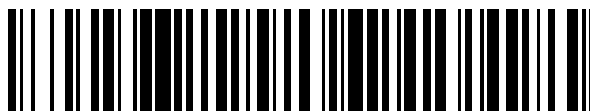


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 724 563**

51 Int. Cl.:

C08J 7/04 (2006.01)
H01L 51/52 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)
C09D 1/00 (2006.01)
C08J 7/06 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/10 (2006.01)
H01L 51/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2015** **PCT/NL2015/050872**
87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2016** **WO16099266**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2015** **E 15832910 (2)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.02.2019** **EP 3233990**

54 Título: **Laminado de película de barrera que comprende partículas captadoras de submicras y dispositivo electrónico que comprende un laminado**

30 Prioridad:

18.12.2014 EP 14198720

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.09.2019

73 Titular/es:

**NEDERLANDSE ORGANISATIE VOOR
TOEGEPAST- NATUURWETENSCHAPPELIJK
ONDERZOEK TNO (50.0%)
Anna van Buerenplein 1
2595 DA 's-Gravenhage, NL y
BASF COATINGS GMBH (50.0%)**

72 Inventor/es:

**FRANTZ, RICHARD;
VAN MOL, ANTONIUS MARIA BERNARDUS y
SAILER, BERNHARD**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 724 563 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Laminado de película de barrera que comprende partículas captadoras de submicras y dispositivo electrónico que comprende un laminado

La presente invención se refiere a un laminado de película de barrera. Más en particular, la invención se refiere a un laminado de película de barrera que comprende una primera capa inorgánica, una segunda capa inorgánica y una primera capa orgánica que comprende partículas captadoras de submicras, cuya capa orgánica está situada entre la primera y la segunda capa inorgánica.

La invención también se refiere a un dispositivo electrónico orgánico encapsulado que comprende tal laminado de película de barrera.

Estado de la técnica

Un obstáculo para la explotación comercial de dispositivos electrónicos orgánicos, como los diodos orgánicos emisores de luz (OLED), por ejemplo, para su uso en pantallas, celdas fotovoltaicas orgánicas (OPV) y transistores de película delgada orgánicos (OTFT), es el deterioro de dichos dispositivos en condiciones ambientales normales. En particular, la exposición al oxígeno y la humedad contribuyen a una disminución de las propiedades funcionales en una escala de tiempo que no es aceptable para los usuarios potenciales de dichos dispositivos. El rápido deterioro relativo de los dispositivos electrónicos orgánicos es un obstáculo que debe tomarse para una introducción exitosa de dichos dispositivos en el mercado, a pesar de las ventajas que tienen dichos dispositivos en comparación con los dispositivos electrónicos basados en silicio. Para ralentizar el deterioro de los dispositivos, los dispositivos están encapsulados por un material que es una buena barrera contra los vapores y gases, en particular contra la humedad y el oxígeno.

Los dispositivos en un sustrato no flexible pueden encapsularse, por ejemplo, con una tapa metálica. Una desventaja de una tapa metálica es que no es ni flexible ni ópticamente transparente. Por lo tanto, las aplicaciones de tal encapsulación son limitadas. Para la encapsulación de dispositivos flexibles, se aplican laminados de barrera, por ejemplo, pilas de al menos dos capas. Dichos laminados se divulgan, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO 01/81649. Una primera capa está hecha de un material de barrera inorgánico tal como un óxido de metal. Una segunda capa del laminado de barrera está hecha de un material orgánico, generalmente un polímero. A menudo se prefiere tener una pila de varias capas alternas de material orgánico e inorgánico como se divulga en la solicitud de patente US 2009/0098400.

Muchos materiales inorgánicos se consideran barreras perfectas contra la humedad y el oxígeno. Sin embargo, en general se reconoce que tales materiales ideales no proporcionan una barrera perfecta en la práctica. La solicitud de patente internacional WO03/005461 divulga que incluso las capas de materiales de barrera perfecta tienen pequeños orificios y otras imperfecciones que permiten la difusión de vapores y gases a través de dichas barreras perfectas.

Los laminados de barrera del estado de la técnica comprenden una o más capas orgánicas y una o más capas inorgánicas. Para mejorar el rendimiento de los laminados de película de barrera, se puede incorporar un material absorbente que absorba el agua que ingresa al laminado. Dichos materiales captadores pueden incorporarse como una capa continua como se describe en la solicitud de patente internacional WO2006/082111. Una solución alternativa para mitigar el efecto del vapor de agua que ingresa a dichos laminados es dispersar el material captador en la capa o capas orgánicas. La solicitud de patente internacional WO2012/057018 divulga una barrera protectora multicapa de este tipo en la que la capa orgánica comprende partículas captadoras de submicras. Como otro ejemplo, se hace referencia al documento WO2014/012931, que divulga una pila de barrera multicapa transparente para un dispositivo optoelectrónico, en el que la primera y la segunda capas inorgánicas son capas de nitruro de silicona y en el que la primera capa orgánica, ubicada entre ellas, comprende partículas Cao, BaO y/o MgO, preferiblemente partículas Cao, que tienen un tamaño de partículas de 50 a 250 nm, incorporadas en una matriz de una resina fotocurable.

Los OLED y OPV flexibles de última generación sufren la falta de una barrera de película delgada y una tecnología de encapsulación de suficiente calidad para garantizar la vida útil del producto definida por el usuario final. Más en particular, sufren la falta de barreras transparentes que proporcionan una buena barrera en el lado emisor de luz del OLED o en el lado de la OPV que recibe la luz solar.

Resumen de la invención

El deterioro de un dispositivo electrónico orgánico significa una disminución de las propiedades funcionales del dispositivo. La intensidad de la luz emitida por un OLED puede reducirse o la distribución de la intensidad de la luz a lo largo de la superficie emisora puede volverse no homogénea. En particular, pueden aparecer manchas negras en el OLED debido a la degradación local de un electrodo, por ejemplo, por oxidación del cátodo. En particular, porque se utilizan metales comunes de baja función de trabajo, como el calcio o el bario, que no son estables bajo la influencia del aire y la humedad. El deterioro de un OLED puede provocar un cambio en las características IV del OLED debido, por ejemplo, a cambios físicos o químicos en las interfaces entre las diferentes capas del dispositivo. En particular, la oxidación que se produce en las interfaces dentro de un dispositivo es un origen de deterioro bien reconocido. La

disminución de las propiedades funcionales finalmente puede resultar en una pérdida completa de cualquier funcionalidad, en cuya situación el OLED ya no emite luz. En los transistores orgánicos, el deterioro puede manifestarse en una salida de corriente disminuida y/o una movilidad suprimida de los portadores de carga, lo que resulta en un transporte de carga reducido en el transistor. Un origen bien conocido para la degradación de tales dispositivos electrónicos orgánicos es la oxidación de electrodos y la captura de portadores de carga. El deterioro de las celdas fotovoltaicas orgánicas produce una reducción en la eficiencia de conversión de luz a potencia.

Para evitar la difusión de vapor de agua a los electrodos de, por ejemplo, OLED, se puede aplicar un laminado de película de barrera que comprende una pila de una capa orgánica intercalada entre dos capas inorgánicas. Se puede lograr una mejora adicional de los tiempos de vida aceptables al dispersar las partículas captadoras en la capa orgánica, las cuales las partículas captadoras absorben el agua entrante al menos en parte. Sin embargo, un problema de tales películas de barrera es que la apariencia óptica de la capa transparente cambia como resultado de la absorción de agua. Se considera que, aunque los inventores no quieren vincularse a ninguna teoría, este problema se debe a un cambio en el índice de refracción de las partículas captadoras por la absorción de agua. Debido a tal efecto, la diferencia entre el índice de refracción de las partículas captadoras y el material de la matriz orgánica que contiene las partículas captadoras cambia durante la vida útil de la barrera, más en particular debido a la absorción de agua. Cuando se hace referencia a partículas captadoras o material captador, se entiende que las partículas o materiales son adecuados para absorber agua.

Para proteger los dispositivos emisores de luz, como los OLED, contra la degradación de un electrodo u otros efectos deteriorantes del entorno en el dispositivo, el lado emisor de luz de dicho dispositivo está protegido por una barrera que debe ser transparente. Las propiedades ópticas, como la transparencia y el color de la barrera, pueden cambiar durante la vida útil del dispositivo. En el caso de que la película de barrera comprenda una capa orgánica transparente en la que se dispersen las partículas captadoras, una película de barrera inicialmente homogénea puede volverse no homogénea debido a la absorción de agua en la capa orgánica, más en particular debido a la absorción de agua por parte de las partículas captadoras.

Es un objetivo de la presente invención superar los problemas mencionados anteriormente del estado de la técnica en la encapsulación de dispositivos electrónicos orgánicos. En particular, es un objetivo proporcionar un laminado de película de barrera que sea una buena barrera contra la humedad.

Este objetivo se obtiene mediante un laminado de película de barrera que comprende una primera capa inorgánica, una segunda capa inorgánica y una primera capa orgánica que comprende partículas captadoras de submicras, estando la capa orgánica situada entre la primera y la segunda capa inorgánica, caracterizada porque la cantidad La cantidad de partículas captadoras de submicras en la capa orgánica está entre el 0.01 y el 0.9% en peso de la capa orgánica. La primera capa orgánica puede ser la primera y única capa orgánica del laminado de película de barrera. La primera capa orgánica también puede ser la primera de dos o más capas orgánicas del laminado.

La palabra película se usa aquí para un producto que tiene una hoja como geometría. Una dimensión de una película, el grosor, es mucho más pequeña, generalmente de al menos un orden de magnitud, que las dimensiones en cualquiera de las otras dos direcciones. Un laminado de película es una pila de al menos dos películas que se adhieren entre sí y, por lo tanto, forman un producto coherente que, por lo general, también es una película.

El efecto sorprendente de una cantidad de partículas captadoras de submicras que se encuentra entre el 0.01 y el 0.9% en peso es que esta cantidad aún proporciona una barrera suficiente para el vapor de agua durante un período de tiempo que corresponde a la vida útil de un dispositivo electrónico orgánico, aunque esta cantidad es menor de 1% en peso.

En una realización preferida de la invención, la primera capa inorgánica, la segunda capa inorgánica y la primera capa orgánica son todas ópticamente transparentes. Una ventaja de las capas transparentes es que se puede usar un laminado de barrera transparente como barrera en el lado de un dispositivo electrónico orgánico que necesita ser transparente para funcionar correctamente. Por lo tanto, en particular, el lado emisor de luz de un OLED o el lado de una OPV que recibe la luz solar que debe transferirse a la energía eléctrica. El efecto sorprendente es que la transmisión óptica del laminado de película de barrera transparente que comprende una cantidad de partículas captadoras de submicras entre 0.01 y 0.9% en peso en la capa orgánica no cambia de forma notable durante un período de tiempo que coincide con la vida útil de los productos electrónicos, en particular diodos emisores de luz, basados en o que comprenden dicho laminado. Entonces, tal laminado óptico proporciona una barrera que tiene propiedades ópticas estables. Más particularmente, un laminado de este tipo proporciona una barrera transparente que tiene un aspecto y una transparencia que permanecen homogéneas durante mucho tiempo.

El término óptico transparente o solo la palabra transparente en relación con capas o laminados se usa aquí para referirse a una propiedad de tales capas o laminados que permite la luz, en particular la parte visible del espectro electromagnético que pasa a través de las capas o laminados. Entonces, aquí transparente no se refiere solo a la propiedad que le permite a un ser humano mirar a través de una capa o laminado para ver qué hay detrás, sino que también se refiere a capas y laminados translúcidos que oscurecen la vista, por ejemplo, provocados por la dispersión de la luz.

En una realización de la invención, el laminado de película de barrera comprende una segunda capa orgánica que no comprende un captador. Dicha segunda capa orgánica puede ser una capa intermedia situada entre el medio ambiente y una de las capas inorgánicas. Tal capa puede tener diferentes funciones. Puede proteger el daño agonista de la capa inorgánica, por ejemplo, el daño mecánico. La segunda capa orgánica también puede ser una capa de planarización entre un sustrato y una capa inorgánica. La segunda capa orgánica también puede situarse entre una capa orgánica que comprende partículas captadoras de submicras y una capa inorgánica, por ejemplo, para proporcionar una interfaz adecuada.

En una realización de la invención, el laminado de película de barrera comprende una tercera capa inorgánica y una segunda capa orgánica que comprende partículas captadoras de submicras en una cantidad entre 0.01 y 0.9% en peso de la segunda capa orgánica. En una realización preferida, la tercera capa inorgánica y la segunda capa orgánica son transparentes. La segunda capa orgánica está situada entre la primera capa inorgánica y la tercera capa inorgánica, de manera que el laminado de película de barrera comprende una pila alterna de capas orgánicas e inorgánicas. Una ventaja de este laminado es que se obtienen propiedades de barrera mejoradas o que las capas individuales no necesitan ser de una calidad tan alta como en el caso de un laminado que comprende una única capa orgánica mientras proporciona las mismas propiedades de barrera. La densidad de poros u otras imperfecciones en las capas inorgánicas puede ser, por ejemplo, mayor o la cantidad de partículas captadoras de submicras en una o ambas capas orgánicas puede estar en el límite inferior, por ejemplo, entre 0.01 y 0.5% en peso, o entre 0.01 y 0.1% en peso, y aún proporciona propiedades de barrera que de otro modo solo se obtendrían con capas inorgánicas de alta calidad o capas orgánicas con mayor cantidad de material captador.

En una realización de la invención, el número de tamaño de partícula promedio de las partículas captadoras de submicras en la única capa orgánica o en una o más de las capas orgánicas es de 200 nanómetros o menos. Una ventaja de estas pequeñas partículas captadoras es que tienen una gran área de superficie en comparación con su volumen y, por lo tanto, proporcionan una absorción de agua efectiva. Cuando tales partículas pequeñas se dispersan homogéneamente en la capa orgánica y no se agrupan en conglomerados más grandes, no son visibles. Otra ventaja de las pequeñas partículas captadoras es que la capa orgánica no necesita ser gruesa para encapsular las partículas captadoras.

En una realización de la invención, las partículas captadoras de submicras comprenden óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de bario u óxido de estroncio. Estos óxidos metálicos absorben bien el agua. Preferiblemente, se usa uno de los dos primeros óxidos metálicos, más preferiblemente se usa óxido de calcio como agente de obtención.

En una realización de la invención, las partículas captadoras de submicras están incorporadas en un material orgánico curado por radiación. Una ventaja del curado por radiación es que esto permite una rápida solidificación del material que rodea a las partículas captadoras y, por lo tanto, una rápida consolidación de las partículas en la capa orgánica.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un dispositivo electrónico orgánico encapsulado que tenga una estabilidad a largo plazo y un buen rendimiento. Este objetivo se obtiene mediante un dispositivo electrónico orgánico encapsulado que comprende un laminado de película de barrera como se describió anteriormente. El efecto de la aplicación de este laminado de película de barrera es que la penetración de humedad en el dispositivo se reducirá significativamente. En consecuencia, el deterioro del dispositivo electrónico se retrasará para que tenga un buen rendimiento durante un plazo aceptable.

En una realización de la invención, el dispositivo electrónico vacío está situado entre un sustrato y un laminado de película de barrera de acuerdo con la invención. Una ventaja de tal realización es que, en particular para dispositivos no simétricos, tanto el sustrato como la barrera pueden optimizarse para su uso en los lados respectivos del dispositivo electrónico. Por ejemplo, la optimización de la transparencia en un lado de un OLED.

La presente invención se explicará adicionalmente a continuación con referencia a realizaciones de ejemplo ilustradas en los dibujos adjuntos, en los que:

La figura 1 muestra esquemáticamente un laminado de película de barrera con una única capa orgánica;

La figura 2 muestra esquemáticamente un laminado de película de barrera con dos capas orgánicas;

La figura 3 muestra esquemáticamente un laminado de película de barrera que comprende un sustrato y una capa de acabado;

La figura 4 muestra esquemáticamente un dispositivo electrónico orgánico encapsulado;

La figura 5 muestra esquemáticamente un dispositivo electrónico orgánico encapsulado, el dispositivo se sitúa entre un sustrato y el laminado de película de barrera;

La figura 6 muestra esquemáticamente un dispositivo electrónico orgánico encapsulado, el laminado de película de barrera está situado entre un sustrato y el dispositivo;

La figura 7 muestra esquemáticamente un OLED;

La figura 8A muestra la emisión del dispositivo convencional;

La figura 8B muestra la emisión de un dispositivo de acuerdo con una realización de la invención;

La figura 9 muestra medidas comparativas.

Descripción detallada de la invención

Se puede aplicar un laminado de película de barrera para encapsular un dispositivo electrónico orgánico para reducir la cantidad de agua que ingresa al dispositivo. Para obtener buenas propiedades de barrera, el laminado de película de barrera comprende dos capas inorgánicas, una capa inorgánica en cada lado de una capa orgánica que, por lo tanto, está intercalada entre las capas inorgánicas. Las capas inorgánicas proporcionan una propiedad intrínseca de alta barrera, mientras que la capa orgánica es útil para la planificación, a saber, mitigar la rugosidad y la posible presencia de partículas. La capa orgánica comprende una matriz orgánica que integra las partículas captadoras de submicras. La matriz puede ser cualquier material orgánico adecuado, incluidos los basados en materiales termoestables o termoplásticos. La clase de materiales orgánicos que pueden usarse comprende materiales tales como poliuretanos, poli-éteres, poli-acrilatos y resinas epoxídicas. La solidificación de una capa líquida se puede realizar, por ejemplo, por evaporación de un solvente o por un proceso de curado a temperatura ambiente o a una temperatura elevada. El proceso de curado también puede basarse en la radiación, como es el caso, por ejemplo, de las resinas fotocurables.

Cada capa inorgánica puede comprender un solo material inorgánico o una composición de dos o más materiales inorgánicos. Los ejemplos de materiales inorgánicos que se pueden aplicar son óxidos de metales o semiconductores como óxido de aluminio y óxido de indio y estaño, nitruros de metales o semiconductores como nitruro de boro y nitruro de silicio, o oxinitruros de metal o semiconductores como oxinitruro de aluminio u oxinitruro de silicio. Se prefieren las capas inorgánicas que comprenden Si_xO_y , Si_xN_y o Al_xO_y . En particular, se prefieren los nitruros de silicio (Si_xN_y). Las composiciones pueden ser estequiométricas o no. Las dos capas inorgánicas pueden estar hechas del mismo material o la misma composición o pueden estar hechas de diferentes materiales o composiciones diferentes.

Las propiedades de barrera de las capas inorgánicas no solo están determinadas por el tipo de material sino también por el grosor de las capas y por las imperfecciones, en particular poros en las capas. Los orificios pueden ser intrínsecos a la red o, por ejemplo, creados alrededor de partículas. Las dos capas inorgánicas pueden tener el mismo grosor o las capas pueden tener un grosor diferente. El grosor de las capas inorgánicas en un laminado de película de barrera se encuentra típicamente entre 1 nm y 1000 nm, más en particular entre 10 nm y 500 nm. Para capas Si_xN_y se puede preferir un espesor entre 20 nm y 300 nm, más en particular entre 50 nm y 250 nm. Los inventores han observado que, en particular, las capas Si_xN_y de aproximadamente 150 nm de grosor son un buen compromiso entre las demandas parcialmente incompatibles relacionadas con la transparencia óptica, la flexibilidad mecánica y las propiedades de barrera.

Los materiales de barrera inorgánica como Si_xN_y tienen en general buenas propiedades de barrera intrínseca, lo que los hace especialmente adecuados para proteger dispositivos electrónicos orgánicos contra la humedad y el oxígeno. Una buena barrera significa que la transmisión de vapores y gases que tienen un efecto de deterioro en los dispositivos electrónicos orgánicos se ve obstaculizada significativamente. Sin embargo, las capas de tales materiales de barrera como se fabrican en la práctica no son perfectas. Las capas suelen contener poros. Los poros son pequeñas imperfecciones, en particular pequeños agujeros. El origen de estos pequeños orificios puede ser la presencia de pequeñas impurezas, como polvo y partículas que se originan de la abrasión de las partes mecánicas del equipo de procesamiento o del tratamiento mecánico de las láminas y películas que se procesan. Las impurezas atrapadas en la capa pueden ser sólidas, líquidas o gaseosas. El origen también puede ser otras imperfecciones durante el crecimiento o la deposición de la capa. En materiales cristalinos o materiales semicristalinos, los poros pueden ser imperfecciones en la estructura cristalina del material.

Las capas del laminado de película de barrera se pueden obtener mediante cualquier método adecuado para hacer o depositar tales capas. Dichos métodos incluyen, pero no se limitan a, métodos en los que se deposita un material precursor y de los cuales se obtiene el material de barrera requerido, por ejemplo, mediante un tratamiento térmico o exposición a radiación electromagnética como la luz ultravioleta (UV). Las técnicas adecuadas para hacer o depositar las capas inorgánicas incluyen la deposición física de vapor (PVD) y la deposición química de vapor (CVD). La CVD potenciada por plasma (PECVD) se considera en particular adecuada para depositar los materiales inorgánicos de la capa inorgánica de los laminados de película barrera porque esta técnica permite la deposición de materiales a temperaturas relativamente bajas, lo que hace que esta técnica de deposición sea compatible con el uso de materiales orgánicos en los dispositivos electrónicos orgánicos y laminados de película de barrera. Las técnicas adecuadas para hacer o depositar capas orgánicas incluyen la impresión y el recubrimiento. De las diferentes técnicas de impresión,

se puede elegir la impresión de inyección de tinta porque es particularmente adecuada para hacer estructuras con dibujos a partir de los materiales utilizados para hacer dispositivos electrónicos orgánicos. Una técnica de revestimiento preferida es el revestimiento de troquel. Se apreciará que no todos los materiales pueden obtenerse y depositarse por ninguna de las técnicas mencionadas. Los expertos en la materia saben cómo seleccionar la técnica adecuada, ya sea mencionada anteriormente o no.

Las capas inorgánicas o solo una de las capas inorgánicas pueden estar modeladas o no. El patrón significa aquí que el grosor de una capa no necesita ser el mismo en toda el área del laminado de la película de barrera. Se puede modelar una capa para permitir, por ejemplo, doblar el laminado en una posición predeterminada. El patrón también se puede usar para permitir la transmisión de vapores o gases en una posición determinada, por ejemplo, en un laminado de película de barrera para una aplicación de sensor.

El término "laminado de película de barrera" se refiere a un laminado que funciona como una barrera contra influencias ambientales como la humedad. El laminado de película de barrera de acuerdo con la invención es en particular una buena barrera contra la humedad. Sin embargo, este laminado también puede ser una buena barrera contra los vapores y gases perjudiciales, como el oxígeno. La palabra "película" se refiere al hecho de que el laminado es delgado en comparación con las otras dimensiones del laminado. El laminado de película puede ser un laminado independiente o un laminado que se deposita sobre un soporte tal como un sustrato o un dispositivo, por ejemplo, un dispositivo electrónico orgánico. Típicamente, el área de un laminado de película de barrera está en el rango de unos pocos milímetros cuadrados o unos pocos centímetros cuadrados para el encapsulado de dispositivos individuales hasta decenas o cientos de metros cuadrados para un laminado en un rollo para la aplicación rollo a rollo. El grosor de los laminados de película de barrera, en particular laminados flexibles, en general, no será mayor que 1 mm cuando comprende un sustrato portador. Típicamente, el grosor de un laminado que comprende un sustrato puede ser de 500 μm o más delgado. Los laminados de película de barrera sin un sustrato típicamente serán más delgados que 100 micrómetros, más en particular más delgados que 50 μm . El laminado de película de barrera puede ser incluso más delgado que 10 μm .

Un sustrato puede estar hecho de un solo material o composición, pero también puede ser un laminado de diferentes materiales. El sustrato puede, por ejemplo, estar cubierto parcial o completamente por una capa orgánica en el lado del sustrato donde se deposita el laminado de película de barrera o el dispositivo electrónico orgánico. En particular, si una capa de barrera inorgánica es la primera capa que se deposita sobre el sustrato, dicho sustrato puede comprender una capa de superficie orgánica, cuya capa puede ser ventajosa para minimizar el número de poros en la capa inorgánica.

Cuando se hace referencia a una capa que se coloca sobre otra capa o sobre un sustrato, no se sugiere ninguna orientación específica con respecto a las tres gravitacionales. Si una capa está sobre un sustrato, la capa puede estar por encima o por debajo del sustrato. Lo mismo vale para un dispositivo y un sustrato o capa.

La figura 1 muestra una realización del laminado (1) de película de barrera con solo una capa (4) orgánica que comprende partículas (5) captadoras de submicras. La capa orgánica se intercala entre dos capas inorgánicas (2, 3). Preferiblemente, todas las capas del laminado de película de barrera son ópticamente transparentes. El dibujo de esta fig. 1 y también los dibujos de las figs. 2 a 7 son solo para ilustración y las dimensiones de las diferentes capas no están dibujadas a escala. La relación de los espesores de las capas individuales como se muestra en las figuras no necesita ser la relación real de las capas del laminado. Una de las funciones de la capa orgánica es crear una distancia entre las dos capas inorgánicas. En consecuencia, la capa orgánica crea una distancia entre orificios y otros defectos que pueden estar presentes en la capa inorgánica superior e inferior. Cuanto mayor sea la distancia entre poros y defectos en la capa superior e inferior, mayor será el camino para la difusión de las moléculas de agua a través del laminado de película de barrera, más en particular a través de la capa orgánica que comprende el material captador.

La capa orgánica del laminado de película de barrera puede comprender una resina curable por radiación, a saber. Una resina que puede ser solidificada por radiación electromagnética. Ejemplos de tales resinas son resinas curables por UV que comprenden un acrilato o un metacrilato. La capa orgánica también puede comprender una resina a base de solvente tal como una formulación curable disuelta en un solvente o una solución de polímero que solo requiere una etapa de secado. Típicamente, la capa orgánica puede tener un espesor entre 0.1 μm y 200 μm . Con el fin de obtener una capa inorgánica con una baja densidad de poros, se prefiere que el grosor sea más de 1 μm o incluso más de 10 μm . Para obtener un desacoplamiento suficiente de las dos capas inorgánicas y una buena planarización de la capa para mitigar el efecto de posibles impurezas, el grosor está preferiblemente entre 20 μm y 100 μm .

El material captador se dispersa en la capa orgánica como partículas de submicras. Por lo tanto, las partículas captadoras tienen un tamaño típico en el rango de submicras, a saber. las partículas no son más grandes que 1 μm en al menos una dimensión, pero preferiblemente en todas las dimensiones. Son ventajosos los polvos con partículas que tienen un diámetro promedio entre 0.01 y 0.5 μm . Cuando tales partículas se dispersan homogéneamente en una capa orgánica transparente hasta una cantidad de 0.9 en peso de la capa orgánica solidificada, la capa permanece transparente. Los materiales captadores seleccionados para su incorporación en el laminado son materiales higroscópicos, a saber, materiales que pueden absorber o unir el agua. Los materiales absorbentes adecuados son, por ejemplo, óxido de calcio (CaO), óxido de bario (BaO), óxido de magnesio (MgO) u óxido de estroncio (SrO). En

particular, parece adecuado que sean partículas de submicras de CaO con un tamaño promedio en número de 200 nanómetros o menos. Dichas partículas se pueden obtener, por ejemplo, de Strem Chemicals (número de catálogo 20-1400) o de Sigma Aldrich (número de catálogo 634182).

La cantidad de partículas captadoras requeridas para un laminado de barrera específico se determina, entre otras cosas, por la vida útil requerida del producto para el cual se utilizará la barrera. Típicamente la vida útil será más de 1.000 horas. Los inventores han hecho, por ejemplo, OLED encapsulados por el laminado de película de barrera que comprende 0.1% en peso de partículas captadoras de submicras, que los OLED encapsulados se estaban desempeñando bien después de 1992 horas a 60°C y 90% de humedad relativa. La cantidad de material absorbente puede elegirse, por ejemplo, como suficiente para absorber la cantidad de vapor de agua que comprende la capa orgánica cuando está saturada con agua en ausencia de material captador.

Aparte de los materiales mencionados anteriormente, hay muchos otros materiales que pueden absorber agua y, por lo tanto, en principio son adecuados para ser aplicados en la capa orgánica del laminado de barrera. Ejemplos de tales materiales son óxidos tales como SiO_2 , P_2O_5 y Al_2O_3 , hidruros metálicos tales como CaH_2 , NaH y LiAlH_4 , sales metálicas tales como CaSO_4 , NaSO_4 , MgSO_4 , CaCO_3 , K_2CO_3 y CaCl_2 , zeolitas, zloritas metálicas tales como $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ y $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$.

En una realización adicional, la realización mostrada en la figura 1 comprende una capa orgánica adicional que no comprende un captador. Preferiblemente, esta capa orgánica adicional es ópticamente transparente. Esta capa orgánica adicional puede ser un recubrimiento protector sobre la primera capa inorgánica, proporcionando protección contra, por ejemplo, daños mecánicos. En esta realización, la primera capa inorgánica se intercala entre la primera capa orgánica que comprende partículas (2) captadoras de submicras y el recubrimiento protector. La capa orgánica adicional también puede situarse entre la capa orgánica que comprende partículas captadoras de submicras y una capa inorgánica, por ejemplo, para proporcionar una interfaz adecuada entre esas capas. En todavía una realización adicional, la realización mostrada en la figura 1 comprende dos capas orgánicas adicionales que no comprenden un captador. Una de las capas adicionales puede ser un recubrimiento protector en la primera capa (2) inorgánica y el segundo recubrimiento adicional puede ser un recubrimiento protector en el segundo recubrimiento (3) inorgánico, proporcionando así protección en ambos lados de la realización del laminado de barrera mostrado en la figura 1. Para muchas aplicaciones, se prefiere que las capas adicionales, más en particular todas las capas del laminado, sean ópticamente transparentes.

Una realización del laminado de película de barrera comprende dos capas orgánicas, de las cuales al menos una comprende partículas captadoras de submicras. Esta realización se explicará adicionalmente con referencia a la figura 2. La primera capa (4) orgánica comprende partículas captadoras submicrométricas en una cantidad que está entre el 0.01 y el 0.9% en peso. Esta primera capa orgánica está intercalada entre una primera (2) y una segunda capa (3) inorgánica. La segunda capa (8) orgánica está situada sobre la primera capa (2) inorgánica. La segunda capa orgánica puede estar en contacto directo con la primera capa inorgánica, como se muestra en la figura 2. Sin embargo, puede haber una capa intermedia entre la segunda capa (8) orgánica y la primera capa (2) inorgánica. La segunda capa orgánica puede tener la función de proteger la capa inorgánica. Esta capa protectora se suele denominar capa superior y puede proporcionar protección contra, por ejemplo, arañazos y otros daños mecánicos. Típicamente, dicha capa superior orgánica está hecha de un material curable por radiación, como un acrilato, metacrilato, epóxido, oxetano o una combinación de uno o más de estos materiales. El grosor de la capa de acabado es típicamente entre 1 μm y 100 μm , preferiblemente entre 10 μm y 50 μm . La segunda capa orgánica también puede ser un sustrato, por ejemplo, una lámina para transportar las otras capas del laminado. Se necesitará un sustrato si se apunta un laminado de película de barrera independiente y el laminado de la primera capa orgánica y las dos capas inorgánicas en sí son demasiado delgadas para ser manipuladas como una lámina independiente. Ejemplos de tales sustratos son láminas hechas de polipropileno (PP), sulfuro de polifenileno (PPS), polietileno naftalato (PEN), poliéter sulfona (PES), o lámina de polietileno tereftalato (PET). Los espesores típicos de tales láminas están entre 1 μm y 500 μm o más particularmente entre 50 μm y 250 μm .

El laminado de película de barrera puede comprender además una tercera capa (7) inorgánica situada sobre la segunda capa orgánica (8). Esta realización del laminado de película de barrera que comprende tres capas de barrera inorgánica se puede preferir si se pretende una mejora adicional de las propiedades de barrera en comparación con la capa de película de barrera mostrada en la figura 1. En una realización preferida del laminado de barrera que comprende dos capas orgánicas, la segunda capa orgánica comprende partículas captadoras de submicras en una cantidad entre el 0.01 y el 0.9% en peso de la segunda capa orgánica. Las dos capas orgánicas pueden ser idénticas porque tienen el mismo grosor y porque comprenden el mismo material orgánico y las mismas partículas captadoras. Para aplicaciones específicas, la cantidad de partículas captadoras en la primera capa orgánica está entre 0.01 y 0.5% en peso, mientras que la cantidad de partículas captadoras en la segunda capa orgánica está entre 0.01 y 0.9% en peso. Más en particular, la cantidad de partículas captadoras en la primera capa orgánica puede ser menor que en la segunda capa orgánica. En una realización preferida, todas las capas del laminado y también el laminado completo de película de barrera son ópticamente transparentes, por ejemplo, para permitir que la luz generada por un OLED pase a través del laminado de barrera.

Como se mencionó anteriormente, el laminado de película de barrera puede comprender un sustrato. Una realización del laminado que comprende un sustrato se muestra en la figura 3. Esta realización es una pila que comprende un sustrato (21), una primera capa (2) inorgánica, una capa (4) orgánica que comprende partículas captadoras de submicras y una segunda capa (3) inorgánica. La segunda capa inorgánica es la capa más cercana al sustrato. Entonces, en el laminado de la película de barrera, el orden es el siguiente: un sustrato (21), una capa (3) inorgánica, una capa (4) orgánica que comprende partículas captadoras de submicras, y una capa (2) inorgánica. El sustrato puede ser un sustrato que está recubierto con, por ejemplo, una capa de adhesión o planarización orgánica que forma una capa intermedia entre la capa (3) inorgánica y la mayor parte del sustrato. Aunque se prefiere una lámina orgánica como sustrato debido a su flexibilidad, también se pueden usar otros tipos de sustratos. El sustrato puede ser, por ejemplo, un sustrato de vidrio o cerámica. El sustrato también puede ser un sustrato metálico, en particular una lámina metálica. Dependiendo del uso al que se destine, el sustrato puede ser óptico transparente, transparente u opaco, o el sustrato puede no ser transparente para la luz. Un laminado de barrera transparente es particularmente adecuado para la encapsulación de dispositivos optoelectrónicos, como los OLED, porque dicho laminado también se puede aplicar en el lado emisor de luz del OLED. La primera capa (2) inorgánica puede cubrirse, ya sea parcial o completamente, con una capa (22) de acabado para proteger la pila, más en particular la capa inorgánica superior, contra daños.

La invención también se refiere a un dispositivo electrónico orgánico encapsulado que comprende un laminado de película de barrera. Una realización de un dispositivo (30) electrónico encapsulado se muestra en la figura 4. Ejemplos de dispositivos electrónicos orgánicos son los diodos orgánicos emisores de luz (OLED), las celdas fotovoltaicas orgánicas (OPV), los transistores orgánicos de película delgada (OTST) y los dispositivos de memoria orgánica. De acuerdo con esta realización, el dispositivo (41) electrónico orgánico está encapsulado en dos lados opuestos por un laminado de película (31, 33) de barrera. De acuerdo con la realización de la figura 4, ambos laminados de película de barrera comprenden una capa orgánica intercalada entre dos capas inorgánicas. Los dos laminados de barrera pueden ser idénticos, pero también pueden ser diferentes en uno o más aspectos. Las capas (4, 38) orgánicas de los dos laminados de película de barrera pueden tener, por ejemplo, espesores diferentes o composiciones diferentes. Las diferencias en la composición del material pueden relacionarse, por ejemplo, con el material orgánico o las partículas captadoras. Además, las cuatro capas (2, 3, 32, 37) inorgánicas pueden ser iguales o pueden diferir entre sí en uno o más aspectos, más en particular en el espesor y la composición del material.

El dispositivo electrónico orgánico encapsulado como se muestra en la figura 4 puede estar soportado por un sustrato. En general, un dispositivo electrónico orgánico comprende un sustrato para permitir el manejo del dispositivo. El sustrato puede ser, por ejemplo, un sustrato de vidrio o una lámina polimérica recubierta con una barrera, por ejemplo, un laminado de película de barrera que comprende una capa orgánica intercalada entre dos capas inorgánicas.

En la Fig. 5 se muestra una realización de un dispositivo (40) electrónico orgánico encapsulado en el que el dispositivo (41) electrónico orgánico vacío está situado entre un sustrato (21) y el laminado (11) de película de barrera. De acuerdo con esta realización del dispositivo electrónico orgánico encapsulado, el dispositivo (41) vacío se coloca o deposita sobre un sustrato (21). A menudo, el propio dispositivo vacío comprende varias capas que posteriormente se depositan sobre el sustrato. Tal dispositivo vacío puede ser un OLED como se describe a continuación. Sin embargo, también puede ser un OPV o un OTFT. En la parte superior del dispositivo vacío, por lo que, en el lado del dispositivo vacío opuesto al sustrato, se encuentra un laminado (11) de película de barrera. Este laminado comprende una capa orgánica que comprende partículas captadoras de submicras. La capa orgánica se intercala entre dos capas inorgánicas. Se pueden aplicar varias realizaciones del laminado de película de barrera, incluidas las descritas anteriormente. Las realizaciones del laminado de película de barrera mostradas en las figuras 1 y 2 se depositarán preferiblemente en forma de capas sobre el dispositivo vacío mediante una técnica de deposición adecuada, aunque también pueden laminarse en la parte superior del dispositivo. Laminados de película de barrera que comprenden un sustrato, por ejemplo, el que se muestra en la figura 3, que incluye una capa (22) de acabado puede aplicarse mediante un proceso de laminación conocido a partir de la laminación de láminas.

En otra realización del dispositivo electrónico orgánico encapsulado (50), mostrado en la figura 6, el laminado (11) de película de barrera está situado entre el sustrato (21) y el dispositivo (41) electrónico orgánico. En una realización de este tipo, el dispositivo puede estar protegido por una capa (22) de acabado. La capa superior de este dispositivo encapsulado debe tener propiedades de barrera. Las capas que tienen buenas propiedades de barrera son, por ejemplo, sustratos de vidrio, capas metálicas y laminados de película de barrera como se describió anteriormente. En una realización en la que la capa superior es un laminado como se muestra en la figura 1, el dispositivo encapsulado es en realidad el que se muestra en la figura 4, que comprende además un sustrato.

Un ejemplo de un dispositivo electrónico orgánico, más particularmente un dispositivo optoelectrónico orgánico encapsulado es un OLED. La estructura genérica de tal OLED se explicará con referencia a la figura 7. El OLED se deposita sobre un sustrato (21), por ejemplo, un sustrato de vidrio, que proporciona una buena barrera contra el vapor de agua. El OLED vacío (66) está situado en la parte superior del sustrato de vidrio. En caso de que el sustrato no sea una buena barrera contra la humedad, por ejemplo, si el sustrato es una lámina polimérica, el sustrato puede cubrirse con una barrera. Preferiblemente, tal barrera es un laminado de película de barrera como se muestra en la figura 1, a saber, una barrera que comprende una capa orgánica que se encuentra entre dos capas inorgánicas. La capa del OLED que está en contacto directo con el sustrato es una capa (65) ITO. Esta capa de ITO y una capa (64)

PEDOT:PSS depositada en el ITO, forman el ánodo de inyección del orificio del OLED. Aquí se aplica una capa PEDOT:PSS con un espesor de 100 nm. La capa (63) emisora de luz que se deposita sobre la capa PEDOT:PSS, es un polímero emisor de luz (LEP) que comprende una estructura de polispirofluoreno o que no comprende unidades de alojamiento de orificios y/o tintes de transferencia de energía para sintonizar la longitud de onda de la luz emitida. Otros materiales que se pueden usar en la capa electroluminiscente de un OLED son, por ejemplo, derivados de poli(p-fenileno vinileno) (PPV) y polifluoreno (PF) y materiales tales como poli(3-hexiltiofeno) (P3HT). El cátodo del OLED se deposita sobre el LEP y es una combinación de dos capas. Una capa delgada (62) de un metal de baja función de trabajo se deposita en contacto directo con el LEP. Aquí esta capa delgada es una capa de bario delgada de 5 nm. En otros dispositivos se puede usar otro metal, por ejemplo, calcio. La capa de bario del OLED se cubre con una segunda capa (61) metálica, aquí una capa de aluminio de 100 nm de espesor.

El OLED vacío, que puede comprender capas adicionales, está cubierto por un laminado (11) de película de barrera. En el dispositivo mostrado en la figura 7, el laminado de barrera es el que se muestra en la figura 1. Más en particular, la capa orgánica es una capa de una formulación acrílica curable por UV con bajo contenido de COV y sin disolventes que comprende 0.1% en peso del material absorbente CaO. La capa orgánica tiene un espesor entre 10 y 100 μm , por ejemplo, 40 μm . Las capas inorgánicas (2, 3) son capas Si_xN_y que tienen un espesor entre 100 y 200 nm, por ejemplo 150 nanómetros. Para proteger el dispositivo encapsulado de daños mecánicos, por ejemplo, rasguños, una capa (22) de acabado de 20 μm de grosor, que por ejemplo puede incluir una formulación curable por radiación con bajo contenido de COV y sin disolventes optimizada para la resistencia al rayado.

Los dispositivos OLED se fabricaron, ambos con una estructura de capa de barrera como se muestra en la figura 1. Un primer dispositivo del mismo tiene su capa orgánica provista de 5% en peso de partículas captadoras de submicras de CaO. Un segundo dispositivo del mismo tiene su capa orgánica provista de 0.1% en peso de partículas captadoras de submicras de CaO.

La emisión de ambos dispositivos se midió después de la exposición de ambos dispositivos en una atmósfera con una humedad relativa del 90% a una temperatura de 60°C.

La figura 8A muestra la emisión del dispositivo convencional, que tiene su capa orgánica provista de 5% en peso de partículas captadoras de submicras de CaO. Las manchas negras, debido a la degradación en la capa orgánica en la pila de barrera, son claramente visibles.

Como se muestra en la figura 8B, los puntos negros no son visibles en el dispositivo fabricado de acuerdo con la invención, de los cuales la capa orgánica solo comprende 0.1% en peso de partículas captadoras de submicras de CaO.

La figura 9 muestra mediciones comparativas en dispositivos OLED de los siguientes tipos:

- OCP sd Plano
- 0.1% CaO sd
- OCP dd Plano
- 0.1% CaO dd

Los dispositivos OLED de tipo "OCP sd Plano" tienen una pila de barrera única (que comprende una capa orgánica, libre de partículas captadoras intercaladas entre un par de capas inorgánicas).

Los dispositivos OLED de tipo "0.1% CaO sd" tienen una pila de barrera única como se muestra en la figura 1, en la que la capa orgánica comprende 0.1% en peso de partículas captadoras de submicras de CaO.

Los dispositivos OLED de tipo "OCP dd Plano" tienen una pila de doble barrera, en la que ambas capas orgánicas están libres de partículas captadoras.

Los dispositivos OLED de tipo "0.1% en peso dd" tienen una pila de doble barrera, en la que ambas capas orgánicas comprenden 0.1% en peso de partículas captadoras de submicras de CaO. Estos son ejemplos de la realización de la figura 2

Los dispositivos se expusieron a una atmósfera de humedad relativa del 90% a una temperatura de 60°C. En varios momentos se verificó cuál de los dispositivos se rechazaría en vista de la aparición de puntos negros. La fracción de rechazos de puntos negros se indica en la figura 9 en función del tiempo. Claramente, los dispositivos OLED tipo "0.1 % en peso OCP sd" superan a los dispositivos "OCP sd Plano" y "OCP dd Plano". En consecuencia, a pesar de que la capa orgánica contiene solo una pequeña cantidad de partículas captadoras de submicras, se logra una clara mejora.

Aunque el laminado de película barrera se ha desarrollado para la encapsulación de dispositivos electrónicos orgánicos, el laminado también se puede aplicar para encapsular otros dispositivos y productos que son sensibles al deterioro por el vapor de agua.

REIVINDICACIONES

1. Laminado (1) de película de barrera que comprende una primera capa (2) inorgánica, una segunda capa (3) inorgánica y una primera capa (4) orgánica que comprende partículas (5) captadoras de submicras, la capa orgánica está situada entre la primera y la primera. la segunda capa inorgánica en la que la primera capa inorgánica, la segunda capa inorgánica y la primera capa orgánica son ópticamente transparentes, caracterizadas porque la cantidad de partículas captadoras de submicras en la capa orgánica está entre el 0.01 y el 0.9% en peso de la capa orgánica.
2. Laminado de película de barrera según la reivindicación 1, que comprende una tercera capa (7) inorgánica y una segunda capa (8) orgánica que comprende partículas captadoras de submicras en una cantidad entre 0.01 y 0.9% en peso de la segunda capa orgánica, en donde la segunda capa orgánica la capa está situada entre la primera capa (2) inorgánica y la tercera capa (7) inorgánica de manera que el laminado de película de barrera comprende una pila alterna de capas orgánicas e inorgánicas.
3. Laminado de película de barrera según la reivindicación 2, en el que la cantidad de partículas captadoras de submicras en la primera capa orgánica está entre el 0.01 y el 0.5% en peso de la primera capa orgánica.
4. Laminado de película de barrera de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el número de tamaño de partícula promedio de las partículas captadoras de submicras en la única capa orgánica o en una o más de las capas orgánicas es de 200 nanómetros o menos.
5. Laminado de película de barrera de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las partículas captadoras de submicras comprenden óxido de calcio, óxido de bario, óxido de magnesio u óxido de estroncio.
6. Laminado de película de barrera de acuerdo con la reivindicación 5, en el que las partículas captadoras de submicras están incorporadas en un material orgánico curado por radiación.
7. Laminado de película de barrera de acuerdo con la reivindicación 5, que comprende partículas captadoras de submicras de óxido de calcio.
8. Laminado de película de barrera (20) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende un sustrato (21).
9. Laminado de película de barrera de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el sustrato es un sustrato flexible.
10. Laminado de película de barrera de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, en el que el sustrato es ópticamente transparente.
11. Dispositivo (30) electrónico orgánico encapsulado que comprende un dispositivo (41) electrónico orgánico vacío y un laminado (11) de película de barrera de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Dispositivo (40) electrónico orgánico encapsulado de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el dispositivo electrónico orgánico vacío está situado entre el sustrato (21) y el laminado (11) de película de barrera.
13. Dispositivo (50) electrónico orgánico encapsulado de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el laminado (11) de película de barrera está situado entre el sustrato (21) y el dispositivo (41) electrónico orgánico.
14. Dispositivo electrónico orgánico encapsulado de acuerdo con la reivindicación 11, 12 o 13, en el que el dispositivo electrónico orgánico comprende un diodo orgánico emisor de luz.

Fig. 1

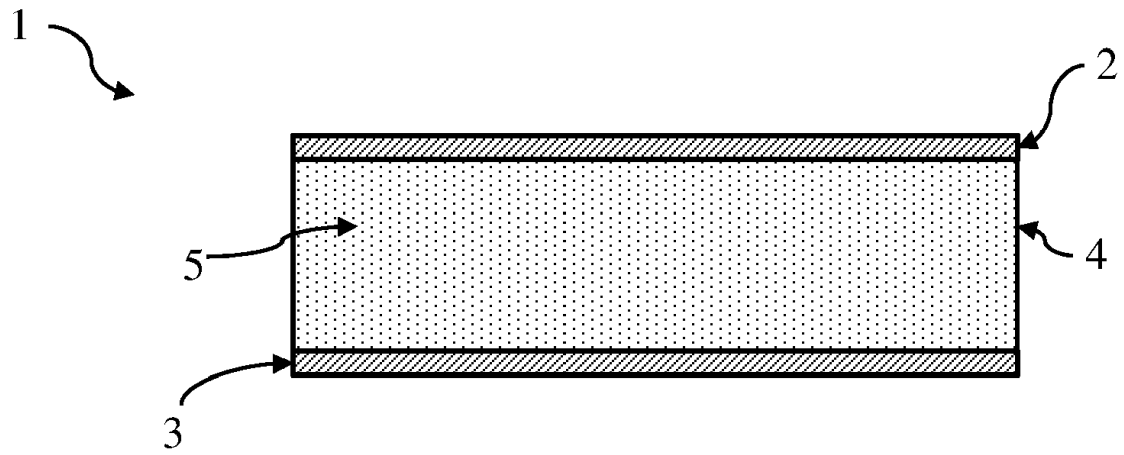


Fig. 2

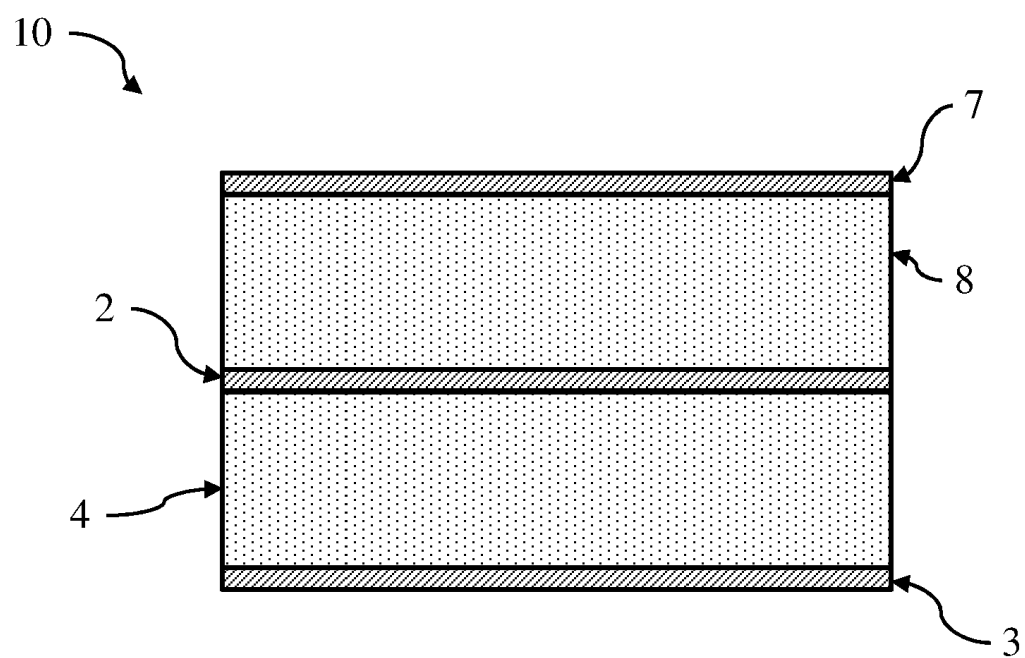


Fig. 3

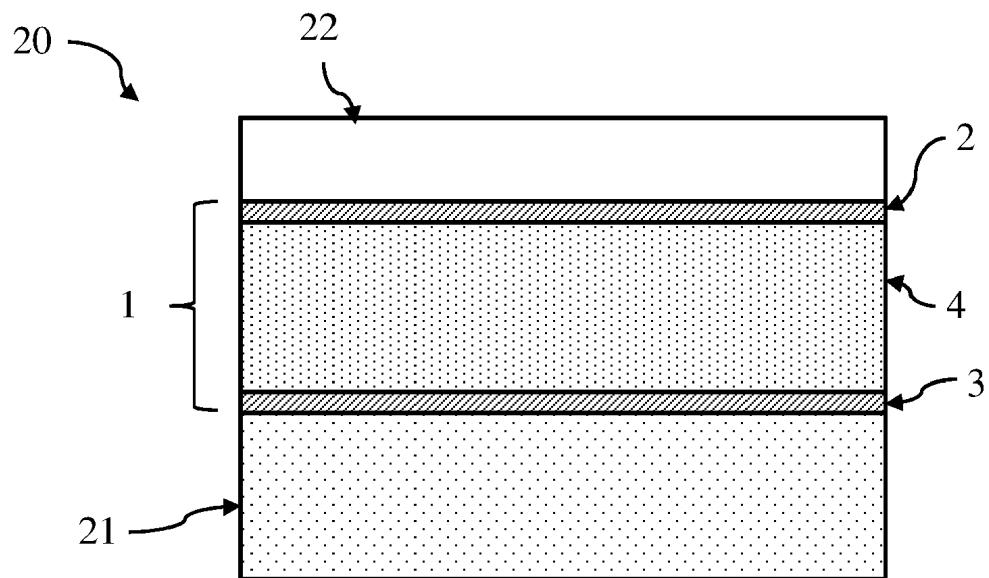


Fig. 4

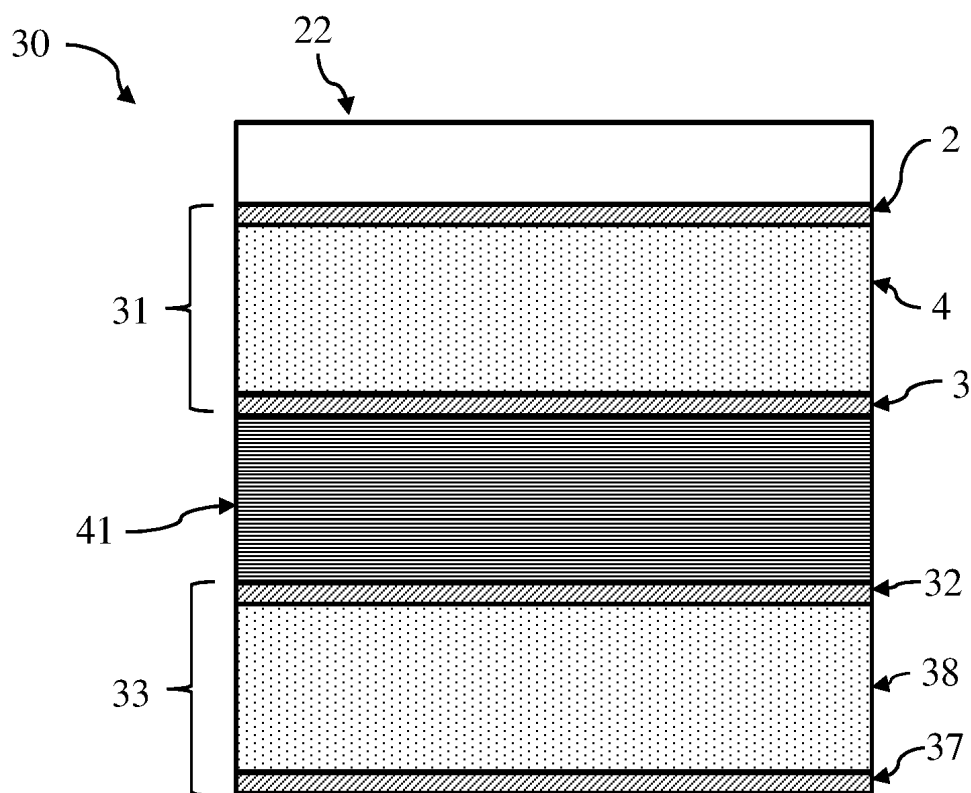


Fig. 5

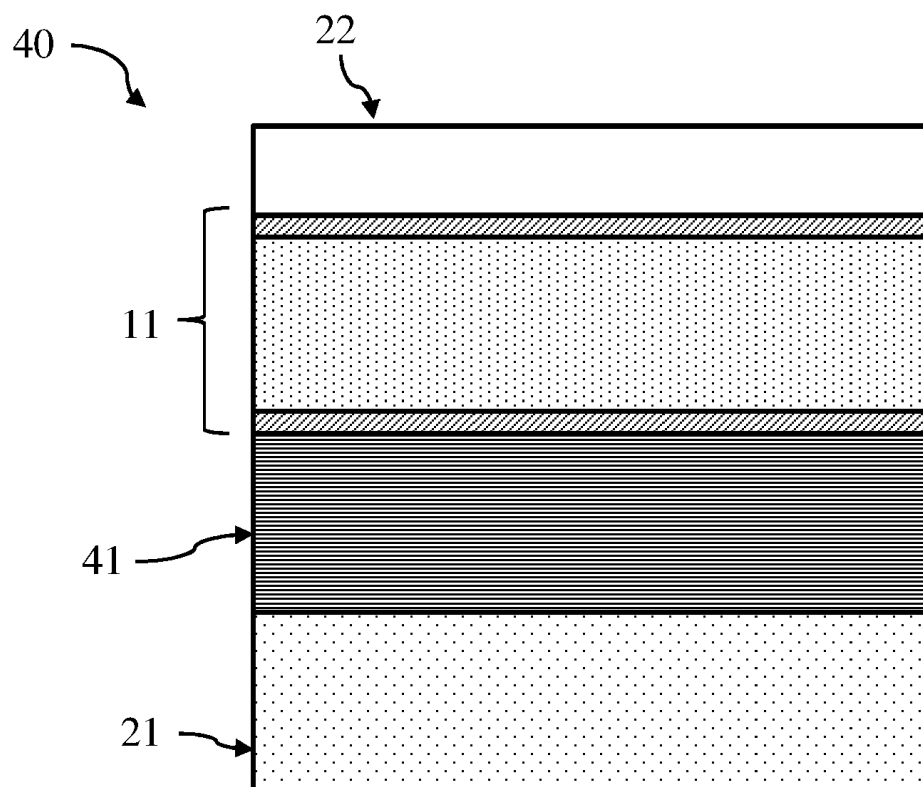


Fig. 6

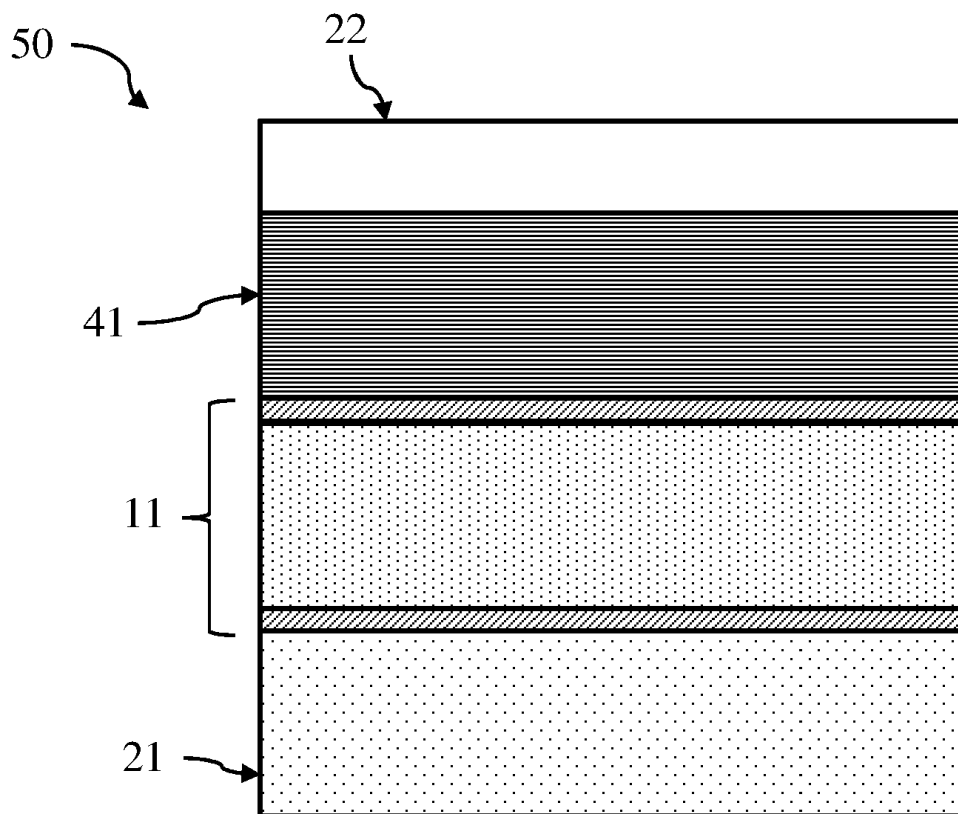
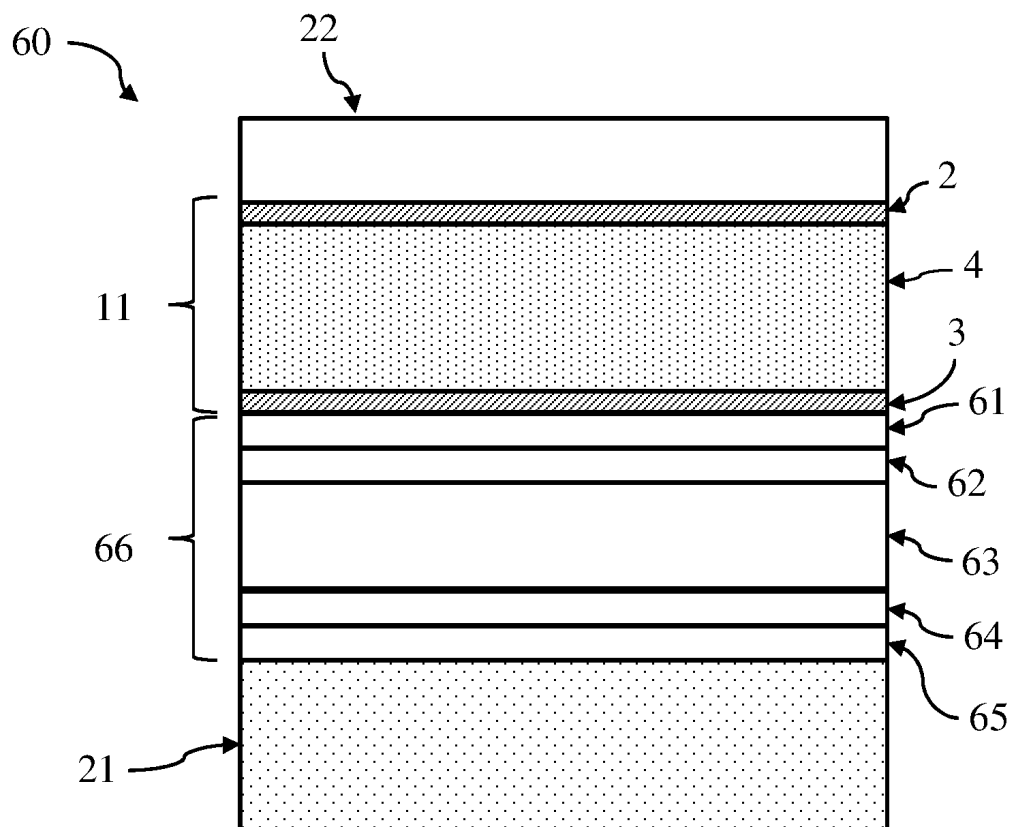


Fig. 7



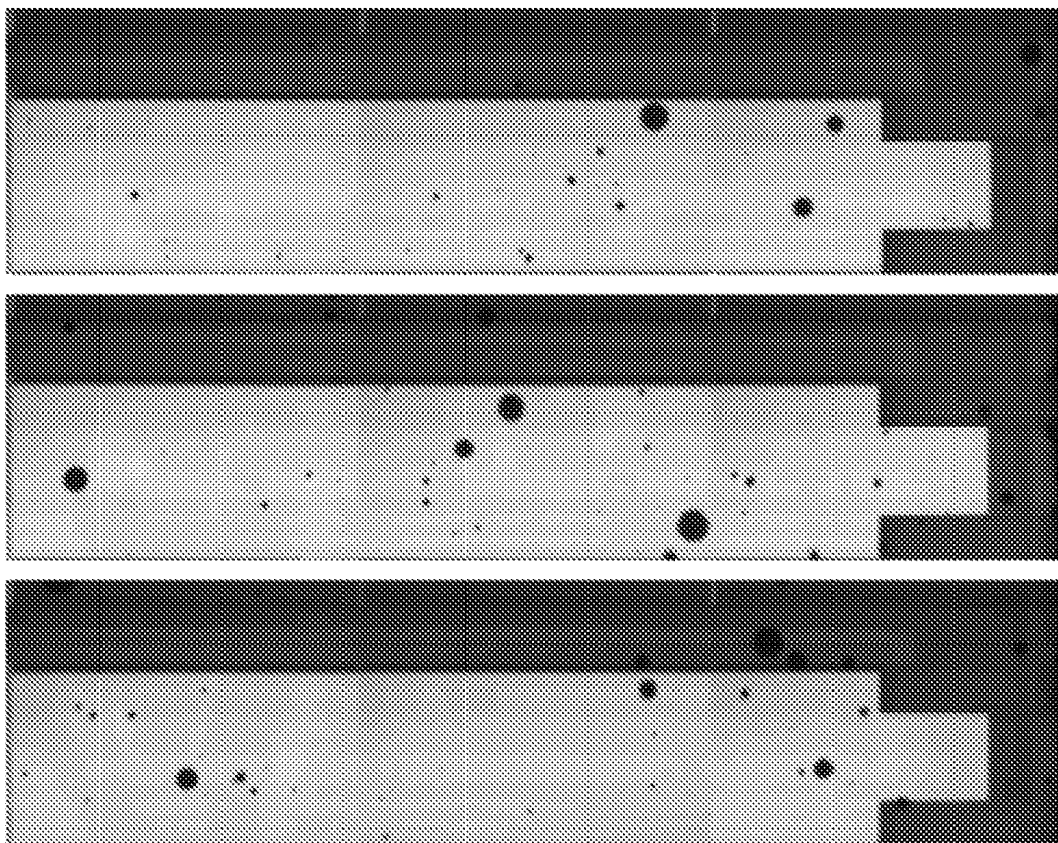


FIG. 8A

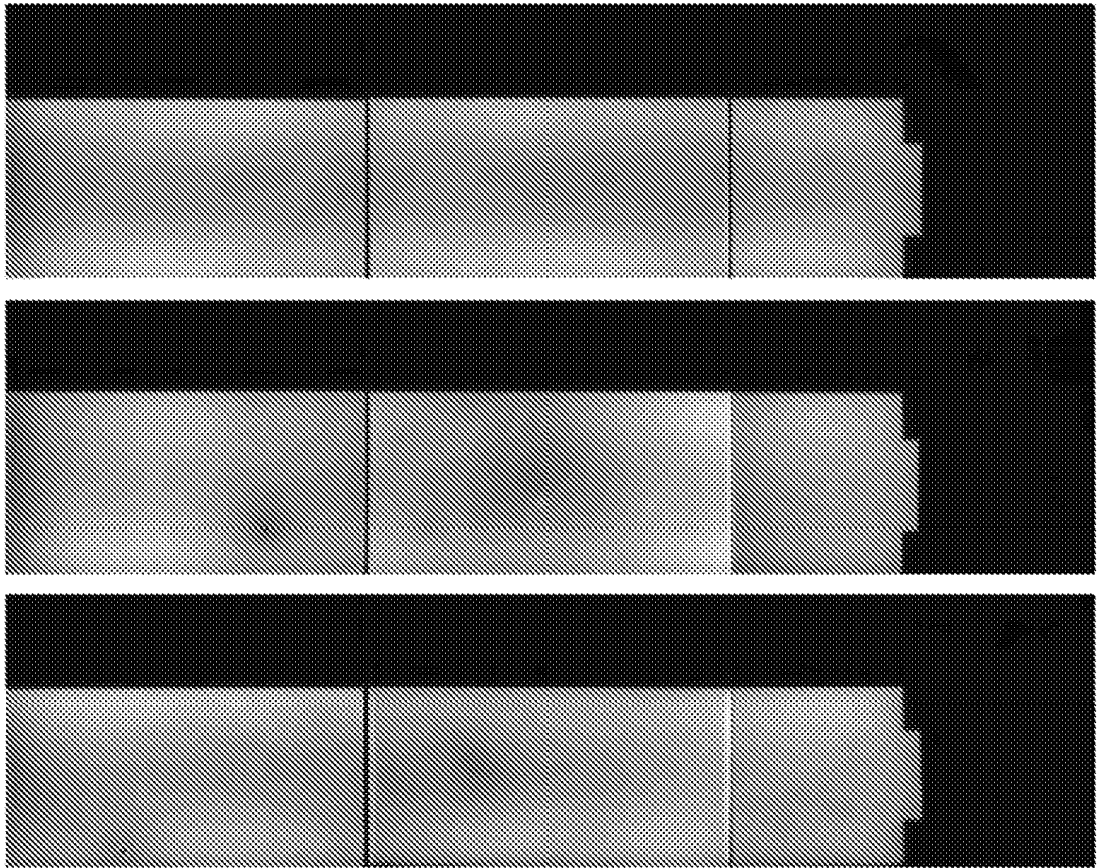


FIG. 8B

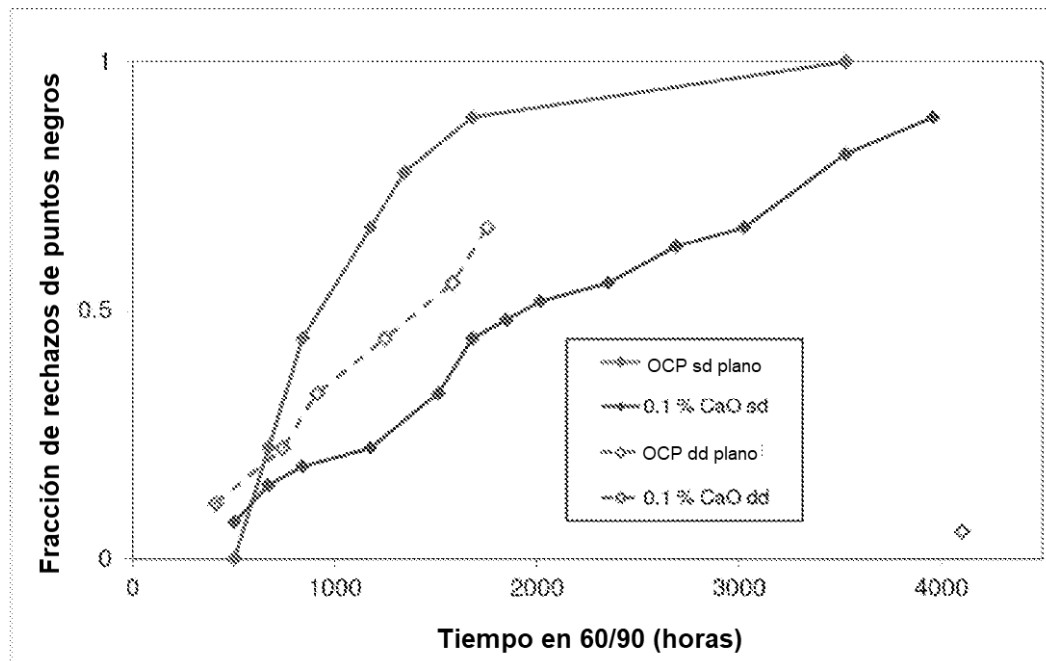


FIG. 9