



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 101 30 992 B4 2006.02.23**

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **101 30 992.9**
 (22) Anmeldetag: **27.06.2001**
 (43) Offenlegungstag: **23.01.2003**
 (45) Veröffentlichungstag
 der Patenterteilung: **23.02.2006**

(51) Int Cl.⁸: **H01L 51/40** (2006.01)
H01L 33/00 (2006.01)
H05B 33/10 (2006.01)
H05B 33/04 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
**OSRAM Opto Semiconductors GmbH, 93049
 Regensburg, DE**

(72) Erfinder:
Roth, Wolfgang, Dr., 91080 Uttenreuth, DE

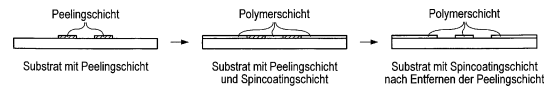
(74) Vertreter:
**Epping Hermann Fischer,
 Patentanwalts-gesellschaft mbH, 80339 München**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
 gezogene Druckschriften:
JP 11-3 07 246 A
**R.J. Visser: "Foreward to the special Issue on
 Polymer Light-Emitting Diodes". In: Philips J.
 Res. 51, No.4, (1998), pp. 463-465;**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung einer hermetisch dichten Verbindung zwischen einem Substrat und einer Dioden-Schutzkappe**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung einer hermetisch dichten Verbindung zwischen einem Substrat und einer Dioden-Schutzkappe, wobei

- wenigstens eine Peelingschicht auf das Substrat und/oder auf eine auf dem Substrat angeordnete Polymer-schicht(en) aufgebracht wird,
- durch Entfernen der Peelingschicht ein polymerfreier Bereich auf dem Substrat ausgebildet wird, und
- eine Dioden-Schutzkappe auf den polymerfreien Bereich aufsetzt wird.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung polymerfreier Bereiche auf einem Substrat, die Verwendung einer Peelingschicht zur Herstellung polymerfreier Bereiche auf einem Substrat sowie ein gemäß diesem Verfahren hergestelltes Erzeugnis.

Stand der Technik

[0002] Im Stand der Technik sind zahlreiche Verfahren zur Herstellung organischer, lichtemittierender Dioden (OLEDs) bekannt. Beispielsweise werden in Philips Journal of Research, Vol. 51, No. 4, PP 469-465 (1998) Verfahren und geeignete Materialien zur Herstellung von organischen, lichtemittierenden Dioden (OLED) beschrieben.

[0003] Übliche OLEDs bestehen aus mehreren organischen Polymerschichten, die auf einem Substrat, z. B. Glas, angeordnet sind. Um eine ausreichende Lebensdauer solcher OLEDs zu gewährleisten, ist eine hermetisch dichte Verkapselung der OLED erforderlich, da insbesondere Calcium, aber auch die Polymere mit Sauerstoff und Wasser reagieren, so dass bei handelsüblichen OLED häufig Degradationserscheinungen auftreten, die die Lebensdauer solcher OLEDs deutlich verkürzen.

[0004] Im Stand der Technik werden die einzelnen Polymerschichten auf der Diode mittels eines Spincoating-Prozess aufgebracht, indem Polymerlösungen homogen über die gesamte Substratoberfläche verteilt werden. Im letzten Prozessschritt wird zum Schutz der OLED eine Glaskappe auf der obersten auf dem Substrat angeordneten Polymerschicht verklebt. Die Haftung von Polymerschichten auf Glas ist aber nicht ausreichend, um eine dauerhafte Verklebung der Glaskappe zu gewährleisten. Im ungünstigsten Fall wirkt die Polymerschicht gewissermaßen als Trennmittel, so dass eine Verklebung der Glaskappe auf der Polymerschicht des Substrats nicht möglich ist.

[0005] Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass die Polymerschichten, da sie sich in der Klebefuge der Glaskappe befinden, unerwünschte Diffusionspfade für Wasser und Sauerstoff darstellen. Schließlich können durch Klebstoff Polymere angelöst werden, wodurch die Härtungsreaktion des Klebstoffs beeinträchtigt werden kann.

[0006] Wenn man alternativ dazu, zur Herstellung einer Glas-Glas-Verbindung zwischen der Glas-Kappe und dem Glas-Substrat an den entsprechenden Stellen des Substrats die Polymerschichten mechanisch durch Kratzen entfernt oder mittels Laserstrahlung ablatiert, führt dies zur Entstehung von Partikeln, die die OLED schädigen können. Außerdem ist für technische Anwendungen mit hohem Durchsatz die Laserablation zu langsam und zu aufwendig.

[0007] Die Druckschrift JP 11-307246 A beschreibt ein Verfahren zur Strukturierung einer organischen Schicht, die auf ein Substrat aufgebracht ist. Dabei wird eine Peelingschicht auf die organische Schicht aufgebracht. Durch Entfernen der Peelingschicht wird ein Bereich erzeugt, der frei von der organischen Schicht ist.

Aufgabenstellung

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Nachteile im Stand der Technik zu überwinden und ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, dass ein hermetisch dichtes Packaging einer Diode in reproduzierbarer Weise ermöglicht.

[0009] Die erfindungsgemäße Aufgabe wird durch ein Verfahren gelöst, mittels dessen ein polymerfreier Bereich auf einem Substrat erzeugt wird, wobei man wenigstens eine Peelingschicht auf das Substrat und/oder auf eine auf dem Substrat angeordnete Polymerschicht an den Stellen aufbringt, an denen, indem man die Peelingschicht entfernt, ein polymerfreier Bereich auf dem Substrat ausgebildet wird.

[0010] XPS-Untersuchungen zeigen, dass bei dem erfindungsgemäßen Verfahren durch das Entfernen der Peelingschicht rückstandsfreie, polymerfreie Bereiche geschaffen werden.

[0011] Indem man eine Dioden-Schutzkappe auf dem polymerfreien Bereich des Substrats aufbringt, lässt sich eine hermetisch dichte Verbindung, vorzugsweise eine hermetisch dichte Glas-Glas-Verbindung, zwischen dem Substrat und einer Dioden-Schutzkappe ausbilden. Erfindungsgemäß können auch mehrere Dioden (= Displays) unter einer Dioden-Schutzkappe angeordnet sein. Eine Vereinzelung der Bauteile kann nach der Verkapselung, d.h. nach Verbindung der Schutzkappe bzw. Abdeckung mit dem Substrat, erfolgen.

[0012] Die hermetisch dichte Verbindung der Dioden-Schutzkappe mit dem Substrat kann physikalisch und/oder chemisch mittels Klebstoff bewirkt werden. Bevorzugte Klebstoffe umfassen beispielsweise lichthärtende Epoxidharze. Diese können durch Dispensen oder Siebdruck aufgetragen werden.

[0013] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hermetisch dicht verkapselten Dioden, wie OLEDs, weisen eine hohe Lagerstabilität auf und bestehen in reproduzierbarer Weise sogenannte 85/85-Tests, d.h. eine Lagerung bei einer relativen Luftfeuchte von 85 % und einer Temperatur von 85 °C.

[0014] Außerdem lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren polymerfreie Bondbereiche auf dem Substrat, beispielsweise Dioden-Substrat, herstellen, indem man die Peelingschicht an den Stellen auf dem Dioden-Substrat aufbringt, an denen gebondet wird.

[0015] Das Substrat und die Dioden-Schutzkappe sind vorzugsweise aus Glas, wie Sodalimeglas, Keramik und/oder Polymer. Bevorzugt ist, dass die Dioden-Schutzkappe und das Substrat den gleichen Ausdehnungskoeffizienten aufweisen.

[0016] Bevorzugt sind folgende Kombinationen:

Substrat	Dioden-Schutzkappe
Glas	Glas
Glas	Substrat-Polymer
Substrat-Polymer	Glas
Substrat-Polymer	Substrat-Polymer

[0017] Für die Dioden-Schutzkappe und/oder das Substrat lassen sich insbesondere auch Folien, vorzugsweise aus den vorgenannten Materialien verwenden. Geeignete Substrat-Polymer-Folien umfassen vorzugsweise Polyethylenterephthalat, Polyethylen, Polyethersulfon und/oder Polyetherketon. Die Substrat-Polymere fallen hier nicht unter den Term "polymerfrei", der durch Abziehen der Peelingschicht erzeugt wird.

[0018] Die Dicke des Substrats und der Dioden-Schutzkappe liegt üblicherweise im Bereich zwischen von 0,5 mm – 2 mm. Es kann aber auch < 0,5 mm oder > 2 mm sein.

[0019] Vorzugsweise ist die Fläche des Substrats im Bereich $5 \times 5 \text{ mm}^2$ – $150 \times 150 \text{ mm}^2$. Es kann aber auch < $5 \times 5 \text{ mm}^2$ oder > $150 \times 150 \text{ mm}^2$ sein. Die Schutzkappe kann das Substrat vollständig oder unvollständig bedecken.

[0020] Üblicherweise weist das Substrat an wenigstens einer Oberflächenseite eine Anode, vorzugsweise eine Indium-Zinn-Oxid-Anode und die lichtemittierende Schicht eine Kathode, vorzugsweise eine Ca-Kathode, auf.

[0021] Die Peelingschicht kann auf verschiedene Weisen eingesetzt werden. Zum einen kann sie beispielsweise als Schutzschicht verwendet werden, d.h. entsprechende Substratstellen, an denen die Peelingschicht vorhanden ist, werden beim Spincoaten nicht vom Polymer bedeckt und/oder die darunterliegende(n) Polymerschicht(en) wird/werden beim Abziehen der Peelingschicht mit entfernt. Zum anderen kann die Peelingschicht dazu benutzt werden, um eine darunter befindliche Polymerschicht(en) mit abzuziehen. Hierfür wird sie auf der Polymerschicht an den entsprechenden zu entfernenden Stellen bzw. Bereichen aufgebracht. Die Peelingschicht weist sich dadurch aus, dass die zu entfernende Polymerkomponente an ihr besser haftet als an dem Substrat/der Schutzkappe, von der sie entfernt werden soll.

[0022] Die Peelingschicht(en) lassen sich mittels Sprühen, mittels Aufstreichen, mittels eines Dispensers oder mittels Siebdruck aufbringen, wobei die Bereiche auf dem Substrat, auf denen die Peelingschicht aufgebracht werden soll vorzugsweise mit Hilfe einer Schablone definiert werden.

[0023] Die Peelingschicht kann aus einer wasserbasierenden Polymerdispersion und/oder aus einer organischen Polymerlösung gebildet werden, wobei die Peelingschicht vorzugsweise auf einem Kautschuk, umfassend Guttapercha, Nitrilkautschuk, Polyisopren, Polybutadien und/oder Polyisobutylene basiert. Diese Dispersionen bzw. Lösungen ergeben nach dem Trocknen auf einem Substrat einen elastischen Film, der auf einfache Weise, ohne ab- oder einzureißen, von der Substratoberfläche abgezogen werden kann.

[0024] Die Peelingschicht wird üblicherweise im Temperaturbereich von 20 °C – 100 °C getrocknet.

[0025] Die Dicke der Peelingschicht beträgt vorzugsweise $\leq 1 \mu\text{m} - \geq 100 \mu\text{m}$, bevorzugt $5 \mu\text{m} - 80 \mu\text{m}$, weiter bevorzugt $10 \mu\text{m} - 60 \mu\text{m}$ und noch bevorzugt $20 \mu\text{m} - 50 \mu\text{m}$.

[0026] Das Entfernen der Peelingschicht kann mittels Abziehen und/oder durch Vakuum, beispielsweise mittels Vakuumdichtlippe als ganzes oder nur punktuell erfolgen.

[0027] Bei den Polymerschicht(en) die erfindungsgemäß mittels der Peelingschicht zumindest bereichsweise entfernt werden können, kann es sich um eine oder mehrere Dioden-Schicht(en), insbesondere um eine Lochleiterschicht, beispielsweise aus PEDOT oder Polyanilin, eine Emitterschicht, beispielsweise aus Polyfluoren oder einem Poly(p-phenylenvinyl)-Derivat und/oder eine Elektronenleitschicht, beispielsweise aus Polybenzoxazol handeln.

Ausführungsbeispiel

[0028] Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft eine mit einer Schutzkappe hermetisch dicht verkapselte Diode, vorzugsweise ein OLED, auf einem Substrat, herstellbar nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

[0029] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform weist ein Substrat auf, auf der eine Diode mit einer ITO-Anode, einer HTL-Schicht, einer Emitter-Schicht, einer ETL-Schicht und einer Kathode angeordnet ist, wobei die Diode mittels einer Schutzkappe auf dem Substrat hermetisch dicht verkapselt ist.

[0030] Nachfolgend werden bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 unter Bezugnahme auf [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) näher erläutert.

[0031] [Fig. 1](#) zeigt ein Substrat mit einer Peelingschicht und einer Spincoating-Schicht.

[0032] [Fig. 2](#) zeigt ein Substrat mit einer Polymerschicht und einer darauf aufgetragenen Peelingschicht.

[0033] Anhand der nachfolgenden Beispiele 1-2 wird die Erfindung näher erläutert.

Beispiel 1

[0034] Auf einem Glassubstrat, auf dem die OLED aufgebaut wird, wird an den Stellen, an denen später eine Glas-Glas-dichte Verbindung hergestellt werden soll, ein Peelingrahmen als Schutzrahmen für die Substratoberfläche erzeugt. Hierfür wird vorzugsweise ein Latex-Abdeckmittel verwendet. Das Auftragen wird von Hand mittels einer Schablone durchgeführt. Die Dicke der Peelingschicht wird so gewählt, dass ein nachfolgender Spincoating-Prozess nicht beeinträchtigt wird. Vorteilhafter Weise liegt die Schichtdicke im Bereich von 10-100 μm . Im Falle der Verklebung von Glasschutzkappen bestimmt die Kappengeometrie die Geometrie des Peelingrahmens. Im vorliegenden Fall handelt es sich um ein Rechteck der Kantenlängen $20 \times 40 \text{ mm}$ und einer Breite von 2 mm. Nach dem Trocknen der Peelingschicht, was bei Raumtemperatur oder höherer Temperatur erfolgen kann, wird eine PEDOT-Lösung durch Spincoating bei 2000 rps für 20 Sekunden aufgebracht. Nach kurzer Antrocknung dieser Schicht wird die Peelingschicht abgezogen. Als Ergebnis wird auf dem Glassubstrat ein polymerfreier Rahmen der Kantenlänge $20 \times 40 \text{ mm}$ und der Breite 2 mm mit scharfen Kanten und Ecken erhalten (siehe [Fig. 1](#)). Die PEDOT-Schicht wird nun noch bei 200 °C für 2 Minuten getrocknet.

Beispiel 2

[0035] Auf das gemäß Beispiel 1 erhaltene Substrat (siehe [Fig. 1](#)) wird eine Polyfluorenschicht z.B. mittels Spincoating bei 2000 rps für 20 Sekunden aus Xylollösung aufgetragen. Nach Antrocknung der Polymerschicht wird deckungsgleich zu dem PE-DOT-freien Bereich des Substrats der Peelingrahmen erneut aufgebracht. Hierzu wird ein Latex-Abdeckmittel verwendet. Das Auftragen erfolgt z. B. von Hand mittels einer Schablone. Nach dem Trocknen des Peelingrahmens bei Raumtemperatur oder höherer Temperatur wird der Peelingrahmen abgezogen. Hierbei wird die darunter befindliche Polyfluorenschicht auf Grund der Haftung am Peelingrahmen mit diesem abgezogen. Als Ergebnis wird ein polymerfreier Rahmen der Kantenlänge $20 \times 40 \text{ mm}$ und der Breite 2 mm mit scharfen Kanten und Ecken erhalten. Im Bereich dieses Rahmens kann nun eine hermetisch dichte Glas-Glas-Verbindung hergestellt werden, im vorliegenden Fall durch Verkleben einer Glaschutzkappe mittels eines lighthärtenden Klebstoffs auf Epoxidharzbasis. Vor dem Verkleben wird eine Calci-

umschicht der Dicke 100 µm als Kathode aufgedampft.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer hermetisch dichten Verbindung zwischen einem Substrat und einer Dioden-Schutzkappe, wobei
 - wenigstens eine Peelingschicht auf das Substrat und/oder auf eine auf dem Substrat angeordnete Polymerschicht(en) aufgebracht wird,
 - durch Entfernen der Peelingschicht ein polymerfreier Bereich auf dem Substrat ausgebildet wird, und
 - eine Dioden-Schutzkappe auf den polymerfreien Bereich aufsetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der den Polymerschicht(en) um eine Dioden-Schicht, vorzugsweise um eine Lochleiterschicht, Elektronenleitschicht und/oder Emitterschicht handelt.
3. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man polymerfreie Bondbereiche auf dem Substrat erzeugt, indem man die Peelingschicht an den Stellen auf dem Substrat aufbringt, an denen gebondet wird.
4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Peelingschicht(en) mittels Sprühen, mittels Aufstreichen, mittels eines Dispensers oder mittels Siebdruck aufgebracht wird werden, wobei vorzugsweise beim Sprühen sowie beim Aufstreichen eine Schablone verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Peelingschicht aus einer wasserbasierenden Polymerdispersion und/oder aus einer organischen Polymerlösung gebildet wird, wobei die Peelingschicht vorzugsweise auf einem Kautschuk, umfassend Guttapercha, Nitrilkautschuk, Polyisopren, Polybutadien und/oder Polyisobutylen basiert.
6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Entfernen der Peelingschicht mittels Vakuum erfolgt.
7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die hermetisch dichte Verbindung der Dioden-Schutzkappe mit dem Substrat, im polymerfreien Bereich, physikalisch und/oder chemisch mittels Klebstoff bewirkt wird.
8. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Dioden-Schutzkappe und/oder das Substrat aus Glas oder Substrat-Polymer besteht.
9. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Dioden-Schutzkappe und das Substrat den gleichen Ausdehnungskoeffizienten aufweisen.
10. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere Dioden unter einer Dioden-Schutzkappe angeordnet sind.
11. Verwendung der Peelingschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 10, zur Herstellung einer hermetisch dichten Verbindung zwischen dem Substrat und einer darauf angeordneten Dioden-Schutzkappe, indem man die Dioden-Schutzkappe auf dem polymerfreien Bereich des Substrats aufsetzt.
12. Verwendung der Peelingschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 10, zur Herstellung eines polymerfreien Bondbereichs auf dem Substrat, indem man die Peelingschicht an Stellen des Substrats aufbringt, an denen gebondet wird.
13. Erzeugnis hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.
14. Erzeugnis gemäß Anspruch 13 umfassend wenigstens ein Substrat, wenigstens eine Peelingschicht geeignet zur Erzeugung polymerfreier Bereiche auf dem Substrat und gegebenenfalls wenigstens eine Diode, vorzugsweise eine organische, lichtemittierende Diode.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG 1

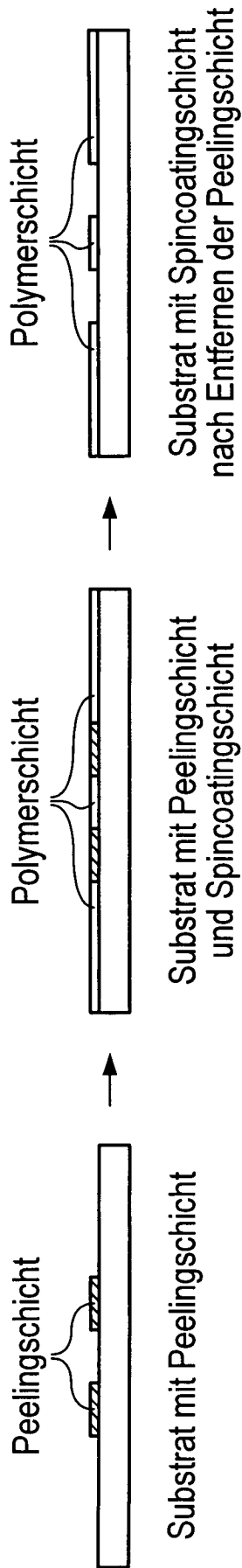


FIG 2

