt%，得到相应的实心 TiO_2 溶液；

[0083] 空心 TiO_2 溶液的制备：0.2g聚丙烯酸(PAA, $M_w \approx 5000$, 30wt%)溶于8 mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中，再加入100mL EtOH 混合搅拌均匀，每隔10 min逐滴加入0.5 mL 钛酸丁酯，共滴加5次，剧烈搅拌10 h后除氨，调整H- TiO_2 质量分数为3 wt%，得到相应的H- TiO_2 溶液；

[0084] 添加一定量的溶剂(水)，表面活性剂，粘接剂等制备成为墨水，通过打印滴数控制相应膜层厚度，打印滴数为15滴制备得到H- TiO_2 薄膜/ TiO_2 薄膜，厚度均为100 nm；

[0085] 将三层封装膜制备完成之后，将封装薄膜置于六甲基二硅氮烷 (HMDS) 气氛中，在50 °C条件下修饰48 h，自然冷却至室温，即完成封装层制备。

[0086] 实施例3

[0087] 本实施例提供一种电子装置。其包括衬底，结合于所述衬底上的QLED电子元件和用于封装所述QLED电子元件的封装薄膜。所述电子装置的结构为：Al+ITO衬底 (50 nm) /PEDOT: PSS (50 nm)/ poly-TPD (30 nm)/量子点发光层(20 nm)/ZnO(30nm) /Mg-Ag合金(50 nm) /封装层(210 nm)。在Al+ITO衬底上按照本实施例QLED结构依次形成各层，从而形成QLED；

[0088] 其中，所述封装薄膜的材料为 MgF_2 薄膜/H- SiO_2 薄膜/ SiO_2 薄膜，所述 MgF_2 膜厚度为50 nm，

[0089] 空心棒状 MgF_2 溶胶的制备：1.73 g四水合乙酸镁($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99%)溶于38 g无水甲醇(CH_3OH , 99.9%)中，缓慢滴加由9.3 g CH_3OH 稀释的0.645 g 氟酸 (HF, 40wt%)溶液，常温反应30 min后，240°C烘箱反应24 h，制得 MgF_2 溶液，

[0090] 添加一定量的溶剂(乙醇)，表面活性剂，粘接剂等制备成为 MgF_2 墨水，通过打印滴数控制相应膜层厚度，打印滴数为7滴时， MgF_2 薄膜约为50 nm厚度；

[0091] 实心 SiO_2 溶液的制备：2.02 mL氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 28%)加入 65.5 mL无水乙醇(EtOH, 99.9%)，30°C水浴搅拌，逐滴加入 6.67 mL 正硅酸乙酯 (TEOS, 99%)中，反应6 h 后陈化4 d，除氨稀释 SiO_2 ，质量分数为1wt%，得到相应的实心 SiO_2 溶液；

- [0092] 空心 SiO_2 溶液的制备：0.12 g 聚丙烯酸(PAA, $M_w \approx 5000$, 30wt%)溶于 6 mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中，再加入120 mL EtOH混合搅拌均匀，每隔10 min逐滴加入0.36 mL TEOS，共滴加5次，剧烈搅拌10 h后除氨，调整H- SiO_2 质量分数为2wt%，得到相应的H- SiO_2 溶液；
- [0093] 添加一定量的溶剂(水)，表面活性剂，粘接剂等制备成为墨水，通过打印滴数控制相应膜层厚度，打印滴数为12滴制备得到H- TiO_2 薄膜/ TiO_2 薄膜，厚度均为80 nm。
- [0094] 将三层封装膜制备完成之后，将封装薄膜置于六甲基二硅氮烷（HMDS）气氛中，在50 °C条件下修饰48 h，自然冷却至室温，即完成封装层制备。
- [0095] 总之，本申请实施例的封装薄膜结构的多层无机薄膜形成良好的覆盖阶梯，壳减少膜层的缺陷，能够较好的阻隔水氧对器件的渗透，同时通过梯度折射率多层膜的封装薄膜制备，针对顶发光器件提高了可见光的透过率；并且针对封装薄膜的表面进行疏水处理，使得封装薄膜具备自清洁能力和隔绝水氧能力。另外，相对于传统的盖板封装，此种封装薄膜具备轻、薄、高效等特点，又克服了玻璃易碎的缺陷，可最大程度延长光电器件的使用寿命，从而使得自发光显示技术得到更广泛的应用。
- [0096] 以上仅为本申请的可选实施例而已，并不用于限制本申请。对于本领域的技术人员来说，本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本申请的权利要求范围之内。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种封装薄膜，其特征在于，包括依次层叠的N层无机薄膜，所述N层无机薄膜中，从第1层无机薄膜到第N层无机薄膜的折射率依次增大，且所述封装薄膜用于封装光电器件时，所述第1层无机薄膜与所述发光器件的顶电极相邻；其中，N为等于或大于2的整数。
- [权利要求 2] 如权利要求1所述的封装薄膜，其特征在于，所述封装薄膜包括依次层叠的2-10层无机薄膜。
- [权利要求 3] 如权利要求1所述的封装薄膜，其特征在于，所述第1层无机薄膜与所述光电器件的顶电极的折射率之差的绝对值 ≤ 0.3 。
- [权利要求 4] 如权利要求1所述的封装薄膜，其特征在于，所述第N层无机薄膜与第N-1层无机薄膜的折射率之差的范围为0.05-1.0。
- [权利要求 5] 如权利要求1所述的封装薄膜，其特征在于，所述第1层无机薄膜的材料选自氟化镁纳米材料。
- [权利要求 6] 如权利要求1所述的封装薄膜，其特征在于，所述封装薄膜中的第2层无机薄膜到第N层无机薄膜的材料分别独立选自氧化钛纳米材料、氧化锆纳米材料、氧化锌纳米材料和氧化硅纳米材料中的至少一种。
- [权利要求 7] 如权利要求1所述的封装薄膜，其特征在于，所述封装薄膜包括依次层叠的3层无机薄膜；其中，第1层无机薄膜的材料为氟化镁纳米棒，第2层无机薄膜的材料为空心纳米粒子，第3层无机薄膜的材料为实心纳米粒子。
- [权利要求 8] 如权利要求7所述的封装薄膜，其特征在于，所述空心纳米粒子和所述实心纳米粒子的化学成分相同。
- [权利要求 9] 如权利要求1所述的封装薄膜，其特征在于，所述第N层无机薄膜被修饰剂进行表面疏水修饰处理。
- [权利要求 10] 如权利要求1所述的封装薄膜，其特征在于，所述封装薄膜中的每层无机薄膜的厚度分别独立为50-150nm。
- [权利要求 11] 一种封装薄膜的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：
提供基板；

在所述基板上制备封装薄膜；

其中，所述封装薄膜包括依次层叠的N层无机薄膜，所述N层无机薄膜中，从第1层无机薄膜到第N层无机薄膜的折射率依次增大，且所述第1层无机薄膜与所述基板相邻，N为等于或大于2的整数。

- [权利要求 12] 如权利要求11所述的制备方法，其特征在于，所述封装薄膜包括依次层叠的2-10层无机薄膜；和/或，
所述第1层无机薄膜与所述光电器件的顶电极的折射率之差的绝对值 ≤ 0.3 ；和/或，
所述封装薄膜中的第2层无机薄膜到第N层无机薄膜的材料分别独立选自氧化钛纳米材料、氧化锆纳米材料、氧化锌纳米材料和氧化硅纳米材料中的至少一种；和/或，
所述封装薄膜包括依次层叠的3层无机薄膜；其中，第1层无机薄膜的材料为氟化镁纳米棒，第2层无机薄膜的材料为空心纳米粒子，第3层无机薄膜的材料为实心纳米粒子。

- [权利要求 13] 如权利要求11所述的制备方法，其特征在于，在所述基板上制备封装薄膜之后，还包括如下步骤：将所述封装薄膜置于修饰剂气氛中，进行表面疏水修饰处理。

- [权利要求 14] 如权利要求13所述的制备方法，其特征在于，所述修饰剂选自六甲基二硅氮烷。

- [权利要求 15] 一种发光显示装置，包括光电器件和设置在所述光电器件上的封装层，其特征在于，所述封装层为包括依次层叠的N层无机薄膜，所述N层无机薄膜中，从第1层无机薄膜到第N层无机薄膜的折射率依次增大，且所述封装薄膜用于封装光电器件时，所述第1层无机薄膜与所述发光器件的顶电极相邻；其中，N为等于或大于2的整数。

- [权利要求 16] 如权利要求15所述的发光显示装置，其特征在于，所述封装层包括依次层叠的2-10层无机薄膜；和/或，
所述封装层中的每层无机薄膜的厚度分别独立为50-150nm。

- [权利要求 17] 如权利要求15所述的发光显示装置，其特征在于，所述第1层无机薄

膜与所述光电器件的顶电极的折射率之差的绝对值 ≤ 0.3 ；和/或，所述第N层无机薄膜与第N-1层无机薄膜的折射率之差的范围为0.05-1.0。

[权利要求 18] 如权利要求15所述的发光显示装置，其特征在于，所述封装薄膜中的第2层无机薄膜到第N层无机薄膜的材料分别独立选自氧化钛纳米材料、氧化锆纳米材料、氧化锌纳米材料和氧化硅纳米材料中的至少一种。

[权利要求 19] 如权利要求15所述的发光显示装置，其特征在于，所述封装层包括依次层叠的3层无机薄膜；其中，第1层无机薄膜的材料为氟化镁纳米棒，第2层无机薄膜的材料为空心纳米粒子，第3层无机薄膜的材料为实心纳米粒子。

[权利要求 20] 如权利要求15所述的发光显示装置，其特征在于，所述封装层的第N层无机薄膜被修饰剂进行表面疏水修饰处理。

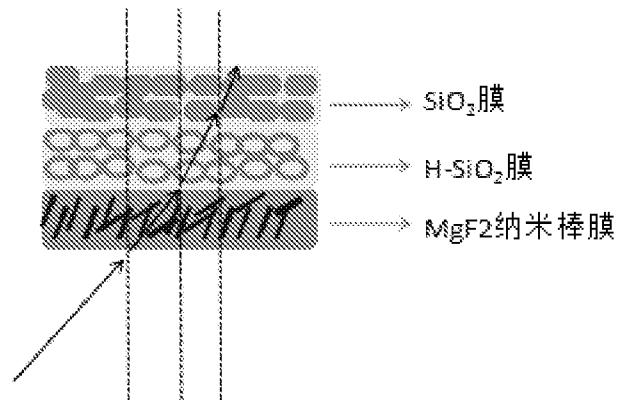


图 1

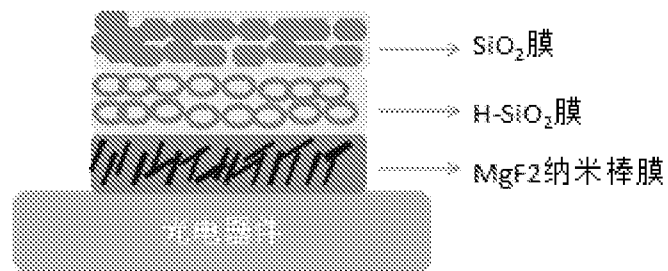


图 2

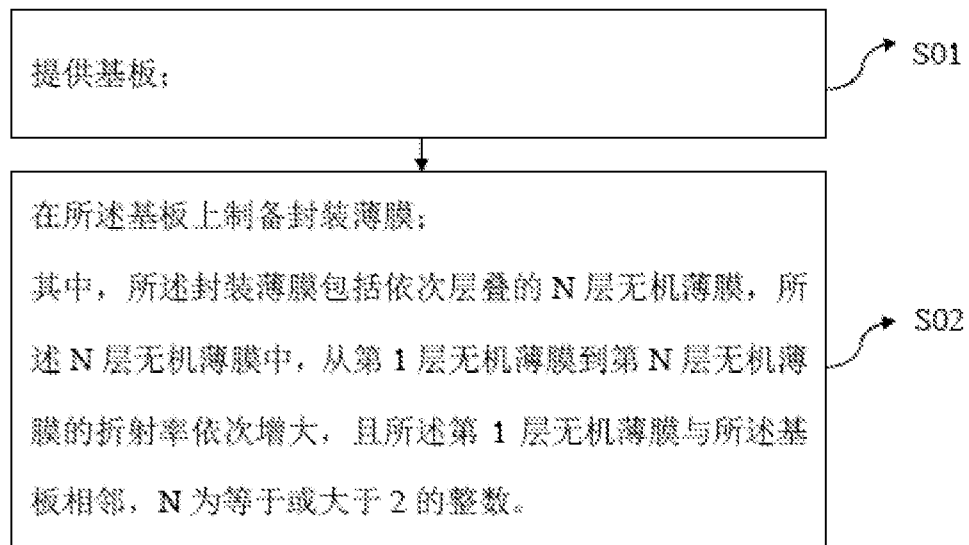


图 3

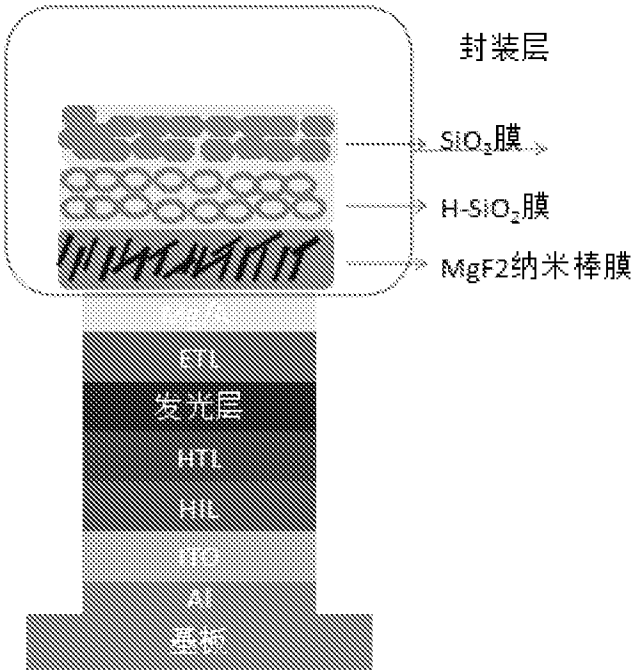


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/107882

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L 51/52(2006.01)i; H01L 51/56(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNABS; CNKI; CNTXT, DWPI, SIPOABS: 封装, 密封, 折射, seal+, encapsulat+, refractive, packag+		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TW 201830611 A (KUNSHAN GOVISIONOX OPTOELECTRONICS CO., LTD.) 16 August 2018 (2018-08-16) description, paragraphs 17-58, and figures 1-3	1-20
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 December 2019		Date of mailing of the international search report 25 December 2019
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/107882

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
TW	201830611	A	16 August 2018	KR	20190092579	A	07 August 2019
				WO	2019041866	A1	07 March 2019
				CN	109427992	A	05 March 2019
				CN	109427992	B	18 October 2019
				EP	3557645	A1	23 October 2019

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/107882

A. 主题的分类 H01L 51/52(2006.01)i; H01L 51/56(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) H01L 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS;CNKI;CNTXT,DWPI,SIPOABS:封装,密封,折射,seal+,encapsulat+,refractive,packag+		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	TW 201830611 A (KUNSHAN GOVISIONOX OPTOELECTRONICS CO LTD) 2018年 8月 16日 (2018 - 08 - 16) 说明书第17-58段, 附图1-3	1-20
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2019年 12月 18日		国际检索报告邮寄日期 2019年 12月 25日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 赵颖 电话号码 62412108

国际申请号
PCT/CN2019/107882

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
TW	201830611	A	2018年 8月 16日	KR	20190092579	A	2019年 8月 7日
				WO	2019041866	A1	2019年 3月 7日
				CN	109427992	A	2019年 3月 5日
				CN	109427992	B	2019年 10月 18日
				EP	3557645	A1	2019年 10月 23日