

Entwicklung von Hochbarriereschichten zur Kapselung elektronischer und optoelektronischer Bauteile

Autor: Dr. Sabine Amberg-Schwab, Fraunhofer-Institut für Silicattforschung, Würzburg

Im Rahmen des Fraunhofer-Themenverbunds POLO werden Hochbarrierefolien entwickelt. Derartige Folien werden z. B. für die Verkapselung von flexiblen Displays (OLEDs) bzw. von flexiblen Polymer-Solarzellen benötigt. Das POLO-Konzept zur Herstellung der Barriereverbunde sieht vor, dass dünne anorganische Barrierschichten, die in Niederdruck-Verfahren (Elektronenstrahlverdampfung oder reaktives Sputtern) abgeschieden werden, mit anorganisch-organischen Barriere-lacken, den ORMOCER[®], die als Nasslacke bei Atmosphärendruck appliziert werden, kombiniert werden. Für beide Verfahren liegt im Themenverbund POLO das benötigte Know-how vor, um die geforderten Hoch- bzw. Ultrabarrierefolien herstellen zu können.

Einleitung

Flexible Displays auf der Basis von Flüssigkristallen (LCD), anorganischen (LED) oder organischen Emittlern (OLED) sowie flexible polymere Solarzellen stellen wegen der Empfindlichkeit ihrer aktiven Elemente gegenüber Wasserdampf und Sauerstoff hohe Anforderungen an die Barriereigenschaften der Einkapselungsmaterialien. Die geforderten Barriereigenschaften sind stark abhängig vom jeweiligen Einsatzfall (s. Bild 1).

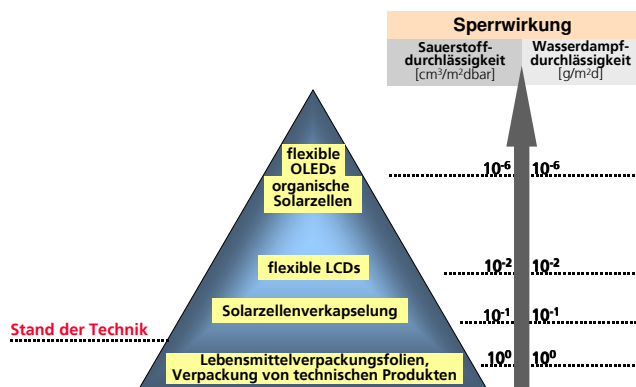


Bild 1: Barriereanforderungen an Kapselungsfolien für technische Bauteile

Zu den geforderten Barriereigenschaften können weitere Anforderungen hinzukommen, z. B. eine hohe farblose Transparenz, Stabilität gegenüber UV-Licht bzw. gegenüber anderen Umweltbedingungen und Stabilität der Barrierefolien bei den Bedingungen der Verarbeitung. Den für eine spätere Technologie für flexible Displays mit Abstand entscheidenden Faktor stellen jedoch die Barriereigenschaften dar, da die Anforderungen um mehrere Zehnerpotenzen

über den heute üblichen Leistungsmerkmalen der Polymertechnik liegen [1].

Stand der Technik

Barriereigenschaften von Kunststoffen lassen sich durch den Auftrag dünner anorganischer Schichten deutlich verbessern [2]. Für die in Bild 1 dargestellten Anwendungen sind allerdings die Verbesserungen, die durch eine einzige aufgetragene anorganische Schicht erhalten werden können, bei weitem nicht ausreichend. Daher wird versucht, mit Mehrschicht-Systemen die erforderlichen Barriereigenschaften zu erreichen: Multischicht-Sandwich-Strukturen aus gesputterten Oxidschichten und elektronenstrahlvernetzten Schichten aus im Vakuum abgeschiedenen Acrylat-Monomeren. Durch Applikation von „Barrier Sticks“ aus bis zu zehn einzelnen Schichten wird mit diesem aufwendigen und kostenintensiven Verfahren versucht [3], entsprechende Ultrabarrierefolien herzustellen.

Ein alternatives Verfahren zur Herstellung von Hoch- bzw. Ultrabarriereverbunden wurde im Fraunhofer-Themenverbund Polymere Oberflächen **POLO** entwickelt.

Fraunhofer-Themenverbund POLO

Der Themenverbund Polymere Oberflächen POLO innerhalb der Fraunhofer-Gesellschaft bündelt die Einzelkompetenzen von sieben Fraunhofer-Instituten und entwickelt gemeinsam innovative Konzepte für die Funktionalisierung von polymeren Oberflächen (Tab. 1).

Tabelle 1: POLO-Institute mit ihren Arbeitsschwerpunkten im Bereich der flexiblen Ultrabarrieren

Institute	Ort	Know-How
FEP: Elektronenstrahl und Plasmatechnik	Dresden	Schichtabscheidung, Hochskalierung von PVD-Prozessen
IAP: Angewandte Polymerforschung	Golm	Polymerentwicklung, Oberflächenchemie
IFAM: Fertigungstechnik und angewandte Materialforschung	Bremen	Klebtechnik, Plasmabeschichtung
IGB: Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik	Stuttgart	Plasmabeschichtung
IPA: Produktionstechnik und Automatisierung	Stuttgart	Hochskalierung von Prozessen
ISC: Silicatforschung	Würzburg	anorganisch-organische Hybridpolymere (ORMOCER®e)
IVV: Verfahrenstechnik und Verpackung	Freising	Schichtabscheidung, Lackieren, Laminieren

Auf dem Gebiet der Barrierefolien hat POLO ein neues Konzept entwickelt, um flexible Hoch- und Ultrabarrierfolien herzustellen.

Das POLO Konzept zur Herstellung von Ultrabarrierfolien

Zur Herstellung der Barrierefolien [4] werden anorganische Barrierschichten (Aufdampf- oder Sputterschichten) mit Barrierschichten auf der Basis von Hybridpolymeren (ORMOCER®en) kombiniert (s. Bild 2).

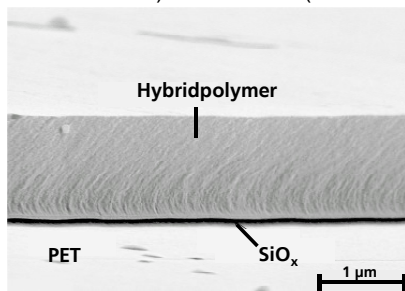


Bild 2: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer dünnen Hybridpolymerschicht auf einer MeO_x (hier: SiO_x-Sputterschicht)-beschichteten PET-Folie (Quelle: Fh-POLO)

Barrierschichten auf der Basis von Hybridpolymeren

Bei den Hybridpolymeren (ORMOCER®en) sind charakteristische Strukturen glasartiger Materialien (anorganische Netzwerke) mit organischen Strukturgruppen verknüpft (Bild 3).

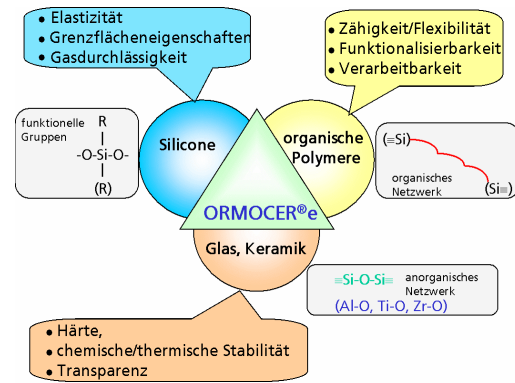


Bild 3: ORMOCER®e kombinieren Strukturen und Eigenschaften [5]

Solche Materialien sind als Nanokompositwerkstoffe anzusehen. Sie haben kovalente Bindungen zwischen den anorganischen und den organischen Phasen. Eigenschaften von so unterschiedlichen Materialien wie Glas, Keramik und organischen Polymeren bzw. Siliconen werden auf diese Weise in Hybridpolymeren auf molekularer Ebene in einem homogenen Verbundwerkstoff vereint und kombiniert. Die Basiseigenschaften dieser Materialklasse sind:

- Transparenz,
- Härte,
- chemische und
- thermische Beständigkeit,
- niedrige Prozesstemperaturen,
- Funktionalisierung,
- Zähigkeit und Flexibilität.

Neben diesen Grundeigenschaften können die Werkstoffe durch die chemische Anbindung von funktionellen Silanen an die hybride Matrix mit weiteren Eigenschaften ausgerüstet werden [6 – 10]. So kann mit diesem Verfahren z. B. Einfluss auf die Polarität von Schichten genommen werden; hierdurch sind schmutzabweisende oder antistatisch wirkungsvolle abrieb- und kratzbeständige Oberflächen zugänglich. Weiterhin können Schichten mit antimikrobiellen Eigenschaften bzw. Barriereigenschaften gegenüber Gasen, Dämpfen [11 – 13] erhalten werden. Für die Beschichtung von unterschiedlichen Trägermaterialien steht somit ein einfaches, vielseitig nutzbares Verfahren zur Funktionalisierung von Oberflächen zur Verfügung. Durch wenige Verfahrensschritte sind interessante neue Eigenschaftskombinationen dauerhaft realisierbar.

Anorganische Barrierschichten

Innerhalb der Gruppe der verschiedenen Techniken zur Herstellung dünner anorganischer Barrierschichten sind die Hochrateverfahren ökonomisch am interessantesten. Bei der Herstellung transparenter Schichten ist die reaktive Elektronenstrahlbedampfung unter Kosten-Nutzen-Aspekten am besten für den mittleren Barrierebereich geeignet [1] (s. Bild 1, z. B. für die Solarzellenverkapselung). Für Produkte, die an das Verkapselungsmaterial sehr hohe Barriereanforderungen stellen, z. B. flexible OLEDs, organische Solarzellen, bieten Sputterschichten die notwendigen Barrierewerte, um im Verbund mit den Hybridpolymeren in den Ultrabarrierebereich vordringen zu können.

Synergieeffekte zwischen den Barrierschichten

Die Barrierewirkung beider Schichten wird durch Synergieeffekte verstärkt (s. Bild 4).

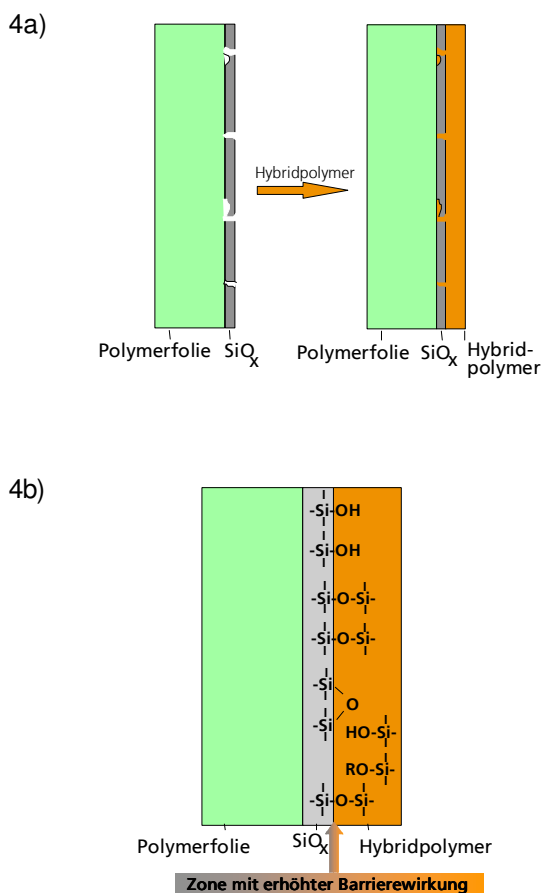


Bild 4: Synergieeffekte zwischen einer anorganischen Barrierschicht und einer hybridpolymeren Barrierschicht: 4a) Kompensation der makroskopischen Defekte in den anorganischen Schichten 4b) Kovalente Bindungen an der Grenzfläche anorganische Schicht/Hybridpolymer

Stand der Technik der Barrierewerte nach dem POLO-Konzept

Durch Kombination der anorganischen, im Vakuum aufgetragenen Barrierschichten, mit den hybridpolymeren Barrierschichten, die als flüssige Lacke bei Atmosphärendruck appliziert werden, können nach dem jetzigen Stand der Technik [4] die folgenden Barrierewerte im Labormaßstab erzielt werden (s. Bilder 5 und 6).

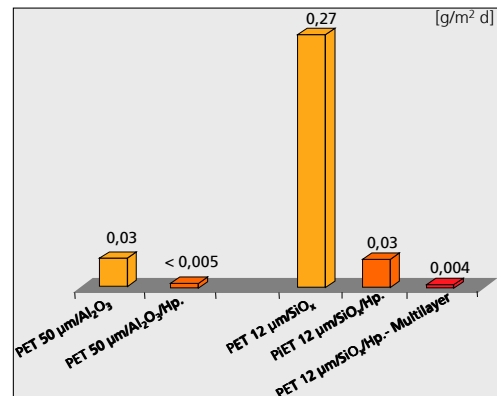


Bild 5: Wasserdampfdurchlässigkeit (DIN 53 122) Hybridpolymer (Hp.) auf: PET/MeO_x-Folie: Al₂O₃- Sputterschicht, SiO_x- Aufdampfschicht (PVD); Ausgangswerte: PET 12 μm : 16 g/m²d; PET 50 μm : 4,38 g/m²d

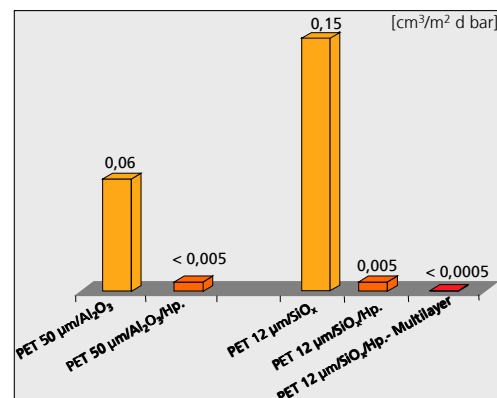


Bild 6: Sauerstoffdurchlässigkeit (DIN 53 380) Hybridpolymer (Hp.) auf: PET/MeO_x-Folie: Al₂O₃- Sputterschicht, SiO_x- Aufdampfschicht (PVD); Ausgangswerte: PET 12 μm : 60 cm³/m²d bar; PET 50 μm : 23 cm³/m²d bar

Das POLO-Verfahren weist gegenüber dem Stand der Technik [3] einige wesentliche Vorteile auf:

- **Durch entkoppelte Prozesse** (Aufdampf/Sputter- und Nasslackapplikations-Schichten) sowie der
- **Kombination dieser zwei Barrierschichten**, können
- **ausgezeichnete Barrierewerte** schon mit nur drei Schichten im Verbund (Sandwich-Multilayer) erhalten werden; dies zusammen mit einer Fertigung im
- **Rolle-zu-Rolle Applikationsprozess (R2R)** ergeben
- **enorme Kostenvorteile** gegenüber dem Stand der Technik.

Einsatz der POLO-Barrierefolien

Verkapselungsfolien für Dünnschicht-solarzellen:

Im Rahmen eines von der EU geförderten Projekts (HIPROLOGO, ENK5-CT-2000-00325) wurden Barrierefolien für die Verkapselung von Dünnschicht-solarzellen entwickelt (s. Bild 7).



Bild 7: Verkapselungsfolien für Solarmodule (mit freundlicher Genehmigung von Fh-IVV)

Die neuen Barrierefolien erfüllen bereits die erforderlichen Barriereigenschaften. Weitere Optimierungsarbeiten der einzelnen Prozessschritte sind im Hinblick für eine Fertigung im Produktionsmaßstab noch erforderlich [14].

OLED-Testelemente:

Erste OLED-Testelemente wurden mit diesen Barrierefolien erfolgreich aufgebaut. Die Funktion der POLO-Barriere konnte demonstriert werden (s. Bilder 8 und 9).

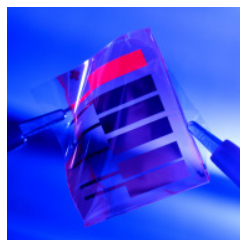


Bild 8: Flexibles OLED-Testelement auf POLO-UltrabARRIEREFOLIE

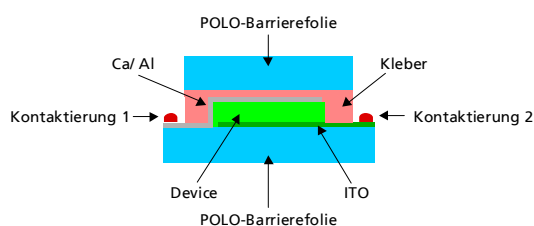


Bild 9: Labormuster mit aktiven OLED-Elementen: Aufbau durch Verkapselung mit POLO-UltrabARRIEREFOLIE (hergestellt am Fh-IAP)

Mit den POLO-UltrabARRIEREFOLIE (UBF) wird eine Helligkeit von 100 cd/m^2 (roter Emitter) oder gar 1000 cd/m^2 (grüner Emitter) gemessen. Diese Werte entsprechen denen, die auf Glassubstraten gemessen werden. Die Verkapselung mit der UBF ergibt eine OLED mit deutlich längerer Lebensdauer als bei der PET-Kapselung. Nach sechs Wochen wird allerdings kein Licht mehr emittiert [4]. Die für die OLED-Testelemente verwendeten Technologien sind für eine Anwendung auf einem festen Substrat wie Glas entwickelt worden. Flexible UBF stellt eine Reihe neuer Randbedingungen auf, die die etablierten Techniken nicht immer einhalten können. Daher sind weitere Entwicklungs- und Optimierungsarbeiten auch in diesem Bereich noch erforderlich.

Literatur

- [1] H.-C. Langowski, Galvanotechnik, Heft Nr. 11, Band 94, 2003, Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau.
- [2] Langowski H.-C. Proc. SKZ-Seminar, Sperrschichtfolien für anspruchsvolle Verpackungen (2001).
- [3] Mahon J. K., Brown J. J., Zhou T. X., Burrows S. R., Forrest S. R. Soc. Vac. Coat. Publ. Proc. of the 42th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters, (1999).
- [4] S. Amberg-Schwab, European Coatings Conference, Smart Coatings III; 7. – 8. Juni 2004, Berlin, Vinzenz Verlag, im Druck.
- [5] K.-H. Haas, Advanced Engineering Materials, 2, No. 9, 571, 2000.
- [6] G. Schottner, S. Amberg-Schwab, Proc. 24th Int. Symp. Automotive Technol. and Automation, Automotive Automation Ltd., Croydon, England (1991) 179.
- [7] J. Kron, G. Schottner, K.-J. Deichmann; Glastechnische Berichte Glass Sci. Techn. S. 378 - 385 Vol. 68 / C1 (1995).
- [8] J. Kron, K.-J. Deichmann und G. Schottner, Jahrbuch Oberflächentechnik 2001, 57, A. Zielonka (Hrsg.), Giesel-Verlag, Isernhagen (2001) 243.
- [9] K.-H. Haas, S. Amberg-Schwab, K. Rose, G. Schottner, Surface and Coatings Technology 111 (1999) 72-79.
- [10] K. Rose, Tagungsband zum „Zweiten Symposium –Zukunft Glas, Von der Tradition zum High-Tech-Produkt, 10. und 11. Februar 1999 in Zwiesel.

- [11] C. Holley, Aktiver Schutz, Verpackungsrundschau, Produkte, Technik, Trends, No. 7, 71-75, (2003).
- [12] S. Amberg-Schwab, H. Katschorek, U. Weber, M. Hoffmann, A. Burger, J. Sol-Gel Sci. Technol. 1/2/3, 125, (2000).
- [13] S. Amberg-Schwab, H. Katschorek, U. Weber, A. Burger, J. Sol-Gel Sci. Technol. 26, 699, (2003).
- [14] K. Noller, Karol Vasko, Photovoltaic Conference, Paris, 2004, Proc., im Druck.

Danksagung

Mein Dank gilt ganz besonders allen Kollegen des Fraunhofer-Themenverbunds POLO, die zum Gelingen dieser Arbeiten beigetragen haben.