



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118510305 A

(43) 申请公布日 2024. 08. 16

(21) 申请号 202410398697.6

(22) 申请日 2018.04.17

(30) 优先权数据

62/488,401 2017.04.21 US

62/653,035 2018.04.05 US

(62) 分案原申请数据

201880025479.0 2018.04.17

(71) 申请人 柯狄公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 埃莱娜 · 罗戈日讷

特雷沙 · A · 拉莫斯

奇特拉 · 尤沃诺 洛伦扎 · 摩洛

(74) 专利代理机构 北京坦路来专利代理有限公司

司 11652

专利代理师 索翌

(51) Int.Cl.

H10K 50/844 (2023.01)

H10K 71/00 (2023.01)

C09D 11/101 (2014.01)

C09D 11/30 (2014.01)

C08F 222/14 (2006.01)

C08F 222/22 (2006.01)

权利要求书3页 说明书15页 附图7页

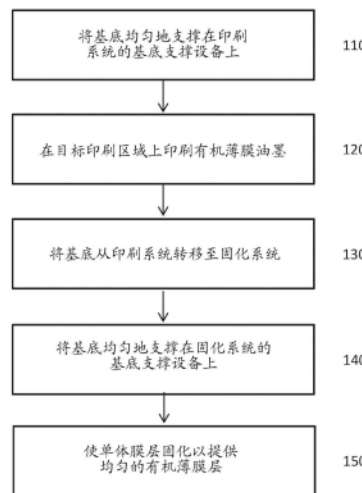
(54) 发明名称

用于形成有机薄膜的组合物和技术

(57) 摘要

本教导涉及可固化油墨组合物的多个实施方案,所述可固化油墨组合物在印刷和固化之后,在基底例如但不限于OLED器件基底上形成高玻璃化转变温度聚合物膜。可固化油墨组合物的多个实施方案包含二(甲基)丙烯酸酯单体以及多官能交联剂。

100



1. 一种形成封装的电子器件的工艺,所述方法包括:
将可固化油墨组合物应用在电子器件上,所述可固化油墨组合物包含:
1mol.%至15mol.%三(甲基)丙烯酸酯单体、四(甲基)丙烯酸酯单体或它们的组合;和
1mol.%至10mol.%的固化引发剂;以及
使所述可固化油墨组合物固化,由此在所述电子器件上形成有机聚合物薄膜,其中所述聚合物薄膜的聚合物在其本体形式中具有至少85℃的玻璃化转变温度。
2. 如权利要求1所述的工艺,其中所述电子器件是光电子器件。
3. 如权利要求2所述的工艺,其中所述光电子器件是有机发光二极管。
4. 如权利要求1所述的工艺,还包括在所述电子器件上形成无机屏障层,并且另外其中将所述可固化油墨组合物应用在所述电子器件上包括将所述可固化油墨组合物应用在所述无机屏障层上。
5. 如权利要求1所述的工艺,其中所述油墨组合物包含1mol.%至15mol.%四(甲基)丙烯酸酯单体或1mol.%至15mol.%的三(甲基)丙烯酸酯单体和四(甲基)丙烯酸酯单体的组合。
6. 如权利要求1所述的工艺,其中所述油墨组合物包含1mol.%至15mol.%的三(甲基)丙烯酸酯单体和四(甲基)丙烯酸酯单体的组合。
7. 如权利要求5所述的工艺,其中所述四(甲基)丙烯酸酯单体包括季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯。
8. 如权利要求6所述的工艺,其中所述三(甲基)丙烯酸酯单体包括三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。
9. 如权利要求1所述的工艺,其中所述可固化油墨组合物还包含60mol.%至97mol.%单(甲基)丙烯酸酯单体、二(甲基)丙烯酸酯单体或它们的组合。
10. 如权利要求9所述的工艺,其中所述可固化油墨组合物包含所述二(甲基)丙烯酸酯十二烷二醇二甲基丙烯酸酯。
11. 如权利要求10所述的工艺,其中所述油墨组合物包含所述四(甲基)丙烯酸酯单体季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯。
12. 如权利要求11所述的工艺,其中所述油墨组合物包含所述三(甲基)丙烯酸酯单体三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。
13. 如权利要求1所述的工艺,其中所述可固化油墨组合物还包含二尿烷二(甲基)丙烯酸酯。
14. 如权利要求13所述的工艺,其中所述可固化油墨组合物包含1mol.%至20mol.%的所述二尿烷二(甲基)丙烯酸酯单体。
15. 如权利要求14所述的工艺,其中所述聚合物薄膜的所述聚合物在其本体形式中具有至少90℃的玻璃化转变温度。
16. 如权利要求1所述的工艺,其中所述可固化油墨组合物具有在25℃在从10cP至28cP的范围内的粘度和在25℃在从28达因/cm至45达因/cm的范围内的表面张力。
17. 如权利要求14所述的工艺,其中将所述可固化油墨组合物应用在所述电子器件上包括将所述可固化油墨组合物喷墨印刷在所述电子器件上。
18. 一种封装的电子器件,包括:

电子器件;和

聚合物膜,所述聚合物膜被布置在所述电子器件上,其中所述聚合物薄膜的聚合物在其本体形式中具有至少85℃的玻璃化转变温度,并且另外其中所述聚合物膜包括可固化油墨组合物的聚合产物,所述可固化油墨组合物包含:

1mol.%至15mol.%三(甲基)丙烯酸酯单体、四(甲基)丙烯酸酯单体或它们的组合;和
1mol.%至10mol.%的固化引发剂。

19.如权利要求18所述的电子器件,其中所述光电子器件是有机发光二极管。

20.如权利要求18所述的电子器件,其中所述油墨组合物包含1mol.%至15mol.%四(甲基)丙烯酸酯单体或1mol.%至15mol.%的三(甲基)丙烯酸酯单体和四(甲基)丙烯酸酯单体的组合。

21.如权利要求18所述的工艺,其中所述油墨组合物包含1mol.%至15mol.%的三(甲基)丙烯酸酯单体和四(甲基)丙烯酸酯单体的组合。

22.如权利要求20所述的电子器件,其中所述四(甲基)丙烯酸酯单体包括季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯。

23.如权利要求21所述的电子器件,其中所述三(甲基)丙烯酸酯单体包括三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。

24.如权利要求18所述的电子器件,其中所述可固化油墨组合物还包含60mol.%至97mol.%单(甲基)丙烯酸酯单体、二(甲基)丙烯酸酯单体或它们的组合。

25.如权利要求18所述的电子器件,其中所述可固化油墨组合物还包含二尿烷二(甲基)丙烯酸酯。

26.如权利要求25所述的电子器件,其中所述可固化油墨组合物包含1mol.%至20mol.%的所述二尿烷二(甲基)丙烯酸酯单体。

27.如权利要求26所述的电子器件,其中所述聚合物薄膜的所述聚合物在其本体形式中具有至少90℃的玻璃化转变温度。

28.一种可固化油墨组合物,包含:

60mol.%至97mol.%单(甲基)丙烯酸酯单体、二(甲基)丙烯酸酯单体或它们的组合;

1mol.%至15mol.%三(甲基)丙烯酸酯单体;

1mol.%至15mol.%四(甲基)丙烯酸酯单体;以及

1mol.%至10mol.%的固化引发剂。

29.如权利要求28所述的可固化油墨组合物,其中所述四(甲基)丙烯酸酯单体包括季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯。

30.如权利要求29所述的可固化油墨组合物,其中所述三(甲基)丙烯酸酯单体包括三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。

31.如权利要求28所述的可固化油墨组合物,包含所述二(甲基)丙烯酸酯单体十二烷二醇二甲基丙烯酸酯。

32.一种可固化油墨组合物,包含:

65mol.%至97mol.%单(甲基)丙烯酸酯单体、二(甲基)丙烯酸酯单体或它们的组合;

1mol.%至20mol.%二尿烷二(甲基)丙烯酸酯;

1mol.%至15mol.%三(甲基)丙烯酸酯单体、四(甲基)丙烯酸酯单体或它们的组合;和

1mol.%至10mol.%的固化引发剂。

33.如权利要求32所述的可固化油墨组合物,包含所述四(甲基)丙烯酸酯单体季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯。

34.如权利要求33所述的可固化油墨组合物,包含所述二(甲基)丙烯酸酯单体十二烷二醇二甲基丙烯酸酯。

用于形成有机薄膜的组合物和技术

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2017年4月21日提交的美国临时专利申请第62/488,401号以及于2018年4月5日提交的美国临时专利申请第62/653,035号的优先权,这些临时专利申请的全部内容据此通过引用并入。

[0003] 概要

[0004] 对有机发光二极管(OLED)光电子器件技术(例如OLED显示器和OLED照明器件)的潜力的兴趣已经受到OLED技术属性的驱动,所述OLED技术属性包括具有高度饱和的颜色和提供高对比度,并且是超薄的、快速响应的和能量有效的器件的展示。

[0005] 各种OLED光电子器件由无机材料和有机材料(包括各种有机薄膜发射材料)制造。这样的材料可以易于被水、氧和环境中的其他化学物质降解。为了解决此,OLED器件已经被封装,以便提供保护以免降解。例如,包括交替的无机屏障层(inorganic barrier layer)和有机平坦化层(organic planarizing layer)的封装堆叠(encapsulation stack)已经被用于隔离OLED中的水分敏感材料和/或氧敏感材料。

[0006] 虽然多种制造方法可以被用于在封装堆叠中沉积平坦化层,但是喷墨印刷可以提供若干优点。首先,一系列真空加工操作可以被消除,因为基于喷墨的制造可以在大气压进行。另外,在喷墨印刷工艺期间,有机平坦化层可以被定位成覆盖在有源区上方和在有源区附近的OLED基底的部分,以有效地包围(encase)有源区,包括有源区的横向边缘。使用喷墨印刷的目标图案化导致消除材料浪费,以及消除对掩模的需求并且因此消除对齐和其结垢所呈现的挑战,以及消除当利用例如各种气相沉积工艺时实现有机层的图案化通常所需的另外的加工。

[0007] 因此,本教导的各种组合物可以被沉积在基底上并且固化以在基底上形成有机层。在本教导的各种方法中,喷墨沉积可以被用于在基底上沉积有机薄膜组合物,随后是固化工艺以在基底上形成有机层。

附图简述

[0009] 本公开内容的特征和优点的更好的理解将通过参考附图来获得,附图意图图示本教导而不限制本教导。

[0010] 图1是光电子器件的示意性截面图,该图图示出了制造的各个方面。

[0011] 图2是用于本教导的第一有机单体组合物的各个实施方案的粘度相对于温度的图。

[0012] 图3是用于本教导的第二有机单体组合物的各个实施方案的作为温度的函数的粘度的图。

[0013] 图4是与玻璃参考材料的透射率相比,由本教导的示例性组合物中的每种所形成的薄膜的作为波长的函数的透射率的图。

[0014] 图5总体上图示出了气体外壳系统(gas enclosure system)的实例,所述气体外壳系统用于集成并且控制气体源,例如可以被用于建立受控的工艺环境,以及提供加压气

体和用于与漂浮台(floatation table)一起使用的至少部分真空。

[0015] 图6总体上图示出了系统的至少一部分的等距视图,所述系统例如包括封闭的印刷系统(enclosed printing system)和封闭的固化系统(enclosed curing system)。

[0016] 图7是总体上图示出了用于在各种器件基底上制造有机薄膜的工艺的流程图中。

[0017] 公开内容详述

[0018] 本教导涉及可固化油墨组合物的多个实施方案,在沉积和固化之后,所述可固化油墨组合物在电子器件中的基底的至少一部分上提供聚合物膜。

[0019] 可以在其上形成聚合物膜的电子器件包括具有一个或更多个水分敏感的和/或氧敏感的部件-也就是其性能受到与大气中的水和/或氧的反应的负面影响的一个或更多个部件的电子器件。在这样的器件中,聚合物膜可以作为平坦化层被包括在多层封装堆叠中,如下文更详细地描述的。聚合物膜还可以被用于改善用于发光光电子器件的光提取,为发热器件提供热消散,和/或为易于破碎的电子器件(包括具有玻璃部件例如玻璃屏幕的电子器件)提供保护免受机械损伤。可以在其上形成聚合物膜的电子器件包括光电子器件例如OLED,以及锂电池、电容器和触摸屏器件。因为聚合物膜是柔性的,所以它们适合于与柔性电子器件一起使用。

[0020] 在封装的器件的一些实施方案中,聚合物膜被布置在OLED器件基底的发光有源区上。OLED器件的发光有源区可以包括在各种反应性物质的存在下降解的各种材料,所述反应性物质例如但不限于水蒸气、氧气和来自器件加工的各种溶剂蒸气。这样的降解可以影响OLED器件的稳定性和可靠性。为了防止这样的降解,多层封装堆叠可以被用于保护OLED,其中封装堆叠包括邻近聚合物平坦化层的无机屏障层的膜。封装堆叠将包括至少一个这样的无机屏障层/聚合物平坦化层对(“(二联体(dyad))”),但是可以包括多个堆叠的二联体。此外,封装堆叠中的与电子器件的至少一个基底接触的最下层可以是无机屏障层或聚合物平坦化层。因此,布置在发光有源区上的聚合物膜不需要直接在发光有源区上形成。例如,聚合物膜可以在其间布置有发光有源区的电极中的一个上、在形成封装堆叠的一部分的无机屏障层上和/或在OLED支撑基底(OLED support substrate)的表面上形成。

[0021] 关于可以用于应用可固化油墨组合物的各种沉积技术。例如,可以使用可以容纳在被配置成提供受控的工艺环境的外壳中的沉积系统,例如工业喷墨印刷系统。用于沉积本文描述的可固化油墨组合物的喷墨印刷可以具有若干优点。首先,由于基于喷墨的制造可以在大气压进行,一系列真空加工操作可以被消除。另外,在喷墨印刷工艺期间,油墨组合物可以被定位成覆盖电子器件基底的部分(包括在有源区上方和邻近有源区的部分),以有效地封装有源区,包括有源区的横向边缘。使用喷墨印刷的目标图案化导致消除材料浪费,以及消除根据需要例如通过各种掩蔽技术实现有机层的图案化通常所需的另外的加工。

[0022] 本教导的可固化油墨组合物的各个实施方案可以通过印刷在许多OLED器件,例如OLED显示器件和OLED照明器件上沉积,以形成均匀的平坦化层。这样的油墨组合物可以使用热加工(例如烘烤)、通过暴露于光能(例如UV固化)或电子束固化来固化。油墨组合物的一些实施方案可以通过UV辐射来固化,所述UV辐射包括在约365nm至约420nm之间的波长范围内的UV辐射。

[0023] 关于在电子器件的有源区上制造的封装堆叠,如图1的示意性截面图中描绘的,电

子器件50可以在基底52上制造。基底的各个实施方案可以包括薄的基于二氧化硅的玻璃,以及多种柔性聚合材料中的任一种。例如,基底52可以是透明的,例如用于在底部发射光电子器件(bottom-emitting optoelectronic device)(例如OLED)配置中使用。与电子器件堆叠相关的一个或更多个层例如各种有机材料或其他材料可以被沉积在基底上、喷墨印刷在基底上或以其他方式形成在基底上,以提供有源区54,例如OLED中的电致发光区。注意到,图1中的有源区54被示意性地图示为单个块(block),但是可以详细地还包括具有带有多个离散器件和膜层的复杂拓扑学或结构的区域。在实例中,如果电子器件50是OLED器件,则其可以包括耦接至阳极电极和阴极电极的发射层或其他层。阳极电极或阴极电极可以被耦接至电极部分56或者可以包括电极部分56,所述电极部分56沿着基底52从有源区54横向地偏移(offset)。

[0024] 如图1的说明性实施方案中所描绘的,无机屏障层60A可以在电子器件50上被设置在有源区54的上方。例如,通过非限制性实例的方式,使用等离子体增强化学气相沉积(PECVD),无机屏障层可以被覆盖涂覆(blanket coat)(例如沉积)在包括有源区54的基底52的整个表面上或大体上整个表面上。可用于制造无机屏障层60A的无机材料的实例可以包括各种无机氧化物,例如 Al_2O_3 、 TiO_2 、 HfO_2 、 SiO_xN_y 中的一种或更多种;无机氮化物例如氮化硅;或者一种或多种其他材料。邻近无机屏障层60A的是聚合物膜62A。如本文先前所讨论的,聚合物膜62A可以使用例如可固化油墨组合物的喷墨印刷并且然后使油墨组合物固化以形成聚合物膜来沉积。聚合物膜62A可以用作平坦化层,以使有源区54平坦化并且机械地保护有源区54,作为共同地用于遏制或抑制水分或气体渗透到有源区54中的封装堆叠的一部分。图1总体上图示出了具有无机屏障层60A、聚合物膜62A、第二无机屏障层60B和第二聚合物膜62B的多层封装堆叠配置。不受理论或解释所束缚,封装堆叠中的平坦化层可以用于防止缺陷从一个无机屏障层传播到邻近的无机屏障层中。因此,可以创建封装堆叠的各个实施方案以提供电子器件所期望的机械性质和密封性质。图1中描绘的封装堆叠中的层的制造顺序可以颠倒,使得聚合物平坦化层首先被制造,随后是制造无机屏障层。另外,可以存在更多或更少数目的二联体。例如,可以制造如所示出的具有无机屏障层60A和无机屏障层60B以及单个聚合物平坦化层62A的堆叠。

[0025] 如将在本文中更详细地讨论的,本发明人已经认识到对可固化油墨组合物的需求,所述可固化油墨组合物可以被用于形成在整个电子器件制造工艺中保持稳定的聚合物膜,以及提供长期稳定性和用作用于各种电子器件的保护层的一部分。

[0026] 用于薄膜形成的可固化油墨组合物

[0027] 本教导的可固化油墨组合物可以作为液体材料被容易地沉积在基底上,并且然后被固化以在基底上形成聚合物薄膜。这样的可固化油墨组合物的各个实施方案可以包括作为基础单体的二丙烯酸酯单体、二甲基丙烯酸酯单体、单丙烯酸酯单体、单甲基丙烯酸酯单体及它们的组合,以及各种多官能交联剂。如本文中所使用的,措辞“(甲基)丙烯酸酯”指示所陈述的组分可以是丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或它们的组合。例如,术语“(甲基)丙烯酸酯单体”指的是甲基丙烯酸酯单体和丙烯酸酯单体两者。可固化油墨组合物的各个实施方案还包括固化引发剂,例如光引发剂。

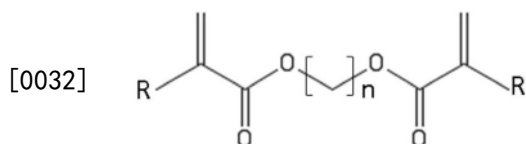
[0028] 本文描述的组合物被称为“油墨组合物”,因为组合物的各个实施方案可以使用包括印刷技术的技术来应用,常规的油墨一直通过所述技术被应用至基底。这样的印刷技术

包括例如喷墨印刷、丝网印刷、热转移印刷、柔版印刷和/或胶版印刷。然而,油墨组合物的各个实施方案还可以使用其他涂覆技术来应用,诸如例如喷涂、旋涂及类似技术。此外,油墨组合物不需要包含着色剂,例如染料和颜料,其存在于一些常规的油墨组合物中。

[0029] 可以通过其应用油墨组合物的一些沉积技术包括精确沉积技术(precision deposition technique)。精确沉积技术是将油墨组合物以关于印刷的油墨组合物和由其形成的固化的聚合物膜的量、位置、形状和/或尺寸的高精确度和准确度应用至基底的技术。精确沉积技术能够形成油墨组合物的覆盖涂层或油墨组合物的图案化涂层,在固化后,上述涂层形成具有高度均匀的厚度和明确定义的边缘的薄聚合物膜。因此,精确沉积涂覆技术能够提供满足多种有机电子器件应用和有机光电子器件应用的要求的薄聚合物膜。对于给定的精确沉积的油墨组合物和由其形成的固化膜的所需的量、位置、形状和尺寸将取决于意图的器件应用。通过例证的方式,精确沉积技术的各个实施方案能够形成具有不大于 $10\mu\text{m}$ 的厚度的覆盖物(blanket)或图案化膜,其中跨越膜的厚度变化不大于5%。喷墨印刷是精确沉积技术的一个实例。

[0030] 由油墨组合物制成的固化聚合物膜是稳定的且柔性的。此外,油墨组合物可以被配制成提供固化聚合物膜,所述固化聚合物膜具有允许固化聚合物膜经受各种后加工技术(post-processing technique)的玻璃化转变温度(T_g)。对于某些应用,例如其中聚合物膜被暴露于高温条件的应用,具有足够高的 T_g 是合意的。通过例证的方式,对于某些电子器件,包括OLED,标准实践是通过使器件经受加速的可靠性测试来测试器件的稳定性,在加速的可靠性测试中聚合物膜将在升高的温度被暴露于高湿度。例如,器件可以在 60°C 和90%相对湿度(RH)或在 85°C 和85% RH经受测试。另外,聚合物膜的 T_g 应当足够高,以承受用于制造聚合物膜被并入的电子器件的任何高温后加工步骤。例如,如果材料的层例如无机屏障层被沉积在聚合物膜上,则聚合物膜应当足够稳定以承受用于无机材料的最大沉积温度。通过例证的方式,无机屏障层可以使用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)被沉积在聚合物平坦化层上,这可能需要 80°C 或更高的沉积温度。为了通过测试或承受后加工,聚合物膜应当具有高于测试温度或加工温度的 T_g 。对于诸如这些的高温应用,可固化油墨组合物可以被配制成提供具有 80°C 或更高的 T_g 的固化聚合物。这包括被配制成提供具有 85°C 或更高的 T_g 的固化聚合物的油墨组合物的实施方案,并且还包括被配制成提供具有 90°C 或更高的 T_g 的固化聚合物的油墨组合物的实施方案。由于聚合物材料的 T_g 可以由本体固化聚合物(bulk cured polymer)或由聚合物的聚合物膜来测量,所以在油墨组合物的各个实施方案中,前述 T_g 值可以应用于本体固化聚合物或固化聚合物膜。为了本公开内容的目的,用于本体固化聚合物的 T_g 测量可以经由热机械分析[TMA]来进行,如在实施例更详细地描述的。

[0031] 可固化油墨组合物的某些实施方案包括二(甲基)丙烯酸酯单体,例如二(甲基)丙烯酸烷基酯单体,其中二(甲基)丙烯酸烷基酯的一般结构由以下给出:

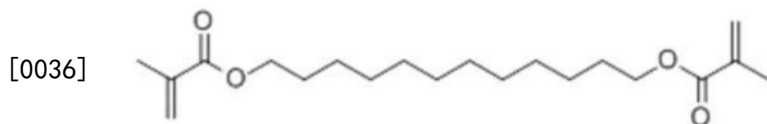


[0033] 其中n是3至21,并且R是H或 CH_3 。

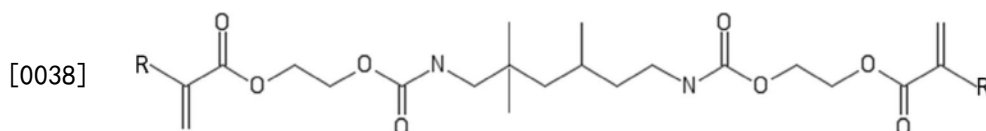
[0034] 对于本教导的可固化油墨组合物的各个实施方案,二(甲基)丙烯酸烷基酯单体的烷基链可以具有在3个至21个之间的碳原子,并且在多种组合物中,此外可以具有在3个至

14个之间的碳原子。本教导的可固化油墨组合物的各个实施方案可以利用二(甲基)丙烯酸烷基酯单体,所述二(甲基)丙烯酸烷基酯单体可以具有带有在6个至12个之间的碳原子的烷基链。如将随后在本文中更详细地讨论的,可以指导二(甲基)丙烯酸烷基酯单体的选择的因素可以包括在所选的沉积温度的制剂的所得粘度,以及落在目标表面张力的范围内。

[0035] 根据本教导的示例性的二(甲基)丙烯酸烷基酯单体是具有如下文所示出的结构的1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯(1,12-dodecanediol dimethacrylate):

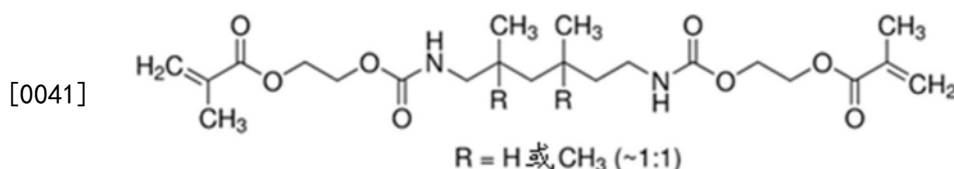


[0037] 本教导的可固化油墨组合物的各个实施方案可以包括在约57mol.%至约97mol.%之间的二(甲基)丙烯酸烷基酯单体,例如1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯(DDMA)单体,还可以包括可固化油墨组合物,所述可固化油墨组合物包含约71mol.%至93mol.%的二(甲基)丙烯酸烷基酯单体,并且另外还可以包括可固化油墨组合物,所述可固化油墨组合物包含约75mol.%至89mol.%的二(甲基)丙烯酸烷基酯单体。除了二(甲基)丙烯酸烷基酯单体之外,本教导的可固化油墨组合物还可以在制剂中具有二尿烷二(甲基)丙烯酸酯单体组分(diurethane di(meth)acrylate monomer component)。一般的二尿烷二(甲基)丙烯酸酯单体结构由以下给出:

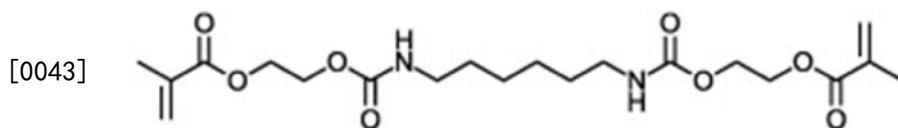


[0039] 其中R独立地选自H和CH₃。

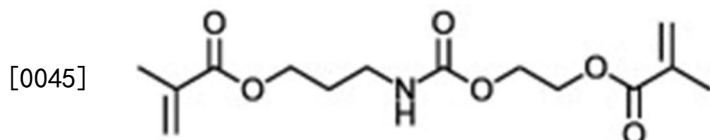
[0040] 根据本教导的示例性的尿烷二(甲基)丙烯酸酯单体包括具有下文示出的一般结构的二尿烷二甲基丙烯酸酯(DUDMA)和尿烷二甲基丙烯酸酯:



[0042] 二尿烷二甲基丙烯酸酯:DUDMA 1:



[0044] 二尿烷二甲基丙烯酸酯:DUDMA 2:



[0046] 尿烷二甲基丙烯酸酯:UDMA 1:

[0047] 其中DUDMA可以是异构体的混合物,其中R可以是以基本上相等比例的氢(H)或甲基(CH₃)。对于本教导的可固化油墨组合物的各个实施方案,DUDMA的浓度可以在约1mol.%

至约20mol.%之间。这包括具有在从10mol.%至14mol.%的范围内的DUDMA浓度的可固化油墨组合物的实施方案。

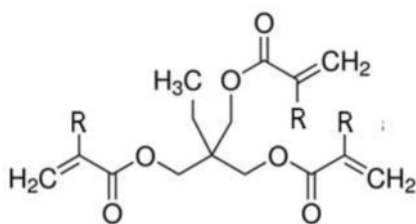
[0048] 可固化油墨组合物的各个实施方案包括单官能(甲基)丙烯酸酯,例如单丙烯酸烷基酯和/或单甲基丙烯酸烷基酯。在油墨组合物中使用单官能(甲基)丙烯酸酯可以降低油墨组合物的粘度,并且还可以提供由油墨组合物形成的具有较低的弹性模量并且因此具有较高的柔性的固化聚合物膜。单(甲基)丙烯酸酯的实例包括长的烷基链(C8-C12)(甲基)丙烯酸酯,例如(甲基)丙烯酸月桂基酯(C12)、(甲基)丙烯酸癸酯(C10)和(甲基)丙烯酸辛酯(C8);以及较短的烷基链(C4-C6)(甲基)丙烯酸酯。然而,还可以包括较长链(甲基)丙烯酸酯,例如(甲基)丙烯酸硬脂基酯。其他实例包括二(乙二醇)甲基醚(甲基)丙烯酸酯(di(ethylene glycol)methyl ether(meth)acrylate)(DEGME(M)A)、二乙二醇单乙基醚丙烯酸酯(diethylene glycol monoethyl ether acrylate)和乙二醇甲基醚(甲基)丙烯酸酯(ethylene glycol methyl ether(meth)acrylate)(EGME(M)A)。另外的其他合适的(甲基)丙烯酸酯单体包括但不限于:(甲基)丙烯酸烷基酯,例如(甲基)丙烯酸甲酯和(甲基)丙烯酸乙酯;环状(甲基)丙烯酸酯,例如甲基丙烯酸四氢糠基酯、烷氧基化的(甲基)丙烯酸四氢糠基酯、环状三羟甲基丙烷缩甲醛(甲基)丙烯酸酯;和芳香族(甲基)丙烯酸酯,例如(甲基)丙烯酸苄酯和(甲基)丙烯酸苯氧基烷基酯,包括(甲基)丙烯酸2-苯氧基乙酯和(甲基)丙烯酸苯氧基甲酯。

[0049] 除了如本文先前所描述的二(甲基)丙烯酸酯单体和单(甲基)丙烯酸酯单体之外,多种多官能交联剂可以被包含在本教导的可固化油墨组合物中。如本文所使用的,术语多官能交联剂指的是具有至少三种反应性可交联基团的交联剂。因此,多官能(甲基)丙烯酸酯交联剂可以是例如三(甲基)丙烯酸酯、四(甲基)丙烯酸酯以及更高官能度(甲基)丙烯酸酯。例如,本教导的可固化油墨组合物可以包含三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯或季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯,以及它们的组合。四官能(甲基)丙烯酸酯和更高官能度(甲基)丙烯酸酯的使用对于其中期望高 T_g 聚合物膜的应用是有利的,因为相对于由不具有四官能度(甲基)丙烯酸酯和更高官能度(甲基)丙烯酸酯的油墨组合物制成的聚合物膜,四官能度(甲基)丙烯酸酯和更高官能度(甲基)丙烯酸酯增加聚合物膜的 T_g 。

[0050] 本教导的一些可固化油墨组合物可以包含在例如从1mol.%至15mol.%的范围内的浓度的多官能交联剂。这包括具有在从5mol.%至12mol.%的范围内的多官能交联剂浓度的油墨组合物的实施方案,并且还包括具有在从7mol.%至10mol.%的范围内的多官能交联剂浓度的油墨组合物。然而,可以使用这些范围之外的浓度。例如,在包含多于一种多官能交联剂的可固化油墨组合物中,每种多官能交联剂可以具有落在上文参考范围内的浓度。通过例证的方式,油墨组合物可以包括在约1mol.%-15mol.%之间的范围内的浓度的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。在本教导的各种可固化油墨组合物中,季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯单体可以在组合物的约1mol.%-15mol.%之间的范围内的浓度被包含。

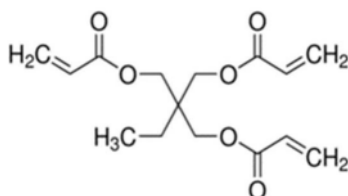
[0051] 三官能三(甲基)丙烯酸酯单体三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯的一般结构在下文示出:

[0052]

[0053] 其中R独立地选自H和CH₃。

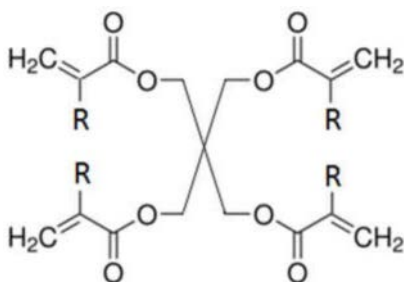
[0054] 用于本教导的可固化油墨组合物的各个实施方案的示例性的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯是三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的结构在下文给出:

[0055]



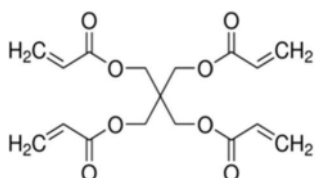
[0056] 四官能四(甲基)丙烯酸酯单体季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯的一般结构在下文中示出:

[0057]

[0058] 其中R独立地选自H和CH₃。

[0059] 本教导的示例性的季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯,季戊四醇四丙烯酸酯,在下文中示出:

[0060]



[0061] 关于固化工艺的引发,本教导的可固化油墨组合物的各个实施方案可以利用多种类型的固化引发剂用于引发聚合。合适的固化引发剂包括光引发剂(PIs)、热引发剂和使用其他类型的能量诱导聚合的引发剂例如电子束引发剂(electron beam initiator)。在油墨组合物的一些实施方案中,使用光引发剂。在这些实施方案中,引发剂可以以在从约1mol.%至约10mol.%的范围内的量存在。这包括其中引发剂以在从约2mol.%至约6mol.%的范围内的量存在的实施方案。然而,还可以使用这些范围之外的量。光引发剂可以是I型光引发剂或II型光引发剂。I型光引发剂经历辐射诱导的裂解以生成两种自由基,其中一种是反应性的并且引发聚合。当使用I型光引发剂时,光引发剂碎片可以存在于由油墨组合物制成的固化聚合物膜中。II型光引发剂经历转化成激发三重态的辐射诱导的转化。处于激发三重态的分子然后与处于基态的分子反应以产生聚合引发自由基。当使用II型光引发剂时,光引发剂可以存在于由油墨组合物制成的固化聚合物膜中。

[0062] 用于给定的可固化油墨组合物的具体光引发剂被合意地选择成使得它们在不损害OLED材料的波长被活化。由于该原因,可固化油墨组合物的各个实施方案包括光引发剂,所述光引发剂具有带有在从约365nm至约420nm的范围内的峰的主要吸光度(primary absorbance)。用于活化光引发剂和诱导可固化油墨组合物的固化的光源被合意地选择成使得光引发剂的吸光度范围与光源的输出匹配或重叠,由此光的吸收产生引发聚合的自由基。合适的光源可以包括汞弧灯和发光二极管。

[0063] 可以使用酰基氧化膦光引发剂(acylphosphine oxide photoinitiator),尽管应当理解可以使用多种光引发剂。例如,但不限于,来自 α -羟基酮类光引发剂、乙醛酸苯酯(phenylglyoxylate)类光引发剂和 α -氨基酮类光引发剂的光引发剂也可以被考虑。为了引发基于自由基的聚合,各种类别的光引发剂可以具有在约200nm至约400nm之间的吸收概况(absorption profile)。对于本文公开的可固化油墨组合物和印刷方法的各个实施方案,2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦(TPO)和2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基次膦酸酯具有合意的性质。对于本教导的可固化油墨组合物和印刷方法的各个实施方案,酰基氧化膦光引发剂可以是制剂的约0.1mol.% - 5mol.%。酰基膦光引发剂的实例包括Omnirad® TPO(先前还以商品名Lucirin® TPO可获得)引发剂,用于用在约365nm至约420nm的波长范围内的光能固化,以商品名Omnirad® TPO销售,具有@380nm的吸收的I型溶血引发剂;Omnirad® TPO-L,在380nm处吸收的I型光引发剂;以及具有在370nm处的吸收的Omnirad® 819。通过非限制性实例的方式,可以使用以多达的 $2.0\text{J}/\text{cm}^2$ 的辐射能量密度在从350nm至395nm的范围内的标称波长处发射的光源来固化包含TPO光引发剂的可固化油墨组合物。使用合适的能量源,可以实现高水平的固化。例如,固化膜的一些实施方案具有90%或更高的固化度(degree of curing),如通过傅里叶变换红外(FTIR)光谱学(Fourier Transform Infrared spectroscopy)所测量的。

[0064] 对于本教导的两种非限制性的示例性有机聚合物组合物,下文的表1和表2总结了各种组分以及组分的范围。

[0065]	组分	Mol.% (范围)
	1,12 十二烷二醇二甲基丙烯酸酯(DDMA)	57-97
	二尿烷二甲基丙烯酸酯(DUDMA)	1-20
	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)	1-13
	(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基次膦酸乙酯(TPO)	1-10
	总计	

[0066] 表1. 用于制剂I的组合物的总结,包括组分范围

[0067]	组分	Mol.% (范围)
	1,12 十二烷二醇二甲基丙烯酸酯(DDMA)	64-97
	季戊四醇四丙烯酸酯(PET)	1-13
	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)	1-13
	(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基次膦酸乙酯(TPO)	1-10
	总计	

[0068] 表2.用于制剂II的组合物的总结,包括组分范围。

[0069] 本教导的可固化油墨组合物的一些实施方案被配制成在OLED器件上制造的完整封装堆叠的形成的加工期间提供稳定性,以及在器件的有用的寿命内提供用于器件的有效密封的长期稳定性。另外,本教导的可固化油墨组合物被配制成提供功能例如柔性和光学性质,使得增强OLED器件的使用。例如,在二(甲基)丙烯酸烷基酯单体例如DDMA的制剂I和制剂II中结合交联剂例如PET和TMPTA的选择,可以提供具有疏水性性质和高交联密度的有机平坦化层。然而,其他聚合物膜性质对于封装堆叠或另一种电子器件也可以是重要的,例如为OLED和可以重复地弯曲、卷曲或以其他方式折曲的其他器件提供柔性。组分的类型和量的选择可以根据本教导进行,以提供机械上耐用并且同时柔性的膜。通过非限制性实例的方式,在制剂I中,二尿烷二(甲基)丙烯酸酯单体DUDMA可以与在如表1中给出的范围内的二(甲基)丙烯酸烷基酯单体结合使用,以提供具有减小的应力的有机封装堆叠并且提供目标聚合物膜柔性。在另一个非限制性实例中,在制剂II中,三官能交联剂和四官能交联剂的混合物可以被用于提供机械强度和期望的聚合物交联度,并且同时致使在聚合物网络内的足够的链段迁移率,以提供目标聚合物膜柔性。

[0070] 可以定制以满足给定的器件应用的要求的液体可固化油墨组合物的性质包括粘度、表面张力和水含量。用于制剂I和制剂II的粘度确定、表面张力确定和水含量确定的总结在以下表3中给出:

[0071]	组合物 ID	粘度 $\pm$ SD (在 25°C 的 cP)	表面张力 $\pm$ SD (在 25°C 的达因/cm)	水(ppm) $\pm$ SD
	制剂 I	25.6 $\pm$ 0.47 (N=10)	38.9 $\pm$ 0.21 (N=10)	73 $\pm$ 26 (N=10)
[0072]	制剂 II	13.95 $\pm$ 0.35 (N=14)	35.9 $\pm$ 0.52 (N=14)	30 $\pm$ 7.22 (N=14)

[0073] 表3:示例性的有机聚合物制剂的性质

[0074] 关于本教导的可固化油墨组合物的性质,通常为了用于喷墨印刷应用,可固化油墨组合物的表面张力、粘度和润湿性质(wetting property)应当被定制以允许组合物通过喷墨印刷喷嘴被分配而不在用于印刷的温度(例如室温;约25°C)干燥到喷嘴上或者堵塞喷嘴。在配制之后,可固化油墨组合物的各个实施方案可以具有在25°C在约10cP和约28cP之间(包括例如在约15cP和约26cP之间)的粘度和在25°C在约28达因/cm和约45达因/cm之间的表面张力。如将在本文中更详细地讨论的,合意的是将如通过卡尔费歇尔滴定法确定的水含量保持至小于100ppm,如表3中示出的,这在制剂I和制剂II的分析中容易地满足。

[0075] 图2总体上图示出了用于制剂I的作为温度的函数的粘度的图,而图3总体上图示出了用于制剂II的作为温度的函数的粘度的图。喷射温度可以在约20°C至约50°C之间,包括在22°C至约40°C之间的温度。如通过图2和图3中呈现的图的检查可以看出,在这样的温度范围内,有机聚合物制剂的各个实施方案可以具有在约7cP-25cP之间的粘度;包括例如在约9cP和约19cP之间的粘度。

[0076] 可固化油墨组合物的制备、干燥和储存。

[0077] 考虑到聚合的引发可以通过光来诱导,可以制备可固化油墨组合物以防止暴露于光。关于本教导的可固化油墨组合物的制备,为了确保各种组合物的稳定性,组合物可以在黑暗的或光线非常暗的室中或在其中照明被控制以排除将诱导聚合的波长的设施中制备。这样的波长通常包括低于约500nm的波长。例如,为了以保护免于直接暴露于光的方式制备

有机聚合物制剂的实施方案,清洁的琥珀色小瓶(vial)(例如Falcon、VWR trace clean)的盖可以被移除,并且然后可以被放置在天平上;并且称皮重(tare)。首先,可以将期望量的光引发剂称重到小瓶中。然后,可以将二(甲基)丙烯酸酯称重到小瓶中。接下来,可以将单(甲基)丙烯酸酯单体称重到小瓶中。最后,可以将交联剂称重到小瓶中。(前述的描述阐述了用于将各种组分顺序地并入到可固化油墨组合物中的一种方案。可以使用其他方案。)关于混合以提供均匀的组分浓度,可以将Teflon®涂覆的磁力搅拌棒插入到小瓶中并且固定小瓶的帽。然后,可以在从室温至50℃的范围内的温度和600rpm-1000rpm,将溶液搅拌持续例如30分钟。

[0078] 在可固化油墨组合物被制备之后,它们可以通过在10wt.%3A分子筛珠的存在下混合持续若干小时或更长的时间段来脱水,以产生<100ppm水分,并且然后储存在干燥气氛(例如压缩的干燥空气气氛)下。此后,可固化油墨组合物可以被过滤,例如通过0.1μm或0.45μm PTFE注射器过滤器或真空或压力过滤器被过滤,随后在环境温度声处理持续30分钟以除去残余气体。然后,可固化油墨组合物准备好用于使用,并且应当被储存在黑暗凉爽的环境中。如所描述的有机薄膜有机聚合物制备的各个实施方案可以具有在25℃在约10cp和约30cp之间的粘度以及在25℃在约30达因/cm和约40达因/cm之间的表面张力。

[0079] 可固化油墨组合物,特别是储存在室温(22℃)、在干燥的惰性气氛下的可固化油墨组合物,可以稳定持续长的时间段,如通过在视觉检查下没有沉淀或凝胶化以及在可固化油墨组合物的室温粘度和表面张力的稳定性所确定的。在制剂I和制剂II的可固化油墨组合物的粘度和表面张力方面,没有记录到显著的变化;任何变化被视为在用于在室温在压缩的干燥空气气氛下在黑暗处至少160天的测量误差内。

[0080] 使用示例性制剂的本体聚合物Tg性质

[0081] 热机械分析(TMA)测量技术:将油墨的滴沉积到7mm x 1.5mm模具中,并且固化以形成具有约该尺寸的本体聚合物盘(bulk polymer disk)。将聚合物从模具中移出并且在TMA上测量,其中热膨胀系数作为温度的函数被测量。Tg由热膨胀系数曲线的拐点来确定,该拐点代表膨胀曲线中的自由体积开始允许较大链迁移率的点。下文是用于制剂I和制剂II的平均Tg值。

[0082]	组合物 ID	Tg(°C) ± SD
	制剂 I	80.2±3.90 (N=3)

[0083]	制剂 II	87.5±2.5 (N=3)
--------	-------	----------------

[0084] 在固化之后,使用制剂I和制剂II,在各个基底上成功地制造具有在约2μm至约10μm之间的厚度的连续聚合物膜。对于使用制剂I和制剂II形成的膜,评价膜的性质,包括百分比体积收缩率、固化度、光学雾度(optical haze)、透光率(optical transmission)和颜色。用于制剂I和制剂II的这样的性质的评价的结果在下文示出的表4和表5中以及在图5中呈现。

[0085]	组合物	收缩率(%)± SD (N=3)	固化度(%)± SD (N=3)	雾度%± SD (N=3) ¹
	制剂 I	9.55 ± 0.09	87.90 ± 0.12	0.033±0.005
	制剂 II	9.93 ± 0.29	87.70± 0.03	0.043±0.005

[0086] 表4:¹与 0.083 ± 0.005 的玻璃参考物相比,由示例性的制剂形成的膜的所选的性质的总结。

来源	来自制剂 I 的膜		来自制剂 II 的膜		玻璃参考物	
	平均值 (N=3)	标准偏差	平均值 (N=3)	标准偏差	平均值 (N=3)	标准偏差
[0087] L*	96.83	0	96.83	0	96.93	0
a*	-0.013	0	0.003	0	0.003	0
b*	0.32	0.01	0.33	0.01	0.15	0.005

[0088] 表5:由示例性的制剂形成的膜的实验室颜色空间性质 (Lab color space

[0089] property) 的总结。

[0090] 在表4中,使用被设计成遵循从样品的辐照开始至充分固化状态的固化进程的UV流变仪来评价膜收缩率,并且固化度使用FTIR分析来确定。对于来自本教导的可固化油墨组合物的聚合物平坦化膜,小于约12%的收缩率和在约85%-90%之间的固化度是这些性质的目标值。

[0091] 由本教导的可固化油墨组合物形成的用于各种OLED器件的膜的光学性质包括雾度、穿过期望的波长范围的百分比透光率和颜色。由于雾度是来自透射穿过膜的来源的透射的广角散射光的分数的度量,所以低百分比雾度对于聚合物平坦化层是合意的。因此,不超过0.10%的雾度的目标值明显地通过由制剂I和制剂II形成的膜来满足。如可以在图4中呈现的图中看出的,对于由制剂I和制剂II形成的膜,在约350nm至约750nm之间的波长范围内的光的百分比透射率与玻璃参考物的百分比透射率相当。最后,关于颜色,对于由制剂I和制剂II形成的膜,合意的是不充当颜色过滤器。如由CIELAB定义的颜色空间将 $L^*=100$ 的值定义为所测量的物体的亮度,而 a^* 是红色和绿色的色度的度量,并且 b^* 是黄色和蓝色的色度的度量。在这方面,对于由制剂I和制剂II形成的膜,对于 L^* ,合意的是大于95,而对于 a^* 和 b^* ,合意的是小于0.5。在这方面,如可以通过表5的检查看出的,使用制剂I和制剂II形成的代表性膜的分析不超过这些值,这与图4中示出的透光率图一致。

[0092] 用于在基底上的有机薄膜形成的系统和方法

[0093] 本教导的制剂的各个实施方案可以使用工业喷墨印刷系统来印刷,所述工业喷墨印刷系统可以被容纳在界定具有受控的工艺环境的内部的外壳中。例如,本教导的受控的工艺环境可以包括对于在例如各种OLED器件的制造中使用的材料不反应的工艺环境,以及大体上低颗粒的工艺环境 (low-particle process environment)。在这样的受控环境中,在OLED器件基底上图案化印刷有机薄膜可以为多种OLED器件例如OLED显示器和照明器件提供高体积、高收率工艺。

[0094] 本教导的可固化油墨组合物可以使用印刷系统来印刷,例如在2016年5月17日发布的US 9,343,678中描述的,该专利以其整体并入本文。本发明的有机聚合物组合物的各个实施方案可以被喷墨印刷成薄膜,所述薄膜是连续的,并且在诸如玻璃、塑料、硅和氮化硅的基底上具有明确定义的边缘。例如,有机聚合物组合物可以被用于印刷具有在从约 $2\mu\text{m}$ 至约 $10\mu\text{m}$ 的范围内或更厚的厚度的薄膜,包括具有在从约 $2\mu\text{m}$ 至约 $8\mu\text{m}$ 的范围内的厚度的薄膜。这些薄膜可以用例如5%或更低的膜厚度变化来实现。

[0095] 图5的气体外壳系统500可以包括用于容纳印刷系统2000的气体外壳1000。印刷系

统2000可以通过印刷系统基座2150来支撑,印刷系统基座2150可以是花岗岩载物台(granite stage)。印刷系统基座2150可以支撑基底支撑设备,例如卡盘,例如但不限于真空卡盘、具有压力端口的基底漂浮卡盘(substrate floatation chuck)以及具有真空端口和压力端口的基底漂浮卡盘。在本教导的各个实例中,基底支撑设备可以是基底漂浮台,例如基底漂浮台2250。基底漂浮台2250可以被用于在基底的无摩擦运输期间使基底漂浮。除了低颗粒产生漂浮台之外,对于基底的无摩擦Y轴输送,印刷系统2000还可以具有利用空气衬套(air bushing)的Y轴运动系统。

[0096] 图5总体上图示出了制造系统3000A的气体外壳系统500的实例,系统3000A配置有外部气体环路3200,用于集成和控制气体源,例如CDA源和非反应性气体源,例如可以被用于建立用于本教导的各个封闭制造系统的受控的工艺环境,以及提供用于操作各种气动控制器件的气体源。根据本教导,非反应性气体可以是在工艺条件下不经历与在OLED器件例如显示和照明器件的制造中使用的材料的化学反应的任何气体。在多个实施方案中,非反应性气体可以是非氧化气体。可以使用的非反应性气体的一些非限制性实例包括氮气、任何惰性气体及其任何组合。如将在本文中更详细地讨论的,鼓风机环路3280可以提供加压气体和至少部分真空用于与漂浮台2250一起使用。另外,如图5中所描绘的,气体外壳系统500通常可以被配置成使得气体外壳1000内部的气体的压力可以被保持在期望的范围或指定的范围内,例如使用耦接至压力监测器P的阀。

[0097] 气体外壳系统500还可以被配置有气体净化系统的各个实施方案,所述气体净化系统可以被配置成用于从非反应性工艺气体中净化各种反应性物质。根据本教导的气体净化系统可以将各种反应性物质(例如水蒸气、氧气、臭氧以及有机溶剂蒸气)中的每种物质的水平保持在例如100ppm或更低、10ppm或更低、1.0ppm或更低或0.1ppm或更低。气体外壳系统500还可以被配置有循环系统和过滤系统的各个实施方案,用于保持大体上无颗粒的环境。颗粒过滤系统的各个实施方案可以将低颗粒环境保持在满足International Standards Organization Standard (ISO) 14644-1:1999, "Cleanrooms and associated controlled environments—Part 1: Classification of air cleanliness" 的标准的气体外壳内,如通过类别1至类别5所规定的。

[0098] 基底漂浮台在图5中被描绘为与鼓风机环路3280流动连通。鼓风机环路3280可以包括鼓风机壳体3282,鼓风机壳体3282可以封闭第一鼓风机3284,用于经由管线3286将加压的气体源供应至基底漂浮台2250;以及第二鼓风机3290,第二鼓风机3290经由管线3292充当用于基底漂浮台2250的真空源,这将至少部分真空提供至基底漂浮台2250。鼓风机环路3280的各个实施方案可以被配置有热交换器3288,用于将从鼓风机环路3280至基底漂浮台2250的气体保持在定义的温度。

[0099] 如图5中所描绘的,非反应性气体源3201可以经由非反应性气体管线3210与低消耗歧管管线3212流动连通。低消耗歧管管线3212显示为与低消耗歧管3215流动连通。交叉管线3214从第一流动接合点3216延伸,第一流动接合点3216被定位在非反应性气体管线3210、低消耗歧管管线3212和交叉管线3214的交叉处。交叉管线3214延伸至第二流动接合点3226。CDA管线3222从CDA源3203延伸,并且继续作为与高消耗歧管3225流体连通的高消耗歧管管线3224。如将在本文中更详细地讨论的,CDA可以在例如维护程序期间使用。在加工期间,非反应性气体源3201可以与低消耗歧管3215和高消耗歧管3225流动连通。因此,在

加工期间,非反应性气体源可以被按路线传送(route)通过外部气体环路3200,以将非反应性气体提供至气体外壳1000,以及提供非反应性气体,用于操作在印刷系统2000的操作期间使用的各种气动操作的设备和装置。例如,高消耗歧管3225可以在加工期间从气体源3201提供非反应性气体,用于容纳在气体外壳1000中的印刷系统的各个部件的操作,例如但不限于气动机器人、基底漂浮台、空气轴承、空气衬套、压缩气体工具、气动致动器以及它们的组合中的一个或更多个。

[0100] 关于CDA的使用,例如,在维护程序期间,第二流动接合点3226被定位在交叉管线3214、清洁干燥空气管线3222和高消耗歧管管线3224的交叉处,高消耗歧管管线3224与高消耗歧管3225流动连通。交叉管线3214从与非反应性气体管线3210流动连通的第一流动接合点3216延伸,该流动连通可以通过阀3208来控制。在维护程序期间,阀3208可以被关闭,以防止非反应性气体源3201和高消耗歧管3225之间的流动连通,而阀3206可以被打开,从而允许CDA源3203和高消耗歧管3225之间的流动连通。在这样的条件下,在维护期间,高消耗的各个部件可以用CDA供应。

[0101] 关于控制气体外壳1000内部的气体的压力,如在图5中所描绘的,这样的调节可以有助于保持气体外壳系统的略微正的内部压力,该略微正的内部压力可以比气体外壳外部的环境的压力高在约2毫巴-12毫巴之间。考虑到加压气体还被同时地引入到气体外壳系统中,将气体外壳的内部压力保持在相对于内部压力的期望的略微正的压力是必要的。各种器件和设备的可变需求可以产生用于本教导的各种气体外壳组件和系统的不规律的压力概况。通过使用被配置有耦接至压力监测器P的阀的控制系统,气体外壳的内部压力可以被保持在期望的范围或指定的范围内,其中阀允许使用从压力监测器获得的信息将气体排放至另一外壳、系统或围绕气体外壳1000的区域。如本文先前所描述的,废气可以通过气体循环系统和气体净化系统被回收和再加工。

[0102] 图6总体上图示出了制造系统3000B的等距视图,例如制造系统3000B包括第一印刷系统2000A、第二印刷系统2000B以及第一固化系统1300A和第二固化系统1300B以及可以在制造各种光电子器件(例如有机发光二极管(OLED)器件)中使用的其他封闭模块。本教导的第一固化系统1300A和第二固化系统1300B可以被用于以下中的一种或更多种:保持基底(例如,以有助于使沉积的材料层流动或分散,使得实现更平坦的或均匀的膜),以及使材料的层固化(例如,经由在约365nm至约420nm的波长范围内的光学照射),例如通过第一印刷系统2000A或第二印刷系统2000B中的一个或更多个来沉积。例如,使用第一加工系统1300A和第二加工系统1300B流动或分散或固化的材料层可以包括封装堆叠的一部分(例如包括可以经由暴露于光能被固化或处理的有机薄膜材料的薄膜层)。第一加工系统1300A或第二加工系统1300B可以被配置成用于例如以堆叠配置来保持基底。第一印刷机2000A和第二印刷机2000B可以被用于例如将相同的层沉积在基底上,或者印刷机2000A和印刷机2000B可以被用于在基底上沉积不同的层。

[0103] 制造系统3000B可以包括输入或输出模块1101(例如,“加载模块”),输入或输出模块1101例如可以被用作加载锁(load-lock)或者另外以以下方式使用:所述方式允许基底以大体上避免破坏保持在制造系统3000B的一个或更多个外壳内的受控环境的方式转移到制造系统3000B的一个或更多室的内部中或从制造系统3000B的一个或更多室的内部转移出。例如,关于图6,“大体上避免破坏”可以指的是避免将反应性物质的浓度升高指定的量,

例如避免在将基底转移到一个或更多个外壳中或者从一个或更多个外壳中转移出的转移操作期间或之后,将在该一个或更多个外壳内的这样的物质升高大于10个百万分率、100个百万分率或1000个百万分率。转移模块例如可以包括处理器(handler),所述处理器可以被用于在各种操作之前、期间或之后操纵基底。

[0104] 本文描述的各个实例包括可以在环境上被控制的封闭加工系统。外壳组件和对应的支撑设备可以被称为“气体外壳系统”,并且这样的外壳组件可以以仿形方式(contoured fashion)来构建,所述仿形方式减小或最小化气体外壳组件的内部体积,并且同时提供用于容纳本教导的制造系统的各种足迹例如本文描述的沉积(例如,印刷)系统或模块、保持系统或模块、装载系统或模块、固化系统或模块的工作体积。例如,对于覆盖例如从第3.5代(Gen 3.5)至第10代(Gen 10)的基底尺寸的本教导的气体外壳组件的各个实例,根据本教导的仿形气体外壳组件可以具有在约 6m^3 至约 95m^3 之间的气体外壳体积。根据本教导的仿形气体外壳组件的各个实例可以具有例如但不限于在约 15m^3 至约 30m^3 之间的气体外壳体积,这对于例如上文的第5.5代至第8.5代基底尺寸或可以容易地从其中推导出的其他基底尺寸的印刷可以是有用的。

[0105] 图7描绘了总体上图示出用于在各种器件基底上制造有机薄膜的工艺的流程图的100。图7图示出了例如方法的技术,其可以包括在基底上形成的发光器件(例如OLED照明器件或显示器件)的有源区上形成有机薄膜平坦化层,例如用于提供无mura的有机薄膜层(mura-free organic thin film layer)。在110处,基底可以被转移到封闭的印刷系统的基底支撑系统上,所述封闭的印刷系统被配置成提供受控的工艺环境,如本文中先前所描述的。基底可以从例如无机薄膜封装系统被转移至封闭的印刷系统。如本文中先前所描述的,基底支撑系统可以被配置成至少在基底的一个或更多个有源区中提供基底的均匀支撑。这样的基底支撑系统可以包括漂浮台配置,漂浮台配置例如具有各种漂浮控制区,漂浮控制区包括气动供应的气垫,或气动供应区和至少部分真空供应区的组合中的一个或更多个,以提供支撑基底的气垫。在120处,可固化油墨组合物可以被印刷在基底的目标沉积区上。在130处,基底可以从封闭的印刷系统被转移至封闭的固化系统,所述封闭的固化系统被配置成提供如本文先前所描述的受控的工艺环境。根据本教导,例如,固化系统可以提供设备,所述设备可以用在从约365nm至约420nm的波长范围内的光能均匀地照射基底或基底的一部分。在140处,固化系统可以具有基底支撑系统,所述基底支撑系统可以提供气动供应的气垫,或气动供应区和至少部分真空供应区的组合,以提供以下列方式均匀地支撑基底的气垫,所述方式可以遏制或抑制在保持操作或固化操作中的一种或更多种期间mura的形成。例如,在印刷之后和在固化之前,例如在引发光学固化工艺之前,基底可以被保持持续指定的持续时间。在150处,液体有机聚合物层可以例如使用在封闭的固化系统内提供的光学处理被固化,使得提供无mura的有机薄膜封装层。

[0106] 本教导意图是说明性的而不是限制性的。提交时应当理解的是,它将不用于解释或限制权利要求的范围或含义。另外,在上文的详细描述中,各种特征可以被组合在一起以简化本公开内容。这不应被解释为未要求保护的公开的特征对于任何权利要求是重要的意图。更确切地,本发明的主题可以在于少于特定的公开的实施方案的所有特征。因此,所附的权利要求作为实例或实施方案据此被并入到详细描述中,其中每个权利要求独立地作为单独的实施方案,并且预期的是这样的实施方案可以以各种组合或排列彼此组合。本发

明的范围应当参考所附的权利要求连同这样的权利要求所享有的等效物的全部范围来确定。

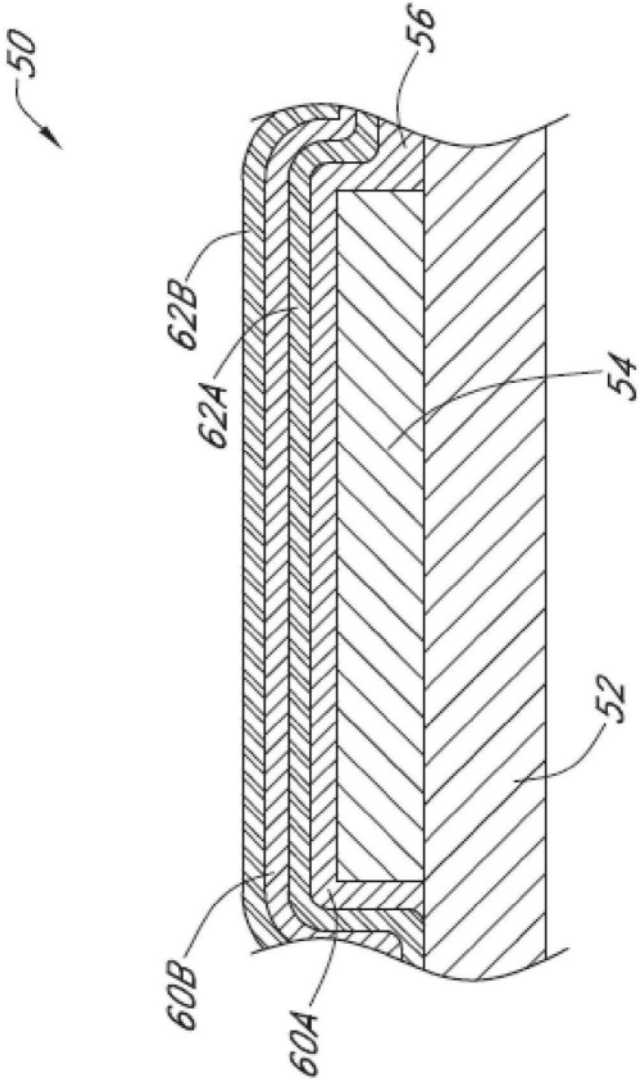


图1

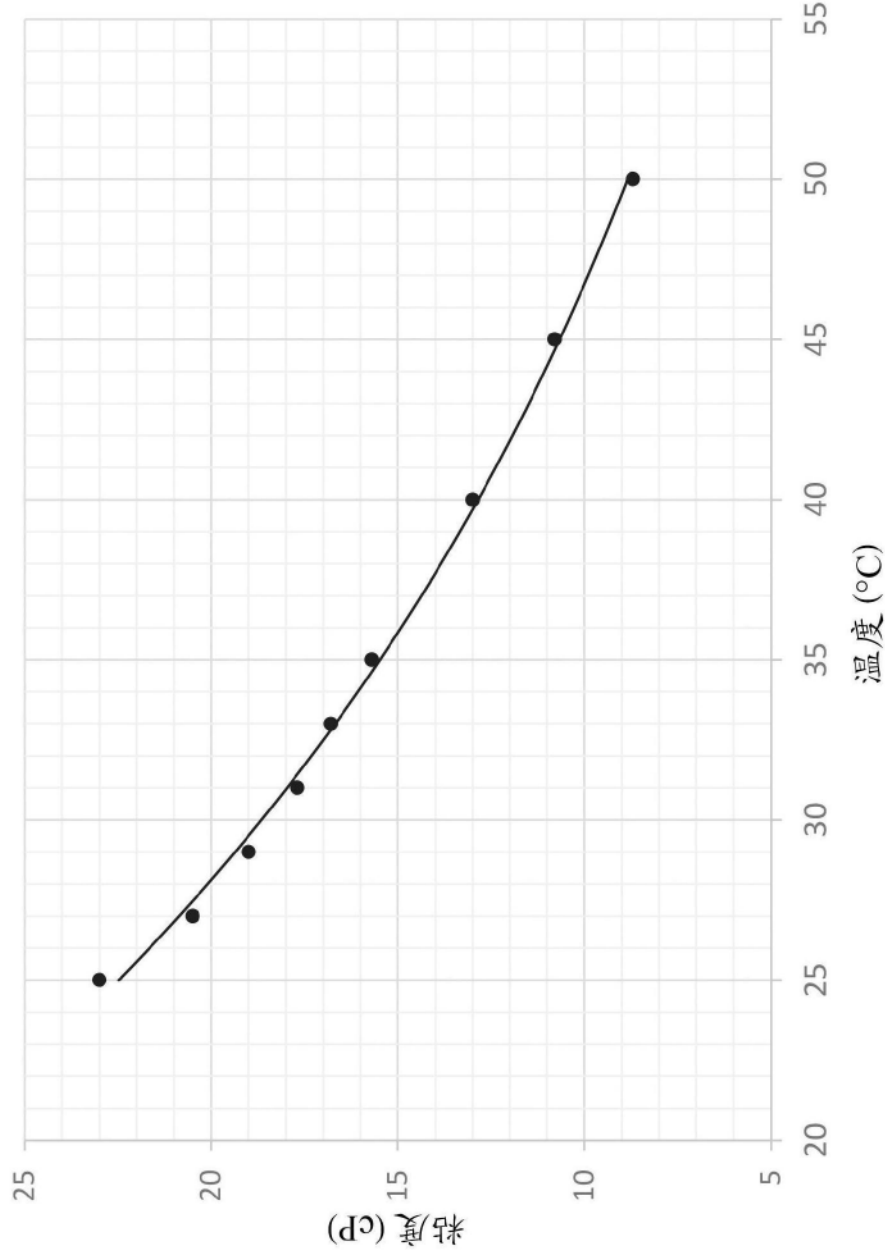


图2

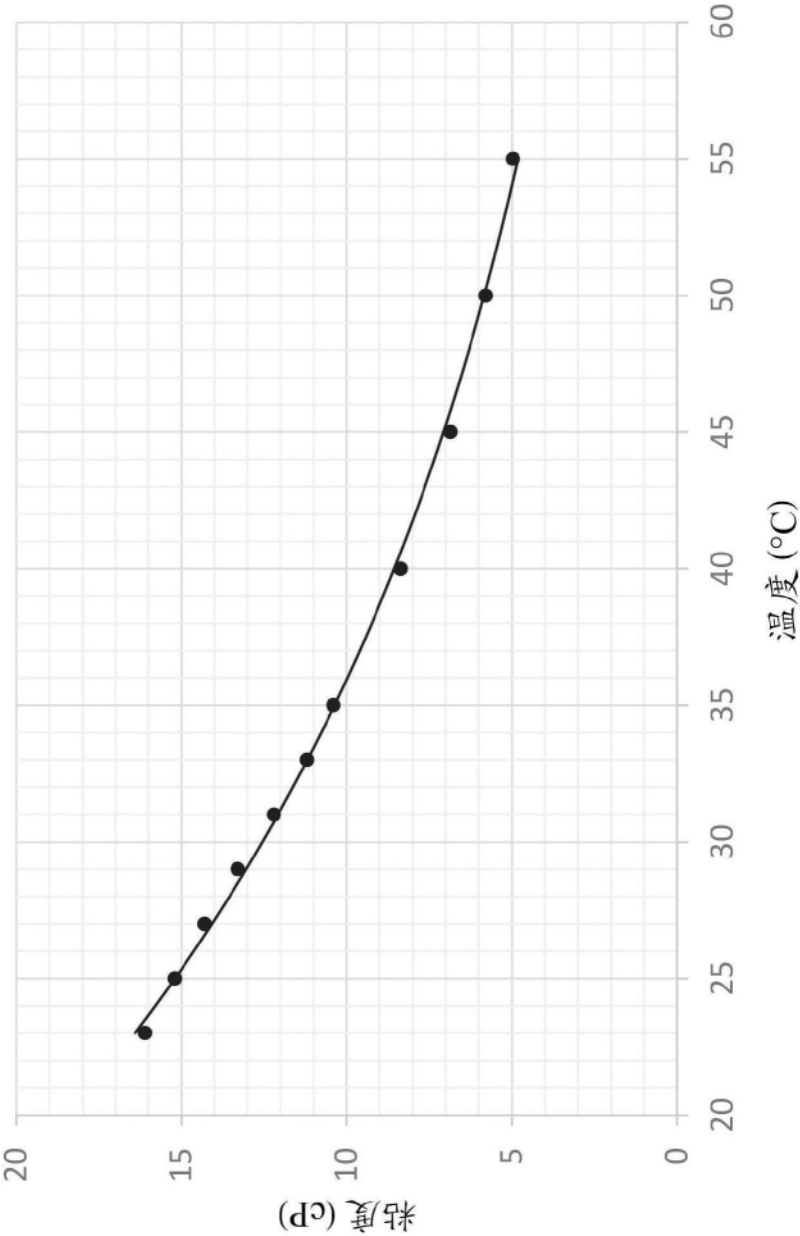


图3

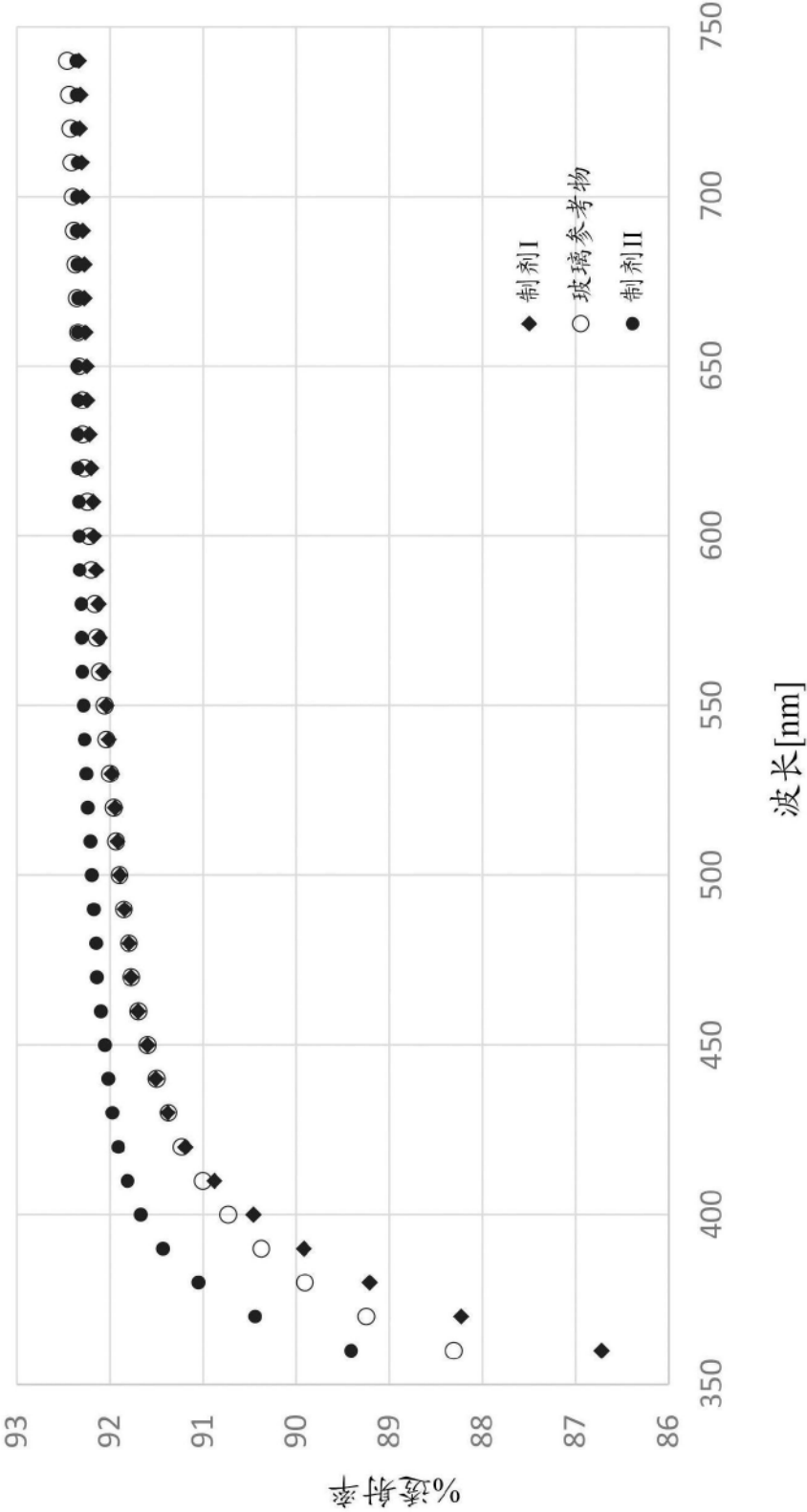


图4

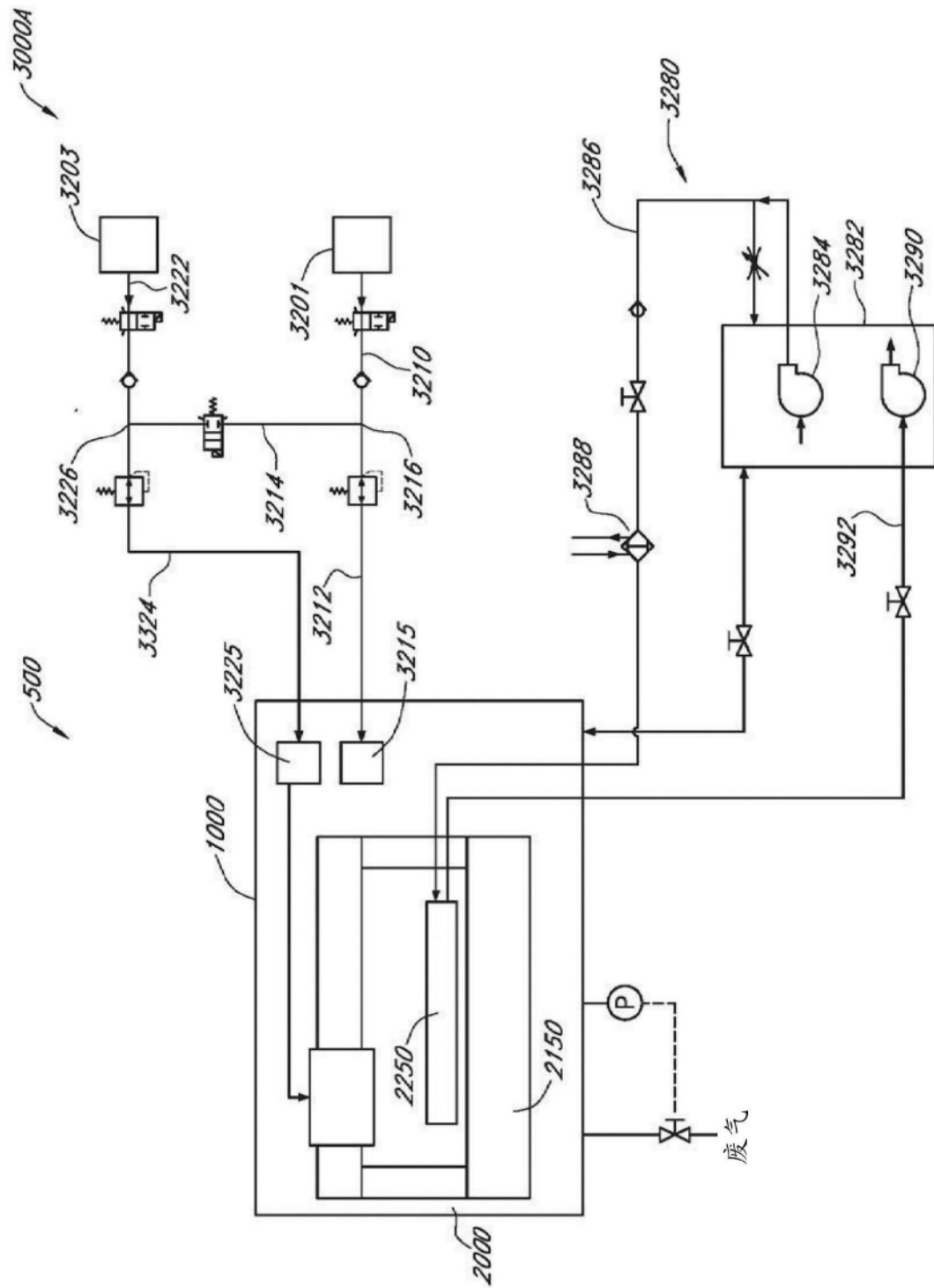


图5

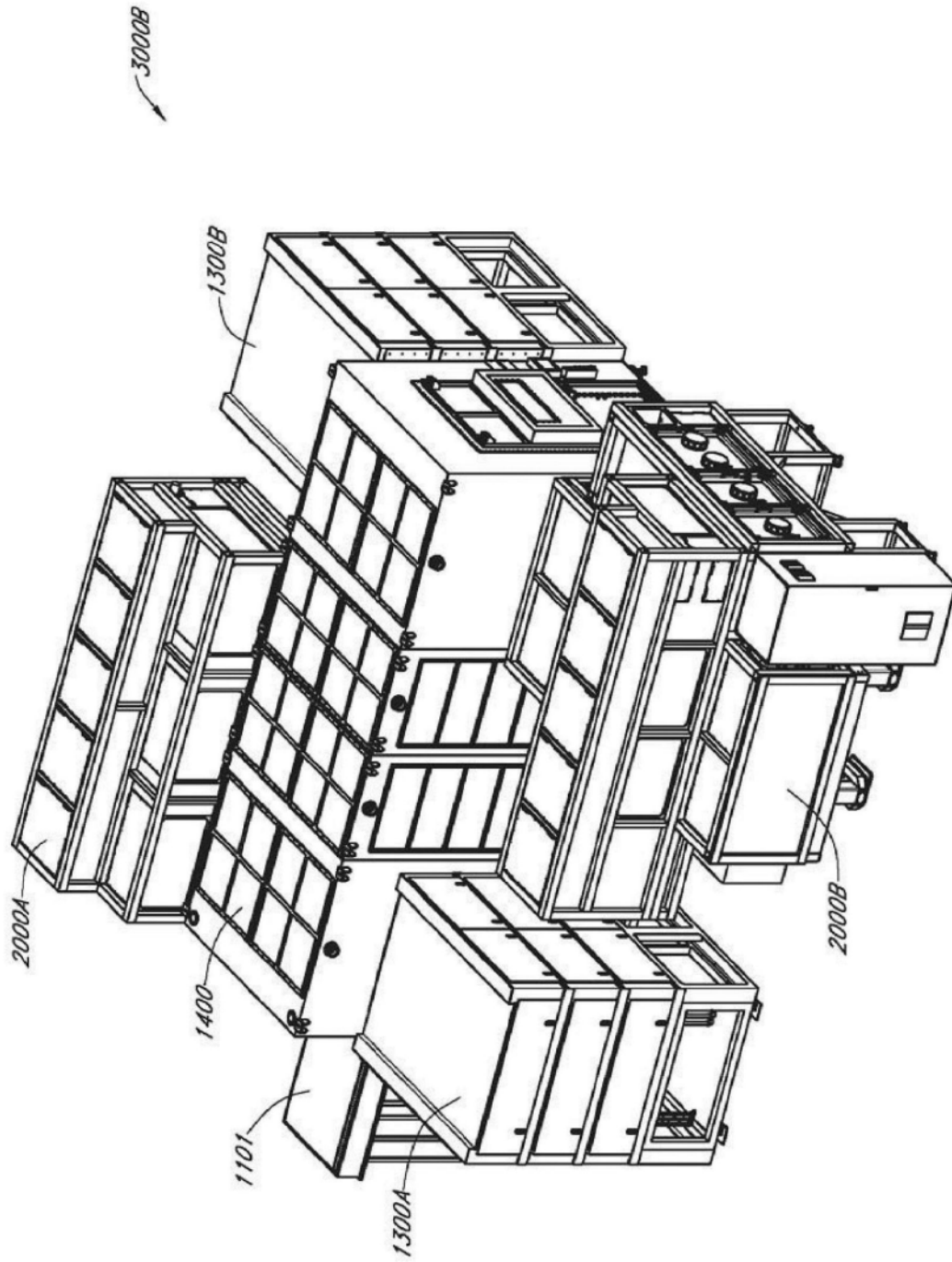


图6

100

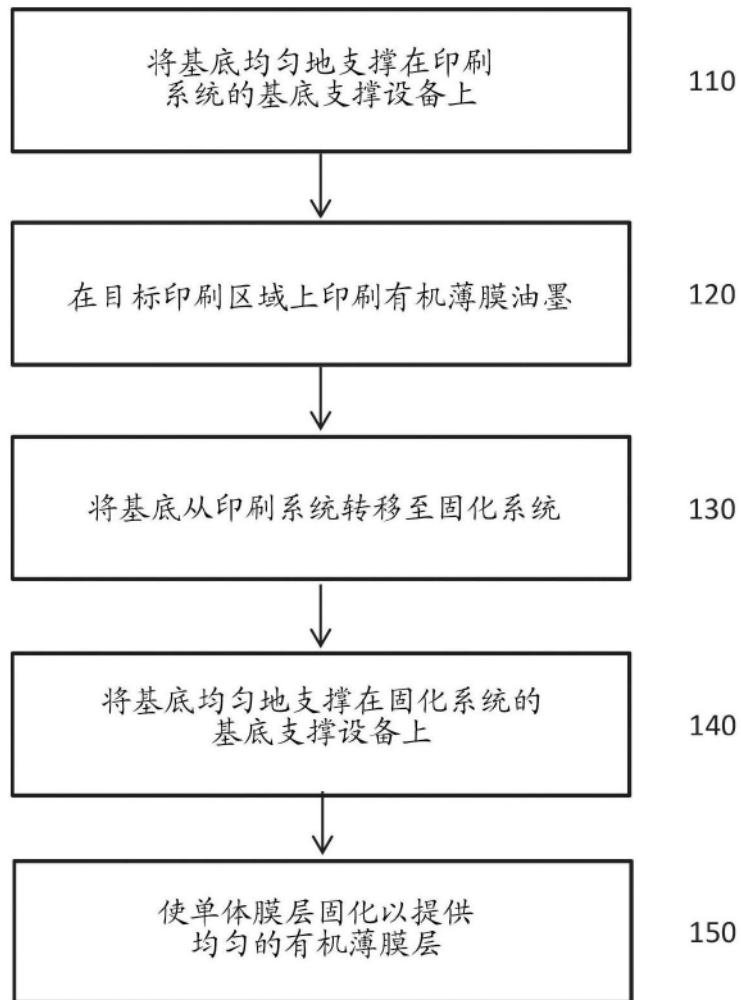


图7