

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-160977  
(P2004-160977A)

(43) 公開日 平成16年6月10日(2004.6.10)

(51) Int.C1.<sup>7</sup>

**B32B 9/00**  
**B32B 7/02**  
**C08J 7/04**  
**C23C 16/32**  
**C23C 16/34**

F 1

B 3 2 B 9/00  
B 3 2 B 7/02  
C 0 8 J 7/04  
C 2 3 C 16/32  
C 2 3 C 16/34

A  
C E Z P  
C 2 3 C 16/32  
C 2 3 C 16/34

テーマコード (参考)  
2 H 0 9 0  
3 K 0 0 7  
4 F 0 0 6  
4 F 1 0 0  
4 K 0 3 0

審査請求 未請求 請求項の数 103 O L 外国語出願 (全 54 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-144218 (P2003-144218)

(22) 出願日

平成15年5月22日 (2003.5.22)

(31) 優先権主張番号

10/063,917

(32) 優先日

平成14年5月23日 (2002.5.23)

(33) 優先権主張国

米国(US)

(71) 出願人 390041542

ゼネラル・エレクトリック・カンパニー  
GENERAL ELECTRIC CO  
MPANY  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ  
クタディ、リバーロード、1番

100093908

弁理士 松本 研一

100105588

弁理士 小倉 博

100106541

弁理士 伊藤 信和

最終頁に続く

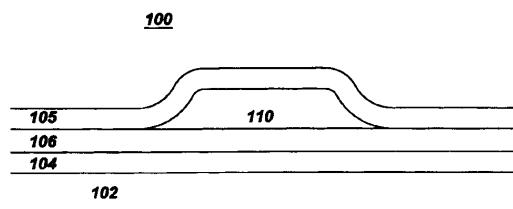
(54) 【発明の名称】物品用バリヤ層及び膨張性熱プラズマによるバリヤ層の形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】水分及び酸素の透過に対する抵抗性に優れたバリヤ層に関する。

【解決手段】物品100は基材102にバリヤ層105, 106を設けてなる。バリヤ層は基材の表面上に設けられ、水分及び酸素の透過抵抗性である。かかるバリヤ層を基材上に堆積する方法も開示される。物品は追加の層、例えば接着層104、耐摩耗性層、放射線吸収層、放射線反射層、導電層などを含んでもよい。このような物品としては、発光ダイオード(LED)、液晶ディスプレイ(LCD)、光起電力物品、エレクトロクロミック物品及び有機EL素子(OELD)などがある。

【選択図】図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

(a) 基材と(b)基材の少なくとも一面に設けられた1以上のバリヤ層とを備えてなる物品であって、

バリヤ層は無機材料を含有し、またバリヤ層は水分及び酸素の透過抵抗性であり、25  
、相対湿度100%での水蒸気透過率(WVT)が約2g/m<sup>2</sup>日未満であり、25  
、酸素濃度100%での酸素透過率(OTR)が約2cc/m<sup>2</sup>日未満である、物品。

**【請求項 2】**

さらに、前記バリヤ層に隣接して設けられた1以上の層を備える、請求項1記載の物品。

**【請求項 3】**

前記1以上のバリヤ層が前記1以上の層と前記基材との間に介在する、請求項2記載の物品。

**【請求項 4】**

前記1以上の層が前記1以上のバリヤ層と前記基材との間に介在する、請求項2記載の物品。

**【請求項 5】**

前記1以上の層が前記1以上のバリヤ層の前記基材への密着性を高める接着層を含む、請求項4記載の物品。

**【請求項 6】**

前記接着層は、ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、タンタル、ガリウム、ゲルマニウム、亜鉛、錫、カドミウム、タンゲステン、モリブデン、クロム、バナジウム及び白金の1種である金属の元素形態のもの、炭化物、酸炭化物、酸化物及び窒化物；無定形炭素；ガラス、シリカ、アルミナ、ジルコニア、窒化ホウ素、炭化ホウ素、炭窒化ホウ素の少なくとも1種を含有するセラミック材料；シリコーン；シロキサン；ポリマー；エポキシド；アクリレート；アクリロニトリル；キシレン；スチレン及びこれらの組合せのうち少なくとも1つを含有する、請求項5記載の物品。

**【請求項 7】**

前記1以上の層が耐摩耗性層、紫外線吸収層、赤外線反射層及び導電層の少なくとも1つを含む、請求項2記載の物品。

**【請求項 8】**

前記耐摩耗性層は、ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、タンタル、ガリウム、ゲルマニウム、亜鉛、錫、カドミウム、タンゲステン、モリブデン、クロム、バナジウム及び白金の1種である金属の炭化物、酸炭化物、酸化物及び窒化物；無定形炭素；ガラス、シリカ、アルミナ、ジルコニア、窒化ホウ素、炭化ホウ素、炭窒化ホウ素の少なくとも1種を含有するセラミック材料；シリコーン；シロキサン；重合した単量体；重合したオリゴマー；有機ポリマー；無機-有機ポリマー；エポキシド；アクリレート；アクリロニトリル；キシレン；スチレン及びこれらの組合せのうち少なくとも1つを含有する、請求項7記載の物品。

**【請求項 9】**

前記紫外線吸収層は、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム、ポリマー及びこれらの組合せのうち少なくとも1つを含有する、請求項7記載の物品。

**【請求項 10】**

前記赤外線反射層は、銀、アルミニウム、インジウム、錫、酸化インジウム錫、錫酸カドミウム、亜鉛及びこれらの組合せのうち少なくとも1つを含有する、請求項7記載の物品。

**【請求項 11】**

前記導電層は、銀、アルミニウム、インジウム、錫、酸化インジウム錫、錫酸カドミウム、亜鉛及びこれらの組合せのうち少なくとも1つを含有する、請求項7記載の物品。

**【請求項 12】**

前記無機材料は、金属の酸化物、窒化物及び炭化物及びこれらの組合せのうち少なくとも50

1つを含有する、請求項1記載の物品。

【請求項13】

前記金属は、ケイ素、アルミニウム、亜鉛、インジウム、錫、遷移金属及びこれらの組合せのうちの1つである、請求項12記載の物品。

【請求項14】

前記遷移金属がチタンである、請求項13記載の物品。

【請求項15】

前記無機材料が酸化チタンを含有する、請求項13記載の物品。

【請求項16】

前記無機材料が窒化ケイ素を含有する、請求項13記載の物品。

【請求項17】

前記バリヤ層の厚さが約10nm～約10000nmの範囲にある、請求項1記載の物品。

【請求項18】

前記バリヤ層の厚さが約20nm～約500nmの範囲にある、請求項17記載の物品。

【請求項19】

前記バリヤ層の水蒸気透過率が約0.2g/m<sup>2</sup>日以下である、請求項1記載の物品。

【請求項20】

前記バリヤ層の25%、酸素濃度100%での酸素透過率が約0.2cc/m<sup>2</sup>日以下である、請求項1記載の物品。

【請求項21】

前記物品が発光ダイオード(LED)、液晶ディスプレイ(LCD)、光起電力物品、フラットパネルディスプレイ素子、エレクトロクロミック物品、有機集積回路及び有機EL素子(OLED)の1つである、請求項1記載の物品。

【請求項22】

前記バリヤ層が、少なくとも1種の反応物質を膨張性熱プラズマ中に注入し、前記反応物質を前記膨張性熱プラズマ中で反応させて少なくとも1種の堆積前駆物質を形成し、前記前駆物質を前記基材上に約200nm/m<sup>2</sup>以上速度で堆積して前記バリヤ層を前記基材上に形成することにより、前記基材上に堆積したものである、請求項1記載の物品。

【請求項23】

前記基材は、ガラス、ポリマー材料、ケイ素、金属ウェーブ及びガラス纖維の1種を含有する、請求項1記載の物品。

【請求項24】

前記ポリマー材料がポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレン、ポリエチレンナフタレン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアクリレート、ポリノルボルネン及びこれらの組合せの1種を含有する、請求項23記載の物品。

【請求項25】

前記金属ウェーブがアルミニウム及び鋼の1種を含有する、請求項23記載の物品。

【請求項26】

基材上に堆積されたバリヤ層であって、前記バリヤ層は金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物及びこれらの組合せの少なくとも1種を含有し、前記金属窒化物、金属炭化物及び金属酸化物のそれぞれがケイ素、アルミニウム、亜鉛、インジウム、錫、遷移金属及びこれらの組合せの少なくとも1種を含有し、前記バリヤ層は水分及び酸素の透過抵抗性であり、25%、相対湿度100%での水蒸気透過率(WVTR)が約2g/m<sup>2</sup>日未満であり、25%、酸素濃度100%での酸素透過率(OTR)が約2cc/m<sup>2</sup>日未満である、バリヤ層。

【請求項27】

前記遷移金属がチタンである、請求項26記載のバリヤ層。

【請求項28】

前記バリヤ層が酸化チタンを含有する、請求項26記載のバリヤ層。

10

20

30

40

50

**【請求項 29】**

前記バリヤ層が窒化ケイ素を含有する、請求項26記載のバリヤ層。

**【請求項 30】**

前記バリヤ層の厚さが約10nm～約10000nmの範囲にある、請求項26記載のバリヤ層。

**【請求項 31】**

前記バリヤ層の厚さが約20nm～約500nmの範囲にある、請求項30記載のバリヤ層。

**【請求項 32】**

前記バリヤ層の水蒸気透過率が約0.2g/m<sup>2</sup>日以下である、請求項26記載のバリヤ層。 10

**【請求項 33】**

前記バリヤ層の25%、酸素濃度100%での酸素透過率が約0.2cc/m<sup>2</sup>日以下である、請求項26記載のバリヤ層。

**【請求項 34】**

前記バリヤ層が、ケイ素、アルミニウム、亜鉛、インジウム、錫、遷移金属及びこれらの組合せのうち少なくとも1種を含む第1反応物質を膨張性熱プラズマ中に注入し、酸素、窒素、水素、水及びアンモニアのうち少なくとも1種を含む第2反応物質を前記膨張性熱プラズマ中に注入し、前記第1反応物質と第2反応物質を前記膨張性熱プラズマ中で反応させて少なくとも1種の堆積前駆物質を形成し、前記堆積前駆物質を前記基材上に約200nm/min以上の速度で堆積して前記バリヤ層を前記基材上に形成することにより、前記基材上に堆積したものである、請求項26記載のバリヤ層。 20

**【請求項 35】**

前記堆積前駆物質を約600nm/min以上の速度で堆積して前記バリヤ層を前記基材上に形成する、請求項34記載のバリヤ層。

**【請求項 36】**

前記堆積前駆物質を約3000nm/min以上の速度で堆積して前記バリヤ層を前記基材上に形成する、請求項34記載のバリヤ層。

**【請求項 37】**

(a)基材及び(b)1以上のバリヤ層を備える物品であって、

前記1以上のバリヤ層は金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物及びこれらの組合せの少なくとも1種を含有し、前記金属窒化物、金属炭化物及び金属酸化物のそれぞれがケイ素、アルミニウム、亜鉛、インジウム、錫、遷移金属及びこれらの組合せの少なくとも1種を含有し、また前記バリヤ層は水分及び酸素の透過抵抗性であり、25%、相対湿度100%での水蒸気透過率(WVT)が約2g/m<sup>2</sup>日未満であり、25%、酸素濃度100%での酸素透過率(OTR)が約2cc/m<sup>2</sup>日未満である、物品。 30

**【請求項 38】**

さらに、前記バリヤ層に隣接して設けられた1以上の層を備える、請求項37記載の物品。

**【請求項 39】**

前記1以上のバリヤ層が前記1以上の層と前記基材との間に介在する、請求項38記載の物品。 40

**【請求項 40】**

前記1以上の層が前記1以上のバリヤ層と前記基材との間に介在する、請求項38記載の物品。

**【請求項 41】**

前記1以上の層が前記1以上のバリヤ層の前記基材への密着性を高める接着層を含む、請求項40記載の物品。

**【請求項 42】**

前記接着層は、ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、タンタル、 50

ガリウム、ゲルマニウム、亜鉛、錫、カドミウム、タングステン、モリブデン、クロム、バナジウム及び白金の1種である金属の元素形態のもの、炭化物、酸炭化物、酸化物及び窒化物；無定形炭素；ガラス、シリカ、アルミナ、ジルコニア、窒化ホウ素、炭化ホウ素、炭窒化ホウ素の少なくとも1種を含有するセラミック材料；シリコーン；シロキサン；ポリマー；エポキシド；アクリレート；アクリロニトリル；キシレン；スチレン及びこれらの組合せのうち少なくとも1つを含有する、請求項4-1記載の物品。

## 【請求項4-3】

前記1以上の層が耐摩耗性層、紫外線吸収層、赤外線反射層及び導電層の少なくとも1つを含む、請求項3-8記載の物品。

## 【請求項4-4】

前記耐摩耗性層は、ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、タンタル、ガリウム、ゲルマニウム、亜鉛、錫、カドミウム、タングステン、モリブデン、クロム、バナジウム及び白金の1種である金属の炭化物、酸炭化物、酸化物及び窒化物；無定形炭素；ガラス、シリカ、アルミナ、ジルコニア、窒化ホウ素、炭化ホウ素、炭窒化ホウ素の少なくとも1種を含有するセラミック材料；シリコーン；シロキサン；重合した単量体；重合したオリゴマー；有機ポリマー；無機-有機ポリマー；エポキシド；アクリレート；アクリロニトリル；キシレン；スチレン及びこれらの組合せのうち少なくとも1つを含有する、請求項4-3記載の物品。

## 【請求項4-5】

前記紫外線吸収層は、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム、ポリマー及びこれらの組合せのうち少なくとも1つを含有する、請求項4-3記載の物品。

## 【請求項4-6】

前記赤外線反射層は、銀、アルミニウム、インジウム、錫、酸化インジウム錫、錫酸カドミウム、亜鉛及びこれらの組合せのうち少なくとも1つを含有する、請求項4-3記載の物品。

## 【請求項4-7】

前記導電層は、銀、アルミニウム、インジウム、錫、酸化インジウム錫、錫酸カドミウム、亜鉛及びこれらの組合せのうち少なくとも1つを含有する、請求項4-3記載の物品。

## 【請求項4-8】

前記遷移金属がチタンである、請求項3-7記載の物品。

## 【請求項4-9】

前記バリヤ層が酸化チタンを含有する、請求項4-8記載の物品。

## 【請求項5-0】

前記バリヤ層が窒化ケイ素を含有する、請求項3-7記載の物品。

## 【請求項5-1】

前記バリヤ層の厚さが約10nm～約10000nmの範囲にある、請求項3-7記載の物品。

## 【請求項5-2】

前記バリヤ層の厚さが約20nm～約500nmの範囲にある、請求項5-1記載の物品。

## 【請求項5-3】

前記バリヤ層の水蒸気透過率が約0.2g/m<sup>2</sup>日以下である、請求項3-7記載の物品。

## 【請求項5-4】

前記バリヤ層の25%、酸素濃度100%での酸素透過率が約0.2cc/m<sup>2</sup>日以下である、請求項3-7記載の物品。

## 【請求項5-5】

前記物品が発光ダイオード(LED)、液晶ディスプレイ(LCD)、光起電力物品、フラットパネルディスプレイ素子、エレクトロクロミック物品、有機集積回路及び有機EL素子(OLED)の1つである、請求項3-7記載の物品。

## 【請求項5-6】

前記バリヤ層が、ケイ素、アルミニウム、亜鉛、インジウム、錫、遷移金属及びこれらの組合せのうち少なくとも1つを含有する、請求項4-3記載の物品。

10

20

30

40

50

組合せのうち少なくとも 1 種を含む第 1 反応物質を膨張性熱プラズマ中に注入し、酸素、窒素及びアンモニアのうち少なくとも 1 種を含む第 2 反応物質を前記膨張性熱プラズマ中に注入し、前記第 1 反応物質と第 2 反応物質を前記膨張性熱プラズマ中で反応させて少なくとも 1 種の堆積前駆物質を形成し、前記堆積前駆物質を前記基材上に約 200 nm / min 以上の速度で堆積して前記バリヤ層を前記基材上に形成することにより、前記基材上に堆積したものである、請求項 37 記載の物品。

【請求項 57】

前記基材は、ガラス、ポリマー材料、ケイ素、金属ウェップ及びガラス纖維の 1 種を含有する、請求項 37 記載の物品。

【請求項 58】

前記ポリマー材料がポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレン、ポリエチレンナフタレン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアクリレート、ポリノルボルネン及びこれらの組合せの 1 種を含有する、請求項 57 記載の物品。

【請求項 59】

前記金属ウェップがアルミニウム及び鋼の 1 種を含有する、請求項 57 記載の物品。

【請求項 60】

基材及びその上に設けられたバリヤ層とを備え、前記バリヤ層は水分及び酸素の透過抵抗性であり、25、相対湿度 100% での水蒸気透過率 (WVTR) が約 2 g / m<sup>2</sup> 日未満であり、25、酸素濃度 100% での酸素透過率 (OTR) が約 2 cc / m<sup>2</sup> 日未満である、被覆物品を形成する方法であって、

- (a) 基材を用意し、
- (b) 電子温度約 1 eV 未満の熱プラズマを発生し、
- (c) 少なくとも 1 種の反応物質を熱プラズマ中に注入し、
- (d) 前記反応物質を前記膨張性熱プラズマ中で反応させて少なくとも 1 種の堆積前駆物質を形成し、
- (e) 前記少なくとも 1 種の堆積前駆物質を前記基材上に約 200 nm / min 以上の速度で堆積してバリヤ層を基材上に形成する工程を含む方法。

【請求項 61】

前記少なくとも 1 種の堆積前駆物質を前記基材上に約 200 nm / min 以上の速度で堆積してバリヤ層を基材上に形成する工程が、前記少なくとも 1 種の堆積前駆物質を前記基材上に約 200 nm / min 以上の速度で堆積して、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物及びこれらの組合せの少なくとも 1 種を含有するバリヤ層を基材上に形成する、請求項 60 記載の方法。

【請求項 62】

前記金属窒化物、金属炭化物及び金属酸化物のそれぞれがケイ素、アルミニウム、亜鉛、インジウム、錫、遷移金属及びこれらの組合せの少なくとも 1 種を含有する、請求項 61 記載の方法。

【請求項 63】

前記遷移金属がチタンである、請求項 61 記載の方法。

【請求項 64】

前記物品が発光ダイオード (LED)、液晶ディスプレイ (LCD)、光起電力物品、フラットパネルディスプレイ素子、エレクトロクロミック物品、有機集積回路及び有機 EL 素子 (OLED) の 1 つである、請求項 60 記載の方法。

【請求項 65】

前記基材を用意する工程で、ガラス基材、ポリマー基材、ケイ素基材、金属ウェップ基材及びガラス纖維基材の 1 つを用意する、請求項 60 記載の方法。

【請求項 66】

前記ポリマー基材がポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレン、ポリエチレンナフタレン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアクリレートポリノルボルネン及びこれ

10

20

30

40

50

らの組合せのうち 1 種を含有する、請求項 6 5 記載の方法。

【請求項 6 7】

前記金属ウェップがアルミニウム及び鋼の 1 種を含有する、請求項 6 5 記載の方法。

【請求項 6 8】

前記熱プラズマを発生する工程で膨張性熱プラズマを発生する、請求項 6 0 記載の方法。

【請求項 6 9】

前記少なくとも 1 種の反応物質を熱プラズマ中に注入する工程で、シラン、金属蒸気、金属ハロゲン化物及び金属の有機化合物のうち少なくとも 1 種を含有する第 1 反応物質を熱プラズマ中に注入し、ここで前記金属はチタン、亜鉛、アルミニウム、インジウム、錫及びこれらの組合せの 1 種である、請求項 6 0 記載の方法。

10

【請求項 7 0】

前記シランがジシラン、アミノシラン及びクロロシランの 1 種である、請求項 6 9 記載の方法。

【請求項 7 1】

前記有機化合物が、チタンイソプロポキシド、ジエチル亜鉛、ジメチル亜鉛、インジウムイソプロポキシド、インジウム<sub>tert</sub>-ブトキシド、アルミニウムイソプロポキシド及びこれらの組合せの 1 種である、請求項 6 9 記載の方法。

【請求項 7 2】

前記金属ハロゲン化物が金属塩化物である、請求項 6 9 記載の方法。

【請求項 7 3】

さらに、酸素、窒素、水素、水及びアンモニアの少なくとも 1 種を含有する第 2 反応物質をプラズマ中に注入する工程を含む、請求項 6 9 記載の方法。

20

【請求項 7 4】

さらに、前記バリヤ層及び基材のいずれかに 1 以上の層を堆積する工程を含む、請求項 6 0 記載の方法。

【請求項 7 5】

前記バリヤ層及び基材のいずれかに 1 以上の層を堆積する工程で、前記バリヤ層及び基材のいずれかに有機材料の層 1 層以上を堆積し、ここで前記有機材料が重合された単量体、重合されたオリゴマー、ポリマー、エポキシド、アクリレート、アクリロニトリル、キシレン、スチレン及びこれらの組合せの少なくとも 1 種を含有する、請求項 7 4 記載の方法。

30

【請求項 7 6】

前記バリヤ層及び基材のいずれかに 1 以上の層を堆積する工程で、前記バリヤ層及び基材のいずれかに無機材料の層 1 層以上を堆積し、ここで前記無機材料が、ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニア、ハフニウム、タンタル、ガリウム、ゲルマニウム、亜鉛、錫、カドミウム、タンゲステン、モリブデン、クロム、バナジウム及び白金の 1 種である金属の炭化物、酸炭化物、酸化物及び窒化物；無定形炭素；ガラス、シリカ、アルミナ、ジルコニア、窒化ホウ素、炭化ホウ素、炭窒化ホウ素の少なくとも 1 種を含有するセラミック材料の少なくとも 1 つを含有する、請求項 7 4 記載の方法。

【請求項 7 7】

前記バリヤ層及び基材のいずれかに 1 以上の層を堆積する工程で、前記バリヤ層及び基材のいずれかに混成有機-無機材料の層 1 層以上を堆積し、ここで前記混成有機-無機材料が、シリコーン、シロキサン及び有機-無機ポリマーの少なくとも 1 種を含有する、請求項 7 4 記載の方法。

40

【請求項 7 8】

前記少なくとも 1 種の堆積前駆物質を前記基材上に約 200 nm / min 以上の速度で堆積してバリヤ層を基材上に形成する工程で、前記少なくとも 1 種の堆積前駆物質を前記基材上に約 600 nm / min 以上の速度で堆積してバリヤ層を基材上に形成する、請求項 6 0 記載の方法。

【請求項 7 9】

50

前記少なくとも 1 種の堆積前駆物質を前記基材上に約 600 nm / min 以上の速度で堆積してバリヤ層を基材上に形成する工程で、前記少なくとも 1 種の堆積前駆物質を前記基材上に約 3000 nm / min 以上の速度で堆積してバリヤ層を基材上に形成する、請求項 7 8 記載の方法。

【請求項 8 0】

前記少なくとも 1 種の堆積前駆物質を前記基材上に約 3000 nm / min 以上の速度で堆積してバリヤ層を基材上に形成する工程で、前記少なくとも 1 種の堆積前駆物質を前記基材上に約 10000 nm / min 以上の速度で堆積してバリヤ層を基材上に形成する、請求項 6 0 記載の方法。

【請求項 8 1】

基材上にバリヤ層を形成する方法であって、前記バリヤ層は水分及び酸素の透過抵抗性であり、25%、相対湿度 100% での水蒸気透過率 (WVT R) が約 2 g / m<sup>2</sup> 日未満であり、25%、酸素濃度 100% での酸素透過率 (OTR) が約 2 ccc / m<sup>2</sup> 日未満であり、前記バリヤ層は金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物及びこれらの組合せの少なくとも 1 種を含有し、前記金属窒化物、金属炭化物及び金属酸化物のそれぞれがケイ素、アルミニウム、亜鉛、インジウム、錫、遷移金属及びこれらの組合せの少なくとも 1 種を含有し、当該方法が、

- (a) 電子温度約 1 eV 未満の熱プラズマを発生し、
- (b) ケイ素、アルミニウム、亜鉛、インジウム、錫、遷移金属及びこれらの組合せの少なくとも 1 種を含有する第 1 反応物質を熱プラズマ中に注入し、
- (c) 酸素、窒素及びアンモニアの少なくとも 1 種を含有する第 2 反応物質を熱プラズマ中に注入し、
- (d) 前記第 1 反応物質と第 2 反応物質を前記熱プラズマ中で反応させて少なくとも 1 種の堆積前駆物質を形成し、
- (e) 前記少なくとも 1 種の堆積前駆物質を前記基材上に約 200 nm / min 以上の速度で堆積して、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物及びこれらの組合せの少なくとも 1 種を含有するバリヤ層を基材上に形成する工程を含む方法。

【請求項 8 2】

前記熱プラズマを発生する工程で膨張性熱プラズマを発生する、請求項 8 1 記載の方法。

【請求項 8 3】

前記少なくとも 1 種の堆積前駆物質を前記基材上に約 200 nm / min 以上の速度で堆積してバリヤ層を基材上に形成する工程で、前記少なくとも 1 種の堆積前駆物質を前記基材上に約 600 nm / min 以上の速度で堆積する、請求項 8 1 記載の方法。

【請求項 8 4】

前記少なくとも 1 種の堆積前駆物質を前記基材上に約 600 nm / min 以上の速度で堆積してバリヤ層を基材上に形成する工程で、前記少なくとも 1 種の堆積前駆物質を前記基材上に約 3000 nm / min 以上の速度で堆積する、請求項 8 3 記載の方法。

【請求項 8 5】

前記少なくとも 1 種の堆積前駆物質を前記基材上に約 3000 nm / min 以上の速度で堆積してバリヤ層を基材上に形成する工程で、前記少なくとも 1 種の堆積前駆物質を前記基材上に約 10000 nm / min 以上の速度で堆積する、請求項 8 4 記載の方法。

【請求項 8 6】

基材及びその上に設けられたバリヤ層を備え、前記バリヤ層は 25%、相対湿度 100% での水蒸気透過率 (WVT R) が約 2 g / m<sup>2</sup> 日未満であり、25%、酸素濃度 100% での酸素透過率 (OTR) が約 2 ccc / m<sup>2</sup> 日未満であり、前記バリヤ層は金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物及びこれらの組合せの少なくとも 1 種を含有し、前記金属窒化物、金属炭化物及び金属酸化物のそれぞれがケイ素、アルミニウム、亜鉛、インジウム、錫、遷移金属及びこれらの組合せの少なくとも 1 種を含有する、被覆物品を形成する方法であって、

10

20

30

40

50

- (a) 基材を用意し、
- (b) 電子温度約1eV未満の熱プラズマを発生し、
- (c) ケイ素、アルミニウム、亜鉛、インジウム、錫、遷移金属及びこれらの組合せの少なくとも1種を含有する第1反応物質を熱プラズマ中に注入し、
- (d) 酸素、窒素、水及びアンモニアの少なくとも1種を含有する第2反応物質を熱プラズマ中に注入し、
- (e) 前記第1反応物質と第2反応物質を前記熱プラズマ中で反応させて少なくとも1種の堆積前駆物質を形成し、
- (f) 前記少なくとも1種の堆積前駆物質を前記基材上に約200nm/m in以上 10の速度で堆積して、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物及びこれらの組合せの少なくとも1種を含有するバリヤ層を基材上に形成する工程を含む方法。

【請求項87】

前記遷移金属がチタンである、請求項86記載の方法。

【請求項88】

前記物品が発光ダイオード(LED)、液晶ディスプレイ(LCD)、光起電力物品、フラットパネルディスプレイ素子、エレクトロクロミック物品、有機集積回路及び有機EL素子(OLED)の1つである、請求項86記載の方法。

【請求項89】

前記基材を用意する工程で、ガラス基材、ポリマー基材、ケイ素基材、金属ウェップ基材及びガラス繊維基材の1つを用意する、請求項86記載の方法。 20

【請求項90】

前記ポリマー基材がポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレン、ポリエチレンナフタレン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアクリレートポリノルボルネン及びこれらの組合せのうち1種を含有する、請求項86記載の方法。

【請求項91】

前記金属ウェップがアルミニウム及び鋼の1種を含有する、請求項86記載の方法。

【請求項92】

前記熱プラズマを発生する工程で膨張性熱プラズマを発生する、請求項86記載の方法。

【請求項93】

前記少なくとも1種の反応物質を熱プラズマ中に注入する工程で、シラン、金属蒸気、金属ハロゲン化物及び金属の有機化合物のうち少なくとも1種を含有する第1反応物質を熱プラズマ中に注入し、ここで前記金属はチタン、亜鉛、アルミニウム、インジウム、錫及びこれらの組合せの1種である、請求項86記載の方法。 30

【請求項94】

前記シランがジシラン、アミノシラン及びクロロシランの1種である、請求項93記載の方法。

【請求項95】

前記有機化合物が、チタンイソプロポキシド、ジエチル亜鉛、ジメチル亜鉛、インジウムイソプロポキシド、インジウムtert-ブトキシド、アルミニウムイソプロポキシド及びこれらの組合せの1種である、請求項93記載の方法。 40

【請求項96】

前記金属ハロゲン化物が金属塩化物である、請求項93記載の方法。

【請求項97】

第2反応物質が、酸素、窒素、水素、水及びアンモニアの少なくとも1種を含有する、請求項86記載の方法。

【請求項98】

さらに、前記バリヤ層及び基材のいずれかに1以上の層を堆積する工程を含む、請求項86記載の方法。

【請求項99】

前記バリヤ層及び基材のいずれかに1以上の層を堆積する工程で、前記バリヤ層及び基材のいずれかに有機材料の層1層以上を堆積し、ここで前記有機材料が重合された単量体、重合されたオリゴマー、ポリマー、エポキシド、アクリレート、アクリロニトリル、キレン、スチレン及びこれらの組合せの少なくとも1種を含有する、請求項86記載の方法。

#### 【請求項100】

前記バリヤ層及び基材のいずれかに1以上の層を堆積する工程で、前記バリヤ層及び基材のいずれかに無機材料の層1層以上を堆積し、ここで前記無機材料が、ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニア、ハフニウム、タンタル、ガリウム、ゲルマニウム、亜鉛、錫、カドミウム、タンゲステン、モリブデン、クロム、バナジウム及び白金の1種である金属の炭化物、酸炭化物、酸化物及び窒化物；無定形炭素；ガラス、シリカ、アルミナ、ジルコニア、窒化ホウ素、炭化ホウ素、炭窒化ホウ素の少なくとも1種を含有するセラミック材料の少なくとも1種を含有する、請求項86記載の方法。

#### 【請求項101】

前記少なくとも1種の堆積前駆物質を前記基材上に約200nm/min以上速度で堆積してバリヤ層を基材上に形成する工程で、前記少なくとも1種の堆積前駆物質を前記基材上に約600nm/min以上速度で堆積する、請求項86記載の方法。

#### 【請求項102】

前記少なくとも1種の堆積前駆物質を前記基材上に約600nm/min以上速度で堆積してバリヤ層を基材上に形成する工程で、前記少なくとも1種の堆積前駆物質を前記基材上に約3000nm/min以上速度で堆積する、請求項101記載の方法。

#### 【請求項103】

前記少なくとも1種の堆積前駆物質を前記基材上に約3000nm/min以上速度で堆積してバリヤ層を基材上に形成する工程で、前記少なくとも1種の堆積前駆物質を前記基材上に約10000nm/min以上速度で堆積する、請求項102記載の方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【技術分野】

##### 【0001】

本発明は、水分及び酸素の透過に対する抵抗性に優れたバリヤ層に関する。本発明は特に、このようなバリヤ層を有する物品及び物品にバリヤ層を設層する方法に関する。

##### 【背景技術】

##### 【0002】

種々のタイプの電子装置、例えば発光ダイオード（以下「LED」）、液晶ディスプレイ（以下「LCD」）、光起電力物品、フラットパネルディスプレイ装置、エレクトロクロミック物品及び有機EL素子（以下「OELD」）が同じアーキテクチャーを共有している。つまり、各装置が1以上の基材と1以上の「能動」（アクティブ）層を含む。

##### 【0003】

このような装置の能動層に用いられる材料の多くが環境因子に敏感である。LED及びOELDの電極材料は、OELDに用いられるポリマー及び有機化合物やLCDに用いられる液晶材料と同様、空気及び水分に敏感である。風雨、特に酸素及び水にさらされると、この種の装置の寿命が大幅に制限されるおそれがある。

##### 【0004】

実質的に不透過性の基材、例えばガラスを選択することで、環境からの攻撃に対して保護する。しかし、可撓性型のこの種装置に用いられるポリマー基材では、酸素及び水分に対する適切な保護が得られない。その結果、ポリマー基材に、酸素及び水蒸気に対しほぼ不透過性のコーティング1層以上を設けて所望レベルの保護を実現しなければならない。

##### 【0005】

種々の被覆方法を用いてバリヤ材料を基材に設層している。例えばバリヤ材料を堆積するのに、プラズマ化学気相成長法（PECVD）が用いられている。しかし、典型的なPECVD法は比較的低速である。即ち、バリヤ材料を基材上に堆積する速度が約30~60

$n\text{m}/\text{min}$  以下である。工業的に実施可能とするためには、バリヤコーティングを基材にもっと高い堆積速度で設層しなければならない。

【考案の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

バリヤ材料はLCD、LED、OELDなどの可撓性ディスプレイ装置の寿命を許容レベルまで延ばすのに必要とされているが、必要なバリヤ材料を基材に設層するのに現在用いられている方法はあまりにも低速である。従って、バリヤ層を基材上に高い堆積速度で形成する方法が必要とされている。また、バリヤ層を基材上に形成して、水蒸気及び酸素透過率が許容範囲にある物品を作成する方法も必要とされている。さらに、水蒸気及び酸素透過率が許容範囲にある、バリヤ層を有する物品が必要とされている。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

上述したような要求に応えるために、本発明は、基材及び基材の表面に設けられた、水分及び酸素の透過抵抗性であるバリヤ層を備える物品、並びにかかるバリヤ層を基材上に堆積する方法を提供する。物品は追加の層、例えば接着層、耐摩耗性層、放射線吸収層、放射線反射層、導電層などを含んでもよい。このような物品には、発光ダイオード(LED)、液晶ディスプレイ(LCD)、光起電力物品、エレクトロクロミック物品、有機集積回路、有機EL素子(OELD)などがあるが、これらに限定されない。

20

【0008】

従って、第1の発明は物品を提供する。この物品は、基材及び基材の少なくとも一面に設けられた1以上のバリヤ層を備え、前記バリヤ層は無機材料を含有し、また前記バリヤ層は水分及び酸素の透過抵抗性であり、25、相対湿度100%での水蒸気透過率(WVTR)が約 $2\text{g}/\text{m}^2\text{日未満}$ であり、25、酸素濃度100%での酸素透過率(OTR)が約 $2\text{cc}/\text{m}^2\text{日未満}$ である。

20

【0009】

第2の発明は水分及び酸素の透過抵抗性であるバリヤ層を提供する。このバリヤ層は、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物及びこれらの組合せの少なくとも1種を含有する。前記金属窒化物、金属炭化物及び金属酸化物のそれぞれがケイ素、アルミニウム、亜鉛、インジウム、錫、遷移金属及びこれらの組合せの少なくとも1種を含有する。前記バリヤ層は、25、相対湿度100%での水蒸気透過率(WVTR)が約 $2\text{g}/\text{m}^2\text{日未満}$ であり、25、酸素濃度100%での酸素透過率(OTR)が約 $2\text{cc}/\text{m}^2\text{日未満}$ である。

30

【0010】

第3の発明は物品を提供する。この物品は、基材及び1以上のバリヤ層を備え、前記バリヤ層は金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物及びこれらの組合せの少なくとも1種を含有し、前記金属窒化物、金属炭化物及び金属酸化物のそれぞれがケイ素、アルミニウム、亜鉛、インジウム、錫、遷移金属及びこれらの組合せの少なくとも1種を含有し、また前記バリヤ層は水分及び酸素の透過抵抗性であり、25、相対湿度100%での水蒸気透過率(WVTR)が約 $2\text{g}/\text{m}^2\text{日未満}$ であり、25、酸素濃度100%での酸素透過率(OTR)が約 $2\text{cc}/\text{m}^2\text{日未満}$ である。

40

【0011】

第4の発明は被覆物品の形成方法を提供する。被覆物品は、基材及びその上に設けられたバリヤ層を備え、前記バリヤ層は水分及び酸素の透過抵抗性であり、25、相対湿度100%での水蒸気透過率(WVTR)が約 $2\text{g}/\text{m}^2\text{日未満}$ であり、25、酸素濃度100%での酸素透過率(OTR)が約 $2\text{cc}/\text{m}^2\text{日未満}$ である。本方法は、基材を用意し、電子温度約1eV未満の熱プラズマを発生し、少なくとも1種の反応物質を熱プラズマ中に注入し、前記少なくとも1種の反応物質を前記膨張性熱プラズマ中で反応させて少なくとも1種の堆積前駆物質を形成し、前記少なくとも1種の堆積前駆物質を前記基材上に約 $200\text{nm}/\text{min}$ 以上の速度で堆積してバリヤ層を基材上に形成する工程を含む。

50

## 【0012】

第5の発明は基材上にバリヤ層を形成する方法を提供する。前記バリヤ層は水分及び酸素の透過抵抗性であり、25、相対湿度100%での水蒸気透過率(WVTR)が約2g/m<sup>2</sup>日未満であり、25、酸素濃度100%での酸素透過率(OTR)が約2cc/m<sup>2</sup>日未満であり、前記バリヤ層は金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物及びこれらの組合せの少なくとも1種を含有し、前記金属窒化物、金属炭化物及び金属酸化物のそれぞれがケイ素、アルミニウム、亜鉛、インジウム、錫、遷移金属及びこれらの組合せの少なくとも1種を含有する。本方法は、電子温度約1eV未満の熱プラズマを発生し、ケイ素、アルミニウム、亜鉛、インジウム、錫、遷移金属及びこれらの組合せの少なくとも1種を含有する第1反応物質を熱プラズマ中に注入し、酸素、窒素及びアンモニアの少なくとも1種を含有する第2反応物質を熱プラズマ中に注入し、前記第1反応物質と第2反応物質を前記熱プラズマ中で分解して複数種の分解物を形成し、少なくとも1種の反応物質を熱プラズマ中で反応させて少なくとも1種の堆積前駆物質を形成し、前記少なくとも1種の堆積前駆物質を前記基材上に約200nm/min以上の速度で堆積して、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物及びこれらの組合せの少なくとも1種を含有するバリヤ層を基材上に形成する工程を含む。

## 【0013】

第6の発明は被覆物品の形成方法を提供する。被覆物品は、基材及びその上に設けられたバリヤ層を備える。前記バリヤ層は水分及び酸素の透過抵抗性であり、25、相対湿度100%での水蒸気透過率(WVTR)が約2g/m<sup>2</sup>日未満であり、25、酸素濃度100%での酸素透過率(OTR)が約2cc/m<sup>2</sup>日未満であり、前記バリヤ層は金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物及びこれらの組合せの少なくとも1種を含有し、前記金属窒化物、金属炭化物及び金属酸化物のそれぞれがケイ素、アルミニウム、亜鉛、インジウム、錫、遷移金属及びこれらの組合せの少なくとも1種を含有する。本方法は、基材を用意し、電子温度約1eV未満の熱プラズマを発生し、ケイ素、アルミニウム、亜鉛、インジウム、錫、遷移金属及びこれらの組合せの少なくとも1種を含有する第1反応物質を熱プラズマ中に注入し、酸素、窒素、水及びアンモニアの少なくとも1種を含有する第2反応物質を熱プラズマ中に注入し、前記第1反応物質と第2反応物質を前記熱プラズマ中で反応させて少なくとも1種の堆積前駆物質を形成し、前記少なくとも1種の堆積前駆物質を前記基材上に約200nm/min以上の速度で堆積して、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物及びこれらの組合せの少なくとも1種を含有するバリヤ層を基材上に形成する工程を含む。

## 【0014】

本発明の上記及び他の観点、効果及び特徴は以下の詳細な説明、添付図面及び特許請求の範囲から明らかになるであろう。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0015】

以下の説明において、同一の参照符号は数葉の図面全体にわたって同一又は対応する部分を示す。また、「上」、「下」、「外」、「内」などの用語は便宜的に使用した用語であり、限定的な意味に解釈すべきでない。

## 【0016】

各種のディスプレイ装置、例えば発光ダイオード(以下「LED」ともいう)、液晶ディスプレイ(以下「LCD」ともいう)、光起電力物品、フラットパネルディスプレイ装置、エレクトロクロミック物品及び有機EL素子(以下「OELD」ともいう)が同じアキテクチャーを共有している。つまり、各装置が1以上の基材と1以上の「能動」層を含む。例えば発光ダイオード及び有機EL素子は、陰極層、電子輸送層、発光層、ホール輸送層及び陽極層を基材上に積層した構成とすることができます。液晶ディスプレイは、それぞれ導電層が設けられた2つの基材を備え、2つの基材間に液晶層が挟まれた構成とすることができます。

## 【0017】

10

20

30

40

50

これらの装置に用いられる材料の多くが環境因子による悪影響を受けるおそれがある。L E D 及びO E L D の電極材料は、O E L D に用いられるポリマー及び有機化合物やL C D に用いられる液晶材料と同様、空気及び水分に敏感である。風雨、特に酸素及び水にさらされると、この種の装置の寿命が大幅に制限されるおそれがある。

【0018】

実質的に不透過性の基材、例えばガラスを選択することで、環境からの攻撃に対して保護する。しかし、可撓性型のこの種装置に用いられるポリマー基材では、酸素及び水分に対する適切な保護が得られない。その結果、ポリマー基材に、酸素及び水蒸気に対しほぼ不透過性のバリヤ層1層以上を設けて所望レベルの保護を実現しなければならない。ここで、「ほぼ不透過性」と形容されるコーティング、装置又は被覆基材は、25、相対湿度100%での水蒸気透過率（以下「W V T R」ともいう）が約2 g / m<sup>2</sup> 日未満であり、25、酸素濃度100%での酸素透過率（以下「O T R」ともいう）が約2 c c / m<sup>2</sup> 日未満であることを意味する。

【0019】

ここで添付図面、特に図1を参照すると、これらの図解は本発明の好適な実施形態を具体的に記述するためのもので、本発明を限定するものではない。図1は、本発明の物品100の概略図である。物品100は、基材102及び基材102の表面に設けられた1以上のバリヤ層106を備える。所望に応じて、追加の層104、例えば接着層（これに限らない）を基材102と1以上のバリヤ層106との間に設けることができる。基材102はガラス、ポリマー材料、ケイ素、金属ウェップ及びガラス繊維の1つから構成することができる。基材102がポリマー材料である場合、基材102はポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレン、ポリエチレンナフタレン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアクリレート、ポリノルボルネン及びこれらの組合せの少なくとも1種を含有する。別の実施形態では、基材102はアルミニウム及び鋼の1種からなる金属ウェップである。

【0020】

1以上のバリヤ層106は、無機材料を含有し、水分及び酸素の透過に抵抗性である（耐水分透過性及び耐酸素透過性）。1以上のバリヤ層106は、25、相対湿度100%での水蒸気透過率（W V T R）が約2 g / m<sup>2</sup> 日未満であり、25、酸素濃度100%での酸素透過率（O T R）が約2 c c / m<sup>2</sup> 日未満である。第2の実施形態では、1以上の水分バリヤ層106は、25、相対湿度100%での水蒸気透過率が約1.7 g / m<sup>2</sup> 日未満であり、25、酸素濃度100%での酸素透過率が約0.21 c c / m<sup>2</sup> 日未満である。第3の実施形態では、1以上のバリヤ層106は、25、相対湿度100%での水蒸気透過率が約0.157 g / m<sup>2</sup> 日未満であり、25、酸素濃度100%での酸素透過率が約0.13 c c / m<sup>2</sup> 日未満である。1以上のバリヤ層106は、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物及びこれらの組合せの少なくとも1つを含有し、その金属はケイ素、アルミニウム、亜鉛、インジウム、錫、遷移金属（例えばチタンなど）の1種である。1実施形態では、1以上のバリヤ層106が酸化チタンを含有する。別の実施形態では、1以上のバリヤ層106が窒化ケイ素を含有する。1以上のバリヤ層106は厚さが約10 nm～約10000 nmの範囲にある。1実施形態では、1以上のバリヤ層は厚さが約20 nm～約500 nmの範囲にある。

【0021】

物品100はさらに、1以上のバリヤ層106に隣接して設けられた1以上の層110を含んでもよい。物品100がL C Dディスプレイである場合、この1以上の層は、錫、カドミウム、インジウム、亜鉛、マグネシウム、ガリウム及びこれらの組合せの酸化物を含有する1以上の透明な導電層を含むことができる。物品100がL E D又はO E L Dである場合、1以上の層は、例えば、陰極層、電子輸送層、発光層（O E L Dの場合）、正孔輸送層及び陽極層を含むことができ、ここで電子輸送層及び正孔輸送層は有機材料でも無機材料でもよく、発光層は有機材料を含有する。

【0022】

10

20

30

40

50

図2は本発明の可撓性液晶ディスプレイの構造を示す概略図である。可撓性LCD200は、中心液晶層212、第1導電層214、第2導電層216、第1バリヤ層218、第2バリヤ層220、第1ポリマー基材222及び第2ポリマー基材224を備える。第1ポリマー基材222、第1導電層214及び第1バリヤ層218の組合せで第1プレート225を形成し、第2ポリマー基材224、第2導電層216及び第2バリヤ層220の組合せで第2プレート227を形成する。第1プレート225及び第2プレート227は互いにほぼ平行に配置され、その間に液晶層212が介在する。可撓性LCDは、本明細書に援用する、Argemiro Soares DaSilva Sobrinhoの米国特許出願第09/836657号「A Transparent Flexible Barrier for Liquid Crystal Display Devices and Method of Making the Same」に記載されている。

#### 【0023】

図3a及び図3bはそれぞれ発光ダイオード(LED)及び有機EL素子(OELD)の概略図である。LED300(図3a)では、バリヤ層312は基材310上に設けられる。陽極314が基材310とは反対側のバリヤ層312の上に設けられる。正孔輸送層314は、当業界で周知の少なくとも1種のn型(負電荷受容性)半導体、例えばリンをドープしたケイ素などを含有し、陽極314の上に、それと接して設けられる。電子輸送層316は、当業界で周知の少なくとも1種のp型(正孔)半導体、例えばアルミニウムをドープしたケイ素などを含有し、正孔輸送層314の上に、それと接して設けられる。陰極318は電子輸送層316の上に、それと接して設けられる。

#### 【0024】

OELD350(図3b)は、基材360、バリヤ層362、陽極364、正孔輸送層366、電子輸送層370及び陰極372を、発光層368が正孔輸送層366と電子輸送層370との間に配置されること以外は、LED300の場合とほぼ同じ関係で含む。正孔輸送層366、発光層368及び電子輸送層370はそれぞれ分子形態又はポリマー形態の有機材料を含有する。電子輸送層370及び発光層368を組合せて单一層としてもよい。或いは、正孔輸送層366、発光層368及び電子輸送層370を組合せて单一層としてもよい。

#### 【0025】

別の実施形態では、1以上の層110は、接着層、耐摩耗性層、紫外線吸収層及び赤外線反射層の少なくとも1層を含んでもよい。1以上の層110が、バリヤ層106の基材102への密着性を高めるための接着層を含む場合、その接着層は元素形態の金属、金属炭化物、金属酸炭化物、金属酸化物、金属窒化物、金属酸窒化物及び金属炭窒化物の少なくとも1種を含有する。ここで金属は、ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、タンタル、ガリウム、ゲルマニウム、亜鉛、錫、カドミウム、タンゲステン、モリブデン、クロム、バナジウム及び白金の1種である。或いは、接着層は、無定形炭素；ガラス、シリカ、アルミナ、ジルコニア、窒化ホウ素、炭化ホウ素、炭窒化ホウ素の少なくとも1種を含有するセラミック材料；シリコーン；モノマー；オリゴマー；シロキサン；ポリマー；エポキシド；アクリレート；アクリロニトリル；キシレン；スチレンなど及びこれらの組合せのうち少なくとも1つを含有してもよい。紫外線吸収層が1以上の層110に含まれる場合、紫外線吸収層は酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム、ポリマー又は分子形態の紫外線吸収性有機材料及びこれらの組合せのうち少なくとも1つを含有する。赤外線反射層が1以上の層110に含まれる場合、赤外線反射層は、銀、アルミニウム、インジウム、錫、酸化インジウム錫(ITO)、錫酸カドミウム、亜鉛及びこれらの組合せのうち少なくとも1つを含有する。

#### 【0026】

1実施形態において、1以上のバリヤ層106が1以上の層110と基材102との間に介在する。図1に示す実施形態では、1以上の層110をバリヤ層106と第2バリヤ層105との間に設けてよい。さらに1以上の層110は、図1に示すように、バリヤ層

10

20

30

40

50

106の一部と第2バリヤ層105との間に配置する必要があるだけである。このような構成により、水蒸気及び酸素への露出からの1以上の層110の全体的なカプセル封止及び保護を達成する。別の実施形態では、1以上の層110が、図1に104で示されるように、1以上のバリヤ層106と基材102との間に介在する。後者の実施形態の1例は、1以上の層110が接着層を含む場合である。

#### 【0027】

本発明は、前述したバリヤ層106が基材102上に設けられた物品100の形成方法、並びに前述したバリヤ層106を基材102上に形成する方法も包含する。バリヤ層106を基材102上に形成するには、1以上のプラズマ源により発生させたプラズマ中に少なくとも1種の反応物質を注入する。1以上のプラズマ源は、膨張性熱プラズマ（以下「ETP」ともいう）を発生する膨張性熱プラズマ源であるのが好ましい。プラズマを発生するのに、単一プラズマ源を用いても、複数のプラズマ源の配列体を用いてもよい。単一及び複数のプラズマ源を有するシステムが、本明細書に先行技術として援用する、Barry Lee-Mean Yangらの米国特許第6110544号「Protective Coating by High Rate Arc Plasma Deposition」、Barry Lee-Mean Yangらの米国特許出願第06/681820号「Apparatus and Method for Large Area Chemical Vapor Deposition Using Expanding Thermal Plasma Generators」、Marc Schaepkensの米国特許出願第09/683149号「Large Area Plasma Coating Using Multiple Expanding Thermal Plasma Sources in Combination with a Common Injection Source」及びMarc Schaepkensの米国特許出願第09/683148号「Apparatus and Method for Depositing Large Area Coatings on Non-Planar Surfaces」に記載されている。  
10 20 30

#### 【0028】

図4に、単一ETP源を有するETP堆積システムの概略図を示す。ETP堆積システム400は高圧プラズマ室410及び低圧堆積室420を含み、堆積室420に基材424が収容される。ETP源402は、陰極404、陽極406及びプラズマ源ガス入口408を含み、このうち後者の2つはプラズマ室410に配置されている。プラズマ源ガスは不活性ガス、例えば希ガス、即ちアルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトン又はキセノンである。或いは、化学的反応性ガス、例えば窒素、水素などをプラズマ源ガスとして用いてもよい。アルゴンをプラズマ源ガスとして用いるのが好ましい。陰極404と陽極406との間にアークを発生し、プラズマ源ガス入口408からプラズマ源ガスをアークに導入することにより、膨張性熱プラズマであるプラズマ412をETP源402で発生する。  
30

#### 【0029】

プラズマ室410及び堆積室420は開口418を介して互いに流体連通している。堆積室420は真空系（図示せず）と流体連通している。真空系は、堆積室420をプラズマ室410の圧力よりも低い圧力に維持することができる。1実施形態では、堆積室420を約1トル（約133Pa）未満の圧力、好ましくは約100ミリトル（約0.133Pa）未満の圧力に維持する一方、プラズマ室410を約0.1気圧（約1.01×10<sup>4</sup>Pa）以上の圧力に維持する。  
40

#### 【0030】

少なくとも1種の反応物質ガスを所定の流量でプラズマ源402により発生したプラズマ中に供給するための、1以上の反応物質ガスインジェクタ422が堆積室420に配置されている。プラズマ412が開口418から堆積室420に進入するにつれて、少なくとも1種の反応物質ガスを1以上の反応物質ガスインジェクタ422からプラズマ412に供給する。少なくとも1種の反応物質ガスは、単一の反応物質ガスでも複数の反応物質ガ  
50

スの混合物でもよい。少なくとも1種の反応物質ガスは、単一の反応物質ガス源又は複数の別々の反応物質源から単一の反応物質ガスインジェクタ系又は複数の別々の反応物質ガスインジェクタ系に供給すればよい。

【0031】

ETPでは、陰極及び陽極間に発生したアーク中でプラズマ源ガスをイオン化し、陽イオンと電子を生成することによりプラズマを発生する。例えば、アルゴンプラズマを発生させる場合、下記の反応が起こる。

【0032】



次にプラズマを低圧で大きな体積に膨張させ、これにより電子及び陽イオンを冷却する。  
10 本発明では、プラズマ412をプラズマ室410で発生し、開口418を介して堆積室420中に膨張させる。前述したように、堆積室420はプラズマ室410よりも著しく低い圧力に維持されている。その結果、ETP中の電子は冷たすぎ、そのエネルギーはETP内の少なくとも1種の反応物質ガスの解離を直接引き起こすには不十分である。その代わり、プラズマ中に導入された少なくとも1種の反応物質ガスは、ETP内のイオン及び電子との電荷交換反応及び解離的再結合反応を生じ、少なくとも1種の堆積前駆物質を形成する。膨張ETP内で、陽イオン及び電子の温度はほぼ等しく、約0.1eV(約1000K)の範囲にある。ETPとは対照的に、他のタイプのプラズマは、プラズマの化学に有意な影響を与える十分高い温度を有する電子を生成する。このようなプラズマでは、通例陽イオンの温度は0.1eVを上回り、電子の温度は1eV以上、即ち約10000K以上である。  
20

【0033】

プラズマ412に注入されると、少なくとも1種の反応物質ガスはETP内で反応して少なくとも1種の堆積前駆物質を形成する。このような反応には、電荷交換反応、解離的再結合反応、フラグメント化反応があるが、これらに限定されない。この後ETP内に形成された少なくとも1種の堆積前駆物質が、基材424の表面上に堆積して基材424上にバリヤ層106を形成する。

【0034】

少なくとも1種の堆積前駆物質は基材424上に約200nm/min以上の速度で堆積して基材424上に1以上のバリヤ層106を形成するが、それより高い堆積速度も本発明の範囲内である。例えば1実施形態では、少なくとも1種の堆積前駆物質を約600nm/min以上の速度で基材424上に堆積する。別の実施形態では、少なくとも1種の堆積前駆物質を約3000nm/min以上の速度で基材424上に堆積する。さらに他の実施形態では、少なくとも1種の堆積前駆物質を約10000nm/min以上の速度で基材424の表面上に堆積する。  
30

【0035】

前述したように、1以上のバリヤ層106は、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物及びこれらの組合せの少なくとも1種を含有し、その金属はケイ素、アルミニウム、亜鉛、インジウム、錫及び遷移金属(例えばチタンなど)の1種である。これらの例において、少なくとも1種の反応物質ガスは、シラン、金属蒸気、金属ハロゲン化物及び金属の有機化合物の少なくとも1種を含有する第1気体状反応物質を含み、その金属はチタン、亜鉛、アルミニウム、インジウム及び錫の1種である。シランの例としては、ジシラン、アミノシラン及びクロロシランがある。有機化合物の例としては、チタンイソプロポキシド、ジエチル亜鉛、ジメチル亜鉛、インジウムイソプロポキシド、インジウムtert-ブトキシド、アルミニウムイソプロポキシド及びこれらの組合せがある。金属ハロゲン化物の例としては、チタン、錫及びアルミニウムの塩化物がある。少なくとも1種の反応物質は、蒸気状態の元素亜鉛、インジウム、錫及びアルミニウムを含有してもよい。第1気体状反応物質をプラズマ412中に、酸素、窒素、水素、水及びアンモニアの少なくとも1種を含有する第2気体状反応物質と共に注入する。1以上のバリヤ層106がチタンの酸化物、窒化物及び炭化物の少なくとも1種を含有する実施形態では、塩化チタン及びチタンイ  
40  
50

ソプロポキシドの少なくとも 1 種を含有する第 1 気体状反応物質をプラズマ 412 中に第 2 反応物質と共に注入する。ここで第 2 反応物質は、酸素、窒素、水素、水及びアンモニアの代わりに或いはそれに加えて、プロパン、ブタン、アセチレンなど及びこれらの組合せを含有してもよい。1 以上のバリヤ層 106 がケイ素の酸化物、窒化物及び炭化物の少なくとも 1 種を含有する別の実施形態では、シラン、ジシラン、アミノシラン及びクロロシランの少なくとも 1 種を含有する第 1 気体状反応物質をプラズマ 412 中に第 2 反応物質と共に注入する。例えば、ヘリウムで濃度約 2 % に希釈したシラン (SiH<sub>4</sub>) とアンモニアを膨張性熱アルゴンプラズマ中に注入することにより、窒化ケイ素バリヤ層を堆積することができる。

## 【0036】

10

前述したように、物品 100 は、1 以上のバリヤ層 106 に加えて、さらに 1 以上の層 110 を含んでもよい。このような場合、上述した、バリヤ層 106 を基材 102 上に配置した物品 100 の形成方法及びバリヤ層 106 を基材 102 上に形成する方法は、さらに、その 1 以上の層 110 を基材 102 又はバリヤ層 106 いずれかに被覆する 1 以上の工程を含む。1 以上の層 110 を堆積する方法はその 1 以上のコーティングの性質や特性（例えば組成、所望の物性など）に依存することが、当業者には明らかである。1 以上の層 110 は、上述した ETP プラズマ装置及び方法を用いて堆積することができる。或いは、スパッタリング、蒸着、イオンビームアシスト堆積 (IBAD)、プラズマ利用化学蒸着 (PECVD)、誘導結合プラズマ (ICP) 又は電子サイクロトロン共鳴 (ECR) いずれかを用いる高強度プラズマ化学蒸着 (HIPCVD) などの方法を用いて、1 以上の層 110 を堆積してもよい。

## 【実施例】

## 【0037】

以下に実施例を示して本発明の特徴と効果を具体的に説明する。

## 実施例 1

厚さ 30 ミル（約 0.76 mm）のポリカーボネート基材を、本明細書に記載し、図 4 に概略を示したシステムと同様のプラズマ堆積システムの堆積室に入れた。基材を、膨張性熱プラズマ (ETP) から約 25 ~ 60 cm の範囲の作用距離 (WD) に配置した。真空容器を約 100 ミリトル (mTorr) 未満の圧力まで排気し、アルゴンガスをプラズマ室及び ETP 源に約 2 ~ 3 s1m (standard liters per minute) の範囲の流量で流し、プラズマ源を付勢した。ETP の生成は約 40 ~ 70 A の範囲の電流レベルで行った。プラズマ室内の圧力を約 300 ~ 800 トルの範囲とし、一方堆積室内の圧力を約 45 ~ 100 ミリトルの範囲とした。この圧力差のため、アルゴン熱プラズマは堆積室に向かって膨張した。堆積室では、ヘリウムで濃度約 2 % に希釈したシランとアンモニアからなる反応物質をリングインジェクタを介して膨張性熱アルゴンプラズマ中に注入した。反応物質が ETP と反応して堆積前駆物質を形成し、これらが化合してポリカーボネート基材上に 200 nm / min 以上の堆積速度で窒化ケイ素材料バリヤ層を堆積した。

## 【0038】

30

窒化ケイ素バリヤ層の 25 %、相対湿度 100 % での水蒸気透過率 (WVTR) を反応物質（本例ではアンモニア）の流量の関数としてプロットしたグラフを図 5 に示す。厚さ 30 ミルの未被覆ポリカーボネートフィルムの水蒸気透過率も図 5 に示す。図 5 から明らかのように、厚さ約 30 ミルのポリカーボネートフィルム上に堆積した厚さ 350 nm の単一窒化ケイ素バリヤ層は、水蒸気透過率を 0.2 g / m<sup>2</sup> 日未満に減らす。これらのフィルムは高度に透明かつ無色であり、窒化ケイ素バリヤ層で被覆されたポリカーボネートフィルムは透明度 89 % 以上、黄色度指数 0.7 未満である。

## 【0039】

40

以上、代表的な実施形態を具体的な説明のために記載したが、上述の説明は本発明の範囲を限定すると考えるべきではない。例えば、基材及び上述した特性を有するバリヤ層を備える、可撓性 LCD ディスプレイ、LED 及び OELD 以外の物品も、本発明の範囲に包

50

含されるものである。このような物品には、光起電力素子、エレクトロクロミック素子、X線撮像素子、有機集積回路及び硬質基材ディスプレイ素子などがある。したがって、当業者であれば、本発明の要旨から逸脱することなく種々の変更、改変、置き換えが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】本発明の物品の概略図である。

【図2】本発明の可撓性液晶ディスプレイの概略図である。

【図3a】本発明の発光ダイオードの概略図である。

【図3b】本発明の有機EL素子の概略図である。

10

【図4】膨張性熱プラズマ堆積システムの概略図である。

【図5】本発明の窒化ケイ素バリヤ層の水蒸気透過率を反応物質流量の関数として示すグラフである。

【符号の説明】

【0041】

100 物品

102 基材

104 接着層

105 第2バリヤ層

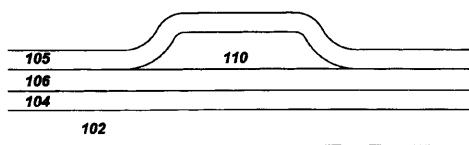
106 バリヤ層

110 1以上の層

20

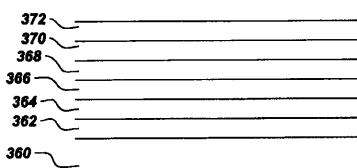
【図1】

100



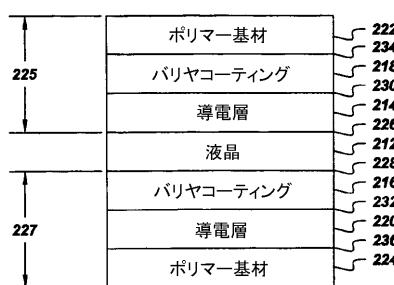
【図3b】

350



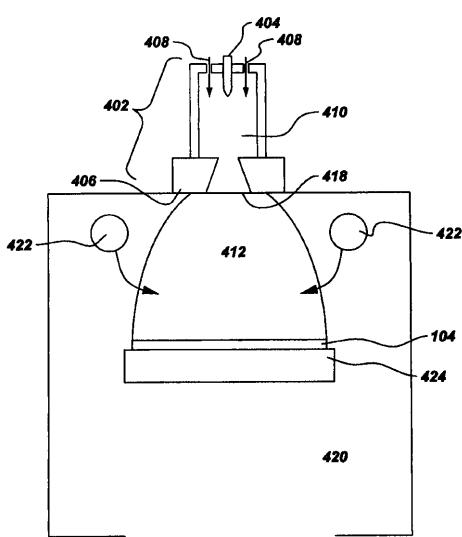
【図2】

200



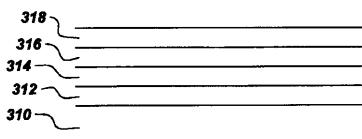
【図4】

400

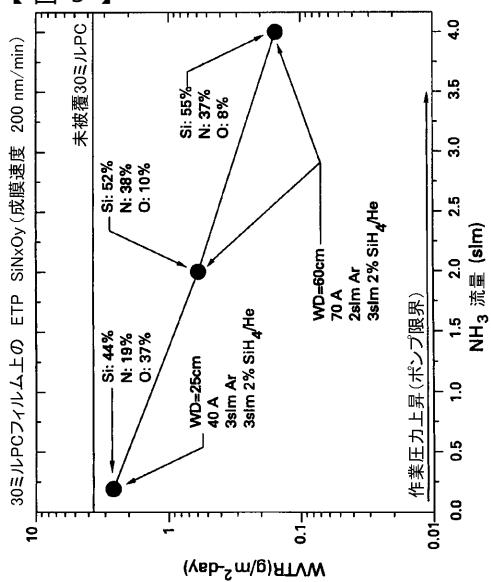


【図3a】

300



【図 5】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
C 2 3 C 16/40	C 2 3 C 16/40	5 F 0 4 1
G 0 2 F 1/1333	G 0 2 F 1/1333 5 0 0	
H 0 1 L 33/00	G 0 2 F 1/1333 5 0 5	
H 0 5 B 33/04	H 0 1 L 33/00 N	
H 0 5 B 33/14	H 0 5 B 33/04	
// C 0 8 L 101:00	H 0 5 B 33/14 A	
	C 0 8 L 101:00	

## (72)発明者 マーク・スハーブケンス

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ボールストン・レイク、ギルダー・プレイス、7番

F ターム(参考) 2H090 HA04 HA08 HB02X HB17X HC03 HC09 HC18 HD05 HD06 HD08  
 JA07 JB02 JB03 JC07 JD02 JD03 JD11 JD12 JD13  
 3K007 AB11 AB12 AB13 BB01 CA00 DB03 FA01 FA02  
 4F006 AA22 AA35 AA36 AA39 AA40 AB73 AB76 BA05 CA08 DA01  
 4F100 AA01B AA12B AA15B AA17B AA18C AA20C AA27C AA31C AA37C AB01C  
 AB03A AB10A AB10C AB11A AB11C AB12C AB13C AB18C AB19C AB20C  
 AB21C AB24C AG00A AG00C AH02C AK01A AK25A AK25C AK27C AK42A  
 AK45A AK49A AK52C AK53C AK54A AK55A AK80A AR00B AT00A AT00C  
 BA03 BA04 BA05 BA10A BA10B BA10C CB00C DG01A EJ60 EJ61  
 GB41 JD03B JD04B JD09C JD10C JG01C JK09C YY00B  
 4K030 AA06 AA13 BA36 BA38 BA40 BA42 CA07 CA12 FA01 JA01  
 LA18  
 5F041 AA34 AA43 DA61

【外國語明細書】

## 1. Title of Invention

### BARRIER LAYER FOR AN ARTICLE AND METHOD OF MAKING SAID BARRIER LAYER BY EXPANDING THERMAL PLASMA

## 2. Claims

1. An article, said article comprising:

a) a substrate; and

b) at least one barrier layer disposed on at least one surface of said substrate, wherein said barrier layer comprises an inorganic material, and wherein said barrier layer is resistant to transmission of moisture and oxygen therethrough and has a water vapor transmission rate (WVTR) at 25°C and 100% relative humidity of less than about 2 g/m<sup>2</sup>-day and an oxygen transmission rate (OTR) at 25°C and 100% oxygen concentration of less than about 2 cc/m<sup>2</sup>-day.

2. The article according to Claim 1, further including at least one layer, wherein said at least one layer is disposed adjacent to said barrier layer.

3. The article according to Claim 2, wherein said at least one barrier layer is interposed between said at least one layer and said substrate.

4. The article according to Claim 2, wherein said at least one layer is interposed between said at least one barrier layer and said substrate.

5. The article according to Claim 4, wherein said at least one layer comprises an adhesion layer for promoting adhesion of said at least one barrier layer to said substrate.

6. The article according to Claim 5, wherein said adhesion layer comprises at least one of: a metal in elemental form, a carbide of said metal, an oxycarbide of said metal, an oxide of said metal, and a nitride of said metal, wherein said metal is one of silicon, aluminum, titanium, zirconium, hafnium, tantalum, gallium, germanium, zinc, tin, cadmium, tungsten, molybdenum, chromium, vanadium, and platinum; amorphous carbon; a ceramic material, wherein said ceramic material comprises at least one of glass, silica, alumina, zirconia, boron nitride, boron carbide, and boron carbonitride; a silicone; a siloxane; a polymer; an epoxide; an acrylate; an acrylonitrile; a xylene; a styrene; and combinations thereof.

7. The article according to Claim 2, wherein said at least one layer comprises at least one of an abrasion resistant layer, an ultraviolet radiation-absorbing layer, an infrared radiation-reflecting layer, and an electrically conducting layer.

8. The article according to Claim 7, wherein said abrasion resistant layer comprises at least one of: a carbide of a metal, an oxycarbide of said metal, an oxide of said metal, and a nitride of said metal, wherein said metal is one of silicon, aluminum, titanium, zirconium, hafnium, tantalum, gallium, germanium, zinc, tin, cadmium, tungsten, molybdenum, chromium, vanadium, and platinum; amorphous carbon; a ceramic material, wherein said ceramic material comprises at least one of glass, silica, alumina, zirconia, boron nitride, boron carbide, and boron carbonitride; a silicone; a siloxane; polymerized monomers; polymerized oligomers; an organic polymer; an inorganic-organic polymer; an epoxide; an acrylate; an acrylonitrile; a xylene; a styrene; and combinations thereof.

9. The article according to Claim 7, wherein said ultraviolet radiation-absorbing layer comprises at least one of titanium oxide, zinc oxide, cerium oxide, a polymer, and combinations thereof.

10. The article according to Claim 7, wherein said infrared radiation-reflecting layer comprises at least one of silver, aluminum, indium, tin, indium tin oxide, cadmium stannate, zinc, and combinations thereof.

11. The article according to Claim 7, wherein said electrically conducting layer comprises at least one of silver, aluminum, indium, tin, indium tin oxide, cadmium stannate, zinc, and combinations thereof.

12. The article according to Claim 1, wherein said inorganic material comprises at least one of an oxide, a nitride, and a carbide of a metal, and combinations thereof.

13. The article according to Claim 12, wherein said metal is one of silicon, aluminum, zinc, indium, tin, a transition metal, and combinations thereof.

14. The article according to Claim 13, wherein said transition metal is titanium.

15. The article according to Claim 13, wherein said inorganic material comprises titanium oxide.

16. The article according to Claim 13, wherein said inorganic material comprises silicon nitride.

17. The article according to Claim 1, wherein said barrier layer has a thickness in a range from about 10 nm to about 10,000 nm.

18. The article according to Claim 17, wherein said barrier layer has a thickness in a range from about 20 nm to about 500 nm.

19. The article according to Claim 1, wherein said barrier layer has a water vapor transmission rate of up to about 0.2 g/m<sup>2</sup>-day.

20. The article according to Claim 1, wherein said barrier layer has an oxygen transmission rate at 25°C and 100% oxygen concentration of up to about 0.2 cc/m<sup>2</sup>-day.

21. The article according to Claim 1, wherein the article is one of a light emitting diode (LED), a liquid crystal display (LCD), a photovoltaic article, a flat panel display device, an electrochromic article, an organic integrated circuit, and an organic electroluminescent device (OELD).

22. The article according to Claim 1, wherein said barrier layer is deposited on said substrate by: injecting at least one reagent into an expanding thermal plasma; reacting said at least one reagent in said expanding thermal plasma to form at least one deposition precursor; and depositing said at least one deposition precursor on said substrate at a rate of at least about 200 nm/min to form said barrier layer on said substrate.

23. The article according to Claim 1, wherein said substrate comprises one of glass, a polymeric material, silicon, a metallic web, and fiberglass.

24. The article according to Claim 23, wherein said polymeric material comprises one of a polycarbonate, a polyethylene terephthalene, a polyethylene naphthalene, a polyimide, a polyethersulfone, a polyacrylate, a polynorbornene, and combinations thereof.

25. The article according to Claim 23, wherein said metallic web comprises one of aluminum and steel.

26. A barrier layer deposited on a substrate, said barrier layer comprising at least one of a metal oxide, a metal nitride, a metal carbide, and combinations thereof, and wherein each of said metal nitride, said metal carbide, and said metal oxide contains at least one of silicon, aluminum, zinc, indium, tin, a transition metal, and combinations thereof, and wherein said barrier layer is resistant to transmission of moisture and oxygen therethrough and has a water vapor transmission rate (WVTR) at 25°C and 100% relative humidity of less than about 2 g/m<sup>2</sup>-day and an oxygen transmission rate (OTR) at 25°C and 100% oxygen concentration of less than about 2 cc/m<sup>2</sup>-day.

27. The barrier layer according to Claim 26, wherein said transition metal is titanium.

28. The barrier layer according to Claim 26, wherein said barrier layer comprises titanium oxide.

29. The barrier layer according to Claim 26, wherein said barrier layer comprises silicon nitride.

30. The barrier layer according to Claim 26, wherein said barrier layer has a thickness in a range from about 10 nm to about 10,000 nm.

31. The barrier layer according to Claim 30, wherein said barrier layer has a thickness in a range from about 20 nm to about 500 nm.

32. The barrier layer according to Claim 26, wherein said barrier layer has a water vapor transmission rate of up to about 0.2 g/m<sup>2</sup>-day.

33. The barrier layer according to Claim 26, wherein said barrier layer has an oxygen transmission rate at 25°C and 100% oxygen concentration of up to about 0.2 cc/m<sup>2</sup>-day.

34. The barrier layer according to Claim 26, wherein said barrier layer is deposited on said substrate by: injecting a first reagent into an expanding thermal plasma, said first reagent comprising at least one of silicon, aluminum, zinc, indium, tin, a transition metal, and combinations thereof; injecting a second reagent into said expanding thermal plasma, the second reagent comprising at least one of oxygen, nitrogen, hydrogen, water, and ammonia; reacting said first reagent and said second reagent in said expanding thermal plasma to form at least one deposition precursor; and depositing said at least one deposition precursor on said substrate at a rate of at least about 200 nm/min to form said barrier layer on said substrate.

35. The barrier layer according to Claim 34, wherein the at least one deposition precursor is deposited at a rate of at least about 600 nm/min to form the barrier layer on said substrate.

36. The barrier layer according to Claim 34, wherein the at least one deposition precursor is deposited on said substrate at a rate of at least about 3,000 nm/min to form the barrier layer on said substrate.

37. An article, said article comprising:

a) a substrate; and

b) at least one barrier layer, said at least one barrier layer comprising at least one of a metal oxide, a metal nitride, a metal carbide, and combinations thereof, wherein each of said metal nitride, said metal carbide, and said metal oxide contains at least one of silicon, aluminum, zinc, indium, tin, a transition metal, and combinations thereof, and wherein said barrier layer is resistant to transmission of moisture and oxygen therethrough and has a water vapor transmission rate (WVTR) at 25°C and 100% relative humidity of less than about 2 g/m<sup>2</sup>-day and

an oxygen transmission rate (OTR) at 25°C and 100% oxygen concentration of less than about 2 cc/m<sup>2</sup>-day.

38. The article according to Claim 37, further including at least one layer, wherein said at least one layer is disposed adjacent to said barrier layer.

39. The article according to Claim 38, wherein said at least one barrier layer is interposed between said at least one layer and said substrate.

40. The article according to Claim 38, wherein said at least one layer is interposed between said at least one barrier layer and said substrate.

41. The article according to Claim 40, wherein said at least one layer comprises an adhesion layer for promoting adhesion of said at least one barrier layer to said substrate.

42. The article according to Claim 41, wherein said adhesion layer comprises at least one of: a metal in elemental form, a carbide of said metal, an oxycarbide of said metal, an oxide of said metal, and a nitride of said metal, wherein said metal is one of silicon, aluminum, titanium, zirconium, hafnium, tantalum, gallium, germanium, zinc, tin, cadmium, tungsten, molybdenum, chromium, vanadium, and platinum; amorphous carbon; a ceramic material, wherein said ceramic material comprises at least one of glass, silica, alumina, zirconia, boron nitride, boron carbide, and boron carbonitride; a silicone; a siloxane; a polymer; an epoxide; an acrylate; an acrylonitrile; a xylene; a styrene; and combinations thereof.

43. The article according to Claim 38, wherein said at least one layer comprises at least one of an abrasion resistant layer, an ultraviolet radiation-absorbing layer, infrared radiation-reflecting layer, and an electrically conducting layer.

44. The article according to Claim 43, wherein said abrasion resistant layer comprises at least one of: a carbide of a metal, an oxycarbide of said metal, an oxide of said metal, and a nitride of said metal, wherein said metal is one of silicon, aluminum, titanium, zirconium, hafnium, tantalum, gallium, germanium, zinc, tin, cadmium, tungsten, molybdenum, chromium, vanadium, and platinum; amorphous

carbon; a ceramic material, wherein said ceramic material comprises at least one of glass, silica, alumina, zirconia, boron nitride, boron carbide, and boron carbonitride; a silicone; a siloxane; polymerized monomers; polymerized oligomers; an organic polymer; an inorganic-organic polymer; an epoxide; an acrylate; an acrylonitrile; a xylene; a styrene; and combinations thereof.

45. The article according to Claim 43, wherein said ultraviolet radiation-absorbing layer comprises at least one of titanium oxide, zinc oxide, cerium oxide, a polymer, and combinations thereof.

46. The article according to Claim 43, wherein said infrared radiation-reflecting layer comprises silver, aluminum, indium, tin, indium tin oxide, cadmium stannate, zinc, and combinations thereof.

47. The article according to Claim 43, wherein said electrically conducting layer comprises silver, aluminum, indium, tin, indium tin oxide, cadmium stannate, zinc, and combinations thereof.

48. The article according to Claim 37, wherein said transition metal is titanium.

49. The article according to Claim 48, wherein said barrier layer comprises titanium oxide.

50. The article according to Claim 37, wherein said barrier layer comprises silicon nitride.

51. The article according to Claim 37, wherein said barrier layer has a thickness in a range from about 10 nm to about 10,000 nm.

52. The article according to Claim 51, wherein said barrier layer has a thickness in a range from about 20 nm to about 500 nm.

53. The article according to Claim 37, wherein said barrier layer has a water vapor transmission rate of up to about 0.2 g/m<sup>2</sup>-day.

54. The article according to Claim 37, wherein said barrier layer has an oxygen transmission rate at 25°C and 100% oxygen concentration of up to about 0.2 cc/m<sup>2</sup>-day.

55. The article according to Claim 37, wherein the article is one of a light emitting diode (LED), a liquid crystal display (LCD), a photovoltaic article, a flat panel display device, an electrochromic article, an organic integrated circuit, and an organic electroluminescent device (OELD).

56. The article according to Claim 37, wherein said barrier layer is deposited on said substrate by: injecting a first reagent into an expanding thermal plasma, said first reagent comprising at least one of silicon, aluminum, zinc, indium, tin, a transition metal, and combinations thereof; injecting a second reagent into said expanding thermal plasma, the second reagent comprising at least one of oxygen, nitrogen, and ammonia; reacting said first reagent and said second reagent in said expanding thermal plasma to form at least one deposition precursor; and depositing said at least one deposition precursor on said substrate at a rate of at least about 200 nm/min to form said barrier layer on said substrate.

57. The article according to Claim 37, wherein said substrate comprises one of glass, a polymeric material, silicon, a metallic web, and fiberglass.

58. The article according to Claim 57, wherein said polymeric material comprises one of a polycarbonate, a polyethylene terephthalene, a polyethylene naphthalene, a polyimide, a polyethersulfone, a polyacrylate, a polynorbornene, and combinations thereof.

59. The article of Claim 57, wherein said metallic web comprises one of aluminum and steel.

60. A method of forming a coated article, the coated article comprising a substrate and a barrier layer disposed thereon, wherein the barrier layer is resistant to transmission of moisture and oxygen therethrough and has a water vapor transmission rate (WVTR) at 25°C and 100% relative humidity of less than about 2 g/m<sup>2</sup>-day and

an oxygen transmission rate (OTR) at 25°C and 100% oxygen concentration of less than about 2 cc/m<sup>2</sup>-day, the method comprising the steps of:

- a) providing a substrate;
- b) generating an thermal plasma, the thermal plasma having an electron temperature of less than about 1eV;
- c) injecting at least one reagent into the thermal plasma;
- d) reacting the at least one reagent in the thermal plasma to form at least one deposition precursor;
- e) depositing the at least one deposition precursor on the substrate at a rate of at least about 200 nm/min to form the barrier layer on the substrate.

61. The method of Claim 60, wherein the step of depositing the at least one deposition precursor on the substrate at a rate of at least about 200 nm/min to form a barrier layer on the substrate comprises depositing the at least one deposition precursor on the substrate at a rate of at least about 200 nm/min to form a barrier layer comprising at least one of a metal oxide, a metal nitride, a metal carbide, and combinations thereof on the substrate.

62. The method of Claim 61, wherein each of the metal nitride, the metal carbide, and the metal oxide contains at least one of silicon, aluminum, zinc, indium, tin, a transition metal, and combinations thereof.

63. The method of Claim 61, wherein the transition metal is titanium.

64. The method of Claim 60, wherein the article is one of a light emitting diode (LED), a liquid crystal display (LCD), a photovoltaic article, a flat panel display device, an electrochromic article, an organic integrated circuit, and an organic electroluminescent device (OELD).

65. The method of Claim 60, wherein the step of providing a substrate comprises providing one of a glass substrate, a polymeric substrate, a silicon substrate, a metallic web substrate, and a fiberglass substrate.

66. The method of Claim 65, wherein the polymeric substrate comprises one of a polycarbonate, a polyethylene terephthalene, a polyethylene naphthalene, a polyimide, a polyethersulfone, a polyacrylate, a polynorbornene, and combinations thereof.

67. The method of Claim 65, wherein the metallic web comprises one of aluminum and steel.

68. The method of Claim 60, wherein the step of generating a thermal plasma comprises generating an expanding thermal plasma.

69. The method of Claim 60, wherein the step of injecting at least one reagent into the thermal plasma comprises injecting a first reagent into the thermal plasma, the first reagent comprising at least one of a silane, a metal vapor, a metal halide, and an organic compound of a metal, wherein the metal is one of titanium, zinc, aluminum, indium, and tin, and combinations thereof.

70. The method of Claim 69, wherein the silane is one of a disilane, an aminosilane, and a chlorosilane.

71. The method of Claim 69, wherein the organic compound is one of titanium isopropoxide, diethyl zinc, dimethyl zinc, indium isopropoxide, indium tert-butoxide, aluminum isopropoxide, and combinations thereof.

72. The method of Claim 69, wherein the metal halide is a metal chloride.

73. The method of Claim 69, further comprising the step of injecting a second reagent into the plasma, the second reagent comprising at least one of oxygen, nitrogen, hydrogen, water, and ammonia.

74. The method of Claim 60, further comprising the step of depositing at least one layer on one of the barrier layer and the substrate.

75. The method of Claim 74, wherein the step of depositing at least one layer on one of the barrier layer and the substrate comprises depositing at least one layer of an organic material on one of the barrier layer and the substrate, the organic material comprising at least one of polymerized monomers, polymerized oligomers, a polymer, an epoxide, an acrylate, an acrylonitrile, a xylene, a styrene; and combinations thereof.

76. The method of Claim 74, wherein the step of depositing at least one layer on one of the barrier layer and the substrate comprises depositing at least one layer of an inorganic material on one of the barrier layer and the substrate, the inorganic material comprising at least one of: a carbide of a metal, an oxycarbide of said metal, an oxide of said metal, a nitride of said metal, wherein said metal is one of silicon, aluminum, titanium, zirconium, hafnium, tantalum, gallium, germanium, zinc, tin, cadmium, tungsten, molybdenum, chromium, vanadium, and platinum; amorphous carbon; a ceramic material, wherein said ceramic material comprises at least one of glass, silica, alumina, zirconia, boron nitride, boron carbide, and boron carbonitride.

77. The method of Claim 74, wherein the step of depositing at least one layer on one of the barrier layer and the substrate comprises depositing at least one layer of an hybrid organic-inorganic material on one of the barrier layer and the substrate, the hybrid organic-inorganic material comprising at least one of a silicone, a siloxane, and an organic-inorganic polymer.

78. The method of Claim 60, wherein the step of depositing the at least one deposition precursor on the substrate at a rate of at least about 200 nm/min to form the barrier layer on the substrate comprises depositing the at least one deposition precursor on the substrate at a rate of at least about 600 nm/min to form the barrier layer on the substrate.

79. The method of Claim 78, wherein the step of depositing the at least one deposition precursor on the substrate at a rate of at least about 600 nm/min to form the barrier layer on the substrate comprises depositing the at least one deposition

precursor on the substrate at a rate of at least about 3,000 nm/min to form the barrier layer on the substrate.

80. The method of Claim 60, wherein the step of depositing the at least one deposition precursor on the substrate at a rate of at least about 3,000 nm/min to form the barrier layer on the substrate comprises depositing the at least one deposition precursor on the substrate at a rate of at least about 10,000 nm/min to form the barrier layer on the substrate.

81. A method of forming a barrier layer on a substrate, wherein the barrier layer is resistant to transmission of moisture and oxygen therethrough and has a water vapor transmission rate (WVTR) at 25°C and 100% relative humidity of less than about 2 g/m<sup>2</sup>-day and an oxygen transmission rate (OTR) at 25°C and 100% oxygen concentration of less than about 2 cc/m<sup>2</sup>-day, and wherein the barrier layer comprises at least one of a metal oxide, a metal nitride, a metal carbide, and combinations thereof, wherein each of the metal nitride, the metal carbide, and the metal oxide contains at least one of silicon, aluminum, zinc, indium, tin, a transition metal, and combinations thereof, the method comprising the steps of:

- a) generating a thermal plasma, the thermal plasma having an electron temperature of less than about 1eV;
- b) injecting a first reagent into the thermal plasma, the first reagent comprising at least one of silicon, aluminum, zinc, indium, tin, a transition metal, and combinations thereof;
- c) injecting a second reagent into the thermal plasma, the second reagent comprising at least one of oxygen, nitrogen, and ammonia;
- d) reacting the first reagent and the second reagent in the thermal plasma to form at least one deposition precursor; and
- e) depositing the at least one deposition precursor on the substrate at a rate of at least about 200 nm/min, thereby forming the barrier layer comprising at

least one of a metal oxide, a metal nitride, a metal carbide, and combinations thereof on the substrate.

82. The method according to Claim 81, wherein the step of generating a thermal plasma comprises generating an expanding thermal plasma.

83. The method according to Claim 81, wherein the step of depositing the at least one deposition precursor on the substrate at a rate of at least about 200 nm/min comprises depositing the at least one deposition precursor on the substrate at a rate of at least about 600 nm/min.

84. The method according to Claim 83, wherein the step of depositing the at least one deposition precursor on the substrate at a rate of at least about 600 nm/min comprises depositing the at least one deposition precursor on the substrate at a rate of at least about 3,000 nm/min.

85. The method according to Claim 84, wherein the step of depositing the at least one deposition precursor at a rate of at least about 3,000 nm/min to form the barrier layer on the substrate comprises depositing the at least one deposition precursor at a rate of at least about 10,000 nm/ min on the substrate.

86. A method of forming a coated article, the coated article comprising a substrate and a barrier layer disposed thereon, wherein the barrier layer has a water vapor transmission rate (WVTR) at 25°C and 100% relative humidity of less than about 2 g/m<sup>2</sup>-day and an oxygen transmission rate (OTR) at 25°C and 100% oxygen concentration of less than about 2 cc/m<sup>2</sup>-day, and wherein the barrier layer comprises at least one of at least one of a metal oxide, a metal nitride, a metal carbide, and combinations thereof, wherein each of the metal nitride, the metal carbide, and the metal oxide contains at least one of silicon, aluminum, zinc, indium, tin, a transition metal, and combinations thereof, the method comprising the steps of:

a) providing a substrate;

b) generating a thermal plasma, the thermal plasma having an electron temperature of less than about 1eV;

c) injecting a first reagent into the thermal plasma, the first reagent comprising at least one of silicon, aluminum, zinc, indium, tin, a transition metal, and combinations thereof;

d) injecting a second reagent into the thermal plasma, the second reagent comprising at least one of oxygen, nitrogen, water, and ammonia;

e) reacting the first reagent and the second reagent in the thermal plasma to form at least one deposition precursor; and

f) depositing the at least one deposition precursor on the substrate at a rate of at least about 200 nm/min, thereby forming the barrier layer comprising at least one of a metal oxide, a metal nitride, a metal carbide, and combinations thereof on the substrate.

87. The method of Claim 86, wherein the transition metal is titanium.

88. The method of Claim 86, wherein the article is one of a light emitting diode (LED), a liquid crystal display (LCD), a photovoltaic article, a flat panel display device, an electrochromic article, and an organic electroluminescent device (OELD).

89. The method of Claim 86, wherein the step of providing a substrate comprises providing one of a glass substrate, a polymeric substrate, a silicon substrate, a metallic web substrate, and a fiberglass substrate.

90. The method of Claim 86, wherein the polymeric substrate comprises one of a polycarbonate, a polyethylene terephthalene, a polyethylene naphthalene, a polyimide, a polyethersulfone, a polyacrylate, a polynorbornene, and combinations thereof.

91. The method of Claim 86, wherein the metallic web comprises one of aluminum and steel.

92. The method of Claim 86, wherein the step of generating a thermal plasma comprises generating an expanding thermal plasma.

93. The method of Claim 86, wherein the step of injecting at least one reagent into the thermal plasma comprises injecting a first reagent into the thermal plasma, the first reagent comprising at least one of a silane, a metal vapor, a metal halide, and an organic compound of a metal, wherein the metal is one of titanium, zinc, aluminum, indium, tin, and combinations thereof.

94. The method of Claim 93, wherein the silane is one of a disilane, an aminosilane, and a chlorosilane.

95. The method of Claim 93, wherein the organic compound one of titanium isopropoxide, diethyl zinc, dimethyl zinc, indium isopropoxide, indium tert-butoxide, aluminum isopropoxide, and combinations thereof.

96. The method of Claim 93, wherein the metal halide is a metal chloride.

97. The method of Claim 86, wherein the second reagent comprises at least one of oxygen, nitrogen, hydrogen, water, and ammonia.

98. The method of Claim 86, further comprising the step of depositing at least one layer on one of the barrier layer and the substrate.

99. The method of Claim 86, wherein the step of depositing at least one layer on one of the barrier layer and the substrate comprises depositing at least one layer of an organic material on one of the barrier layer and the substrate, the organic material comprising at least one of polymerized monomers, polymerized oligomers, a polymer, an epoxide, an acrylate, an acrylonitrile, a xylene, a styrene, and combinations thereof.

100. The method of Claim 86, wherein the step of depositing at least one layer on one of the barrier layer and the substrate comprises depositing at least one layer of an inorganic material on one of the barrier layer and the substrate, the inorganic material comprising at least one of: a carbide of a metal, an oxycarbide of the metal, an oxide of the metal, and a nitride of the metal, wherein the metal is one of silicon, aluminum, titanium, zirconium, hafnium, tantalum, gallium, germanium, zinc, tin, cadmium, tungsten, molybdenum, chromium, vanadium, and platinum;

amorphous carbon; a ceramic material, wherein the ceramic material comprises at least one of glass, silica, alumina, zirconia, boron nitride, boron carbide, and boron carbonitride.

101. The method of Claim 86, wherein the step of depositing the at least one deposition precursor on the substrate at a rate of at least about 200 nm/min comprises depositing the at least deposition precursor on the substrate at a rate of at least about 600 nm/min.

102. The method of Claim 101, wherein the step of depositing the at least one deposition precursor on the substrate at a rate of at least about 600 nm/min comprises depositing the at least one deposition precursor on the substrate at a rate of at least about 3,000 nm/min.

103. The method of Claim 102, wherein the step of depositing the at least one deposition precursor on the substrate at a rate of at least about 3,000 nm/min comprises depositing the at least one deposition precursor on the substrate at a rate of at least about 10,000 nm/min.

### 3. Detailed Description of Invention

#### BACKGROUND OF INVENTION

The invention relates to a barrier layer that is resistant to the transmission of moisture and oxygen. More particularly, the present invention relates to an article having such a barrier layer and methods of applying such a barrier layer to an article.

Different types of electronic devices such as, but not limited to, light emitting diodes (also referred hereinafter as "LEDs"), liquid crystal displays (also referred hereinafter as "LCDs"), photovoltaic articles, flat panel display devices, electrochromic articles, and organic electroluminescent devices (also referred hereinafter as "OELDs") share a common architecture: each device includes at least one substrate and at least one "active" layer.

Many of the materials that are used in the active layers of such devices are sensitive to environmental factors. Electrode materials in LEDs and OELDs are sensitive to air and moisture, as are the polymeric and organic compounds that are used in OELDs and the liquid crystal materials in LCDs. Exposure to the elements - particularly oxygen and water - may severely limit the lifetime of such devices.

Selection of a substantially impermeable substrate, such as glass, provides protection from environmental attack. Polymeric substrates that are used in flexible versions of such devices, however, do not provide adequate protection against oxygen and moisture. Consequently, at least one coating that is substantially impermeable to oxygen and water vapor must be applied to the polymeric substrate to achieve the desired level of protection.

Barrier materials have been applied to substrates using a variety of coating processes. Plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD), for example, has been used to deposit barrier materials. Typical PECVD processes, however, are relatively slow; i.e. the barrier material is deposited on the substrate at a

rate of about 30 to 60 nm/min or less. In order to be commercially viable, the barrier coating must be applied to the substrate at a significantly higher deposition rate.

While barrier materials are needed to extend lifetimes of flexible display devices such as LCDs, LEDs, and OELDs to acceptable levels, the methods that are currently used to apply the needed barrier materials to substrates are too slow. Therefore, what is needed is a method of forming a barrier layer on a substrate at a high rate of deposition. What is also needed is a method of forming a barrier layer on a substrate to form an article having acceptable water vapor and oxygen transmission rates. What is further needed is an article having a barrier layer, the article having acceptable water vapor and oxygen transmission rates.

## SUMMARY OF INVENTION

The present invention meets these and other needs by providing an article comprising a substrate having a barrier layer disposed on the surface of the substrate and methods of depositing such a barrier layer on the substrate, wherein the barrier layer is resistant to transmission of moisture and oxygen therethrough. The article may include additional layers, such as, but not limited to, an adhesion layer, abrasion resistant layers, radiation-absorbing layers, radiation-reflective layers, and conductive layers. Such articles include, but are not limited to, light emitting diodes (LEDs), liquid crystal displays (LCDs), photovoltaic articles, electrochromic articles, organic integrated circuits, and organic electroluminescent devices (OELDs).

Accordingly, one aspect of the invention is to provide an article. The article comprises a substrate and at least one barrier layer disposed on at least one surface of the substrate, wherein the barrier layer comprises an inorganic material, and wherein the barrier layer is resistant to transmission of moisture and oxygen therethrough and has a water vapor transmission rate (WVTR) at 25°C and 100% relative humidity of less than about 2 g/m<sup>2</sup>-day and an oxygen transmission rate (OTR) at 25°C and 100% oxygen concentration of less than about 2 cc/m<sup>2</sup>-day.

A second aspect of the invention is to provide a barrier layer that is resistant to transmission of moisture and oxygen therethrough. The barrier layer

comprises at least one of a metal oxide, a metal nitride, a metal carbide, and combinations thereof. Each of the metal nitride, the metal carbide, and the metal oxide contains at least one of silicon, aluminum, zinc, indium, tin, a transition metal, and combinations thereof. The barrier layer has a water vapor transmission rate (WVTR) at 25°C and 100% relative humidity of less than about 2 g/m<sup>2</sup>-day and an oxygen transmission rate (OTR) at 25°C and 100% oxygen concentration of less than about 2 cc/m<sup>2</sup>-day.

A third aspect of the invention is to provide an article. The article comprises a substrate and at least one barrier layer, the at least one barrier layer comprising at least one of a metal oxide, a metal nitride, a metal carbide, and combinations thereof, wherein each of the metal nitride, the metal carbide, and the metal oxide contains at least one of silicon, aluminum, zinc, indium, tin, a transition metal, and combinations thereof, and wherein the barrier layer is resistant to transmission of moisture and oxygen therethrough and has a water vapor transmission rate (WVTR) at 25°C and 100% relative humidity of less than about 2 g/m<sup>2</sup>-day and an oxygen transmission rate (OTR) at 25°C and 100% oxygen concentration of less than about 2 cc/m<sup>2</sup>-day.

A fourth aspect of the invention is to provide a method of forming a coated article. The coated article comprises a substrate and a barrier layer disposed thereon, wherein the barrier layer is resistant to transmission of moisture and oxygen therethrough and has a water vapor transmission rate (WVTR) at 25°C and 100% relative humidity of less than about 2 g/m<sup>2</sup>-day and an oxygen transmission rate (OTR) at 25°C and 100% oxygen concentration of less than about 2 cc/m<sup>2</sup>-day. The method comprises the steps of: providing a substrate; generating a thermal plasma, the thermal plasma having an electron temperature of less than about 1eV; injecting at least one reagent into the thermal plasma; reacting the at least one reagent in the thermal plasma to form at least one deposition precursor; and depositing the at least one deposition precursor on the substrate at a rate of at least about 200 nm/min to form the barrier layer on the substrate.

A fifth aspect of the invention is to provide a method of forming a barrier layer on a substrate. The barrier layer is resistant to transmission of moisture and oxygen therethrough and has a water vapor transmission rate (WVTR) at 25°C and 100% relative humidity of less than about 2 g/m<sup>2</sup>-day and an oxygen transmission rate (OTR) at 25°C and 100% oxygen concentration of less than about 2 cc/m<sup>2</sup>-day, and comprises at least one of at least one of a metal oxide, a metal nitride, a metal carbide, and combinations thereof, wherein each of the metal nitride, the metal carbide, and the metal oxide contains at least one of silicon, aluminum, zinc, indium, tin, a transition metal, and combinations thereof. The method comprises the steps of: generating a thermal plasma, the thermal plasma having an electron temperature of less than about 1eV; injecting a first reagent into the thermal plasma, the first reagent comprising at least one of silicon, aluminum, zinc, indium, tin, a transition metal, and combinations thereof; injecting a second reagent into the thermal plasma, the second reagent comprising at least one of oxygen, nitrogen, and ammonia; decomposing the first reagent and the second reagent in the thermal plasma to form a plurality of decomposition products; reacting the at least one reagent in the thermal plasma to form at least one deposition precursor; and depositing the at least one deposition precursor on the substrate at a rate of at least about 200 nm/min to form the barrier layer comprising at least one of a metal oxide, a metal nitride, a metal carbide, and combinations thereof on the substrate.

A sixth aspect of the invention is to provide a method of forming a coated article. The coated article comprises a substrate and a barrier layer disposed thereon. The barrier layer is resistant to transmission of moisture and oxygen therethrough and has a water vapor transmission rate (WVTR) at 25°C and 100% relative humidity of less than about 2 g/m<sup>2</sup>-day and an oxygen transmission rate (OTR) at 25°C and 100% oxygen concentration of less than about 2 cc/m<sup>2</sup>-day, and comprises at least one of a metal oxide, a metal nitride, a metal carbide, and combinations thereof, wherein each of the metal nitride, the metal carbide, and the metal oxide contains at least one of silicon, aluminum, zinc, indium, tin, a transition metal, and combinations thereof. The method comprises the steps of: providing a substrate; generating a thermal plasma, the thermal plasma having an electron

temperature of less than about 1eV; injecting a first reagent into the thermal plasma, the first reagent comprising at least one of silicon, aluminum, zinc, indium, tin, a transition metal, and combinations thereof; injecting a second reagent into the thermal plasma, the second reagent comprising at least one of oxygen, nitrogen, and ammonia; reacting the first reagent and the second reagent in the thermal plasma to form at least one deposition precursor; and depositing the at least one deposition precursor on the substrate at a rate of at least about 200 nm/min, thereby forming the barrier layer comprising at least one of a metal oxide, a metal nitride, a metal carbide, and combinations thereof on the substrate.

These and other aspects, advantages, and salient features of the present invention will become apparent from the following detailed description, the accompanying drawings, and the claims.

## DETAILED DESCRIPTION

In the following description, like reference characters designate like or corresponding parts throughout the several views shown in the figures. It is also understood that terms such as "top," "bottom," "outward," "inward," and the like are words of convenience and are not to be construed as limiting terms.

Several display devices such as, but not limited to, light emitting diodes (also referred hereinafter as "LEDs"), liquid crystal displays (also referred hereinafter as "LCDs"), photovoltaic articles, flat panel display devices, electrochromic articles, and organic electroluminescent devices (also referred hereinafter as "OELDs") share a common architecture: each device includes at least one substrate and at least one "active" layer. Light emitting diodes and organic electroluminescent devices, for example, may include a cathode layer, an electron transport layer, an emission layer, a hole transport layer, and an anode layer disposed on a substrate. Liquid crystal displays may include two substrates, each having an electrically conductive layer disposed thereon, and a liquid crystal layer sandwiched between the two substrates.

Many of the materials that are used in these devices may be adversely affected by environmental factors. Electrode materials in LEDs and OELDs are sensitive to air and moisture, as are the polymeric and organic compounds that are used in OELDs and the liquid crystal materials in LCDs. Exposure to the elements - particularly oxygen and water - may severely limit the lifetime of such devices.

Selection of a substantially impermeable substrate, such as glass, provides protection from environmental attack. Polymeric substrates that are used in flexible versions of such devices, however, do not provide adequate protection against oxygen and moisture. Consequently, at least one barrier layer that is substantially impermeable to oxygen and water vapor must be applied to the polymeric substrate to achieve the desired level of protection. Here, a coating, device, or coated substrate that is described as being "substantially impermeable" is understood as having a water vapor transmission rate (also referred hereinafter as "WVTR") and an oxygen

transmission rate (also referred hereinafter as "OTR") of less than about 2 g/m<sup>2</sup>-day at 25°C and 100% relative humidity and less than about 2 cc/m<sup>2</sup>-day at 25°C and 100% oxygen concentration, respectively.

Referring to the drawings in general and to Figure 1 in particular, it will be understood that the illustrations are for the purpose of describing a preferred embodiment of the invention and are not intended to limit the invention thereto. Figure 1 is a schematic representation of an article 100 of the present invention. Article 100 comprises a substrate 102 and at least one barrier layer 106 disposed on a surface of substrate 102. An additional layer 104, such as, but not limited to, an adhesion layer, may be optionally disposed between substrate 102 and the at least one barrier layer 106. Substrate 102 may comprise one of glass, a polymeric material, silicon, a metallic web, and fiberglass. Where substrate 102 is a polymeric material, substrate 102 comprises at least one of a polycarbonate, a polyethylene terephthalene, a polyethylene naphthalene, a polyimide, a polyethersulfone, a polyacrylate, a polynorbornene, and combinations thereof. In another embodiment, substrate 102 is a metallic web comprising one of aluminum and steel.

The at least one barrier layer 106 comprises an inorganic material and is resistant to the transmission of moisture and oxygen therethrough. The at least one barrier layer 106 has a WVTR of less than about 2 g/m<sup>2</sup>-day at 25°C and 100% relative humidity and an OTR of less than about 2 cc/m<sup>2</sup>-day at 25°C and 100% oxygen concentration. In a second embodiment, the at least one moisture layer 106 has a WVTR of less than about 1.7 g/m<sup>2</sup>-day at 25°C and 100% relative humidity and an OTR of less than about 0.21 cc/m<sup>2</sup>-day at 25°C and 100% oxygen concentration. In a third embodiment, the at least one barrier layer 106 has a WVTR of less than about 0.157 g/m<sup>2</sup>-day at 25°C and 100% relative humidity and an OTR of less than about 0.13 cc/m<sup>2</sup>-day at 25°C and 100% oxygen concentration. The at least one barrier layer 106 comprises at least one of a metal oxide, a metal nitride, a metal carbide, and combinations thereof, wherein the metal is one of silicon, aluminum, zinc, indium, tin, and a transition metal, such as, but not limited to, titanium. In one embodiment, the at least one barrier layer 106 comprises titanium oxide. In another

embodiment, the at least one barrier layer 106 comprises silicon nitride. The at least one barrier layer 106 has a thickness in a range from about 10 nm to about 10,000 nm. In one embodiment, the at least one barrier layer has a thickness in a range from about 20 nm to about 500 nm.

Article 100 may further include at least one layer 110, which is disposed adjacent to the at least one barrier layer 106. Where article 100 is a LCD display, the at least one layer may include at least one transparent electrically conductive layer comprising an oxide of tin, cadmium, indium, zinc, magnesium, gallium, and combinations thereof. Where article 100 is an LED or OELD, the at least one layer may include, for example, a cathode layer, an electron transport layer, an emission layer (in OELDs), a hole transport layer, and an anode layer, wherein the electron transport and hole transport layers may be either organic or inorganic material, and wherein the emission layer comprises an organic material.

Figure 2 is a schematic representation of the structure of a flexible liquid crystal display of the present invention. Flexible LCD 200 comprises a center liquid crystal layer 212, a first and a second conductive layer 214, 216, a first and a second barrier layer 218, 220 and a first and a second polymeric substrate 222, 224. First polymeric substrate 222, first conductive layer 214 and first barrier layer 218 combine to form a first plate 225 and second polymeric substrate 224, second conductive layer 216 and second barrier layer 220 combine to form a second plate 227. First and second plates 225, 227 are disposed substantially parallel to one another and liquid crystal layer 212 is interposed therebetween. Flexible LCDs have been described in "A Transparent Flexible Barrier for Liquid Crystal Display Devices and Method of Making the Same," U.S. Patent Application 09/836,657, by Argemiro Soares DaSilva Sobrinho, which is incorporated herein by reference in its entirety.

Figures 3a and 3b are schematic representations of a light emitting diode (LED) and an organic electroluminescent device (OELD), respectively. In LED 300 (Figure 3a), barrier layer 312 is disposed on substrate 310. Anode 314 is disposed on barrier layer 312 opposite substrate 310. Hole transport layer 314, which comprises at least one of the n-type (negative charge accepting) semiconductors

known in the art, such as, but not limited to, silicon doped with phosphorous, is disposed on top of - and in contact with - anode 314. Electron transport layer 316, comprising at least one the p-type (positive hole) semiconductors known in the art, such as, but not limited to, silicon doped with aluminum, is disposed on top of and in contact with hole transport layer 314. Cathode 318 is disposed on top of - and in contact with - electron transport layer 316.

OELD 350 (Figure 3b) also includes a substrate 360, barrier layer 362, anode 364, hole transport layer 366, electron transport layer 370, and cathode 372 in substantially the same relation as in LED 300, with the exception that emission layer 368 is disposed between hole transport layer 366 and electron transport layer 370. Hole transport layer 366, emission layer 368, and electron transport layer 370 each comprise an organic material in either molecular or polymeric form. Electron transport layer 370 and emission layer 368 may be combined into a single layer. Alternatively, hole transport layer 366, emission layer 368, and electron transport layer 370 may be combined into a single layer.

In other embodiments, the at least one layer 110 may comprise at least one of an adhesion layer, an abrasion-resistant layer, an ultraviolet radiation-absorbing layer, and an infrared radiation-reflecting layer. When the at least one layer 110 comprises an adhesion layer, which is intended to promote adhesion of barrier layer 106 to substrate 102, the adhesion layer comprises at least one of a metal in elemental form, a metal carbide, a metal oxycarbide, a metal oxide, a metal nitride, a metal oxynitride, and a metal carbonitride, wherein the metal is one of silicon, aluminum, titanium, zirconium, hafnium, tantalum, gallium, germanium, zinc, tin, cadmium, tungsten, molybdenum, chromium, vanadium, and platinum. Alternatively, the adhesion layer may comprise at least one of: amorphous carbon; a ceramic comprising at least one of glass, silica, alumina, zirconia, boron nitride, boron carbide, and boron carbonitride; a silicone; monomers; oligomers; a siloxane; a polymer; an epoxide; an acrylate; an acrylonitrile; a xylene; a styrene; and the like, as well as combinations thereof. When included in the at least one layer 110, the ultraviolet radiation-absorbing layer comprises at least one of titanium oxide, zinc oxide, cerium oxide, an ultraviolet radiation-absorbing organic material in either polymeric or

molecular form, and combinations thereof. The infrared radiation-reflecting layer, when included in the at least one layer 110, comprises at least one of silver, aluminum, indium, tin, indium tin oxide, cadmium stannate, zinc, and combinations thereof.

In one embodiment, the at least one barrier layer 106 is interposed between the at least one layer 110 and substrate 102. In one embodiment, shown in Figure 1, the at least one layer 110 may be disposed between barrier layer 106 and a second barrier layer 105. In addition, the at least one layer 110 need only be disposed between a portion of barrier layer 106 and second barrier layer 105, as seen in Figure 1. Such a configuration provides all-around encapsulation and protection of the at least one layer 110 from exposure to water vapor and oxygen. In another embodiment, the at least one layer 110 is interposed between the at least one barrier layer 106 and substrate 102 (as represented by 104 in Figure 1). One example of the latter embodiment is when the at least one layer 110 comprises an adhesion layer.

The present invention also includes a method of forming the article 100 having barrier layer 106 disposed on substrate 102, as described herein, and a method of forming barrier layer 106, which is described herein, on substrate 102. Barrier layer 106 is formed on substrate 102 by injecting at least one reactant gas into a plasma, which is generated by at least one plasma source. The at least one plasma source is preferably an expanding thermal plasma (also referred to hereinafter as "ETP") source that produces an expanding thermal plasma. Either a single plasma source or an array of a plurality of plasma sources may be used to generate the plasma. Systems having single and multiple plasma sources have been described in: "Protective Coating by High Rate Arc Plasma Deposition," U.S. Patent 6,110,544, by Barry Lee-Mean Yang et al.; "Apparatus and Method for Large Area Chemical Vapor Deposition Using Expanding Thermal Plasma Generators," U.S. Patent Application 09/681,820, by Barry Lee-Mean Yang et al.; "Large Area Plasma Coating Using Multiple Expanding Thermal Plasma Sources in Combination with a Common Injection Source," U.S. Patent Application 09/683,149, by Marc Schaepkens; and "Apparatus and Method for Depositing Large Area Coatings on Non-Planar Surfaces," U.S. Patent Application 09/683,148, by Marc Schaepkens, all of which are incorporated herein by reference in their entirety.

A schematic representation of an ETP deposition system having a single ETP source is shown in Figure 4. ETP deposition system 400 includes high pressure plasma chamber 410 and a low pressure deposition chamber 420, the latter containing substrate 424. ETP source 402 includes a cathode 404, an anode 406, and a plasma source gas inlet 408, of which the latter two are disposed in plasma chamber 410. The plasma source gas is an inert gas, such as a noble gas; i.e., argon, helium, neon, krypton, or xenon. Alternatively, chemically reactive gases, such as, but not limited to, nitrogen and hydrogen, may be used as the plasma source gas. Preferably, argon is used as the plasma source gas. A plasma 412, which is an expanding thermal plasma, is generated in ETP source 402 by striking an arc between cathode 404 and anode 406 while introducing the plasma source gas into the arc through plasma source gas inlet 408.

Plasma chamber 410 and deposition chamber 420 are in fluid communication with each other through opening 418. Deposition chamber 420 is in fluid communication with a vacuum system (not shown), which is capable of maintaining the deposition chamber at a pressure that is lower than that of plasma chamber 410. In one embodiment, the deposition chamber 420 is maintained at a pressure of less than about 1 torr (about 133 Pa) and, preferably, at a pressure of less than about 100 millitorr (about 0.133 Pa), while plasma chamber 410 is maintained at a pressure of at least about 0.1 atmosphere (about  $1.01 \times 10^4$  Pa).

At least one reactant gas injector 422 is located in deposition chamber 420 for providing at least one reactant gas at a predetermined flow rate into the plasma generated by plasma source 402. The at least one reactant gas is provided through at least one reactant gas injector 422 to plasma 412 as the plasma 412 enters deposition chamber 420 through opening 418. The at least one reactant gas may comprise a single reactant gas or a mixture of reactant gases. The at least one reactant gas may be provided from a single reactant gas source or separate, multiple reactant gas sources to either a single reactant gas injector system or separate reactant gas injector systems.

In an ETP, a plasma is generated by ionizing the plasma source gas in the arc generated between the cathode and anode to produce a positive ion and an electron. The following reaction, for example, occurs when an argon plasma is generated:



The plasma is then expanded into a high volume at low pressure, thereby cooling the electrons and positive ions. In the present invention, plasma 412 is generated in plasma chamber 410 and expanded into deposition chamber 420 through opening 418. As previously described, deposition chamber 420 is maintained at a significantly lower pressure than plasma chamber 410. Consequently, the electrons in the ETP are too cold and thus have insufficient energy to cause direct dissociation of the at least one reactant gas within the ETP. Instead, the at least one reactant gas that is introduced into the plasma may undergo charge exchange and dissociative recombination reactions with the ions and electrons within the ETP to form at least one deposition precursor. In the expanded ETP, the positive ion and electron temperatures are approximately equal and in the range of about 0.1 eV (about 1000 K), in contrast to an ETP, other types of plasmas produce electrons having a sufficiently high temperature to substantially affect the chemistry of the plasma. In such plasmas, the positive ions typically have a temperature of greater than 0.1 eV, and the electrons have a temperature of at least 1 eV, or about 10,000 K.

Once injected into plasma 412, the at least one reactant gas undergoes a reaction within the ETP to form at least one deposition precursor. Such reactions may include, but are not limited to, charge exchange reactions, dissociative recombination reactions, and fragmentation reactions. The at least one deposition precursor that is formed within the ETP is then deposited on a surface of substrate 424 to form the barrier layer 106 on substrate 424.

The at least one deposition precursor is deposited on substrate 424 at a rate of at least about 200 nm/min to form the at least one barrier layer 106 on substrate 424, although higher deposition rates are within the scope of the invention.

In one embodiment, for example, the at least one deposition precursor is deposited on substrate 424 at a rate of at least about 600 nm/min. In yet another embodiment, the at least one deposition precursor is deposited on substrate 424 at a rate of at least about 3,000 nm/min. in still yet another embodiment, the at least one deposition precursor is deposited on a surface of substrate 424 at a rate of at least about 10,000 nm/min.

As previously described, the at least one barrier layer 106 comprises at least one of a metal oxide, a metal nitride, a metal carbide, and combinations thereof, wherein the metal is one of silicon, aluminum, zinc, indium, tin, and a transition metal, such as, but not limited to, titanium. In these instances, the at least one reactant gas includes a first gaseous reagent comprising at least one of a silane, a metal vapor, a metal halide, and an organic compound of a metal, wherein the metal is one of titanium, zinc, aluminum, indium, and tin. Exemplary silanes include disilanes, aminosilanes, and chlorosilanes. Exemplary organic compounds include titanium isopropoxide, diethyl zinc, dimethyl zinc, indium isopropoxide, indium tert-butoxide, aluminum isopropoxide, and combinations thereof. Exemplary metal halides include the chlorides of titanium, tin, and aluminum. The at least one reactant may also comprise elemental zinc, indium, tin, and aluminum in vapor form. The first gaseous reagent is injected into plasma 412 along with a second gaseous reagent comprising at least one of oxygen, nitrogen, hydrogen, water, and ammonia. In one particular embodiment, where the at least one barrier layer 106 comprises at least one of an oxide, a nitride, and a carbide of titanium, a first gaseous reagent comprising at least one of titanium chloride and titanium isopropoxide is injected into plasma 412 along with a second reagent, which, in addition to - or instead of - oxygen, nitrogen, hydrogen, water, and ammonia, may include propane, butane, acetylene, and the like, as well as combinations thereof. In another embodiment in which the at least one barrier layer 106 comprises at least one of an oxide, a nitride, and a carbide of silicon, a first gaseous reagent comprising at least one of a silane, a disilane, an aminosilane, and a chlorosilane is injected into plasma 412 along with the second reagent. For example, a silicon nitride barrier layer may be deposited by injecting silane ( $\text{SiH}_4$ ),

diluted in helium to a concentration of about 2% and ammonia into an expanding thermal argon plasma.

As previously described, article 100 may further include at least one layer 110 in addition to the at least one barrier layer 106. In such instances, the method of forming the article 100 having barrier layer 106 disposed on substrate 102, and the method of forming barrier layer 106 on substrate 102, both of which are described herein, may further include at least one step in which the at least one layer 110 is applied to either substrate 102 or barrier layer 106. It will be appreciated by those skilled in the art that the method by which the at least one layer 110 is deposited will depend upon the nature and properties (e.g., composition, desired physical properties, and the like) of the at least one coating. The at least one layer 110 may be deposited using the ETP plasma apparatus and method described herein. Alternatively, the at least one layer 110 may be deposited using methods such as, for example, sputtering, evaporation, ion beam assisted deposition (IBAD), plasma enhanced chemical vapor deposition (PEVCD), high intensity plasma chemical vapor deposition (HIPCVD) using either an inductively coupled plasma (ICP) or electron cyclotron resonance (ECR), and the like.

The following example serves to illustrate the salient features and advantages of the present invention.

#### Example 1

A polycarbonate substrate having a thickness of 30 mil (about 0.76 mm) was placed in the deposition chamber of a plasma deposition system similar to that described in the present application and schematically shown in Figure 4. The substrate was positioned at a working distance (WD) ranging from about 25 cm to about 60 cm from the expanding thermal plasma (ETP) source. The vacuum vessel was evacuated to a pressure of less than about 100 mTorr (millitorr), argon gas was flowed through into the plasma chamber and the ETP source at a rate in a range from about 2 slm (standard liters per minute) to about 3 slm, and the plasma source was ignited. The ETP operated at a current level in the range from about 40 A to about 70

A. The pressure within the plasma chamber was in the range from about 300 torr to about 800 torr, whereas the pressure within the deposition chamber was in the range from about 45 mtorr to about 100 mtorr. The pressure differential caused the argon thermal plasma to expand into the deposition chamber, where reagents, comprising silane diluted in helium to a concentration of about 2% and ammonia, were injected through a ring injector into the expanding argon thermal plasma. The reagents reacted with the ETP to form deposition precursors, which then combined to deposit a silicon nitride material barrier layer on the polycarbonate substrate at a deposition rate of at least 200 nm/min.

A plot of the water vapor transmission rate (WVTR) at 25°C and 100% relative humidity and 100% relative humidity of the silicon nitride barrier layer as a function of reagent (in this case, ammonia) flow rate is shown in Figure 5. The WVTR for an uncoated polycarbonate film having a thickness of 30 mil is also shown in Figure 5. As seen in Figure 5, a single 350 nm thick silicon nitride barrier layer deposited on a polycarbonate film having a thickness of about 30 mil reduces the WVTR to less than 0.2 g/m<sup>2</sup>-day. The films are highly transparent and colorless; the polycarbonate film with the silicon nitride barrier layer has a transparency of at least 89% and a yellow-index of less than 0.7.

While typical embodiments have been set forth for the purpose of illustration, the foregoing description should not be deemed to be a limitation on the scope of the invention. For example, articles, other than flexible LCD displays, LEDs and OELDs, that comprise a substrate and a barrier having the properties described herein are also considered to be within the scope of the present invention. Such articles include, but are not limited to, photovoltaic devices, electrochromic devices, x-ray imaging devices, organic integrated circuits, and rigid-substrate display devices. Accordingly, various modifications, adaptations, and alternatives may occur to one skilled in the art without departing from the spirit and scope of the present invention.

## 4. Brief Description of Drawings

FIGURE 1 is a schematic representation of an article of the present invention;

FIGURE 2 is a schematic representation of a flexible liquid crystal display of the present invention;

FIGURE 3a is a schematic representation of a light emitting diode of the present invention;

FIGURE 3b is a schematic representation of a organic electroluminescent device of the present invention;

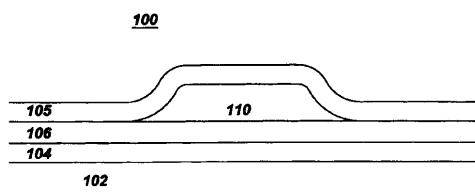
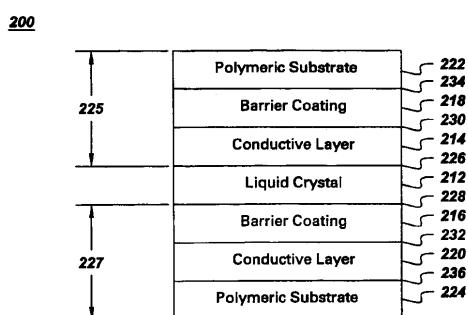
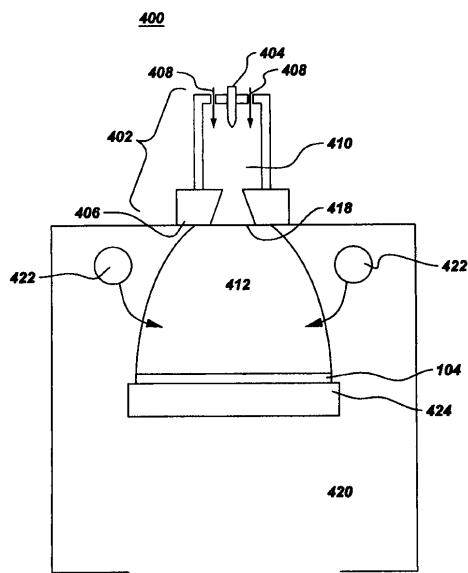
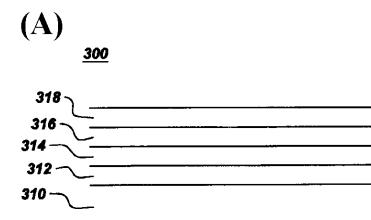
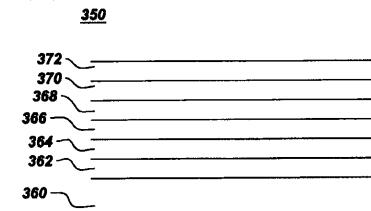
FIGURE 4 is a schematic representation of an expanding thermal plasma deposition system; and

FIGURE 5 is a plot of the water vapor transmission rate of a silicon nitride barrier layer of the present invention as a function of reagent flow rate.

## 1. Abstract

An article comprising a substrate having a barrier layer. The barrier layer is disposed on the surface of the substrate and resistant to transmission of moisture and oxygen. Methods of depositing such a barrier layer on the substrate are also disclosed. The article may include additional layers, such as, but not limited to, an adhesion layer, abrasion resistant layers, radiation-absorbing layers, radiation-reflective layers, and conductive layers. Such articles include, but are not limited to, light emitting diodes (LEDs), liquid crystal displays (LCDs), photovoltaic articles, electrochromic articles, and organic electroluminescent devices (OELDs).

## 2. Representative Drawing: Figure 1

**FIG. 1****FIG. 2****FIG. 4****FIG. 3****(B)****FIG. 5**