



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101743267 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 25

(21) 申请号 200880018484. 5
 (22) 申请日 2008. 06. 02
 (30) 优先权数据
 10-2007-0053767 2007. 06. 01 KR
 (85) PCT申请进入国家阶段日
 2009. 12. 01
 (86) PCT申请的申请数据
 PCT/KR2008/003091 2008. 06. 02
 (87) PCT申请的公布数据
 W02008/147163 EN 2008. 12. 04
 (73) 专利权人 LG 化学株式会社
 地址 韩国首尔
 (72) 发明人 黄樯渊 金东烈 金琪哲 柳相旭
 李昊俊 马承乐 高明根
 (74) 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理
 有限公司 11225
 代理人 黄丽娟 朱梅
 (51) Int. Cl.
 C08J 5/18 (2006. 01)
 (56) 对比文件
 CN 1695257 A, 2005. 11. 09, 说明书第 4 页第

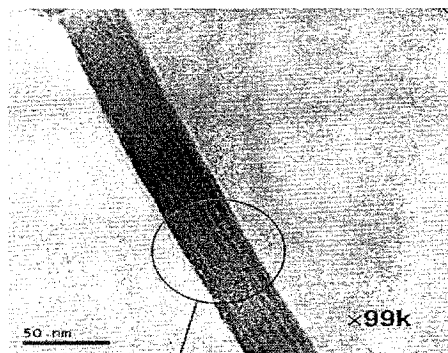
9 行至第 8 页第 17 行, 权利要求书.
 JP 特开 2004-330623 A, 2004. 11. 25, 权利
 要求书.
 US 5876788 A, 1999. 03. 02, 权利要求书, 附
 图及附图说明.
 WO 2006082794 A1, 2006. 08. 10, 说明书第
 [0068]-[0069]、[0071]、[0125]、[0129]-[0132]、
 [0134] 段.
 JP 特开 2002-100469 A, 2002. 04. 05, 说明
 书第 [0011]-[0025] 段, 权利要求书.

审查员 裴少平

权利要求书3页 说明书8页 附图6页

(54) 发明名称
 多层膜及其制造方法

(57) 摘要
 本发明提供了一种多层膜, 包括基质层和设
 置于该基质层的至少一面的多层, 所述多层具有
 两个或多个通过使用单一靶材料形成的子层; 及
 其制造方法。



在多沉积层中观察到的, 距离为 4-5nm 的反复形成的无机材料层

1. 一种多层膜,包括基质层;和设置于所述基质层的至少一面上的多层,所述多层具有两个或多个反复堆叠的通过使用单一靶材料形成的子层,其中所述基质层为塑料膜,

其中,在两个或多个子层中,至少两个子层具有彼此不同的厚度,且至少一个子层具有 0.1 ~ 50nm 的厚度,且其他子层具有 0.1 ~ 10nm 的厚度,

其中在两个或多个子层中,具有不同厚度的两个子层交替堆叠,并且其中,两个或多个子层之间的每种元素含量的差异为 3at% 或更低。

2. 一种多层膜,包括基质层;和设置于基质层的至少一面上的多层,其中所述多层具有两个或多个子层的反复堆叠结构,所述子层通过使用选自硅、铝、锡、钛、镍、钨、其氧化物、其氮化物和其碳化物中的一种或多种层组成材料形成,

其中,在两个或多个子层中,至少两个子层具有彼此不同的厚度,且至少一个子层具有 0.1 ~ 50nm 的厚度,且其他子层具有 0.1 ~ 10nm 的厚度,

其中在两个或多个子层中,具有不同厚度的两个子层交替堆叠,并且两个或多个子层之间的每种元素含量的差异为 3at% 或更低。

3. 根据权利要求 1 所述的多层膜,其中,所述单一靶材料包括选自硅、铝、锡、钛、镍、钨、其氧化物、其氮化物和其碳化物中的一种或多种。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的多层膜,其中,两个或多个子层之间的每种元素含量的差异为 0 ~ 1at%。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的多层膜,其中,两个或多个子层之间的每种元素含量的差异为 1 ~ 3at%。

6. 根据权利要求 2 或 3 所述的多层膜,其中,每个子层的元素组分包括硅 (Si) 和氮 (N),且硅 (Si) 比氮 (N) 的元素比例 (Si/N) 为 1 ~ 20。

7. 根据权利要求 2 或 3 所述的多层膜,其中,每个子层的元素组分包括硅 (Si) 和氮 (N),且硅 (Si) 比氮 (N) 的元素比例 (Si/N) 为 1.7 ~ 15。

8. 根据权利要求 2 或 3 所述的多层膜,其中,每个子层的元素组分包括氧 (O) 和氮 (N),且氧 (O) 比氮 (N) 的元素比例 (O/N) 为 0.1 ~ 30。

9. 根据权利要求 2 或 3 所述的多层膜,其中,每个子层的元素组分包括氧 (O) 和氮 (N),且氧 (O) 比氮 (N) 的元素比例 (O/N) 为 1.4 ~ 26。

10. 根据权利要求 2 或 3 所述的多层膜,其中,每个子层的元素组分包括氧 (O) 和硅 (Si),且氧 (O) 比硅 (Si) 的元素比例 (O/Si) 为 0.1 ~ 2。

11. 根据权利要求 2 或 3 所述的多层膜,其中,每个子层的元素组分包括氧 (O) 和硅 (Si),且氧 (O) 比硅 (Si) 的元素比例 (O/Si) 为 0.8 ~ 1.7。

12. 根据权利要求 2 或 3 所述的多层膜,其中,每个子层元素组分包括硅 (Si)、氮 (N) 和氧 (O),硅 (Si) 比氮 (N) 的元素比例 (Si/N) 为 1 ~ 20,且氧 (O) 比氮 (N) 的元素比例 (O/N) 为 0.1 ~ 30。

13. 根据权利要求 2 或 3 所述的多层膜,其中,每个子层元素组分包括硅 (Si)、氮 (N) 和氧 (O),硅 (Si) 比氮 (N) 的元素比例 (Si/N) 为 1.7 ~ 15,且氧 (O) 比氮 (N) 的元素比例 (O/N) 为 1.4 ~ 26。

14. 根据权利要求 2 或 3 所述的多层膜,其中,每个子层元素组分包括硅 (Si)、氮 (N) 和氧 (O),硅 (Si) 比氮 (N) 的元素比例 (Si/N) 为 1 ~ 20,氧 (O) 比氮 (N) 的元素比例 (O/N) 为 0.1 ~ 30。

N) 为 0.1 ~ 30, 且氧 (O) 比硅 (Si) 的元素比例 (O/Si) 为 0.1 ~ 2。

15. 根据权利要求 2 或 3 所述的多层膜, 其中, 每个子层元素组分包括硅 (Si)、氮 (N) 和氧 (O), 硅 (Si) 比氮 (N) 的元素比例 (Si/N) 为 1.7 ~ 15, 氧 (O) 比氮 (N) 的元素比例 (O/N) 为 1.4 ~ 26, 且氧 (O) 比硅 (Si) 的元素比例 (O/Si) 为 0.8 ~ 1.7。

16. 根据权利要求 2 或 3 所述的多层膜, 其中, 基于组成每个子层的总元素含量, 每个子层的元素组分包括 30 ~ 50at% 的硅 (Si)、10 ~ 65at% 的氧 (O) 和 1 ~ 50at% 的氮 (N)。

17. 根据权利要求 2 或 3 所述的多层膜, 其中, 基于组成每个子层的总元素含量, 每个子层的元素组分包括 30 ~ 50at% 的硅 (Si)、10 ~ 65at% 的氧 (O)、1 ~ 50at% 的氮 (N) 和大于 0 ~ 5at% 的碳 (C)。

18. 根据权利要求 2 或 3 所述的多层膜, 其中, 每个子层具有由下列公式 1 表示的氧 (O) 和氮 (N) 比硅 (Si) 为 0.5 ~ 1 的元素比例,

(公式 1)

$$(O_2 + N_{4/3}) / Si。$$

19. 根据权利要求 1 或 2 所述的多层膜, 其中, 所述多层具有 10 ~ 5000nm 的厚度。

20. 根据权利要求 1 或 2 所述的多层膜, 进一步包括设置于所述多层的至少一面上的涂层。

21. 一种显示器件, 包括根据权利要求 1 或 2 所述的多层膜。

22. 一种太阳能电池器件, 包括根据权利要求 1 或 2 所述的多层膜。

23. 一种制造根据权利要求 1 至 20 中任一项多层膜的方法, 包括通过使用单一靶材料形成两个或多个子层的步骤, 从而在基质层的至少一面上形成具有两个或多个子层的多层, 其中, 两个或多个子层之间的每种元素含量的差异为 3at% 或更低,

其中, 在两个或多个子层中, 至少两个子层具有彼此不同的厚度, 且至少一个子层具有 0.1 ~ 50nm 的厚度, 且其他子层具有 0.1 ~ 10nm 的厚度,

其中在两个或多个子层中, 具有不同厚度的两个子层交替堆叠。

24. 根据权利要求 23 所述的制造多层膜的方法, 其中, 所述单一靶材料包括选自硅、铝、锡、钛、镍、钨、其氧化物、其氮化物和其碳化物中的一种或多种。

25. 根据权利要求 23 所述的制造多层膜的方法, 其中, 两个或多个子层之间的每种元素含量的差异为 0 ~ 1at%。

26. 根据权利要求 23 所述的制造多层膜的方法, 其中, 两个或多个子层之间的每种元素含量的差异为 1 ~ 3at%。

27. 根据权利要求 24 所述的制造多层膜的方法, 其中, 每个子层元素组分包括硅 (Si)、氮 (N) 和氧 (O), 硅 (Si) 比氮 (N) 的元素比例 (Si/N) 为 1 ~ 20, 氧 (O) 比氮 (N) 的元素比例 (O/N) 为 0.1 ~ 30, 且氧 (O) 比硅 (Si) 的元素比例 (O/Si) 为 0.1 ~ 2。

28. 根据权利要求 24 所述的制造多层膜的方法, 其中, 每个子层元素组分包括硅 (Si)、氮 (N) 和氧 (O), 硅 (Si) 比氮 (N) 的元素比例 (Si/N) 为 1.7 ~ 15, 氧 (O) 比氮 (N) 的元素比例 (O/N) 为 1.4 ~ 26, 且氧 (O) 比硅 (Si) 的元素比例 (O/Si) 为 0.8 ~ 1.7。

29. 根据权利要求 24 所述的制造多层膜的方法, 其中, 基于组成每个子层的总元素含量, 每个子层的元素组分包括 30 ~ 50at% 的硅 (Si)、10 ~ 65at% 的氧 (O) 和 1 ~ 50at% 的氮 (N)。

30. 根据权利要求 24 所述的制造多层膜的方法,其中,基于组成每个子层的总元素含量,每个子层的元素组分包括 30 ~ 50at% 的硅 (Si)、10 ~ 65at% 的氧 (O)、1 ~ 50at% 的氮 (N) 和大于 0 ~ 5at% 的碳 (C)。

31. 根据权利要求 23 所述的制造多层膜的方法,其中,在氮气和氧气的混合反应气体中使用氮化硅 (Si_3N_4) 作为单一靶材料沉积两个或多个子层。

32. 根据权利要求 31 所述的制造多层膜的方法,其中,基于总工艺气体,所述氮气和氧气的混合反应气体以大于 0 和小于 60% 的比例使用。

33. 根据权利要求 31 所述的制造多层膜的方法,其中,氮气和氧气的混合反应气体中含有的氧气和氮气的比例是 1:100 ~ 80:30。

34. 根据权利要求 23 所述的制造多层膜的方法,其中,形成两个或多个子层的步骤在 0.5 ~ 20mTorr 的压力下进行。

35. 根据权利要求 23 所述的制造多层膜的方法,进一步包括在所述多层的至少一面上形成涂层的步骤。

多层膜及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种多层膜及其制造方法,其中,该多层具有优异的气体和水汽阻隔性能以及透光率。

[0002] 本发明要求享有于 2007 年 6 月 1 日提交的韩国专利申请 No. 2007-0053767 的优先权,并在此将其公开的全部内容通过引用方式并入本申请。

背景技术

[0003] 用于制造有机或无机发光器件、显示器件、太阳能电池器件等的内部电子器件,因环境中的化学物质如氧气和水汽而必须受到保护。传统上,用玻璃板作为基质材料或覆盖片以保护内部化学敏感的电子器件。玻璃板具有的优点在于其显示出包括透光率,热膨胀系数和耐化学性的令人满意的性能。但是,由于其往往容易破裂、重且坚硬,在处理和设计的简便性上受到一些限制。

[0004] 最近,由于塑料基质在重量,抗冲击性和柔韧性方面比玻璃板更为优越,许多研究致力于用塑料替代品取代用作此电子器件基质材料的玻璃板。然而,商用塑料薄膜相比玻璃基质显示出低劣的性能,因此,有必要改善其物理性能,特别是气体的阻隔性能以取代之。

[0005] 为了提高电子器件用的基质的气体阻隔性能,有机或无机材料通常通过如溅射法、化学气相沉积法以及溶胶凝胶涂覆方法的各种方法涂覆并沉积。随着基质上沉积涂层厚度的增加,气体的阻隔性可提高,但透光率降低。此外,残余应力随着厚度增加,从而导致裂缝的发展和柔韧性降低。为了克服这些缺点,已经公开了具有多对交替的无机和高分子材料层 (Barix™) 的气体阻隔结构,但其具有沉积的无机和高分子材料层之间容易出现剥离的问题。

[0006] 最近,在美国专利 No. US7,015,640B2(通用电气)中,公开的是一种通过使用等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 控制注入的原料气体的组分而具有交替的有机和无机材料的气体阻隔层,其中,涂层材料组成从第一层到第二层连续变化,从而解决了沉积的无机/有机材料层 (Barix™) 之间剥离的问题。然而,由于 PECVD 设备的体积增加,很难以预计的即时方式适当地控制设备内的气体反应物。因此,每层的组成和厚度不容易按照设计控制。这些问题在如滚动式沉积工艺连续工艺中可能变得更加严重。此外,在 PECVD 工艺中还存在使用如硅烷的危险物的缺点,且使用更安全的原材料可导致不希望的杂质在沉积层中的增加。

发明内容

[0007] 技术问题

[0008] 因此,本发明的目的是提供一种多层膜,其具有优异的气体和水汽阻隔性能以及透光率,及其制造方法。

[0009] 技术方案

[0010] 本发明提供了一种多层膜,包括基质层和设置于基质层的至少一面的多层,所述多层具有两个或多个通过使用单一靶材料形成的子层。

[0011] 本发明提供了一种多层膜,包括基质层;和设置于基质层的至少一面的多层,其中多层具有两个或多个子层的堆叠结构,该子层通过使用选自硅、铝、锡、钛、镍、钨、其氧化物、其氮化物及其碳化物中的一种或多种层组成材料形成,且两子层之间的每种元素含量的差异为 3at%或更低。

[0012] 本发明提供了一种制造该多层膜的方法,包括通过使用单一靶材料形成两个或多个子层以在基质层的至少一面上形成具有两个或多个子层的多层的步骤。

[0013] 有益效果

[0014] 根据本发明的多层膜具有优异的气体和水汽阻隔性能以及透光率,因此在如发光器件、显示器件和太阳能电池器件的电子器件中可用作基质材料、防护盖和封装材料。

附图说明

[0015] 图 1 是说明可用于制造本发明的多层的沉积设备的原理图 150;

[0016] 图 2 是说明图 1 的改进沉积设备的原理图 250;

[0017] 图 3 是通过在基质层 320 上形成多层 310 而制造的多层膜的横截面图 350;

[0018] 图 4 是通过使用粘合层 410 粘附两个多层膜 350 而制造的多层膜的横截面图 450;

[0019] 图 5 是通过在形成于多层膜 350 或 450 上的电路层 420 上形成多层 310 而制造的电子器件的横截面图 550;

[0020] 图 6 是通过在形成于如玻璃和半导体晶片的基质材料 430 上的电路层 420 上堆叠多层膜 350 或 450 而制造的电子器件的横截面图 650;

[0021] 图 7 是根据本发明的实施例 1 的多层的横截面图,在多沉积层中观察到的,距离为 4 ~ 5nm 的反复形成的无机材料层;

[0022] 图 8 是根据本发明的实施例 2 的多层的横截面图;

[0023] 图 9 是根据本发明的实施例 3 的多层的横截面图;以及

[0024] 图 10 是根据本发明的实施例 4 的多层的横截面图,在多沉积层中观察到的,距离为 2 ~ 3nm 的反复形成的无机材料层。

具体实施方式

[0025] 根据本发明的多层膜包括基质层和设置于基质层的至少一面的多层,所述多层具有两个或多个通过使用单一靶材料形成的子层。

[0026] 优选的基质层为具有优异柔韧性的基质层。如果需要,为了制造出透明的多层膜,根据其目的,可使用塑料膜,或优选可使用玻璃片、半导体晶片、或复合树脂组合物、或使用金属制备的基质材料。

[0027] 用于基质层塑料膜的合适材料的例子为选自聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚芳酯、聚醚砜 (PES)、聚碳酸酯 (PC)、聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN)、聚酰亚胺 (PI)、聚芳酯和环氧树脂中的一种或多种。

[0028] 为了提高机械性能和热性能,用于基质层的塑料膜可在以下简单填充物或纤维型填充物的协助下形成复合树脂组合物。

[0029] 优选的简单填充物的例子包括金属、玻璃粉末、金刚石粉、氧化硅、粘土、磷酸钙、磷酸镁、硫酸钡、氟化铝、硅酸钙、硅酸镁、硅酸钡、碳酸钡、氢氧化钡和硅酸铝。

[0030] 此外,优选的纤维型填充物的例子包括玻璃纤维和玻璃织物纤维。

[0031] 用于基质层的金属的优选例子包括选自不锈钢、铜和铝中的一个或多个。

[0032] 由两个或多个子层形成的多层,和 2 个子层可通过使用一个单一靶材料而不是多个靶材料形成。

[0033] 在这方面,单一靶材料的使用意味着每个子层不是通过使用不同靶材料形成,而是通过使用单一靶材料,例如氮化硅 (Si_3N_4) (但不限于此) 的无机靶形成。

[0034] 通过使用单一靶材料形成的两个子层之间每种元素含量的差异可小于 3at%、0 ~ 1at% 或 1 ~ 3at%。

[0035] 由于两个或多个子层通过使用单一靶材料形成,制造过程可以简化。此外,在子层之间元素含量只有很小的差异 (3at% 或更低),因此减少了易于发生在多层膜之间的剥离。

[0036] 因此,本发明提供的是一种多层膜,其具有优异的气体和水汽阻隔性能以及透光率。

[0037] 用于多层的单一靶材料可包括选自硅、铝、锡、钛、镍、钨、其氧化物、其氮化物及其碳化物中的一种或多种层组成材料。

[0038] 每个子层元素组分可包括硅 (Si)、氧 (O) 和氮 (N),并进一步包括碳 (C)。

[0039] 每个子层元素组分可包括硅 (Si) 和氮 (N),且硅 (Si) 比氮 (N) 的元素比例 (Si/N) 可以为 1 ~ 20。此外,硅 (Si) 比氮 (N) 的元素比例 (Si/N) 可以为 1.7 ~ 15。

[0040] 每个子层元素组分可包括氧 (O) 和氮 (N),且氧 (O) 比氮 (N) 的元素比例 (O/N) 可以为 0.1 ~ 30。此外,氧 (O) 比氮 (N) 的元素比例 (O/N) 可以为 1.4 ~ 26。

[0041] 每个子层元素组分可包括氧 (O) 和硅 (Si),且氧 (O) 比硅 (Si) 的元素比例 (O/Si) 可以为 0.1 ~ 2。此外,氧 (O) 比硅 (Si) 的元素比例 (O/Si) 可以为 0.8 ~ 1.7。

[0042] 每个子层元素组分可包括硅 (Si)、氮 (N) 和氧 (O),且硅 (Si) 比氮 (N) 的元素比例 (Si/N) 可以为 1 ~ 20,且氧 (O) 比氮 (N) 的元素比例 (O/N) 可以为 0.1 ~ 30。

[0043] 每个子层元素组分可包括硅 (Si)、氮 (N) 和氧 (O),且硅 (Si) 比氮 (N) 的元素比例 (Si/N) 可以为 1.7 ~ 15,且氧 (O) 比氮 (N) 的元素比例 (O/N) 可以为 1.4 ~ 26。

[0044] 每个子层元素组分可包括硅 (Si)、氮 (N) 和氧 (O),且硅 (Si) 比氮 (N) 的元素比例 (Si/N) 可以为 1 ~ 20,氧 (O) 比氮 (N) 的元素比例 (O/N) 可以为 0.1 ~ 30,且氧 (O) 比硅 (Si) 的元素比例 (O/Si) 可以为 0.1 ~ 2。

[0045] 每个子层元素组分可包括硅 (Si)、氮 (N) 和氧 (O),且硅 (Si) 比氮 (N) 的元素比例 (Si/N) 可以为 1.7 ~ 15,氧 (O) 比氮 (N) 的元素比例 (O/N) 可以为 1.4 ~ 26,且氧 (O) 比硅 (Si) 的元素比例 (O/Si) 可以为 0.8 ~ 1.7。

[0046] 基于组成每个子层的总元素含量,每个子层元素组分可包括 30 ~ 50at% 的硅 (Si)、10 ~ 65at% 的氧 (O) 和 1 ~ 50at% 的氮 (N)。

[0047] 基于组成每个子层的总元素含量,每个子层元素组分可包括 30 ~ 50at% 的硅 (Si)、10 ~ 65at% 的氧 (O)、1 ~ 50at% 的氮 (N) 和大于 0 ~ 5at% 的碳 (C)。

[0048] 每个子层可具有由下列公式 1 表示的氧 (O) 和氮 (N) 比硅 (Si) 为 0.5 ~ 1 的元

素比例。

[0049] (公式 1)

[0050] $(O_2+N_{4/3})/Si$

[0051] 每个子层可具有 0.1nm ~ 50nm 的厚度, 优选 0.5nm ~ 30nm, 更优选 0.5nm ~ 15nm。

[0052] 两个子层可以具有彼此不同的厚度。

[0053] 两个或多个子层之中, 至少一个子层可具有 0.1 ~ 50nm 的厚度, 且其他子层可具有 0.1 ~ 10nm 的厚度。

[0054] 此外, 在两个或多个子层之中, 两个具有不同厚度的子层可依次反复堆叠。

[0055] 例如, 如图 7 ~ 10 所示, 具有两个或多个子层的多层可以有厚度范围为 0.1 ~ 50nm 的第一子层、比第一子层薄的厚度范围为 0.1 ~ 10nm 的第二子层、厚度范围为 0.1 ~ 50nm 的第一子层和比第一子层薄的厚度范围为 0.1 ~ 10nm 的第二子层交替堆叠的多层结构。

[0056] 具有两个或多个子层的多层的厚度可优选根据每个子层的厚度和堆叠数量确定, 优选在 10nm ~ 5000nm 范围内, 更优选在 10nm ~ 1000nm 范围内, 且最优选在 10nm ~ 300nm 范围内。

[0057] 具有两个或多个子层的多层可在基质层的一面或两面上形成, 且两个和多个含有根据本发明的多层的多层膜可互相粘附后使用。

[0058] 此外, 根据本发明的多层膜可进一步包括涂层, 其设置于多层的至少一面上。

[0059] 该涂层可以提高基质层的物理性质, 或提供新的性质, 如基质层和多层之间粘附的加强、多层膜的机械变形中作用在多层上的应力的迟缓、和防止装运损坏。

[0060] 该涂层可以使用热固化和 / 或光固化方法通过选自溶胶凝胶材料、丙烯酸系列、环氧系列、和氨酯系列中的单一材料或一种或多种材料的组合而形成。

[0061] 此外, 本发明的多层膜的另一种类型包括一个基质层; 和设置于基质层的至少一面上的多层, 其中多层具有两个或多个子层的堆叠结构, 该子层通过使用选自硅、铝、锡、钛、镍、钨、其氧化物、其氮化物及其碳化物的一种或多种层组成材料形成, 且两子层之间的每种元素含量的差异为 3at% 或更低。其详细说明与以上所提及的相同, 因此省略。

[0062] 根据本发明的多层膜具有优异的气体和水汽阻隔性能以及透光率, 因此根据沉积在基质层上的材料, 将其制为具有电绝缘性能的基质材料, 如, 在电泳显示 (EPD)、有机发光二极管 (OLED) 或无机发光器件等中作为基质材料。

[0063] 此外, 根据本发明的多层膜可用于保护对如水汽和氧气的环境气体敏感的内部电子器件的目的, 如需要气体阻隔的 EPD、OLED、无机发光器件或产品封装。

[0064] 根据本发明的一种制造该多层膜的方法可以包括通过使用单一靶材料形成两个或多个子层的步骤, 以在基质层的至少一面上形成具有两个或多个子层的多层。其详细说明与以上所提及的相同, 因此省略。

[0065] 在形成两个或多个子层的步骤中, 如果多层不是通过使用多种靶材料形成, 而是通过使用单一靶材料由单一步骤形成, 则可以简化制造工艺。此外, 在子层之间元素含量只有很小的差异 (3at% 或更低), 因此提供了一种具有优异的气体和水汽阻隔性能以及透光率的多层膜。

[0066] 在不同条件下在同一沉积室使用多靶材料的情况下, 靶材料或工艺气体可能很容

易相互污染。在本发明中,单一靶材料用于单一步骤。因此,考虑到生产率,即使单一靶材料重复使用,也不会存在由于靶材料和工艺气体条件的差异造成的交叉污染的危险。

[0067] 此外,在使用单一靶材料形成子层的情况下,由于可在电子显微镜下观察到的子层在元素组分或晶体结构上存在差异,由子层的反复沉积可预期每一次沉积的初始化。也就是说,由于反复堆叠有机和无机物质层,层之间缺陷的生长或扩散由于本发明的微多层结构而被抑制,从而获得了良好的气体阻隔性。

[0068] 具体地说,当两个或多个子层反复堆叠时,在形成层结构的界面产生元素组分(3at%或更低)或微晶结构的差异,该层结构可在电子显微镜下观察到。

[0069] 两个相邻层之间的子层正常堆叠,而起到初始化每次沉积的作用。因此,在使用单一靶材料沉积的过程中,可以预防缺陷的扩散,从而改善了气体阻隔性。因此,在本发明中,微多层结构反复形成以提供具有两个或多个子层的多层。

[0070] 可以在氮气和氧气的混合反应气体中使用氮化硅(Si_3N_4)作为单一靶材料沉积两个或多个子层。

[0071] 基于总工艺气体,氮气和氧气的混合反应气体可以以大于0和小于60%的比例使用。

[0072] 混合反应气体中含有的氧气和氮气的比例可能是1:100~80:30。考虑到透光率,混合反应气体中含有的氧气和氮气的比例可能是30:70~75:25。

[0073] 形成两个或多个子层的步骤可以在0.5~20mTorr的压力下进行。

[0074] 根据本发明的制造多层膜的方法,至少有一个工艺条件,如气流量,处理压力和沉积速率可以根据子层的沉积条件调整,从而改变微多层结构,并将元素组分控制在预定范围内。

[0075] 该子层优选通过溅射方法、离子镀方法、化学沉积方法、以及溶胶凝胶涂覆方法沉积。但是,为了有效实现本发明的目的,可优选使用溅射方法或离子镀方法。

[0076] 在这方面,调整溅射方法的工艺参数,以控制微观结构、元素组分、构成多层的每个子层的厚度。

[0077] 通过溅射方法沉积若干层的情况下,通常使用相应于沉积层数量的靶材料。然而,在使用单一靶材料的情况下,沉积层的组成可以通过控制反应供料气体的组成改变。例如,在使用如硅、铝、锡、钛、镍、钨等金属的情况下,通过控制溅射工艺中使用的反应气体的类型(例如,氧气,氮气)或浓度,形成并沉积各种无机材料层。此外,在使用碳化物或氮化物作为靶的情况下,工艺气体和其他反应气体(如氧,氨)混合以调整与靶材料的相对反应性,因此,沉积的子层组成可很容易控制。

[0078] 根据本发明的溅射方法,除了工艺气体成分,还可调整其他工艺参数如沉积过程中的处理压力、靶的进给能(feeding energy)、沉积的无机材料的冷却条件,沉积设备的几何条件,和沉积时间以控制具有子层的多层的组成。这是因为,调整了工艺参数,从而改变了每个子层的元素组分或微观结构。因此,即使使用单一靶材料并控制工艺参数至单一条件,仍有可能形成由不同子层组成的多层,该不同子层具有不同微无机材料结构和元素组分。

[0079] 根据本发明的溅射方法中使用的工艺气体的优选例子包括选自氩气、氦气、氮气(或氨)、氧气、三氟化氮(NF_3)、和三氟甲烷(CHF_3)中的两个或多个混合反应气体。

[0080] 在这方面,氩气或氦气优选作为基本工艺气体,且至少其他气体作为反应工艺气体与基本工艺气体共同使用。气体进给总量调整在能维持 0.5 ~ 20mTorr 的溅射压力的范围内。基于总工艺气体,混合在工艺气体中的反应气体可以以大于 0 和小于 60% 的含量使用,以改变沉积的无机材料的元素组分。例如,压力可保持在 0.5 ~ 20mTorr 范围内,且反应气体混合物的含量可以在大于 0 和小于 35% 的范围内,但不限于此。

[0081] 在上述范围内使用两个或多个的反应气体,例如氧气和氦气,则可以控制沉积的无机材料的元素组分。

[0082] 在溅射工艺中,组成多层的每个子层的厚度根据进给能、气体组成、沉积基质材料的移动速度、和处理压力而变化,且这些参数可以根据沉积系统调节以达到最佳的物理性能(气体阻隔性,透光率等)。

[0083] 在溅射工艺中,组成多层的每个子层的元素组分可根据靶材料的类型、反应气体的类型和浓度、处理压力、和靶的进给能而变化。

[0084] 在溅射工艺中,组成多层的每个子层的微观结构可根据进给能、沉积工艺过程中沉积层的冷却条件和层中的元素组分而变化。特别的,关于冷却条件,沉积系统可以配备额外的冷却装置,以便于在沉积工艺过程中或其后控制沉积层的冷却。

[0085] 溅射可优选控制主要工艺参数,如靶的进给能、基质材料的移动速度(或基质材料的冷却速度)、处理压力、以及工艺气体的流量和组成。

[0086] 以下,根据本发明的制造多层膜的方法将参考附图详细描述。

[0087] 图 1 是沉积系统 150 的原理图,其可用于通过溅射方法制造根据本发明的多层。在沉积设备 150 中,靶 131 固定在基质材料 120 上方,且通过电源 132 向其供电。基质材料 120 放置在传送带 121 上,并通过一对辊 141 和 142 的旋转左右移动。辊 141 和 142 的旋转速度在左右方向上是可控的,基质材料的移动距离在靶下方左右方向上可变,且基质材料 120 在传送带 121 的两端的停留时间可任意控制。

[0088] 图 2 是改进的沉积设备 250 的原理图,该设备通过在辊 141 和 142 改进图 1 的设备 150 为一个连续膜工艺而制造,其中改进的系统在移动基质材料下方装备了具有冷却装置 220,以在沉积工艺过程中或其后控制沉积层的冷却条件。此外,在使用配备了两个或多个靶的沉积系统(150 或 250)的情况下,有可能形成具有不同微多层结构的多层。

[0089] 图 3 显示了通过在基质层 320 上形成由几个子层组成的多层 310 而制造的多层膜 350 的横截面图。

[0090] 图 4 显示了通过使用一个粘合层 410 粘附两个多层膜 350 而制造的多层膜 450 的横截面图。

[0091] 图 5 显示了通过在形成于多层膜 350 或 450 上的电路层 420 上形成多层 310 而制造的电子器件 550 的横截面图。

[0092] 图 6 显示了通过在形成于如玻璃和半导体晶片的基质材料 430 上的电路层 420 上堆叠多层膜 350 或 450 而制造的电子器件 650 的横截面图;

[0093] 本发明提供了含有多层膜的发光器件、显示器件、或太阳能电池器件。

[0094] 实施例

[0095] 以下将根据实施例详细描述本发明。但是,本发明可以以许多不同的形式实施,且本发明不应该被解释为限于以下所述的实施例。相反,这些实施例的提供意味着本公开向

所属领域技术人员全面彻底,并且充分表达了本发明的概念。

[0096] < 实施例 1 ~ 4 >

[0097] 通过溅射单一氮化硅 (Si_3N_4) 在 $100\ \mu\text{m}$ 厚的 PET 基质层上沉积一个多层。在如表 1 所示的不同的工艺气体组成和处理压力下进行实施例 1 ~ 4, 且在每个实施例的沉积工艺过程中, 工艺气体的组分保持在表 1 中所示的比例。共同的工艺条件如下: 加载到靶上的电能为 2kW , 基于总的工艺气体, 氧气和氮气的混合反应气体的浓度保持在 20% , 并调整靶下方每个方向上的基质材料的移动距离。

[0098] < 对比实施例 1 和 2 >

[0099] 在对比实施例 1 中, 沉积了没有多层的基质层, 以及在对比实施例 2 中, 通过在保持基于总的工艺气体中氧气浓度为 10% , 和进给能为 2kW 的条件下溅射 SiO_2 靶制造了多层膜。

[0100] < 实验实施例 1 > 透湿性和透光率的测量

[0101] 为了评估本发明的多层的性能, 测量了每个多层的透湿性和透光率。透湿性用水蒸气渗透性测试仪 (L80-5000, Lyssy) 在 38°C 、保持膜两面的湿度差异 $90\% \text{ RH}$ 下测量, 以及透光率是用分光光度计测量 (Cary 3E, Varian)。多层的横截面用透射电子显微镜 (TEM, TECHNAI 20-S, 飞利浦) 分析。测量的结果呈现于下表 1。

[0102] 【表 1】

[0103]

	输入的氧 气:氮气	压力 (mTorr)	透湿性($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$)(克 每平方米每天)	透光率(% 550nm)	多层的厚度 (nm)
对比实施例 1	-	-	3.7	92	-
对比实施例 2	-	2.0	0.09	91	55
实施例 1	0:100	2.0	<0.03	82	38
实施例 2	30:70		<0.03	85	45
实施例 3	70:30		<0.03	90	50
实施例 4	30:70	4.0	0.034	88	45

[0104] 如表 1 所示, 实施例 1 ~ 3 中所制造的多层膜被发现具有测试仪器检测极限以下的透湿性, 且根据溅射条件下可保持优异的透光率。图 7 ~ 10 显示了使用透射电子显微镜 (TEM) 观察的实施例 1 ~ 4 中沉积的多层的横截面, 其中多层通过反复堆叠 $2 \sim 5\text{nm}$ 厚的薄成分层形成, 即使在每种情况下使用的是单一靶和单一气体条件。

[0105] < 实验实施例 2 > 多层的元素分析和水接触角的测量

[0106] 使用 XPS (X 射线光电子能谱, ESCA Lab 250 System) 进行根据实施例 1 ~ 4 的多层的元素分析, 其结果如表 2 ~ 4 所示。为评价根据实施例 1 ~ 4 的多层的表面性质, 测量其水滴接触角, 其结果如表 2 所示。

[0107] 【表 2】

[0108]

实施 例	输入的氧 气:氮气	元素含量(原子百 分比(at%))				元素比例				水滴接 触角
		硅	氧	氮	碳	硅/氮	氧/氮	氧/硅	(O ₂ +N _{4/3})/Si	
1	0:100	45	14	39	2	1.1	0.4	0.31	0.80	41.7°
2	30:70	41	33	24	2	1.7	1.4	0.80	0.84	38.6°
3	70:30	36	61	3	0	12	24	1.69	0.91	23.2°
4	30:70	40	40	20	0	2.0	2.0	1.00	0.88	37.1°

[0109] 【表 3】

[0110]

原子百 分比	实施例 1				实施例 2			
	0 秒	10 秒	30 秒	80 秒	0 秒	10 秒	30 秒	80 秒
氧	26.5	20.8	15.6	14.1	38.4	37.0	35.0	33.4
氮	30.1	34.7	37.4	39.5	19.9	21.4	22.9	24.1
硅	35.5	42.3	44.7	45.1	34.7	39.5	41.1	41.3
碳	7.9	2.3	2.3	1.3	7.0	2.1	1.1	1.1

[0111] 【表 4】

[0112]

原子百 分比	实施例 3				实施例 4			
	0 秒	10 秒	30 秒	80 秒	0 秒	10 秒	30 秒	80 秒
氧	59.4	61.0	61.3	61.3	43.5	43.0	41.2	40.0
氮	4.5	3.5	2.5	2.7	18.1	18.9	19.7	20.0
硅	29.9	35.6	36.2	35.9	31.6	35.9	38.5	40.0
碳	6.2	-	-	-	6.8	2.3	0.6	0.1

[0113] ※表 3 和表 4 是通过反复氟离子蚀刻以消除因暴露于大气中产生的杂质而进行的 XPS 元素分析的结果,其中时间点(秒)表示氟离子蚀刻在预定条件下经过的时间段,且在每个时间点进行元素分析。

[0114] 如表 2 的水滴接触角所示,多层的表面性质可通过改变工艺条件控制。

[0115] 此外,如表 2 所示,组成根据本发明的实施例 1~4 的多层的子层被发现具有硅、氧、氮或氧、氮、硅、碳的元素组分,说明多层的元素组分可通过调整工艺条件控制。

[0116] 如表 3~表 4 所示,其为在每个时间点分析元素组分的结果,当通过使用单一靶材料形成组成实施例 1~4 的多层的两个或多个子层时,经过 10 秒或更长时间的蚀刻,子层之间的元素组分的差异保持在误差范围内。

[0117] 因此,当具有两个或多个子层的多层不是通过使用多个靶材料形成,而是通过使用单一靶材料和单一的一套工艺条件形成时,通过使用单一靶材料形成的两个或多个子层之间的元素含量仅有微小的差异(3at%或更低),从而提供一种具有优异的气体和水汽阻隔性能以及透光率的多层膜。

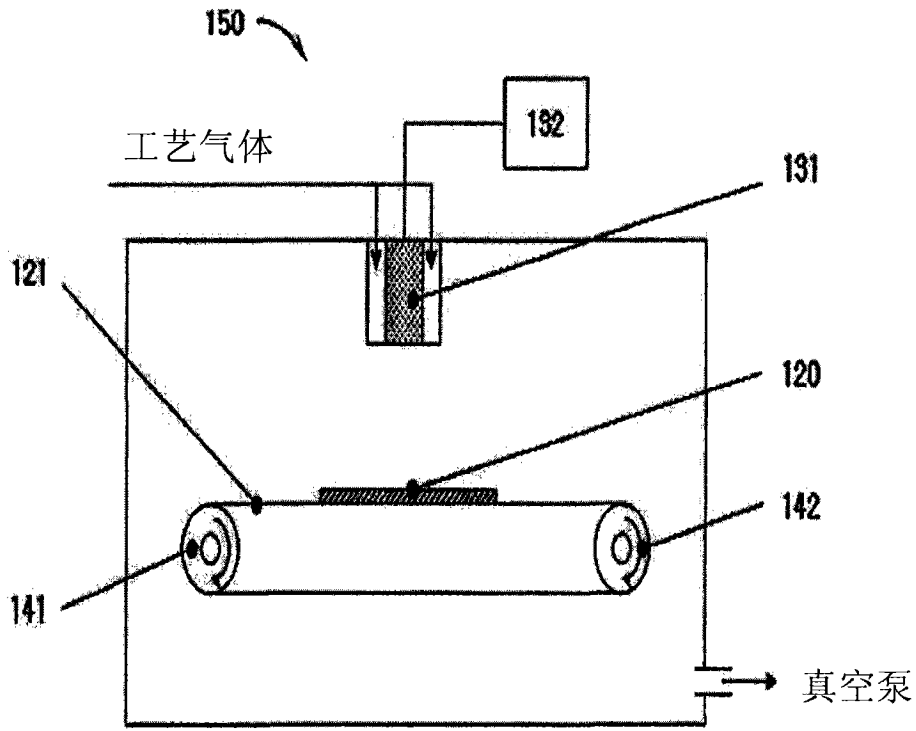


图 1

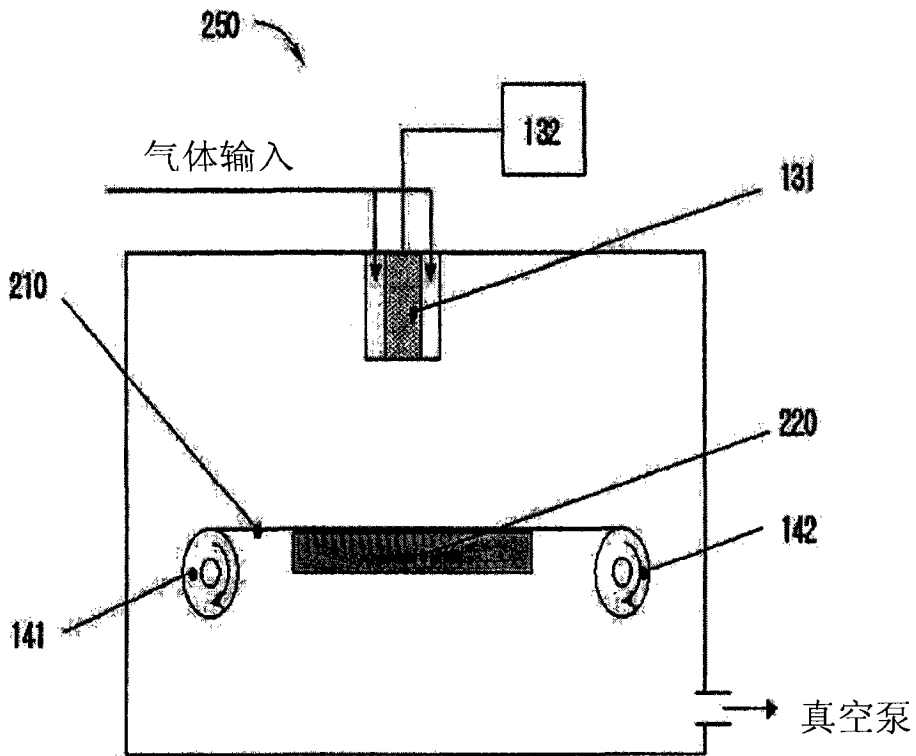


图 2

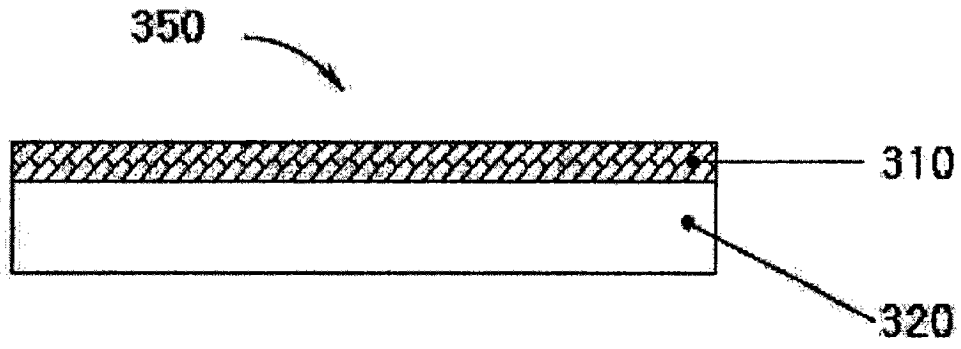


图 3

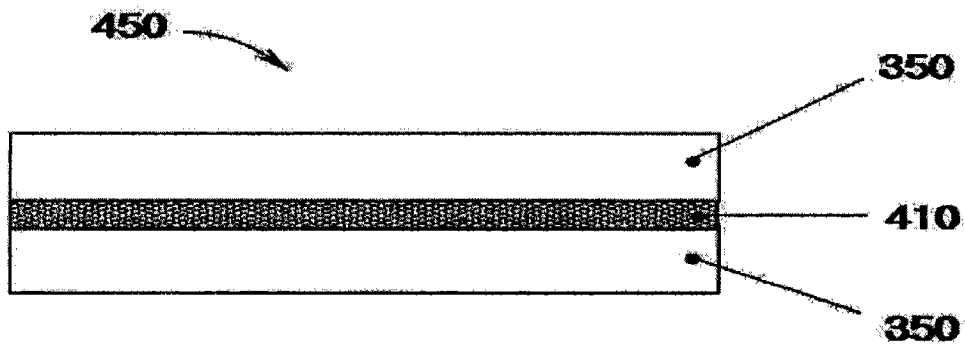


图 4

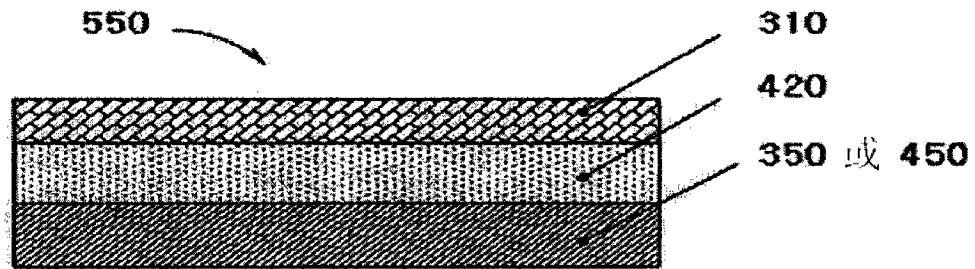


图 5

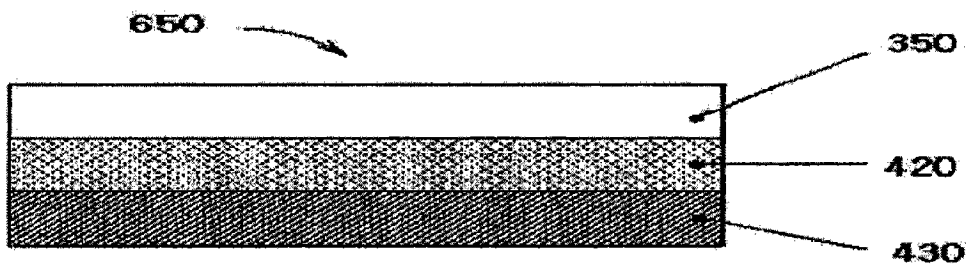


图 6

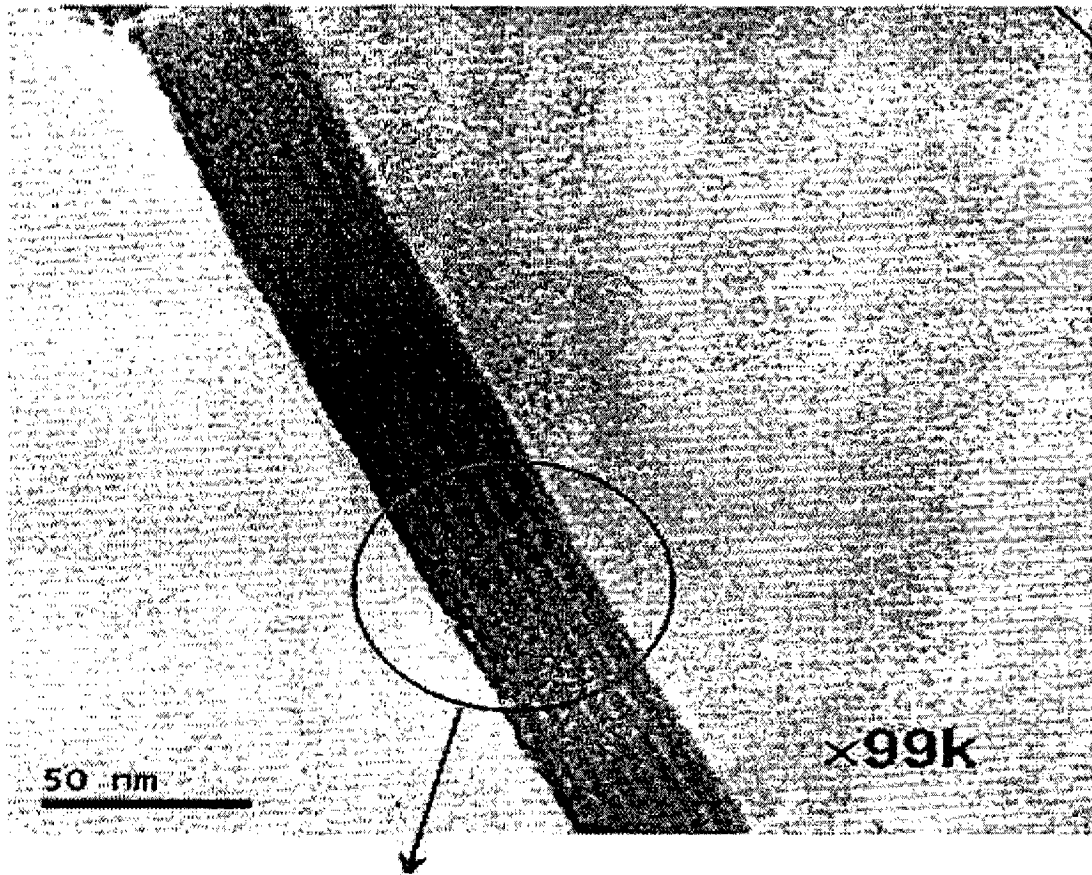


图 7

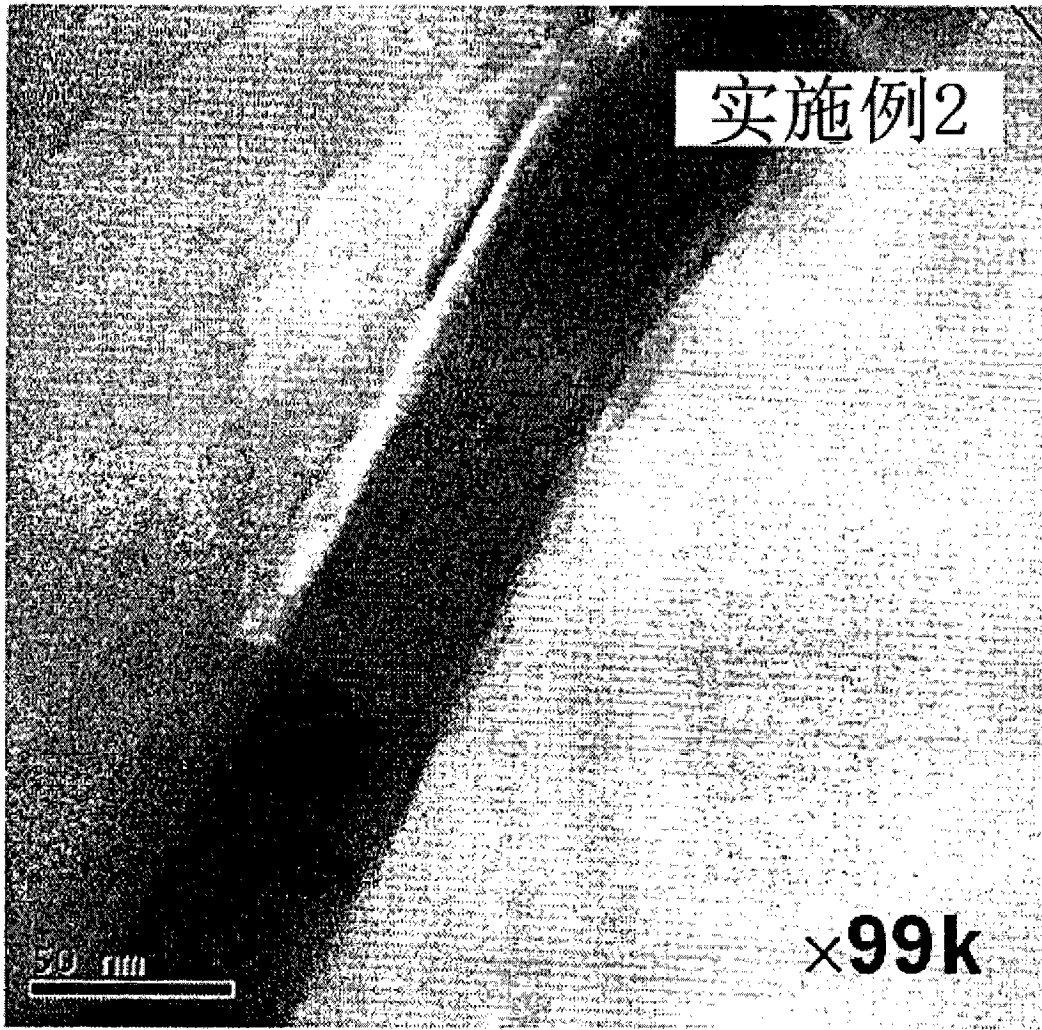


图 8

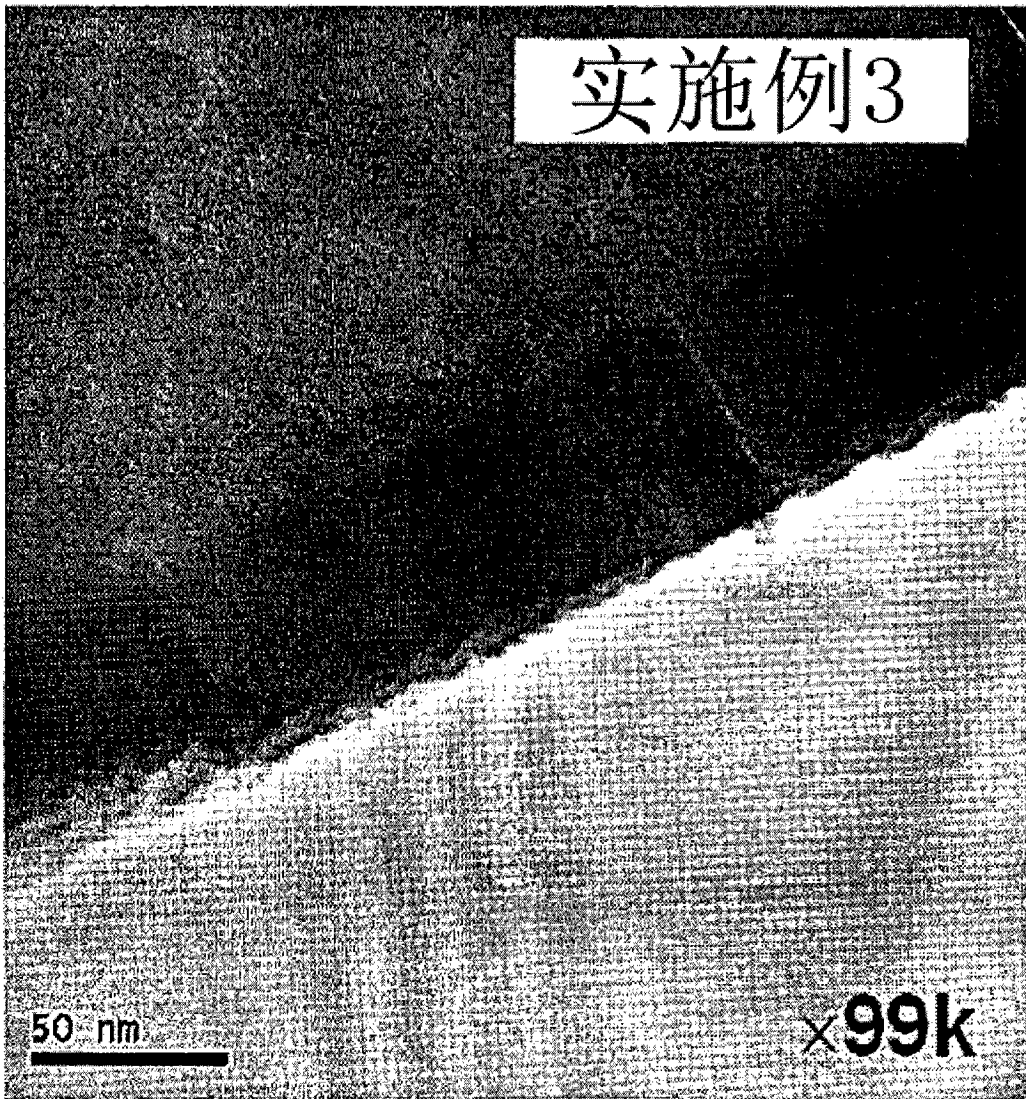


图 9

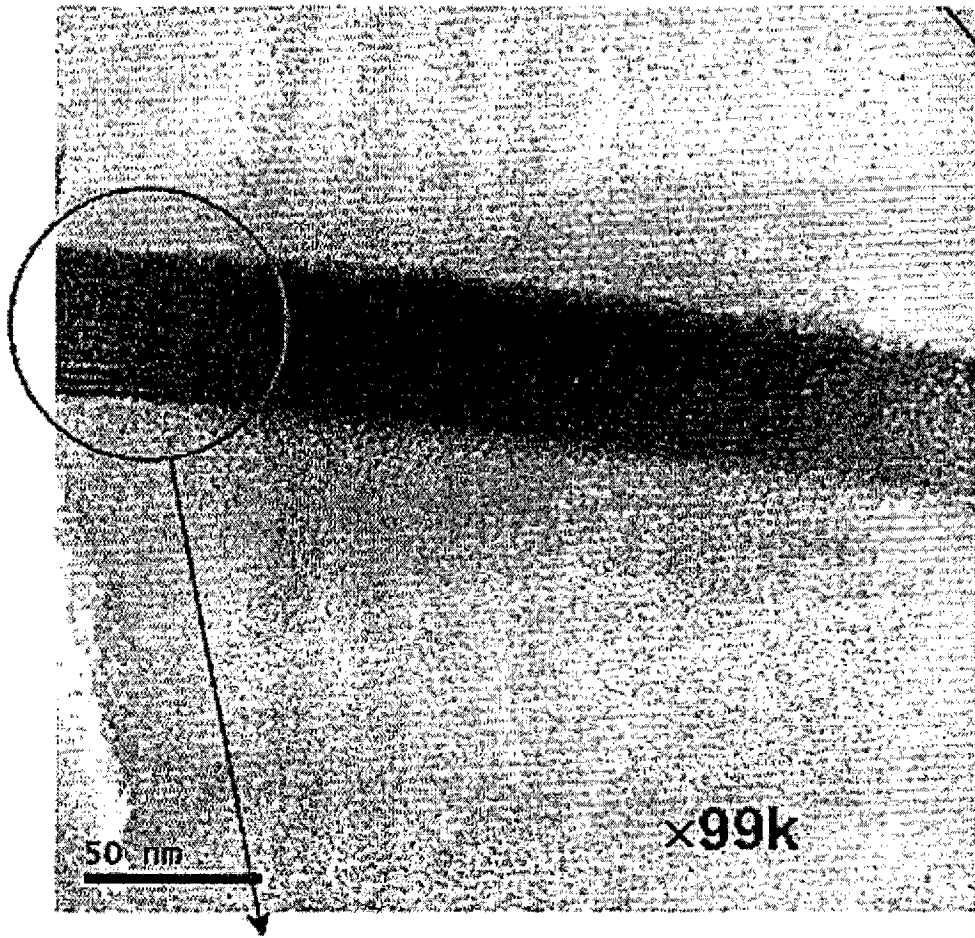


图 10