



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101292373 B

(45) 授权公告日 2010.05.26

(21) 申请号 200680039424.2

(22) 申请日 2006.08.25

(30) 优先权数据

60/711,136 2005.08.25 US

11/509,837 2006.08.24 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.04.22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/033244 2006.08.25

(87) PCT申请的公布数据

W02007/025140 EN 2007.03.01

(73) 专利权人 维特克斯系统公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 L·莫洛 T·A·克拉杰夫斯基

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 刘冬 李连涛

(51) Int. Cl.

H01L 51/52(2006.01)

(56) 对比文件

EP 1278244 A2, 2003.01.22, 说明书第
23, 31, 32, 35, 38, 40, 49, 51-53 节、附图 1.

Chwang, Anna B ET AL..Thin
film encapsulated flexibleorganic
electroluminescent displays.
Applied Physics LettersVol. 83
no. 3. 2003, Vol. 83(no. 3), 第 413 页第 1 栏第 2
节, 第 414 页第 1 栏第 1 节.

审查员 梁忠益

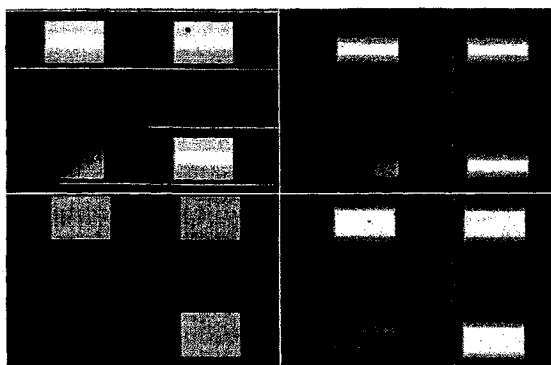
权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 11 页

(54) 发明名称

封装的器件和制备方法

(57) 摘要

封装环境敏感器件的方法。所述方法包括提供基体;将至少一个环境敏感器件邻近基体放置;将至少一个阻隔叠层邻近环境敏感器件放置,所述至少一个阻隔叠层包含至少一个阻挡层和至少一个聚合物去耦层,其中所述至少一个聚合物去耦层由至少一种聚合物前体制成,且其中聚合物去耦层具有以下情况的至少一种:极区的数目减少;高堆砌密度;具有比 C-C 共价键更弱键能的区域数目减少;酯部分的数目减少;至少一种聚合物前体的 Mw 增加;至少一种聚合物前体的链长增加;或 C=C 键的转化减少。也描述了封装的环境敏感器件。



1. 一种封装环境敏感器件的方法,所述方法包括:
提供基体;
将至少一个环境敏感器件邻近所述基体放置;和
将至少一个阻隔叠层邻近所述环境敏感器件沉积,所述至少一个阻隔叠层包含至少一个阻挡层和至少一个聚合物去耦层,其中所述至少一个聚合物去耦层由聚合物前体共混物制成,
所述聚合物前体共混物包含:
60%至90%重量的二异丁烯酸酯;
0至20%重量的单丙烯酸酯;
0至20%重量的三丙烯酸酯;
1%至10%的光敏引发剂。
2. 权利要求1的方法,其中所述聚合物前体共混物的平均分子量为至少275。
3. 权利要求1的方法,其中所述至少一种聚合物前体具有官能化的烃主链。
4. 权利要求3的方法,其中所述主链为饱和的。
5. 权利要求3的方法,其中所述主链为不饱和的。
6. 权利要求1的方法,其中所述聚合物去耦层具有不超过 4.0×10^{21} n/ml的侧链。
7. 权利要求1的方法,其中所述至少一种聚合物前体具有官能化的烃主链,且其中所述聚合物去耦层具有不超过 8×10^{20} n/ml的醚键。
8. 权利要求7的方法,其中所述烃主链为饱和的。
9. 权利要求7的方法,其中所述烃主链为不饱和的。
10. 权利要求7的方法,其中所述聚合物去耦层具有不超过 4.0×10^{21} n/ml的侧链。
11. 权利要求7的方法,其中有聚合物前体共混物,且其中所述聚合物前体共混物的平均分子量为至少275。
12. 权利要求1的方法,其中所述二异丁烯酸酯存在的量为65%至75%重量。
13. 权利要求1的方法,其中所述单丙烯酸酯存在的量为10%至20%重量。
14. 权利要求1的方法,其中所述三丙烯酸酯存在的量为5%至15%重量。
15. 权利要求1的方法,其中所述光敏引发剂存在的量为1%至3%重量。
16. 权利要求1的方法,其中所述聚合物前体共混物包含:
65%至75%重量的十二烷二异丁烯酸酯;
10%至20%重量的丙烯酸十二烷基酯;
5%至15%重量的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;
1%至3%重量的光敏引发剂。
17. 一种封装的环境敏感器件,所述器件包含:
基体;
邻近所述基体的至少一个环境敏感器件;和
邻近所述环境敏感器件的至少一个阻隔叠层,所述至少一个阻隔叠层包含至少一个阻挡层和至少一个聚合物去耦层,其中所述至少一个聚合物去耦层由聚合物前体共混物制成,所述聚合物前体共混物包含:
60%至90%重量的二异丁烯酸酯;

- 0 至 20% 重量的单丙烯酸酯；
- 5 至 20% 重量的三丙烯酸酯；
- 1% 至 10% 的光敏引发剂。

18. 权利要求 17 的封装的环境敏感器件,其中所述二异丁烯酸酯存在的量为 65% 至 75% 重量。

19. 权利要求 17 的封装的环境敏感器件,其中所述单丙烯酸酯存在的量为 10% 至 20% 重量。

20. 权利要求 17 的封装的环境敏感器件,其中所述三丙烯酸酯存在的量为 5% 至 15% 重量。

21. 权利要求 17 的封装的环境敏感器件,其中所述光敏引发剂存在的量为 1% 至 3% 重量。

22. 权利要求 17 的封装的环境敏感器件,其中所述聚合物前体共混物包含：
- 65% 至 75% 重量的十二烷二异丁烯酸酯；
 - 10% 至 20% 重量的丙烯酸十二烷基酯；
 - 5% 至 15% 重量的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯；
 - 1% 至 3% 重量的光敏引发剂。

23. 一种封装环境敏感器件的方法,所述方法包括：

提供基体；

将至少一个环境敏感器件邻近所述基体放置；和

将至少一个阻隔叠层邻近所述环境敏感器件沉积,所述至少一个阻隔叠层包含至少一个阻挡层和至少一个聚合物去耦层,其中所述至少一个聚合物去耦层由聚合物前体共混物制成,

所述聚合物前体共混物包含：

- 60% 至 90% 重量的二异丁烯酸酯；
- 0 至 20% 重量的单丙烯酸酯；
- 0 至 20% 重量的三丙烯酸酯；
- 1% 至 10% 的光敏引发剂,且

其中所述聚合物去耦层具有不超过 8×10^{20} n/ml 的醚键和不超过 4.0×10^{21} n/ml 的侧链。

封装的器件和制备方法

[0001] 本发明总体涉及封装器件,更具体地讲涉及用于封装的阻挡层、以及制备所述阻挡层的方法。

[0002] 很多器件遭受由环境气体或液体比如大气中的氧气和水蒸气或用于电子产品处理中的化学物质的渗入而引起的降解。为了防止降解,常封装一些器件。

[0003] 已知各种封装的器件。例如 2001 年 7 月 31 日颁布、题为“用于有机发光器件的环境阻隔材料和制备方法”的美国专利第 6268695 号;2003 年 2 月 18 日颁布、题为“用于有机发光器件的环境阻隔材料和制备方法”的美国专利第 6522067 号;2003 年 5 月 27 日颁布、题为“用于有机发光器件的环境阻隔材料和制备方法”的美国专利第 6570325 号,描述了封装的有机发光器件 (OLEDs),这些专利通过引用结合到本文中。2003 年 6 月 3 日颁布、题为“封装的显示器件”的美国专利第 6573652 号描述了封装的液晶显示器 (LCDs)、发光二极管 (LEDs)、发光聚合物 (LEPs)、使用电泳油墨的显示器、电致发光器件 (EDs) 和磷光器件,该专利通过引用结合到本文中。2003 年 4 月 15 日颁布、题为“使用隔离涂料的半导体钝化”的美国专利第 6548912 号,描述了封装的微电子器件,该器件包含集成电路、电荷耦合器件、发光二极管、发光聚合物、有机发光器件、金属感应垫、微盘激光器、电致变色器件、光致变色器件、微机电系统和太阳能电池,该专利通过引用结合到本文中。

[0004] 制备封装器件的一种方法包括将阻隔叠层邻近器件一侧或两侧放置。该阻隔叠层典型包含至少一个阻挡层和至少一个去耦层。可以有一个去耦层和一个阻挡层,可以在一个或多个阻挡层的一侧上有多个去耦层,或可以在一个或多个阻挡层的两侧上有一个或多个去耦层。重要特征为该阻隔叠层具有至少一个去耦层和至少一个阻挡层。

[0005] 图 1 显示封装的显示器件的一个实施方案。封装的显示器件 100 包含基体 105,显示器件 110,和阻隔叠层 115。阻隔叠层 115 包含阻挡层 120 和去耦层 125。阻隔叠层 115 封装显示器件 110,阻止环境中的氧气和水蒸汽将显示器件降解。

[0006] 可用相同材料或不同材料制备阻隔叠层中的阻挡层和去耦层。阻挡层的厚度典型为约 100-1,000 Å,去耦层的厚度典型为约 1,000-10,000 Å。

[0007] 虽然图 1 中只显示一个阻隔叠层,但不限制阻隔叠层的数目。需要的阻隔叠层的数目取决于特定应用中需要的水蒸气水平和抗透氧性。一个或两个阻隔叠层应为许多应用提供足够的阻隔性能,而对大多数应用来说,三四个就足够了。最严格的应用可能需要五个或更多阻隔叠层。可能需要多个阻隔叠层的另一情况为,在去耦层的厚度需要受到限制以限制聚合物收缩而产生的应力时,例如无源矩阵器件。

[0008] 可使用真空法,如溅射法、化学蒸汽沉积法、等离子体增强化学蒸汽沉积法、蒸发、升华、电子回旋共振-等离子体增强蒸汽沉积法 (ECR-PECVD),及其组合沉积阻挡层。

[0009] 合适的阻隔材料包括但不限于金属,金属氧化物,金属氮化物,金属碳化物,金属氮氧化物、金属硼氧化物及其组合。

[0010] 我们已经发现,用于沉积阻挡层和 / 或去耦层的等离子体损坏了一些被封装的器件。当用多层的阻隔叠层封装其上带有环境敏感器件如 OLED 的基体时,发生等离子体损坏,其中使用等离子体基和 / 或等离子体辅助的方法沉积阻挡层或去耦层。例如,当在适于

获得阻隔性质的条件下反应性溅射 AlO_x 的阻挡层、将 AlO_x 的阻挡层溅射至环境敏感器件表面上、和 / 或将 AlO_x 阻挡层溅射在真空沉积的丙烯酸酯基聚合物层上时,发生等离子体损坏。

[0011] 等离子体损坏涉及封装引起的对器件的电气和 / 或发光特性的负面影响。该影响将随器件类型、器件制造商和发射光的波长而改变。需要说明的是,等离子体损坏取决于待封装器件的设计很重要。例如,一些制造商制备的 OLEDs 显示很少或没有等离子体损坏,而其它制备商制备的 OLEDs 在相同的沉积条件下显示显著的等离子体损坏。这表明,在器件内具有影响其对等离子体暴露敏感性的特征。

[0012] 检测等离子体损坏的一种方法为观察器件的 I-V-L 特性的变化。

[0013] 可使用真空法如在真空下闪蒸和原位聚合或等离子体沉积和聚合,或常压法如旋涂、墨喷印刷、丝网状印刷或喷雾来沉积去耦层。美国专利第 4,842,893、4,954,371 和 5,032,461 号描述闪蒸和聚合的方法,该专利通过引用结合到本文中。用于去耦层的合适材料包括但不限于有机聚合物、无机聚合物、有机金属聚合物、混合有机 / 无机聚合物系统和硅酸盐。

[0014] 人们相信,去耦层对阻隔叠层的阻隔性能的主要贡献为它阻止一个阻挡层中的缺陷扩散至另一阻挡层。通过阻挡层和去耦层的交替,趋向于将一层中的缺陷隔离,不转入下一层。这对污染物例如氧气和水蒸气产生了更长和更弯曲的路径。

[0015] 例如,美国专利第 5,681,666 号 (Treger) 论述了无机材料层的重要性,该无机材料层被有机材料分隔以避免破裂和缺陷在无机材料中扩散。Treger 表明,如果下一个无机材料层直接沉积到第一无机材料层上,而在两个无机层之间没有有机材料插入层,那么无机层中的破裂、小孔或其它缺陷趋向于带入下一无机材料层。依照 Treger,该现象显著减少了复合材料作为水分阻挡层的有效性,因为如果不在其间插入有机层,缺陷经常扩散至所有的无机层。

[0016] 类似的现象有时发生于有机层。因此,在有机层沉积期间可发生宏观的或微观的小孔、尘粒内涵物等,这为水蒸气的透过提供了容易的路径。通过有机层和无机层交替沉积,任何特定层中的缺陷都不趋向于扩散进下一层。这为水蒸汽的通过提供了更长和更弯曲的路径,甚至达到这样的程度:最终结果为好像不存在这样的缺陷。

[0017] 从技术观点看,更薄的层和更多的层对水蒸汽透过复合材料提供更多的抗性。然而,水分阻挡层的成本随着沉积的每一层而增加。另外,如果层太薄,在层中将会有不完全覆盖的空隙,这将增加复合材料的渗透性。

[0018] 该想法也反映在“水蒸气渗过多层阻隔膜的机制:滞后时间与平衡渗透”,G. L. Graff 等,Journal of Applied Physics,第 96 卷,第 4 期,第 1840 页 (8/15/2004),该文献通过引用结合到本文中。Graff 等解释说,缺陷控制通过单层和多层蒸汽阻挡层的透过,缺陷尺寸和空间密度为定义阻挡层性能的临界参数。虽然用聚合物层将低缺陷密度无机层彼此隔离而引起的长的表观扩散路径显著增加了延迟时间,但稳态通量的减小更不显著了。当加入另外的阻隔叠层时,增加的延迟时间为阻挡层性能改善的主要因素。

[0019] Graff 等建议:降低聚合物层的扩散性和溶解性将改善阻挡层的性能。这可通过聚合物选择(疏水性部分或有机 / 无机共聚物)、物理改性(如离子轰击或交联)或化学改性(反应性蚀刻或等离子体表面处理)来完成。不过,他们指出:聚合物层可能改善的范围

可能与无机层的改善关系不大,因为无机层的有效扩散比聚合物层的有效扩散低至少 4 个数量级。

[0020] 有一个潜在的假设:渗透性物质到达并且然后直接降解 OLED 为阻挡层失效的唯一因素。

[0021] 已知,等离子体处理可以将聚合物的性能改性。几个专利公开在基体上使用等离子体处理,以改善多层阻挡层的性能。美国专利第 6,083,628 号公开了采用闪蒸法,由丙烯酸酯沉积对聚合物膜基体和聚合物层进行等离子体处理,作为提高性能的手段。美国专利第 5440466 号相似地讨论了基体和丙烯酸酯层的等离子体处理,以改善性能。另一方面,已知在有些情况下,等离子体和 / 或辐射暴露可降低聚合物的功能特性。因此,需要和所有可用的沉积技术更相容的用于阻隔叠层的改进的聚合物去耦层。

[0022] 本发明通过提供封装环境敏感器件的方法来满足该需要。该方法包括:提供基体;将至少一个环境敏感器件邻近基体放置;和将至少一个阻隔叠层邻近环境敏感器件沉积,该至少一个阻隔叠层包含至少一个阻挡层和至少一个聚合物去耦层,其中该至少一个聚合物去耦层由至少一种聚合物前体制成,和其中该聚合物去耦层具有以下情况的至少一种:极区的数目减少;高堆砌密度;具有比 C-C 共价键弱的键能的区域数目减少;酯部分的数目减少;至少一种聚合物前体的 Mw 增加;至少一种聚合物前体的链长增加;或者 C = C 键的转化减少。

[0023] 在另一个实施方案中,该方法包括:提供基体;将至少一个环境敏感器件邻近基体放置;和将至少一个阻隔叠层邻近环境敏感器件沉积,该至少一个阻隔叠层包含至少一个阻挡层和至少一个聚合物去耦层,其中该至少一个聚合物去耦层包含至少一种聚合物前体的反应产物,该至少一种聚合物前体包含至少一个连接到烃上的反应性官能团,和其中该聚合物去耦层的醚键不超过约 8×10^{20} n/ml,和侧链不超过约 4.0×10^{21} n/ml。

[0024] 本发明的另一个方面为封装的环境敏感器件。该封装的显示器件包括:基体;邻近该基体的至少一个环境敏感器件;和邻近该环境敏感器件的至少一个阻隔叠层,该至少一个阻隔叠层包含至少一个阻挡层和至少一个聚合物去耦层,其中该至少一个聚合物去耦层由至少一种聚合物前体制成,该至少一种聚合物前体具有官能化的烃主链,且其中该聚合物去耦层的醚键不超过约 8×10^{20} n/ml,和侧链不超过约 4.0×10^{21} n/ml。

[0025] 图 1 为封装的显示器件的一个实施方案的部分横截面。

[0026] 图 2 为显示老化后不同聚合物组合物的聚合物膜形态的照片。

[0027] 图 3 为显示老化后不同聚合物组合物的聚合物膜变色和形态的照片。

[0028] 图 4 为显示老化后不同聚合物组合物的聚合物膜形态的照片。

[0029] 图 5 为显示老化前和老化后的不同聚合物组合物的干涉谱图。

[0030] 图 6 为显示老化后不同聚合物组合物的钙测试的照片。

[0031] 图 7 为显示老化前和老化后的不同聚合物组合物的无源矩阵显示的照片。

[0032] 图 8 为显示老化后不同聚合物组合物的等离子体损坏的照片。

[0033] 图 9 为显示老化前和老化后的不同聚合物组合物的等离子体损坏的照片。

[0034] 图 10 为显示老化前和老化后的封装器件和未封装器件的电致发光和光致发光照片。

[0035] 图 11 为显示老化前和老化后的不同聚合物组合物的收缩照片。

[0036] 图 12 为沉积效率对基体温度的图。

[0037] 图 13 为显示不同组合物封装后的起始像素面积图。

[0038] 图 14 为显示不同组合物的聚合物层收缩率作为聚合物层厚度的函数的图。

[0039] 图 15A 为无源矩阵器件的俯视图,图 15B 及图 15C 为沿 15B-15B 线和 15C-15C 线的图 15A 的无源矩阵器件横截面图。

[0040] 图 16 为显示图 10F 的器件的机械损坏的照片。

[0041] 关于阻隔叠层中去耦层的常规教导建议:其重要性限于防止一层中的缺陷传到下一层。没有认识到:去耦层对整个阻挡层的性能可具有重要的作用,也没有该性质的任何讨论,应控制该性质,以提供性能改善的阻隔叠层。另外,一些材料表明在具有差性能的阻隔叠层中的实际效果,和 / 或与器件的电致发光性能和外观的保持不相容。

[0042] 一些已经发表的文献,例如 Graff 的“水蒸气渗过多层阻隔膜的机制:滞后时间与平衡渗透”,通过使用 Ash 开发的数学模型,将 Fickian 扩散模型应用于多层叠层,来模拟通过阻隔叠层的扩散。从通过建立污染物的弯曲通道,由无机层中的缺陷密度和大小控制渗透的模型所获得的一般发现是正确的。然而, Fickian 扩散模型的假设一般不适合于聚合物中的扩散,且导致低估了具有不同特性的聚合物层在阻隔叠层的总渗透中所扮演的角色。

[0043] 此外,没有考虑聚合物稳定性在整个阻挡层性能中的作用。一直没有认识到结构的或者化学的改变对整个阻挡层性能的影响。

[0044] 相信将多层阻隔叠层沉积在基体如聚合物膜上所采用的方法不影响随后安放至叠层邻近的器件。然而,我们也已发现:当阻隔叠层沉积处理包括暴露至等离子体时,可发生对器件的不利影响。

[0045] 我们发现:当在 OLED 的安放或沉积之前沉积采用聚合物去耦层的阻隔叠层时,发生损坏。该损坏由黑点组成,黑点的周围区域显示发光减少。虽然不希望受理论的约束,但我们认为:在这些条件下存在的损坏表明源于等离子体和聚合物去耦层相互作用的改性产生了反应性物质,且这些反应性物质穿过邻近层迁移到器件,和器件发生不良的相互作用。

[0046] 我们已经发现:在聚合物层中的设计缺陷可导致独立于渗透性物质的阻挡层结构的故障,如等离子体损坏和收缩引起的应力。此外,聚合物层与一种或多种渗透性物质的不良相互作用可导致阻挡层的故障和随后过早的器件老化 / 故障,如果仅涉及缺陷和滞后时间,该过早的老化 / 故障还有待观察。

[0047] 聚合物膜的许多性质对阻隔叠层作为一个整体的性能有重大的影响。这些性质包括聚合物膜的形态、聚合物组成、等离子体损坏和由聚合导致的机械应力。通过改变单体成分和通过处理参数,可影响这些性质中的一些性质。

[0048] 聚合物的形态是聚合物的单体成分和固化度的函数。聚合物组成对阻挡层障碍的影响取决于单体成分、层厚度和固化度。等离子体损坏为单体共混组分、单体结构、固化度和单体纯度(例如残留的醇、丙烯酸 / 甲基丙烯酸、环醚副产物和其它潜在的副产物等)的函数。由聚合导致的机械应力取决于单体成分、单体分子量、聚合物的 Tg、层厚度和固化度。

[0049] 该理解导致用于在阻隔叠层中的聚合物层组合物的一套设计规则。

[0050] 聚合物层应该具有不期望的渗透性物质在层内的低溶解性。环境敏感显示器件的最重要的渗透性物质为水。然而,在某些情况下,其它类物质可能也是重要的。可溶于层中

的物质将试图达到层的平衡溶液 / 饱和,这意味着有驱动力使物质进入层。这可导致聚合物层结构的弱化和 / 或重组,引起粘附故障,且在严重的情况下可导致膨胀(尺寸的改变),该膨胀导致灾难性的夹层分离或对阻挡层的损坏。

[0051] 不期望的物质(并且在大多数情况下为水)应该具有低的穿过聚合物层的扩散能力。渗透性物质的极性或非极性、渗透性物质的大小、聚合物层的极性或非极性及其构象(三维尺寸)、聚合物层内链的堆砌密度、氢键等都开始起作用,因为渗透性物质可与正在渗透的介质相互作用,且该相互作用可影响渗透速率。通过开放网络的非相互作用将明显地导致最高的扩散速率。因此,为了使聚合物层成为层的良好选择,成为防潮层,对于聚合物层来讲仅具疏水性是不够的。聚合物可是疏水的,不与水分子相互作用,但如果它也具有广泛空间链的开放结构,水可移动通过层,且通过与聚合物链上的部位的任何相互作用而不缓慢。水蒸汽 / 水分子的浓度将不高,但停留时间将是短暂的,这样在相对短的时间内可大量通过层。

[0052] 当暴露于等离子体时聚合物层应该可抵抗损坏。该现象的实际经验包括在氧化铝的反应溅射期间暴露于等离子体中,使用产生具有阻隔性能的薄致密层的条件。然而,假设等离子体暴露损坏到聚合物层为更普遍的现象,可能包括暴露于用于表面处理(增粘等)的等离子体中。

[0053] 最后,聚合物层应显示由聚合物层传递至邻近表面的低机械应力(即低收缩率)。重要的问题为在前体共混物的固化期间的收缩 / 紧缩,但从溶剂溶液(聚合物在溶剂溶液中,蒸发该溶剂只剩下聚合物层)流延也可导致合适的应力。

[0054] 关于溶解度和扩散率,组合物应设计有数目减少的极区(如醚键),因此提高了产生的膜的防水性。由这样的组合物制成的聚合物膜证明当暴露于水后显著提高结构稳定性(即不膨胀或显著改变它们的结构形态)。这类材料的实例为具有饱和烃主链的那些材料。

[0055] 也应选择在产生的膜中具有高堆砌密度的组合物,以减少透过聚合物膜的湿气迁移。可通过改变单体的结构来控制堆砌密度。为了高堆砌密度,应使用无支化以及具有少量支化的材料如聚丁二烯二异丁烯酸酯。低堆砌密度单体的一个实例是主链上含甲基支链的那些单体。其它的包括笼状材料如异冰片基丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯和降冰片烯基聚合物。

[0056] 也可通过系统中的交联点数目来控制堆砌密度。在某些情况下,更多的活性点实际上将引起聚合物更快地击中胶凝点,因此防止进一步地反应和活性点的运动,且这可在产生的聚合物中留下“空隙”。改变三官能团组分可有那种效果,因为一些三官能团组分更柔顺,将比其它组分更能反应。

[0057] 也可通过改变用于固化的 UV 剂量来控制堆砌密度。固化不完全的聚合物将更膨胀。下面更详细地讨论这些问题。

[0058] 关于等离子体损坏,应设计组合物具有数目减少的比典型 C-C 共价键(如醚键、酯键、C-S 键)更低键能的区域,因此改善形成的膜对等离子体的抗性。除减少单体主链中的这些部分之外,也可有利地限制产生的聚合物中的酯部分的数目。这样的材料的一个实例为聚丁二烯二异丁烯酸酯。

[0059] 在某些情况下,最小化 $N/(N_c - N_o)$ 比率(其中 N 为单体单元中的原子总数, N_o 表示单体单元的氧原子数, N_c 为碳原子数)是有利的。在文献(Ghoken 等,“有机材料的干式蚀

刻阻抗”，J. Electrochem. Soc ;SOLID-STATE SCIENCEAND TECHNOLOGY,第 130 卷,第 1 期,1983 年 1 月)中把该比率称为 Ohnishi 参数,该文献通过引用结合到本文中。

[0060] 关于聚合物收缩,应设计组合物具有减少的固化诱导的收缩应力。1、增加组合物中单、二和三官能团组分的 M_w 和 / 或链长。2、使用反应性低聚物、聚合物或在溶剂系统中释放的高 M_w 非活性聚合物。3、通过加入某些类型的丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸酯材料来减少聚合物膜中的堆砌密度。实例包括:长链长单官能团的丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸酯如丙烯酸十二烷基酯和丙烯酸十八烷基酯;笼状或环形结构的丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸酯如异冰片基丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯和反应性超支化材料(如反应性超支化丙烯酸酯)。4、减少 $C=C$ 的转化以减少通过反应部位障碍的收缩,或将该系统固化至较理论上或实际上可能更小的程度。5、使用其它已经减小固化收缩率的化学物质。实例包括:经历与链增长机制相反的逐步增长机制的硫醇-烯类化学物质;降冰片烯和降冰片烯-硫醇类化学物质;环氧基化学物质。

[0061] 应该避免使用收缩率大于约 15% 体积的材料。对于其中聚合物层的厚度为约 1,000 至约 10,000 Å 的多层叠层来讲,期望材料的本体收缩率应小于约 15% 体积,小于约 10% 体积,或小于约 5% 体积。

[0062] 这些设计规则的使用取决于器件和应用。例如,对于一类器件结构,收缩可能不是问题,但用于 OLED 的材料 / 结构也许对从等离子体损坏到聚合物层产生的产物非常敏感。在那种情况下,重点应放在使用具有更好的等离子体损坏抗性的材料,而不把重点过多地放在收缩上。在其它的情况下,器件可能对水并不敏感,但可能对收缩和等离子体损坏敏感,且应该选择解决那些问题的材料。

[0063] 采用多种类型的组合物也可建立叠层,以解决各种器件问题。例如,邻近器件的聚合物层可能具有非常低的收缩率以保护器件结构,但防潮性差,而阻隔叠层中的其它聚合物层具有较高的收缩率,但防潮性好很多。

[0064] 下面用实例举例说明这些设计规则。虽然大多数但不是全部实例涉及通过真空蒸发沉积的丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯化学品,但设计规则表明可使用其它类型的聚合物化学品。可用于真空蒸发方法的其它聚合物化学品的实例包括但不限于:氨酯;阳离子聚合物;丙烯酸酯低聚物;硫醇-烯系统(逐步增长聚合机制);硫醇-丙烯酸酯系统(逐步增长聚合机制);和环氧化物(开环)单体/低聚物。美国专利第 6,506,461 号描述了氨酯的闪蒸和聚合和可用作聚合物前体的各种反应基团。美国专利第 6,498,595 号描述了阳离子聚合方法和可用作聚合物前体的各种反应基团。

[0065] 备用沉积技术可用于制备聚合物层,包括但不限于喷墨、丝网印刷、旋涂、刮涂等。备用沉积技术允许使用可能与真空蒸发方法不相容的化学物质。这些聚合物的实例包括但不限于:丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯低聚物基系统;具有大分子量失配的丙烯酸酯单体如丙烯酸异冰片酯和乙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;丙烯酸酯低聚物如聚丁二烯二丙烯酸酯;硫醇-烯系统(逐步增长聚合机制);硫醇-丙烯酸酯系统(逐步增长聚合机制);聚合物的溶剂溶液如异冰片基聚合物、聚丁二烯等;和环氧化物(开环)单体/低聚物。

[0066] 选择聚合物时应考虑的一个因素为聚合物膜的形态。这可通过老化样品、观察膜的形态变化、变色和 / 或发射光通过包括聚合物层的多层叠层后的光谱移动来评价,其为聚合物层结构变化的指示。这些变化可对阻隔叠层的性能造成几个负面影响,结构变化可

损坏薄阻挡层的完整性（如阻挡层小于 100nm）。它们也可导致层间的粘附降低。另外，它们可改变阻隔叠层的光学性质（例如它们可导致传输最大值与最小值的移动）。这对其中光发射穿过阻挡层的应用将特别重要，如在柔性基体上的封装的顶部或底部发光器件）。

[0067] 实施例 1

[0068] 使用丙烯酸酯单体的不同的共混物制备聚合物膜。组合物显示于表 1。在例如“PET 和丙烯酸涂覆表面的等离子体处理-I。原位 XPS 测量”，Shi 等，J. Adhesion Sci. Technol.，第 14 卷，第 12 期，第 1485-1498 页（2000 年）中已描述了用二缩三丙二醇二丙烯酸酯制备聚合物层，该文献通过引用结合到本文中。掺入二缩三丙二醇二丙烯酸酯的组合物 1 已被用作与其它组合物比较的基础。

表 1

组分	组分/%重量						
	1	2	3	4	5	6	7
甲氧基二缩三丙二醇丙烯酸酯	3.5						
丙烯酸十二烷基酯		17.4	23.2	22.2			
己二醇二丙烯酸酯(HDODA)			65.1	62.2			19.5
二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)	69.6						
十二烷二醇二丙烯酸酯		73.5					
丙氧基化己二醇二丙烯酸酯					93.0		
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)		8.0	10.6				
三乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯				14.5			
多官能团增粘剂	19.8					99	
聚丁二烯二丙烯酸酯							79.4
光敏引发剂 1		1.1	1.1	1.1		1	1.1
光敏引发剂 2	7.1				7.0		
Tg (通过 DMA, *文献值)	62°C	107°C	88°C	75°C	14°C*	-	-75°C*
Ohmishi参数	4.7	3.6	4.1	4.2	4.5	4.6	2.6
计算的收缩率(100%转化)	16.0	13.8	19.7	20.4	12.4	16.4	0.5
醚键的大约数目(n/ml)	3.6 x 10 ²¹	0	0	5.5 x 10 ²⁰	3.2 x 10 ²¹	0	0
酯键的大约数目(n/ml)	3.5 x 10 ²¹	3.8 x 10 ²¹	4.9 x 10 ²¹	4.7 x 10 ²¹	3.2 x 10 ²¹	5.2 x 10 ²¹	1.4 x 10 ²¹
侧链的大约数目(n/ml)	4.5 x 10 ²¹	0	0	0	0	6.9 x 10 ²¹	2.8 x 10 ²¹

[0070] 在 60°C 和 90% RH 时老化样品 100 小时, 按 200× 放大拍摄照片, 并采用微分干涉对比。图 2A 显示在组合物 1 的聚合物层中突起物的形成。组合物 4 在膜中具有非常少的突起物, 如图 2B 所示。

[0071] 在 60°C 和 90% RH 下 400 小时后, 也可看见在不同组合物之间的视觉变化。组合

物 1 显示变色 (图 3A) 和表面形态 (图 3B), 而组合物 2 没有变化 (图 3C 和 3D)。

[0072] 图 4A 显示由组合物 1 制备的叠层在 60℃ 和 90% RH 下老化 100 小时后, 其表面的图像 (放大 50 倍), 而图 4B 显示其老化另外 150 小时后的图像。图 4C 为图 4B 放大 200 倍的一部分, 它显示在聚合物层内的不同平面内形成了突起物。由随后的湿气扩散产生的在更深的聚合物层中的突起物形成可导致聚合物和氧化物层间粘附的损失和 / 或在氧化物层中缺陷的引入。

[0073] 光谱移动是为了传播光线穿过多层叠层而在 60℃ 和 90% RH 下老化超过 200 小时之后, 干涉光谱峰最大位置的变化超过 5nm。最大的光谱移动约 20nm, 在组合物 6 中发生, 见图 5A 所示。组合物 6 包含酯二醇二丙烯酸酯 (得自 Exton PA, Sartomer 有限公司的 SR606A)。如图 5B 所示, 组合物 3 显示无光谱移动。

[0074] 图 5C 和 5D 显示在 400 小时老化后组合物 1 和组合物 2 的光谱移动。组合物 1 显示 15nm 的光谱移动, 而组合物 2 显示无光谱移动。

[0075] 固化条件可影响聚合物的形态。聚合物膜以表中所述的不同剂量固化, 在 60℃ 和 90% RH 下老化超过 300 小时。结果显示于表 2。

[0076] 表 2

[0077]

紫外剂量	组合物 1	组合物 2
90-100% 紫外 @30cm/min	3nm	0nm
60% 紫外 @75cm/min	15nm	0nm
30% 紫外 @75cm/min	15nm	9nm

[0078] 结果证明不管什么组合物固化越完全, 光谱移动越低。另外, 在所有固化水平下组合物之间均存在差异。组合物 1 在所有固化水平下的光谱移动均比组合物 2 高。组合物 1 中的主要组分为二缩三丙二醇二丙烯酸酯, 它的主链中有 2 个使它成为亲水性聚合物的醚键, 以及 2 个甲基。亲水性聚合物与湿气反应。相反, 组合物 2 中的主要组分为脂肪烃 (无醚键), 使它成为无甲基的疏水性聚合物。疏水性聚合物不与湿气反应。

[0079] 在选择聚合物时应考虑的另一因素为成分对不同机制的影响, 通过该影响聚合物可对阻挡层障碍有贡献。通过在用多层阻隔叠层封装的玻璃上金属钙试样的腐蚀可检测一个方向的阻挡层障碍。通过湿气渗透穿过阻挡层形成透明的氧化钙和氢氧化钙增加可见光穿过膜的透射率。

[0080] 实施例 2

[0081] 在用多层阻挡层封装的玻璃基体上的钙试样的透射率变化为测试阻挡层结构效力的好工具。在图 6A-C 所示的实施例中, 多层结构由厚 100nm 的氧化物层和 6 个聚合物 / 氧化物对 [聚合物 (0.5 μm) / 氧化物 (40nm)] 构成。封装的钙试样在 60℃ 和 90% RH 下老化 400 小时。图 6A 显示组合物 4 ($5.5 \times 10^{20}\text{n/ml}$ 的醚键) 没有增加透射率, 因此无阻挡层障碍。图 6B 显示组合物 1 ($3.6 \times 10^{21}\text{n/ml}$ 的醚键) 在钙区域的边缘增加透射率。在图 6C 中, 整个钙区域都褪色了, 表明组合物 5 ($3.2 \times 10^{21}\text{n/ml}$ 的醚键) 具有极度的阻挡层障碍。

图 6D 显示具有多层结构的钙试样由厚 100nm 的氧化物层和仅 3 个聚合物 / 氧化物对 (聚合物 (0.7 μm) / 氧化物 (40nm)) 构成。用表 1 中的组合物 7 制备聚合物层。该组合物基于聚丁二烯二异丁烯酸酯 (PBDM) 和由旋涂法沉积。样品在 60°C 和 90% RH 下老化 500 小时。图 6D 显示组合物 7 (0n/ml 的醚键) 没有增加透射率, 因此无阻挡层障碍。

[0082] 阻挡层障碍导致 OLED 显示降低。大的非发射区域出现在显示器上。图 7A 显示在老化前的无源矩阵显示。图 7B 显示在 60°C 和 90% RH 下 650 小时后组合物 1 的显示。图 7C 显示在 60°C 和 90% RH 下 650 小时后组合物 2 的显示。组合物 2 显示了比组合物 1 少很多的降低。

[0083] 在选择聚合物时应考虑的另一因素为等离子体对聚合物层的损坏。

[0084] 评价等离子体损坏的一种途径为暴露先前已经被暴露在等离子体至紫外 / 臭氧的阻隔叠层。图 8A 显示用组合物 1 (3.6×10^{21} n/ml 的醚键; 4.7-Ohnishi 参数) 制备的阻隔叠层在暴露至紫外 / 臭氧 15 分钟后的严重起泡, 而如图 8B 所示, 用组合物 2 (0n/ml 的醚键; 3.60hnishi 参数) 制备的阻隔叠层仅有 2 个泡。图 8C 和图 8D 显示用基于 PBDM 的组合物 7 (0n/ml 的醚键; 2.6-Ohnishi 参数) 制备的阻隔叠层在上述相同条件下的紫外 / 臭氧暴露后无泡出现。在该情况下, 通过旋涂的方法来沉积聚合物层。

[0085] 用 OLED 测试像素也可评价等离子体损坏。由等离子体损坏所产生的反应性物质的扩散形成黑色斑点, 为用显微镜可见的非发射区域。

[0086] 实施例 3

[0087] 在 OLED 测试像素上用不同的聚合物组合物形成了阻隔叠层。贮藏样品 500 小时, 在干燥盒中测试, 以避免暴露在湿气中。在 24 小时内视觉观察到差异。

[0088] 图 9A 显示涂覆后的组合物 1 (3.6×10^{21} n/ml 的醚键, 4.7-Ohnishi 参数), 和图 9B 显示在贮藏后出现黑色斑点。图 9C 显示涂覆后的组合物 4 ($5. \times 10^{20}$ 的醚键, 4.2-Ohnishi 参数), 而图 9D 显示在贮藏后没有出现黑色斑点。

[0089] 聚合物去耦层可由一种或多种反应性前体的共混物形成。这些聚合物去耦层经过连接 / 交联反应会有一个或多个反应性基团 / 单元 (分子)。由共混物的所有成员带有的反应阻基团可是相同的 (例如丙烯酸、甲基丙烯酸和乙烯基), 它们自身反应和 / 或经过加成反应以形成链 (例如聚甲基丙烯酸甲酯或聚醋酸乙烯酯)。该方法的区别为单官能团前体 (具有一个反应性基团的那些前体) 将通过加成形成延伸链, 但链和支链间的交联将较少至没有。反应性基团也可不同 (混有羟基的异氰酸酯、混有氨基的异氰酸酯或混有氨基的环氧基), 该反应性基团共 - 反应以在前体间形成交联。此处的区别是聚合物的形成需要每种反应物具有至少 2 个官能团; 任一单官能团形式将用作嵌段 / 链终止剂。

[0090] 在选择前体共混物时的考虑为除一种或多种官能团之外的前体结构。一种或多种前体优选为典型的线型或环状烃。这些前体的特征还可在于为饱和的, 例如官能化的线型十二烷或三环癸烷。饱和的, 我们指烃不包含任何双键或三键。或者, 它们可为不饱和的, 具有一个或多个双 (或三) 键, 例如官能化的聚丁二烯, 或它们可基于芳族化合物例如官能化的二苯基甲烷。另外, 烃的特征在于侧链和支链、活化甲基的有限存在。最终, 当交联基于单官能团前体的加成反应时, 必须考虑烃的结构, 因为这些烃将变成沿着链间隔的侧链部分, 该侧链部分如果过大, 可导致开放的 (链被广泛隔开) 聚合物层。

[0091] 在选择前体共混物时的另一考虑为避免基于或包括聚醚 (碳 - 氧 - 碳键例如聚乙

二醇和聚丙二醇)的结构,该聚醚基本上作为具有反应性基团的结构,或作为可包括烃在内的更大结构的一部分。后面的形式一般称为母体烃的乙氧基化或丙氧基化形式。在“PET和丙烯酸涂覆表面的等离子体处理-I,原位 XPS 测量”,Shi 等,J. Adhesion Sci. Technol., 第 14 卷,第 12 期,第 1485-1498 页(2000 年)中,该文献通过引用结合到本文中,在为提高粘附的处理的内容中,讨论了由暴露在 PET(芳香结构)上的氮和氩等离子体所诱导的结构和组成的改变以及丙烯酸聚合物。已对组合物 1 的主要组分:具有芳香结构(PET)的聚合物和二缩三丙二醇二丙烯酸酯之间做了比较,显示后一个聚合物的结构变化是多么的更加强烈,与醚和酯基的放射损坏强烈相关。也讨论了醚基的损坏速率比酯基更高。通过比较在 PET 和丙烯酸聚合物中的酯基的破坏,在后者中更快,也推测醚基如何加速损坏。虽然这个和相似的实验数据可于文献中广泛得到,但据我们所知还没人使它们与由在阻挡层结构中捕获的副产物(例如 CO 和 CO₂)形成的基团的分解而引起的在封装的 OLED 器件中的可能损坏相互关联。

[0092] 在选择聚合物时应考虑的还另一个因素为由聚合诱导的机械应力。对于某些类型的 OLED 器件,在通过共价键的形成而引起的单体固化期间所发生的收缩可导致机械的和/或结构的损坏。这个已在无源矩阵 OLED 器件的光致发光研究中被证明。

[0093] 当受光(光致发光(PL))或电(电致发光(EL))刺激时,发光聚合物发射光。由 EL 发光的结构为 OLED 器件的基础。比较给定 OLED 器件的 PL 和 EL 图像显示聚合物的那些区域已经老化,与已经丧失电接触的那些区域对比,已经丧失允许它们发光的特性。

[0094] 图 10A-10C 显示用高收缩法和材料(组合物 1)封装的器件的 EL、PL 和 EL+PL 图像。无源矩阵(PM)器件的略缩图见图 15A-C 所示。用氧化铟锡(ITO)层 210 覆盖玻璃基体 205。从器件的一部份除去 ITO 层 210。有聚合物发光二极管/聚亚乙二氧基噻吩(PLED/PDOT)层 215 在 ITO 层 210 之上。铝阴极层 220 在 PLED/PDOT 层 215 之上。有阴极分离器 225 分开铝阴极层 220。

[0095] 在封装后或试验前样品不暴露在湿气中(在涂覆前在运输期间暴露在湿气中)。所谓的“黑斑”(由与反应性物质(大部分为水、氧气或其它含氧物质(例如 CO₂)的化学反应恶化接触的局部区域)出现在涂覆之前,源于在运输期间的湿气暴露。EL 发光图 10A 显示在受电流刺激时仅仅几乎正方形像素的薄中央区域发光。薄带被运输期间产生的黑斑所污染。图 10B 显示相同区域的 PL 图像。在该图中,像素的所有区域均发光。与化学恶化接触区域形成的“黑斑”相应的所有在像素区域上的更亮的斑点是明显的。图 10C 为用 2 种同时的刺激(电流和光)取得的图像,允许更容易地比较不同的特征。

[0096] 图 10D 显示在有效期末(EOL)一致老化的金属罐装器件的 PL 图像。该老化是由于发光聚合物的功效丧失所致。

[0097] 图 10E-10H 显示未封装的器件。该器件故意暴露在周围的气氛中以产生化学损坏,在短时间刻度(图 10E 在 $t = 0$ 时,图 10F 在 $t = 5\text{min}$ 时,图 10G 和图 10H 在 $t = 10\text{min}$ 时)内测量。观察在铝阴极边缘处更明亮的纵带随时间的加宽,通过分析在图 10A-C 上所看到的黑斑,可能看到由泄漏气氛产生的接触区域的化学恶化效应。比较图 10B 和 10F,也显然在用组合物 1 涂覆的像素中的恶化不是纯化学性质。通过就像在图 16A 和 B 中作为实例显示的那个器件的显微镜观察,收集了阴极机械损坏的证据。在像素的 EL 图像中可见限定发光区域和暗区域间的边缘的标示阴极的弯曲/破裂的线条。虽然不能排除其它原因,

但我们认为这显示聚合物（显著增厚接近阴极分离器）的收缩为机械地减少阴极和 OLED 器件间的接触，因此限制可流入那个区域的电流。

[0098] 聚合物收缩和 OLED 器件的阴极因此引起的应力取决于固化条件和聚合物层厚度，它们与组合物的原料性质相互关联。这个见图 13 所示，图中报导了同样的 PM OLED 器件的照明像素的面积。使用同样的 UV 条件（30% UV 设置（30mW/cm²，30cm/min 轨迹速度）（具有氢灯的 Fusion 系统 10 英寸辐照器））固化聚合物层，用同样的多层结构（100nm 氧化物 / 6 个聚合物 / 氧化物对（0.5 μm 聚合物 / 40nm 氧化物））封装显示器。用组合物 2 涂覆一组显示器，用组合物 2 的变体涂覆另一组显示器，在该变体中用相同量的更有活性的三乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯代替三羟甲基丙烷三丙烯酸酯（TMPTA）。在封装之后和任何老化测试之前，照明像素的面积立即减少 15%（参看当量剂量 1.0mW/cm² 处，图 13 中轨迹速度的数据点，与涂覆前测量的数据对比）。

[0099] 为了减少单体单元的转化因此减少收缩率，通过选择适当的固化条件，可控制聚合物收缩引起的应力。这见用组合物 2 涂覆的显示器的图 13 所示。当固化条件为 30% UV 设置（30mW/cm²，30cm/min 轨迹速度）时，涂覆后立即测量的像素的归一化照明面积接近 1，当在 60% UV 设置（100mW/cm²，75cm/min 轨迹速度）固化时，大约为 0.85，当在 90% UV 设置（200mW/cm²，75cm/min 轨迹速度）固化时，大约为 0.8。对于所有的显示器，多层结构为 100nm 氧化物 / 6 个聚合物 / 氧化物对（0.5 μm 聚合物 / 40nm 氧化物）。假如通过减轻固化来控制应力，应考虑增加湿气渗透的反作用。在图 13 中呈现的情况下，甚至在更低的 UV 剂量下，转化足以维持与一般需要电讯显示（在 60℃ 和 90% RH 下 500 小时）的测试方案相容的阻挡层性能。

[0100] 由单体聚合引起的应力也取决于用于结构中的聚合物层的厚度。这见图 14 所示，图中显示在 85℃ 老化 250 小时后的收缩率为用于多层结构中的聚合物厚度的函数。对于用组合物 2（13.8 的单体收缩率）封装的显示器和厚度小于 1 μm 的聚合物层，剩下的照明面积为初始值的约 70%。当聚合物的厚度增加到 2.2 μm / 层（在该情况下使用在多层结构中仅 4 个聚合物层）时，照明面积减少到 40%。为了对比，也显示了用组合物 1（16.0 的单体收缩率）（所有的其它变量保持不变）涂覆的显示器所剩下的面积。在该情况下，0.5 μm 厚度的聚合物层的照明面积仅为 35%。

[0101] 由于随后的处理步骤涉及更高的温度或在老化期间涉及加速的试验条件或操作，用于对 OLED 器件多层封装的聚合物层引起的应力应不增加。在该上下文中高温定义为在与用于 OLED 器件制作的材料相容的条件下，80℃ < T < 100℃。例如，假如用于多层封装的组合物的 T_g 低于 85℃（用于加速的有效期测试的典型温度），应力可在更高的温度下增大。由于增加了不完全固化组合物的链灵活性，在温度高于或接近 T_g 时，可发生进一步的转化反应。结果，引起的应力增加，因此照明面积可减小。

[0102] 图 11A 和图 11B 显示涂覆后的组合物 1。可见不均匀的光分布。图 11B 显示在 85℃ 在氮气中老化 100 小时后基本上收缩。图 11C 和图 11D 显示涂覆后的组合物 2。图 11D 显示与组合物 1 比较，组合物 2 在 85℃ 老化 100 小时后具有显著减少的收缩率。因为样品在氮气中老化，所以不是由于湿气而收缩。收缩的大差异是由于聚合物的持续反应。当组合物 1 在 85℃ 老化时，更接近于聚合物的 T_g（62℃）。聚合物继续交联，结果收缩得更多。组合物 2（107℃ 的 T_g）发生一些反应，但反应为组合物 1 的约一半。

[0103] 使用多种方法包括真空法和常压法可沉积聚合物层。其中基于真空的方法具有在基本上无湿气、氧气和其它环境污染物的环境中运行的优势,与用于相似原因的 OLED 沉积的基于真空的方法方便地结合。常压法包括在大气压下沉积,但它们可利用惰性无水气体(或混合气体)而不是周围的大气。

[0104] 美国专利第 4,842,893、4,954,371 和 5,032,461 号公开了基于真空的方法,且它们特别适合丙烯酸酯官能团前体共混物的应用。该方法利用前体沉积站(供应丙烯酸酯共混物)结合下游固化站来固化沉积的共混物,和利用能热控制(冷却)基体的中央处理鼓,在该基体上浓缩沉积的共混物。将沉积站与固化单元置于配置以沉积无机层例如金属、氧化物、氮化物或广泛的其它无机化合物中的任何化合物的站的附近。可用热蒸发、溅射或其它适当的方法来沉积无机层。该方法允许在沉积在无机层上之前沉积和固化丙烯酸酯共混物,或沉积无机层之后沉积和固化丙烯酸酯层。可使用多个前体沉积和固化站对和无机沉积站,以能一次通过多层叠层。如教导的,该方法非常适合于在真空环境中将丙烯酸酯官能团共混物沉积到网状基体(以辊形式提供的基体)上。虽然该方法已经详细地发展到用于由 UV 或 EB 曝露固化的丙烯酸酯官能团前体共混物,它可运用于其它化学品。美国专利 No. 6,498,595 描述了阳离子聚合法和使用除作为前体的丙烯酸酯以外的反应性基团。

[0105] 有使用相似构型和中央处理鼓的方法,其不需要紧接着前体沉积站下游的固化站。

[0106] 一组方法基于:前体共混物的等离子体聚合、将前体共混物暴露于等离子体中并同时沉积的方法、致使共混物高反应性因此当它沉积时聚合的暴露。美国专利第 5,902,641 和 6,224,948 号教导闪蒸的前体共混物的等离子体聚合。美国专利 4,301,765 公开了配置用于不取决于前体共混物的闪蒸的等离子体聚合的装置,还提供了能控制在何处发生沉积的掩蔽方法。所有三种方法导致前体共混物的沉积和固化,对以下情况这可能是重要的:能在无机层上的随后的沉积(在线沉积)、与传送辊的接触、或当所讨论的层(聚合后)为应用于网状基体的多层叠层的最终的顶层时,保护一个或多个在下面的层。美国专利第 6,506,461 号公开了另一种方法,该方法教导含异氰酸酯(多-NCO)和多元醇官能团(多-OH 基团)的前体共混物的闪蒸和聚合,以形成氨酯,和还有,异氰酸酯和丙烯酸酯官能团的组合,以能实现双重固化法。

[0107] 以离散片的形式真空沉积在基体上,尤其假如这些片也为刚性时,需要备用的方法。2003 年 4 月 11 日提交的,题为“用于将多层涂料沉积在离散片上的设备”的美国申请序号 10/412,133(VIT-0018PA),和 2005 年 4 月 22 日提交的,题为“用于将多层涂料沉积在离散片上的设备”的美国申请序号 11/112,880(VIT-0018IA),公开了使用组合丛元件和线性元件的线型设备和混合型设备的基于真空的方法。这些方法的重要特征为:用传送方法和/或机器臂取代中央处理鼓,来传送和安放片基体。没有中央处理鼓和过程温度控制(热管理)能变成重要的考虑。

[0108] 涂覆离散片利用涂覆连续网所不存在的条件。首先,涂覆离散片为需要多次启动和终止前体加入至涂覆室内的启动/终止过程。也需要传输设备和常常需要遮蔽设备以限制涂料沉积至需要涂覆应用的区域。结果,待涂覆的基体不可方便地置于与加热槽或其它热调节设备接触,而通过将网置于与温控处理鼓接触,用网涂覆可以做到。因此,在比连续网更高的温度下发生在离散片基体上的浓缩,随后涂料的连续沉积导致基体温度普遍上

升。

[0109] 涂覆离散片而不是连续网导致承认沉积效率的重要性。沉积效率为在给定的系列条件下在基体上前体（单体）共混物浓缩速率，和浓缩速率怎样响应条件的变化而改变的特征。沉积效率由以下公式确定：

[0110]

$$\text{沉积效率} = \frac{\text{聚合物厚度}(\mu\text{m}) \times \text{轨迹速度}(\text{cm}/\text{min})}{\text{单体流量}(\text{ml}/\text{min})}$$

[0111] 测量聚合物层的厚度（使用得自加州圣克拉拉的 n&k Technology 有限公司的 n&k Analyzer 1512RT 反射计，测量单位为埃）。对于用于产生效率-温度函数曲线的每个样品，测量离散片通过处理室的速度和单体流动速度，计算在测量的基体温度下的沉积效率。

[0112] 在单体沉积前，经将基体通过 UV 固化源来预热基体。通过连接到用作基体的玻璃板上的沉积表面的热电偶，来测量基体温度。当热电偶通过单体裂缝时，在沉积期间的基体温度取曲线中步幅底部的温度。

[0113] 沉积的聚合物厚度随基体温度和基体表面的单体流量而最强烈地变化。升高基体温度会减少沉积的厚度。这被认为是由于降低了粘性系数和增加了再蒸发速率。增加单体流量以蒸发会增加单体表面的蒸气压，该蒸气压增加在基体上的流动碰撞。

[0114] 按照表 3 中的组合物 2 的温度函数，评价沉积效率（用三种相似的工具但不相同的设计沉积），如图 12 所示。发现沉积效率随基体温度的降低而增加。因此，提高沉积效率的一种方法为降低基体温度。

[0115] 沉积效率对涉及在离散片上浓缩蒸气的方法如真空闪蒸法很重要。当使用在离散片上浓缩蒸气的方法沉积聚合物层时，它成为选择前体共混物的另一个考虑因素。

[0116] 前体共混物的沉积效率部分取决于共混物的平均分子量。前体共混物的平均分子量一般应为至少约 275、或至少约 300、或约 275 至约 350、或约 275 至约 325。（当用于本文时，平均分子量指重均分子量。）虽然可使用具有较低平均分子量的共混物，但由这样的共混物制备的聚合物去耦层可具有一种或多种不期望的特性。

[0117] 前体共混物的沉积效率可为至少约 250、或至少约 275、或至少约 300、或至少约 325、或至少约 350、或至少约 375、或至少约 400。沉积效率为共混物组分的分子量的函数，在较小的范围内，是影响挥发性的结构考虑。选择沉积效率为至少约 250 的前体共混物提供具有化学计量的起始前体共混物的聚合物去耦层，且使用可利用的封装设备，通过可获得的工艺条件，将前体共混物浓缩以形成液体涂料。

[0118] 可能在较低沉积效率下运行，获得功能性聚合物去耦层。然而，聚合物去耦层可具有一种或多种不期望的性质。然而，如果特别需要聚合物去耦层的其它性能，就可决定使用这样的共混物。折衷办法将为调整全部工艺参数如速度、在涂覆站的停留时间和清洁要求，以适应较低效率的共混。

[0119] 通过前体共混物的合适选择，可获得具有必需性质的封装的环境敏感器件。

[0120] 实施例 4

[0121] 依照显示于表 3 中的组合物制备聚合物去耦层。测量前体共混物的沉积效率，并计算平均分子量。

[0122]

表 3

组分	MW	组分%重量				
		1	2	3	4	5
甲氧基二缩三丙二醇丙烯酸酯	260					
丙烯酸十二烷基酯	240	17.4	3.5	3.4	22.2	
己二醇二丙烯酸酯(HDODA)	226				62.2	
二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)	300		69.6			
十二烷二醇二丙烯酸酯	338	73.5				
三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯	304			70.5		
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)	294	8.0				
三乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	428				14.5	93.0
多官能团增粘剂	336 (avg)		19.8	19.0		
光敏引发剂 1	208	1.1			1.1	
光敏引发剂 2	217		7.1	7.1		7.0
实施例分子量(平均)		316	300	302	258	413
沉积效率		370	209	232	128	

[0123] 组合物 1 的平均分子量为 316,沉积效率为 370,显示低收缩率和对等离子体损坏有抗性。TMPTA 为基于其烃主链的需要的三官能团丙烯酸酯,但它为已知在固化期间收缩的小分子。因此,它应该以低水平使用。

[0124] 组合物 2 的平均分子量为 300,沉积效率为 209,可满意地用于薄膜应用,当用于封装(至少具有一些类型的 OLEDs) 时显示不期望的收缩和等离子体损坏。这显示避免极性

主链前体和具有更高 Mw 的愿望。

[0125] 组合物 3 显示使用多环烃主链的二丙烯酸酯代替 TPGDA, 两者为具有相似分子量的化合物。前体共混物具有相似的沉积效率 (232 与 209)。该组合物显示: 当产生的平均分子量相似时, 环状或多环烃主链前体可用于替代极性主链前体, 以提供具有相似沉积效率的共混物。

[0126] 组合物 4 基于 HDODA, 即较低分子量的具有烃主链的二丙烯酸酯。聚合物去耦层抵抗等离子体损坏, 但与它的较低平均分子量相对应, 它的积淀效率很差。它也导致很差的阻挡层性能。三乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯被用于减少收缩, 但它的使用也导致极性环氧乙烷单元的引入, 增加水蒸气渗透性。这显示避免极性主链前体的愿望。

[0127] 组合物 5 基于三乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 沉积效率为 338 和平均分子量为 413。它包括提供洞察沉积效率和具有更高分子量的前体共混物之间的关系。它基本上为与光敏引发剂组合的单一单体, 所以和其它组合物相比, 它不理想, 因为它不直接针对情况: 高平均分子量由主要地较低分子量前体和高得多的分子量前体的共混物产生。然而, 认为任何差异均不显著。

[0128] 用于封装的合适的聚合物前体共混物的一个实施例, 提供低收缩率和对等离子体损坏的足够抗性, 其包括约 60% - 约 90% 重量的二异丁烯酸酯例如十二烷二醇二甲基丙烯酸酯, 典型地约 65% - 约 75% 重量。它可包括 0% - 约 20% 重量的单丙烯酸酯例如丙烯酸十二烷基酯, 典型地约 10% - 约 20% 重量。它可包括 0% - 约 20% 重量的三丙烯酸酯例如三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 典型地约 5% - 约 15% 重量。它也可包括约 1% - 约 10% 重量的光敏引发剂, 典型地约 1% - 约 3% 重量。合适的光敏引发剂为本领域的技术人员已知, 包括但不限于得自 Sartomer 的二乙氧基苯乙酮 (DEAP) 或 Esacure T3T (三甲基二苯甲酮基光敏引发剂)。

[0129] 虽然为了阐明本发明的目的, 已显示某些代表性的实施方案和细节, 但对于本领域的技术人员来讲, 不偏离权利要求中限定的本发明的范围, 可进行本文所公开的组合物和方法的各种变化是显而易见的。

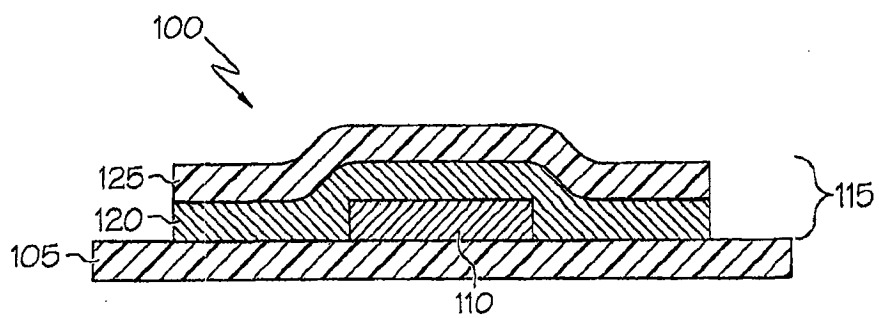


图 1

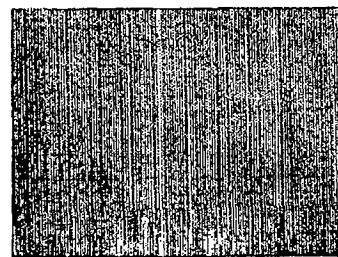


图 2A

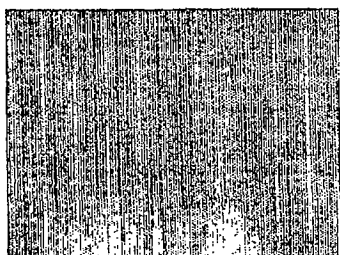


图 2B

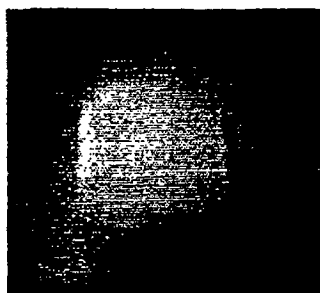


图 3A



图 3B

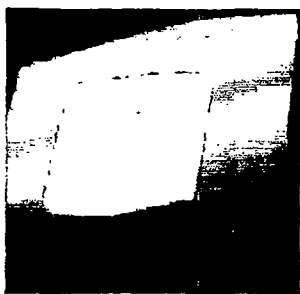


图 3C

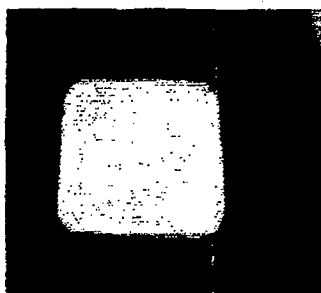


图 3D

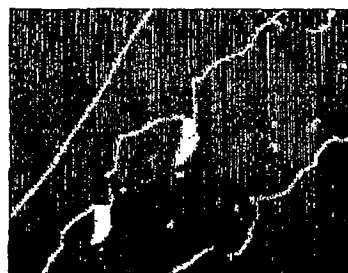


图 4A



图 4B

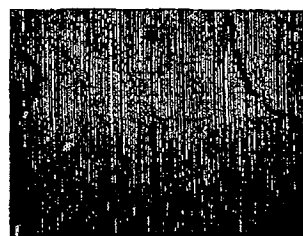


图 4C

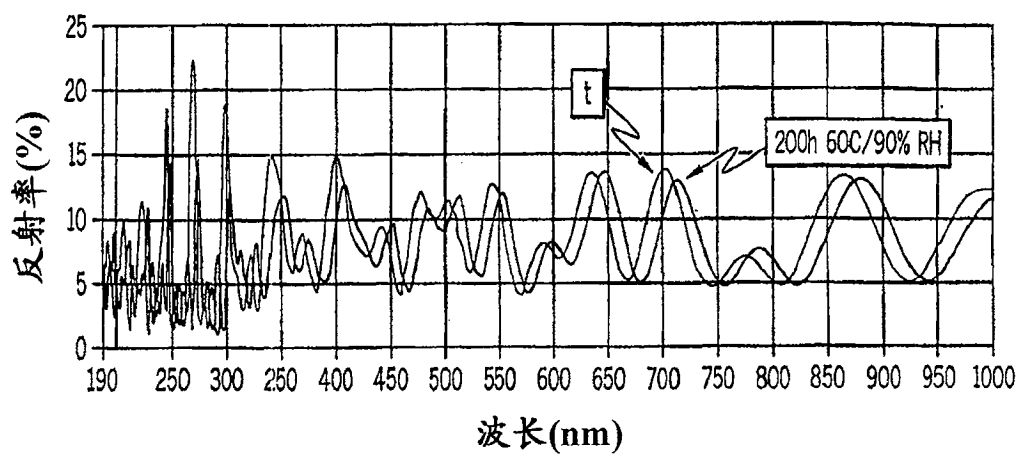


图 5A

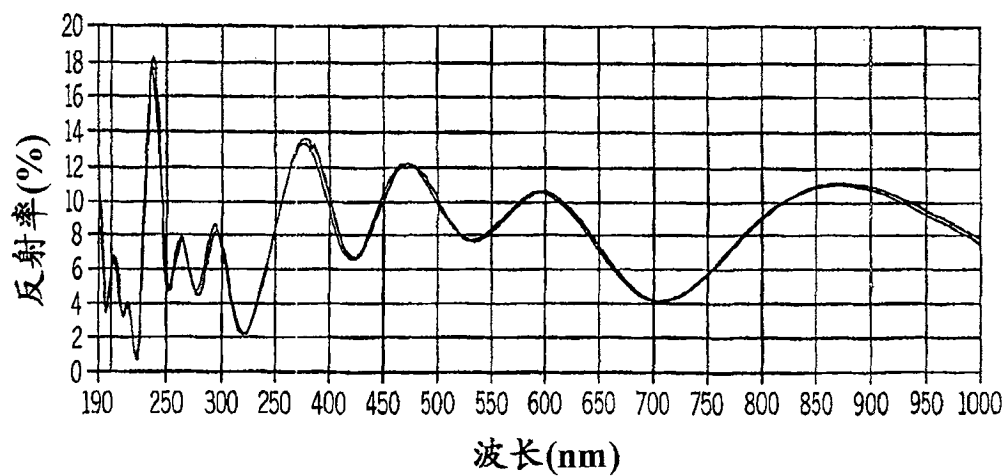


图 5B

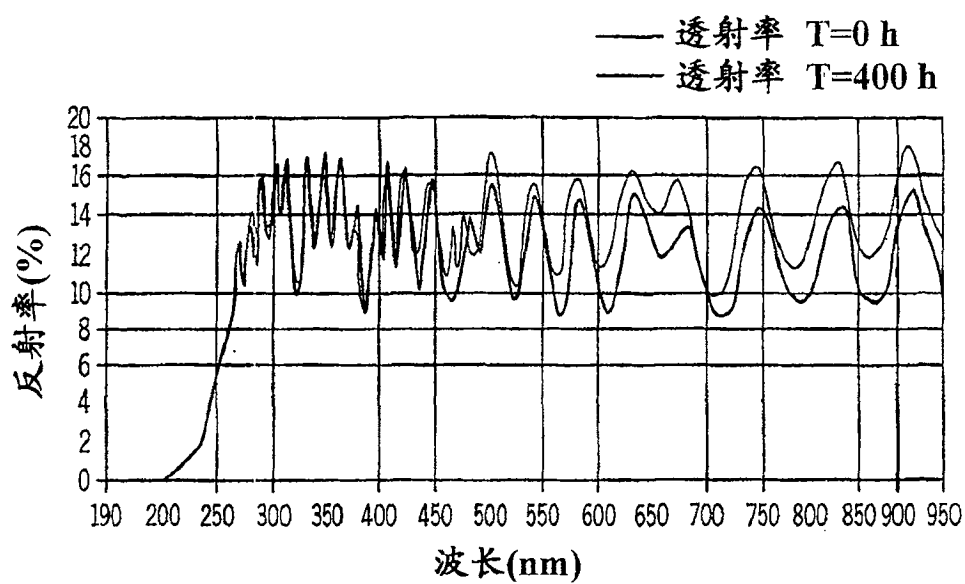


图 5C

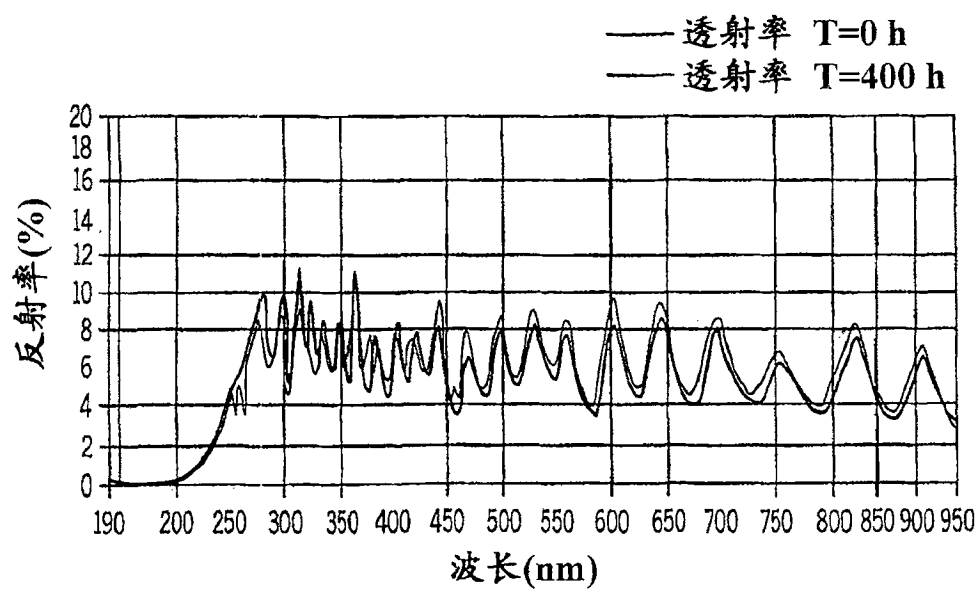


图 5D

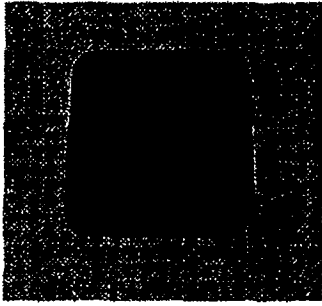


图 6A

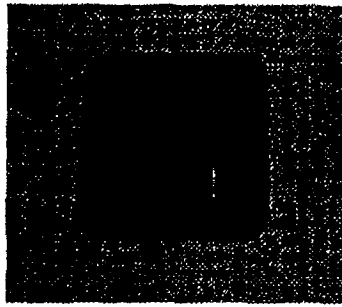


图 6B

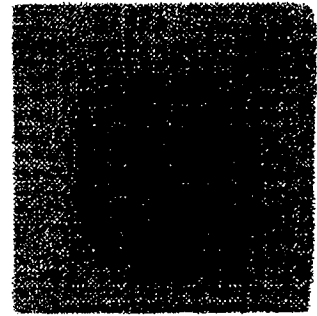


图 6C

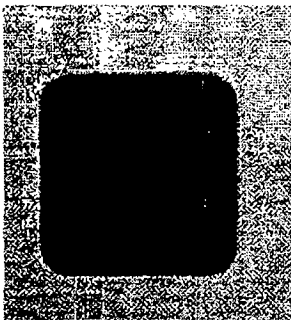


图 6D

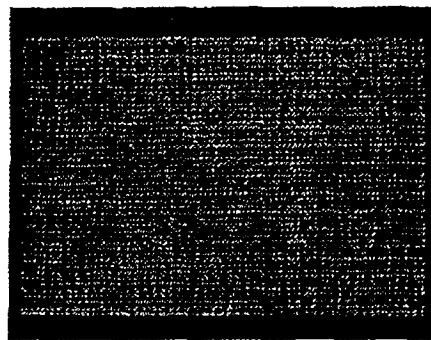


图 7A

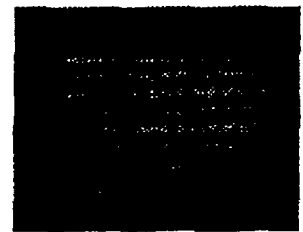


图 7B

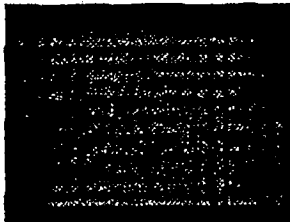


图 7C

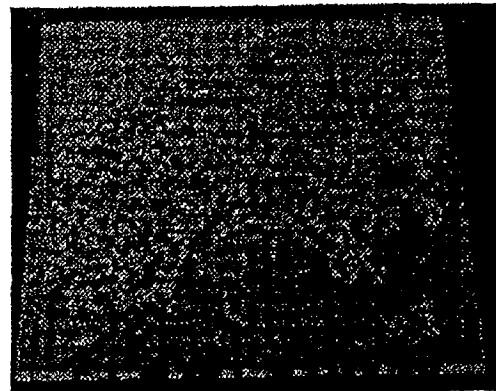


图 8A

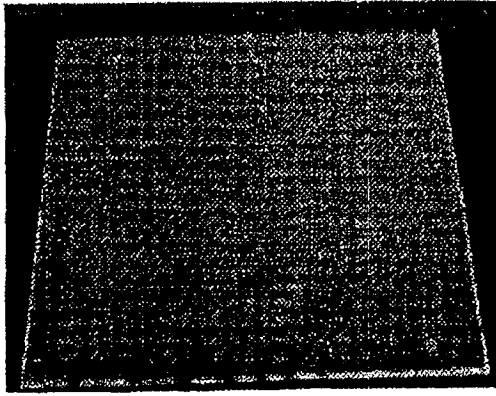


图 8B

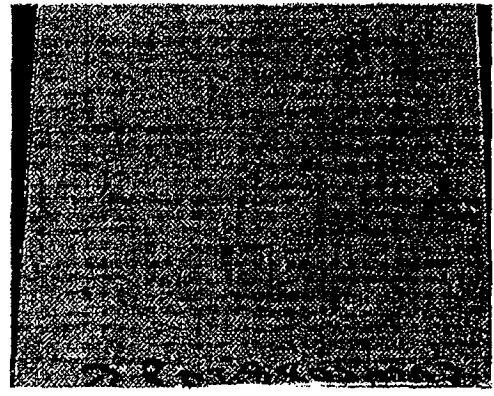


图 8C

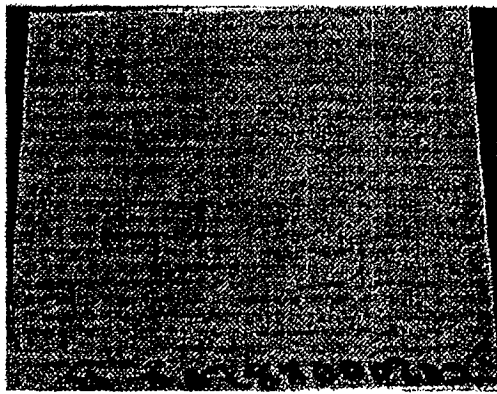


图 8D

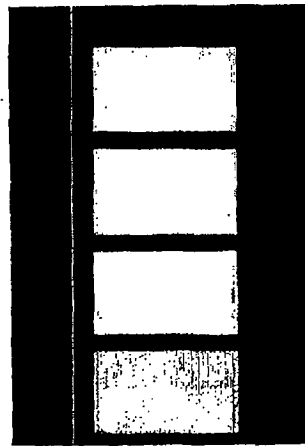


图 9A

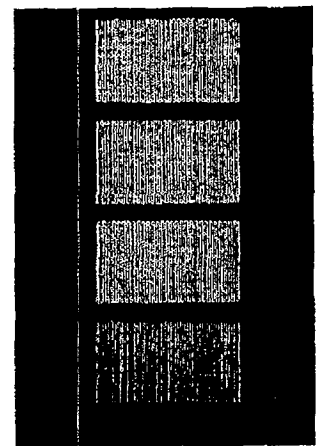


图 9B

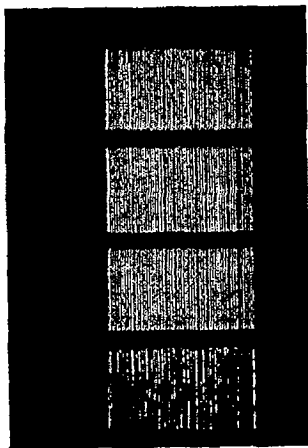


图 9C

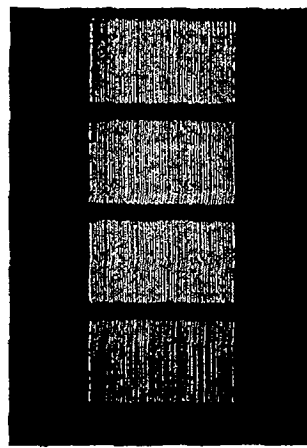


图 9D

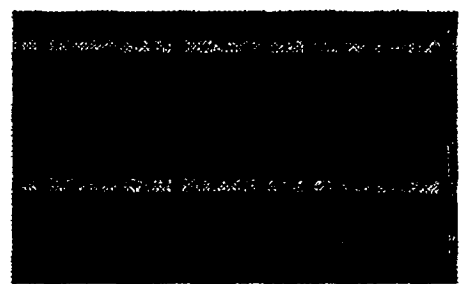


图 10A

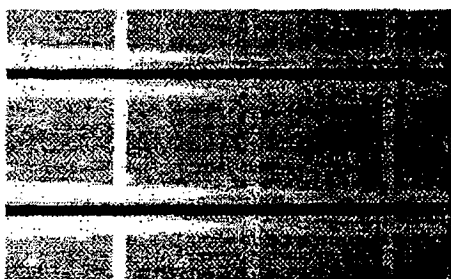


图 10B

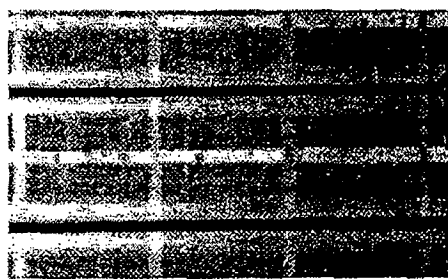


图 10C

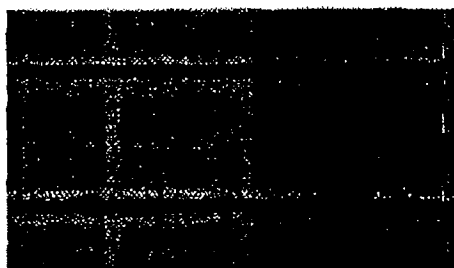


图 10D

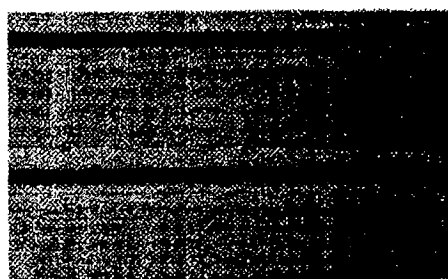


图 10E

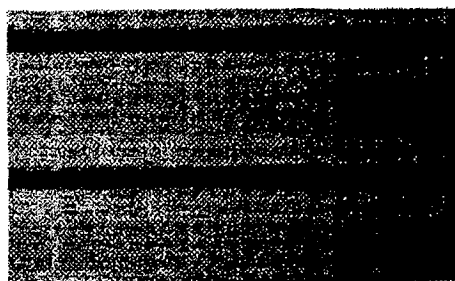


图 10F

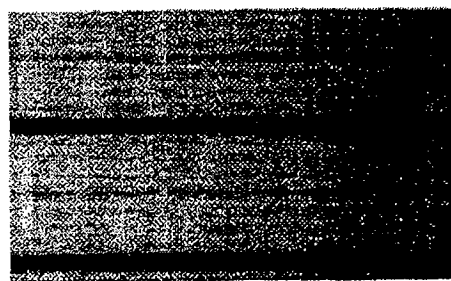


图 10G

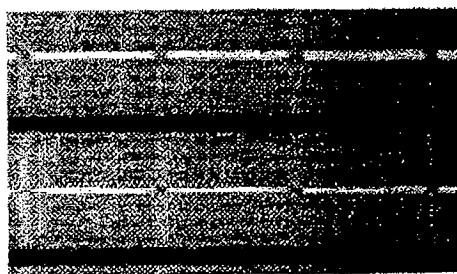
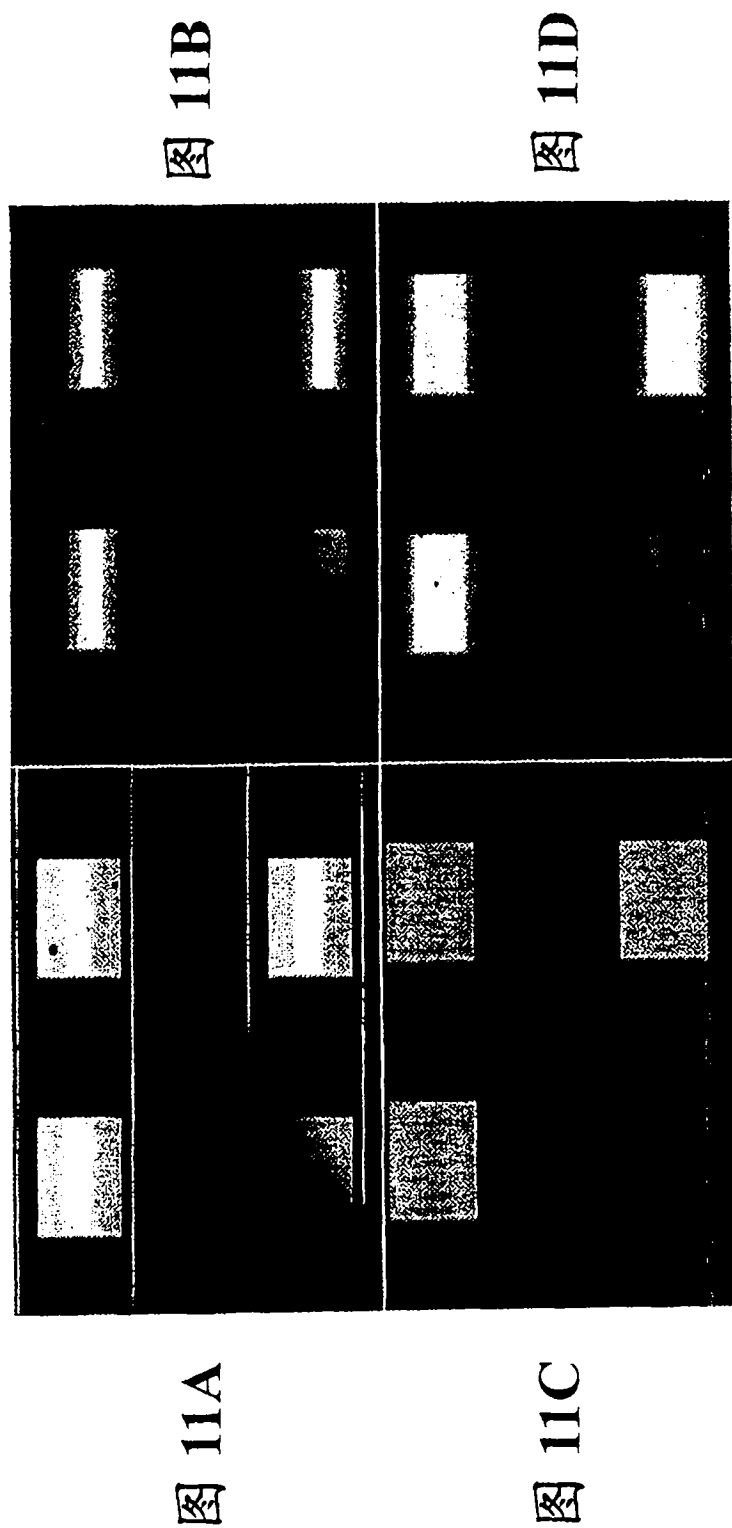


图 10H



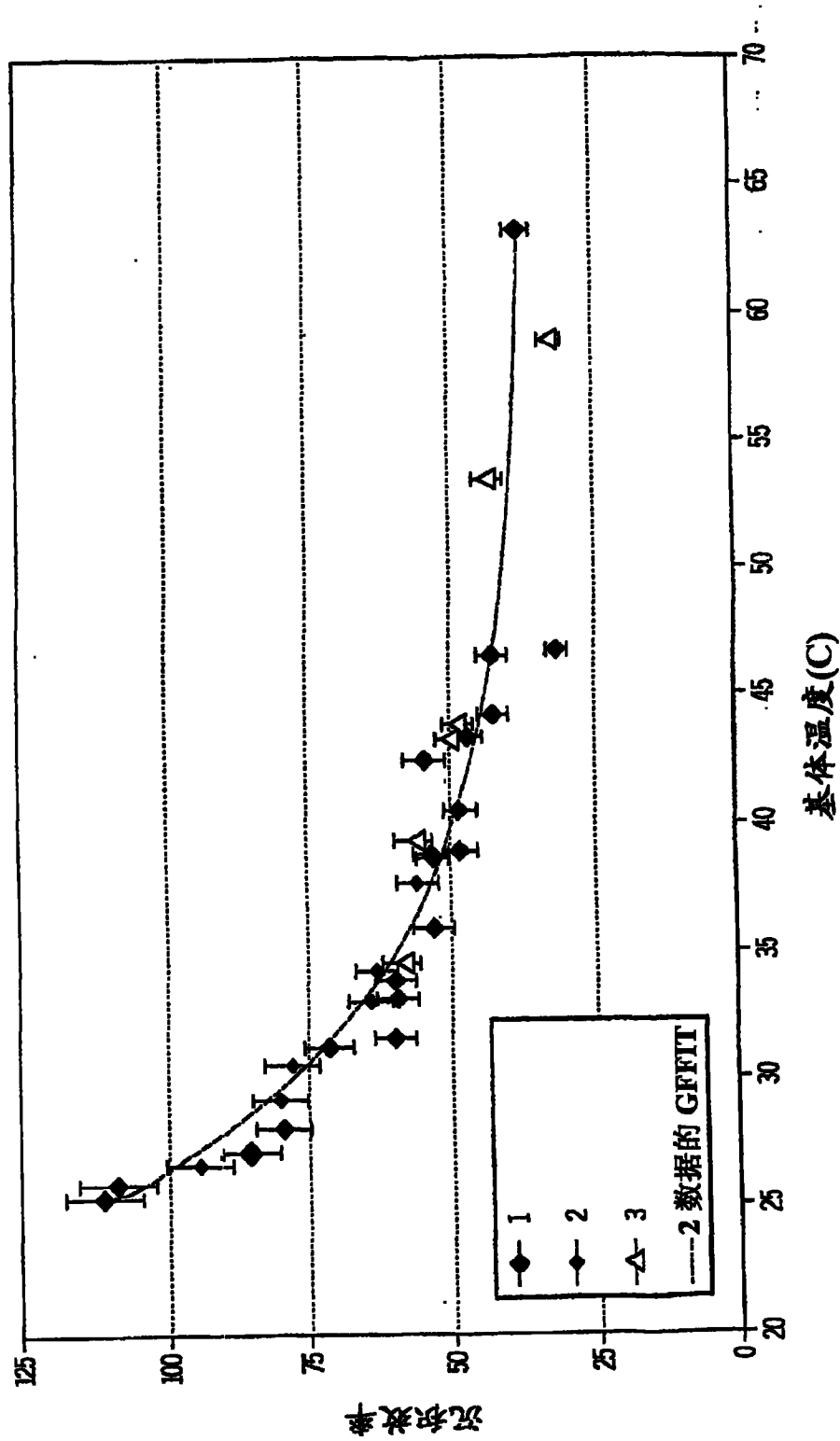


图 12

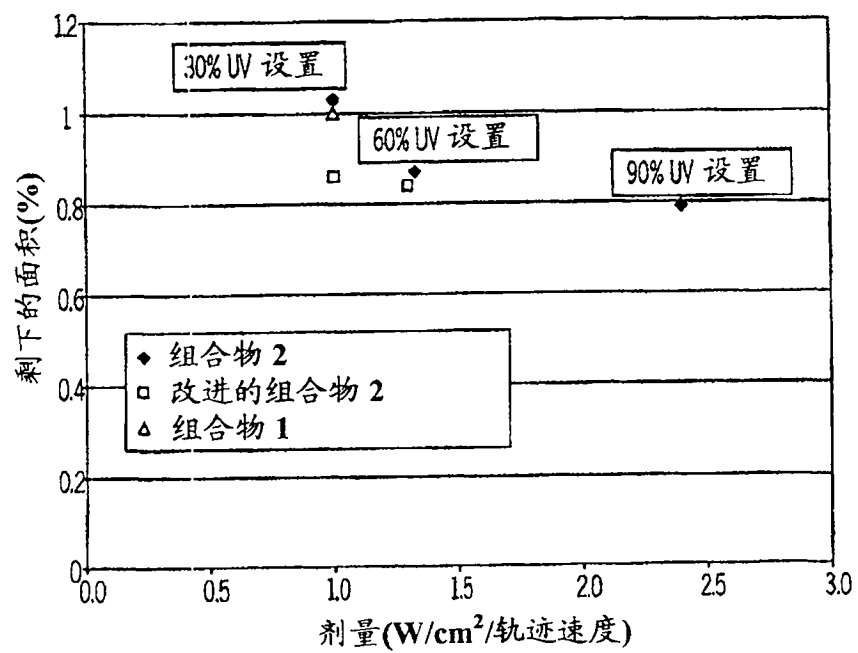


图 13

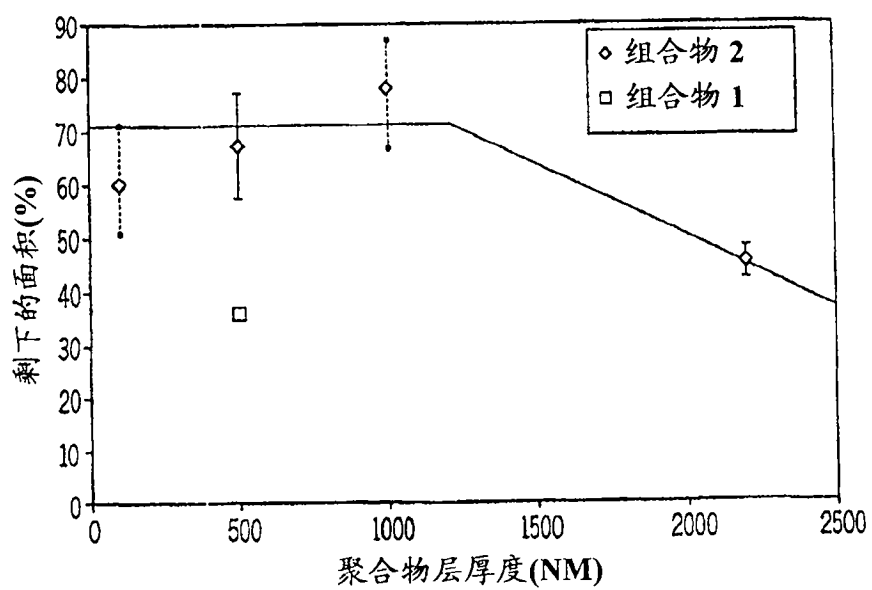


图 14

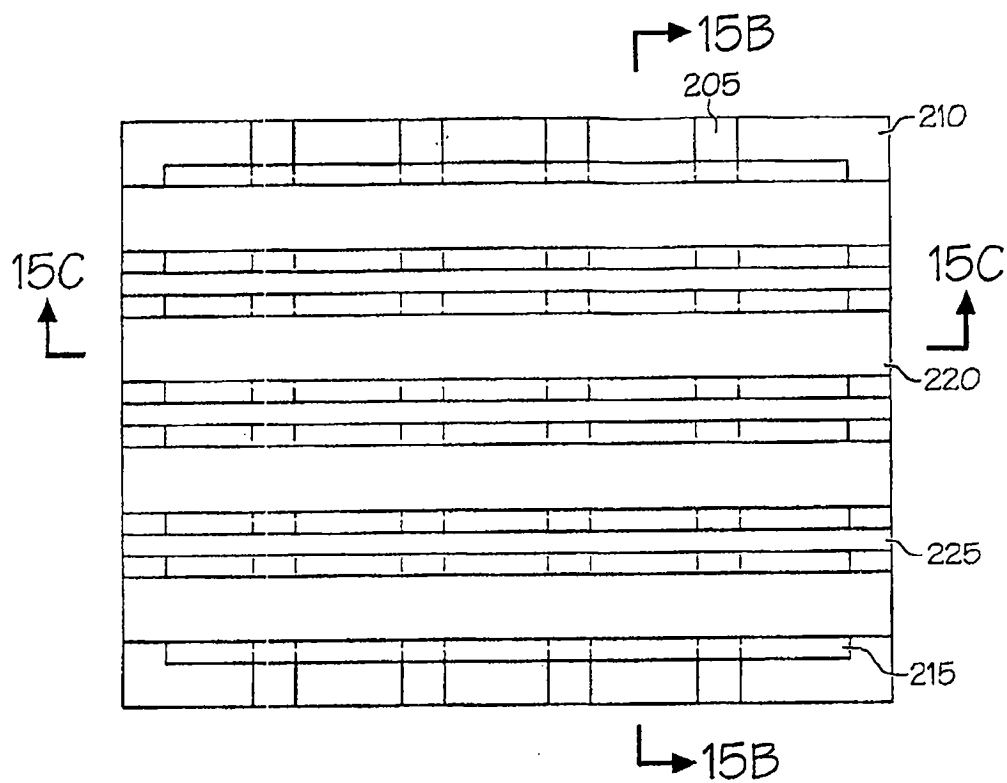


图 15A

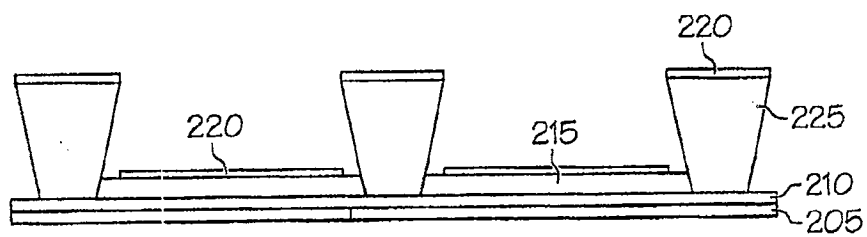


图 15B

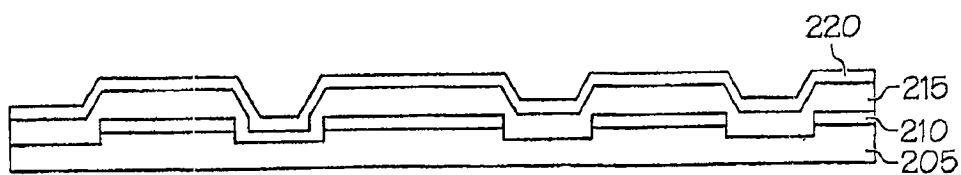


图 15C

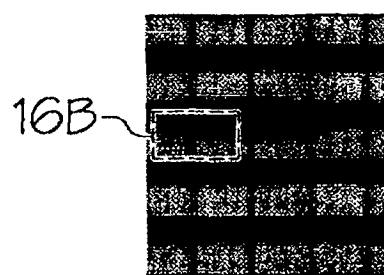


图 16A

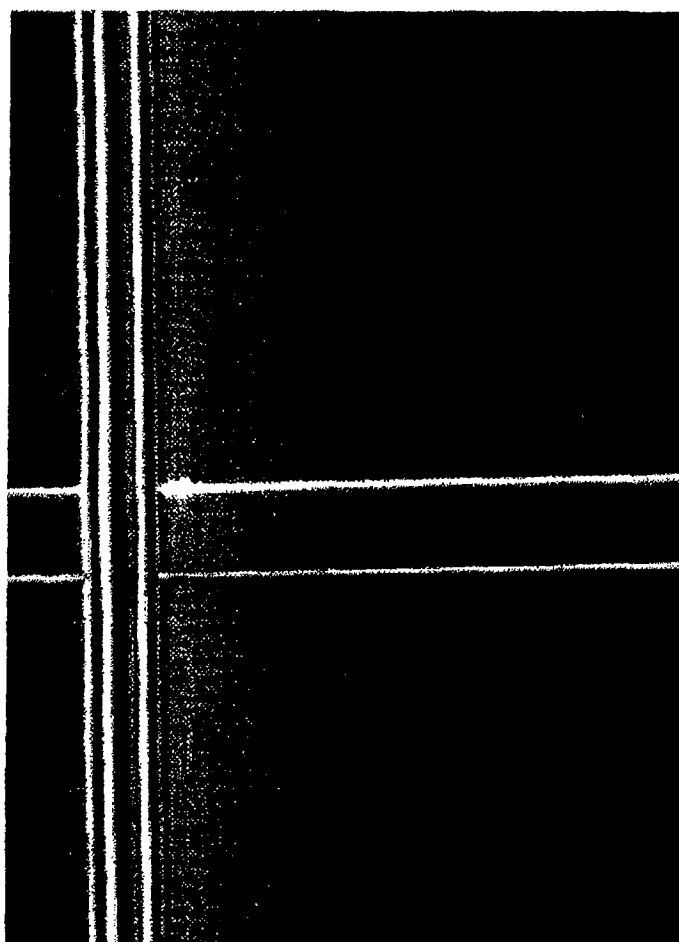


图 16B