

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01J 7/18 (2006.01)

H05B 33/02 (2006.01)

H05B 33/10 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02818910.8

[45] 授权公告日 2008 年 1 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 100362612C

[22] 申请日 2002.9.6 [21] 申请号 02818910.8

[30] 优先权

[32] 2001.9.27 [33] IT [31] MI2001A002010

[86] 国际申请 PCT/IT2002/000572 2002.9.6

[87] 国际公布 WO2003/028062 英 2003.4.3

[85] 进入国家阶段日期 2004.3.26

[73] 专利权人 工程吸气公司

地址 意大利莱内特

[72] 发明人 布鲁诺·费拉里奥

斯特凡诺·托米内蒂

亚利山德罗·加里托努塔

[56] 参考文献

US6069443A 2000.5.30

JP4-313317A 1992.11.5

CN1298196A 2001.6.6

WO0131717A1 2001.5.3

US5408832A 1995.4.25

CN1157187A 1997.8.20

US4405487A 1983.9.20

审查员 魏 崑

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 王永刚

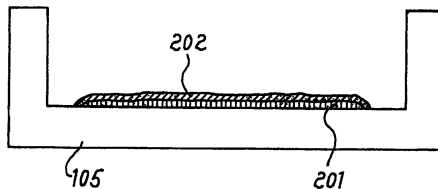
权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图 6 页

[54] 发明名称

在电子器件中用于将水转化为氢和吸附氢的系统及其制造方法

[57] 摘要

本说明书描述了一种适合用于水敏感电子器件的系统(50; 60; 70; 80)，该系统包含两叠层，该两叠层中的一层(201; 304; 405)由一种能够吸氢的材料形成，另一层(202; 305; 406)由一种能够将水转化为氢的材料形成；也描述了包含根据本发明的系统的、带有有机发光二极管的类型的屏幕(10)，以及所述系统的制造方法的一些实例。



1.一种用于联合去除水和氢的系统（50;60;70;80），它包含两个彼此直接接触的叠加层，其中的一层（201;304;405）由能够吸氢的材料形成，另一层（202;305;406）由能够将水转化为氢的材料形成。

2.如权利要求1的系统，其中从碱和碱土金属中选择能够将水转化为氢的材料。

3.如权利要求2的系统，其中所述材料为钡。

4.如权利要求1的系统，其中吸氢材料选自包含不饱和化合物和氢化催化剂的系统、钛、锆、钛锆合金、包含重量百分比不低于50%的钛的钛合金、包含重量百分比不低于50%的锆的锆合金。

5.一种包含用于联合去除水和氢的系统的的水敏感电子器件，所述系统包含两个彼此直接接触的叠加层，其中的一层由能够吸氢的材料形成，另一层由能够将水转化为氢的材料形成。

6.如权利要求5的器件，所述器件是带有有机发光二极管的类型的屏幕(10)，该屏幕由使用一种密封材料沿其整个周边连接的第一透明支架（101）和第二支架（105）形成，以限定内空间（106）；与第一透明支架接触的结构，该结构由两组（102,104）互相正交且插入有双层电致发光有机材料（103）的电极形成。

7.如权利要求6的器件，其中由能够将水转化为氢的材料形成的层面向内空间。

8.一种用于制造包含两个彼此直接接触的叠加层的系统的方法，其中的一层由能够吸氢的材料形成，另一层由能够将水转化为氢的材料形成，该方法包括以下步骤：

- 制备衬底（105;301;401）；

- 在已在所述衬底上放置了掩蔽元件（501;601）的情况下，在所述衬底上沉积在吸氢材料和能够将水转化为氢的材料之中选出的材料的第一层；

- 沉积在吸氢材料和能够将水转化为氢的材料之中选出并且不同

于第一层的材料的材料的第二层。

9.如权利要求 8 的方法，其中第一层的材料为吸氢材料。

10.如权利要求 8 的方法，其中在第一层的沉积中所用的相同掩蔽元件被用于沉积第二层的材料的步骤中。

11.如权利要求 8 的方法，其中具有与第一层的沉积中所用的掩蔽元件的端口不同的端口的第二掩蔽元件（503;603;704;805）被用于沉积第二层的材料的步骤中。

12.如权利要求 11 的方法，其中所述第二掩蔽元件具有尺寸大于沉积第一层所用的掩蔽元件的端口（504;604;705;804），以使第二层完全覆盖第一层。

13.如权利要求 8 的方法，其中衬底是带有有机发光二极管的类型的屏幕的两支架之一。

14.如权利要求 8 的方法，其中衬底是单粘合板（301）。

15.如权利要求 14 的方法，还包括在如权利要求 1 的系统已经被沉积在所述单粘合板上之后对该单粘合板冲孔的步骤。

16.如权利要求 14 的方法，还包括在如权利要求 1 的系统被沉积在所述单粘合板上之前对该单粘合板冲孔的步骤。

17.如权利要求 8 的方法，其中衬底是双粘合板（401）。

18.如权利要求 17 的方法，该方法包括以下步骤：

- 提供包含两片保护纸的双粘合板；
- 沿一片保护纸（701）的某些部分(702)的边缘切割该片保护纸；
- 去除所述部分从而形成孔穴(703)，所述孔穴和所述被切割的一片保护纸的剩余部分限定了第一掩蔽元件；
- 使用第一层的材料填充至所述孔穴的顶部；
- 在双粘合板上设置第二掩蔽元件（704），所述第二掩蔽元件具有包围所述被填充至顶部的孔穴的端口；
- 沉积第二层的材料；
- 去除所述第二掩蔽元件。

19.如权利要求 18 的方法，还包括对双粘合板冲孔同时整体保留

与其上已经沉积该系统的保护纸层相对的保护纸层的步骤，所述步骤在沉积第一层的材料之前或在去除第二掩蔽元件之后被实施。

20.如权利要求 17 的方法，该方法包括以下步骤：

- 提供包含两片保护纸的双粘合板；
- 沿一片保护纸 (701) 的某些部分(801)的边缘切割该片保护纸；
- 去除所述部分从而形成孔穴(802)；
- 沿包围所述孔穴的部分 (803) 的周边切割该片保护纸；
- 使用第一层的材料填充至所述孔穴的顶部；
- 去除所述包围孔穴的部分 (803)，以形成包围所述第一层的材料的开口 (804)；
- 在双粘合板上设置第二掩蔽元件 (805)，所述第二掩蔽元件具有与所述开口一致的端口；
- 沉积第二层的材料；
- 去除所述第二掩蔽元件。

21.如权利要求 20 的方法，还包括对双粘合板冲孔同时整体保留与其上沉积系统的保护纸层相对的保护纸层的步骤，所述步骤在沉积第一层的材料之前或在去除第二掩蔽元件之后被实施。

在电子器件中用于将水转化为氢 和吸附氢的系统及其制造方法

技术领域

本发明涉及在电子器件中将水转化为氢和吸附氢的系统，以及制造这种系统的方法。

背景技术

已知通过与水接触，一些电子器件的功能性可以被改变，即使仅微量(trace)存在。例如半导体器件的情况，其中水可以氧化电接点或化学改变它的部分，或者例如光纤通信中所用的激光放大器的情况，如 EP-A-720260 中所述。

一种要求无水的高工业利益的电子应用是基于使用有机材料的电发光屏，在本领域内称为 OLED（即“有机发光器件”）。

简言之，形成 OLED 结构的成分如下：第一透明、实质上平面支架，它通常由玻璃或塑料聚合物制成；被沉积在第一支架上的第一组透明线性且相互平行电极（通常具有阳极功能性）；被沉积在第一组电极上的双层不同的电致发光有机材料，其中第一层为电空位导体（也定义为“空穴”）而第二层为电子；被相对于第一组电极正交定位的第二组线性且相互平行电极（通常具有阴极功能性），第二组电极与有机材料双层的上部接触，因此有机材料双层被包含在两组电极之间；和第二不必透明的支架，它由玻璃、金属或塑料制成并且实质上为平面并平行于第一支架。这两支架被沿它们的周边通常通过粘合互相固定，因此该结构的有源部分（电极和电致发光有机材料）处于封闭空间内。第一透明支架是图像被显现的部件，而第二支架通常仅具有封闭和支撑器件的功能，以赋予器件机械阻力。

阳极由一种透明导电材料制成，这种材料通常为具有半导体特征

的铟锡混合氧化物($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$), 在本领域中简称为 ITO (即“氧化铟锡”), 而阴极由碱土金属制成, 例如 Ba、Ca、和 Mg - Ag 及 Al-Li 合金。当电位差被应用于电极时, 电子和空穴被传送至有机材料双层并结合, 导致形成光子, 光子的波长根据所使用有机材料的性质而定。

关于 OLED 的工作原理及对它的结构的更多细节的描述, 人们可以参考本领域的大量文献。

OLED 运行所遇到的问题是在暴露至水之后它们的恶化, 水可以与有机材料 (通常为多不饱和的因此为相当反应活性物质) 反应, 以及与由特定的活性金属形成的阴极反应。与这种反应相关的部分使它们的发光功能性下降, 从而在屏幕表面形成黑点。

为了克服这个问题, 国际专利发布 WO 99/03122 描述将与水呈反应性的气体导入 OLED 的内空间, 这种气体选自例如硅烷、三甲基铝、三乙基铝。这种气体迅速与水分子反应, 从 OLED 的内空间除去水分子, 并产生不损害器件的功能性的反应物。但是, 在 OLED 的生产过程中将气体导入 OLED 中很难实现。

其它专利发布公开在 OLED 内使用吸水材料。

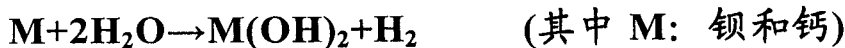
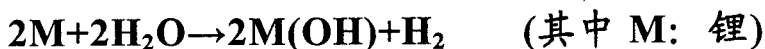
美国专利 5,882,761 公开通过保持在固体状态下化学固定水的固体材料的使用, 这种材料例如氧化钙 (CaO)。使用这种吸水剂的可能问题在于这些材料通常为粉末状, 因此必须被一种可渗水但能保留粉末颗粒的板 (例如无纺布) 保持。由于粉末材料和渗水板的使用, 希望用于吸水的部件的最小厚度不能低于约 0.3-0.4mm 的极限值, 而为了完全开发这种平面薄屏幕的潜力, OLED 制造商需要具有低于上述厚度的厚度值的吸水系统。另一不允许降低基于使用 CaO 或相似材料的吸水系统的厚度的问题是吸水能力的下降。

国际专利发布 WO 98/59356 公开被安装在 OLED 内并固定至第二支架上的一种吸气材料的使用。该文献说明吸水氧化钙的一些替代物; 具体说来它说明使用例如钡、锂、钙、氧化钡之类的材料的可能性。

具体说来, 金属锂、钡和钙, 特别易与水反应, 可以有限数量被

用于器件中。

所述金属与水按照如下反应式反应：



由反应化学计算法可知，每两个反应后的水分子形成一个或两个金属氢氧化物的分子和一个氢分子。

所述金属的活性很高，但是它的缺点在于氢可以在 OLED 中聚集从而在器件内累积分压，这可能引起安全问题。

尽管氢通过被用于固定器件的两支架的胶扩散从而向外运动，氢形成的速度可能高于氢通过 OLED 密封的渗透速度，从而导致器件的内空间中的气体量持续增加。

发明内容

因此，本发明的目标是提供一种用于水与氢的联合去除的系统，该系统被用于水敏感器件中，特别是包含电致发光有机材料的屏幕，并提供获得所述系统的方法。

该目标通过一种包含两个彼此直接接触的叠加层的系统获得，该两叠加层中的一层由能够吸氢的材料形成，另一层由能够将水转化为氢的材料形成。

附图说明

本领域的技术人员从下文参照附图的详细说明中将清楚本发明的优点和特征，其中：

图 1 表示无吸气系统的 OLED 器件的截面图；

图 2 表示 OLED 器件的支架，其中按第一实施方式在其上形成根据本发明的系统；

图 3 表示 OLED 器件的支架，其中按第二实施方式在其上形成根据本发明的系统；

图 4 表示 OLED 器件的支架，其中按第三实施方式在其上形成

根据本发明的系统；

图 5 示意性地表示第一实施方式的一种可能制造方法；

图 6 示意性地表示第二实施方式的一种可能制造方法；

图 7 示意性地表示第三实施方式的第一可能制造方法；

图 8 示意性地表示第三实施方式的第二可能制造方法。

具体实施方式

如上所述，本发明的系统具有从电子器件的内空间去除微量水和氢的功能。为此，它包含能够将水转化为氢的材料层和被沉积在衬底上的吸氢材料层。

作为吸氢材料可以使用钛、锆、钛锆合金、包含重量百分比不低于 50% 的钛的钛合金、包含重量百分比不低于 50% 的锆的锆合金。也可以使用某些不饱和有机化合物结合常规氢化催化剂，如被国际专利发布 WO 99/48125 所证明的那样。优选使用低分子量的不饱和有机分子，例如 1,4-双(苯基乙炔基苯 (phenylethynylbenzene))，结合例如金属钯，因为它们通过蒸发可以被容易地沉积在衬底上的薄层中。

在碱或碱土金属构成的组中选择将水转化为氢的材料；优选使用钡。

在 OLED 面向内空间的层可以由吸氢材料和能够将水转化为氢的材料制成的情况下；优选地，它由能够将水转化为氢的材料制成，因此下文将以这种配置为参照。此外，该两层被叠加并互相接触，并且可以具有相同或不同形状和尺寸；优选地外层完全覆盖内层。

如本发明的系统可以沉积其上的衬底多种多样：层可以被直接沉积在面向它的有源元件的 OLED 支架上，也可以在其它衬底上，例如单粘合板或双粘合板。

单和双粘合板众所周知并被广泛使用在许多技术应用中。这种板或带通常由底板(塑料薄板)形成，在支架的一面或两面上提供粘合材料层。例如，该底板可以由聚对苯二甲酸乙二酯(PET)制成，厚度值在 4 和 20 微米(μm)之间，而粘合层被由厚度值为几十微米数

量级的丙烯材料制成。所述粘合板由制造商利用具有保护粘合剂不受外部试剂污染的功能的纸板销售。这种粘合板或带在市场上可购买，例如通过日本公司 Nitto-Denko，产品编号为 HJ-3160W，或者从日本公司 Teraoka，产品编号为 707。

图 1 表示一种 OLED 器件 10 的横截面：在第一透明平面支架 101 上有该器件的有源元件，有源元件由第一组透明、线性且互相平行电极 102、电空位（空穴）和电子的电致发光材料 103 导体的双层和互相平行并与第一组电极正交的第二组线性电极 104 形成。平整的并平行于第一支架的第二支架 105 被通过胶水固定至第一支架，从而限定内空间 106。

图 2 表示 OLED10 的支架 105，在其上安装如本发明第一实施方式的系统。该系统由直接被沉积在 OLED 的第二支架的表面上的能够吸氢的材料层 201，和被沉积在第一层上的能够将水转化为氢的材料的第二层 202 形成。

因此，其它实施方式是可能的，这种实施方式允许获得与最终器件无关的本发明的系统，也就是说，在制备所述系统过程中不涉及最终器件的元件。

针对这种情况考虑本发明的第二实施方式，如图 3 所示，这种实施方式使用单粘合板：其中，吸氢材料层 304 和能够将水转化为氢的材料的层 305 被沉积在单粘合板 301 上，单粘合板 301 由基板 302、粘合层 303 形成。制造不久之后，图 3 所表示的系统还包括覆盖粘合层的保护性纸板，但是在将系统放置与支架 105 接触之前该保护板被去除，因此未显示在图中。

图 4 表示本发明的第三实施方式；其中，吸氢材料层 405 和能够将水转化为氢的材料的层 406 被沉积在双粘合板 401 上，双粘合板 401 被由两侧被覆盖粘合层 403、404 以及纸板的基板 402 形成，图中仅显示纸板的一部分。

在第二方面，本发明涉及在某些可能上述实施方式中的系统的制造方法。

吸氢材料层可以通过一种允许形成薄膜的适当技术被沉积：在钛和不饱和有机化合物的情况下，可以使用蒸发，而在锆和合金的情况下通常需要使用其它技术，例如物理气相沉积，也称为 PVD 或“溅射”。

能够将水转化为氢的材料薄膜被沉积在该第一层上：为此可以使用多种蒸发技术，其中，在钽的具体情况下，该技术基于使用由具有 U 性截面的线（thread）形成的分配器，所述分配器在整个长度上加载金属合金。

所述线被连接至电流发生器，并且当电流发生器被激活时，线被通过焦耳效应加热从而达到在该温度下观测到钽蒸汽形成的温度，钽蒸汽被允许沉积在吸氢材料层上。

在图 5 中显示获得图 2 所示的第一实施方式的方法。具有开口 502 的第一掩蔽元件 501 被定位在 OLED 支架 105 上（图 5a）。由于所述开口在本领域内被称为“端口”，将在下文中使用该术语。吸氢材料层 201 通过一种上述技术被沉积在元件 501 上（图 5b）。随后，所述掩蔽元件被去除并由具有适合包围层 201 的端口 504 的第二掩蔽元件 503 替换（图 5c）。然后适合将水转化为氢的材料被沉积在所述第二掩蔽元件上，从而形成层 202（图 5d）。最后，第二掩蔽元件被去除，留下系统 50（图 5e）。在需要获得具有相同形状和尺寸的叠加层的情况下，不需要使用第二掩蔽步骤，而是可能使用具有所需形状和尺寸单个掩蔽元件。

因为水转化材料的非常高的反应性，必要的是系统不接触空气的水分；为此它必须在制造过程中被保护，并随后在惰性环境中保持它。

图 6 示意性地表示获得图 3 所示的第二实施方式的方法：掩蔽元件 601 被定位在单粘合板 301 上，在掩蔽元件 601 的表面上提供有端口 602（图 6a）。随后吸氢材料 304 被沉积（图 6b）。然后所使用的掩蔽元件被去除并由具有适合完全包围层 304 的端口 604 的第二掩蔽元件 603 替换（图 6c）。随后通过蒸发实施能够将水转化为氢的材料第二沉积，从而形成层 305（图 6d）。接下来的操作在于去除所述第二掩蔽元件并沿系统的周边切单粘合板，从而获得最终系统 60（图

6e)。

最后，图 7 和 8 示意性地表示通过使用双粘合板作为衬底的本发明的第三实施方式的两种可能制造方法；在这种情况下，有可能通过使用两粘合层之一填充至上层的步骤沉积吸氢材料层。

图 7 所示的方法在于提供双粘合板 401 和切割覆盖它的一个纸板层 701，以选择性去除纸板的部分 702 并留下未被覆盖的下面粘合层 404：在这种方法中获得具有高度等于纸板的厚度的垂直壁的“孔穴”703，并且具有被覆盖有粘合剂的底部（图 7a）。同一纸板因此起到下一操作的掩蔽元件的作用：所述孔穴实际上被利用吸氢材料 405 填充至顶部（图 7b）。然后，具有端口 705 以包围被填充至顶部的孔穴的掩蔽元件 704 被叠加至双粘合层（图 7c），而实施能够将水转化为氢的材料的沉积，这发生在掩蔽元件和被由吸氢材料填充至顶部的孔穴上，从而形成层 406（图 7d）。通过去除所述掩蔽元件，获得与原始孔穴对应的如本发明的系统 70，该系统可以通过切割围绕所述系统周边的双粘合板被分离（图 7e）。

图 8 的方法涉及以下步骤：首先，双粘合板 401 的一个纸板层 701 被切割，因此允许去除一部分 801 并形成孔穴 802（图 8a）。随后，相同纸板层被沿包围孔穴 802 的区域的周边再次切割（图 8b），从而限定纸板部分 803。然后，所述孔穴被使用吸氢材料填充至顶部从而形成层 405（图 8c）；此时部分 803 被去除，留下开口 804 以包围吸氢材料的层 405（图 8d）。具有与所述开口符合的端口的掩蔽元件 805 被放置在双粘合板上（图 8e）并且能将水转化为氢的材料被蒸发从而形成层 406（图 8f）。然后掩蔽元件被去除并且双粘合板可以被沿双层的周边切割，留下系统 80（图 8g）。

已经参照单系统的制造说明在使用单和双粘合板的情况下的方法，但是，由于生产率和经济性的原因，可以一种快速并可再生产的方式连续地实现该方法。实际上，在第一情况下可以使用连续进料单粘合带，在其上执行双掩蔽以通过蒸发的方式选择性沉积吸氢材料和钽层，以同时形成多个系统。随后，通过剪切和机械切割可以获得单

系统，或者，也可能实施冲孔步骤，通过使用适当的工具沿不同系统的边缘切割单粘合板，但整体保留保护纸。以这种方式可以获得连续带，在带上提供如本发明的多个系统，系统可以随后象粘胶标签一样不时地被分离。

在沉积如本发明的系统之前通过在单粘合板上实施冲孔步骤可以获得同样的结果。如已经被观测到的那样，在双粘合板的情况下可以实施两不同方法。在第一情况下要实施的步骤如下：首先，执行一纸板层的切割，限定如本发明的系统将被形成之上的部分，并去除覆盖所述部分的纸板部分，从而获得具有高度等于纸板的厚度的垂直壁、并具有被粘合剂覆盖的底部的孔穴。随后，实施利用吸氢材料填充至所述孔穴的顶部。然后，利用具有端口的掩蔽元件实现第二掩蔽以包围被填充至顶部的孔穴，并实施能够将水转化为氢的材料的蒸发；当完成所述蒸发时，去除掩蔽元件并最后实施切割和冲孔的步骤。在后一情况下，人们获得连续带，在连续带上有多个如本发明的系统，该系统可以随后不时地被分离并应用于最终设备的支架。

相反，为了实施第二方法，要实施的步骤是：在一个纸板层上的第一切割，以限定如本发明的系统将被形成之上的部分，在形成孔穴的情况下去除所述部分上的纸板部分，沿适合包围所述孔穴的区域周边的第二切割。随后的步骤包括采用能够吸氢材料填充至孔穴的顶部，从而形成相应层，包括去除覆盖包围初始孔穴的所述区域的纸，包括掩蔽并沉积能够将水转化为氢的材料的第二层。在本情况下去除所述掩蔽后也可以随后通过剪切或机械切割或冲孔获得单系统。

如在单粘合板的情况下所已经观测到的那样，也可以在沉积如本发明的系统之前实施冲孔双粘合板的步骤。

图1

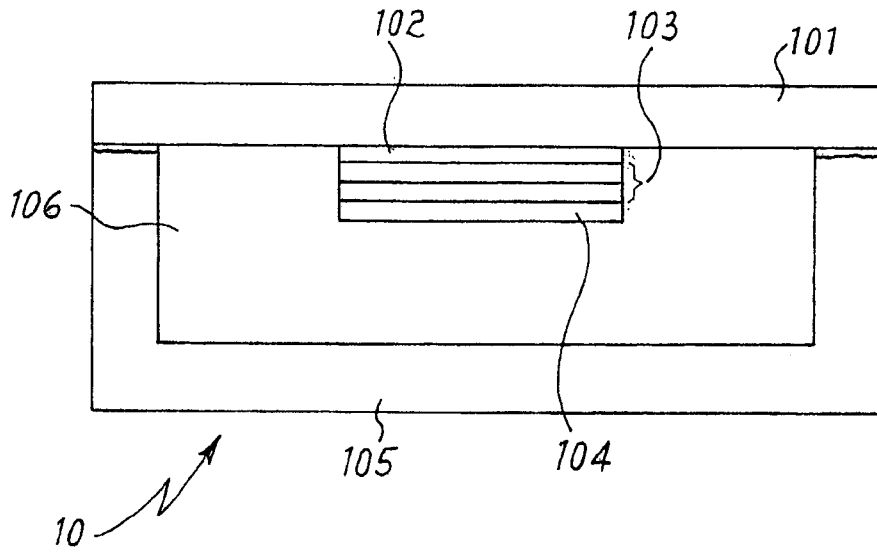


图2

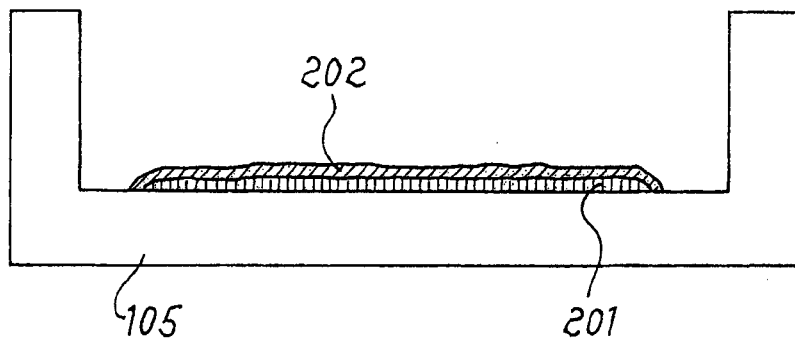


图3

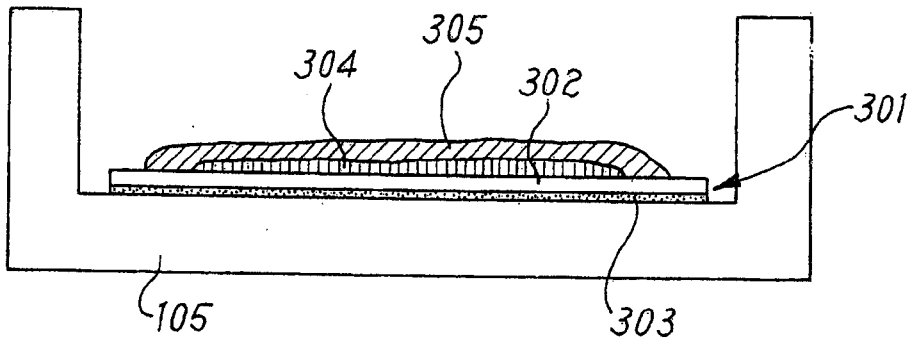
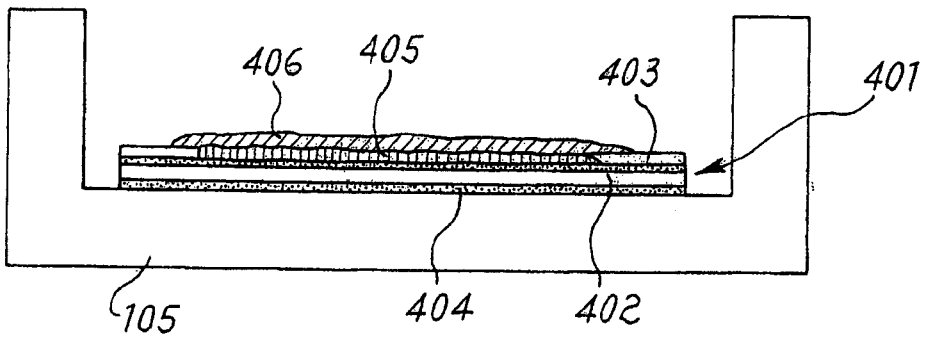


图4



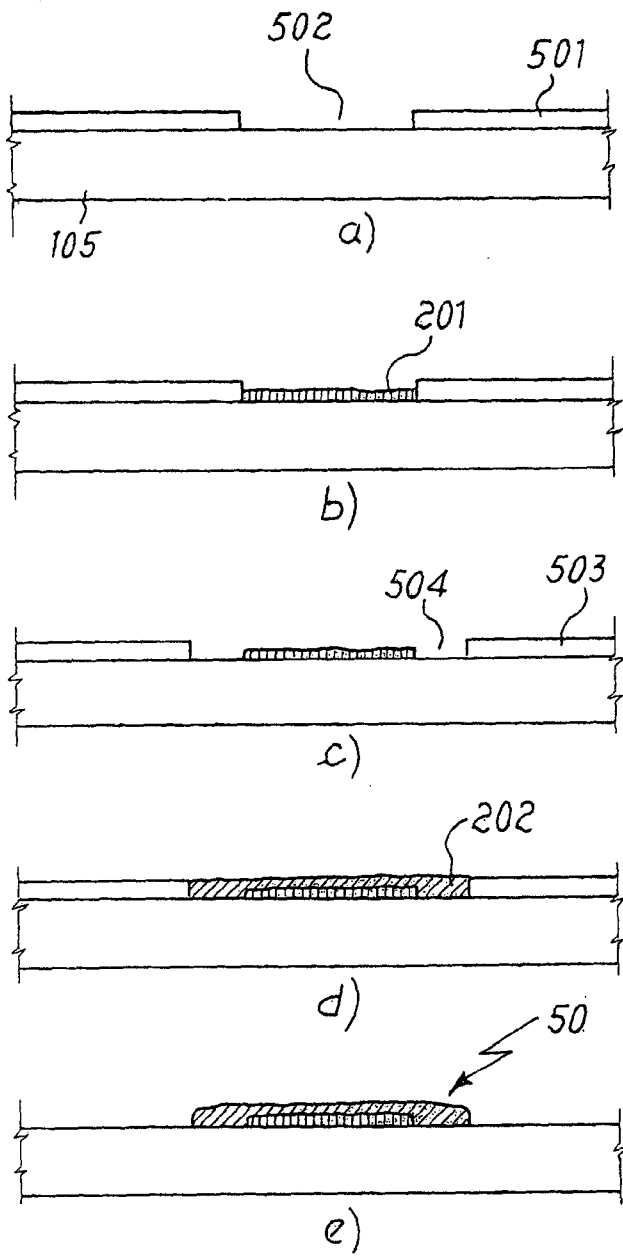


图5

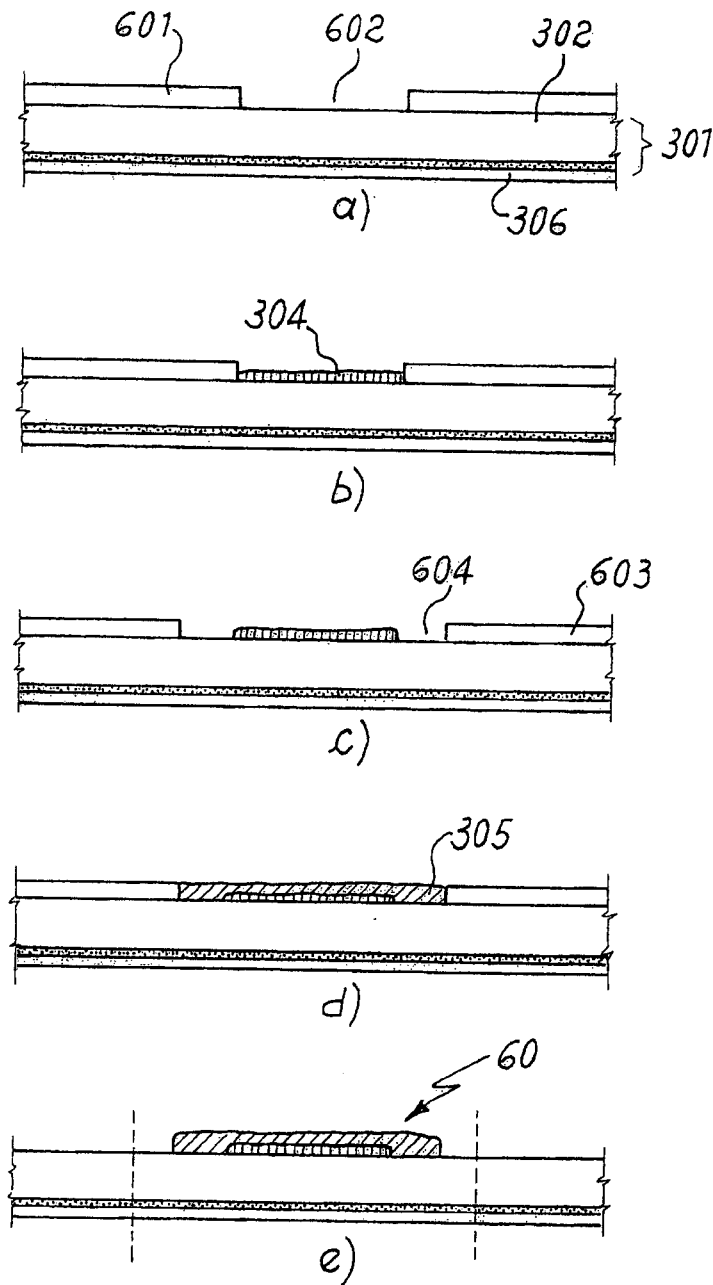


图 6

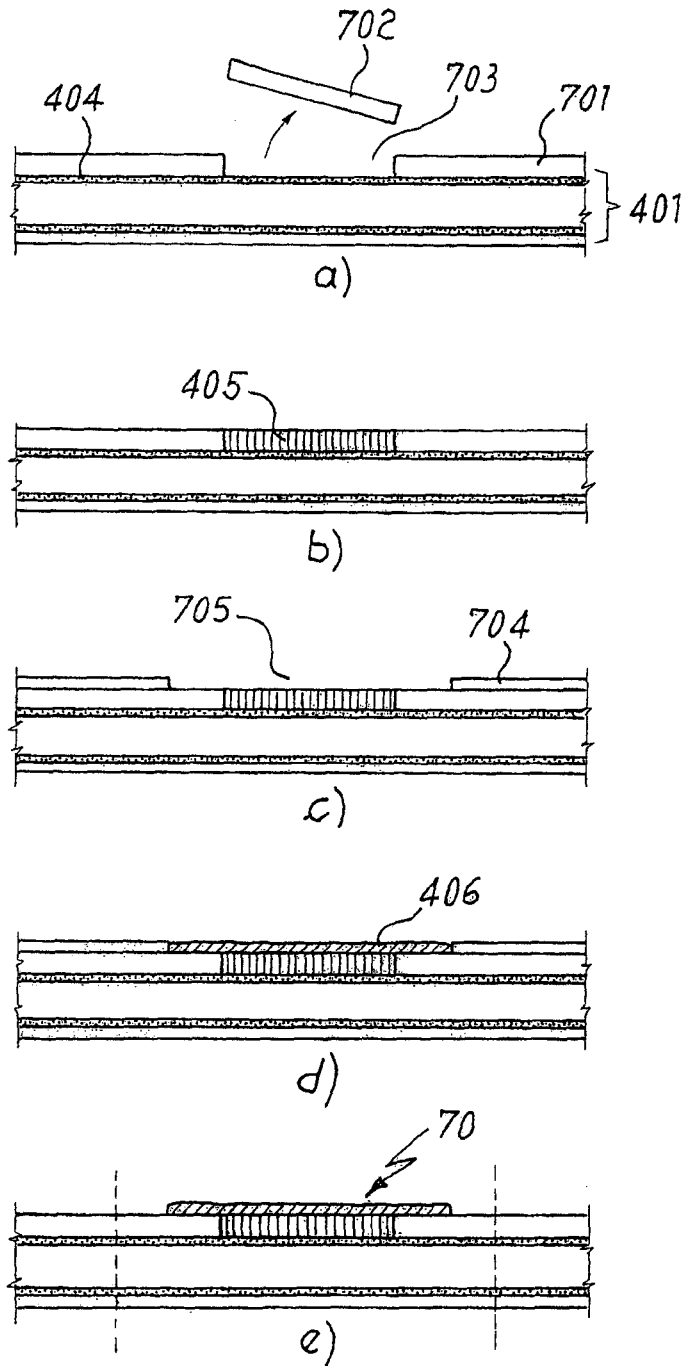


图7

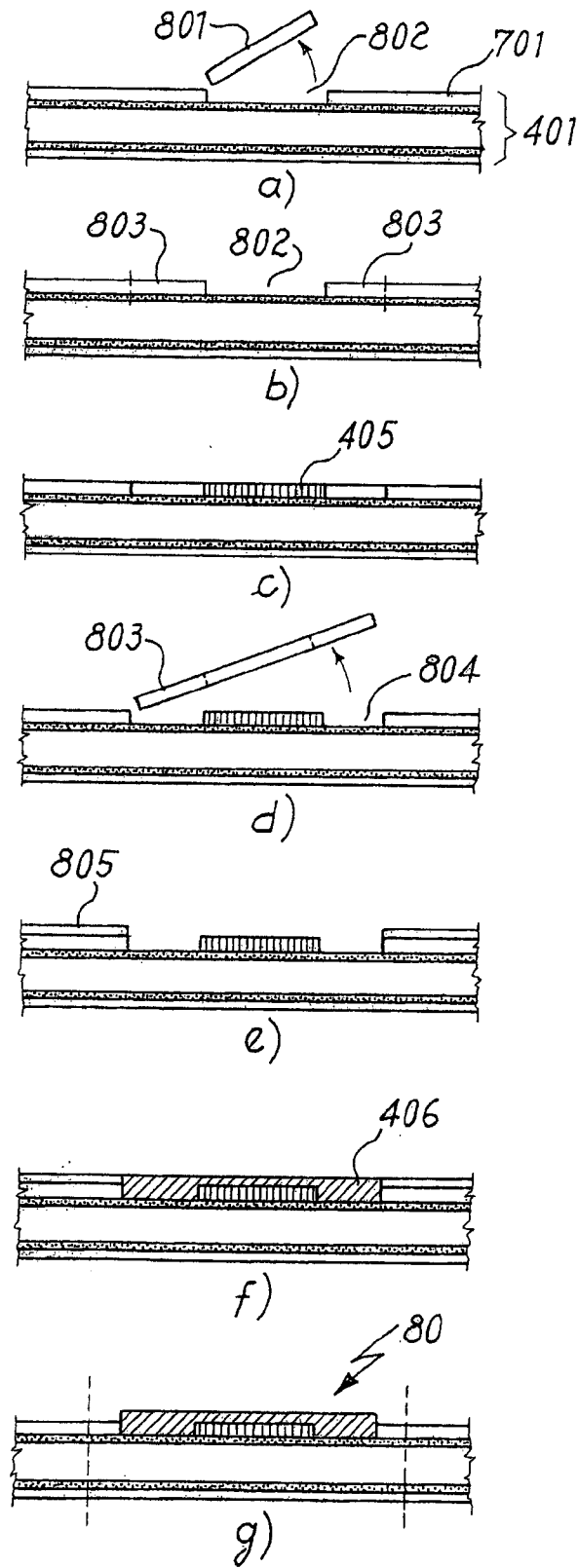


图8