

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102239278 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 09

(21) 申请号 200980148629. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 12. 07

G23C 16/40 (2006. 01)

(30) 优先权数据

G23C 16/00 (2006. 01)

61/120381 2008. 12. 05 US

H01L 21/205 (2006. 01)

61/161287 2009. 03. 18 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 06. 03

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/067024 2009. 12. 07

(87) PCT申请的公布数据

W02010/065966 EN 2010. 06. 10

(71) 申请人 莲花应用技术有限责任公司

地址 美国俄勒冈州

(72) 发明人 E. R. 迪基 W. 巴罗

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 李连涛 林毅斌

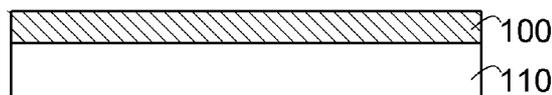
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 4 页

(54) 发明名称

具有改进的阻隔层性能的薄膜的高速沉积

(57) 摘要

原子层沉积 (ALD) 方法用于将金属氧化物如二氧化钛的薄膜阻隔层 (100) 沉积到基材 (110) 上。当在低于约 100°C 的温度下由 ALD 沉积二氧化钛阻隔层时能够观察到优异的阻隔层性能。公开了低于 100 埃厚度并具有低于大约 0.01 克 /m²/天的水蒸汽透过速率的阻隔层, 以及制造该阻隔层的方法。



1. 沉积到基材之上的蒸汽阻隔层,该阻隔层包括:
低于 150 埃厚度并具有低于 $0.5 \text{ g/m}^2/\text{天}$ 的水蒸汽透过速率的金属氧化物薄膜。
2. 权利要求 1 的蒸汽阻隔层,其中该薄膜具有低于大约 $0.0001 \text{ g/m}^2/\text{天}$ 的水蒸汽透过速率。
3. 权利要求 1 的蒸汽阻隔层,其中该薄膜具有低于 50 埃厚度。
4. 权利要求 1 的蒸汽阻隔层,其中该薄膜具有低于 100 埃厚度和具有低于大约 $0.01 \text{ g/m}^2/\text{天}$ 的水蒸汽透过速率。
5. 前述权利要求中任何一项的蒸汽阻隔层,其中该金属氧化物薄膜主要由二氧化钛组成。
6. 前述权利要求中任何一项的蒸汽阻隔层,其中该薄膜涂覆基材的相反的面。
7. 前述权利要求中任何一项的蒸汽阻隔层,其中基材是挠性聚合物膜。
8. 前述权利要求中任何一项的蒸汽阻隔层,其中该薄膜具有光催化性能。
9. 涂有前述权利要求中任何一项的蒸汽阻隔层的包装材料,它用于包装食品、药物、医用设备、电子设备等。
10. 涂有权利要求 1-8 中任何一项的蒸汽阻隔层的电器设备。
11. 将阻隔层沉积到基材上的方法,该方法包括:
在维持基材的表面温度低于 100°C 的同时,按照交替序列来重复下面的步骤 (a) 和 (b),由此在基材上形成二氧化钛薄膜:
 - (a) 让基材暴露于包括 TiCl_4 的气态第一种前体;和
 - (b) 让基材暴露于气态含氧的第二种前体。
12. 权利要求 11 的方法,进一步包括用对于惰性气体的隔离暴露来分开该基材对于第一种和第二种前体的顺序暴露。
13. 权利要求 11 或 12 的方法,其中该含氧的第二种前体是通过选自于干燥空气, O_2 , H_2O , CO , CO_2 , NO , N_2O , NO_2 和它们的混合物中的含氧化合物或混合物的激发而形成的。
14. 权利要求 11-13 中任何一项的方法,该第一种和第二种前体被引入各自的第一种前体区段和第二前体区段中,这两个区段被其中引入惰性气体的隔离区段所分开,并且该方法进一步包括:
将基材在第一种前体区段和第二种前体区段之间往复输送多次,并且每次通过隔离区段。
15. 权利要求 14 的方法,其中该基材是以约 0.2 米/秒 和 10 米/秒 之间的速度被输送的。
16. 权利要求 11-15 中任何一项的方法,其中该基材是挠性网幅材料。
17. 权利要求 11-16 中任何一项的方法,其中该第二种前体包括等离子体。
18. 权利要求 11-17 中任何一项的方法,其中在该阻隔层的沉积过程中该基材的表面温度维持在约 5°C 和 80°C 之间。
19. 权利要求 11-17 中任何一项的方法,其中在该阻隔层的沉积过程中该基材的表面温度维持在约 15°C 和 50°C 之间。
20. 权利要求 11-19 中任何一项的方法,进一步包括将该薄膜沉积在该基材的相反的面。

21. 权利要求 11-20 中任何一项的方法,进一步包括在开始步骤 (a) 和 (b) 之前,用氧气等离子体预处理该基材。

22. 在低于 100°C 的温度下由二氧化钛薄膜在基材上的原子层沉积法制备的阻隔层,该阻隔层具有低于 0.5 g/m²/天的水蒸汽透过速率。

23. 权利要求 22 的阻隔层,其中该薄膜具有低于 100 埃的厚度和具有低于大约 0.01 g/m²/天的水蒸汽透过速率。

24. 权利要求 22 的阻隔层,其中该薄膜具有低于 150 埃的厚度和具有低于大约 0.0001 g/m²/天的水蒸汽透过速率。

25. 权利要求 22 的阻隔层,其中该薄膜具有低于 50 埃的厚度。

26. 权利要求 22-25 中任何一项的阻隔层,其中该薄膜是基本上完全无定形的。

27. 权利要求 22-26 中任何一项的阻隔层,其中该薄膜沉积到挠性基材上。

28. 权利要求 22-27 中任何一项的阻隔层,其中该薄膜具有光催化性能。

29. 涂有权利要求 22-28 中任何一项的阻隔层的包装膜,它用于包装食品、药物、医用设备、电子设备和类似物。

30. 涂有权利要求 22-28 中任何一项的阻隔层的电器设备。

31. 权利要求 22-28 中任何一项的阻隔层,其中 TiO₂ 的原子层沉积包括按照交替序列重复下面的步骤 (a) 和 (b) :

(a) 让基材暴露于包括 TiCl₄ 的气态第一种前体 ;和

(b) 让基材暴露于气态含氧的第二种前体。

32. 权利要求 31 的阻隔层,其中 TiO₂ 的原子层沉积进一步包括用暴露于惰性气体来分开该基材对于第一种和第二种前体的顺序暴露。

33. 权利要求 31 或 32 的阻隔层,其中含氧的第二种前体是通过选自于干燥空气, O₂, H₂O, CO, CO₂, NO, N₂O, NO₂ 和它们的混合物中的含氧化合物或混合物的激发而形成的。

具有改进的阻隔层性能的薄膜的高速沉积

[0001] 相关申请

本申请按照 35 U. S. C. § 119(e) 要求了 2008 年 12 月 5 日申请的 U. S. 临时申请序列号 61/120, 381 和 2009 年 3 月 18 日申请的序列号 61/161, 287 的优先权的利益, 它们以全部内容被引入这里供参考。

技术领域

[0002] 本公开物的领域涉及薄膜沉积系统和在基材上形成薄膜阻隔层的方法。

背景技术

[0003] 气体, 液体和其它环境因素会引起各种物品如食品, 医用设备, 药物产品和电器的损坏。因此, 传统上, 阻隔层已经包括在与敏感性物品相关的包装材料之上或之内, 以防止或限制在该物品的制造、贮存或使用过程中气体或液体如氧气和水渗透穿过包装材料。

[0004] 例如, 包括五对或六对的交替有机和无机层的复合多层式阻隔层已经用于防止氧气和水渗透穿过有机发光二极管 (OLED) 的塑料基材。然而, 此类多层阻隔层会导致对于薄膜软包装而言不理想的总的阻隔层厚度。另外, 许多已知的多层阻隔层已经发现简单地具有长的滞后时间而不是实际上减少稳态渗透性。

[0005] 原子层沉积 (ALD) 是在, 作为 U. S. 申请 No. 11/691, 421 的和标题为“ Atomic Layer Deposition System and Method for Coating Flexible Substrates”的于 2007 年 3 月 26 日申请的、Dickey 等人的 U. S. 专利申请出版物 No. US2007/0224348 A1 的背景部分中简单描述的薄膜沉积方法。普通的交叉流动 ALD 反应器 (cross-flow ALD reactor) 由保持在特定温度下的真空室组成, 惰性载气的稳恒流流过该室。ALD 沉积周期在于将一系列的不同前体注入到这一气流中, 伴随惰性载气的中间冲洗。在前体脉冲之间的冲洗时间足以在下次前体脉冲的起始之前从反应室的体积中除去基本上全部的在先前体。在从反应室中冲洗第一种前体之后, 仅仅该前体的单层保留在该腔室内的全部表面上。后续前体与在先前体的单层进行反应, 形成所要沉积的化合物的分子。在高于 100°C 的温度下普通交叉流动 ALD 的总周期时间是大约 10 秒 / 每个循环。在室温下, 普通交叉流动 ALD 的周期时间是大约 100 秒, 这归因于增加的所需冲洗时间。

[0006] ALD 方法已经用于在基材上沉积氧化铝 (Al_2O_3) 或氧化铪 (HfO_2) 的单层阻隔层以防止氧气和水的渗透。然而, 当在低于 100°C 的温度下沉积时, 由采用三甲基铝 (TMA) 和水作为前体的 ALD 方法所产生的 Al_2O_3 的单层阻隔层已经表明具有较低的密度和弱的阻隔性能。历史上, 改进阻隔性能的尝试包括增加阻隔层厚度, 提高基材温度 (例如, 高于 150°C), 或两者。

[0007] 本发明人已经认识到对于在基材上形成阻隔层的改进系统和方法的需要。

发明内容

[0008] 根据一个实施方案, 涉及到包括 $TiCl_4$ 的第一种前体和含氧的第二种前体如水

的 ALD 方法用来在基材上形成二氧化钛 (TiO_2) 的阻隔层以便抑制气体或液体(如氧、水蒸汽和化学品)的渗透穿过。当 TiO_2 阻隔层沉积在低于约 100°C 和优选在大约 5°C 和大约 80°C 之间的基材温度下被沉积时,能够获得优异的阻隔层性能。各种方法可用来在基材上形成 TiO_2 阻隔层,如脉冲序列(例如,顺序地将基材暴露于 TiCl_4 和水)或辊对辊方法(roll-to-roll process)(例如,当基材在前体区段之间穿行时)。试验结果表明,由这里所述的 ALD 方法生产的具有低于约 100 埃 (100\AA) 的厚度的阻隔层显示出低于约 0.01 克/平方米/每天 ($\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$) 的水蒸汽透过速率 (WVTR)。

[0009] 本领域中的技术人员将会认识到,考虑到此处的教导,某些实施方案能够实现某些优点,其中包括例如但没有限制,一个或多个的下列优点:(1) 在基材上提供 TiO_2 阻隔层以便抑制气体或液体渗透穿过它;(2) 在低于约 100°C 的温度下在基材上形成具有低于约 0.5 $\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$ 的 WVTR 的阻隔层;(3) 通过使用辊对辊 ALD 方法在基材上形成具有低于约 0.5 $\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$ 的 WVTR 的阻隔层;(4) 在基材上形成耐腐蚀性环境的 TiO_2 阻隔层;(5) 在基材上形成在高温环境中、在高湿度环境中或在两者中耐水蒸汽渗透的 TiO_2 阻隔层;(6) 在挠性基材上形成 TiO_2 的弹性阻隔层;(7) 在某温度下在基材上形成 TiO_2 阻隔层,该温度可以减少由于在阻隔层和基材之间的热膨胀系数的差异所引起的在阻隔层和基材之间的应力;(8) 提供在某温度下在基材上形成阻隔层的系统和方法,该温度允许使用更大范围的材料和组分;(9) 提供了在某温度下在基材上形成阻隔层的系统和方法,该温度通过省去或减少对加热器的需要来减少能耗;(10) 提供了在基材上形成 TiO_2 的阻隔层的低成本系统和方法;(11) 在基材上形成具有低于约 0.5 $\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$ 的 WVTR 的化学阻隔层;(12) 在基材上形成具有低于约 0.5 $\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$ 的 WVTR 的抗菌阻隔层;和 (13) 在基材上形成具有低于约 0.5 $\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$ 的 WVTR 的自清洁阻隔层。各种实施方案的这些和其它优点在阅读下面的内容之后变得更清楚。

[0010] 附图的简述

图 1 是根据一个实施方案的在基材上形成的阻隔层的横截面。

[0011] 图 2 是根据另一个实施方案的在基材的两面上形成的阻隔层的横截面。

[0012] 图 3 是根据一个实施方案,在 PET 基材上形成的低温 TiO_2 阻隔层的反射率(在 400 nm)与厚度之间的坐标图。

[0013] 图 4 是根据一个实施方案,水蒸汽透过速率与在 PET 基材上形成的 TiO_2 阻隔层的基材温度之间的坐标图。

[0014] 图 5 是举例说明挠性网幅涂布器系统的示例性环路模式构型的示意性横截面视图。

[0015] 图 6 是为辊对辊沉积法构型设计的挠性网幅涂布器系统的示意性横截面视图。

[0016] 图 7 是在两面上涂有用普通的交叉流动 ALD 反应器沉积的 60\AA 和 90\AA TiO_2 膜的 PET 膜的水蒸汽透过速率的坐标图。

[0017] 图 8 是在按照环路模式操作的挠性网幅涂布器系统中涂有各种厚度的 TiO_2 层的 PET 膜的水蒸汽透过速率的坐标图。

[0018] 优选实施方案的详细说明

图 1 是根据一个实施方案的在基材 110 上形成的阻隔层或膜 100 的横截面视图。根据一个实施方案,该阻隔层 100 包括具有低于约 0.01 $\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$ 的 WVTR 的 TiO_2 层。根据另一

个实施方案,该阻隔层 100 包括具有低于约 $0.0001 \text{ g/m}^2/\text{天}$ 的 WVTR 的 TiO_2 层。在仍然另一个实施方案,该阻隔层 100 包括具有低于约 $0.5 \text{ g/m}^2/\text{天}$ 的 WVTR 的 TiO_2 层。该阻隔层 100 可以覆盖基材 110 的表面的全部或一部分。基材 110 可以是刚性或挠性的。挠性基材可以包括,例如,聚合物材料,如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) (特别是双轴取向 PET),双轴取向聚丙烯 (BOPP), OLED 的塑料基材,塑料网幅,或金属材料,如金属网幅或箔。刚性基材可以例如包括玻璃,金属或硅。另外,基材 110 可以包括其它材料,如金属丝(wire),挠性管材,织造材料如布料、编织材料如编织的线(braided wire)或绳,以及非织造的片材如纸。因此,基材 110 可以采取实际上任何形状或尺寸。

[0019] 材料或组分的附加层可以插入在阻隔层 100 和基材 110 之间。例如,对气体或液体敏感的显示设备如 OLED、液晶显示器 (LCD) 或发光二极管 (LED) 可以被阻隔层 100 覆盖和保护。如在图 2 中所示,与阻隔层 100 类似或相同的阻隔层 200 可以在基材 110 的相反表面上形成。

[0020] 根据一个实施方案,采用 ALD 方法,通过将 TiCl_4 和水用作前体,在基材 110 上形成一个或两个阻隔层 100、200。例如,基材 110 能够按照交替顺序暴露于前体,顺序进行的对于前体的暴露通过对于惰性气体的隔离暴露所分开,导致这些前体仅仅在基材 110 的表面上进行反应以在其上形成 TiO_2 层。根据优选的实施方案,基材 110 被维持在低于约 100°C , 和更优选在约 5°C 和约 80°C 之间的温度下。因此,基材 110 可以在室温下加工。在另一个实施方案中,基材 110 可以通过加热或冷却该基材被维持在某温度下。

[0021] 在一个实施方案中,用一般描述在 Dickey 等人的出版物 No. US 2008/0026162 A1 中的那一类型的自由基增强 (radical-enhanced) 的 ALD 方法 (REALD) 来形成 TiO_2 薄膜,该出版物被引入此处供参考。在一些实施方案中,用于形成金属氧化物薄膜阻隔层的 REALD 方法使用含金属的化合物(如金属卤化物,例如 TiCl_4) 的第一种前体来源,和包括可与第一种前体反应的自由基的来源的第二种前体。该自由基可以通过被激发作用离解的氧化性气体或其它含氧化合物的激发来产生。此类可离解的含氧化合物的例子包括醇、醚、酯,有机酸如乙酸,和酮。形成 TiO_2 薄膜的示例性 REALD 方法采用 TiCl_4 作为第一种前体和采用原子氧自由基 (O), 该原子氧自由基 (O) 由选自于干燥空气, O_2 , H_2O , CO , CO_2 , NO , N_2O , NO_2 及其混合物的含氧化合物或混合物的激发所形成。在使用 TiCl_4 作为第一种前体制备 TiO_2 薄膜的一个实施方案中,含氧化合物或混合物是通过使用 DC 辉光放电,从惰性气体如干燥空气、 O_2 、 CO 、 CO_2 、 NO 、 N_2O 、 NO_2 或任何两种或多种此类惰性气体的混合物点燃等离子体来激发的。在一些实施方案中,相同的惰性气体(对第一种前体惰性)可以用作自由基来源和用作如下所述的反应器和沉积方法中的吹扫气体或隔离气体,如在出版物 No. US 2008/0026162 A1 中进一步描述。

[0022] 在一种构型中,交叉流动式行波型 ALD 反应器用来在基材上形成一个或多个阻隔层。一个此类行波型反应器是由 Planar Systems Inc. of Beaverton, Oregon 制造的 P400 反应器。如果被冲洗脉冲分开的交替顺序的前体脉冲在交叉流动反应器中施加于基材上,则基材温度优选被维持在约 30°C 和 80°C 之间,这提供所需的阻隔性能,但是允许比在室温下进行时有更短的冲洗时间。

[0023] 其它系统和方法可用来在基材上形成一个或多个阻隔层。例如,按照描述在公开号 US2007/0224348 A1 或 US2008/0026162 A1 中的方式,基材可以在不同的前体区段之间

输送多次和通过多次,这些区段是被一个或多个隔离区段所分开,这些文件被引入此处供参考。基材温度优选被维持在室温(例如,大约 15°C 至大约 21°C)和大约 80°C 之间。在其它实施方案中,基材和反应器的温度可以维持在低于约 100°C,在约 5°C 和 80°C 之间,在约 15°C 和 50°C 之间,和在约 5°C 和约 35°C 之间的温度下。

[0024] 与 US 2007/0224348 A1 一致的挠性网幅涂层系统的示意图以辊对辊构型示于图 6 中。参见图 6,基材网幅从退绕辊上传送通过属于中心隔离区段(冲洗区段)中的一序列的(a sequence of)狭缝阀门(slit valve)和然后在前体 A 区段和前体 B 区段之间多次通过,每次都通过该隔离区段,最终到达重绕辊。用于下面所述的辊对辊实验中的试验反应器包括总共 16 对的狭缝阀门,导致同等的 8 个 ALD 循环/每通过一次。ALD 循环的次数可通过将输送机构的方向逆转以重绕在退绕辊上来翻倍。在其它实施方案(未显示)中,包括更多或更少数量的狭缝,以在基材在退绕辊和重绕辊之间的单轮次通过中进行不同次数的 ALD 循环。

[0025] 通过低温 ALD 法由 TiO_2 形成的阻隔层一般显示出比 Al_2O_3 阻隔层更好的阻隔性能。例如, TiO_2 阻隔层可以通过对某些腐蚀性环境的耐化学品性来表征。另外, TiO_2 阻隔层特别在高温环境、高湿度环境或两者中耐水蒸汽渗透。此外, TiO_2 阻隔层比 Al_2O_3 阻隔层更好地适合于挠性基材应用,因为 TiO_2 阻隔层可具有比 Al_2O_3 阻隔层更高的弹性,和因此当基材挠曲时更不易于破裂。

[0026] 在薄膜沉积过程中将基材 110 维持在低于约 100°C 的温度下可提供一个或多个优点。例如,较低的温度可减少由于在阻隔层和基材之间的热膨胀系数(或收缩)上的差异所引起的在阻隔层和基材之间的应力。热膨胀系数的差异对于沉积在金属(例如,箔)或聚合物基材如 PET 或 BOPP 上的氧化物阻隔层可以是显著的。将基材 110 维持在低于约 100°C 的温度下也可帮助简化沉积设备的复杂性,因为用于设备中的材料和组分不需要选择和设计以适应更高温度。另外,将基材 110 维持较低温度下,例如,低于约 100°C 或低于 35°C,可以减少或省去对加热器的需要,这可降低系统成本并且对于大规模系统如工业的辊对辊涂覆设备会导致降低的能耗。

[0027] 这里所述的系统和方法,和它们的产品,具有各种各样的用途。例如,由所述方法形成的阻隔层可以用作敏感性物品和用于该物品的包装材料的氧气和水分阻隔层,所述敏感性物品和包装材料例如是食品包装材料,医用设备,药物产品,电器,管材(如用于化学或医用中的塑料管)的气体或化学性阻隔层,织造材料的阻燃阻隔层,提供耐水性或防沾污性的功能阻隔层,和用于各种设备如 OLED 或其它电子显示设备的气密性密封。

[0028] 此外,该 TiO_2 阻隔层体现特征于光催化性能。因此,该 TiO_2 阻隔层可以用作自清洁涂层(例如,自清洁玻璃)和抗菌的涂层(例如,墙面砖、医用包装材料和食品包装材料的抗菌涂层)。

[0029] 实验结果

进行各种实验,在挠性基材上形成气体和水蒸汽扩散阻隔层。对于下面所述的全部实验,0.005 英寸厚度 Mylar™ 双轴取向 PET 基材膜 (DuPont Tejin Films LP) 用作起始基材。通过使用 P400 交叉流动 ALD 反应器进行一组的实验和通过使用下面参考图 5 所述的辊对辊系统进行另一组的实验,它们的细节描述在 Pub. No. US 2007/0224348 A1 中。

[0030] 实验组 1 - 普通的交叉流动行波式 ALD

通过在具有脉冲阀的 P400 反应器中使用普通的交叉流动式行波式 ALD 方法,在各种温度下将各种厚度的 TiO₂ 膜或阻隔层沉积在 0.005 英寸厚度 Mylar® PET 基材上。通过涂有 TiO₂ 的 PET 膜来测量水蒸汽透过速率 (WVTR)。对于各轮次,从 PET 基材膜辊(各辊是约四英寸宽和约 100 英尺长)上裁切约 18 英寸长的片。在加入基材腔室中之前,各切片放入到在低功率 (100W) 下的氧消解仪(oxygen asher)(机筒反应器)中 3 分钟。在 PET 基材上没有进行其它清洁或表面处理。

[0031] 使用 TiCl₄ 和水前体来源。全部轮次的前体来源和基材温度是在环境室温下,该室温是约 19°C 到约 22°C 的范围。为了确保基材的仅仅一个表面被涂覆,将 PET 基材的各切片放置于基材腔室的平底表面上并且在几个角上称重。进行厚度试验轮次以证实背面涂层没有影响(impinge)用于后续 WVTR 试验的区域。

[0032] 对于在 P400 反应器中的全部轮次,各 ALD 循环的脉冲序列和时间包括 0.5 秒 TiCl₄, 20 秒冲洗, 0.5 秒 H₂O, 和 20 秒冲洗。在使用 P400 反应器进行的全部轮次中,氮气 (N₂) 载体 / 吹扫气体的流动速率是 1.5 升 / 分钟和该压力大约 0.8 兆。

[0033] 涂覆基材的 WVTR 通过使用由 Illinois Instruments, Inc. of Johnsburg, Illinois, USA 制造的水蒸汽透过性分析仪 (WVTA) 型号 7001 来测量。涂有 TiO₂ 的 PET 基材被夹在型号 7001 WVTA 的扩散室中,通过让涂覆基材进行试验和试图渗透通过样品载气来测量 WVTR。7001 WVTA 符合 ISO 15105-2 和使用符合 ISO 15106-3 的改进的 ASTM 标准。WVTA 测量是在 37.8°C 下以 90% 的相对湿度来进行的。7001 WVTA 具有 0.003 g/m²/天的较低灵敏度极限。

[0034] 虽然不用于收集下面的数据,但是使用氙化水 (HTO) 作为放射性示踪剂,使用与在 M. D. Groner, S. M. George, R. S. MClean, and P. F. Carcia, "Gas Diffusion Barriers on Polymers Using Al₂O₃ Atomic Layer Deposition," Appl. Phys. Lett. 88, 051907, American Institute of Physics, 2006 中所述的方法类似或相同的方法可以获得更敏感 WVTR 测量结果。

[0035] 最初,厚度系列可以用于确定为了测试该方法和所得阻隔层性能对于在沉积过程中基材的温度的敏感性的合适厚度。循环的次数可以在大范围中变化,并且在基材上形成的各 TiO₂ 阻隔层的厚度是通过测量在具有化学氧化物的薄层的硅基片(witness piece)上的膜厚度来测定的。硅的基片是通过将抛光的硅晶片浸入到稀的氢氟酸中,随后浸入到 SC1 和 SC1 溶液中而在抛光的硅晶片的表面上得到约 7Å SiO₂ 的起始基材来制备的。厚度测量是通过使用由 Rudolph Technologies, Inc. of Flanders, NJ 制造的偏振光椭圆率测量仪(型号 AutoEL III™)来进行的。

[0036] 对于一个子组的试验,通过使用由 Hunter Associates Laboratory, Inc. of Reston, VA 制造的型号 Ultrascan XE™ 分光光度计,在约 380 nm 至约 750 nm 的波长范围内测量光谱反射率来测定厚度。在大约 400 nm 下的光谱反射率测量结果与厚度 vs. 在约 400 nm 下反射率的曲线图(参见图 3)对比,以测定 TiO₂ 阻隔层的厚度。为了测定在双面涂层的各单个表面上 TiO₂ 阻隔层的厚度,在沉积过程中将 Kapton™ 胶带施加于 PET 基片(在该网幅上不同位置(spot)的两个表面的每一个表面上有一个大片)上,以便遮蔽这些区域避免涂覆在这些表面中的一个上。在沉积该 TiO₂ 阻隔层后, Kapton™ 胶带从 PET 基片上揭下,并且这两个区域进行测量以测定在各个贴过胶带的区域的相反表面上的厚度。通

通过使用偏振光椭圆率测量仪进行厚度测量,与从光谱反射率测量测定的厚度测量结果和在图 3 中所示的图表相比有利(在该方法的精度范围内,对于在 PET 上的 100Å 厚度膜而言它被估测在约 10Å 到大约 20Å 范围内)。

[0037] 通过使用来自薄膜模型化软件的模型数据,来产生在图 3 中所示的在约 400 nm 处的厚度 vs. 反射率图表(TFCA1c™ from Software Spectra, Inc. of Portland, OR)。通过使用 TFCA1c 软件, TiO₂ 的厚度加以改变以便产生在各种厚度下的反射率(%) vs. 波长(nm)的坐标图(例如,裸露 PET 基片的坐标线,在 PET 基片的两面上的 30Å 厚 TiO₂ 涂层,在 PET 基片的两面上 100Å 厚 TiO₂ 涂层,等等)。该软件本身从 TiO₂ 的已知光学常数(该光学常数可以本身测量或从文献中获得)产生坐标图。对于各种厚度,在约 400 nm 处的反射率是从 TFCA1c 软件产生的坐标图获得的并且记录在表 1 中。通过使用在表 1 中的数据来产生在图 3 中所示的在约 400 nm 处的厚度 vs. 反射率坐标图。采用在约 400 nm 处的反射率,因为在较短波长下敏感性应该是最高的,并且 400 nm 波长使用分光光度计得到可靠的、低噪音的测量结果。

[0038]

表 1

厚度(Å)	在约 400 nm 处的反射率	
	单面	双面
0	12.5	12.5
30	-	13.1
50	13.4	14.3
70	14.3	16.1
100	16.0	19.4
120	17.4	21.9
140	19.0	24.5
160	20.5	27.2
180	22.1	30.0
200	23.8	32.4

厚度实验的结果示于表 2 中。为了对比,透过 PET 基片的无涂层样品的 WVTR 是约 5.5 g/m²/天。

[0039] 表 2

#循环	测量的厚度	WVTR(g/m ² /天) 池 A	WVTR(g/m ² /天) 池 B	WVTR(g/m ² /天) 平均
35	27Å	4.5	4.3	4.4
50	36Å	0.84	0.81	0.83
70	53Å	0.23	0.13	0.18
100	77Å	0.25	0.31	0.28
200	153Å	0.05	0.32	0.19
400	NM	0.02	0.26	0.14
700	523Å	0.63	0.69	0.66
1000	740Å	0.57	0.53	0.55

如表 2 中所示,对于一些最厚的膜,蒸汽渗透性(vapor permeability)提高(例如,523Å 和 740Å)。这一现象以前在其它研究中已经观察到。在 WVTR 试验之后较厚的膜样品的检查揭示,用于密封样品的 O 形环似乎会损坏在该密封结构(seal)下面的表面,特别在较厚的膜上,较厚的膜不如较薄的膜那么有挠性和弹性。因此,对于较厚的膜的提高 WVTR

数据可以是测量技术的人为因素。

[0040] 以该厚度系列为基础可以确定：约 75Å 的目标阻隔层厚度将用于温度变化实验，因为约 75Å 阻隔层厚度似乎提供足够的阻隔作用，但是与较厚的层相比也许对于在膜性能的变化更加敏感。

[0041] 对于温度变化实验，全部的变量保持恒定，但是基材温度以及为了实现约 75Å 的所需厚度所需要的循环次数（其加以改变以补偿生长速率随温度的变化）除外。温度变化实验的结果总结于表 3 和图 4 中。

[0042] 表 3

基材温度	# 循环	测量的厚度	WVTR (g/m ² /天)		
			池 A	池 B	平均值
30 C	100	76 Å	0.06	0.05	0.06
40 C	105	75 Å	0.07	0.09	0.08
50 C	114	82 Å	0.04	0.09	0.07
60 C	114	83 Å	0.04	0.07	0.06
70 C	112	72 Å	0.07	0.09	0.08
80 C	120	74 Å	0.22	0.18	0.20
90 C	130	78 Å	0.18	0.15	0.17
100 C	135	77 Å	0.31	0.32	0.32
110 C	140	75 Å	3.0	2.1	2.6
120 C	150	82 Å	3.7	2.7	3.2
130 C	150	74 Å	4.5	4.7	4.6

因为所使用的基材是未处理的 PET，一个问题是更高的沉积温度（基材温度）可能损害总的基材性能，和因此损害包括基材和 ALD TiO₂ 涂层的系统。为了试验这种可能性，进行附加的试验，其中基材首先在反应器中加热至 120°C，然后冷却到 50°C。在基材被冷却到 50°C 之后，在基材上沉积 75Å 膜并测量 WVTR。这一样品得到 0.38 g/m²/天的 WVTR，这提示了尽管由于高基材温度引起的基材损害会影响到试验结果，但是，由于高的基材温度所引起的基材损害不是在表 3 中所示的基材温度系列中观察到的较高 WVTR 的主要原因。为何在高于 100°C 下观察到较高 WVTR 的一个可能解释是，高于 100°C 下该 TiO₂ 层可能产生一些结晶（例如，多晶晶粒），并且该晶粒边界为蒸汽迁移提供通路。低于 100°C，该 TiO₂ 有可能是完全无定形的或是基本上完全无定形的。

[0043] 另外，进行一个简单组的敏感性试验，以测定膜的阻隔性能是否受到循环参数的变化的很大影响。冲洗时间是在 2 秒和 100 秒之间变化，以及脉冲时间是在 0.1 秒和 5 秒之间变化。对于在这一范围的参数间隔中制备的全部膜，WVTR 是在 0.09 和 0.20 之间，没有观察到系统性的关联。

[0044] 在 P400 反应器中也进行实验性的沉积试验以模拟可能在辊对辊系统中制造的双面涂层。通过使用 TiCl₄ 和水的 2 秒脉冲，和 3 秒冲洗，在室温下，来进行一轮试验，并且包括 100 个循环。在硅基片（witness）上的所测量 TiO₂ 膜厚度是 95Å，这表明在 PET 试样的每一面上形成了 95Å TiO₂ 膜。在 WVTR 分析器的一个池中，测量结果是 0.000 g/m²/天，和在另一个池中，该 WVTR 是 0.007 g/m²/天，这提示渗透性是在 WVTR 仪器的基线敏感性范围内。

[0045] 图 7 是在 P400 交叉流动反应器中进行的附加的双面沉积实验的结果的坐标图。在

图 7 中,该池 A 和池 B 图表注释(legends)是指在 WVTR 测量仪表中的两个平行试验池。图 7 说明了沉积温度对于在两侧上涂有 60Å 和 90Å TiO_2 膜的 PET 膜的 WVTR 的影响。60Å TiO_2 阻隔层的 WVTR 在约 40–50°C 的沉积温度下似乎稳定在约 0.02 g/m²/天。

[0046]

实验组 2 – 环路模式的“辊对辊”ALD

利用与描述在公开号 US 2007/0224348 A1 中的系统一致的原型辊对辊沉积系统,按照环路模式,来进行第二组的实验。图 5 说明了“环路模式”构型:将基材包裹成环形带(环路),该环形带包括包含一个周期的单个通路,从中心隔离区段 510,进入 TiCl_4 前体区段 520,回到该隔离区段 510,进入到含氧的前体区段 530,和最终回到该隔离区段 510。随着该网幅在区段之间穿行,它穿过狭缝阀门,这些阀门仅仅是在分开不同区段的板 540、550 中切割的槽缝。在这一构型中,该网幅能够在闭合环路中反复地通过前体和隔离区段。(该系统这里称作“辊对辊”沉积系统,即使用于实验目的的该环路基材构型不包括将基材从送料辊输送到卷取辊。)在环路构型中,环路通路的整个穿行构成了单个循环,并且该环形带沿着这一通路循环 x 次数从而达到 x 个数量的 ALD 循环。与在 P400 反应器中的轮次一样,基材在氧气等离子体中预处理,但是没有进行其它清洁或表面准备。为了形成完整的环路带,使用约 86 英寸的 4 英寸宽的 PET 基材,并且基材的末端通过使用 Kapton™ 胶带被粘结在一起。该系统然后向下泵送(pump down)和放气一夜。

[0047] 为了开始该实验轮次,将高纯度氮气大约在位置 L1 上引入到辊对辊沉积系统的隔离区段 510 中。氮气的流动速率是大约 4.4 升 / min. 以及在该隔离区段中的压力是大约 1.0 毛。在隔离区段和前体区段之间测量大约 0.02 毛的压降。在冲洗该隔离区段和沉积区段后, TiCl_4 来源(顶区段)和水源(底区段)两者的阀门都打开,和基材被输送运动 5 秒的粗略估计时间(周期时间),这对应于约 17 英寸 / 秒(大约 0.44 m/sec)的网幅速度。 TiCl_4 大约在位置 L2 处被引入顶区段中,和水(蒸汽)大约在位置 L3 处被引入底部区段中。这一情形维持约 12 分钟,导致约 144 个循环的总数。通过该循环的每个单元的通路长度包括在 TiCl_4 区段中的 21 英寸,在隔离区段中的 17 英寸,在水区段中的 24 英寸,以及在隔离区段中和在驱动辊周围的 24 英寸。因此,对于 5 秒 / 每循环的网幅速度,在每个区段中的粗略估计的停留时间包括在 TiCl_4 区段中的 1.2 秒,在隔离区段中的 1.0 秒,在水区段中的 1.4 秒,和在隔离区段中的 1.4 秒。

[0048] 水源和 TiCl_4 来源,与真空系统和网幅一起,在该实验轮次中全部名义上在室温下。在大约如图 5 中所示的系统内部的热电偶显示约 21°C 的温度。在该实验轮次完成之后,该系统被冲洗和泵送,和环路带被取出。在该网幅的各表面上的膜厚度是通过使用反射光谱测定法测定粗略的膜厚度来测量的,并且样品用于 WVTR 测量。

[0049] 反射率测量表明了在该网幅的外表面上大约 150Å 的厚度和在该网幅的内表面上大约 70Å 的厚度。当在前体引入到腔室中之前基材被设定为运动时,也观察到在网幅的外表面上大约 150Å 的厚度和在网幅的内表面上大约 70Å 的厚度。因为一般来说,通过提高剂量强度、减少隔离(冲洗)时间或两者来提高生长速率,在两个表面的厚度之间的差异可以通过在系统中的不对称性来引起,导致前体和隔离(冲洗)气体的不同有效剂量强度。例如,通过改变在 P400 反应器中的剂量强度和冲洗时间,在室温下的生长速率已经观察到从约 0.6Å / 每循环变化到超过约 1Å / 每循环。在 P400 反应器中的一个此类实验表明,当两种

前体的剂量强度从 0.5 秒增加到 2.5 秒(在前体的应用之前有 20 秒冲洗)时,生长速率增加了约 30 %。因此,使用辊对辊系统在环路基材的内表面和外表面之间观察到的生长速率(和因此阻隔层厚度)的差异与使用 P400 反应器观察到的试验结果一致。

[0050] 有几个可能的理论来解释为什么当剂量强度增加或该冲洗 / 隔离时间减少时生长速率会提高。例如,较大的剂量可以进一步饱和这些表面,导致不完美的后续冲洗(例如,在后续的循环步骤中接近表面留下少量的水蒸汽、 $TiCl_4$ 或两者,这些会提高生长速率)。更大的剂量也会导致前体的一定本体吸收到基材(例如,该 PET 基材)中,也就是说在冲洗 / 隔离步骤中不完全被除去。本体吸收的前体可用作前体的小的虚源(virtual sources)(虽然这仅仅在基材被聚集性涂层“密封”之前才发生)。此外,更长的冲洗 / 隔离时间可以导致这些前体当中的一种的更多解吸。

[0051] 另外,非 -ALD 生长对于在两个表面的厚度之间产生差异而言起着较小的作用,但是没有发现是主要因素。为了确定非 -ALD 生长是否引起在两个表面之间厚度差异,进行试验,在网幅保持静止的同时让网幅暴露于这些前体。在网幅保持静止的同时将网幅暴露于前体之后没有观察到显著的薄膜生长,这表明非 -ALD 生长不是引起在两个表面之间的厚度差异的主要因素。此外已经观察到,与基材暴露于前体的总时间相比,生长速率更多地受到循环的次数影响。例如,用不同的涂敷速度进行两个试验轮次。对于以 8 米 / 每秒的涂覆速度进行的试验而言的生长速率 / 每循环(在外表面上)大约是以 0.4 米 / 每秒的涂覆速度进行的试验的大约 50%。

[0052] 进行附加的实验来测定 $TiCl_4$ 来源入口点是否影响在基材的两面上的厚度。通过大约在位置 L4 处引入 $TiCl_4$,在网幅的外表面上的厚度大约等于在网幅的内表面上的厚度。

[0053] 从以环路模式使用辊对辊系统所沉积的膜观察到的 WVTR 试验与来自 P400 脉冲型反应器中的双面涂层一致。对于在网幅的外表面上涂有约 150Å 厚度的 TiO_2 膜和在网幅的内表面上涂有约 70Å 厚度的 TiO_2 膜的 0.005 英寸厚 PET 的样品,在 WVTR 测量系统的一个池中达到 0.000 $g/m^2/天$ 的值和在另一个池中达到 0.002 $g/m^2/天$ 的值,这表明渗透作用是在 WVTA 系统的敏感性底限(sensitivity floor)之内(规定在 0.003 $g/m^2/天$)。

[0054] 图 8 描绘了在按照环路模式在 40°C 下以 1 米 / 秒的网幅输送速度操作的图 5 的 ALD 网幅涂布机中涂有各种厚度的 TiO_2 的 PET 膜的水蒸汽透过速率。

[0055] 通过使用该辊对辊系统,提供了与 P400 脉冲型反应器相比的几个优点。例如,通过省去较长脉冲和冲洗时间,在于 P400 脉冲型反应器相比更少的时间内,在辊对辊或环路构型中薄的和透明的介电阻隔膜能够沉积到塑料网幅上。另外,因为这些前体一直彼此隔离(对于化学吸附在网幅上的单层除外),该阻隔膜仅仅沉积在该网幅上,但不沉积在沉积系统的反应室壁或其它组件上。因此,通过使用辊对辊系统,在大约 30 个 ALD 循环至大约 100 个 ALD 循环(这取决于剂量强度和涂覆速度)中,能够形成具有约 40Å- 约 50Å 的厚度和具有在约 0.1 $g/m^2/天$ - 约 0.4 $g/m^2/天$ 的范围内的 WVTR 的膜。

[0056]

实施例 3 - 环路模式的自由基增强 ALD

第三个实验包括按照环路模式操作的图 6 的网幅涂布机系统的使用,其中 $TiCl_4$ 作为第一种前体和 CO_2 作为氧化性气体,其中 DC 辉光放电(未显示)在前体区段 530 中从 CO_2 气体点燃等离子体。氮气用作隔离(冲洗)气体。2.2 米的基材环路以约 0.1 米 / 秒(22 秒周

期时间)被输送。在 37 个循环后,形成 30Å 膜,它被测量具有约 0.02 克/m²/天的 WVTR(在 38°C,90%相对湿度)。在 40°C 和室温(大约 20°C)的温度下由这一同样的方法形成的较厚 40Å TiO₂ 膜显示出超越了 WVTA 的灵敏度极限的蒸汽阻隔特性(即,低于 0.003 g/m²/天)。

[0057] 从 CO₂ 等离子体制备的膜的折射指数(~2.5,在 500nm 波长)显著高于在低温下从水蒸汽制备的膜的折射指数(~2.3,在 500nm 波长),并且与在超过 200°C 的温度下用基于 TiCl₄ 和水的普通 ALD 方法制备的膜匹配。然而,用 CO₂ 等离子体由 REALD 制备的 TiO₂ 阻隔层的 WVTR 特性则表明,阻隔层有可能保持无定形,与在较高温度下从 TiCl₄ 和水制备的膜(它没有形成良好的阻隔层)不同。

[0058]

结论

食品包装用阻隔层,它典型地通过使用蒸发的铝金属(蒸发沉积法)来构造,在大于 200Å 的厚度下一般具有在约 0.1 g/m²/天至约 0.5 g/m²/天的范围内的 WVTR 值。因此,从网幅涂布机实验和 P400 脉冲型反应器观察到的试验结果表明,使用这里所述的方法所形成的 TiO₂ 阻隔层更适合于食品包装。使用 ALD 方法形成食品包装材料 TiO₂ 阻隔层,可以提供与蒸发铝金属阻隔层相比的几个优点。例如,以上所示的试验结果表明,使用这里所述的网幅涂布机系统所形成的具有在约 30Å-70Å 范围内的厚度的 TiO₂ 阻隔层,在约 40 个-约 70 个 ALD 循环中得到适合于食品包装应用的 WVTR 值,这些能够用与美国 2007/0224348 A1 一致的相对简单和紧凑的辊对辊沉积系统来进行。比较起来,已知的蒸发铝金属膜具有约 200Å 或更高的厚度,并且蒸发和溅射氧化物以形成透明阻隔层如 SiO₂ 和 Al₂O₃,具有约 200Å-约 2000Å 的厚度。

[0059] 图 7 说明了对于在约 70-80°C 下形成的 60Å TiO₂ 阻隔层的低于 0.5 g/m²/天的 WVTR。类似的 WVTR 特性能够用在较低温度下沉积的低于 50Å 厚度的 TiO₂ 阻隔层获得。在其它实施方案中,通过厚度低于 100Å 的 TiO₂ 阻隔层的类似低温沉积能够实现低于 0.01 g/m²/天的 WVTR 值。此外,对于厚度低于 150Å 的 TiO₂ 阻隔层的低温沉积预期好于(低于)0.0001 g/m²/天的 WVTR 特性。

[0060] 另外,此处描述的方法同样能够产生具有适合于其它应用的 WVTR 的 TiO₂ 阻隔层,如薄膜太阳能 PV、OLED 照明和挠性电子设备的阻隔层,这些需要低于大约 10⁻⁵ g/m²/天的 WVTR。

[0061] 对于本领域中那些普通技术人员来说显而易见的是,在不脱离本发明的基本原理的情况下上述实施方案的细节可以作许多变化。本发明的范围因此是仅仅由所附权利要求来确定的。

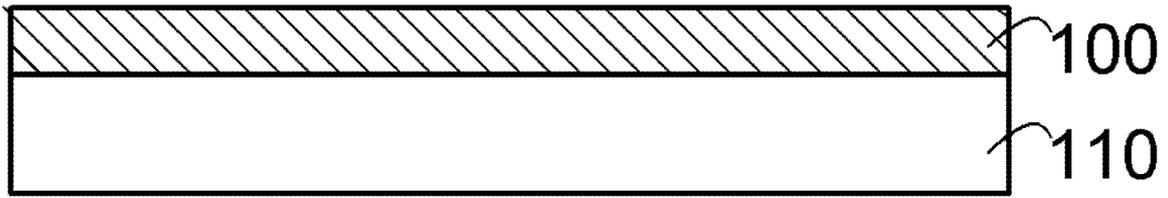


图 1

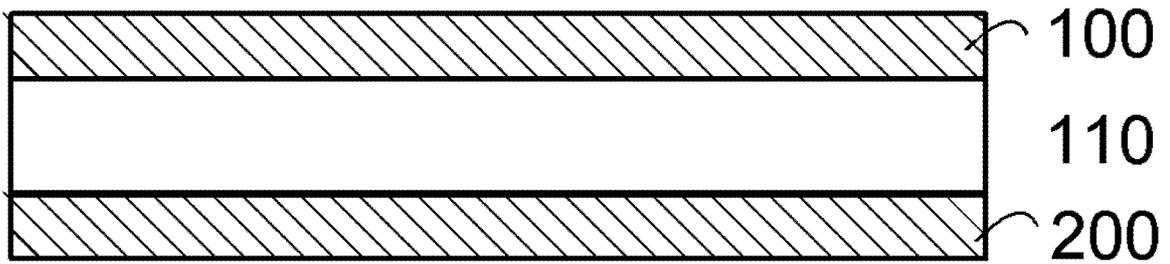


图 2

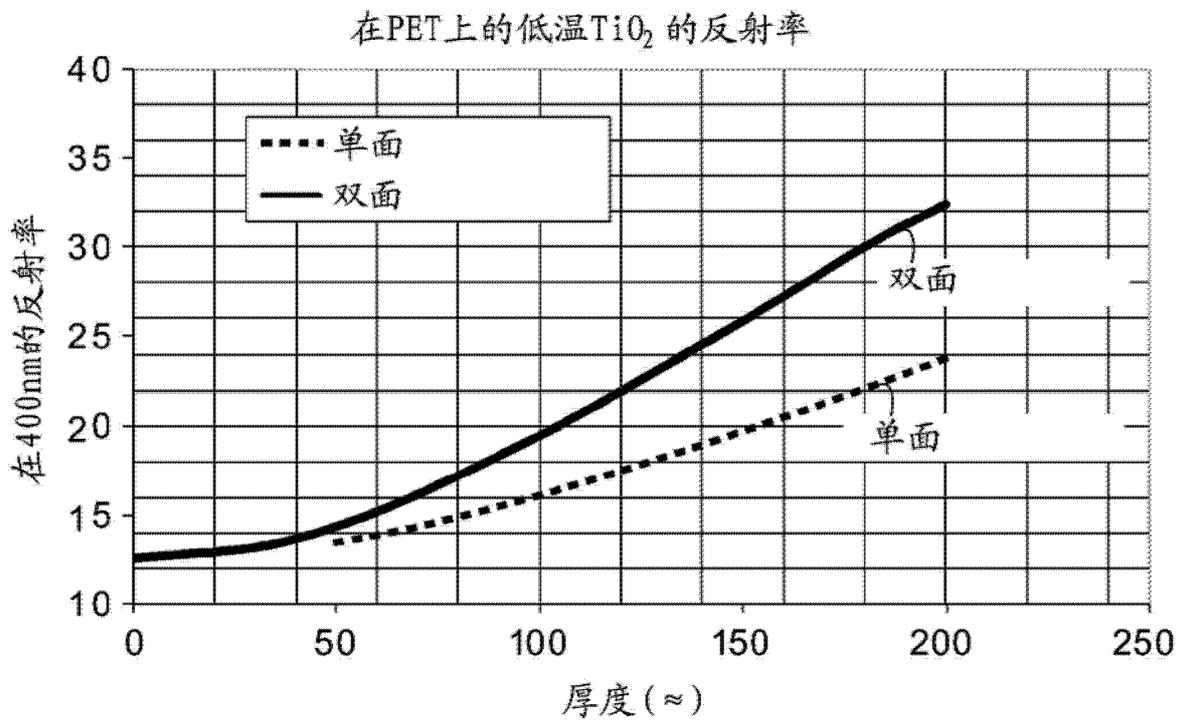


图 3

水蒸汽通过在0.005" PET膜上的ALD TiO₂膜的透过速率

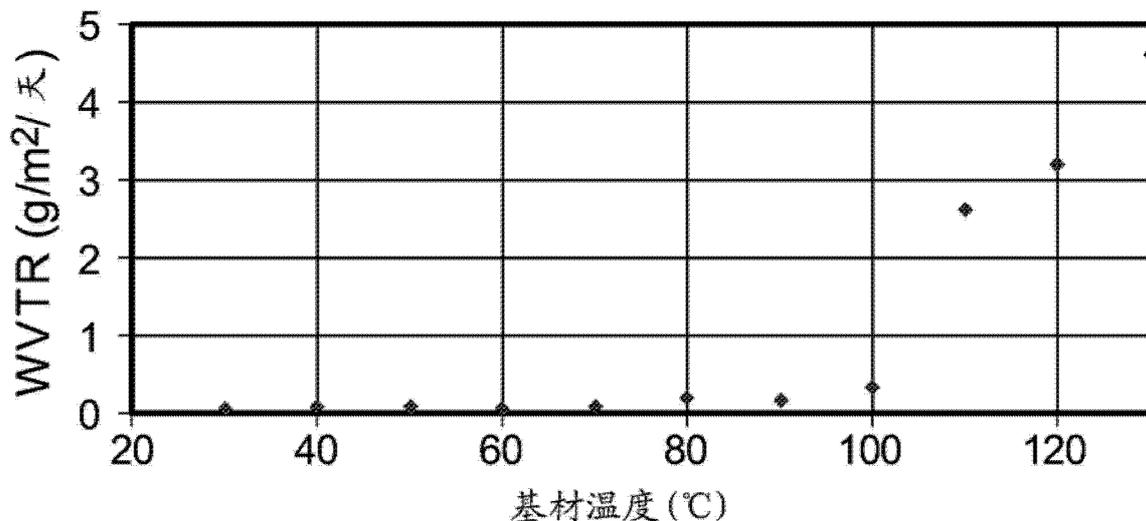


图 4

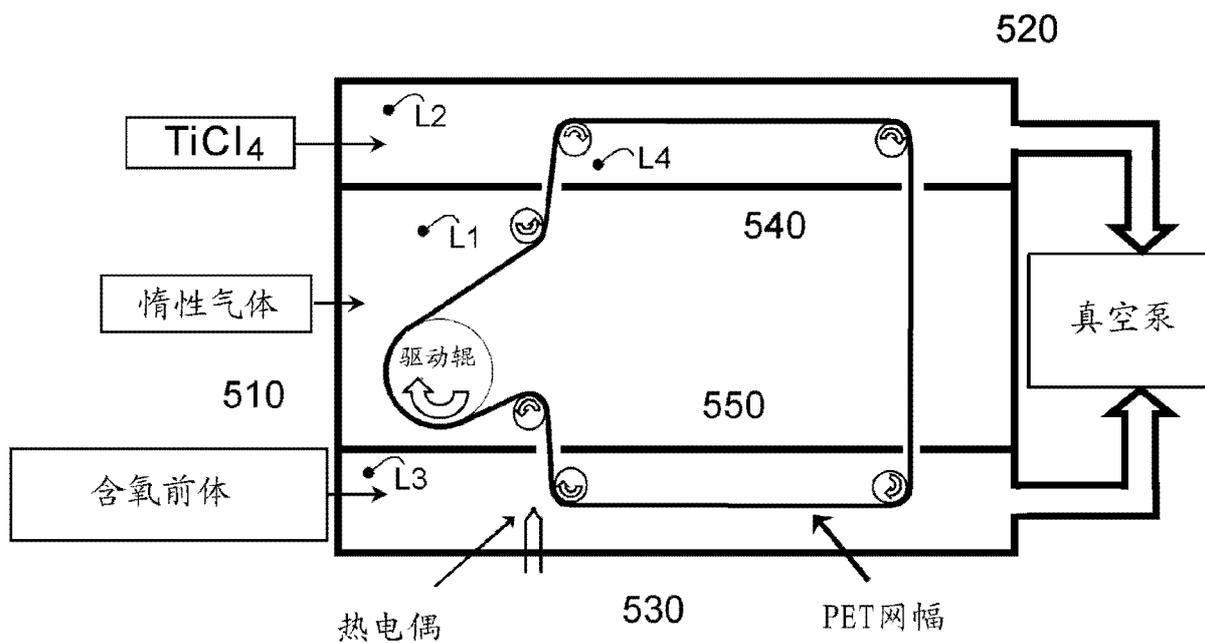


图 5

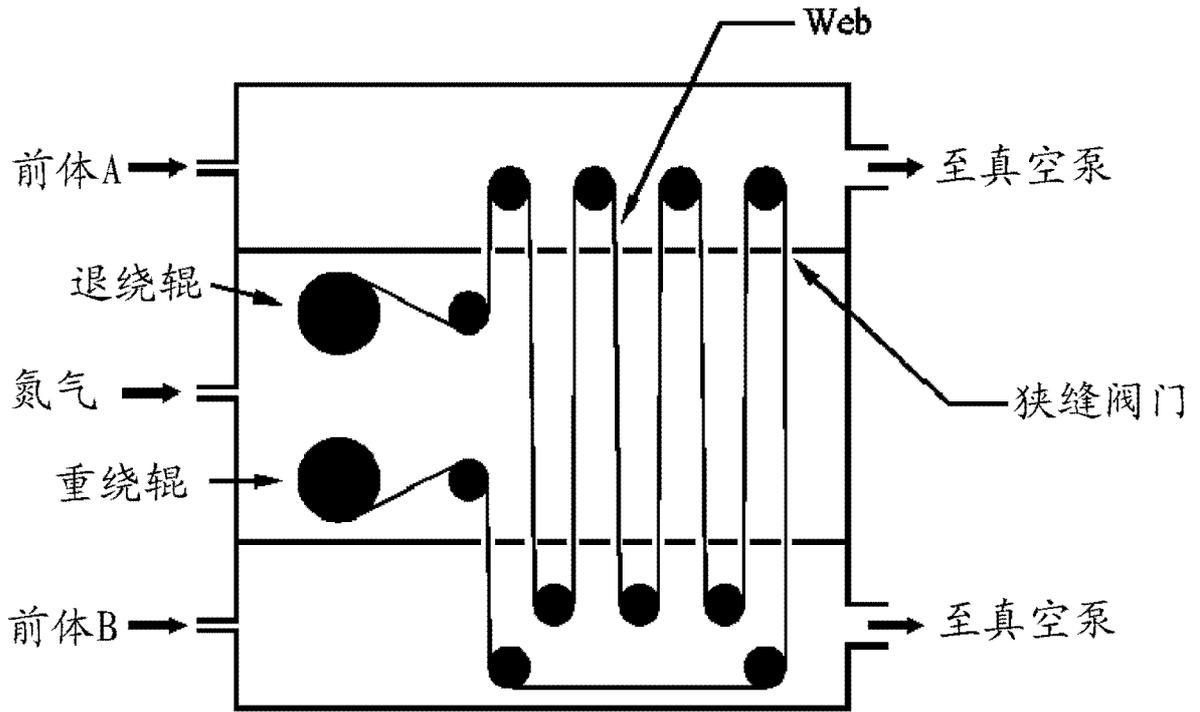


图 6

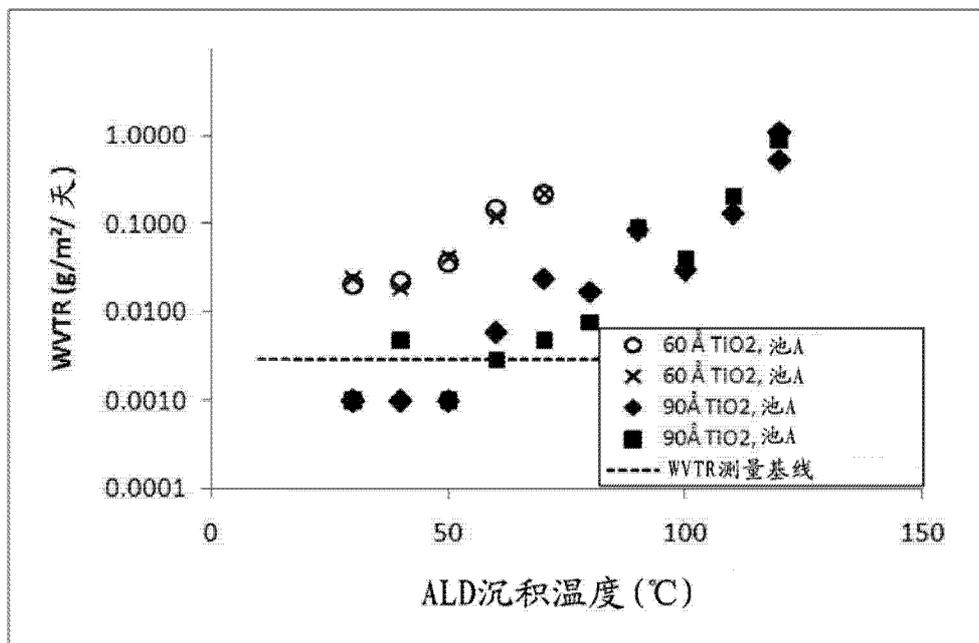


图 7

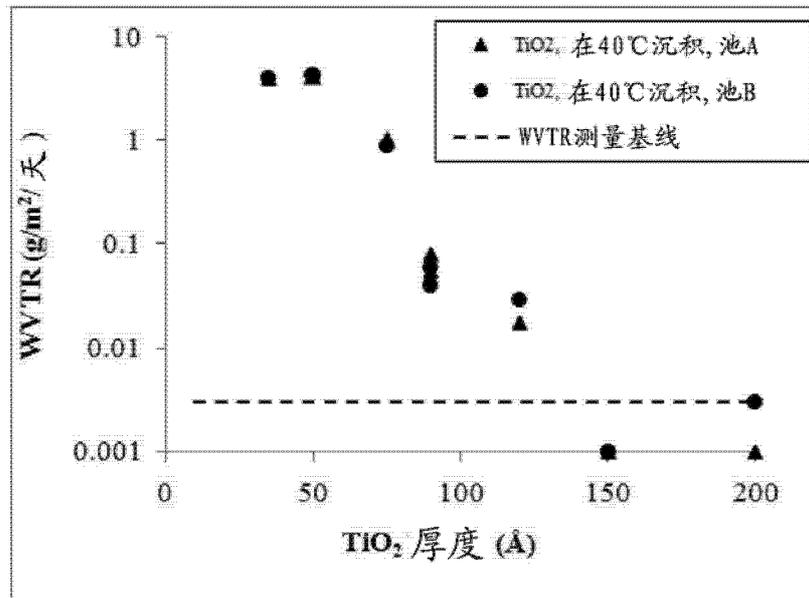


图 8