

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09K 3/10

B32B 27/06 H01L 33/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410017208.0

[43] 公开日 2005 年 1 月 12 日

[11] 公开号 CN 1563243A

[22] 申请日 2004.3.25

[21] 申请号 200410017208.0

[71] 申请人 复旦大学

地址 200433 上海市邯郸路 220 号

[72] 发明人 黄 维 彭锦雯 冯嘉春

[74] 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

代理人 陆 飞 盛志范

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 一种高热导性和高气密性的薄膜封装材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明为一种用于有机电致发光器件封装的高热导性和高气密性的薄膜材料及其制备方法。该薄膜材料是以聚合物为衬底，通过表面沉积技术形成的类金刚石膜为封装膜层的多层复合膜，类金刚石膜的厚度在 50 - 500nm。其结构可以是二层结构，也可以是三层结构，也可以是二层结构、三层结构的复合等，最多可以为 9 层。表面沉积技术可以是化学气相沉积和物理气相沉积等方法。用本发明的复合多层膜对以有机电致发光材料为基础的薄膜二极管和薄膜显示器进行封装，其散热性能和气密性能均大大提高，从而可大大延长器件的发光寿命、提高器件的稳定性。本发明材料也可用于其它微电子器件的柔性封装。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种高热导性和高气密性的薄膜封装材料，为多层复合膜，其特征在于由以柔性聚合物为衬底，通过表面镀膜沉积技术生成的类金刚石膜为封装层组成，其类金刚石膜层厚度为 50-500nm。

2、根据权利要求 1 所述的薄膜封装材料，其特征在于为二层结构或三层结构，其中，二层结构为柔性聚合物层+类金刚石膜层；三层结构为：类金刚石膜层+柔性聚合物层+类金刚石膜层，或者柔性聚合物层+类金刚石膜层+柔性聚合物层。

3、根据权利要求 1 所述的薄膜封装材料，其特征在于二层结构、三层结构之一或几种的复合，最多为 9 层。

4、根据权利要求 1-3 之一所述的薄膜封装材料，其特征在于所说聚合物衬底是聚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对萘二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚砒、透明聚氯乙烯、聚偏二氟乙烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物、乙烯-乙醇共聚物、聚丙烯腈、聚丙烯、聚乙烯、聚乙酸乙烯酯和聚硅氧烷类之一。

5、根据权利要求 1-3 之一所述的薄膜封装材料，其特征在于所说沉积所得到的类金刚石薄膜是：含氢无定形碳 a-C:H 和无定形碳 a-C 之一。

6、根据权利要求 1-3 之一所述的薄膜封装材料，其特征在于所说的沉积所得到的类金刚石薄膜是引入有不同元素的类金刚石薄膜：掺氮类金刚石、掺硅类金刚石、掺氟类金刚石、掺金属类金刚石之一。

7、一种如权利要求 1-6 所述的薄膜封装材料的制备方法，其特征在于采用物理气相沉积和化学气相沉积技术。

8、根据权利要求 7 所述的薄膜封装材料的制备方法，其特征在于激发方式采用：低能单碳离子束、碳和氩双离子束、离子镀、用碳靶/石墨靶的射频溅射或离子束辅助溅射、真空弧光放电和激光蒸镀；类金刚石膜的沉积技术采用：等离子增强化学气相沉积或磁控溅射；其中等离子增强化学气相沉积中的等离子发生器可以是射频激发、直流放电、微波等离子和电子回旋共振之一。

9、根据权利要求 7 所述的薄膜封装材料的制备方法，其特征在于所说的等离子增强化学气相沉积中的反应气体是在碳沉积时易发生类金刚石转变的碳氢小分子气体，或这些碳氢小分子气体的混合物。

10、根据权利要求 9 所述的薄膜封装材料的制备方法，其特征在于所说的碳氢小分子气体是甲烷、乙烯和乙炔，碳氢小分子气体的混合物可以是甲烷、乙烯和乙炔三种气体中

任何两种之间的混合物。

11、根据权利要求 9 所述的薄膜封装材料的制备方法,其特征在于还通入不同的气体: N_2 、 CF_4 和 H_4Si , 使形成类金刚石的结构对应为:含氮类金刚石 NDLC 或 CN_x 、含氟类金刚石 FDLC 和含硅类金刚石 Si DLC。

12、根据权利要求 8 所述的薄膜封装材料的制备方法,其特征在于磁控溅射所用的靶材碳^③为自然界中不同的纯碳物质:无定形碳或石墨。

一种高热导性和高气密性的薄膜封装材料及其制备方法

技术领域

本发明属薄膜材料技术领域，具体涉及一种具有良好的散热性、对氧气和湿气具有良好阻隔性的多层复合薄膜封装材料及其制备方法。这种薄膜材料适用于以有机发光材料为基础的薄膜二极管和薄膜显示器的封装。

背景技术

在信息显示技术中，有机电致发光显示及其显示器件（OLED），通过电流驱动有机半导体薄膜来达到发光和显示的目的，与液晶显示（LCD）相比，这种全新的显示技术具有更薄更轻、主动发光（既不需要背光源）、广视角、高清晰、响应快速、能耗低、低温和抗震性能优异、潜在的低制造成本以及柔性和环保设计等信息显示和器件制造所要求的几乎所有优异特征，被业界公认为是最理想和最具发展前景的下一代显示技术。尤其是其具备柔性设计的神奇特征，即有机薄膜二极管和薄膜显示器，使得令人神往的可折叠电视、电脑的制造成为可能。

早期 OLED 的稳定性差，使人们对其应用前景产生了怀疑。近年来在有机发光材料合成方面取得了突破性进展，如绿光材料的半衰期已达到 2~5 万小时，蓝光材料的半衰期也已超过 3 万小时，OLED 的发光亮度已经超过 $100,000\text{cd/m}^2$ ，并且已制成全彩色显示的 OLED 样品。但 OLED 的稳定性和寿命问题没有得到根本解决，并贯穿整个 OLED 研究的主线，其中有机薄膜二极管和薄膜显示器可以柔性封装，此类封装材料的特点就是在发生很大弯曲变形的同时可以保证材料的有效使用。

总结有机薄膜二极管和薄膜显示器贮存与工作期间，对稳定性存在严重威胁的化学反应有这样几种：损害阴极及阴极表面的化学反应、损害有机发光层及界面的化学和光化学反应、损害阳极及阳极表面的化学反应[Sheats JR, Roitman DB. Failure modes in polymer-based light-emitting diodes. Synthetic Metals, 1998, 95: 79-85.]，同时必须考虑有机薄膜二极管和薄膜显示器工作过程中散发的热，会加速上述化学反应。为此要使其在长期工作过程中的退化与失效得到抑制，稳定工作达到足够的寿命，除了有机发光材料自身的稳定性以外，对封装材料的热导性要求较高，要能及时将热量散发出去；与此同时氧气与水汽是这些化学反应的积极参与物质，会对封装材料的阻隔性提出极高的要求，起密封保护作用与结构支撑作用的封装材料就成了解决问题的另一个突破点。依靠高热导性和对氧

气和水汽的高阻隔性,确保器件在保存和使用过程中的可靠性,是一条延长稳定性与寿命必经的途径。

目前采用的薄膜封装材料有三类:一是使用厚度为 50 μm 的超薄玻璃[Mark DJA, Ong KS, Guenther E, et al. Ultrathin glass for flexible OLED application. Thin Solid Films. 2002, 417: 47-50.] (Schott, 德国制造),可以对包埋有 OLED 的柔性智能卡进行封装,超薄玻璃的成分有两种:一种是含有大量 BaO 和 Al_2O_3 的碱式硼玻璃,另一种是纯硼玻璃。但是超薄玻璃在柔性封装过程中不能单独使用,需要聚合物涂层来保护玻璃表面不受机械力的损害和化学试剂的侵蚀。二是合成全新的聚合物,专利 US2001015620 中提到柔性聚合物材料也有用合成全新的聚合物,聚对二亚甲基苯[Jeonga YS, Ratiera B, Molitona A, et al. UV-visible and infrared characterization of poly(p-xylylene) films for waveguide applications and OLED encapsulation. Synthetic Metals, 2002,127: 189-193.]。三是在聚合物衬底上沉积金属、无机氧化物陶瓷和疏水性聚合物,以提高其对氧、水的阻隔性。例如专利:General Electric Company 的 US6465953、IBM 的 US5952778、Emagin Corporation 的 WO02/071506 A 和 Affinito 的 US2001015620, 这些专利均使用先进的表面涂层修饰技术,对聚合物衬底的柔性薄膜表面进行物理和化学镀膜形成多层复合薄膜。

其中第三类多层复合膜作为薄膜封装材料最为普遍,并且由于聚合物衬底、沉积膜和镀膜沉积方法有多种可能,使得这类材料有很宽的性能范围,可从中进行选择与优化。对于聚合物衬底,US2001015620 和 WO0221557 中提出可以用 PET、PEN、PC、PI、PE、PP、PVC、PS、PMMA、PBT(聚对苯二甲酸丁二醇酯)、PSO(聚砜)、PES(聚对苯二乙基砜);在 IBM 的 US5952778 和 Affinito 的 US2001015620 这两个专利中要求聚合物为憎水性聚合物,如聚硅氧烷、PTFE 和支化聚烯烃(支化 PP、PE);对于沉积膜可以是下列四种物质[US5952778、WO02/071506 A1、US2001015620、US5693956、WO0221557 和 WO0205361]:无机氧化物可以是 SiO 、 SiO_x 、 SiO_2 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 MgO 、 HfO_2 、 Ta_2O_5 、 AlN 、 SiN 、 SiC 、 SiON 、和 ITO;疏水性聚合物可以是聚硅氧烷、PTFE、支化聚烯烃(如 PE、PP);钝化金属为稳定的金属金、银、铝和铟中一种;聚合物层可以是:PET、PE、PP、丙烯酸树脂或甲基丙烯酸树脂;对于沉积方法,针对不同的沉积物所使用的沉积方法各不相同:无机氧化物沉积方法有热蒸镀、等离子化学气相沉积、溅射、电子束蒸镀和电子回旋共振源-等离子增强化学气相沉积(ECR-PECVD);钝化金属沉积方法有离子束沉积、电子束沉积、化学气相沉积、等离子束沉积、溅射和热蒸镀;聚合物沉积方法有等离子增强化学气相沉积、液态单体扩散和闪蒸,以及以上三种相结合的沉积方法。

聚合物膜与无机物膜相比,前者具有较好的柔韧性、与聚合物衬底结合较为牢固,但

在导热性与气体阻隔性方面远不如后者，这是高分子与小分子材料源自结构的必然结果，而类金刚石(DLC)在无机物中又独树一帜，它自身的优良性质较之无机氧化物和陶瓷又更胜一筹，将 DLC 沉积在聚合物衬底上形成高热导性与高致密性的薄膜封装材料用于有机薄膜二极管和薄膜显示器进行封装还未见报导。

发明内容

本发明的目的在于提出一种具有高热导性和高气密性的薄膜封装材料及其制备方法。使该材料用于薄膜二极管和薄膜显示器封装，在散热性方面、对氧气和湿气的阻隔性方面均有进一步提高，从而确保器件在保存和使用过程中的可靠性。

本发明提出的薄膜封装材料，是以柔性聚合物为衬底、通过表面镀膜沉积技术生成的类金刚石薄膜为封装层组成的多层复合膜，类金刚石薄膜层的厚度为 50-500nm。

本发明提出的多层复合薄膜封装材料，利用在所有物质中热导率和电阻率最高的金刚石，可以大大缩小原来元件中用于散热的部件尺寸，不仅解决了导热问题，而且也提供了制作超大规模集成电路和超薄多层有机电子器件叠合的可能，膜层对器件也起到了绝缘保护的作用，避免了元件之间的相互干扰。利用类金刚石薄膜天然具有的高热导性(热导率 669.89~2009.66W/(m·℃)，是铜的五倍)与高致密性，不但为其提供了结构支撑，还防止了环境灰尘、油污玷污与水汽侵入，免受温度、冲击等外界因素的影响和损坏，有较高的散热能力，可很大程度上提高阻隔氧气和湿气的的能力，此外金刚石具有强的共价键和紧密的晶体结构，有很高的硬度和刚度，宽的透光波段，保持高度的可见光透过率，很低的热膨胀系数，优良的电学性能，抗辐射以及耐各种化学酸碱腐蚀等，因此该复合膜作为封装材料，可在整体上提高薄膜二极管和薄膜显示器的稳定性与寿命。

复合膜的结构可以是多层结构，最多可达九层。以二层结构(A型)和三层结构(B型，C型)为例，二层结构中衬底材料为透明的柔性聚合物，在其上镀一层类金刚石薄膜，即为 Polymer + DLC (A型)；三层结构也称三明治结构，又分为两种，一种是在柔性衬底上双面各镀一层类金刚石形成三层结构 DLC + Polymer + DLC (B型)，另一种是在前述 A 型的两层结构上再沉积一层聚合物层，形成三层结构 Polymer + DLC + Polymer (C型)。其它多层结构的复合膜可以是 A 型结构、B 型结构、C 型结构中一种或几种的复合。

作为衬底的聚合物膜材料可以是：聚酰亚胺(PI)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚碳酸酯(PC)、聚酰胺(PA)、聚砜(PSO)、透明聚氯乙烯(PVC)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)、乙烯-乙醇共聚物(EVAL)、聚丙烯腈(PAN)、聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚乙酸乙烯酯(PVAc)和聚硅氧烷类等透明材料。

沉积所得到的类金刚石的结构可以是：含氢无定形碳 a-C:H 和无定形碳 a-C 两种。

类金刚石可以通过引入不同元素进行改性：掺氮类金刚石(NDLC 或 CN_x)，掺硅类金刚石(SiDLC)，掺氟类金刚石(FDLC)，掺金属类金刚石(MeDLC)。

类金刚石薄膜的沉积方法，可以采用先进的表面沉积技术，即物理气相沉积 (PVD) 和化学气相沉积 (CVD) 技术。

具体为，激发方式可以是：低能单碳离子束、碳和氩双离子束、离子镀、用碳靶/石墨靶的射频溅射或离子束辅助溅射、真空弧光放电和激光蒸镀。DLC 的沉积技术可以是：等离子增强化学气相沉积 (PECVD) 和磁控溅射(MSPVD)。其中等离子增强化学气相沉积中的等离子发生器可以是射频激发、直流放电、微波等离子和电子回旋共振；PECVD 的反应性气体可以是在碳沉积时易发生类金刚石转变的碳氢小分子气体，也可以是些小分子气体的混合物。例如是 CH₄、C₂H₄、C₂H₂、CH₄ 加 C₂H₄ 的混合气体、CH₄ 加 C₂H₂ 的混合气体以及 C₂H₄ 加 C₂H₂ 的混合气体。在通入反应气体时，可以带入不同的掺杂元素(如氮、硅、氟、金属等)，对类金刚石的成分进行调节，以获得改性的类金刚石膜层。其中等离子增强化学气相沉积技术以在低温下实现化学气相沉积为特点，用于对热敏感的衬底材料例如聚合物中最好。

通过沉积 DLC 的方法，在聚合物衬底上形成一层 50-500 nm 的类金刚石薄膜。该 DLC 薄膜可大大提高薄膜封装材料的热导性与气密性，同时保持高度的可见光透过率和可弯曲柔性。该薄膜封装材料特别适用于以有机发光材料为基础的薄膜二极管和薄膜显示器的封装。同样适合于其它对散热和气密性有较高要求的微纳电子器件的柔性封装。

具体实施方式

以下通过实施例对本发明作进一步说明。

实施例 1

将聚酰亚胺 PI 薄膜用丙酮和去离子水在超声波清洗机中将表面清洗干净，将其放入等离子增强化学气相沉积体系 (PECVD) 中，通入 CH₄ 气体，进行等离子增强化学气相沉积反应，15min 后取出，在此过程中要控制以下工艺参数：射频源频率 13.56MHz、射频源功率范围 50~150W、压力要小于 7.5×10^{-5} Torr、气体流速范围 20~80sccm。即在 PI 衬底上形成一层致密的 DLC 膜 (A 型)，膜厚约 200 nm。形成的 PI 复合膜，热导率与未镀 DLC 的 PI 相比，增大约 180%，氧气透过率和水蒸汽透过率降低 100 倍。这种高热导性气密性的薄膜封装材料对含有阴极、空穴传输层、发光层、电子传输层及阳极的多层有机薄膜显示器进行封装，与没有镀 DLC 的 PI 作为封装材料在相同条件、相同工艺下制得的器件相比，器件发光寿命延长约 100%。

实施例 2

其它如实施例 1, 对有机薄膜二极管进行封装, 与没有镀 DLC 的 PI 作为封装材料在相同条件、相同工艺下制得的器件相比, 器件发光寿命延长约 110%。

实施例 3

聚合物 PI 薄膜表面的沉积如实施例 1, 将沉积有 DLC 的一面同实施例 1 再进行一次等离子增强化学气相沉积, 制备出 PI 衬底上两面均有一层致密的 DLC 膜的 B 型三明治式复合薄膜封装材料, 膜厚约为 200 nm。此 B 型三明治式材料, 热导率与未镀 DLC 的 PI 相比, 增大约 190%, 氧气透过率和水蒸汽透过率降低 800 倍。这种极高热导性气密性的薄膜封装材料, 对薄膜显示器进行封装, 与没有镀 DLC 的 PI 作为封装材料在相同条件、相同工艺下制得的器件相比, 器件发光寿命延长约 135%。

实施例 4

聚合物 PI 薄膜表面的沉积如实施例 1, 将沉积有 DLC 的同一面再形成一聚合物层, 方法是将丙烯酸类环氧树脂与光引发剂的混合物倒于其上, 流延成膜, 紫外光照引发使之聚合, 在 PI 的 DLC 表面上形成环氧树脂薄膜, 膜厚约为 300 nm。。制备出 PI 衬底上有一层致密的 DLC 膜外加一层平衡应力的环氧树脂层, 即 C 型三明治式复合薄膜封装材料, 此 C 型三明治式材料, 热导率与未镀 DLC 的 PI 相比, 增大约 180%, 氧气透过率和水蒸汽透过率降低 100 倍。这种高热导气密性的薄膜封装材料, 对多层有机薄膜显示器进行封装, 与没有镀 DLC 和环氧树脂薄膜的 PI 作为封装材料在相同条件、相同工艺下制得的器件相比, 器件发光寿命延长约 100%, 同时与 B 型三明治式复合薄膜相比, 不易发生应力开裂。

实施例 5

其它如实施例 1-4, 等离子增强化学气相沉积体系 (PECVD) 中, 通入反应气体为 C_2H_4 。

实施例 6

其它如实施例 1-4, 等离子增强化学气相沉积体系 (PECVD) 中, 通入反应气体为 C_2H_2 。

实施例 7

其它如实施例 1-4, 等离子增强化学气相沉积体系 (PECVD) 中, 通入反应气体为 CH_4 和 C_2H_4 的混合气体。

实施例 8

其它如实施例 1-4, 等离子增强化学气相沉积体系 (PECVD)中, 通入反应气体为 CH_4 和 C_2H_2 的混合气体。

实施例 9

其它如实施例 1-4, 等离子增强化学气相沉积体系 (PECVD)中, 通入反应气体为 C_2H_4 和 C_2H_2 的混合气体。

实施例 10

其它如实施例 1-9, 在等离子增强化学气相沉积体系 (PECVD)中, 增加气体 N_2 , 形成的是含氮类金刚石 NDLC 或 CN_x 。

实施例 11

其它如实施例 1-9, 在等离子增强化学气相沉积体系 (PECVD)中, 增加气体 CF_4 , 形成的是含氟类金刚石 FDLC。

实施例 12

其它如实施例 1-9, 在等离子增强化学气相沉积体系 (PECVD)中, 增加气体 H_4Si , 形成的是含硅类金刚石 Si DLC。

实施例 13

其它如实施例 1-4, 类金刚薄膜是溅镀在 PI 上的, 即将清洗过的 PI 放入磁控溅射物理气相沉积体系 (MSPVD)中, 使用碳靶, 进行类金刚薄膜的溅镀, 30min 后取出, 在此过程中要控制以下工艺参数: 射频源频率 13.56MHz、射频源功率范围 100~500W、压力范围 $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-6}$ Torr。即在 PI 衬底上形成一层致密的 DLC 膜, 膜厚约 100 nm。

实施例 14

其它如实施例 13, 使用石墨靶。

实施例 15

其它如实施例 1-14, 柔性衬底聚合物为聚对苯二甲乙二醇酯 (PET)。

实施例 16

其它如实施例 1-14, 柔性衬底聚合物为聚对苯二甲丁二醇酯 (PBT)。

实施例 17

其它如实施例 1-14, 柔性衬底聚合物为聚碳酸酯 (PC)。

实施例 18

其它如实施例 1-14, 柔性衬底聚合物为尼龙 6 (PA-6)。

实施例 19

其它如实施例 1-14, 柔性衬底聚合物为乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)。

实施例 20

其它如实施例 1-19, 复合膜为五层结构, 由 1 个二层结构 (A 型) 和 1 个三层结构 (B 型) 叠加而成。

实施例 21

其它如实施例 1-19, 复合膜为九层结构, 由 2 个三层结构 (A 型) 和 1 个三层结构 (B 型) 叠加而成。

上述实施你 5-实施例 21 获得的多层复合膜, 用作封装材料, 其热导率均有很大提高, 而对氧气和水汽的透过率均有很大降低, 使器件的发光寿命延长一倍以上。