

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01L 51/52 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880005878.7

[43] 公开日 2010 年 1 月 20 日

[11] 公开号 CN 101632184A

[22] 申请日 2008.2.7

[21] 申请号 200880005878.7

[30] 优先权

[32] 2007.2.21 [33] US [31] 11/677,327

[86] 国际申请 PCT/US2008/053265 2008.2.7

[87] 国际公布 WO2008/103558 英 2008.8.28

[85] 进入国家阶段日期 2009.8.21

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 莫塞斯·M·大卫

弗雷德·B·麦考密克

马克·A·勒里希

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 郭国清 樊卫民

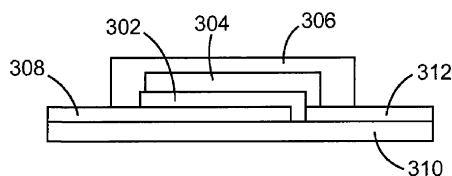
权利要求书 4 页 说明书 25 页 附图 5 页

[54] 发明名称

用于有机发光二极管器件的防水涂层

[57] 摘要

本文描述了一种用于制造无定形类金刚石膜层的方法，所述无定形类金刚石膜层用于保护水分或氧气敏感的电子器件。所述方法包括从硅油中形成等离子体，从所述等离子体中沉积无定形类金刚石膜层，并且将所述无定形类金刚石膜层与水分或氧气敏感的电子器件结合以形成受保护的电子器件。本发明还公开了包括在有机电子器件上的无定形类金刚石膜层的制品。



1. 一种用于制造无定形类金刚石膜层的方法，所述无定形类金刚石膜层用于保护对水分或氧气敏感的电子器件，所述方法包括：

从硅油中形成等离子体；

从所述等离子体中沉积无定形类金刚石膜层；以及

将所述无定形类金刚石膜层与水分或氧气敏感的电子器件结合以形成受保护的电子器件。

2. 根据权利要求1所述的方法，其中所述等离子体为用射频电源形成的离子增强等离子体。

3. 根据权利要求1所述的方法，其中所述形成步骤包括从硅烷源和硅油中形成等离子体。

4. 根据权利要求1所述的方法，其中所述结合步骤包括在所述水分或氧气敏感的电子器件上沉积所述无定形类金刚石膜层以形成受保护的电子器件。

5. 根据权利要求1所述的方法，其中所述结合步骤包括在所述无定形类金刚石膜层上沉积或形成所述水分或氧气敏感的电子器件以形成受保护的电子器件。

6. 根据权利要求1所述的方法，其中所述沉积步骤包括由所述等离子体在包括聚合物材料或金属材料的柔性膜上沉积无定形类金刚石膜层。

7. 根据权利要求1所述的方法，其中所述结合步骤包括用所述无定形类金刚石膜层封装所述水分或氧气敏感的电子器件以形成受保护的电子器件。

8. 根据权利要求 1 所述的方法，还包括在所述水分或氧气敏感的电子器件和所述无定形类金刚石膜层之间设置聚合物层。

9. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述沉积步骤形成厚度在 1000 至 25000 埃范围内的无定形类金刚石层。

10. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述形成步骤包括由四甲基硅烷、硅油和氧气、氮气、氩气或氨气的一个或多个形成等离子体。

11. 根据权利要求 1 所述的方法，还包括在所述无定形类金刚石膜层上设置聚合物层。

12. 根据权利要求 1 所述的方法，还包括在所述水分或氧气敏感的电子器件和所述无定形类金刚石膜层之间设置聚合物层和在所述无定形类金刚石膜层上设置第二聚合物层。

13. 根据权利要求 3 所述的方法，其中所述沉积步骤包括从所述等离子体中沉积无定形类金刚石膜层，所述无定形类金刚石膜层包括两层或多层无定形类金刚石膜。

14. 一种制品，包括：

有机电子器件；

无定形类金刚石膜层，所述无定形类金刚石膜层邻近所述有机电子器件，其中所述无定形类金刚石膜层包括硅氧烷部分，并且具有大于 1000 埃的厚度。

15. 根据权利要求 14 所述的制品，其中所述无定形类金刚石膜封装所述有机电子器件。

16. 根据权利要求 14 所述的制品，其中所述无定形类金刚石膜层的厚度在 1000 至 10000 纳米范围内。

17. 根据权利要求 14 所述的制品，其中所述有机电子器件包括有机发光二极管、光伏制品或薄膜晶体管。

18. 根据权利要求 14 所述的制品，还包括设置在所述无定形类金刚石膜层上或所述无定形类金刚石膜层和所述有机电子器件之间的聚合物或金属层。

19. 根据权利要求 14 所述的制品，还包括设置在所述无定形类金刚石膜层上的聚合物或金属层，以及设置在所述有机电子器件和所述无定形类金刚石膜层之间的第二聚合物或金属层。

20. 根据权利要求 14 所述的制品，其中所述有机电子器件为所述制品的显示器、标牌或照明元件的部件。

21. 根据权利要求 14 所述的制品，其中所述有机电子器件为手机、MP3 播放器、PDA、电视机、DVD 播放器、光源、指示牌、告示板、或液晶显示器的部件。

22. 一种等离子体沉积装置，包括：

真空室，所述真空室包括通电电极和反电极；

射频电源，所述射频电源与所述通电电极通过阻抗匹配网络电连接；以及

硅油源，所述硅油源与所述真空室流体连通。

23. 根据权利要求 22 所述的装置，还包括与所述真空室流体连通的硅烷源以及与所述真空室流体连通的处理气体源。

24. 根据权利要求 23 所述的装置，其中所述硅油源包括设置在炭布上的硅油和与所述炭布电连接的电源。

25. 根据权利要求 22 所述的装置，其中所述硅油源设置在所述真空室内。

26. 根据权利要求 25 所述的装置，其中所述硅油源用法拉第笼隔离。

27. 一种有机电子器件制造系统，包括根据权利要求 22 所述的等离子体沉积装置。

28. 一种用于在基底上制造无定形类金刚石膜层的方法，包括：
从硅油形成射频等离子体；
从所述等离子体中沉积无定形类金刚石膜层到基底上。

29. 根据权利要求 28 所述的方法，其中所述基底包括聚合物材料。

用于有机发光二极管器件的防水涂层

技术领域

本发明涉及用于保护水分和/或氧气敏感的电子器件（例如有机发光二极管器件）的屏蔽涂层。

背景技术

有机发光二极管（OLED）器件当暴露于水蒸汽和/或氧气时可能会降低输出或过早失效。金属和玻璃已用于封装并延长 OLED 器件的寿命，但是金属通常缺少透明性而玻璃缺少柔性。正在努力寻找可供选择的用于 OLED 和其他电子器件的封装材料。在专利和技术文献中描述了用于形成屏蔽涂层的多种类型的真空方法的实例。这些方法的范围跨越电子束蒸镀、热蒸镀、电子回旋共振等离子体增强化学气相沉积（PECVD）、磁化增强的 PECVD、反应性溅射以及其他。

存在一种需求，以改善有机电子器件（例如 OLED、有机光伏器件（OPV）和有机晶体管），以及无机电子器件（例如薄膜晶体管（包括使用氧化锌（ZnO）、无定形硅（a-Si）和低温多晶硅（LTPSi）制备的那些））的封装。

发明内容

本公开描述了无定形类金刚石膜或涂层，所述膜或涂层通过利用硅油和可选的硅烷源以形成等离子体的离子增强等离子体化学气相沉积形成。无定形类金刚石膜在水分或氧气敏感的制品上形成水分或氧气屏蔽。

在一个实施例中，本发明描述了一种用于制造无定形类金刚石膜层的方法，该无定形类金刚石膜层用于保护水分或氧气敏感的电子器

件。该方法包括从硅油中形成等离子体，从等离子体中沉积无定形类金刚石膜层，并且将无定形类金刚石膜层与水分或氧气敏感的电子器件结合以形成受保护的电子器件。

在另一个实施例中，制品包括有机电子器件和与有机电子器件相邻的无定形类金刚石膜层。无定形类金刚石膜层包括硅氧烷部分并且厚度大于 1000 埃。

在另外的实施例中，等离子体沉积装置包括具有通电电极和反电极的真空室、与通电电极通过阻抗匹配网络电连接的射频电源、以及与真空室流体连通的硅油源。

在另一个实施例中，用于在基底上制造无定形类金刚石膜层的方法包括从硅油中形成射频等离子体以及将来自等离子体的无定形类金刚石膜层沉积到基底上。

附图说明

结合附图在以下本发明多种实施例的具体实施方式中，可以更彻底地理解本公开，其中：

图 1 为屏蔽组件的示意图；

图 2 为屏蔽组件的示意图，该屏蔽组件具有由交替的无定形类金刚石层和聚合物层制成的多层；

图 3 为层合屏蔽组件的示意图，该屏蔽组件具有由聚合物制成的多层；

图 4A-4C 为用无定形类金刚石涂层封装的 OLED 器件的第一实施例的示意图；

图 5A-5C 为用无定形类金刚石涂层封装的 OLED 器件的第二实施例的示意图；

图 6A-6C 为用无定形类金刚石涂层封装的 OLED 器件的第三实施例的示意图；

图 7 为涂敷无定形类金刚石涂层的等离子体沉积系统的示意图；
以及

图 8 为用于无定形类金刚石涂层沉积安装的样品示意图。

具体实施方式

可以使用利用由硅油和可选的硅烷源形成的等离子体的离子增强等离子体化学气相沉积法，该方法形成具有优良的防水蒸汽性能的柔性无定形类金刚石薄膜层或涂层。由以下屏蔽膜可以实现良好的屏蔽性能，这些屏蔽膜利用射频（RF）等离子体条件在与电极紧密接触的基底上形成。使用该方法沉积的这些屏蔽涂层的水蒸汽透射率（MVTR）小于 $0.015\text{g/m}^2\text{天}$ ，该值使用 ASTM F-1219 在 50 摄氏度下测量。在高自偏压和低压力（大约 5-20 毫托）下沉积的至少 1000 埃（100nm）厚度的屏蔽涂层导致了优良的低水蒸汽透过率。

将无定形类金刚石膜层或涂层沉积在使用在至少 0.1W/cm^2 的正向功率下操作的 RF 源供电的电极上。构造真空室使得这些操作条件在电极上导致非常高（ $>500\text{V}$ ）的负电势。由于具有高基底偏差的离子轰击（如，离子增强的），形成的涂层具有非常低的自由体积。如果需要，电极可以被水冷却。在多个实施例中，定量引入硅氧烷源（例如蒸发的硅油），使得所得的等离子体形成的涂层是柔性的。这些涂层具有高的透光性。为有助于保持等离子体以及改变无定形类金刚石膜层或涂层的特性，任何另外可用的处理气体（例如氧气、氮气和/或氨气）可以与硅氧烷和可选的硅烷一起使用。根据需要，可以采用另外的处理气体的组合。

无定形类金刚石膜层或涂层可以用于多种类型的电子器件（如，有机电子器件）应用中，例如有机电致发光薄膜、有机光伏器件、薄膜晶体管和其他这些器件。具有无定形类金刚石膜层或涂层的电子器件制品可以用于制造柔性电子器件，例如用作显示器、固态照明或招牌中的部件的 OLED；有机晶体管；有机光伏器件（OPV）、硅光伏器

件和三元光伏器件；液晶显示器（LCD）和其他照明器件。可以利用本文所述的受保护电子器件制品的可用制品的部分列表包括手机、MP3播放器、PDA、电视机、DVD播放器、灯具、POP指示牌、告示板、液晶显示器等。

这些无定形类金刚石膜层或涂层可以用来直接封装电子器件，并且无定形类金刚石膜层或膜可以用作封装电子器件的盖子。由于使用上述离子增强等离子体化学气相沉积条件生成的无定形类金刚石膜层或涂层的良好屏蔽性能，因此可以在较低的成本下生产出具有较好性能的这些器件。

术语“聚合物”是指均聚物和共聚物，以及可以在可混溶共混物中例如通过共挤出或通过反应（包括，例如酯交换反应）形成的均聚物或共聚物。术语“聚合物”还包括等离子体沉积的聚合物。术语“共聚物”包括无规共聚物和嵌段共聚物。术语“可固化的聚合物”包括交联和非交联的聚合物。术语“交联”聚合物是指聚合物链通过共价化学键结合在一起（通常经由交联分子或者基团）以形成网状聚合物的那些聚合物。交联聚合物通常通过不溶性来表征，但在存在适合的溶剂下会表现出溶胀性。

术语“可见光透过的”支承件、层、组件或器件是指在光谱的可见光部分的平均透射（ T_{vis} ）为至少约 20%（沿着法向轴测量）的支承件、层、组件或器件。

术语“无定形类金刚石膜”是指基本上（即，大于 95%）或完全地无定形玻璃，所述玻璃包含有机硅并可选地包含一个或多个选自包括碳、氢、氮、氧、氟、硫、钛和铜的组的另外组分。在某些实施例中可以存在其他元素。无定形类金刚石膜可以包含原子簇，以给出短距离的排序，但基本没有导致微观或宏观结晶度的中长距离排序，该结晶度会不利地分散具有 180 纳米（nm）至 800nm 的波长的辐射。

如本文所用，“包含”和“包括”以开放式使用，因此可以被解释为是指“包括，但不限于…”。

除非另外指明，在所有情况下，说明书和权利要求书中用来表述特征尺寸、数量和物理特性的所有数字均应理解为由术语“约”来修饰。因此，除有相反的指示外，在前述的说明书和所附权利要求中给出的数值参数均为近似值，这些近似值可能会根据本领域技术人员利用本文所公开的教导内容寻求获得的所需特性而有所不同。

由端点表述的数值范围包括归入该范围内的所有数值（如，1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4 和 5）以及在此范围内的任何范围。

除非所述内容另外明确指出，本说明书以及所附权利要求中的单数形式“一”、“一个”和“所述”涵盖了具有多个指代物的实施例。本说明书和所附权利要求中使用的术语“或”的含义通常包括“和/或”，除非上下文明确指出另外的情形。

有机硅、硅油或硅氧烷可以互换使用，是指具有结构单元 R_2SiO 的低聚或较高分子量的分子，其中 R 独立地选自氢、 (C_1-C_8) 的烷基、 (C_5-C_{18}) 的芳基、 (C_6-C_{26}) 的芳烷基或 (C_6-C_{26}) 的烷芳基。这些还可以称为聚有机硅氧烷并且包括硅原子和氧原子 $(-O-Si-O-Si-O-)$ 的交替链，硅原子的自由价通常连接至 R 基团，但还可以连接（交联）到第二链的氧原子和硅原子，形成延伸的网（高分子量）。

图 1 是具有无定形类金刚石膜、层或涂层 100 以降低或抑制水分和/或氧气或其他污染物大量转移向下面的基底或电子器件 102 的屏蔽组件的示意图。该组件可以表示需要或得益于保护以免受水分和/或氧气影响的任何类型的基底或电子器件，例如上述提供的对水分和/或氧气敏感的实例。例如，对于某些类型的电子或显示器件，氧气和/或水

分可以严重地降低它们的性能或寿命，因此涂层 100 在器件性能方面可以提供显著的优点。

在一些实施例中，无定形类金刚石膜、层或涂层 100 沉积到柔性膜 102 的一侧或两侧上。柔性膜 102 可以由任何可用的材料（例如聚合物和/或金属材料）形成。在这些实施例的某些中，电子器件形成或设置在无定形类金刚石膜 100 上，或邻近无定形类金刚石膜 100 形成或设置，或形成或设置到柔性膜 102 上。

虽然电子器件或柔性膜 102 示出为平面元件，应当理解，电子器件或柔性膜 102 可以具有任何形状。在多个实施例中，电子器件或柔性膜 102 包括具有表面形貌的非平面或结构化的表面。本公开将大致均匀的一层屏蔽涂层设置到结构化表面上，该结构化表面在形成表面特征的水平和竖直表面上。无定形类金刚石膜 100 可以为任何可用的厚度。在多个实施例中，无定形类金刚石膜 100 的厚度大于 500 埃，或大于 1,000 埃。在多个实施例中，无定形类金刚石膜 100 的厚度在 1,000 至 50,000 埃、或 1,000 至 25,000 埃、或 1,000 至 10,000 埃的范围内。

在一些实施例中，无定形类金刚石膜 100 包括通过改变或脉冲形成等离子体以用于沉积无定形类金刚石膜层 100 的处理气体形成的一个或多个无定形类金刚石膜层或一层无定形类金刚石膜层。例如，可以形成第一无定形类金刚石膜的基层，然后在第一层上形成第二无定形类金刚石膜的第二层，其中第一层的组成与第二层不同。在一些实施例中，第一无定形类金刚石膜层由硅油等离子体形成，然后第二无定形类金刚石膜层由硅油和硅烷等离子体形成。在其他实施例中，形成两个或多个交替组成的无定形类金刚石膜层以生成无定形类金刚石膜 100。

本公开的一个方面是用于从等离子体中沉积无定形类金刚石膜的

基底在沉积过程中经受强烈离子轰击。由于该离子轰击，所得的膜为致密的并且其密度可以由离子轰击的程度控制。此外，离子轰击将沉积的无定形类金刚石膜更好地覆盖在基底的表面特征或形貌上。在多个实施例中，重要的是在表面形貌上，尤其是在基底上的台阶和缺陷位点上保形地（conformally）沉积无定形类金刚石膜。在存在离子轰击的情况下，改善沉积物质的表面移动性，导致改善的台阶覆盖以及可能存在于基底表面上的任何缺陷上的覆盖。

在本公开中使用不对称电极系统实现离子轰击，其中用于沉积的制品设置在通电电极上（如下所述）。当与接地室壁相比时通过制备较小面积的通电电极获得不对称属性。在 1-100mTorr 的操作压力下获得的负 DC 自偏电压在 100-1500 伏特范围内。该电压的存在使得等离子体中的正离子朝向基底表面加速，导致基底表面的强烈离子轰击。

本公开一个令人惊奇的属性为电子器件（如，有机发光器件）没有被存在的导致强烈离子轰击的几百伏特的大的负 DC 自偏电压所损坏。就制造其他微电子器件而言，采取特别的措施以防止器件被离子轰击损坏。令人惊奇的是不仅有机电子器件没有被离子轰击损坏，还发现这些离子轰击对无定形类金刚石膜提供了改善的防水性能。

图 2 为层合屏蔽组件 110 的示意图，所述组件具有由保护下面的基底或电子器件 112 的交替的无定形类金刚石膜层 116、120 和聚合物层 114、118 制成的多层。图 3 为层合屏蔽组件 130 的示意图，所述组件具有由保护下面的基底或电子器件 132 的交替的不同类型的聚合物层（例如交替的聚合物层 136、140 和聚合物层 134、138）制成的多层。在该实例中，层 136 和 140 由第一类型的聚合物构成，层 134 和 138 由不同于第一类型的聚合物的第二类型的聚合物构成。任何高度交联的聚合物可以用于这些层，其实例在下面提供。无定形类金刚石膜可以设置在组件 130 上。每一组不同的聚合物（如，134 和 136），或包括无定形类金刚石膜的聚合物的组合（如，114 和 116）称为成对层，

组件可以包括任何数量的成对层。其还可以包括在成对层之间的各种类型的可选层，其实例在下面提供。

组件 110 和 130 可以包括任何数量的交替层或其他层。添加更多的层，通过增加它们对于氧气、水分或其他污染物的不渗透性可以改善组件的寿命。使用更多或多个层还可以有助于覆盖或封装在层内的缺陷。可以根据具体的实施方式或其他因素选择层的数量。

具有水分或氧屏蔽涂层的基底可以包括用于制备电子器件的任何类型的基底材料。例如通过使用玻璃或其他材料，基底可以为刚性的。例如通过使用塑料、金属或其他材料，基底还可以为弯曲或柔性的。基底可以为任何期望的形状，并且其可以为透明的或不透明的。在多个实施例中，电子器件基底为柔性塑性材料，包括热塑性膜，例如聚酯（例如，PET）、聚丙烯酸酯（例如，聚甲基丙烯酸甲酯）、聚碳酸酯、聚丙烯、高或低密度聚乙烯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚砒、聚醚砒、聚氨酯、聚酰胺、聚乙烯醇缩丁醛、聚氯乙烯、聚偏二氟乙烯和聚乙烯硫化物（polyethylene sulfide），和热固性膜，例如纤维素衍生物、聚酰亚胺、聚酰亚胺苯并恶唑和聚苯并恶唑。

其他用于基底的合适的材料包括三氟氯乙烯-偏二氟乙烯共聚物（CTFE/VDF）、乙烯-三氟氯乙烯共聚物（ECTFE）、乙烯-四氟乙烯共聚物（ETFE）、氟化的乙烯-丙烯共聚物（FEP）、聚三氟氯乙烯（PCTFE）、全氟烷基-四氟乙烯共聚物（PFA）、聚四氟乙烯（PTFE）、聚偏二氟乙烯（PVDF）、聚氟乙烯（PVF）、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物（TFE/HFP）、四氟乙烯-六氟丙烯-偏二氟乙烯三聚物（THV）、聚三氟氯乙烯（PCTFE）、六氟丙烯-偏二氟乙烯共聚物（HFP/VDF）、四氟乙烯-丙烯共聚物（TFE/P）以及四氟乙烯-全氟甲基醚共聚物（TFE/PFMe）。

用于基底的其他合适的材料包括金属和金属合金。用于基底的金

属的实例包括铜、银、镍、铬、锡、金、铟、铁、锌和铝。用于基底的金属合金的实例包括这些列出的金属的合金。用于基底的另外特别合适的材料为钢。例如，对于柔性器件可以使用箔实施金属和金属合金。金属或金属合金基底可以包括另外的材料，例如在聚合物膜上的金属涂层。

可选的基底包括具有高玻璃化转变温度 (T_g) 的屏蔽的材料，优选地为使用热定形、在张力下退火或其他技术使热稳定化的材料，其他技术在至少高达不约束支承件的热稳定温度将阻止收缩。如果支承件还没有热稳定，则其优选地具有大于聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA, $T_g=105^\circ\text{C}$) 的 T_g 的 T_g 。更优选地，支承件的 T_g 至少为约 110°C ，或至少约 120°C ，或至少约 128°C 。除了热稳定的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (HSPET)，其他优选的支承件包括其他热稳定的高 T_g 聚酯、PMMA、苯乙烯/丙烯腈 (SAN, $T_g=110^\circ\text{C}$)、苯乙烯/马来酸酐 (SMA, $T_g=115^\circ\text{C}$)、聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN, $T_g=\text{约 } 120^\circ\text{C}$)、聚甲醛 (POM, $T_g=\text{约 } 125^\circ\text{C}$)、聚乙烯基萘 (PVN, $T_g=\text{约 } 135^\circ\text{C}$)、聚醚醚酮 (PEEK, $T_g=\text{约 } 145^\circ\text{C}$)、聚芳醚酮 (PAEK, $T_g=145^\circ\text{C}$)、高 T_g 含氟聚合物 (如，六氟丙烯、四氟乙烯和乙烯的 DYNELTM HTE 三元共聚物, $T_g=\text{约 } 149^\circ\text{C}$)、聚碳酸酯 (PC, $T_g=\text{约 } 150^\circ\text{C}$)、聚 α -甲基苯乙烯 ($T_g=\text{约 } 175^\circ\text{C}$)、聚芳香酯 (PAR, $T_g=325^\circ\text{C}$)、茚聚酯 (FPE, $T_g=325^\circ\text{C}$)、聚降冰片烯 (PCO, $T_g=330^\circ\text{C}$)、聚砜 (PSul, $T_g=\text{约 } 195^\circ\text{C}$)、聚苯醚 (PPO, $T_g=\text{约 } 200^\circ\text{C}$)、聚醚酰亚胺 (PEI, $T_g=\text{约 } 218^\circ\text{C}$)、聚芳砜 (PAS, $T_g=220^\circ\text{C}$)、聚醚砜 (PES, $T_g=\text{约 } 225^\circ\text{C}$)、聚酰胺酰亚胺 (PAI, $T_g=\text{约 } 275^\circ\text{C}$)、聚酰亚胺 ($T_g=\text{约 } 300^\circ\text{C}$) 和聚邻苯二甲酰亚胺 (120°C 的热挠曲温度)。对于材料成本是重要的应用而言，由 HSPET 和 PEN 制备的支承件是尤其优选的。对于屏蔽性能是非常重要的应用而言，可以采用更昂贵的材料制成的支承件。在多个实施例中，电子器件基底的厚度约为 0.01 毫米 (mm) 至约 1mm，或约 0.05mm 至约 0.25mm。

无定形类金刚石膜为包括大量的呈现类金刚石特性的碳、硅（或有机硅）和氧的无定形碳系统。在这些膜中，不含氢的情况下，存在至少 5% 的碳、大量硅（通常至少 25%）和不超过 50% 的氧。相当高量的硅与显著量的氧和大量的碳的独特组合使这些膜高度透明并且柔韧（不像玻璃）。

无定形类金刚石薄膜可以具有多种透光性。根据组成，在多种频率下无定形类金刚石膜可以具有增加的透光性。然而，在具体实施方式中，无定形类金刚石膜（当大约一个微米厚时）在约 250nm 至约 800nm 并且更优选地在约 400nm 至约 800nm 的基本上所有的波长处为至少 70% 透过辐射。无定形类金刚石膜的消光系数如下：对于 1 微米厚的膜 70% 的透射，对应于在 400nm 和 800nm 之间的可见波长范围内小于 0.02 的消光系数（ k ）。

由于在特定材料中碳原子的排列和分子间的键，类金刚石膜具有显著不同于本公开的无定形类金刚石膜的特性，这些类金刚石膜已在前面描述。分子间键的类型和量由红外（IR）和核磁共振（NMR）光谱确定。碳沉积大体上包含两种类型的碳-碳键：三角形石墨键（ sp^2 ）和四面体金刚石键（ sp^3 ）。金刚石由几乎所有的四面体键构成，而类金刚石膜由大约 50% 至 90% 的四面体键构成，石墨由几乎所有的三角形键构成。

碳系统的结晶度和键特征确定了该沉积的物理和化学性质。金刚石为晶体，然而类金刚石膜为非晶体的玻璃态无定形材料，如通过 X 射线衍射所测定的。金刚石基本上为纯碳，然而类金刚石膜包含大量非碳组分，包括硅。

在环境压力下，金刚石在任何材料中具有最高堆积密度、或克原子密度（GAD）。其 GAD 为 0.28 克原子/立方厘米。无定形类金刚石膜的 GAD 范围为约 0.20 至 0.28 克原子/立方厘米。相比之下，石墨的

GAD 为 0.18 克原子/立方厘米。类金刚石膜的高填充密度很好地阻止液体或气体材料的扩散。通过测量材料的重量和厚度进行计算克原子密度。术语“克原子”是指以克表示的材料的原子重量。

无定形类金刚石膜为类金刚石，因为除了上述类似于金刚石的物理特性，其还具有多个理想的金刚石的性能特性，例如极高的硬度（通常 1000 至 2000kg/mm²）、高电阻率（常常 10⁹ 至 10¹³ohm-cm）、低的摩擦系数（例如，0.1），以及在宽范围的波长上的透光性（在 400nm 至 800nm 范围内约 0.01 和 0.02 之间的典型消光系数）。

金刚石膜还具有一些特性，在多种应用中，这些特性使得它们比起无定形类金刚石膜不太有益。金刚石膜通常具有由电子显微镜确定的晶粒结构。晶界是基底化学侵蚀和劣化的路径，并且还引起光化学辐射的散射。如由电子显微镜确定的，无定形类金刚石膜不具有晶粒结构，因此很好地适用于其中光化学辐射将通过膜的应用。金刚石膜的多晶结构使得光从晶界散射。

在生成无定形类金刚石膜的过程中，可以将多种附加组分掺入到基本 SiOCH 组合物中。这些附加组分可以用于改变和提高无定形类金刚石膜赋予电子器件基底的特性。例如，可以期望的是进一步提高屏蔽和表面性能。

附加组分可以包括氢（如果还没有掺入）、氮、氟、硫、钛或铜的一种或多种。其他附加组分也可以是有利的。氢的加入促进四面体键的形成。氟的加入尤其可用于提高无定形类金刚石膜的屏蔽和表面特性，包括分散到不相容的基质中的能力。氮的加入可以用来提高抗氧化能力并且增加导电率。硫的加入可以提供粘合力。钛的加入往往提高粘合力以及扩散和屏蔽特性。

这些无定形类金刚石材料可以被看作是等离子体聚合物的形式，

所述等离子聚合物可以使用例如蒸汽源沉积到组件上。术语“等离子体聚合物”适用于通过使用在低温下气相中的前体单体和/或低聚物由等离子体合成的一类材料。前体分子由存在于等离子体中的高能电子断裂以形成自由基物质。这些自由基物质在基底表面反应，导致聚合物薄膜增长。由于在气相和基底两者中反应方法的非特异性，所得的聚合物膜为在本质上是高度交联的和无定形的。

通常，这些等离子体聚合物由于烃和含碳官能团（例如 CH_3 、 CH_2 、 CH 、 Si-C 、 Si-CH_3 、 Al-C 、 Si-O-CH_3 、 Si-O-Si 等）的存在本身具有有机特征。可以通过分析技术（例如 IR、核磁共振（NMR）和二次离子质谱（SIMS）光谱）确定这些官能团的存在。膜中的碳含量可以通过化学分析电子光谱（ESCA）定量。

不是所有的等离子体沉积方法都会生成等离子体聚合物。很多情况下在高的基底温度下通过等离子体增强化学气相沉积沉积无机薄膜，以生成薄的无机膜，例如无定形硅、硅氧化物、硅氮化物、铝氮化物等。低温方法可以用于无机前体，例如硅烷（ SiH_4 ）和氨（ NH_3 ）。在一些情况下，存在于前体中的有机组分通过使用过量氧气流给料前体混合物在等离子体中去除。富含硅的膜由四甲基二硅氧烷（TMDSO）-氧混合物制得，其中氧气流速是 TMDSO 流速的 10 倍。这些情况下制备的膜中氧对硅的比率约为 2，接近于二氧化硅中氧对硅的比率。

本公开的无定形类金刚石膜层与其他无机等离子体沉积的薄膜的区别在于，膜中氧对硅的比率以及存在于膜中的碳和硅氧烷特征的量。当表面分析技术（例如 ESCA）用于分析时，可以在不含氢的基础上获得膜的元素原子组成。本公开的无定形类金刚石膜在它们的无机组分中基本上是亚化学计量的，并且基本上富含碳，这示出了它们的有机特征。在例如含硅的膜中，就无定形类金刚石膜而言氧对硅的比率优选地在 1.8 以下（二氧化硅的比率为 2.0），或 1.5 以下，并且碳含量在约 5 至 50% 的范围内。此外，膜的有机硅氧烷结构（即，硅氧烷部

分)可以通过膜的 IR 光谱检测, Si-O-Si 基团的存在通过二次离子质谱 (SIMS) 检测到。

包括硅氧烷的无定形类金刚石膜涂层或膜与其他膜相比的一个优点是它们的耐断裂性。在施加的应力或膜制造中产生的固有应力下, 无定形类金刚石膜涂层固有地耐断裂。另外无定形类金刚石膜比起其他等离子屏蔽膜可以以更大的厚度形成, 例如, 1000 至 25000 埃。

用于多层叠堆的屏蔽组件的聚合物层优选地为可交联的。交联的聚合物层位于基底或其他层的上面, 并且其可以由多种材料形成。优选地聚合物层在下面层上就地交联。如果需要, 可以使用常规涂布方法涂敷聚合物层, 例如辊涂(如凹版辊涂布)或喷涂(如静电喷涂), 然后使用例如紫外(UV)辐射进行交联。如在本说明书中描述的, 更优选地聚合物层通过闪蒸、气相沉积和单体交联形成。可挥发的(甲基)丙烯酸酯单体优选地用于该方法中, 可挥发的丙烯酸酯单体是尤其优选的。优选的(甲基)丙烯酸酯的分子量在约 150 至约 600, 或约 200 至约 400 的范围内。其他优选的(甲基)丙烯酸酯的每分子的分子量对丙烯酸酯官能团的数量比率值在约 150 至约 600g/摩尔/(甲基)丙烯酸酯基团, 或约 200 至约 400g/摩尔/(甲基)丙烯酸酯基团范围内。可以在较高的分子量范围或比率(如, 约 400 至约 3000 分子量或约 400 至约 3000g/摩尔/(甲基)丙烯酸酯基团)下使用氟化的(甲基)丙烯酸酯。通过冷却支承件可以提高涂布效率。特别优选的单体包括多官能(甲基)丙烯酸酯, 单独使用或与其他多官能或单官能(甲基)丙烯酸酯结合使用, 例如二丙烯酸己二醇酯、丙烯酸乙氧基乙酯、丙烯酸苯氧基乙酯、(一)丙烯酸氰基乙酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸 β -羧乙酯、丙烯酸四氢糠基酯、丙烯酸二腈酯、丙烯酸五氟苯基酯、丙烯酸硝基苯基酯、丙烯酸 2-苯氧基乙酯、甲基丙烯酸 2-苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2,2,2-三氟甲酯、二丙烯酸二乙二醇酯、二丙烯酸三乙二醇酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、二丙烯酸三丙二醇酯、二

丙烯酸四乙二醇酯、二丙烯酸新戊二醇酯、丙氧基化的二丙烯酸新戊二醇酯、二丙烯酸聚乙二醇酯、二丙烯酸四乙二醇酯、双酚 A 环氧二丙烯酸酯、二甲基丙烯酸 1,6-己二醇酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸三丙烯酸酯、三丙烯酸季戊四醇酯、丙烯酸苯硫基乙酯、丙烯酸萘氧基乙酯、得自 UCB 化工公司的 IRR-214 环状二丙烯酸酯、得自 Rad-Cure 有限公司的环氧丙烯酸酯 RDX80095, 以及它们的混合物。多种其他可固化的材料可以包含在交联的聚合物层中, 例如, 乙烯基醚、乙烯基萘、丙烯腈、以及它们的混合物。

用于聚合物层的可选材料包括具有大于或等于 HSPET 的 T_g 的材料。可以采用多种可选的聚合物材料。形成适当高的 T_g 聚合物的可挥发单体是尤其优选的。优选地, 可选的聚合物层的 T_g 大于 PMMA 的 T_g , 更优选地 T_g 为至少约 110°C, 还更优选地至少约 150°C, 并且最优选地至少约 200°C。可以用于形成该层的尤其优选的单体包括聚氨酯丙烯酸酯(如, CN-968, T_g =约 84°C 和 CN-983, T_g =约 90°C, 两者均可从沙多玛(Sartomer)公司商购获得)、丙烯酸异冰片酯(如, SR-506, 可从沙多玛公司商购获得, T_g =约 88°C)、五丙烯酸二季戊四醇酯(如, SR-399, 可从沙多玛公司商购获得, T_g =约 90°C)、环氧丙烯酸酯与苯乙烯的共混物(如, CN-120S80, 可从沙多玛公司商购获得, T_g =约 95°C)、双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯(如, SR-355, 可从沙多玛公司商购获得, T_g =约 98°C)、二丙烯酸二乙二醇酯(如, SR-230, 可从沙多玛公司商购获得, T_g =约 100°C)、二丙烯酸 1,3-丁二醇酯(如, SR-212, 可从沙多玛公司商购获得, T_g =约 101°C)、五丙烯酸酯(如, SR-9041, 可从沙多玛公司商购获得, T_g =约 102°C)、四丙烯酸季戊四醇酯(如, SR-295, 可从沙多玛公司商购获得, T_g =约 103°C)、三丙烯酸季戊四醇酯(如, SR-444 可从沙多玛公司商购获得, T_g =约 103°C)、乙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(如, SR-454, 可从沙多玛公司商购获得, T_g =约 103°C)、乙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(如, SR-454HP, 可从沙多玛公司商购获得, T_g =约 103°C)、

烷氧基化的三官能团丙烯酸酯（如，SR-9008，可从沙多玛公司商购获得， T_g =约 103℃）、二丙烯酸二丙二醇酯（如，SR-508，可从沙多玛公司商购获得， T_g =约 104℃）、二丙烯酸新戊二醇酯（如，SR-247，可从沙多玛公司商购获得， T_g =约 107℃）、乙氧基化的（4）双酚 A 二丙烯酸酯（如，CD-450 可从沙多玛公司商购获得， T_g =约 108℃）、二丙烯酸环己烷二甲醇酯（如，CD-406 可从沙多玛公司商购获得， T_g =约 110℃）、甲基丙烯酸异冰片酯（如，SR-423 可从沙多玛公司商购获得， T_g =约 110℃）、环二丙烯酸酯（如，IRR-214 可从沙多玛公司商购获得， T_g =约 208℃）和三（2-羟乙基）异氰脲酸三丙烯酸酯（如，SR-368，可从沙多玛公司商购获得， T_g =约 272℃）、上述甲基丙烯酸酯的丙烯酸酯和上述丙烯酸酯的甲基丙烯酸酯。

可选的层可以包括官能结合到屏蔽涂层内或与之相邻的“吸气剂”或“干燥剂”层；在美国专利申请 Nos. 2006-0063015 和 2006-0061272 中描述了这些层的实例。吸气剂层包括具有吸收或去活化氧气的材料的层，干燥剂层包括具有吸收或去活化水的材料的层。

可选的层可以包括封装膜，例如屏蔽层、光学膜或结构化的膜。例如，光学膜可以包括光提取膜、扩散器或偏振器。结构化的膜可以包括具有微结构化（微米级）特征（例如棱镜、凹槽或小透镜）的膜。

在一些实施例中，屏蔽层包括一个或多个无机屏蔽层。当使用多个这种层时，无机屏蔽层不一定是相同的。可以采用多种无机屏蔽材料。优选的无机屏蔽材料包括金属氧化物、金属氮化物、金属碳化物、金属氧氮化物、金属氧硼化物以及它们的组合，如，硅氧化物（例如二氧化硅）、铝氧化物（例如氧化铝）、钛氧化物（例如二氧化钛）、铟氧化物、锡氧化物、铟锡氧化物（“ITO”）、钽氧化物、锆氧化物、铌氧化物、硼碳化物、钨碳化物、硅碳化物、铝氮化物、硅氮化物、硼氮化物、铝氧氮化物、硅氧氮化物、硼氧氮化物、锆氧硼化物、钛氧硼化物以及它们的组合。铟锡氧化物、硅氧化物、铝氧化物以及它

们的组合是尤其优选的无机屏蔽材料。ITO 是一类特殊陶瓷材料的实例，这类特殊陶瓷材料在合适选择每个元素组成的相对比例的情况下可以导电。

当掺入到组件中时，优选地使用在膜金属化领域中采用的技术（例如溅射（如，阴极或平面磁控溅射）、蒸镀（如，电阻或电子束蒸镀）、化学气相沉积、电镀等）形成无机屏蔽层。更优选地使用溅射（如，反应性溅射）形成无机屏蔽层。或者，它们可以由原子层沉积形成，其可以有助于在屏蔽涂层中密封销孔。

与低能技术相比（例如常规的化学气相沉积方法），当无机层通过高能沉积技术（例如溅射）形成时已观察到增强的屏蔽特性。不受理论的约束，据信增强的特性是由于浓缩物质在较大动能下到达基底形成的，由于压实导致低的空隙比率。每个无机屏蔽层的光滑度和连续性和其对下面层的粘合力可以通过例如在上面描述的那些预处理（如，等离子体预处理）增强。

屏蔽组件还可以具有保护聚合物表涂层。如果需要，可以使用常规的涂布方法（例如辊涂（如，凹版辊涂）、喷涂（如，静电喷涂）或等离子体沉积）涂敷表涂层聚合物层。在表涂层聚合物层形成之前可以使用预处理（如，等离子体预处理）。表涂层聚合物层所需的化学组成和厚度将部分取决于下面层的性质和表面形貌、屏蔽组件可能暴露于的风险以及可适用的设备需求。表涂层聚合物层的厚度优选地足够提供平滑的、无缺陷的表面，该表面将保护下面层不受普通风险的影响。

可以通过将一层单体或低聚物涂敷至基底并交联层以就地形成聚合物来形成聚合物层，这可以例如通过如闪蒸和气相沉积可辐射交联的单体，随后使用例如电子束装置、紫外光源、放电装置或其他合适的装置交联实现。通过冷却支承件可以提高涂布效率。还可以使用常

规涂布方法（例如辊涂（如凹版辊涂）、喷涂（如静电喷涂）或等离子体沉积）将单体或低聚物涂敷到基底上，然后如上面所述交联。还可以通过涂敷在溶剂中包含低聚物或聚合物的层并且干燥这样涂敷的层以移除溶剂来形成聚合物层。更优选地，通过闪蒸和气相沉积，然后就地交联形成聚合物层。

在美国专利 No. 5,888,594 中描述了制备屏蔽组件的滚筒式制造方法（幅材方法）。除了幅材方法，可以以例如在下面实例中描述的那些批量方法制备屏蔽组件。

有机电子器件（例如 OLED 器件、OPV 和有机晶体管）往往对于在环境大气中存在的氧气和水分敏感。本公开的实施例包括使用离子增强等离子体化学气相沉积方法，其生成具有优良屏蔽水蒸汽性能的无定形类金刚石涂层。在一个具体实施例中，无定形类金刚石屏蔽涂层直接沉积到裸露的 OLED 器件上，该沉积方法至少不引起器件性能的显著劣化。在第二实施例中，屏蔽涂层直接沉积到此前用保护膜（如，聚合物膜）封装的 OLED 器件上，该保护膜紧密接触 OLED 结构，该沉积方法至少不引起器件性能的显著劣化。在第三实施例中，屏蔽涂层直接沉积到此前用保护膜（如，聚合物膜）封装的 OLED 器件上，该保护膜不紧密接触 OLED 结构，该沉积方法至少不引起器件性能的显著劣化。在另外的实施例中，还可以将屏蔽涂层涂敷到与载有器件的表面相对的器件基底的表面上。在其他实施例中，无定形类金刚石涂层沉积到基底上，有机电子器件形成或沉积在无定形类金刚石涂布的基底任一侧上，然后屏蔽膜形成或层合到有机电子器件上，其中屏蔽膜为无定形类金刚石涂层、聚合物屏蔽层、或一个或多个无定形类金刚石层和聚合物层的组合。还能设想出这些实施例的任何组合。

OLED 通常为在基底（例如玻璃或透明塑料）上形成的薄膜结构。有机电致发光（EL）材料的发光层和可选的相邻半导体层位于阴极和阳极之间。例如，EL 材料可以被夹在或交叉在（例如）阴极和阳极之

间。作为对常规 OLED 器件的替代形式，可以使用发光电化学电池，其实例在美国专利 No. 5,682,043 中描述。半导体层可以为空穴注入（正电荷）或电子注入（负电荷）层并且还包括有机材料。用于发光层的材料可以选自多种有机 EL 材料。有机发光层本身可以包括多个亚层，每一个包括不同的有机 EL 材料。有机 EL 材料的实例包括下列：气相沉积的小分子材料；溶液涂布的发光聚合物和由旋涂、喷墨印刷或丝网印刷涂敷的小分子。有机 EL 材料可以通过激光引发的热成像（LITI）转移到接受体以制备 LITI 图案化的器件。OLED 器件可以包括无源矩阵 OLED 或有源矩阵 OLED。器件还可以包括用于驱动它们的其他部件，例如导线和天线。

图 4A-4C、5A-5C 和 6A-6C 示出屏蔽组件的多种示例性实施例的示意图。图 4A（示出构造）示出具有有机器件 302、阴极 304、无定形类金刚石膜 306、阳极导线 308、基底 310 和阴极导线 312 的器件。图 4B（示出构造）示出具有有机器件 314、阴极 316、无定形类金刚石膜 318、阳极导线 320、基底 322 和阴极导线 324 的器件。图 4C（示出结构）示出具有有机器件 326、阴极 328、无定形类金刚石膜 330、阳极导线 332、基底 334、阴极导线 336 和触点通路 338 的器件。通路可以使用（例如）通路导电粘合剂、银墨或焊接电连接到阴极和阳极导线或其他电极。

图 5A（示出构造）示出具有有机器件 340、粘合剂 342、阴极 344、覆盖膜 346、无定形类金刚石膜 348、阳极导线 350、基底 352 和阴极导线 354 的器件。图 5B（示出构造）示出具有有机器件 356、粘合剂 358、阴极 360、覆盖膜 362、无定形类金刚石膜 364、阳极导线 366、基底 368 和阴极导线 370 的器件。图 5C（示出构造）示出具有有机器件 372、粘合剂 374、阴极 376、覆盖膜 378、无定形类金刚石膜 380、阳极导线 382、基底 384、阴极导线 386 和触点通路 388 的器件。

图 6A（示出构造）示出具有有机器件 390、开放空间 392、阴极

394、覆盖膜 396、无定形类金刚石膜 398、阳极导线 400、基底 402、粘合剂 404 和阴极导线 406 的器件。图 6B（示出构造）示出具有有机器件 408、开放空间 410、阴极 412、覆盖膜 414、无定形类金刚石膜 416、阳极导线 418、基底 420、粘合剂 422 和阴极导线 424 的器件。图 6C（示出构造）示出具有有机器件 426、开放空间 428、阴极 430、覆盖膜 432、无定形类金刚石膜 434、触点通路 436、阳极导线 438、基底 440、粘合剂 442 和阴极导线 444 的器件。

在图 4A-4C、5A-5C 和 6A-6C 中，可以使用例如下列方式实现所述的元件：有机器件可以包括 OLED 或任何有机电子器件；电子器件基底可以包括上述指明的包括柔性或刚性材料的那些基底材料的任何一个；阳极、阴极和触点通路（或其他类型的电极，例如用于晶体管的源极、漏极和门极）可以包括金属或任何导电元件；粘合剂可以包括能够将两种或多种组分粘合在一起的任何材料，例如光学粘合剂；覆盖膜可以包括此前描述用于基底的例如聚合物层或膜（例如 PET）的任何材料和例如玻璃和金属的刚性材料；并且无定形类金刚石膜可以包括如上描述的无定形类金刚石膜或其他无定形类金刚石膜。另外，在图 6A-6C、7A-7C 和 8A-8C 中示出的器件的封装或保护层可以重复以形成任何数量的成对层，并且器件可以可选地包括另外的层，例如上述指明的那些。

可以通过交错封装膜的层与层之间的导电通路形成电触点，以代替触点通路。可以通过用薄膜封装剂首先（例如）通过荫罩涂布有机电子器件的相当大一部分（通常超过一半），使得器件电极的一部分仍然暴露，来形成这种触点。然后通过不同的掩模使导电膜（例如金属或透明的导电氧化物）沉积，使得使用暴露的电极制备触点，并且导电膜的一部分布置在初始封装膜上。然后沉积第二封装膜，使得器件的暴露部分以及第一封装膜和导电膜的一部分被覆盖。最终结果得到被薄膜封装剂覆盖的有机电子器件和从电极到器件外部的导电通路。

这种类型的封装尤其可以用于直接驱动的 OLED 固态发光和标牌应用，因为需要的底部电极的图案化最小。可以沉积具有交错导体的多层，并且可以在单一基底上形成至多个电极的导电通路。薄膜封装剂可以包括 DLF、溅射的氧化物、等离子体聚合的膜、热沉积的材料（例如 SiO 和 GeO）和聚合物/屏蔽多层。

还可以结合本公开的多种实施例。例如，可以用图 4A-4C 示出的实施例中示出的无定形类金刚石膜直接封装 OLED 器件，然后层合保护膜和第二层无定形类金刚石膜；本质上，这结合了在图 4A-4C 和 5A-5C 中示出的实施例。

本发明实施例的屏蔽涂层提供若干有利的特性。屏蔽涂层是硬的并且耐磨，提供改善的水分和/或氧气保护，其可以为单层或多层，具有良好的光学特性，并且可以提供封边粘合剂粘合线的方法，如在图 4C、5C 和 6C 中示出的。屏蔽涂层可以涂敷到柔性和刚性器件或基底上。

直接封装 OLED 提供可以在高速下进行的方法。无定形类金刚石膜沉积方法是快速的；已示出 60Å/秒的沉积速率，更高的速率也是可以的。无定形类金刚石膜沉积方法可以提供单层直接封装，但是在一些情况下多层可以是可取的。如上述和在实例中描述的，离子增强等离子体沉积方法不损坏 OLED 器件层。已经发现的是，使用硅油降低在之前沉积的类金刚石膜中发现的应力。在类金刚石膜涂层中的应力可以在某些情况下引起 OLED 器件构造或外形的剥离。具体地讲，仅使用硅氧烷作为碳源形成的至少一个无定形类金刚石层导致在最终封装的有机电子器件中显著降低的应力，使得检测不到在最终封装的有机电子器件中的剥离或断裂。如果需要，可以在无定形类金刚石膜封装之前通过将保护涂层和/或应力消除涂层放置到 OLED 顶部来消除在本文所述的无定形类金刚石涂层中的任何残余应力（如果存在的话）。

保护涂层可以包括（例如）金属膜或陶瓷膜，例如一氧化硅或氧化硼。氧化硼还可以起到干燥剂层的作用。金属保护膜会需要绝缘垫层以避免在器件上的单个发射区域之间的不期望的电短路。应力消除涂层还可以包括在无定形类金刚石膜封装之前的 OLED 顶上的有机涂层。

一种施加应力降低涂层的方法包括在无定形类金刚石膜沉积之前在 OLED 顶上沉积可变形材料层。例如，可以在真空中从受热的坩埚中气相沉积铜酞菁或有机类玻璃材料作为 OLED 器件制造方法中最后的步骤。可以通过松弛、变形或剥离这些层来消除在后续无定形类金刚石膜层中的应力，从而抑制 OLED 器件层的剥离。

施加保护涂层和/或应力消除涂层的另一种方法包括将覆盖膜粘结性地合到 OLED 上。覆盖膜可以为转移粘合剂层，例如 Thermobond™ 热熔粘合剂或其可以为 PET、PEN 等，或例如涂布有粘合剂层的超屏蔽膜的屏蔽膜。具有应力减轻的实施例的实例包括在图 5A 中示出的构造，没有覆盖膜 346。超屏蔽膜包括多层膜，所述多层膜例如通过将两种无机介质材料顺序地真空沉积在玻璃或其他合适的基底上的多个层中，或者真空沉积无机材料和有机聚合物交替层而制成，如在美国专利 Nos. 5,440,446、5,877,895 和 6,010,751 中描述的。

裸露粘合剂或 PET 和 PEN 膜层可以提供足够的保护，使得 OLED 器件能够在环境条件下转移到无定形类金刚石膜封装工具。超屏蔽膜可以提供足够的封装以使器件寿命延长。在封装膜顶上沉积无定形类金刚石膜涂层密封了粘合剂粘合线的边缘并且在封装膜表面上提供另外的屏蔽涂层。基底还可以包括非屏蔽基底材料，在这种情况下无定形类金刚石膜还可以用于封装在图 4B、4C、5B、5C、6B 和 6C 中示出的基底。

无定形类金刚石膜沉积方法的另外的优点为，其已在滚筒式格式中表明。因此，无定形类金刚石膜封装方法（包括保护应力减轻和/或

覆盖膜层的使用)很好地适用于 OLED 幅材制造方法。方法可以用在顶部发射和底部发射 OLED 器件构造上。

现将结合下列非限制性实例描述本发明的实施例。

实例

实例 1

如图 7 所示, 等离子体沉积系统 450 用于将无定形类金刚石膜沉积到器件 456 上。系统 450 包括铝真空室 452, 所述铝真空室包含 12"×12"底电极, 室壁起到反电极作用。通电电极和接地电极之间的间距为三英寸。由于反电极的表面积较大, 系统可以被认为非对称的, 导致在将要被涂布的基底放置在其上的通电电极处产生大的鞘层电势。通过泵抽系统 454 抽吸室, 抽吸系统包括由机械泵(爱德华兹(Edwards)型号 No.80)支持的涡轮泵(普发(Pfeiffer)型号 No. TPH510)。当排空室时阀门起到将室从泵抽系统中分离的作用。

处理气体 455 和 457 通过质量流量控制器(布鲁克斯(Brooks)型号 No. 5850 S)计量, 并在歧管中混合, 然后它们通过平行于电极的枪钻孔 451 和 453 引入室中, 并通过相隔一英寸隔开的多个较小(0.060"直径)的孔连接到室。将硅氧烷源(即, 硅油)460 蒸汽 465 通过任何可用的装置提供到真空室。在一个实施例中, 硅油为设置在电连接到电源的石墨或炭布上的 460, 并将其在真空室内蒸发(通过将电流穿过炭布来加热炭布), 同时用法拉第(Faraday)笼使其从等离子体屏蔽。

气动式阀门起到将流量控制器从气体/蒸汽运输线中分离的作用。将处理气体(氧气 455(超高纯度 99.99%, 来自 Scott 特殊气体公司)和四甲基硅烷 457(TMS NMR 级, 99.9%, 来自西格玛奥德里奇(Sigma Aldrich)公司))远程保存在气柜中并通过 0.25"(直径)不锈钢气体线输送到质量流量控制器。根据泵抽系统的尺寸和类型, 在室中的典型基压低于 1×10^{-5} 托。室内的压力通过 0.1 托容量压力计(类型 390,

得自 MKS 仪器公司) 测量。

用 13.56MHz 射频电源 (Advanced Energy, 型号 RFPP-RF10S) 通过阻抗匹配网络 (Advanced Energy, 型号 RFPP-AM20) 为等离子体提供能量。通过改变负载线圈和并联电容改进 AM-20 阻抗网络, 以适应构建的等离子体系统。阻抗匹配网络起到自动地调节等离子体负载至电源的 50ohm 阻抗, 以最大化功率耦合的作用。在典型条件下, 反射功率小于入射功率的 2%。

通过在抽至 5×10^{-6} 托的钟罩蒸发器中的荫罩, 用常规的热气相沉积, 在图案化的 ITO 涂布的玻璃 (20 Ohm/sq, 得自俄亥俄州托莱多 (Toledo OH) 的 Midwest Micro-Devices LLC) 基底上, 制造包含四个可独立寻址的 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 像素的底部发射玻璃 OLED。沉积在图案化的 ITO 阳极的顶部上的 OLED 器件层为 (按沉积顺序): /NPD (在 $1\text{\AA}/\text{s}$ 下 $400\text{\AA}$)/掺杂有 C545T 的 AlQ (1%掺杂, 在 $1\text{\AA}/\text{s}$ 下 $300\text{\AA}$) /AlQ (在 $1\text{\AA}/\text{s}$ 下 $200\text{\AA}$) /LiF (在 $0.5\text{\AA}/\text{s}$ 下 $7\text{\AA}$) /Al (在 $25\text{\AA}/\text{s}$ 下 $2500\text{\AA}$)。

将未封装的玻璃四像素底部发光绿色 OLED 器件放置到上述的等离子体沉积室批量涂布机中并在图 7 中示出 (OLED 涂布侧朝上), 并且用 3M Scotch™ 811 可移除条带沿着器件的每一边固定到电极上, 如图 8 所示。图 8 中示出的构造示意性地示出条带 462、464、ITO 阴极片 466、阴极 468、有机电子器件 470、ITO 阳极 472、器件基底 474 和无定形类金刚石膜层 476。条带 (462 和 464) 在无定形类金刚石膜沉积期间抑制器件移动并且用作抑制无定形类金刚石膜沉积在 ITO 阴极和阳极引线的部分上的掩模, 从而允许在封装之后电接触。

将在图 7 示出的室中的系统 (图 8 示出的器件) 抽吸到基压 (低于约 1×10^{-3} 托) 并且在 150sccm 的流速下引入氧气, 这将产生约 7 至 8 毫托的压力。通过 10 秒暴露于氧气等离子体 (1000 瓦特 RF 功率) 给样品 (器件) 表面上底漆。在等离子体仍然点火的情况下, 将 1.7A

电流施加到石墨加热布，这使此前放置在炭布上的 0.6g 硅油样品（DMS-S12，宾夕法尼亚州莫里斯威尔市（Morrisville, PA）的 Gelest 有限公司）蒸发为 RF 等离子体。在不耗尽等离子体的情况下并且在 5 至 10 秒延迟之后，引入四甲基硅烷气体（50sccm），同时保持 150sccm 的氧气流量和 1.7A 电流穿过炭布 2 分钟。这在 OLED 器件顶上和周围生成大约 1000nm 厚度的无定形类金刚石膜。从等离子体室移出之后，当从一定角度观察器件时，可以在器件顶表面上看到几乎无色的和光学均匀的无定形类金刚石膜。除了这种膜之外，通过沉积方法视觉上不改变 OLED 器件。将无定形类金刚石膜封装的器件的电压和亮度操作特性与裸露的 OLED 器件相比，在无定形类金刚石膜封装的 OLED 和裸露的 OLED 器件之间没有测量到明显的差别。

实例 2

在实例 1 中描述的相同装置和步骤用于在第二 4 像素 OLED 器件上制备封装层。然而，TMS 的流量设置为零，这导致仅含有机硅的无定形类金刚石膜封装膜的形成。从等离子体室移出之后，当从一定角度观察器件时，可以在器件的顶表面上看到几乎无色的光学均匀的类型金刚石膜。除了这个膜之外，通过沉积方法视觉上不改变 OLED 器件。当与裸露的未封装的对照器件相比时，没有测量到性能上的显著差别。

实例 3

用 225sccm 流量的无水氨气代替氧气，在实例 1 中描述的相同装置和步骤用于在第二 4 像素 OLED 器件上制备封装层。这在 OLED 器件上和周围生成氮化物无定形类金刚石膜。从等离子体室移出之后，当从一定角度观察器件时，可以在器件的顶表面上看到几乎无色的光学均匀的类型金刚石膜。除了这个膜之外，通过沉积方法视觉上不改变 OLED 器件。当与裸露的未封装的对照器件相比时，没有测量到性能上的显著差别。

实例 4

使裸露的（也就是说，不企图保护 OLED 器件不受环境的影响）OLED 器件在 8V 下连续工作并且处在实验室的环境条件下。在大约 24 小时后器件完全失效。同时，将实例 1 的封装器件也在 8V 下连续工作并且处在实验室的环境条件下。在连续工作超过 1000 小时后器件仍然工作。

实例 5

从按照在实例 1、2 和 3 中示出的相同方法和材料步骤，从锗晶片（源）中测量红外透射光谱，所述锗晶片（源）上沉积有无定形类金刚石膜涂层。在实例 1 和 2 中，红外透射光谱在 1050cm^{-1} 至 1070cm^{-1} 范围内产生强吸收，表明存在 Si-O 键。在 830cm^{-1} 至 880cm^{-1} 范围内测量到两个另外的吸收，表明存在有机硅(-Si(CH₃)₂-O-Si(CH₃)₂-O-)键。当与实例 1 和 2 相比时，对于实例 3（使用无水氨气制备 DLF 膜）的红外测量示出显著的变化；在 Si-O 谱带（ 1050cm^{-1} 至 1070cm^{-1} ）中存在大的吸收降低，并且在有机硅谱带（ 830cm^{-1} 至 880cm^{-1} ）中吸收消失，表明在无定形类金刚石膜中用氮代替了氧。

实例 6

四像素 OLED 器件用实例 1 中描述的相同方法步骤和材料封装，并且进一步被两侧涂布有多层屏蔽涂层的 PEN 膜（0.005 英寸厚，杜邦帝人(Dupont Teijin)膜)封装。通过将具有压敏粘合剂(ARCclear[®] 90537, 宾夕法尼亚州格林罗克市的粘合剂研究公司 (Adhesives Research Inc., Glen Rock, PA))的屏蔽膜直接层合到无定形类金刚石膜封装的 OLED 器件的无定形类金刚石膜层上进行另外的封装。当与裸露的未封装的对照器件相比时，没有测量到器件性能上的差别。

因此，本发明公开了用于有机发光二极管器件的防水涂层的实施例。本领域的技术人员将会知道可以用除了本公开的那些实施例之外的实施例实施本发明。提供本发明所公开的实施例的目的是为了说明而不是限制，并且本发明仅仅受所附权利要求书限制。



图1

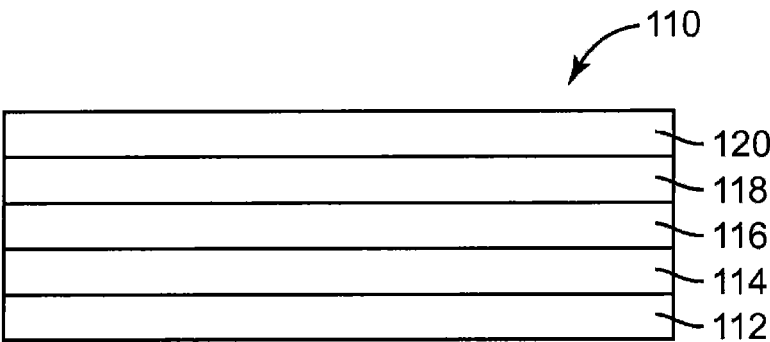


图2

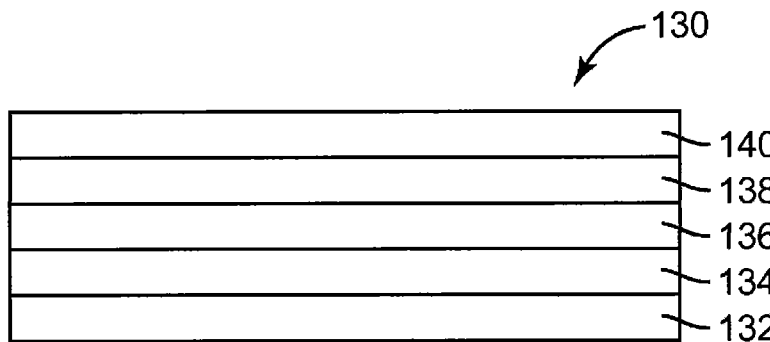


图3

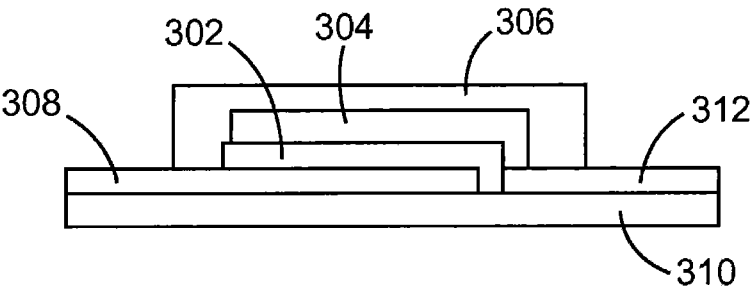


图4A

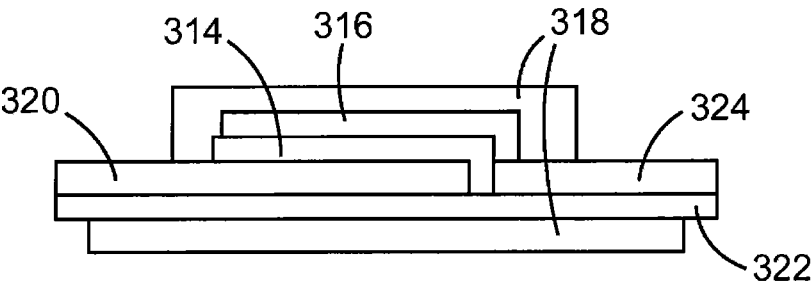


图4B

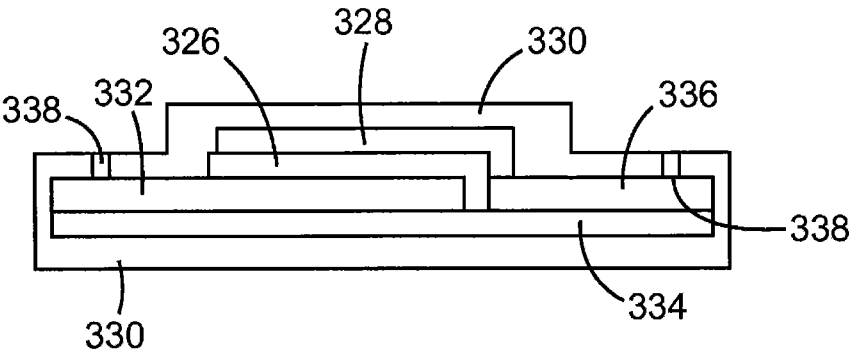


图4C

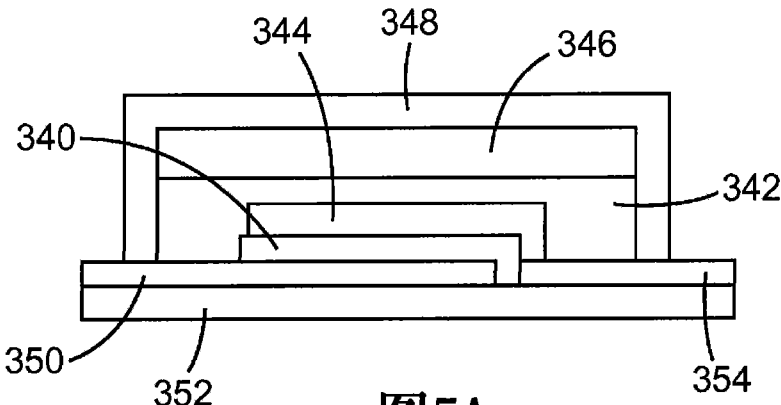


图5A

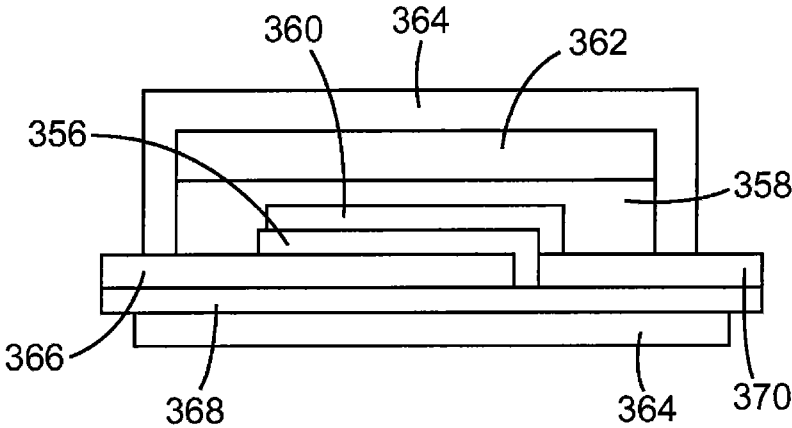


图5B

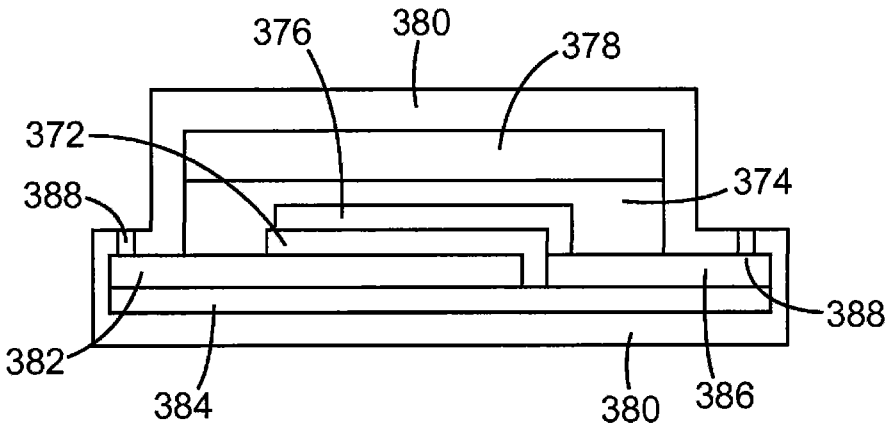


图5C

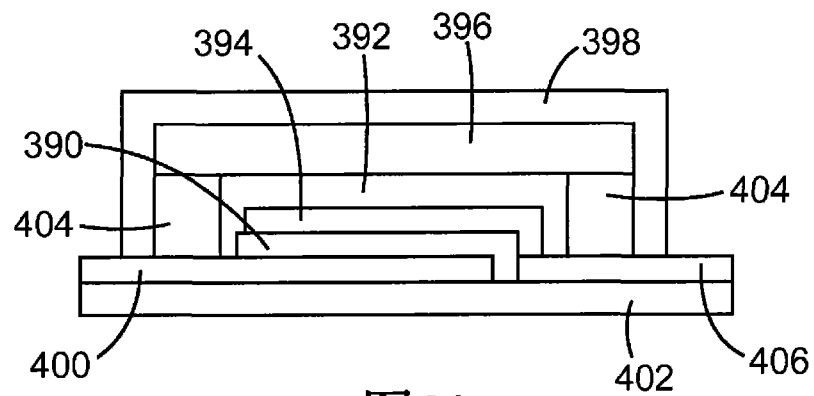


图6A

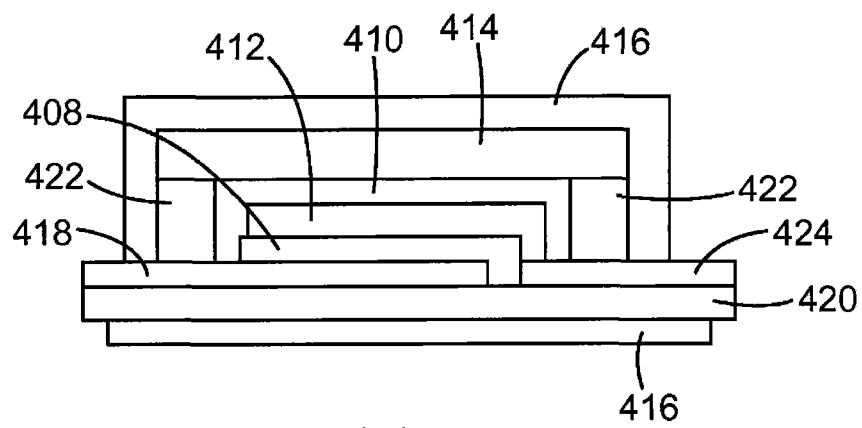


图6B

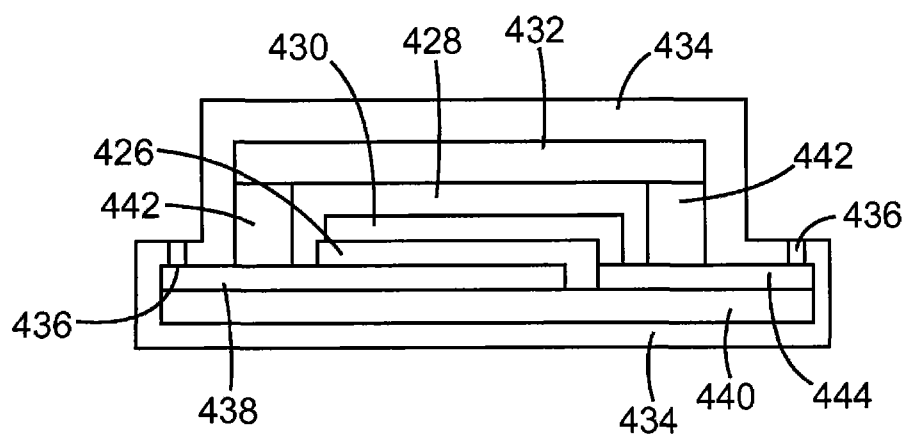


图6C

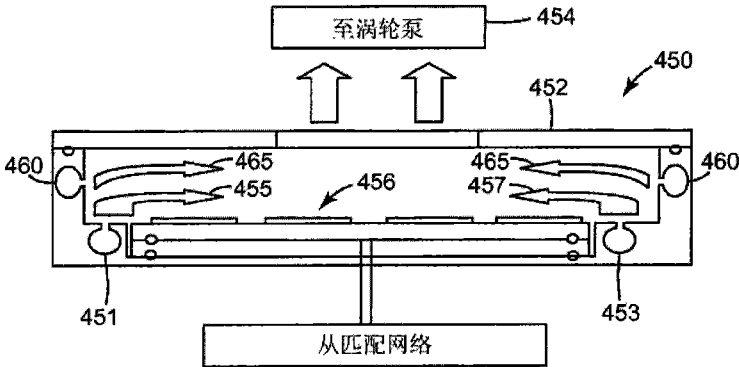


图7

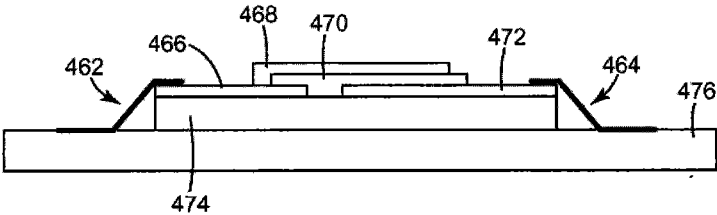


图8