



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101809188 B

(45) 授权公告日 2012. 08. 08

(21) 申请号 200880108974. 4

(22) 申请日 2008. 09. 17

(30) 优先权数据

11/861, 519 2007. 09. 26 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 03. 26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/010804 2008. 09. 17

(87) PCT申请的公布数据

W02009/042052 EN 2009. 04. 02

(73) 专利权人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约

(72) 发明人 E·A·费多洛夫斯卡亚

M·L·博罗森 D·H·李维

J·A·阿戈斯蒂内利

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

公司 11245

代理人 赵蓉民

(51) Int. Cl.

C23C 16/40 (2006. 01)

C23C 16/455 (2006. 01)

H01L 51/52 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2004/0067641 A1, 2004. 04. 08, 全文.

US 2002/0003403 A1, 2002. 01. 10, 说明书第 0025-0047 段, 附图 1-4.

JP 2003-324070 A, 2003. 11. 14, 实施例 1、2, 附图 1-4.

US 2005/0248270 A1, 2005. 11. 10, 全文.

审查员 朱永全

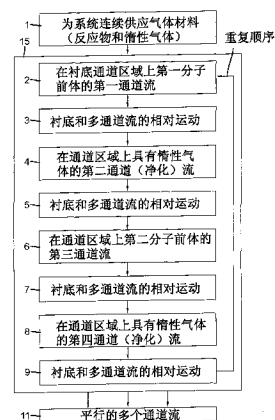
权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图 21 页

(54) 发明名称

用于形成薄膜密封层的工艺

(57) 摘要

公开了一种工艺, 用于通过在要被密封的 OLED 器件上淀积薄膜材料来生成用于 OLED 器件的薄膜密封封装, 包括沿着基本上平行伸长的输出口同时引导一系列气流, 其中所述一系列气流按顺序包括至少第一反应气体材料、惰性净化气体和第二反应气体材料, 可选地重复多次, 其中所述第一反应气体材料能够与用所述第二反应气体材料处理过的衬底表面反应以形成密封薄膜, 其中所述第一反应气体材料是挥发性有机金属前体化合物。基本上在大气压或高于大气压下实施所述工艺, 并且在淀积期间所述衬底的温度在 250℃ 以下。



1. 一种通过将薄膜材料原子层淀积在要被密封的 OLED 器件上来生成用于 OLED 器件的薄膜密封封装的工艺,该工艺包括沿着基本平行伸长的输出口同时引导一系列气流,使得所述气流基本平行于所述器件的表面并且彼此基本平行,其中所述气流基本被阻止在相邻伸长的通道的方向上流动,其中所述一系列气流按顺序至少包括第一反应气体材料、惰性净化气体和第二反应气体材料,可选地重复多次,其中所述第一反应气体材料能够与用所述第二反应气体材料处理过的衬底反应以形成密封薄膜,其中所述第一反应气体材料是挥发性有机金属前体化合物,其中基本上在大气压或高于大气压下实施所述工艺,以及其中在淀积期间所述衬底的温度在 250℃ 以下。

2. 根据权利要求 1 所述的工艺,其中所述 OLED 器件包括:

(a) 第一电极;

(b) 第二电极;以及

(c) 在所述第一电极和所述第二电极之间形成的一个或多个有机层,至少一个有机层是发光层。

3. 根据权利要求 1 所述的工艺,其中所述薄膜密封封装包括单个无机化合物的单个层。

4. 根据权利要求 1 所述的工艺,其中所述薄膜密封封装包括 (a) 至少一个第一无机化合物的第一层和至少一个第二无机化合物的第二层,或 (b) 第一无机化合物和第二无机化合物的混合物的层。

5. 根据权利要求 4 所述的工艺,其中从氧化物、氮化物、硫化物和磷化物中独立地选择所述第一无机化合物和所述第二无机化合物。

6. 根据权利要求 4 所述的工艺,其中所述第一无机化合物和所述第二无机化合物中的至少一个是氧化铝。

7. 根据权利要求 4 所述的工艺,其中所述第一无机化合物和所述第二无机化合物中的至少一个是氧化物或氮化物。

8. 根据权利要求 4 所述的工艺,其中所述第一无机化合物和所述第二无机化合物包括从在元素周期表的 3A 族、3B 族、4A 族和 4B 族中的元素中独立地选择的元素。

9. 根据权利要求 4 所述的工艺,其中所述第一无机化合物和所述第二无机化合物包括从由锌、铝、钛、钪、硅、锆、钇和铈组成的组中独立地选择的元素。

10. 根据权利要求 1 所述的工艺,其中有多于一个第一密封薄膜和 / 或多于一个第二密封薄膜,在其中所述第一密封薄膜和所述第二密封薄膜堆叠式地交替。

11. 根据权利要求 1 所述的工艺,其中由淀积器件提供所述一系列气流,所述淀积器件包括一系列基本上平行伸长的输出口,所述输出口被置于所述衬底上方并接近于所述衬底,所述输出口在所述淀积器件的输出面内并且与要淀积的所述衬底的表面相距 1mm 以内。

12. 根据权利要求 11 所述的工艺,其中在用于所述第一反应气体材料和所述第二反应气体材料的所述一系列伸长的输出口之间没有排气通道。

13. 根据权利要求 11 所述的工艺,其中所述淀积器件还包括在用于所述第一反应气体材料和所述第二反应气体材料的基本上平行伸长的输出口之间的排气通道。

14. 根据权利要求 11 所述的工艺,其中用于薄膜淀积到所述衬底表面上的一个或多个

一个所述气体材料的气流提供将所述淀积器件的所述输出面与所述衬底的所述表面分离的力的至少一部分。

15. 根据权利要求 1 所述的工艺,其中在淀积系统中实施原子层淀积,所述淀积系统顺序地包括:

(A) 入口段;

(B) 涂敷段,包括:

(i) 分别用于多个气体材料的多个源,所述多个气体材料至少分别包括所述第一反应气体材料、所述第二反应气体材料和所述惰性净化气体;

(ii) 用于将所述多个气体材料输送到接收薄膜淀积的所述衬底的至少一个输送头,所述输送头包括:

(a) 多个进气口,其至少包括用于分别接收所述第一反应气体材料、所述第二反应气体材料和所述惰性净化气体的第一入孔、第二入孔和第三入孔;以及

(b) 淀积输出面,其与所述衬底分离一距离并且包括用于所述第一反应气体材料、所述第二反应气体材料和所述惰性净化气体中每一个的多个基本上平行伸长的输出口,其中所述输送头被设计为同时输送来自在所述淀积输出面内的所述伸长输出口的所述第一反应气体材料、所述第二反应气体材料和所述惰性净化气体;

(C) 出口段;

(D) 用于在穿过所述涂敷段的单向通路上移动所述衬底的装置;以及

(E) 用于在淀积所述薄膜期间保持所述输送头的所述淀积输出面和所述衬底的表面之间基本上一致的距离的装置,其中在所述涂敷段中的所述输送头被设计为将一个或多个所述气体材料的气流提供到所述衬底表面用于薄膜淀积,所述气体材料的气流也提供将所述输送头的所述淀积输出面与所述衬底的所述表面分离的力的至少一部分,其中可选地所述入口段和/或所述出口段各自包括具有多个非淀积输出口的非淀积输出面,所述非淀积输出口被设计为在通过所述淀积系统的所述通路的至少一部分上将非反应气体的气流提供到所述衬底的所述表面。

16. 根据权利要求 11 所述的工艺,其中将所述衬底的所述表面暴露于通道中的气流少于 100 毫秒,并且所述衬底对所述淀积器件的相对运动处于至少 0.1 厘米/秒的速度。

17. 一种形成 OLED 器件的方法,包括:

(a) 提供衬底,所述衬底具有第一电极和在所述衬底上形成的一个或多个有机层,至少一个有机层是发光层;

(b) 与所述第一电极相对,在所述一个或多个有机层上形成包括透明导电氧化物的第二电极;以及

(c) 形成如权利要求 1 中所述的薄膜密封封装。

18. 根据权利要求 17 所述的方法,其中在低于 140°C 的温度下形成所述薄膜密封封装。

19. 根据权利要求 17 所述的方法,其中所述 OLED 器件是顶部发射 OLED 器件,其中所述第一电极是底部电极且所述第二电极是顶部电极。

20. 根据权利要求 17 所述的方法,其中所述薄膜密封封装还包括聚对二甲苯聚合物层。

用于形成薄膜密封层的工艺

技术领域

[0001] 本发明一般地涉及淀积薄膜材料,更具体地涉及用于使用淀积器件在衬底上进行原子层淀积的工艺。特别地,本发明涉及生成用于 OLED 器件的薄膜密封的金属氧化物材料膜的工艺。

背景技术

[0002] 有机发光二极管 (OLEDs) 是用于平板显示器和区域照明灯的有前景的技术。该技术依赖于涂敷在衬底上的有机材料的薄膜层。通常 OLED 器件可以具有已知的两种形式:小分子器件,例如在美国专利 4,476,292 中公开的;和聚合物器件,例如在美国专利 5,247,190 中公开的。任一种 OLED 器件可以顺序包括阳极、有机 EL 元件和阴极。淀积在阳极和阴极之间的有机 EL 元件通常包括有机空穴传输层 (HTL)、发射层 (EL) 和有机电子传输层 (ETL)。在 EL 层中空穴和电子复合并且发光。Tang 等人 (Appl. Phys. Lett., 51, 913(1987), Journal of Applied Physics, 65, 3610(1989) 和美国专利 4,769,292) 证实了使用这种层结构的高效率 OLEDs。从那以后,已经公开了具有替换的层结构(包括高分子材料)的众多 OLEDs,并且已经改进了器件性能。然而,包括有机 EL 元件的材料是敏感性的,特别地,容易被湿气和高温(例如大于 140°C)所破坏。

[0003] 透明导电电极典型地使用溅射淀积的导电金属氧化物例如氧化铟锡。当用作顶发射器件中的透明顶部电极时,所描述的溅射淀积的电极层和底层典型地不足以抵抗环境污染物,需要使用额外的密封外套层或密封透明玻璃覆盖,因此使这类器件的光陷和成本增加的问题更严重。

[0004] 熟知,在环境污染物(特别是湿气)的存在下,OLED 材料面临退化。有机发光二极管 (OLED) 显示器器件典型地需要每百万 1000 (ppm) 以下的湿度水平来防止器件性能在器件的指定的工作周期和/或保存周期内过早退化。如上面所提到的,通过用密封层密封器件和/或通过密封器件,和/或在盖子内提供干燥剂来将封装器件内的环境控制到该湿度水平范围。使用干燥剂(例如金属氧化物、碱土金属氧化物、硫酸盐、金属卤化物和高氯酸盐)来将湿度水平保持在上面所指定的水平以下。参看例如由 Boroson 等人在 2001 年 5 月 8 日发表的美国专利 6,226,890,其描述了用于湿气敏感电子器件的干燥剂材料。这类干燥材料典型地位于围绕 OLED 器件的外围或在 OLED 器件自身上。

[0005] 在替换方法中,使用抗湿气材料的薄多层涂层来密封 OLED 器件。例如,可以使用由有机聚合物层分离的无机材料(例如金属或金属氧化物)层。已经在例如美国专利 6,268,695、6,413,645、6,522,067 和美国公开 2006/0246811 中描述了这类涂层。

[0006] 可以通过各种技术(包括原子层淀积 (ALD)) 来淀积这类密封层。在 Ghosh 等人完成的题为“THIN FILM ENCAPSULATION OF ORGANIC LIGHT EMITTING DIODE DEVICES”的 WO0182390 中进一步描述了一种这类原子层淀积装置,该文描述了由不同材料组成的第一薄膜密封层和第二薄膜密封层的使用,其中使用下面所讨论的原子层淀积来淀积 50 纳米的其中一个薄膜层。根据该公开,也使用了分离保护层,例如聚对二甲苯。这类薄多层涂层

典型地试图提供小于 5×10^{-6} 克 / 平方米 / 天的透湿率来足够地保护 OLED 材料。相比之下, 聚合物材料典型地具有大约 0.1 克 / 平方米 / 天的透湿率, 因此不足以保护不具有额外湿气阻挡层的 OLED 材料。加上无机湿气阻挡层, 可以实现 0.01 克 / 平方米 / 天的透湿率, 并且已经报道, 使用具有无机层的相对厚的高分子平滑层可以提供所需的保护。虽然通过常规淀积技术 (例如溅射或真空蒸发) 来应用的厚无机层 (例如 5 微米或更厚的 ITO 或 ZnSe) 也可以提供足够的保护, 但是较薄的常规涂敷的层仅可以提供 0.01 克 / 平方米 / 天的保护。由 Park 等人完成的题为“FLAT PANEL DISPLAY DEVICE AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME”的美国公开 2007/0099356 类似地描述了用于使用原子层淀积来进行平板显示器的薄膜密封的方法。

[0007] 由 Carcia 等人完成的题为“BARRIER FILMS FOR PLASTIC SUBSTRATES FABRICATED BY ATOMIC LAYER DEPOSITION”的、在 2004 年 12 月 2 日发表的 W02004105149 描述了可以通过原子层淀积在塑料或玻璃衬底上淀积的气体渗透阻挡层。原子层淀积也称为原子层外延 (ALE) 或原子层 CVD (ALCVD), 并且 ALD 在此的引用意图指代所有这类等效的处理。使用 ALD 涂层可以在几十纳米厚度将渗透减小许多量级而具有低浓度的涂敷缺陷。这些薄涂层保留了塑料衬底的柔软性和透明性。然而, 由于它们可能具有比发光有机层低的系数, 因此这类保护层在层中也引起了额外的光陷问题。

[0008] 广泛用于薄膜淀积的技术是化学气相淀积 (CVD), 其使用在反应腔中反应的化学反应分子来将所期望的膜淀积在衬底上。对 CVD 应用有用的分子前体包括要淀积的膜的元素 (原子) 成分以及典型地也包括其他元素。CVD 前体是挥发性分子, 为了在衬底上反应, 在其上形成薄膜, 将所述挥发性分子以气相形式输送到腔。化学反应淀积具有所期望膜厚度的薄膜。

[0009] 大多数 CVD 技术的共同点是需要将一个或多个分子前体的良好受控的流量应用到 CVD 反应堆。将衬底在受控的压力条件下保持在良好受控的温度, 以促进这些分子前体之间的化学反应, 同时有效地除去副产物。获得最佳 CVD 性能需要能够在整个工艺中实现并且保持气流、温度和压力的稳态条件, 并且能够最小化或消除瞬态变化。

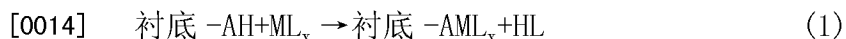
[0010] 有兴趣的是使用用于不包括与真空处理关联的开销的淀积的工艺。在典型的真空处理中, 为了提供必需的环境, 需要大的金属腔和复杂的真空泵系统。这些设备增加了系统的资金成本并且难以使用基于连续薄片的系统。

[0011] 已经公开了用于生成金属氧化物膜的各种工艺, 包括高温工艺和低温工艺两者, 包括射频磁控溅射或改进的反应平面磁控溅射。ALD 可以用作用于形成许多类型的薄膜电子器件的制造步骤, 包括半导体器件和支撑电子部件例如电阻器和电容器、绝缘体、总线以及其他导电结构。ALD 特别地适合用于在电子器件的部件中形成金属氧化物薄层。可以用 ALD 进行淀积的一般类别的功能材料包括导体、电介质或绝缘体以及半导体。

[0012] 有利的是, ALD 步骤是自终止的, 并且当控制其到达或超过自终止暴露次数时, 可以精确地淀积一个原子层。原子层典型的范围是从 0.1 到 0.5 个分子单层, 其中典型的尺寸是在不超过几埃的量级上。在 ALD 中, 淀积原子层是反映分子前体和衬底之间的化学反应的结果。在每一独立 ALD 反应淀积步骤中, 净反应淀积所期望的原子层并且基本上消除原来在分子前体中包括的“多余的”原子。在其最理想的情况下, ALD 包括每一前体的吸收和反应而完全没有其他前体的反应。在实际情况下, 在任何工艺中难以避免导致少量化

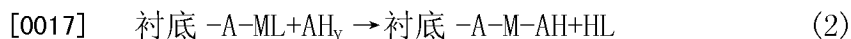
学气相淀积反应的不同前体的某些直接反应。要执行 ALD 的任何工艺的目标是在认识到可以容忍少量 CVD 反应的同时,获得与 ALD 工艺相称的器件性能和特征。

[0013] 在 ALD 应用中,典型地将两个分子前体在独立阶段引入到 ALD 反应堆中。例如,金属前体分子 ML_x 包括金属元素 M,将 M 结合到原子或分子配合基 L。例如,M 可以是但不限于是 Al、W、Ta、Si、Zn 等。当将衬底表面预备成直接与分子前体反应时,金属前体与衬底反应。例如,将衬底表面典型地预备成包括与金属前体反应的含氢的配合基 (AH 等)。硫 (S)、氧 (O) 和氮 (N) 是某些典型的 A 组分。气体前体分子与在衬底表面上的所有配合基有效地反应,导致金属的单个原子层的淀积:



[0015] 其中 HL 是反应副产物。在反应期间,消耗初始的表面配合基 AH,表面变得被 AML_{x-1} 配合基覆盖,所述 AML_{x-1} 配合基不能与金属前体 ML_x 进一步反应。因此,当在表面上的所有初始的 AH 配合基被 AML_{x-1} 组分代替时,反应自终止。在反应阶段之后,典型地是惰性气体净化阶段,其在独立地引入其他前体之前,从腔中消除多余的金属前体和 HL 副产物组分。

[0016] 接着使用第二分子前体来恢复衬底对金属前体的表面活性。例如通过去除 L 配合基并且再淀积 AH 配合基来达到此目的。在该情况下,第二前体典型地包括所期望的 (通常是金属) 元素 A (即 O、N、S) 和氢 (即 H_2O 、 NH_3 、 H_2S)。下一反应如下:



[0018] 这将表面转化回到其覆盖 AH 的状态 (在此,为了简化,没有配平化学反应)。所期望的额外元素 A 被包括入膜中,并且非期望的配合基 L 作为挥发副产物被消除。再次,反应消耗活性部位 (这次是 L 终止部位) 并且当在衬底上的活性部位完全耗尽时,反应自终止。接着通过在第二净化阶段通入惰性净化气体来从淀积腔中去除第二分子前体。

[0019] 接着总的来说,ALD 工艺需要顺序地交替流到衬底的化学物。如上面所讨论的,具有代表性的 ALD 工艺是具有四个不同操作阶段的循环:

[0020] 1. ML_x 反应;

[0021] 2. ML_x 净化;

[0022] 3. AH_y 反应;以及

[0023] 4. AH_y 净化,以及接着回到阶段 1。

[0024] 该重复顺序,即交替表面反应和用插入净化操作来将衬底表面恢复到其初始反应状态的前体去除是典型的 ALD 淀积循环。ALD 操作的关键特征是将衬底恢复到其初始表面化学条件。使用该重复的步骤组,可以以等计量层的方式将膜分层淀积在衬底上,所述等计量层在化学动力学、每循环淀积、成分和厚度方面均相同。

[0025] 或由于工程余量和流处理的限制,或与表面形态 (即淀积到三维、高深宽比的结构上) 相关,自饱和表面反应使 ALD 对传输非均匀性不敏感,所述传输非均匀性可能损害表面均匀性。作为一般规则,在反应过程中化学物的非均匀流量通常在不同的区域导致不同的完成次数。然而,对于 ALD,允许每一反应在整个衬底表面上完成。因此,在完成动力学中的差别不损害均匀性。这是因为首先完成反应的区域自终止该反应,其他区域能够继续反应直到全部处理的表面经历该意图的反应。

[0026] 典型地,ALD 工艺在单个 ALD 循环 (在前列出的所编号的步骤 1 至步骤 4) 中淀积 0.1-0.2 纳米的膜。为了提供用于许多或大多数半导体应用的、厚度在 3 纳米到 300 纳米的

均匀膜厚度,以及用于其他应用的更厚的膜,必须实现有用的并且经济可行的循环时间。工业产量标准规定以 2 分钟到 3 分钟处理衬底,这意味着 ALD 循环时间必须在 0.6 秒到 6 秒。

[0027] 为了允许有成本效益地涂敷许多衬底,ALD 工艺必须能够有效率地和可靠地执行该顺序多次循环。为了在任何给定的反应温度下,努力最小化 ALD 反应所需的达到自终止的时间,已经提出了一个方法:使用所谓的“脉冲”工艺来最大化流入 ALD 反应堆的化学物的流量。在脉冲式 ALD 工艺中,衬底位于腔中,并且通过以下步骤将其暴露给按以上顺序的气体:允许第一气体进入腔中,之后进行抽运循环以去除那个气体,之后将第二气体引入腔中,之后进行抽运循环以去除第二气体。可以以任何频率和气体类型和/或浓度的变化来重复该顺序。该净效果是整个腔随时间历经气体成分的变化,因此该类型的 ALD 可以被称为时间依赖 ALD。绝大部分现有的 ALD 工艺是时间依赖 ALD。

[0028] 为了最大化到 ALD 反应堆的化学物的流量,在惰性气体的最小稀释和高压下将分子前体引入到 ALD 反应堆将是有利的。然而,这些措施与实现短循环周期和从 ALD 反应堆中快速去除这些分子前体的要求是相悖的。快速去除相应地规定使气体在 ALD 反应堆中的存留时间最小化。

[0029] 现有的 ALD 方法已经在缩短反应时间和提高化学物利用率的要求之间以及另一方面在最小化净化气体存留时间和化学物去除时间的要求之间进行了折衷。克服时间依赖 ALD 系统的固有限制的一个方法是连续地提供每一反应气体和移动衬底连续地通过每一气体。在这些系统中,存在相对固定的气体成分,但是其位于处理系统的特殊区域或空间。因此,这些系统将被称为空间依赖 ALD 系统。

[0030] 例如,Yudovsky 完成的题为“GAS DISTRIBUTION SYSTEM FOR CYCLICAL LAYER DEPOSITION”的美国专利 6,821,563 描述了空间依赖 ALD 处理系统,其处于真空下,具有用于前体和净化气体的独立气孔,在每一气孔之间交替具有真空泵孔。每一气孔竖直向下朝着衬底引导其气体流。通过壁或隔段来分离独立的气体流,以及真空泵用于疏散在每一气流两边的气体。每一隔段的较低部分延伸到靠近衬底,例如离衬底表面 0.5 毫米或更大。以此方式,隔段的较低部分与衬底表面分开一定距离,在气流与衬底表面反应之后,所述距离足够允许气流朝着真空孔围绕较低部分流动。

[0031] 提供旋转转盘或其他传输设备用于固定一个或多个衬底硅片。基于该布置,衬底在不同气流下穿梭,因此实现 ALD 淀积。在一个实施例中,以线性路径移动衬底穿过腔,在其中衬底往返经过许多次。

[0032] 在由 Suntola 等人完成的题为“METHOD FOR PERFORMING GROWTH OF COMPOUND THIN FILMS”的美国专利 4,413,022 中示出了使用连续气流空间依赖 ALD 的另一方法。提供具有交替的源气口、载气口和真空排气口的气流阵列。衬底在阵列上的往返运动实现了 ALD 淀积,此外不需要脉冲操作。特别地,在图 13 和图 14 的实施例中,通过衬底在源气口的固定阵列上的往返运动实现衬底表面和反应蒸汽之间的顺序互相作用。由排气口之间的载气口形成扩散阻挡层。Suntola 等人指出,虽然提供了很少的工艺细节或示例,或没有提供工艺细节或示例,但是甚至在大气压下操作该实施例也是可能的。

[0033] 虽然例如在‘563 Yudovsky 和’022 Suntola 等人的专利中所描述的那些工艺可以避免脉冲气体方法固有的某些难点,但是这些工艺具有其他缺点。例如,很难在阵列中的不同点处保持一致真空以及很难在互补气压下保持同步气流和真空,因此使提供到衬底表

面的气体流量的一致性有所折衷。不论是‘563 Yudovsky 专利的气流输送单元还是’ 022 Suntola 等人的专利的气流阵列都不可以用在离衬底小于 0.5 毫米的距离。

[0034] 由 Selitser 完成的美国专利公开 2005/0084610 公开了大气压原子层化学气相淀积工艺。Selitser 指出,通过将工作气压改变为大气压来获得反应速率的极大增加,这将包括反应物浓度的几个数量级的增加,其导致了表面反应速率的增加。虽然图 10 示出了在其中移走腔壁的实施例,但是 Selitser 的实施例包括用于每一阶段处理的独立的腔。将一系列分离的注入器围绕旋转环形衬底固定轨道隔开。每一注入器独立地包括操作的反应气体导管、净化气体导管和排气导管,并且在工艺中当每一衬底经过其下时,控制并且完成一个完全的单层淀积和反应净化循环。虽然指出了选择注入器的间距,使得由在每一注入器中包括的净化气流和排气导管来阻止来自相邻注入器的交叉污染,但是 Selitser 描述了气体注入器或导管的很少的具体细节,或没有描述气体注入器或导管的具体细节。

[0035] 可以用在共同受让的美国申请序列号 11/392,007、美国申请序列号 11/392,006、美国申请序列号 11/620,744 和美国申请序列号 11/620,740 中更详细描述的其他装置或系统来完成空间依赖 ALD 工艺。这些系统试图克服空间 ALD 系统的其中一个难点,即连续流动互相反应气体的非期望的互混。特别地,美国申请 11/392,007 使用了新颖的横向流方案来阻止互混,而美国申请 11/620,744 和美国申请 11/620,740 使用了部分地由工艺的反应气体的压力浮起的涂敷头来完成改进的气体分离。

[0036] 尽管空间依赖 ALD 系统的有用性和易使用性,但是在互相反应的气体的分离方面它们仍然不如时间依赖 ALD 系统。因此,为了使它们在工业上有用,必须考虑化学性,使其更能够避免与气体互混关联的问题。

[0037] 因此仍然需要提供空间依赖 ALD 系统来生成金属氧化物薄膜密封膜。

发明内容

[0038] 本发明涉及通过将薄膜材料淀积在要密封的 OLED 器件上来生成用于 OLED 器件的薄膜密封封装的一种工艺,其包括沿着基本上平行伸长的输出口同时引导一系列气流,其中该系列气流按顺序包括至少第一反应气体材料、惰性净化气体和第二反应气体材料,可选地重复多次,其中所述第一反应气体材料能够与用所述第二反应气体材料处理过的衬底表面反应以形成密封薄膜,其中所述第一反应气体材料是挥发性有机金属前体化合物,其中基本上在大气压或高于大气压下实施所述工艺,以及其中在淀积期间所述衬底的温度在 250℃ 之下。

[0039] 在处理期间,用于气体材料的衬底或淀积器件,或两者在保持近距离的同时,能够提供淀积器件的输出面和衬底之间的相对运动。

[0040] 在优选实施例中,可以以正在进行薄膜淀积的衬底的连续运动操作工艺,其中工艺能够在淀积器件上传送支承或将支承作为薄片传送经过淀积器件,优选地在未密封的环境中或在基本上大气压环境下。

[0041] 本发明的一个优势是,提供了用于将基于金属氧化物的层原子层淀积在衬底上的工艺,其很好地适合于许多不同类型的衬底和淀积环境。

[0042] 本发明的再一个优势是,其适合用于在薄片或其他移动衬底上进行淀积,包括在大面积衬底上进行淀积。

[0043] 本发明的另一个优势是,在优选的实施例中,其允许在大气压条件下操作。

[0044] 本发明的又一个优势是,可以在大气压下将其用在低温工艺中,其中可以在未密封环境(敞开于大气压)中实施该工艺。

[0045] 当结合附图阅读下述详细的描述(其中示出并且描述了本发明的说明性实施例)之后,对于本领域技术人员,本发明的物体、特征和优势将变得明显。

附图说明

[0046] 虽然说明书以权利要求做了总结,所述权利要求特别地指出并且清楚地主张了本发明的主旨,但是相信,当结合附图从下述描述中将会更好地理解本发明,其中:

[0047] 图 1 是描述本工艺的步骤的流程图;

[0048] 图 2 是可以用在本工艺中的、用于原子层淀积的淀积器件的一个实施例的剖面侧视图;

[0049] 图 3 是用于一个示例性组的气体材料的、将气体材料分发到要进行薄膜淀积的衬底的实施例的剖面侧视图;

[0050] 图 4A 和图 4B 是分发一组气体材料的一个实施例的剖面侧视图,示意性地示出了随附的淀积操作;

[0051] 图 5 是从输出面一侧的、淀积器件的一个实施例的一部分的透视图,示出了输出通道相对于衬底的方位以及往返运动,所述淀积器件可以用于在衬底上进行淀积;

[0052] 图 6 是如图 5 中的透视图,示出了在淀积器件中气流的一个示例性布置;

[0053] 图 7A、图 7B、图 7C 和图 7D 是与之前图 2 至图 4B 的剖面图正交的剖面图,示出了在各种实施例中用于输出通道的气流方向;

[0054] 图 8A 和图 8B 是用于将气体材料提供到衬底表面的淀积器件的剖面图,示出了减小从输出面到衬底表面的距离的效果;

[0055] 图 9 是例如在图 3 中所示的、可以用在本工艺中的淀积器件的输出面的俯视图,示出了气体材料穿过根据本发明的一个实施例的输出通道布置的运动;

[0056] 图 10 是可以用在本工艺中的、由堆叠板形成的淀积器件的一个实施例的透视图;

[0057] 图 11A 和图 11B 是使用在图 10 中所示的堆叠板结构的淀积器件的构造的分解图,所述分解图示出了用于在工艺中使用的不同气体的两个不同输出通道;

[0058] 图 12 是示出了使用沿着淀积器件的外围引导的惰性气体的包围屏蔽的实施例的透视图;

[0059] 图 13 是示出了用于往返和正交运动的替换运动图案的示意图;

[0060] 图 14 是使用根据本发明的工艺的淀积系统的一个实施例的方框图;

[0061] 图 15 是示出了根据本工艺应用到移动网的淀积系统的一个实施例的方框图;

[0062] 图 16 是示出了根据本工艺应用到移动薄片的淀积系统的另一实施例的方框图,其中淀积器件是固定的;

[0063] 图 17 是可以用在本工艺中的、具有带曲率的输出面的淀积器件的一个实施例的剖面侧视图;

[0064] 图 18 是根据示例用于薄膜淀积工艺的源材料的方框图;

[0065] 图 19 是在本工艺中使用的淀积器件的剖面侧视图,示出了提供到要进行示例的

薄膜淀积工艺的衬底的气体材料的布置；

[0066] 图 20 是根据本发明的实施例的顶部发射 OLED 器件的剖面图；以及

[0067] 图 21 是根据本发明的替换实施例的具有滤色片的 OLED 器件的剖面图。

具体实施方式

[0068] 如上面所指示的，本工艺旨在通过将薄膜材料淀积在要用至少一个密封薄膜进行密封的 OLED 器件上来生成用于 OLED 器件的薄膜密封封装。

[0069] 在一个实施例中，密封封装可以包括单个无机化合物的单个层。在另一优选实施例中，薄膜密封封装包括或 (a) 第一无机化合物的至少一个第一层和第二无机化合物的至少一个第二层，或 (b) 第一无机化合物和第二无机化合物的混合物的层。可以从氧化物、氮化物、硫化物和磷化物中独立地选择第一无机化合物和第二无机化合物。优选地，第一化合物和第二化合物中的至少一个是氧化物或氮化物，并且更优选地，第一无机化合物和第二无机化合物中的至少一个是氧化铝。更普遍地，第一无机化合物和第二无机化合物可以独立地包括从周期表的 3A 族、3B 族、4A 族和 4B 族的元素中独立地选择的元素。在特别优选的实施例中，第一无机化合物和第二无机化合物包括从由锌、铝、钛、钪、硅、锆、钇和铟组成的组中独立地选择的元素，并且有多个第一密封薄膜和 / 或多个第二密封薄膜，在其中第一密封薄膜和第二密封薄膜堆叠式地交替。

[0070] 挥发性化合物被定义为可以在室温下某种程度以气相存在的化合物，使得可以将它们以气体形式输送到反应腔。为了使这种气体包含足够的挥发性材料以有效地影响淀积工艺，挥发性化合物必须具有在室温下大于 0.1mmHg 的气体压力，优选地大于 1mmHg。这类杂质优选地以 0.001% 至 5% 的含量存在于最终半导体中，更优选地是 0.01% 至 1%。

[0071] 对于下面的描述，术语“气体”或“气体材料”广义上用来包括一系列汽态或气态元素、化合物或材料中的任一种。在此使用的其他术语，例如：反应物、前体、真空和惰性气体，都具有他们常规的意义，如材料淀积领域的技术人员很好地理解的一样。所提供的图没有按比例画出，而是意图示出本发明的某些实施例的整个功能和结构布置。

[0072] 本发明的工艺为 ALD 提供了与常规方法非常不同的方法，其使用用于将气体材料输送到衬底表面的系统，该系统可以适应在较大和基于薄片的衬底上进行淀积并且能够在改进的生产量速度下实现高度一致的薄膜淀积。本发明的工艺使用连续空间依赖 ALD（与脉冲或时间依赖 ALD 相反）气体材料分发。本发明的工艺允许在大气压或接近大气压下工作，并且能够在未密封或露天的环境中工作。

[0073] 图 1 是工艺的一个实施例的一般步骤图，所述工艺用于生成根据本发明的实施例的密封层的薄膜，在其中使用两个反应气体，第一分子前体和第二分子前体。从气体源供应气体并且可以经由例如淀积器件将其输送到衬底。可以使用用于将气体材料提供到淀积器件的计量装置和阀门装置。

[0074] 如在步骤 1 中所示的，为系统连续供应气体材料，用于在衬底上淀积材料薄膜。顺序地应用序列 15 中的步骤。在步骤 2 中，针对衬底的给定区域（称为通道区域），将第一分子前体或反应气体材料引导到在衬底的通道区域上的第一通道中流动，并且与之反应。在步骤 3 中，发生衬底和系统中多通道流的相对运动，这为步骤 4 设置条件，在其中在给定的通道区域上发生具有惰性气体的第二通道（净化）流。接着，在步骤 5 中，衬底和多通道流

的相对运动为步骤 6 设置条件,在其中给定通道区域进行原子层淀积,在所述原子层淀积中第二分子前体目前(在该特定实施例中,与衬底表面横向地和基本上平行)在衬底的给定通道区域上并且与在衬底上的前一层反应以产生(理论上)所期望的材料的单层。

[0075] 在步骤 7 中,衬底和多通道流的相对运动接着为步骤 8 设置条件,在其中再次使用惰性气体,这次用来将来自前一步骤 6 的过多的第二分子前体清除出给定的通道区域。在步骤 9 中,衬底和多通道的相对运动再次发生,其为重复序列设置条件,回到步骤 2。重复该循环多次,直到建立所期望的膜所需的次数。在工艺的本实施例中,针对衬底的给定通道区域(对应被流通道覆盖的区域)重复步骤。其间以在步骤 1 中所需的气体材料供应各种通道。同时以图 1 中盒子 15 的序列,正在处理其他相邻的通道区域,其导致多个通道流并行,如在整个步骤 11 中所指示的。并行流可以是与淀积器件的输出面或基本上正交或基本上平行。

[0076] 第二分子前体的主要目的是将衬底表面调节回到与第一分子前体的反应活性。第二分子前体也将来自分子气体的材料提供到与在表面的金属结合,形成具有新淀积的含金属的前体的氧化物。

[0077] 该特定实施例不需要使用真空净化来在将分子前体应用到衬底之后将其去除。净化步骤被大多数研究人员认为是在 ALD 工艺中最重要的限制生产量的步骤。

[0078] 假定,对于图 1 中的两个反应物气体,例如使用 AX 和 BY。当供应反应气体 AX 流并且在给定的衬底区域上流过时,反应气体 AX 的原子以化学方式被吸收在衬底上,产生 A 层和配合基 X 的表面(缔合化学吸附)(步骤 2)。接着,以惰性气体净化剩余反应气体 AX(步骤 4)。接着,供应反应气体 BY 流,并且在 AX(表面)和 BY(气体)之间发生化学反应,在衬底上产生 AB 的分子层(解离化学吸附)(步骤 6)。净化剩余气体 BY 和反应的副产物(步骤 8)。可以通过重复工艺循环(步骤 2-9)多次来增加薄膜的厚度。

[0079] 因为可以以每次一个单层淀积膜,所以其趋向于是保形的并且具有一致的厚度。

[0080] 以下对本领域技术人员将会明显:可以淀积两种、三种或更多种金属的合金,可以淀积具有两种、三种或更多种成分的化合物,并且也可以产生如分层膜和纳米碾压的材料。

[0081] 这些变化仅是交替循环使用本发明的特定实施例的变型。在本发明的精神和范围内有许多其他变化,所以本发明仅由附后的权利要求所限制。

[0082] 对于在 ALD 薄膜工艺中有用的各种挥发性含金属的前体、前体组合和反应物,可以参考 Handbook of Thin Film Process Technology,第一卷,由 Glocker 和 Shah 主编,Institute of Physics(IOP) 出版,Philadelphia1995,B1.5:1 至 B1.5:16 页和 Handbook of Thin Film Materials,由 Nalwa 主编,第一卷,103 至 159 页,包括前一参考物的表 V1.5.1。

[0083] 虽然氧化物衬底提供了用于 ALD 淀积的组,但是通过合适的表面处理也可以使用塑料衬底。

[0084] 现在对照图 2,示出了可以用在本工艺中的淀积器件 10 的一个实施例的剖面侧视图,用于根据本发明将密封薄膜原子层淀积在衬底 20 上。淀积器件 10 具有用于接受第一气体材料的气体进气口 14、用于接受第二气体材料的气体进气口 16 以及用于接受第三气体材料的气体进气口 18。经由输出通道 12 在输出面 36 处发射这些气体,其具有随后描述的结构布置。图 2 和随后的图 3 至 4B 中的箭头指代从输出通道接收到的气体材料的扩散传输,而不是流。在该特定实施例中,如下面进一步所描述的,流被基本上引导到图的页面

之外。

[0085] 在一个实施例中,使气体进气口 14 和气体进气口 16 适合接受顺序地在衬底表面上反应以实现 ALD 淀积的第一气体和第二气体,并且气体进气口 18 接收针对第一气体和第二气体为惰性的净化气体。如随后更详细描述,淀积器件 10 与提供在衬底支承上的衬底 20 间隔距离 D。可以或通过衬底 20 的运动,通过淀积器件 10 的运动,或衬底 20 和淀积器件 10 两者的运动,来在衬底 20 和淀积器件 10 之间提供往返运动。在图 2 中所示的特定实施例中,如图 2 中箭头 R 和衬底 20 的右边和左边的虚框所指示的,以往返方式越过输出面 36 移动衬底 20。应注意,使用淀积器件 10 的薄膜淀积不总是需要往返运动。也可以提供在衬底 20 和淀积器件 10 之间的其他类型的相对运动,例如如随后更详细描述,或衬底 20 或淀积器件 10 在一个或多个方向上运动。

[0086] 图 3 的剖面图示出了在淀积器件 10 的输出面 36 的一部分上发射的气流。在该特定布置中,由隔段 22 分离的每一输出通道 12 是与图 2 中看到的气体进气口 14、气体进气口 16 或气体进气口 18 中的一个进行气流交换。每一输出通道 12 典型地输送第一反应气体材料 O,或第二反应气体材料 M,或第三惰性气体材料 I。

[0087] 图 3 示出了气体的相对基本或简单的布置。可以想象,在薄膜单个淀积中,在各种孔处可以顺序地输送多个非金属淀积前体(例如材料 O)或多个含金属的前体材料(例如材料 M)。替换地,当生成复杂薄膜材料(例如具有交替的金属层或具有在金属氧化物材料中混合的较少量的杂质)时,可以在单个输出通道处应用反应气体的混合物,例如金属前体材料的混合物或金属和非金属前体的混合物。以 I 标注的中间流分离在其中气体可能互相反应的任何反应通道。第一反应气体材料 O 和第二反应气体材料 M 互相反应以实现 ALD 淀积,但是反应气体材料 O 和反应气体材料 M 都不与惰性气体材料 I 反应。在图 3 中和后面使用的术语建议了某些典型类型的反应气体。例如,第一反应气体材料 O 可以是氧化气体材料;第二反应气体材料 M 可以是含金属的化合物。惰性气体材料 I 可以是氮、氩、氦或在 ALD 工艺中通常用作净化气体的其他气体。惰性气体材料 I 针对第一反应气体材料 O 和第二反应气体材料 M 是惰性的。在第一反应气体材料和第二反应气体材料之间的反应可以形成金属氧化物或其他二元化合物。在多于两种反应气体材料之间的反应可以形成三元化合物,例如 $ZnAlO$ 。

[0088] 图 4A 和图 4B 的剖面图以简化的示意形式示出了当输送反应气体材料 O 和反应气体材料 M 时,衬底 20 沿着淀积器件 10 的输出面 36 经过时所执行的 ALD 涂敷操作。在图 4A 中,衬底 20 的表面首先接收来自被指定为输送第一反应气体材料 O 的输出通道 12 的氧化材料。现在衬底的表面包含部分反应形式的材料 O,其容易与材料 M 反应。接着,当衬底 20 进入第二反应气体材料 M 的金属化合物的路径时,发生与 M 的反应,形成金属氧化物或可以由两种反应气体材料形成的某些其他薄膜材料。

[0089] 如图 4A 和图 4B 所示,在第一反应气体材料 O 和第二反应气体材料 M 的流之间,在每个交替输出通道 12 中提供惰性气体材料 I。顺序的输出通道 12 是相邻的,即共享由在实施例中所示的隔段 22 形成的共同的边界。在此,由与衬底 20 的表面垂直延伸的隔段 22 限定了输出通道 12 并且将其互相分离。

[0090] 如上面所提到的,在该特定实施例中,没有在输出通道 12 之间布置真空通道,即在输送气体材料的通道的任一边上没有真空通道来吸取隔段周围的气体材料。由于所使用

的创新的气流,该优势即紧密布置是可能的。如随后所描述的,不像早期工艺的气体输送阵列,其应用与衬底基本上竖直(即垂直)的气流并且接着必须在相反的竖直方向排除废气,淀积器件 10 为每一反应物和惰性气体沿着表面引导气流(在一个实施例中优选地基本上是薄片状),并且以不同方式处理废气和反应副产物。沿着以及通常平行于衬底表面的平面引导在本发明中使用的气流。换句话说,气流基本上是与正在处理的衬底的平面成横向而不是与正在处理的衬底成垂直。

[0091] 图 5 和图 6 示出了可以用在本工艺中的淀积器件 10 的一个实施例的、从输出面 36 看(即针对图 2 至图 4B 从下面看)的透视图。在该实施例中限定并且分离相邻输出通道 12 的隔段 22 表示为部分地切除,以允许对从气体出孔 24 流出的气流有更好的可视性。图 5 和图 6 也示出了在本公开的图中所使用的 x、y、z 参考坐标轴分配。输出通道 12 基本上是平行的并且在对应 x 坐标轴的长度方向上延伸。使用该坐标分配,衬底 20 的往返运动或相对衬底 20 的运动是在 y 坐标方向上。

[0092] 图 6 示出了用于在该实施例中从淀积器件 10 输送的各种气体材料的气流 F_I 、 F_O 和 F_M 。气流 F_I 、 F_O 和 F_M 是 x 方向,即沿着伸长的输出通道 12 的长度。

[0093] 图 7A、图 7B、图 7C 和图 7D 的剖面图是与图 2 至图 4B 的剖面正交,并且在从该视图中一个方向上示出了气流。在每一输出通道 12 内,对应的气体材料从气体输出孔 24 流出,以虚框在图 7A、图 7B、图 7C 和图 7D 的视图中示出。如对照图 5 和图 6 所描述的,在图 7A 的实施例中,气流 F_1 沿着输出通道 12 的长度并且越过衬底 20 引导气体材料。流 F_1 继续经过该布置中淀积器件 10 的边缘,向外流出进入环境中,或如果期望,流到气体收集导管(未示出)。图 7B 示出了用于气流 F_2 的替换实施例,在其中输出通道 12 也提供排气孔 26 用于重引导或排除气流。图 7C 示出了用于气流 F_3 的替换实施例,在其中气体输出孔 24 位于输出通道 12 内的中心,并且在两个方向上沿着通道引导气流中的气体材料。图 7D 示出了用于气流 F_4 的替换实施例,在其中气体输出孔 24 也位于中心,并且在输出通道 12 的尽头附近合适地放置多个排气孔 26。虽然单方向流是优选的,但是依赖于流速率和在特定应用中涉及的其他境况,可以发生某种程度的混合并且在某种程度上甚至可以是有益的。

[0094] 特定的淀积器件 10 可以使用输出通道 12,使用气流配置中的任一种或其组合来配置所述输出通道 12,所述气流配置可以是或图 7A 的 F_1 流、图 7B 的 F_2 流、图 7C 的 F_3 流、图 7D 的 F_4 流,或某些其他变化,在其中引导气体材料沿着输出通道 12 流过衬底 20,优选地以具有受控混合的基本上薄片状方式或平滑方式。在一个实施例中,为输送反应气体材料的每一输出通道 12 提供一个或多个排气孔 26。例如,对照图 6,按照流 F_2 的图案(图 7B),用排气孔 26 配置用于第一反应气体材料和第二反应气体材料(标注为 O 和 M)的输出通道 12 以放出或排除反应物质。这允许材料的某些再循环并且防止在导管尽头附近的非期望的混合和反应。用于惰性气体材料(标注为 I)的输出通道 12 不使用排气孔 26,因此符合流 F_1 的图案(图 7A)。虽然在某些实施例中薄片状流是优选的,但是依赖于流速率和在特定应用中涉及的其他境况,可以发生某种程度的混合并且在某种程度上甚至可以是有益的。

[0095] 在常规情况下,排气孔 26 不是真空孔,而是简单地提供来排除在其对应的输出通道 12 中的气流,因此促进在通道内具有一致的气流图案。仅稍微小于在气体输出孔 24 处的反向气体压力的负吸引可以有助于促进有序的气流。负吸引可以例如在 0.9 大气压和 1.0 大气压之间的压力下工作,而典型的真空是例如低于 0.1 大气压。可以提供如在图 7B 和图

7D 中以点框所示的可选挡板 58 来将流图案重引导到排气孔 26。

[0096] 因为不需要在隔段 22 周围的气流到真空排气,所以输出面 36 可以被非常靠近地安置在离衬底表面 1 密尔(大约 0.025 毫米)内。通过对比,前面引用的早期方法(例如在由 Yudovsky 完成的美国专利 6,821,563 中所描述的)需要围绕在通道侧壁边缘的气流,因此被限制在离衬底表面 0.5 毫米或更大的距离处。在本发明中更靠近衬底表面安置淀积器件 10 是优选的。在优选实施例中,从衬底表面到淀积器件的输出面或提供流通道的导向壁的底部的距离 D 可以是 0.4 毫米或更少,优选地是 0.3 毫米以内,更优选地是 0.25 毫米以内。

[0097] 与本发明的操作一致,图 8A 和图 8B 的剖面图示出了为什么期望具有相对小的距离 D。在这些图中,如箭头指示,淀积器件 10 在衬底 20 上从左到右移动。当携带反应气体材料 M 的输出通道 12 在区域上向右边移动时,它遇到来自原来是惰性气体材料 I 的下一相邻(时间上在前)输出通道的扩散层 72。为了在衬底 20 的表面上反应,反应气体材料 M 必须扩散穿过扩散层 72,所述扩散层 72 具有与距离 D 成比例的厚度。通过对比,图 8B 示出了当减小距离 D 时发生了什么:扩散层 72 等比例地减小。穿过扩散层 72 的扩散更快并且更有效地发生,允许较少的浪费和减小在衬底 20 的表面上反应所需的时间的总量。较低的隔段壁 22 也防止从时间在前的输出通道气体中残留少量气体。应指出,如由箭头的背面所示的,在通道中的气体的流与图 8A 和图 8B 的页面垂直,该流保持了浓度梯度,其帮助穿过薄扩散层 72 到衬底 20 的表面的扩散。将表面暴露给 M 的气流足够时间用于扩散和任何混合,以代替时间在前的输出通道气体。在该特定实施例中,气体的流是越过表面而不是直接进入表面,使得它限制了输出通道之间反应气体的非期望混合,否则其可以被导管和/或衬底的相对振荡加剧。

[0098] 如图 7A 和图 7B 中所指示的,为了沿着输出通道 12 的长度提供平滑流,可以将气体输出孔 24 以不同于常规的角度倾斜。可选地,也可以使用某些类型的气流重引导结构来重引导来自气体输出孔 24 的向下的流,使得其形成与输出面 36 基本上平行地流过的气流。

[0099] 图 9 的俯视图示出了可以用在一个实施例中的淀积器件 10 的一部分的输出面 36。为了优化该特定实施例中的定向气流,可以将重引导板 38 安置在每一输出通道 12 中,用于引导反应气体材料。在所示的实施例中,仅为输送反应气体材料的输出通道 12 提供了重引导板 38 和排气孔 26。该特定的布置在某些应用(例如为了减小周围气体的不必要的引入)中可以有利的,其中以惰性气体环绕淀积器件 10 是有利的。然而,可以在所有输出通道 12 上使用重引导板 38。同样,可以在某些或所有输出通道 12 上使用排气孔 26。在另一可能实施例中,可以在所有通道上使用重引导板,但是依赖于考虑哪一条通道,重引导板的出口边缘可以在不同的 x 轴位置处。特别地,可以期望用于惰性流的挡板 58(如图 7B 和图 7D 中所示的)的出口边缘位置具有比反应气体低的 x 轴位置,使得惰性净化流可以如上面提到的用作分离各种通道。

[0100] 图 9 也示出了在一个实施例中输出通道的图案。在此,发现特别有利的是,将惰性气体通道 I 提供为淀积器件 10 最外面的通道。由于这些调节用于与第二反应气体材料 M 的金属成分的 ALD 反应的表面,因此具有第一反应气体材料 O 的氧化通道紧邻最外面的通道。

[0101] 图 10 示出了可以用在本工艺中的淀积器件 10 的一个实施例,在其中由堆叠的金

属板 42 和金属板 44 形成宽度 W、长度 L 和高度 H 的通道,所示金属板具有形成管道 46a、管道 46b、管道 46c 的孔。图 11A 示出了以此方式形成的淀积器件 10 的单个输出通道 12 部分的分解图,其示出了在交替的隔板 42 和输送板 44 中的孔 40 的布置。图 11B 示出了相邻输出通道 12 的类似的分解图。由孔 40 对齐形成的管道 46a、管道 46b 和管道 46c 穿过淀积器件 10 延伸,并且提供用于气流交换的输入导管,所述输入导管接受来自外部源的不同反应物气体材料和惰性气体材料,并且提供前面描述的沿着输出面 36 提供气流的重引导结构。在这些图中没有示出挡板和其重引导结构,而是可以使用适当构成的堆叠的板来提供,或在组装器件之后应用。

[0102] 图 11A 和图 11B 的分解图各自示出了由堆叠的板 42 和板 44 形成的单个输出通道 12。在图 11A 的示例中,输出通道 12 提供从管道 46b 提供的气体材料。在图 11A 所示的实施例中管道 46a 和管道 46c 引导其他气体穿过该通道。在尺寸和开孔上不同于限制输出通道 12 的隔板 42 的输送板 44 包含将管道 46b 中的一部分气体重引导到气流 F1 的重引导室 48。在图 11B 的示例中,输出通道 12 提供从管道 46a 提供的气体材料。在图 11B 所示的实施例中管道 46b 和管道 46c 引导其他气体穿过该通道。板 42 和板 44 应该是用于引导反应气体材料的合适的金属,例如不锈钢或其他金属。

[0103] 期望当大量的板被组装用于该实施例时,输送到衬底的气流在输送粒子流 (I, M 或 O) 的所有通道上是一致的。这可以通过合适地设计板来完成,例如对于被精确地加工以为每一通道提供可重复的压降的每一板,在流图案的某些部分中具有限制,。

[0104] 虽然堆叠板的方法是构建用在本发明中的淀积器件的特别有用的方式,但是有许多其他方法来构建这类结构并且可以在用在本工艺中的淀积器件的替换实施例中可以是有用的。例如,可以通过直接加工金属块或粘在一起的若干金属块来构建用在本工艺中的淀积器件。此外,如本领域技术人员理解的,可以使用包括内部成型特征的成型技术。也可以使用许多立体光刻技术中的任一种来构建淀积器件。

[0105] 如从图 10、图 11A 和图 11B 的示例性实施例可以看出,可以将淀积器件 10 构建为非常小的尺寸,其中每一输出通道具有一片金属板的宽度。例如,在使用图 10、图 11A 和图 11B 的布置的一个实施例中,输出通道 12 在宽度 W 上为 0.034 英尺 (0.86 毫米)。可以以不同厚度制造用于不同材料的输出通道 12 以获得宽度 W 的范围,对于紧密布置优选地是从 0.01 英尺 (0.25 毫米) 到 0.1 英尺 (2.5 毫米)。输出通道 12 的长度 L 可以依赖于所需的一致性和所期望的气压而变化。在一个实施例中,输出通道长度 L 是 3 英尺 (75 毫米)。在一个实施例中,由堆叠的板 42 的延伸部分形成的输出通道 12 的高度 H 是 0.1 英尺。

[0106] 因为由于所造成的低压地带,气流可以不经意地吸引周围的气体,所以由惰性层提供额外的保护层可以是有用的。对照图 12,其示出了包络气流 FE,通过所述包络气流在淀积器件 10 的一个或多个侧面使用惰性气体的额外的流,以防止周围的气体污染工艺气体。

[0107] 如结合图 4A 和图 4B 特别描述的,为了执行其淀积功能,淀积器件 10 需要相对衬底 20 的表面的运动。可以以许多方式获得该相对运动,包括淀积器件 10 和衬底 20 两者中的一个或两者的运动,例如通过提供衬底支承的运动的运动。依赖于需要多少淀积循环,运动可以是振荡或往返运动,或可以是连续运动。虽然连续处理是优选的,但是也可以使用衬底的旋转,尤其是在批量处理中。

[0108] 典型地, ALD 需要多个淀积循环, 每一循环增加受控膜厚度。使用前面给定的、用于气体材料的类型的术语, 例如在简单设计中, 单个循环可以提供第一反应气体材料 O 的一个应用和第二反应气体材料 M 的一个应用。

[0109] 用于 O 反应气体材料和 M 反应气体材料的输出通道之间的距离确定了用于往返运动以完成每一循环的所需距离。对于图 9 的示例性淀积器件 10, 其对于每一输出通道 12 在宽度 W 上具有名义上 0.034 英尺的通道宽度, 将需要至少 0.20 英尺的往返运动 (沿着如在此使用的 y 轴)。对于该示例, 通过该距离上运动将衬底 20 的区域暴露给第一反应气体材料 O 和第二反应气体材料 M 两者。在某些情况下, 例如为了沿着往返运动的尽头减小边缘效应或累积, 对于一致性的考虑可能需要测量在每一循环中往返运动的量的随机性。

[0110] 淀积器件 10 可以具有刚够的输出通道 12 以提供单个循环。替换地, 淀积器件 10 可以具有多个循环的布置, 使其能够覆盖较大的淀积区域或使其能够在往返运动距离的一个往返中允许两个或更多个淀积循环的距离上往返运动。

[0111] 在一个实施例中, 将衬底的给定区域暴露给通道中的气流少于 500 毫秒, 优选地少于 100 毫秒。在振荡期间, 衬底对通道的相对运动是至少 0.1 厘米/秒的速度, 并且通道中的气流是至少 1 厘米/秒的速度。优选地, 在淀积期间衬底的温度是在 300°C 以下, 更优选地是在 250°C 以下。

[0112] 例如, 在一个特定应用中, 发现每一 O-M 循环在处理过的表面上形成 1/4 的一个原子直径的层。因此, 在该情况下需要四次循环来在处理过的表面上形成一个原子直径的一致的层。类似地, 在该情况下为了形成十个原子直径的一致的层, 那么将需要 40 次循环。

[0113] 用于用在本工艺的一个实施例中的淀积器件 10 的往返运动的优势是其允许在其面积超过输出面 36 的面积衬底 20 上进行淀积。图 13 示意性地示出了如何使用沿着如箭头 R 所示的 y 轴的往返运动以及使用相对于 x 轴的、与往返运动正交或横向的运动来实现该较宽面积的覆盖。必须再次强调, 可以或通过淀积器件 10 的运动, 或通过提供为具有提供运动的衬底支承 74 的衬底 20 的运动, 或通过淀积器件 10 和衬底 20 两者的运动, 来实现如图 13 中所示的、在或 x 方向或 y 方向上的运动。

[0114] 在图 13 中, 淀积器件和衬底的相对运动是互相垂直的。使该相对运动平行也是可能的。在该情况下, 相对运动需要具有表示振荡的非零频率分量和表示衬底位移的零频率分量。可以通过以下方式实现该组合: 振荡与淀积器件在固定衬底上的位移组合; 振荡与衬底相对于固定衬底淀积器件的位移组合; 或任何组合, 其中通过衬底两者的运动来提供振荡和固定运动。

[0115] 在优选实施例中, 可以在大气压或接近大气压下以及在宽范围的周围温度和衬底温度下执行 ALD, 优选地是在 300°C 以下的温度下。优选地, 需要相对干净的环境来使污染的可能性最小; 然而, 当使用本发明的工艺的优选实施例时, 将不需要完全“超净间”条件或充满惰性气体的封闭区域来为获得良好的性能。

[0116] 图 14 示出了用于生成基于金属氧化物的密封层的原子层淀积 (ALD) 60 工艺的一个实施例, 所述工艺具有用于提供相对良好受控和无污染的环境的腔 50。气体供应 28a、气体供应 28b 和气体供应 28c 通过供应线 32 将第一气体材料、第二气体材料和第三气体材料提供到淀积器件 10。可选地使用柔软的供应线 32 使淀积器件 10 的运动变得容易。为了简化, 没有在图 14 中示出可选真空气体回收工艺和其他支承部件, 但是也可以使用它们。传

输子系统 54 提供沿着淀积器件 10 的输出面 36 传送衬底 20 的衬底支承,以提供在 x 方向(使用在本公开中使用的坐标轴系统)上的运动。可以通过控制逻辑处理器 56(例如计算机或专用微处理器组件)来提供运动控制以及阀的整个控制和其他支承部件。在图 14 的布置中,控制逻辑处理器 56 控制用于将往返运动提供到淀积器件 10 的执行器 30 和也控制传输子系统 54 的传输马达 52。

[0117] 图 15 示出了原子层淀积(ALD)工艺 70 的替换实施例,所述工艺用于将基于金属氧化物的密封层薄膜淀积在薄片衬底 66 上,沿着用作衬底支承的薄片传送器 62 将所述薄片衬底 66 传送经过淀积器件 10。淀积器件传输 64 在与薄片行进方向成横向的方向上越过薄片衬底 66 的表面传送淀积器件 10。在一个实施例中,淀积器件传输 64 使用横穿薄片衬底 66 的宽度的丝杆。在另一实施例中,在沿着薄片 62 的合适位置处使用多个淀积器件 10。

[0118] 图 16 示出了用于在薄片布置中淀积基于金属氧化物的密封层的另一原子层淀积(ALD)系统 70,所述原子层淀积系统使用固定淀积器件 10,在其中流图案与图 14 的配置正交。在该布置中,薄片传送器 62 自身的运动提供 ALD 淀积所需的运动。在该环境中也可以使用往返运动,例如通过重复地翻转薄片辊子的旋转方向来将衬底 66 相对于淀积器件 10 向前和向后移动。也可以通过在薄片以固定运动移动的同时,允许淀积器件越过其轴与辊子的轴一致的弧的往返运动来获得往返运动。对照图 17,示出了淀积器件 10 的一部分的实施例,在其中输出面 36 具有一定的曲率,这对于某些薄片涂敷应用是有利的。可以提供凸曲率或凹曲率。应理解,在其他实施例中,可以使用氮化物或其他材料而不是氧化物,只要它们生成是具有对湿气和空气所期望的屏障特性的电介质的无机材料。

[0119] 可选地,可以用在共同受让的美国申请序列号 11/392,007、美国申请序列号 11/392,006、美国申请序列号 11/620,744 和美国申请序列号 11/620,740 中更详细描述的其他装置或系统来完成本工艺。

[0120] 在后面三个应用的实施例中,具有输出面的、用于提供气体材料用于在衬底上进行薄膜材料淀积的输送器件包括伸长的发射通道中的至少一组,特别地,三组伸长的发射通道中的至少一组(即至少一组:(i)一个或多个第一伸长的发射通道;(ii)一个或多个第二伸长的发射通道;以及(iii)多个第三伸长的发射通道),所述伸长的发射通道能够与输送器件的输出面基本上正交地分别引导第一气体材料、第二气体材料和第三气体材料中的至少一个的流,可以与衬底表面基本上正交地、或直接地或间接地从至少一组中的每一伸长的发射通道提供气体材料的所述流。

[0121] 每一伸长的通道与在输送器件前端的伸长的输出口关联,与其他伸长的输出口基本上平行,所述口可以被连接到伸长的通道或可以直接是通道的出口。

[0122] 在一个实施例中,将开孔板与输出面基本上平行地布置,并且在至少其中一个开孔板上的孔形成第一伸长的发射通道、第二伸长的发射通道和第三伸长的发射通道。在替换实施例中,将开孔板与输出面基本上垂直地布置。

[0123] 在一个这类实施例中,淀积器件包括排气通道,例如用于在衬底上进行薄膜材料淀积的输送器件包括:(a)多个进气口,包括能够分别接收用于第一反应气体材料、第二反应气体材料和第三(惰性净化)气体材料的共同供应的至少第一进气口、第二进气口和第三进气口;(b)至少一个排气孔,其能够接收来自薄膜材料淀积的废气和至少两个伸长的

排气通道,每一所述伸长的排气通道能够与所述至少一个排气孔进行气体流动交换;以及(c)至少三组多个伸长的输出通道,(i)第一组多个第一伸长的输出通道,(ii)第二组多个第二伸长的输出通道,以及(iii)第三组多个第三伸长的输出通道,第一伸长的输出通道、第二伸长的输出通道和第三伸长的输出通道中的每一组能够分别与对应的第一进气口、第二进气口和第三进气口中的一个进行气体流动交换;其中第一伸长的输出通道、第二伸长的输出通道和第三伸长的输出通道中的每一个以及伸长的排气通道中的每一个都在长度方向上基本上平行地延伸;其中通过相对较近的伸长的排气通道和相对次较近的第三伸长的输出通道来将每一第一伸长的输出通道在其至少一个伸长的侧面与最近的第二伸长的输出通道分离;以及其中每一第一伸长的输出或发射通道和每一第二伸长的输出或发射通道位于相对较近的伸长的排气通道之间以及位于相对次较近的伸长的输出或发射通道之间。

[0124] 其他实施例可以包括与三组伸长的发射通道中的至少一组关联的气体扩散器,使得在将薄膜材料淀积在衬底期间,在从输送器件输送到衬底之前,第一气体材料、第二气体材料和第三气体材料中的至少一个分别能够通过气体扩散器,并且其中气体扩散器保持来自至少其中一组伸长的发射通道中的每一伸长的发射通道的、下游的第一气体材料、第二气体材料和第三气体材料中的至少一个的流分离。

[0125] 在一个实施例中,这种气体扩散器能够提供用于气体材料通过那里的、大于 1×10^2 的摩擦系数,因此提供背压并且促进压力平衡,在其中第一气体材料、第二气体材料和第三气体材料中的至少一个的流离开输送器件。在本发明的一个实施例中,气体扩散器包括多孔材料,第一气体材料、第二气体材料和第三气体材料中的至少一个通过所述多孔材料。在本发明的第二实施例中,气体扩散器包括机械式形成的组件,所述组件包括至少两个元件,所述元件包括互连的通路,例如在其中,将管口连接到由两个元件中平行表面区域之间的薄空间提供的流路径。

[0126] 在一个实施例中,来自淀积器件的一个或多个气流提供了压力,所述压力至少为将衬底的表面与输送头的前端分离做了贡献,因此提供了“浮头(floating head)”或“空气支承”类型的淀积头,其可以帮助稳定气流和限制气流的互混。

[0127] 本发明的工艺的优势是其能够在宽范围的温度下在衬底上进行淀积,在某些实施例中包括室温或接近室温。虽然本发明的工艺可以在真空环境中操作,但是特别较好地适合于在大气压或接近大气压下操作。

[0128] 可以通过该方法密封的器件不受它们的衬底或支承所限制;器件可以包括有机材料或无机材料的支承。例如,支承可以包括无机玻璃、陶瓷箔、高分子材料、填充高分子材料、涂敷金属箔、丙烯酸树脂、环氧树脂、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚酮、聚醚醚酮(某些时候称为PEEK)、聚降冰片烯、聚苯醚、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚醚砜(PES)、聚苯硫醚(PPS)和玻璃钢(FRP)。柔软的衬底也可以是薄金属箔,例如不锈钢,以绝缘层涂敷所述不锈钢用于OLED器件所需的电气分离。在本发明的某些实施例中,柔软的支承允许滚动处理,其可以是连续的,提供超过平面支承和/或刚性支承的规模经济和制造经济。优选地选择的柔软支承能够使用如徒手般的微小力缠绕小于50厘米直径(更优选地是25厘米直径,最优选地是10厘米直径)的圆柱体的圆周而不扭曲或破裂。优选的柔软支承可以自身滚动。然而,如果不考虑灵活性,则衬底可以是硅片或由包括

玻璃和硅的材料组成的薄片。衬底的厚度可以变化,并且根据特定示例,其范围可以从 100 微米到 1 厘米。

[0129] 对照图 20,根据本发明的一个实施例的 OLED 器件 108 包括衬底 110、第一电极 112、导电电极 116、具有厚度在 10 纳米和 10,000 纳米之间(优选地是小于 500 纳米,更优选地是 100 纳米到 250 纳米)的密封封装 117、在第一电极 112 和导电电极 116 之间形成的一个或多个有机层 114(至少一个有机层 114 是发光层)和与导电电极 116 电接触的图形化辅助电极 126。

[0130] 在 OLED 器件的顶部部发射实施例中,在透明顶部导电电极 116 上形成薄膜密封封装 117,以及第一电极 112 是底部电极。底部电极可以是反射性的。优选的是,导电电极 116 具有等于或大于一个或多个有机层 114 的折射率。由于光可以从有机层 114 传播入相等或较高系数的导电电极 116,因此通过提供这类相对折射率,从有机层 114 发射的光将不会被有机层 114 中的全内反射所捕获。

[0131] 如在本领域中已知的,可以使用具有平坦化层 132 的薄膜电子部件 130 来控制 OLED 器件。在 OLED 和电极层上提供覆盖 120,并且例如使用粘合剂 160 将其粘附到衬底 110 以保护 OLED 器件。

[0132] 可以图形化底部第一电极 112 以形成发光区 150、发光区 152 和发光区 154,同时可以在发光区之间(如所示)或在发光区下(未示出)形成图形化辅助电极 126。可以不图形化并且在有机层 114 上连续地形成导电电极 116。

[0133] 在本发明的某些实施例(图 2)中,发光有机层 114 可以发射白光,在该情况下可以例如在覆盖 120 上形成滤色器 140R、滤色器 140G 和滤色器 140B 以过滤光,以提供具有有色发光区 150、有色发光区 152 和有色发光区 154 的全色发光器件。

[0134] 在本发明的各种实施例中,如图 21 中所示的,可以在与一个或多个有机层 114 相对的导电电极 116 的侧面形成辅助电极 126。可以由通过掩膜板溅射或蒸发金属来淀积这类层,例如在由 Cok 等人完成的题为“OLED DISPLAY WITH AUXILIARY ELECTRODE”的美国专利 6,812,637 中所描述的。如图 21 中所示的,可以在与导电电极 116 相对的一个或多个有机层 114 的侧面形成辅助电极 126,并且可以通过在一个或多个有机层 114 中形成的通孔 134 将其在电气上连接到导电电极 116。可以使用常规的光刻技术来形成辅助电极 126,而可以使用激光烧蚀来形成通孔 134,例如在由 Cok 等人完成的题为“METHOD OF MAKING ATOP-EMITTING OLED DEVICE HAVING IMPROVED POWERDISTRIBUTION”的美国专利 6,995,035 中所描述的。使用来形成辅助电极的材料可以包括例如铝、银、镁和其合金。

[0135] 如在此使用的,依赖于每一层的厚度,密封封装 117 包括一个或多个层,优选地是 2 到 15。通过如上面所描述的和在示例中的原子层淀积来将这类层应用到 OLED 器件,因此提供抵抗湿气和氧气的渗透的密封封装 117。通常,优选地是在小于 140°C 的温度下形成密封封装 117 以避免损害有机层。替换地,可以在小于 120°C 或小于 110°C 的温度下形成密封封装 117。

[0136] 通过交替地提供第一反应气体材料和第二反应气体材料来形成每一密封层,其中第一反应气体材料能够与用第二气体反应材料处理过的涂敷衬底反应。第一反应气体材料完全地覆盖 OLED 器件暴露的表面,而第二反应气体材料与第一反应气体材料反应以形成对环境污染有高度抵抗性的层。申请者已经证实了用于保护的有机材料中密封层的常规淀

积工艺的问题,并且证实了通过使用根据本发明的密封封装而发现的改进。

[0137] 可以使用各种各样的金属氧化物、氮化物和其他化合物来形成薄膜密封封装。例如薄膜密封封装可以包括在分离的层或相同的层中与至少一个其他化合物结合的氧化锌。其他化合物可以通过应用杂质生成的复杂混合物,例如通过使用铟与氧化锡来形成氧化铟锡。合适地,可以使用无机化合物来生成密封材料,所述无机化合物是从由 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 MgO 、 HfO_2 、 Ta_2O_5 、氧化铝钛、氧化钽铅和氧化铟锡组成的组中选择的介电氧化物。

[0138] 依赖于器件的随后处理和环境暴露,可以将多种厚度用于薄膜密封封装。可以通过控制顺序淀积的反应气体层的数目来选择薄膜密封封装的厚度。

[0139] 如本领域技术人员所理解的,可以使用聚对二甲苯聚合物的平坦化底层来改进薄膜密封封装的性能。在由 Winters 等人完成的美国公开 2006/0246811 中公开了用于 OLED 密封的聚对二甲苯层。例如,可以使用 120 纳米的聚对二甲苯层或其他合适的聚合物层来实现平坦化效果,并且大概用作用于减轻或增大由无机密封层产生的应力的缓冲层。

[0140] 再次对照图 20 的 OLED 器件,衬底 110 对由 OLED 器件 108 发射的光可以是不透明的。用于衬底 110 的常见材料是玻璃或塑料。第一电极 112 可以是反射性的。用于第一电极 112 的常见材料是铝和银或铝和银的合金。有机电致发光 (EL) 元件 114 包括至少发光层 (LEL),但是经常也包括其他功能层例如电子传输层 (ETL)、空穴传输层 (HBL)、电子阻挡层 (EBL) 或空穴阻挡层 (HBL) 以及在本领域中已知的其他合适的功能层。下面的讨论不依赖于功能层的数目以及不依赖于用于有机 EL 元件 114 的材料选择。通常在有机 EL 元件 114 和阳极之间加入空穴注入层,以及通常在有机 EL 元件 114 和阴极之间加入电子注入层。在工作时,将正电势应用到阳极,以及将负电势应用到阴极。将电子从阴极注入到有机 EL 元件 114 并且由应用的电场驱动以朝着阳极运动;将空穴从阳极注入到有机 EL 元件 114 并且由应用的电场驱动以朝着阴极运动。当电子和空穴在有机 EL 元件 114 中结合时,由 OLED 器件 108 产生并且发射光。

[0141] 用于导电电极 116 的材料可以包括无机氧化物,例如氧化铟、氧化镓、氧化锌、氧化锡、氧化钼、氧化钒、氧化锑、氧化铋、氧化镧、氧化钨、氧化铌或氧化镍。由于是非化学计量氧化物,因此这些氧化物在电性上是导电的。这些材料的电阻率依赖于非化学计量性和迁移率的程度。可以通过改变淀积条件来控制这些特性和光透明度。可以通过杂质掺杂来进一步扩展可实现的电阻率和光透明度的范围。可以通过混合两种或更多种这些氧化物来获得更大范围的特性。例如,氧化铟和氧化锡和混合物、氧化铟和氧化锌的混合物、氧化锌和氧化锡的混合物,或氧化镉和氧化锡的混合物已经是最常用的透明导体。

[0142] 可以通过以下步骤来形成顶部发射 OLED 器件:提供具有底部第一电极 112 和在其上形成的一个或多个有机层 114 的衬底 110,其中至少一个有机层是发光层;形成包括在与底部电极 112 相对的一个或多个有机层上的透明导电氧化物的导电保护顶部电极 116,其中导电电极 116 是具有小于 100 纳米厚度的层;和形成与导电电极 116 电接触的图形化辅助电极 126。

[0143] 替换地,如本领域技术人员应理解的,可以通过提供包括透明导电氧化层的导电保护底部电极来形成底部发射 OLED 器件。

[0144] 如果期望,为了增强它们的特性,本发明的 OLED 器件也可以使用各种熟知的光效应。这包括优化密封封装以使光发射最大化、在显示器上提供防眩光或防反射的涂层、在显

示器上提供极化介质或在显示器上提供滤光片、中性密度滤光片或彩色转换滤光片。可以在密封封装上特定地提供滤光片、极化器和防眩光或防反射涂层的分离层,或将其包括为密封封装的预设计的特征,尤其是在多层密封封装的情况下。在由 Fedorovskaya 等人同时提交的美国专利申请 11/681,442 中进一步描述了这类光学膜。

[0145] 本发明也可以实施于或有源矩阵 OLED 器件或无源矩阵 OLED 器件。也可以用在显示器设备或区域照明设备中。在优选的实施例中,本发明用在由小分子或高分子 OLEDs 组成的平板 OLED 器件中,如在下述文献但不限于下述文献中所公开的:由 tang 等人在 1988 年 9 月 6 日发表的美国专利 4,769,292 和由 VanSlyke 等人在 1991 年 10 月 29 日发表的美国专利 5,061,569。可以使用有机发光显示器的许多组合和变化来制造这种器件,包括具有或顶部发射架构或底部发射架构的有源矩阵 OLED 显示器和无源矩阵 OLED 显示器两者。

[0146] 示例

[0147] 涂敷装置的描述

[0148] 所有下述薄膜示例使用具有如图 3 中所指示的流设置的涂敷装置,用于原子层淀积,所述图 3 是用于根据示例的薄膜淀积工艺的源材料的方框图。

[0149] 用已经被净化以除去氧气和水汽污染(低于 1ppm)的氮气流 81 供应流设置。由导管将气体转向到若干流量计,所述流量计控制净化气体的流和通过起泡器转向的气体的流以选择反应前体。除了供应氮气,也将空气流 90 输送到装置。将空气进行预处理以除去湿气。

[0150] 将下述流输送到 ALD 涂敷装置:包含以氮气稀释的金属前体的金属(锌)前体流 92;包含以氮气稀释的非金属前体或氧化剂的含氧化剂流 93;和仅由惰性气体组成的氮气净化流 95。如以下所描述的控制这些气流的合成物和流。

[0151] 气体起泡器 82 包含二乙基锌。气体起泡器 83 包含三甲基铝。两个起泡器均保持室温。流量计 85 和流量计 86 分别将净化氮气的流输送到二乙基锌起泡器 82 和三甲基铝起泡器 83。为了在 OLED 器件上提供交替的密封层,可以交替地或顺序地将三甲基铝的流和二乙基锌的流供应到 OLED 器件,或可以同时供应它们用于混合层。

[0152] 起泡器的输出包含充满各自前体解决方案的氮气。这些输出流与从流量计 87 输送来的氮气稀释流混合以产生金属前体流 92 的整个流。在下述示例中,流可以是如下:

[0153] 流量计 85:二乙基锌起泡器流

[0154] 流量计 86:三甲基铝起泡器流

[0155] 流量计 87:金属前体稀释流

[0156] 气体起泡器 84 包含在室温下用于控制的纯水(或用于所发明的示例的水中的氨)。流量计 88 将纯氮气输送到气体起泡器 84,其输出表示饱和的水蒸汽的流。由流量计 91 控制空气流。水起泡器输出和空气流与来自流量计 89 的稀释流混合以生成含氧化剂流 93 的整个流,其具有可变的水成分、氨成分、氧成分和总流。在下述示例中,流可以是如下:

[0157] 流量计 88:水起泡器

[0158] 流量计 89:氧化剂稀释流

[0159] 流量计 91:空气流

[0160] 流量计 94 控制要输送到涂敷装置的纯氮气的流。

[0161] 接着将流 92、流 93 和流 95 输送到大气压淀积器件 10,其中将它们引导出如在图

4 中所指示的通道或微腔槽。在伸长的通道（未示出）和衬底 97 之间存在大约 0.15 毫米的间距 96。微腔大约是 2.5 毫米高，0.86 毫米宽，并且沿着淀积器件 10 的长度（76 毫米）排列。将在该配置中的反应材料输送到槽的中间并且从前面和背面流出。

[0162] 为了执行淀积，将淀积器件 10 安置在衬底 97 的一部分上，并且接着如箭头 98 所表示的，在衬底上以往返方式移动所述淀积器件 10。往返循环的长度是 32 毫米。往返循环的运动的速率是 30 毫米 / 秒。

[0163] 使用下述特征：

[0164] OLED 测试条件、测量和分析的描述

[0165] 用来评价 OLED 器件的测试条件包括：

[0166] (1) 通过将电压应用到阴极和阳极来点亮它们，

[0167] (2) 用 Sony XC-75 黑白 CCD 照相机以 3.72 微米 / 像素的分辨率和 40 倍的放大倍数来拍摄点亮的器件。为了准确地评估黑斑，将电压应用到器件以生成最佳视觉对比度，用于识别在测试图像上的黑斑的存在和测量，

[0168] (3) 或在室温 24℃ 和 50% 相对湿度 (RH) 下储藏 OLED 器件一定的时间（某些器件），或

[0169] (4) 在加速的湿度 / 氧气抵抗测试中，在 85℃ / 85% (85/85) RH (相对湿度) 下在湿度腔 (HC) 中储藏器件。

[0170] 使用的材料：

[0171] (1) Me_3Al (从 Aldrich Chemical 公司可批量购买)

[0172] (2) Et_2Zn (从 Aldrich Chemical 公司可批量购买)

[0173] 使用涂敷装置的密封工艺的描述

[0174] 可以如以下详述的将 OLED 器件构建为各种所发明的 OLED 器件和比较的器件。在形成阴极层后，在淀积薄膜密封层之前将 OLED 器件从超净室取出并且将其暴露在大气中。将 2.5×2.5 平方英尺 (62.5 平方毫米) 的 OLED 器件安置在滚筒上，通过真空辅助来将其保持原位，并且加热到 110℃。将具有玻璃衬底的滚筒安置在引导有源前体气体的流的淀积装置的淀积器件 10 之下。使用千分尺将器件和涂敷头之间的间距调整到 30 微米。

[0175] 淀积器件 10 具有分离的通道，通过所述通道流经：(1) 惰性氮气；(2) 氮气、空气和水蒸汽的混合物；以及 (3) 在氮气中的有源金属烷基蒸汽 (Me_3Al 或 Et_2Zn) 的混合物。通过包含在密封起泡器中的纯液体 (Me_3Al 或 Et_2Zn) 产生氮气气泡，以此方式通过单个质量流控制计控制有源金属烷基蒸汽的流速率。通过调整起泡器中穿过纯水的氮气的起泡速率来控制水蒸汽的流。将涂敷头的温度保持在 40℃。通过将涂敷头越过衬底振荡指定的循环数目来初始涂敷工艺。

[0176] 在下述实验中，使用 26sccm 或 13sccm 的流速率来供应二乙基锌。使用 4sccm 的流速率来供应三甲基铝起泡器流。使用 180sccm 或 150sccm 的流速率来供应金属前体稀释流。使用 15sccm 的流速率来供应水起泡器。使用 180sccm 或 150sccm 的流速率来供应氧化剂稀释流。使用 37.5sccm 或 31.3sccm 的流速率来供应空气流。

[0177] 校准淀积工艺以确定循环的数目，以生成氧化锌或氧化铝层的所期望的厚度。如所期望的，接着使用该循环数目来以密封层涂敷 OLED 器件。在密封之后，立即通过将电压应用到电极上来点亮器件

[0178] 比较的示例 1-2

[0179] 以下述方式构建比较器件 1 和比较器件 2。

[0180] 1. 将以 21.5 纳米的氧化铟锡 (ITO) 层 (作为阳极) 涂敷的玻璃衬底, 顺序地在商用清洁剂中超声波降解、在去离子水中冲洗、在甲苯蒸汽中脱脂, 以及将其暴露在氧气等离子体中 1 分钟。

[0181] 2. 在 ITO 上淀积空穴注入材料的薄层 (HIL)。对于比较器件 1, 如在由 Hung 等人完成的美国专利 6, 208, 075 中所描述的, 通过等离子体辅助淀积 CHF_3 来应用碳氟化合物 (CF_x)。

[0182] 使用不同 HIL 材料的比较器件 2

[0183] 3. 随后, 淀积 75 纳米厚度的空穴传输材料 (NPB) 层 (HTL)。

[0184] 4. 接下来, 真空淀积对应 75 纳米的 8-羟基喹啉铝 (III) (Alq) 的电子传输层 (ETL) 和发光层 (LEL)。

[0185] 5. 在 ETL 上真空淀积 0.5 纳米的氟化锂电子注入层, 之后真空淀积 150 纳米的铝层以形成阴极层。

[0186] 以上顺序完成了 OLED 器件的淀积。将比较器件 1 和比较器件 2 留下不密封作为比较。

[0187] 当点亮不具有密封层的 OLED 器件时, 其显示了许多黑斑。在储藏在湿度腔之后, 器件不能被点亮。有机层水解, 铝阴极层氧化并且变得透明。不具有密封的 OLED 器件显示了黑斑的快速增长。在 7 天之后, 当存放在周围环境中时, 器件不能被点亮。

[0188] 所发明的示例 1

[0189] 生成并且测试 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 堆叠的各种多层, 其中改变所述层的数目和厚度。多层堆叠在总厚度上是 **2000Å**。用于这两个所发明的器件的涂敷包括层的下述组合:

[0190] Al_2O_3 **120Å**

[0191] ZnO **100Å**

[0192] Al_2O_3 **100Å**

[0193] ZnO **150Å**

[0194] Al_2O_3 **200Å**

[0195] ZnO **200Å**

[0196] Al_2O_3 **1000Å**

[0197] 结果显示, 由 Al_2O_3 和 ZnO 组成的多层膜堆叠展示了较少的裂缝或没有裂缝, 意味着多层膜堆叠更好地容纳了应力。

[0198] 也显示了多层 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 膜堆叠可以提供良好的保护: 在置于湿度腔 24 小时和 28 小时之后, 两个所发明的器件展示了在 OLED 像素的中心没有黑斑生长 (可以通过优化几何尺寸和流速率来消除边缘生长)。

[0199] 所发明的示例 2

[0200] 用包含 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 混合物的密封膜涂敷 OLED 器件, 通过将用于空间依赖原子层淀积头的微腔槽中的两种氧化物的前体组合, 使用另一通道中的水来制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 混合物。

[0201] 将输送头执行总共 450 次振荡循环。在涂敷工艺期间, 首先淀积 **120Å** 的纯 Al_2O_3 层。接着逐渐地修改到三甲基铝起泡器流和到二乙基锌起泡器流的金属前体的流, 以增加

ZnO 的相对量和降低 Al_2O_3 的相对量,直到膜达到 100% 的 ZnO。接着在相反的方向重复该工艺,减少 ZnO 的相对量而增加 Al_2O_3 的相对量,使得材料的最后 100Å 仅由 Al_2O_3 组成。混合 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 膜的总厚度大约是 2000Å。

[0202] 在完成涂敷工艺之后,将电压应用到电极并且表征黑斑。接着将器件保持在 25°C 和 50% RH 7 天。在此期间,重复测试器件并且证实当点亮器件时没有黑斑或有最少的黑斑生长。与保持在类似条件下的未密封器件对比, Al_2O_3 和 ZnO 的混合膜为防止湿气和空气提供了极其更好的保护。

[0203] 结果显示,可以以无裂缝或具有较少裂缝来淀积膜。虽然混合 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 在湿度腔中的表现不如多层膜堆叠好(可能是由于难以控制当前淀积系统中的合成物和气体混合的元素),但是混合 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 仍然比单个 Al_2O_3 膜或单个 ZnO 膜具有优越性。

[0204] 虽然特别地参照在其中的特定的优选实施例已经详细地描述了本发明,但是应理解,可以在本发明的精神和范围内实施各种变化和修改。

[0205] 附图文字

[0206] 1 :为系统连续供应气体材料

[0207] 2 :在衬底通道区域上第一分子前体的第一通道流

[0208] 3 :衬底和多通道流的相对运动

[0209] 4 :在通道区域上具有惰性气体的第二通道流

[0210] 5 :衬底和多通道流的相对运动

[0211] 6 :在通道区域上第二分子前体的第三通道流

[0212] 7 :衬底和多通道流的相对运动

[0213] 8 :在通道区域上具有惰性气体的第四通道流

[0214] 9 :衬底和多通道流的相对运动

[0215] 10 :淀积器件

[0216] 11 :平行的多个通道流

[0217] 12 :输出通道

[0218] 14、16、18 :气体进气口

[0219] 15 :顺序

[0220] 20 :衬底

[0221] 22 :隔段

[0222] 24 :气体输出孔

[0223] 26 :排气孔

[0224] 28a、28b、28c :气体供应

[0225] 30 :执行器

[0226] 32 :供应线

[0227] 36 :输出面

[0228] 38 :重引导板

[0229] 40 :孔

[0230] 42 :隔板

[0231] 44 :输送板

- [0232] 46a、46b、46c :管道
- [0233] 48 :重引导腔
- [0234] 50 :腔
- [0235] 52 :传输马达
- [0236] 54 :传输子系统
- [0237] 56 :控制逻辑处理器
- [0238] 58 :挡板
- [0239] 60 :原子层淀积 (ALD) 工艺
- [0240] 62 :薄片传送器
- [0241] 64 :淀积器件传输
- [0242] 66 :薄片衬底
- [0243] 70 :原子层淀积 (ALD) 工艺
- [0244] 72 :扩散层
- [0245] 74 :衬底支承
- [0246] 81 :氮气气流
- [0247] 82、83、84 :气体起泡器
- [0248] 85、86、87、88 :流量计
- [0249] 89、91、94 :流量计
- [0250] 90 :空气流
- [0251] 92 :金属前体流
- [0252] 93 :含氧化剂的流
- [0253] 95 :氮气净化流
- [0254] 96 :间距
- [0255] 97 :示例衬底
- [0256] 98 :箭头
- [0257] 108 :OLED 器件
- [0258] 110 :衬底
- [0259] 112 :第一电极
- [0260] 114 :有机元件层
- [0261] 116 :第二, 导电电极
- [0262] 117 :薄膜密封封装
- [0263] 120 :覆盖
- [0264] 126 :辅助电极
- [0265] 130 :薄膜电子部件
- [0266] 132 :平面化层
- [0267] 134 :通孔
- [0268] 140R :滤色片
- [0269] 140G :滤色片
- [0270] 140B :滤色片

- [0271] 150 :发射区域
- [0272] 152 :发射区域
- [0273] 154 :发射区域
- [0274] 160 :粘合剂
- [0275] D :距离
- [0276] F₁、F₂、F₃、F₄ :气流
- [0277] F_I、F_O、F_M、F_E :气流
- [0278] H :高度
- [0279] I :惰性气体材料
- [0280] L :通道长度
- [0281] M :第二反应气体材料
- [0282] O :第一反应气体材料
- [0283] R :箭头
- [0284] W :通道宽度

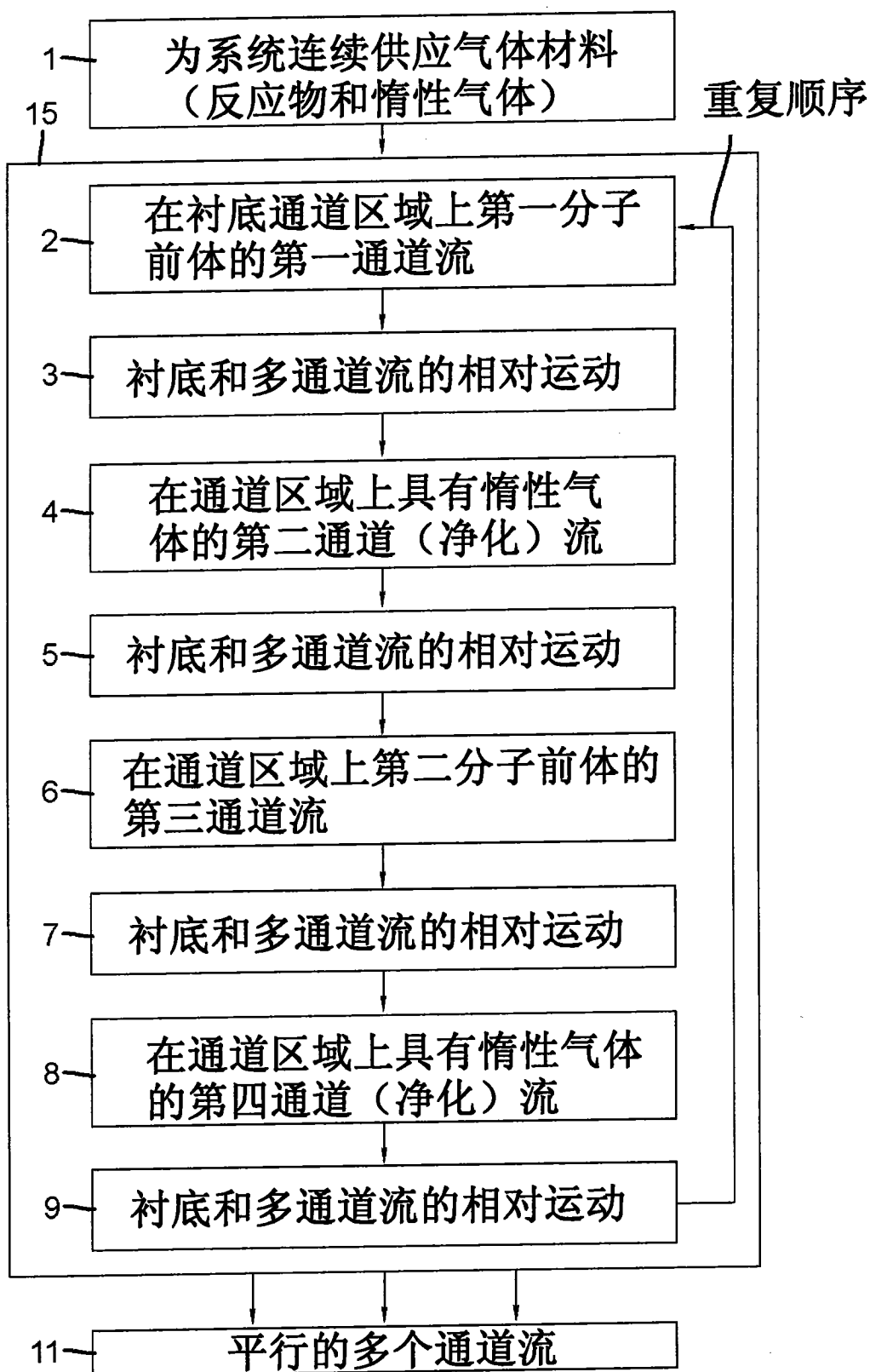


图 1

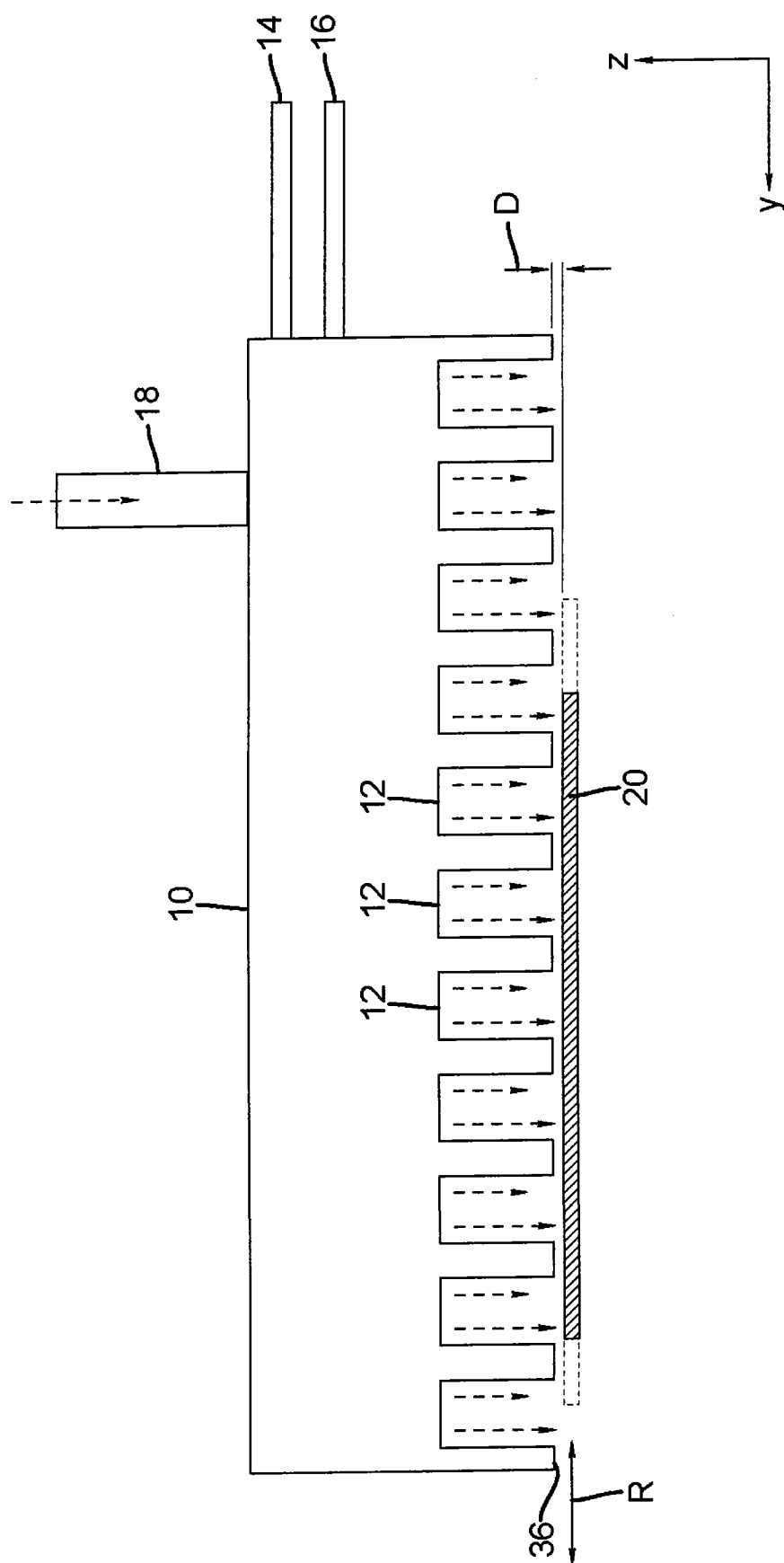


图 2

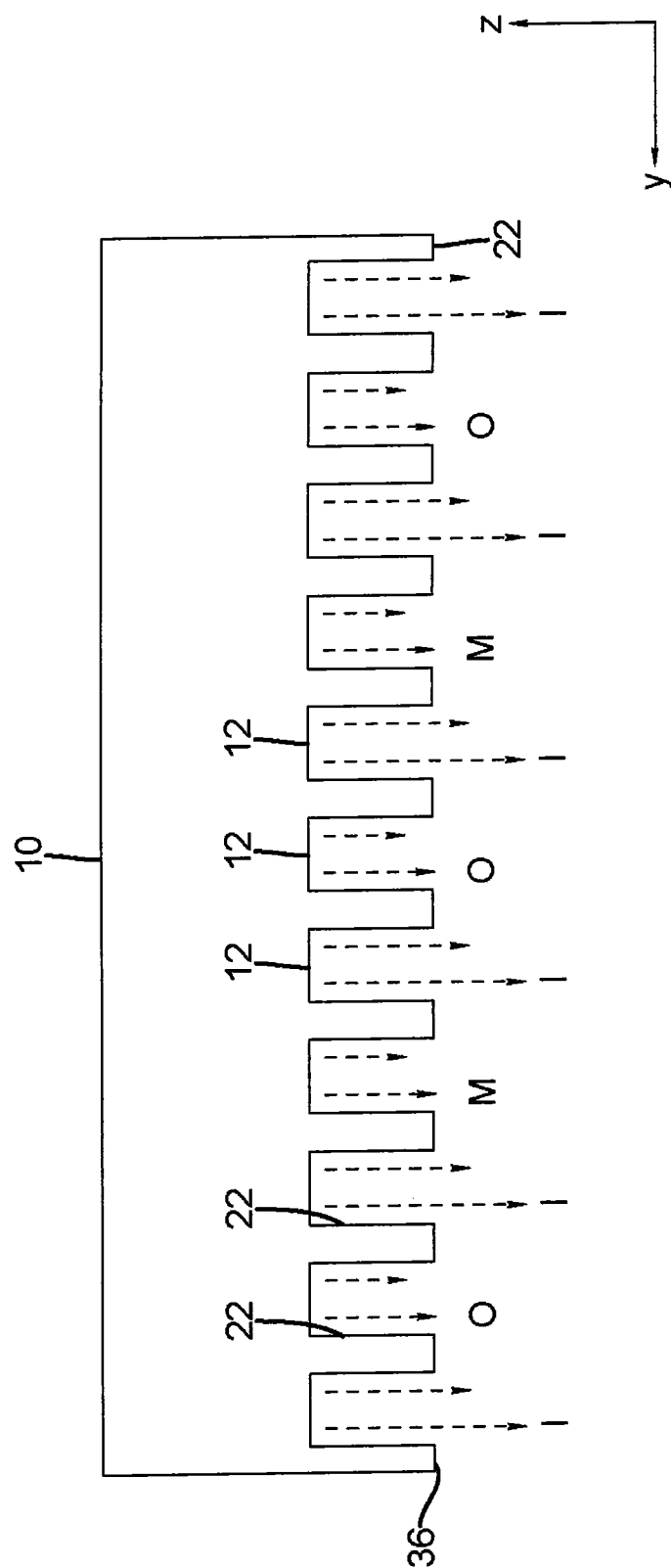


图 3

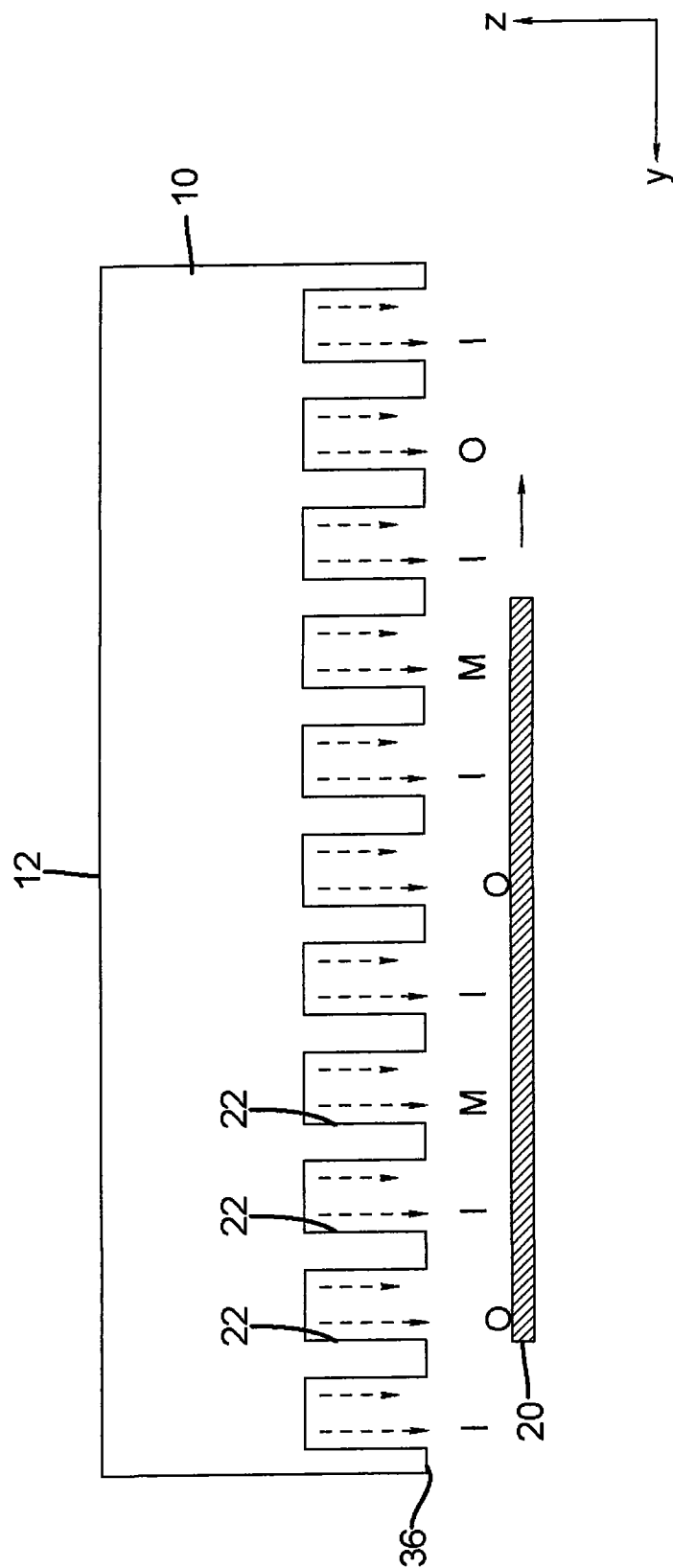


图 4A

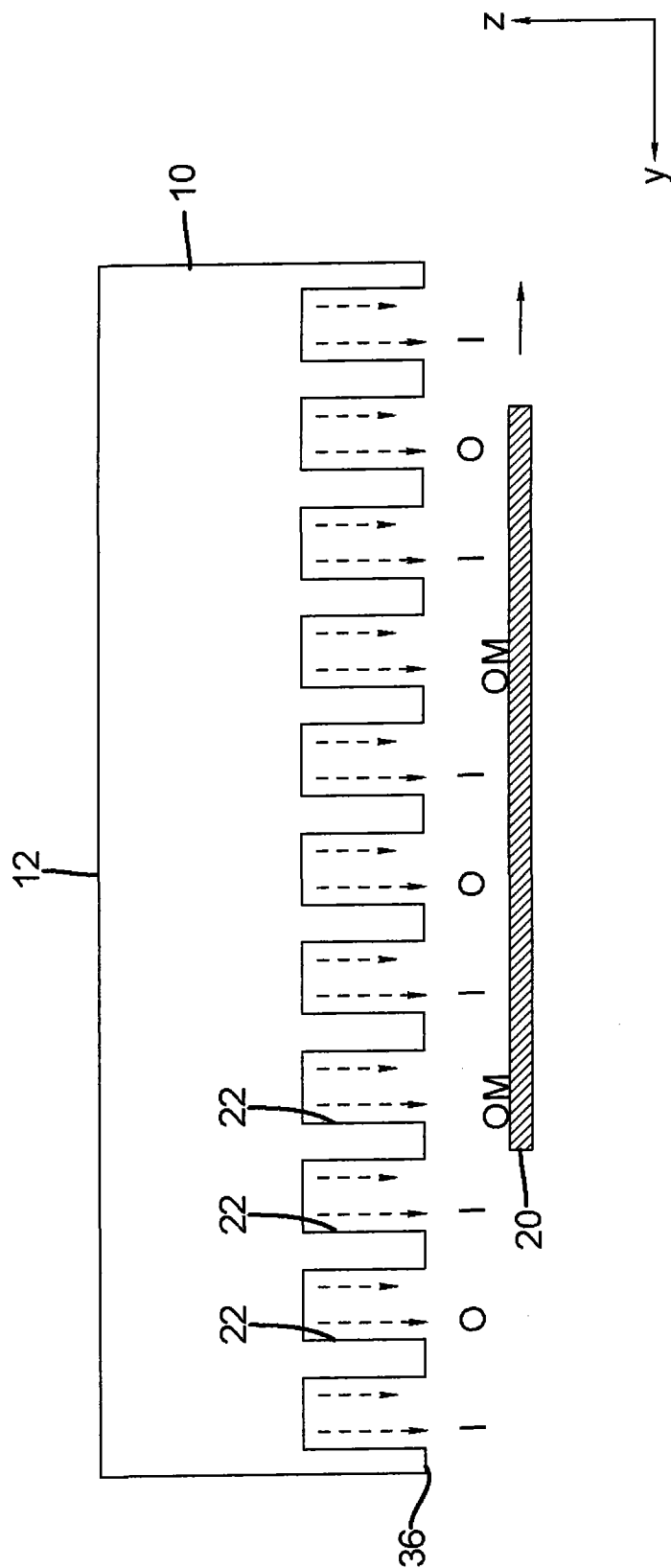


图 4B

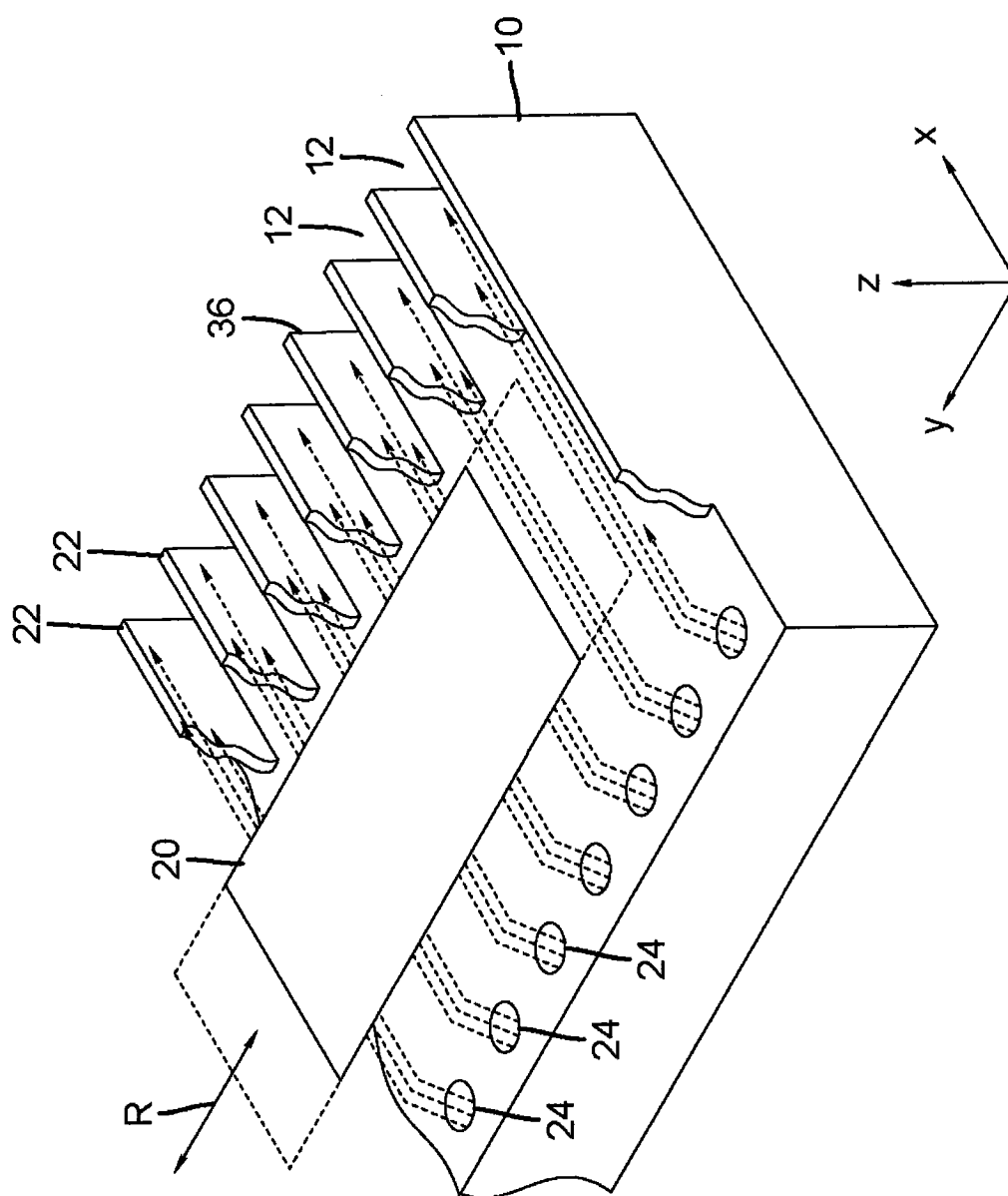


图 5

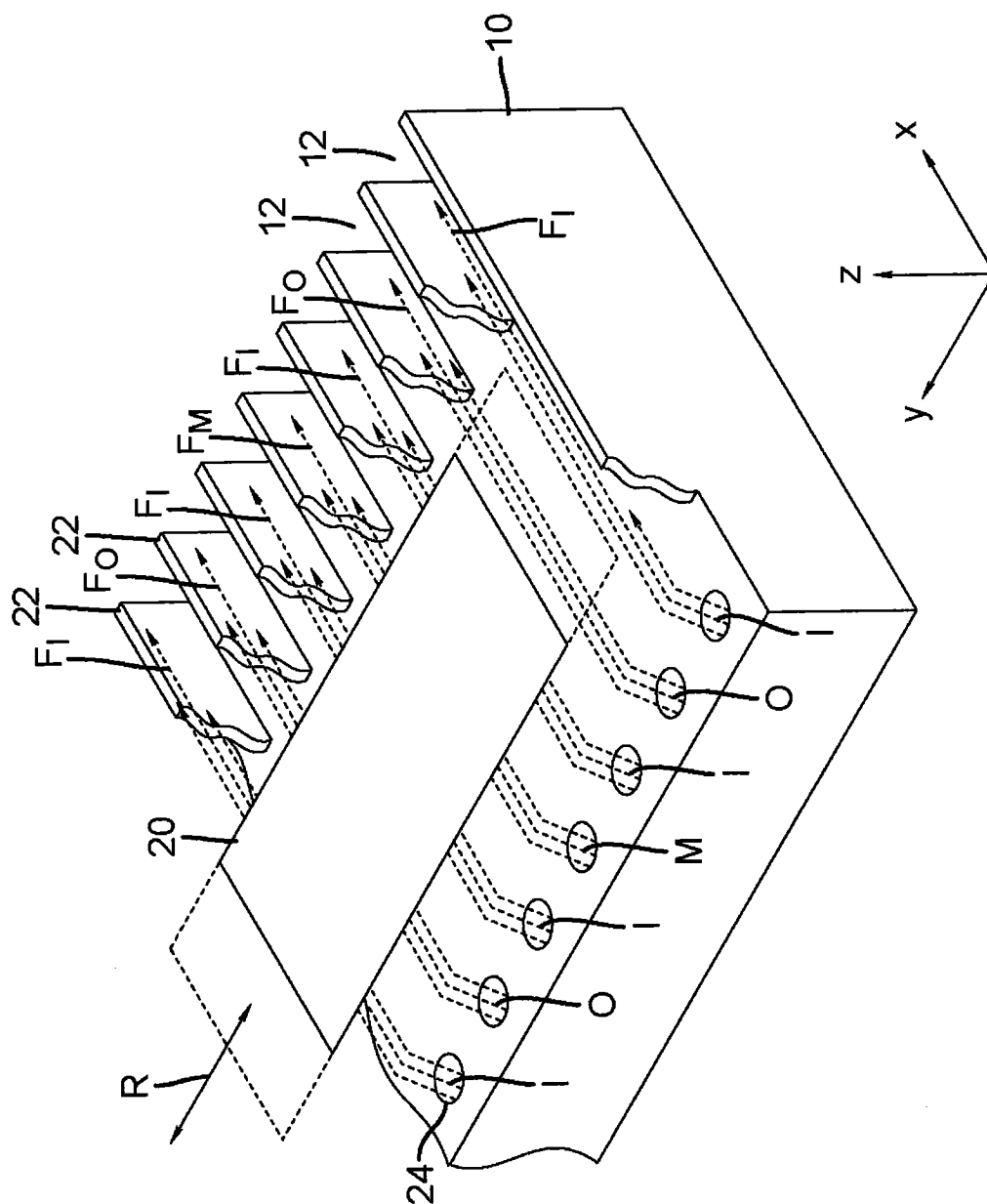


图 6

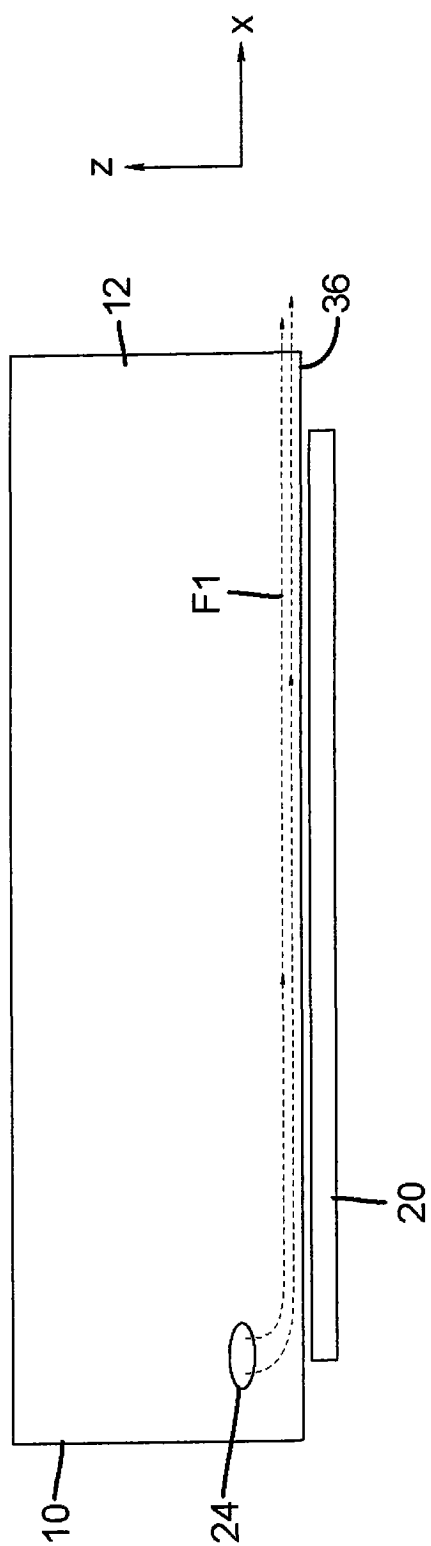


图 7A

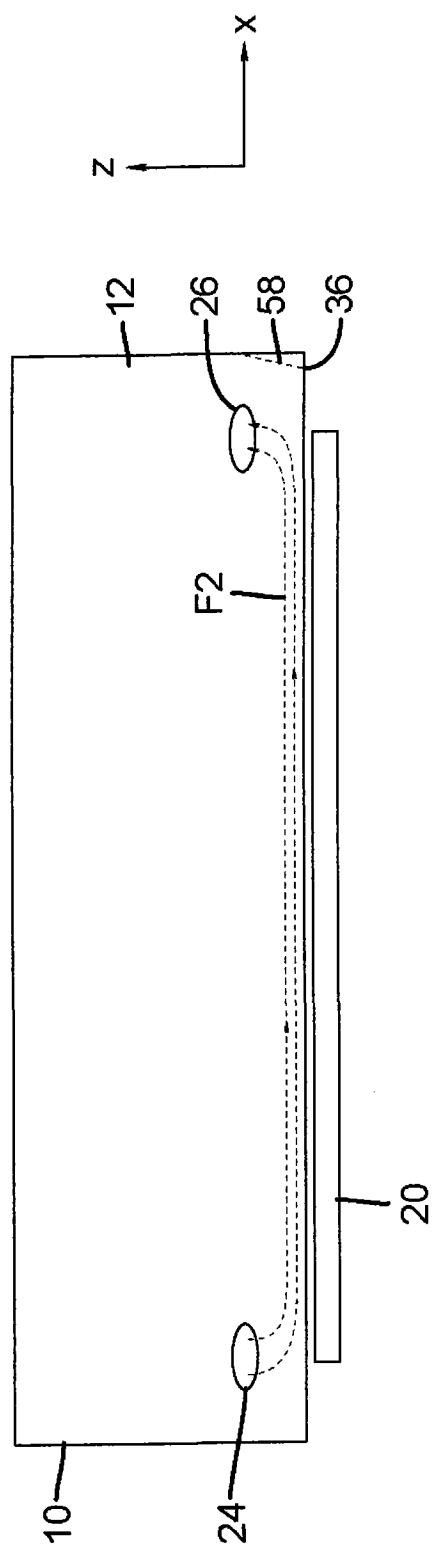


图 7B

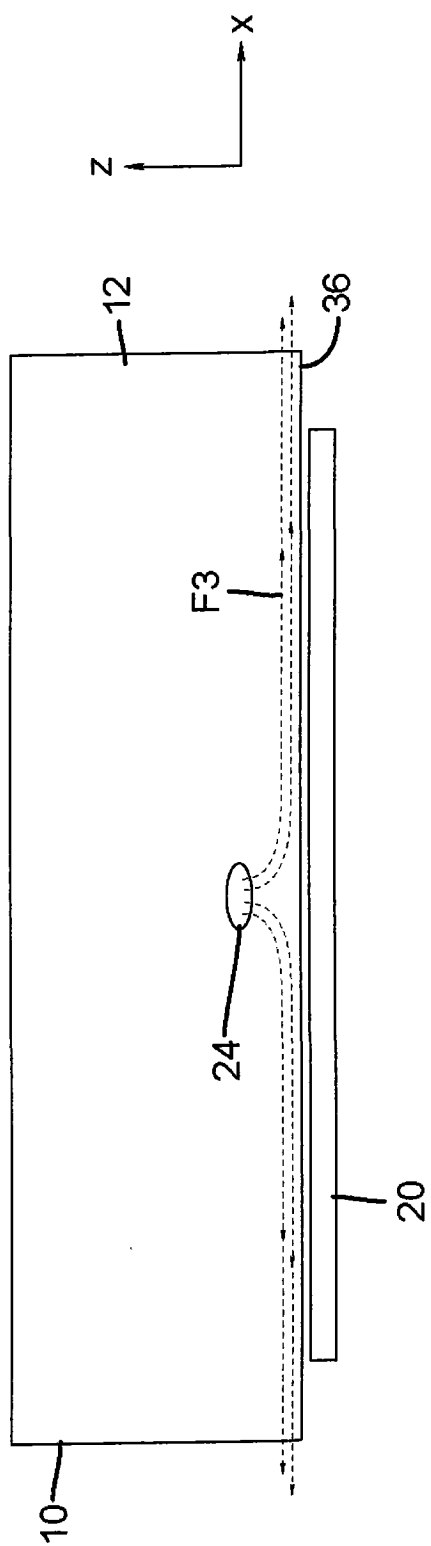


图 7C

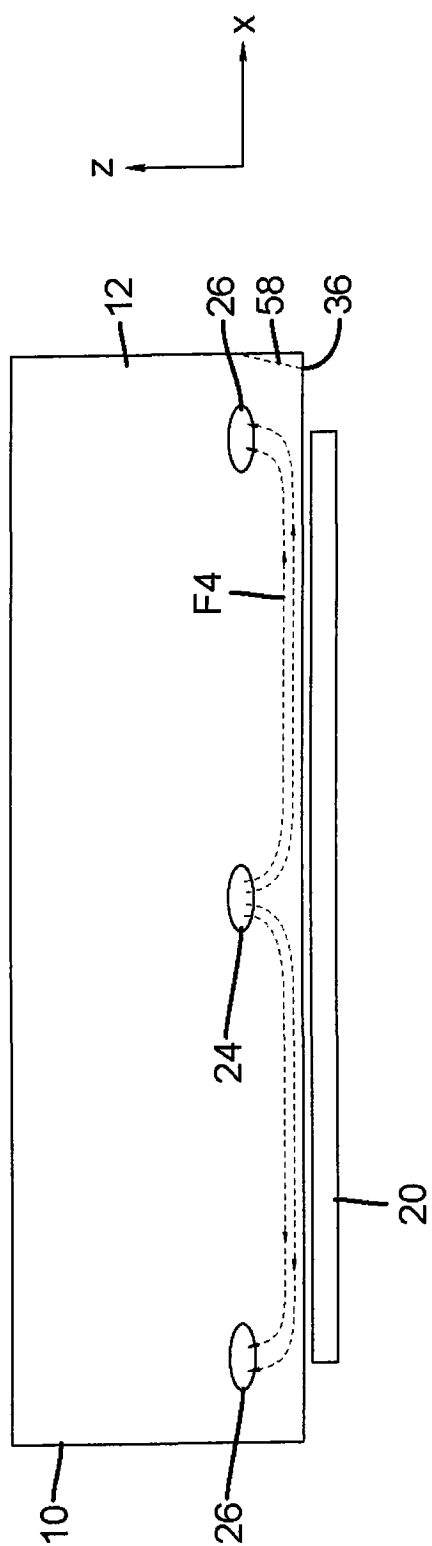


图 7D

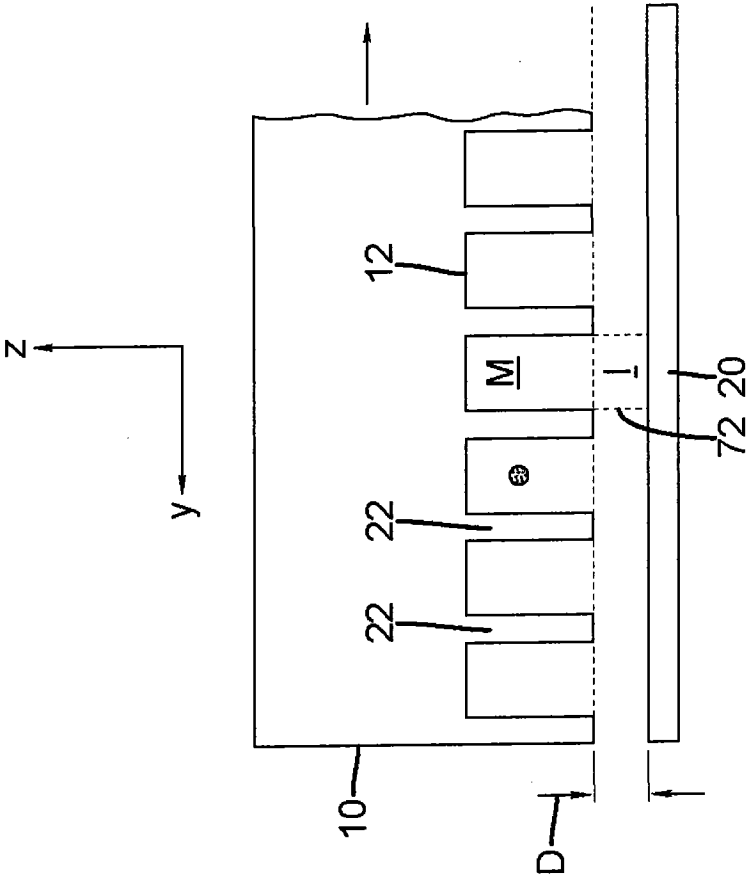


图 8A

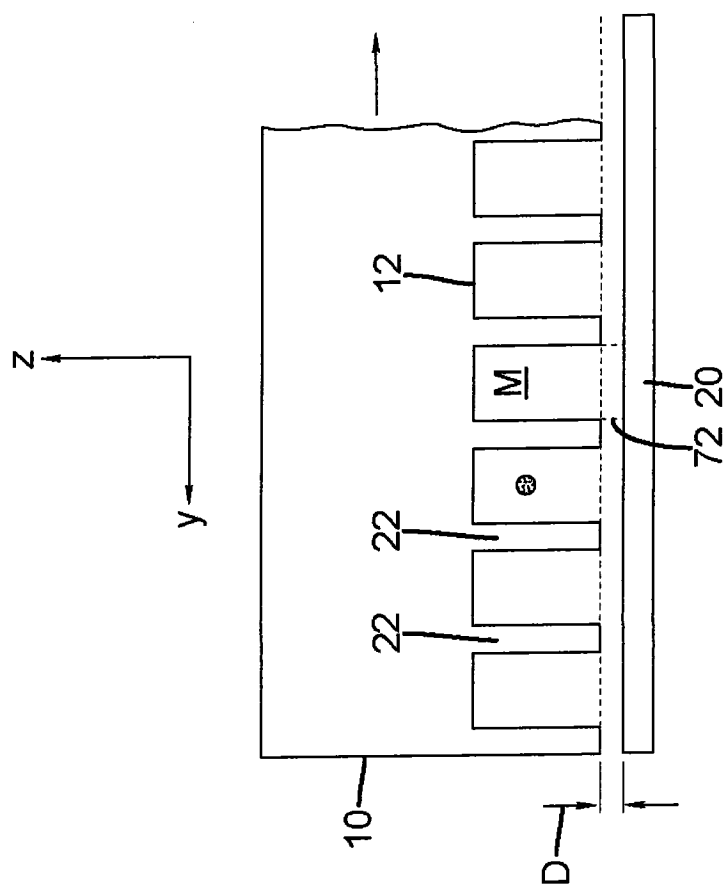


图 8B

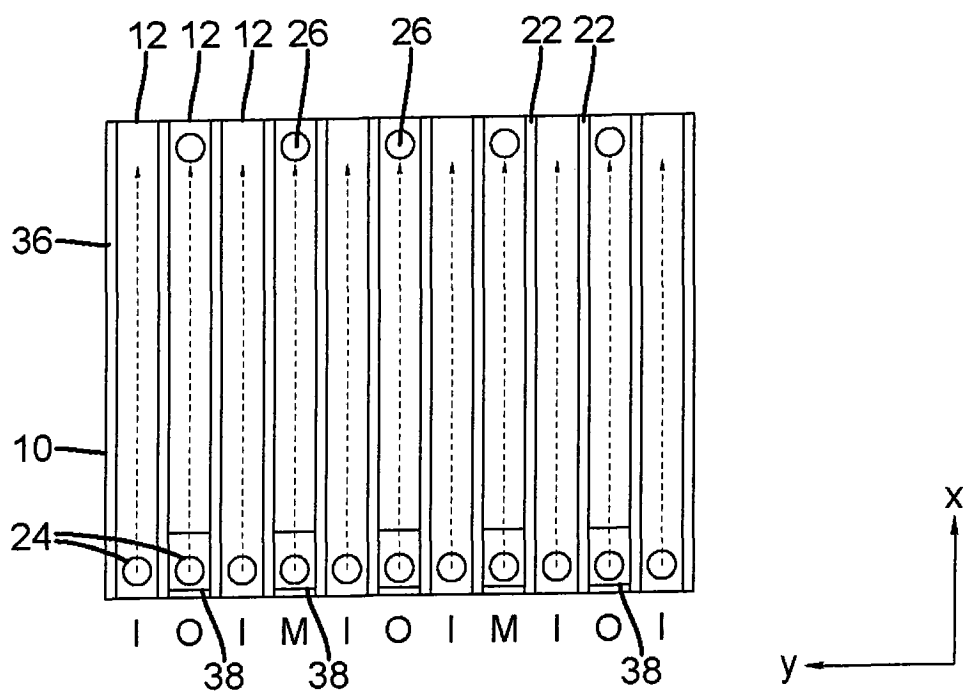


图 9

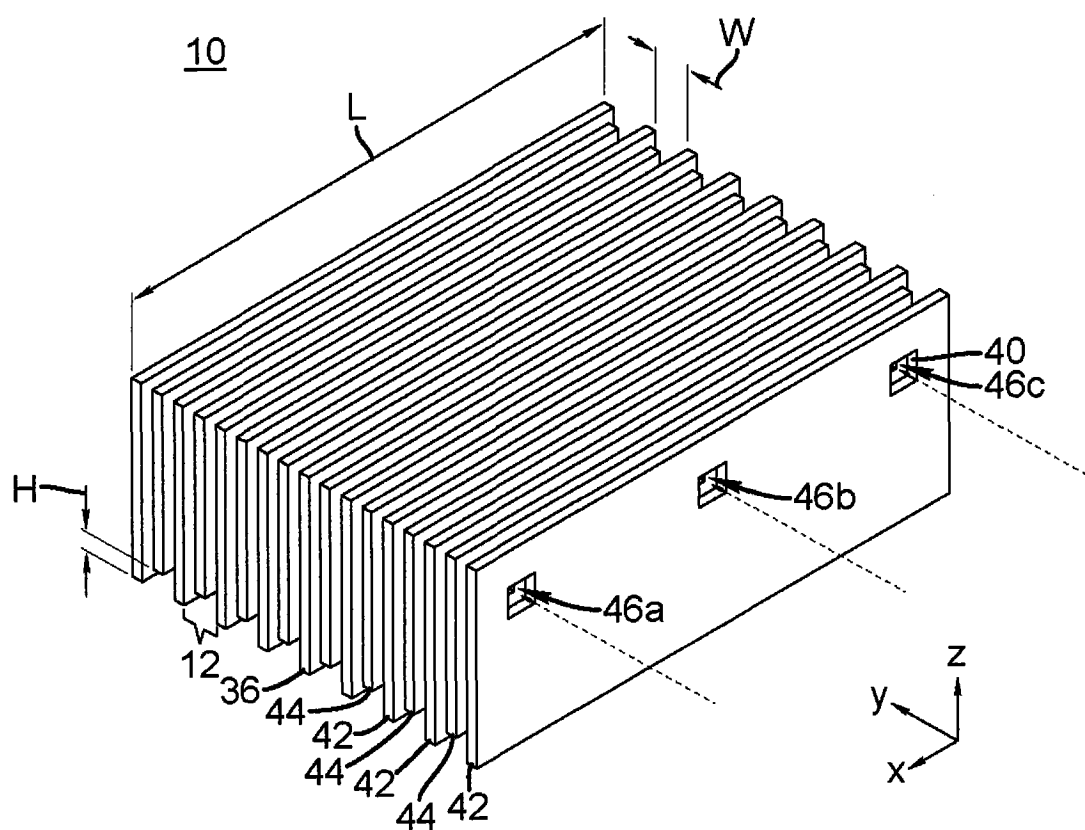


图 10

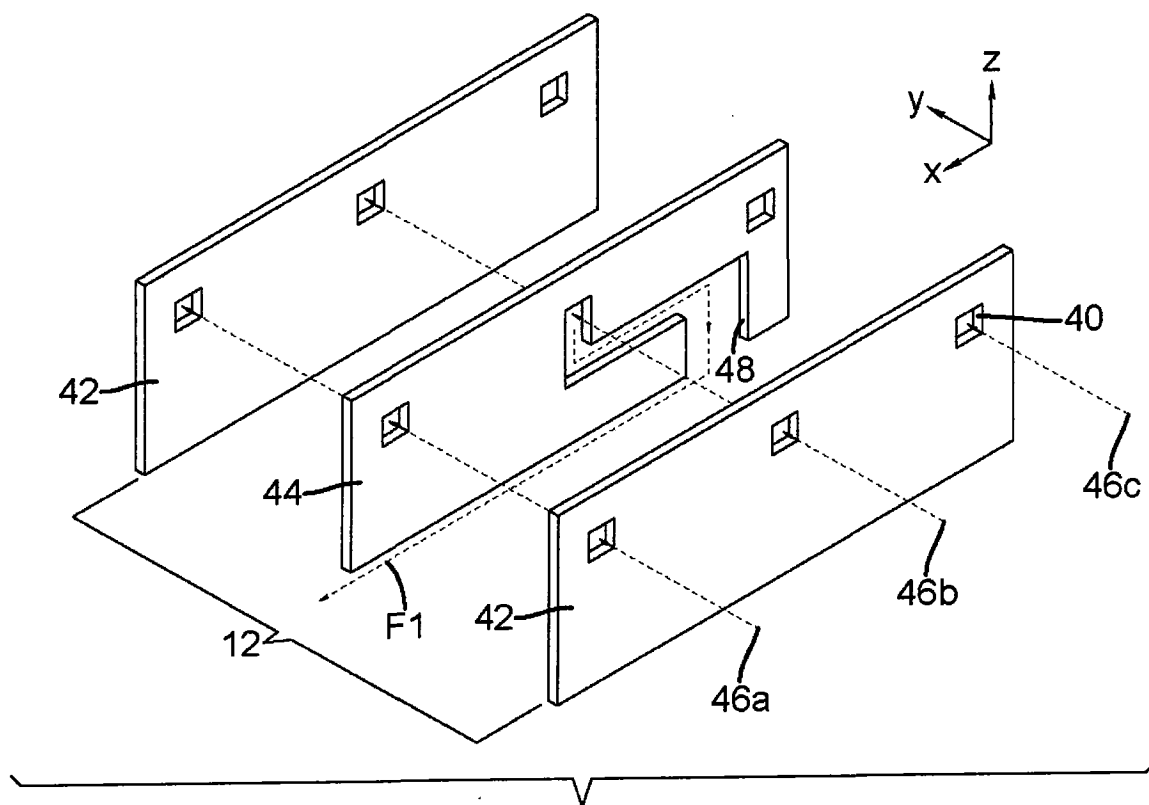


图 11A

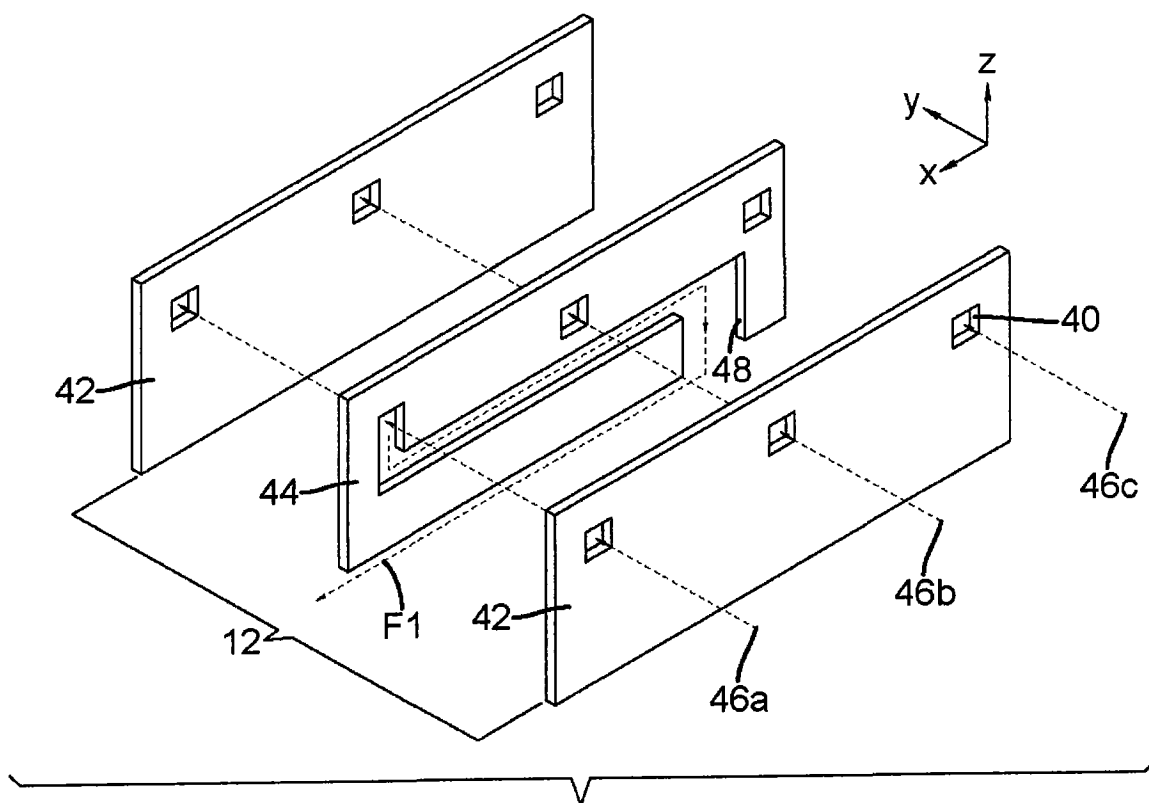


图 11B

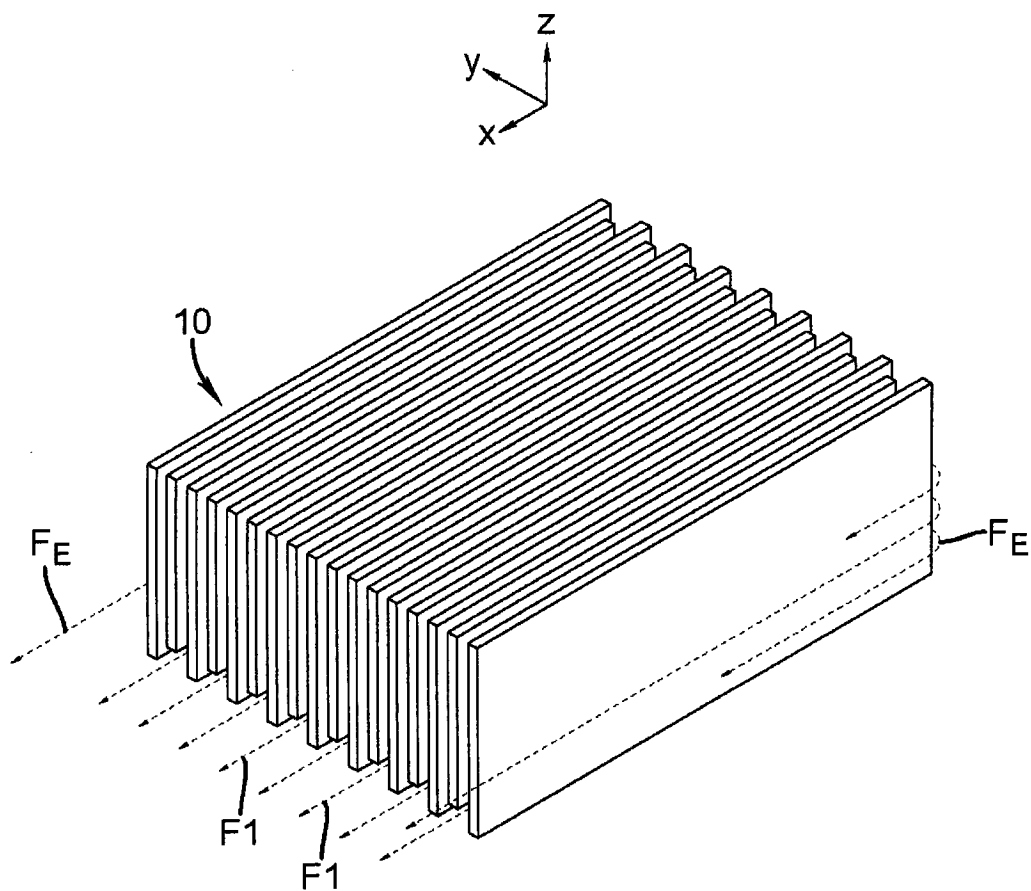


图 12

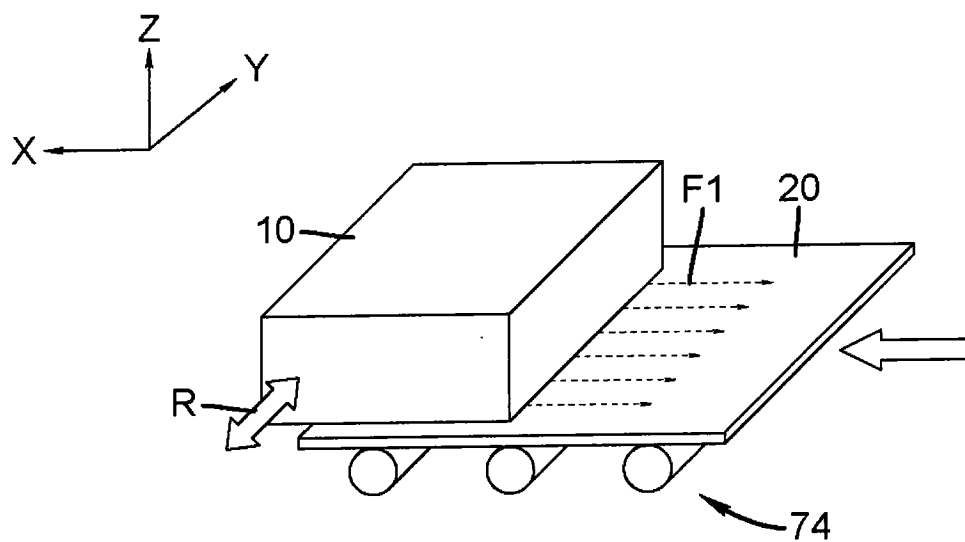


图 13

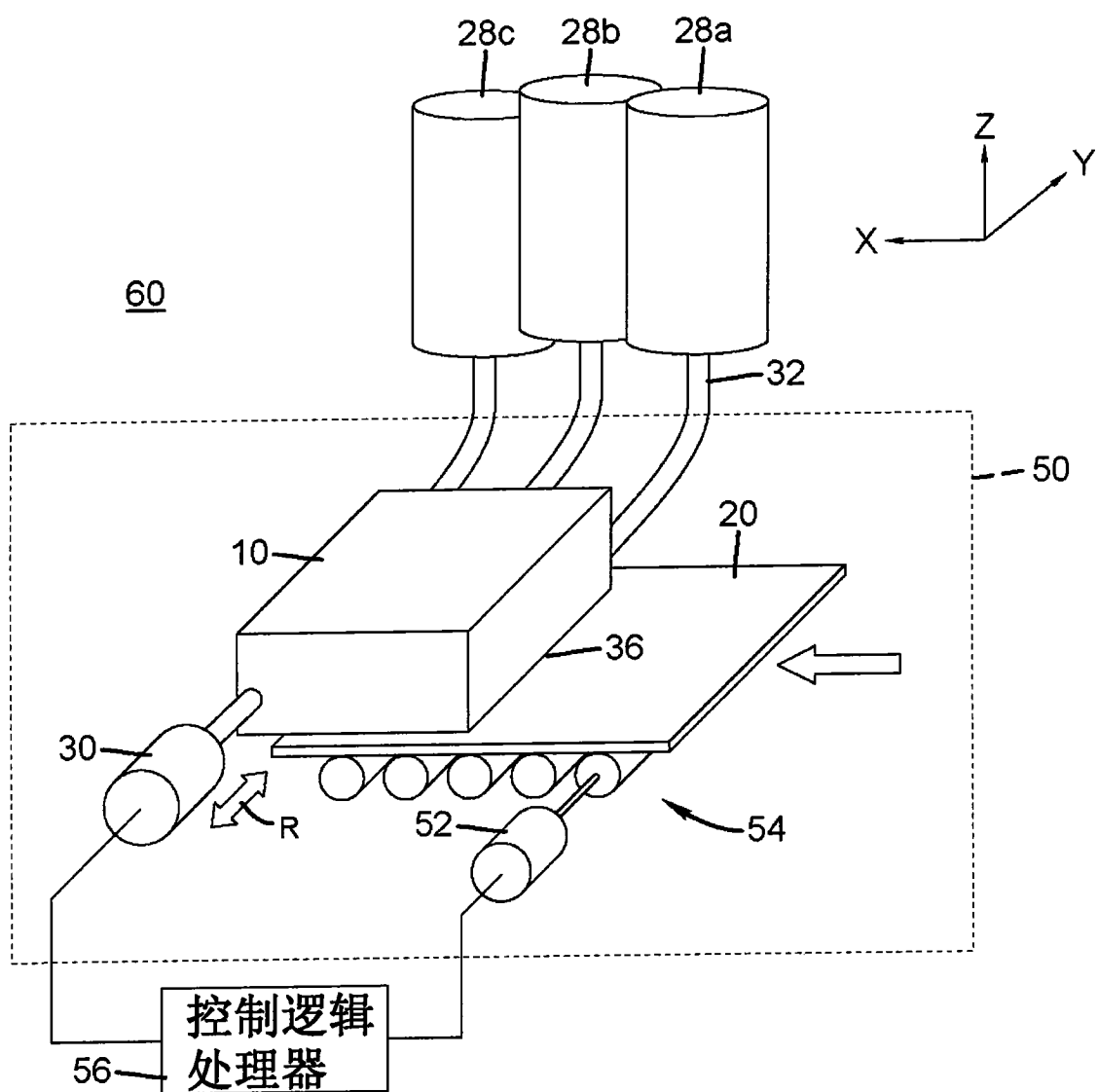


图 14

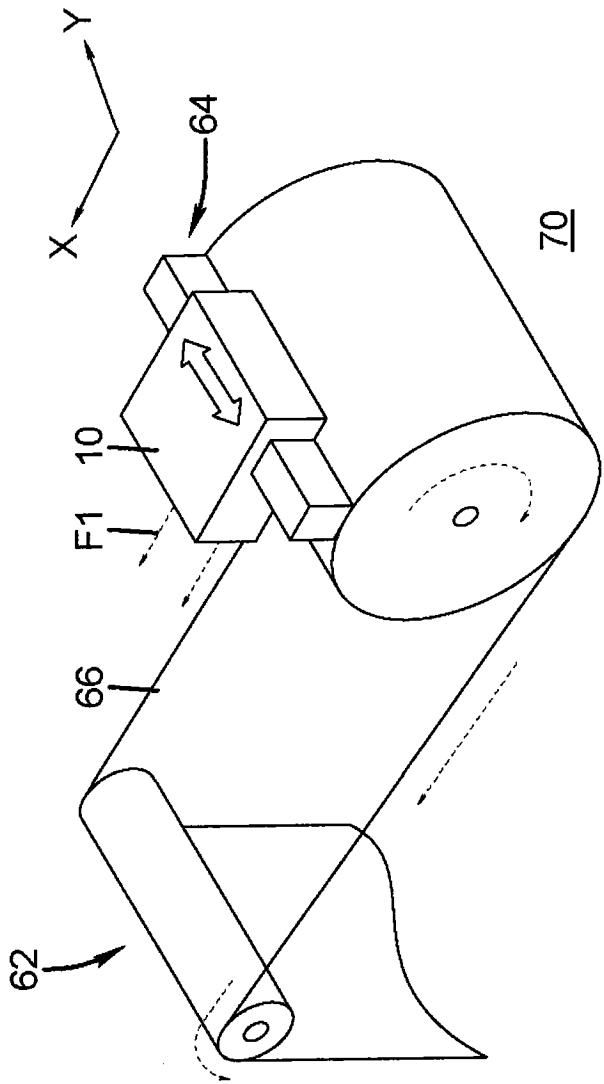


图 15

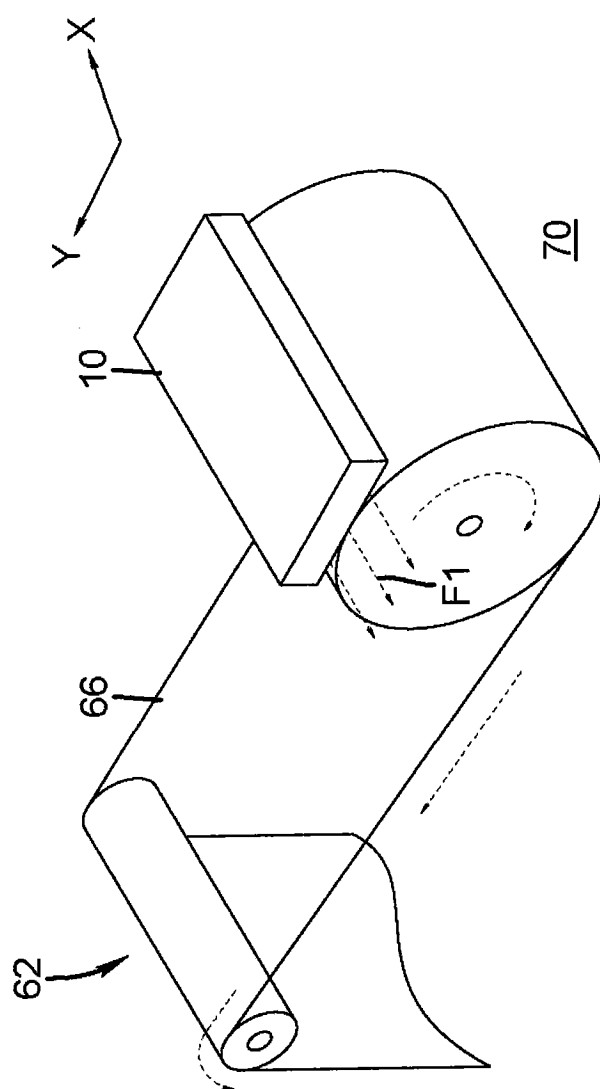


图 16

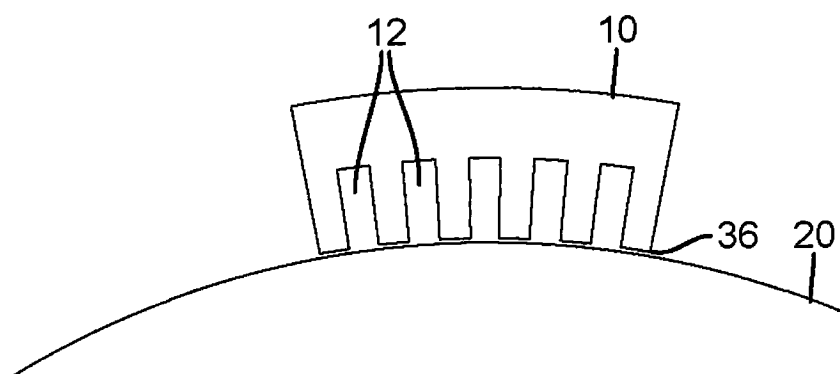


图 17

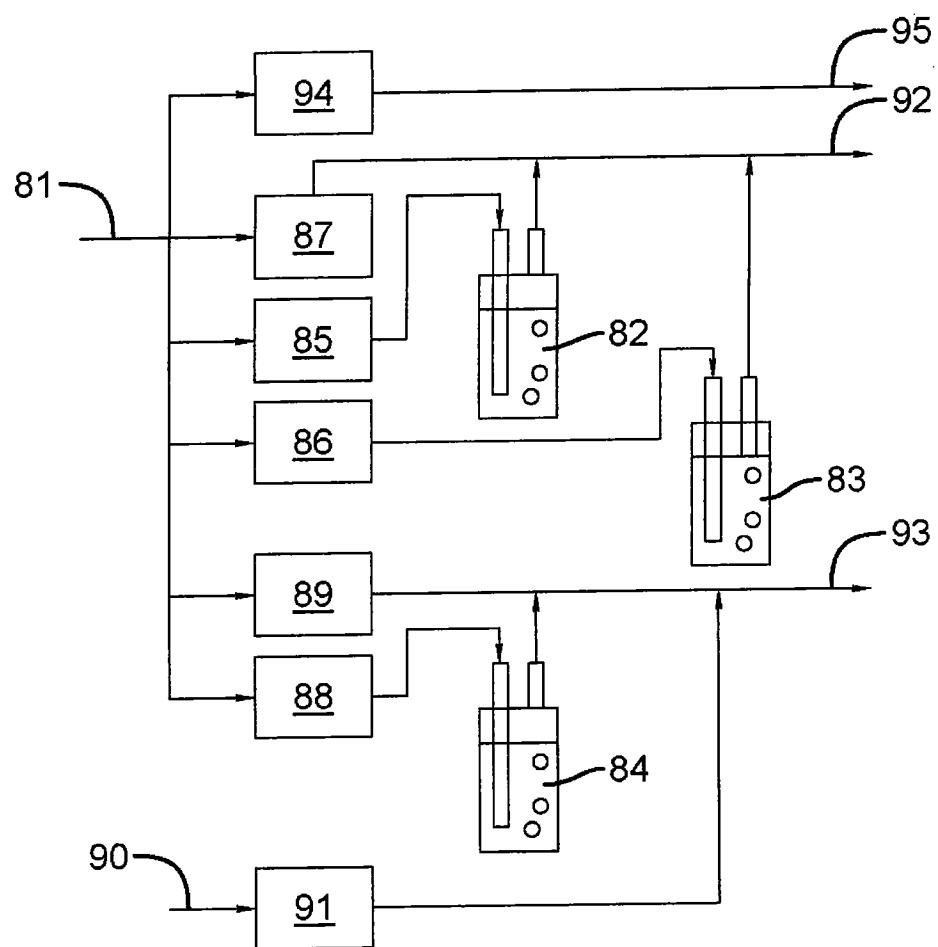


图 18

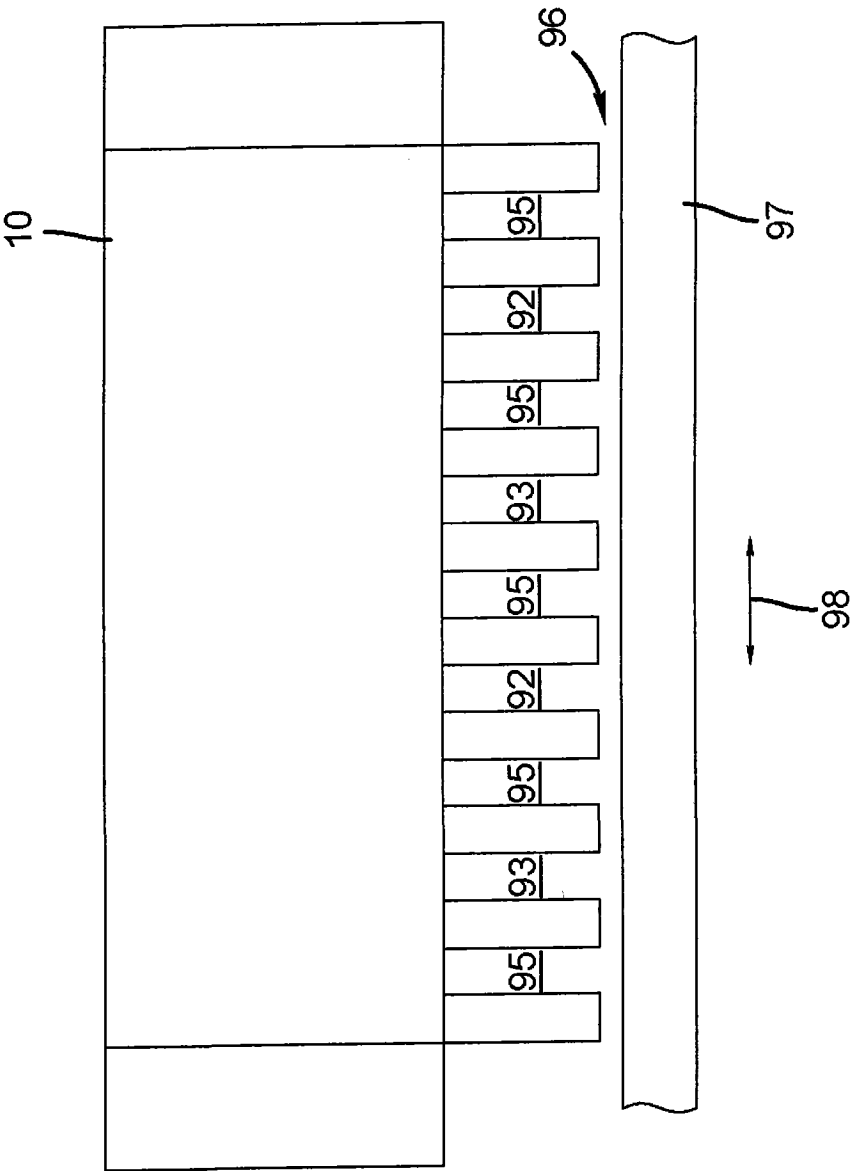


图 19

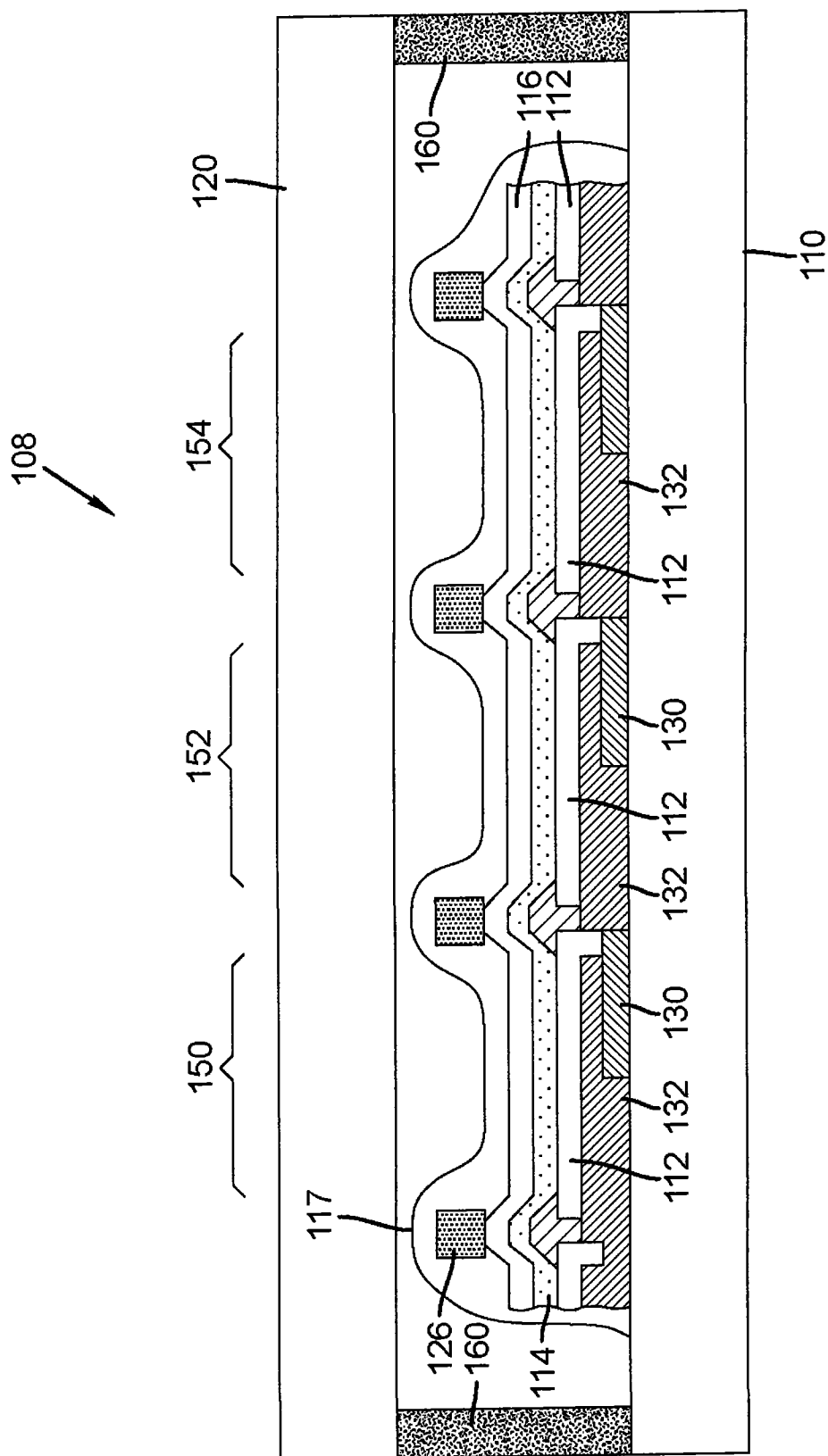


图 20

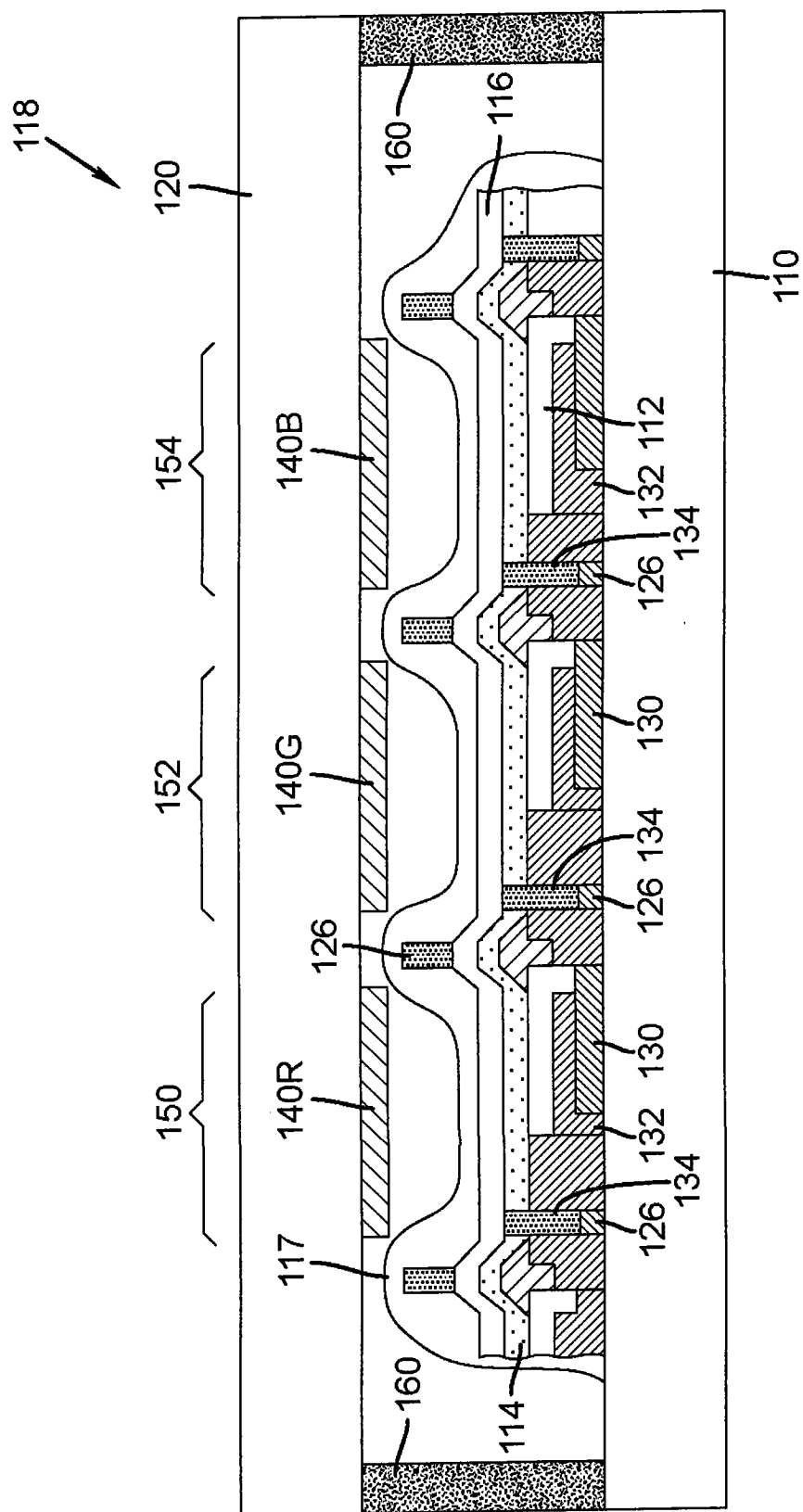


图 21