

軟性基材阻氣性鍍膜製程與透過率量測技術

Fabrication and Permeation Measurements of Barrier Coatings on Flexible Substrates

武東星、賴誠忠、劉嘉翔、張家豪、陳采寧

Dong-Sing Wu, Eddy Lay, Chia-Hsiang Liu, Gu-Hao Jhang, Tsai-Ning Chen

我們利用電漿輔助化學氣相沉積法在聚碳酸酯塑膠基材上沉積之薄膜阻氣層：氮化矽 (50 nm)/氧化矽 (50 nm)，經使用 MOCON 儀器得知量測之阻氣膜可將水氣透過率降至 $0.01 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下，氧氣透過率降至約 $0.1 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 。為了進一步降低水、氧氣透過率，在此我們加入聚一對二甲苯有機層作為平坦化與缺陷錯開層，藉由鈣測試法得知，在 25°C 、相對溼度 40% 時，雙層之聚一對二甲苯/氮化矽薄膜在塑膠基材上的水氣透過率可降至約 $2 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 。在最佳的條件下，重複堆疊 4 對之聚一對二甲苯/氮化矽多層鍍膜，經鈣測試法計算後，可將水氣透過率降至 $7.41 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 。

Under optimization of plasma-enhanced chemical vapor deposition conditions, the barrier coatings (silicon nitride, SiN_x 50 nm/silicon oxide, SiO_x 50 nm) on polycarbonate (PC) substrates at 200°C could reduce the water vapor transmission rate (WVTR) to $0.01 \text{ g/m}^2/\text{day}$ and oxygen transmission rate (OTR) to $0.1 \text{ g/m}^2/\text{day}$, respectively (via the Mocon instruments). To further reduce the permeation rate, the organic film (parylene C) was introduced in the barrier coating structure as the smooth and defect-decoupled layer. From the calcium test, the WVTR of parylene/ SiN_x bilayer on the PC substrate can decrease to $2 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2/\text{day}$ under room temperature and 40% relative humidity environment. Finally, the four-pair parylene/ SiN_x structure can achieve a WVTR value of $7.41 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{day}$.

一、前言

顯示器的發展正朝著更輕、更薄、更小的方向一直在進步，傳統陰極射線管顯示器之缺點為體積大、重量重、輻射量高等，而相較於陰極射線管顯示器，主動式陣列液晶顯示器則清楚地顯現出其

輕、薄、短、小的特點。但是這並不能滿足人們對於可攜式產品的需求，因此為了增加顯示器在未來可攜式電子產品上的應用，研究人員必須將主動式陣列液晶顯示器製作在可彎曲的基板上，若此類顯示器能開發成功，則顯示器不但可具有輕、薄、短、小的優勢，更增加其耐衝擊、可捲撓，以及可

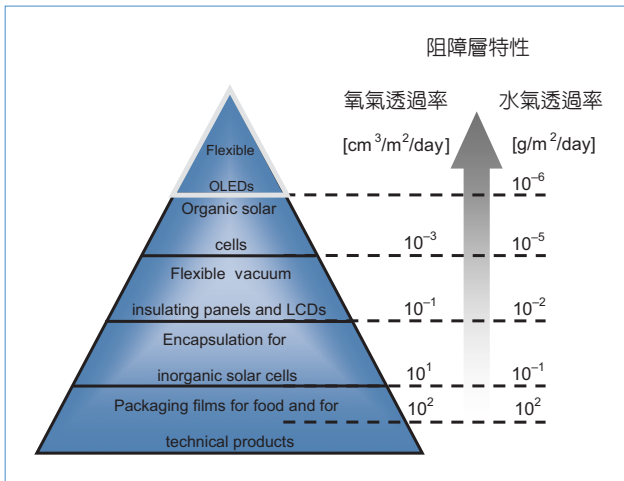


圖 1. 阻障層在不同應用下之水氣與氧氣透過率需求⁽²⁰⁾。

自由設計外形的優點。

為了解決傳統液晶顯示器無法提供的可撓曲特性，使用塑膠基材取代玻璃作為顯示器基板已成為技術發展的趨勢。塑膠基材不但可提供更輕量與薄型化的特性，更可避免傳統玻璃液晶顯示器易碎、不耐衝擊的缺失，同時由於塑膠基材所具備的可撓曲性與裁切加工特性，更提供了新世代平面顯示器在外形與捲曲性的設計空間。且由目前世界各國無不爭相投入可撓式顯示器開發的情況看來，此種情境的實現將不再是遙不可及的夢想。整個顯示器將由現行厚重且易破碎的玻璃基板跨入非玻璃系且重量更輕的軟性塑膠基板材料，並朝向主動式全彩的薄膜電晶體 (thin film transistor, TFT) 顯示面板邁進，預計在未來五年內將開發出以連續 (roll-to-roll) 製程技術生產製造可捲繞式之軟式顯示器。

但是塑膠基材並非毫無缺點，和現今顯示器所使用的玻璃基材相比，最大的缺點在於塑膠基板本身的耐熱性、尺寸安定性及對外界環境的水氣與氧氣的阻絕性均不如現行的玻璃基板。而塑膠基板本身的耐熱性、尺寸安定性將影響其透明導電膜之沉積溫度與後段之薄膜電晶體顯示驅動元件的製程溫度條件。至於基板本身對外界環境水氣與氧氣的阻隔效果，更是直接影響該顯示產品的使用壽命及顯示品質的穩定性。因此，為了製造新一代的可撓式顯示器且有效地解決軟性塑膠基板對氧氣及水氣的

阻隔效果，避免造成可撓式顯示器內部的金屬或有機電激發光二極體 (OLED) 的劣化，除了研究新的可耐薄膜電晶體 (TFT) 製程溫度的軟性基板材料，並在塑膠基板表面製作符合需求的阻氣層，已成為解決軟性塑膠基板製作顯示器及改善阻氣問題的關鍵技術。有鑑於此，世界各先進國家無不竭盡心力致力於開發更耐高溫、高阻氣性且更透明的材料與製程技術，期望在最短的時間內開發並完成可撓式顯示器的夢想。圖 1 為有機發光二極體、有機太陽能電池、液晶與食品封裝等不同應用下水氣透過率 (water vapor transmission rate, WVTR) 與氧氣透過率 (oxygen transmission rate, OTR) 之需求。

二、實驗及量測方法

在研究方法上，我們是在塑膠基板上沉積有機／無機相互堆疊的多層膜結構，用來克服塑膠基板氧氣及水氣透過率過高的問題，其中結合了無機膜高的阻隔能力、有機膜的抗可撓性，同時藉由多層薄膜交互堆疊，以錯開無機膜中的缺陷。如圖 2 所示，可以發現使用有機／無機膜相互重疊的多層膜結構，可以錯開薄膜中的缺陷及增加水氣與氧氣的擴散路徑，以達到降低水氣及氧氣穿過率。塑膠基板的部分是利用感應式耦合電漿系統進行表面改質，並降低其表面粗糙度，如圖 3 所示。

對於無機阻氣膜的部分，我們利用電漿輔助化學氣相沉積法 (plasma-enhanced chemical vapor

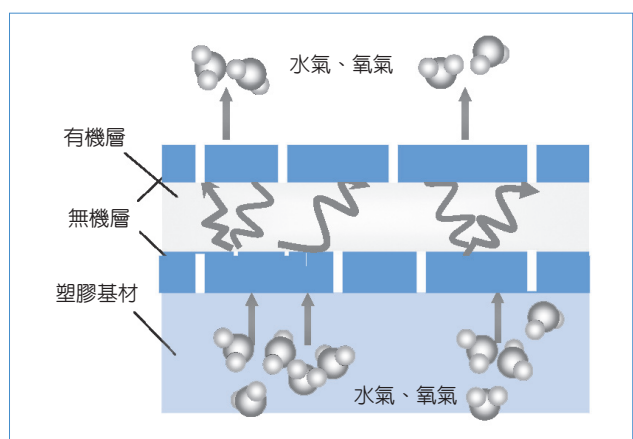


圖 2. 無機／有機阻隔水氣及氧氣擴散圖⁽²⁰⁾。

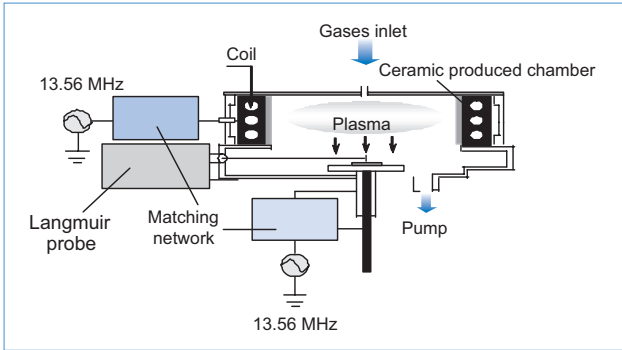


圖 3. 感應式耦合電漿系統⁽²¹⁾。

deposition, PECVD) (如圖 4 所示) 來沉積氮化矽薄膜，如圖所示為機台示意圖。在無機層薄膜我們以 5% 混有氬氣的矽甲烷和氨氣作為沉積氮化矽的原料，氮化矽的矽甲烷／氨氣流量比為 150/23 sccm，而氧化矽以矽甲烷／笑氣流量比為 150/100 sccm 當作沉積薄膜的比例。在有機層薄膜中，我們以聚一對二甲苯 (parlyene-C) 來作沉積，透過化學氣相聚合反應器 (chemical vapor polymerization reactor，如圖 5 所示) 其反應步驟包含揮發、裂解、聚合和冷卻等過程，聚一對二甲苯的二聚體 [2.2] 二氯對環戊烷，當溫度到達所設定的 130 °C，二聚體開始蒸發，而 650 °C 開始裂解變成單體自由基 (radical)。為了防止單體聚合回二聚體，在單體通過腔體時前裂解與後裂解溫度都須設定在

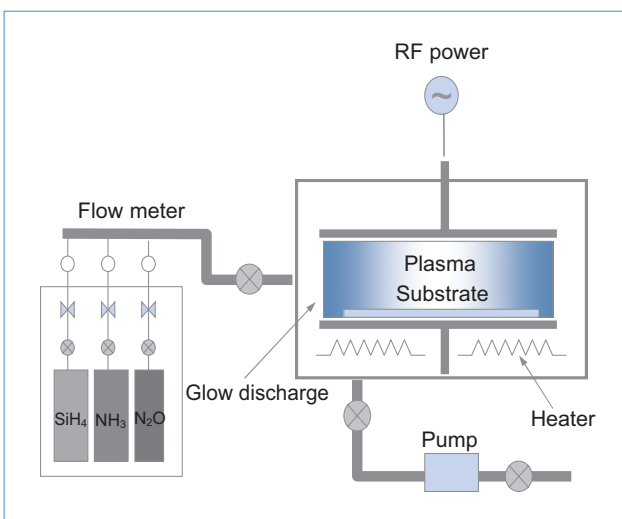


圖 4. 電漿輔助化學氣相沉積法⁽²¹⁾。

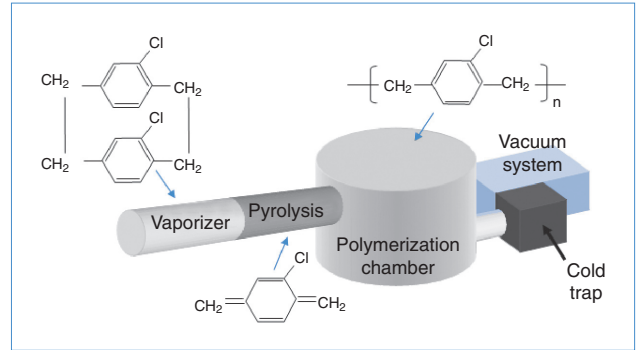


圖 5. 聚一對二甲苯鍍膜系統示意及實機圖⁽²¹⁾。





220 °C，腔體壓力保持在 1 mTorr 左右。

在水氣透過率 (WVTR) 與氧氣透過率 (OTR) 的量測中，目前量測方法有以下幾種，如圖 6(a) 所示。

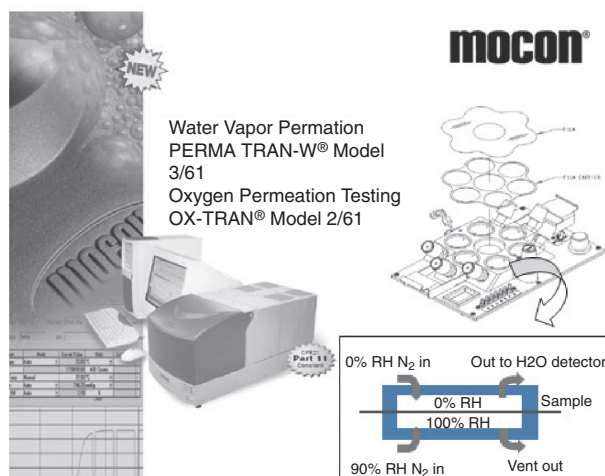
- (1) Weight loss 量測法：此為最常用的方法之一，其作法是將一個裝滿水的容器放置天秤上面，最上面覆蓋所要量測的阻水氧層，透過容器裡水量減少的變化，可得知其阻水氧氣的值。
- (2) MOCON 量測法：水氣／氧氣滲透過待測樣本的一邊是高水氣或高氧氣濃度，而另一邊則是通入乾燥的氮氣，把滲透過來的水氣／氧氣帶到高敏感的偵測器中，在特定溫度與濕度下此測試法可計算出單位面積每天的水氣／氧氣通過量，此測試法符合美國材料檢驗協會 (ASTM) 之檢測標準。
- (3) 質譜 (mass spectrometry) 量測法：利用高靈敏度的氬氣，以氬氣滲透為主的滲透量測法裝置，用來評估氣體阻氣層的阻氣效果。
- (4) 鈣測試法：此法是利用鈣本身具金屬光澤與好的導電性，但遇水氣反應成氧化鈣或氫氧化鈣反而失去金屬光澤而透明和導電性變差等特性，如公式 (1)，衍生三種測試方式：(1) 光穿透法、(2) 電阻法、(3) 顯微觀察法，鈣測試法是公認最為靈敏的方法。圖 7 (a、b 與 c) 是本研究為使用三種鈣測試法所做出薄膜製程結構圖。



本實驗先選用具有結果可靠度高且操作方便的

	Limit WVTR	Description		Comments
Weight loss	> 0.1		Weight loss	Food packaging
MOCON	~0.01		H ₂ O content in passing N ₂	Reliable results, sensitive, insufficient for OLED.
Mass spectrometry	10 ⁻⁴ - 10 ⁻⁵		QMS ion signal above the background level	Results affected by measuring in vacuum.
Calcium test	~10 ⁻⁶		Ca + H ₂ O => CaO + H ₂	Not easy to quantify

(a)



(b)

圖 6. (a) 水／氧氣透過率量測方法，(b) WVTR 和 OTR 量測儀器 MOCON⁽¹⁹⁾。

MOCON 儀器來作量測。首先將量測試片面積剪裁至 10 cm² 左右，環境溫度為 40 °C，標準 1 atm，而使用的儀器為 MOCON Permeation W3/61 和 Ox-tran 2/61，如圖 6(b)。由於 MOCON 機台在量測範圍有其極限值，在此，我們後續使用鈣測試法來量測試片之水氣透過率，其中光穿透法是利用 N&K 分析儀 (model 1280, N&K Technol. Inc.) 來量測，而電阻法是利用鈣測試片電極兩端以探針來量測電阻值，顯微觀察法是直接利用光學顯微鏡來觀察，經由計算即可求出量化的水氣透過率。本實驗所使用的無機膜厚度皆為 50 nm，有機層厚度約為 200 nm。此由塑膠基材聚碳酸酯其厚度為 178 μm、表面粗糙度約為 1.71 nm。

三、結果與討論

為了瞭解不同阻氣膜堆疊特性，如圖 8(a) 所示，利用一特定結構來檢視阻氣膜之缺陷分布。首先，在玻璃基版上用熱蒸鍍方法鍍上 50 nm 的鋁，然後在鋁上面分別沉積 2、4、6 對 50 nm 氮化矽／50 nm 氧化矽之透明阻氣膜，將此結構浸泡入蝕刻溶液中，觀察無機阻氣層的孔隙缺陷，觀察中發現蝕刻液會通過孔隙缺陷和下面的鋁產生反應，而主要是利用鹽酸可以和鋁產生劇烈反應當作主要指標，觀察蝕刻時間兩小時後氮化矽薄膜之缺陷分

布。為了讓反應加速利於觀察，我們加入過氧化氫，且加溫至 55 °C，隨著沉積 50 nm 氮化矽／50 nm 氧化矽薄膜對數的增加鋁的蝕刻面積比相對減少，孔隙缺陷數量也相對減少，可在圖 8(b) 的光學顯微鏡照片看出氮化矽／氧化矽薄膜沉積對數分別在 2、4、6 對的孔隙缺陷情形。從這個實驗可初步快速驗證氮化矽／氧化矽阻氣膜在沉積對數增加

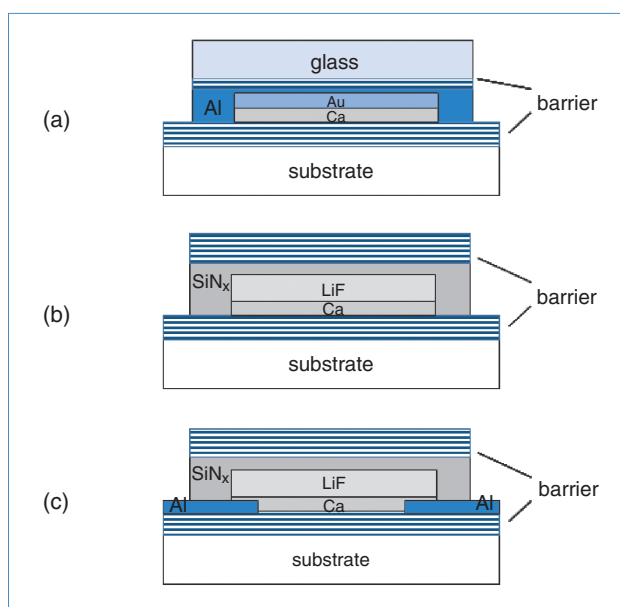
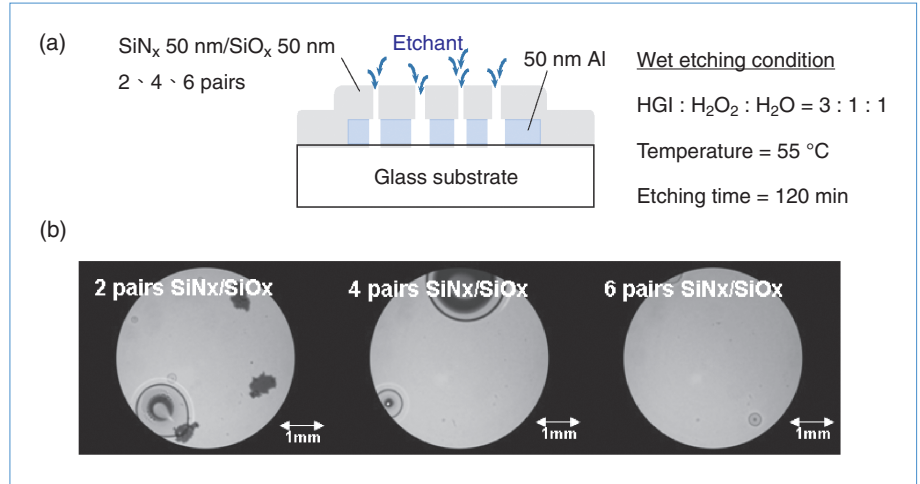


圖 7. 鈣測試法結構圖。(a) 顯微觀察法、(b) 光穿透法、(c) 電阻法之結構圖。

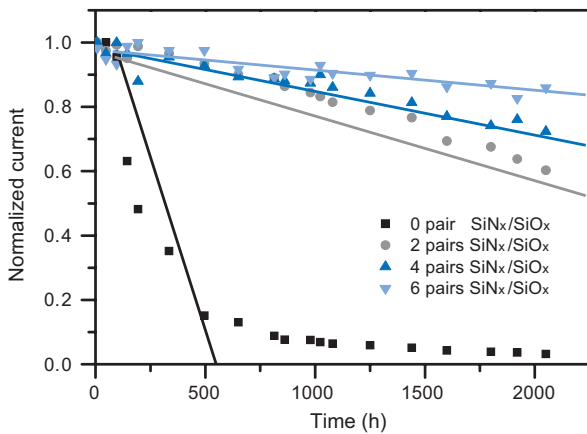
圖 8.

以蝕刻方式來觀察所鍍製之氮化矽／氧化矽薄膜阻氣層結構的缺陷密度。(a) 反應結構示意圖，(b) 鋁的蝕刻面積比與不同對數與缺陷密度。



時，確實有相對較好的阻氣特性，並可推測其將具有較好的抑制水氣滲透的效果。

使用濕蝕刻法得知薄膜抑制水氣滲透的好壞僅是定性上的實驗，必須搭配定量的量測才能有其完整性，在此我們選擇鈣測法中電阻法與顯微觀測法來定量分析阻氣層的特性。首先，在電阻法的量測上，將試片長時間置於溫度控制在 45 °C 和相對濕



	slope	WVTR (g/m ² /day)
0 pair	2.3×10^{-3}	1.10×10^{-4}
2 pair N/O	2.1×10^{-4}	1.01×10^{-5}
4 pairs N/O	1.4×10^{-4}	6.69×10^{-6}
6 pairs N/O	8×10^{-5}	3.83×10^{-6}

圖 9. 以電阻法來測試不同堆疊對數氮化矽／氧化矽薄膜阻氣層結構之 WVTR 數值。

度在 40% 左右的環境下，用探針量測其電阻值，如圖 9 所示，最後從圖表上可得一斜率，經過換算可得 WVTR 數值。

在光穿透法方面，我們加入具有可撓性的聚一對二甲苯和氮化矽薄膜堆疊，因聚一對二甲苯 200 nm 左右有良好的透明度和機械強度，故使用聚一對二甲苯／氮化矽薄膜分別作 1、2、3、4 對的堆疊，從圖 10 中可知在多對數堆疊的穿透度趨勢很難看出，其有可能是因為在對數增加時，產生不同波長干涉現象，以致於如波浪般的圖形出現。同樣的堆疊方式以顯微觀測法來看，2 對聚一對二甲苯／氮化矽薄膜以上堆疊其 WVTR 值已超過 MOCON 偵測極限，如圖可看出在 2、3、4 對堆疊 WVTR 值分別為 1.13×10^{-4} g/m²/day、 4.02×10^{-5} g/m²/day、 7.41×10^{-6} g/m²/day。我們用撓曲測試來作比較，撓曲測試條件為撓曲半徑 10 cm 和撓曲次數為 1000 次之後來用鈣測法量測，隨著堆疊聚一對二甲苯／氮化矽對數增加，WVTR 數值仍可在 10^{-5} g/m²/day 範圍。

四、結論

在本研究中我們以濕蝕刻法可快速地得知氮化矽／氧化矽 50 nm 的堆疊對於抑制水氣滲透的效果，加上使用電阻法長時間觀察，可以得到較可靠的 WVTR 數值，之後再沉積聚一對二甲苯／氮化矽薄膜來有效提升水氧氣阻絕性，並同時兼具可撓

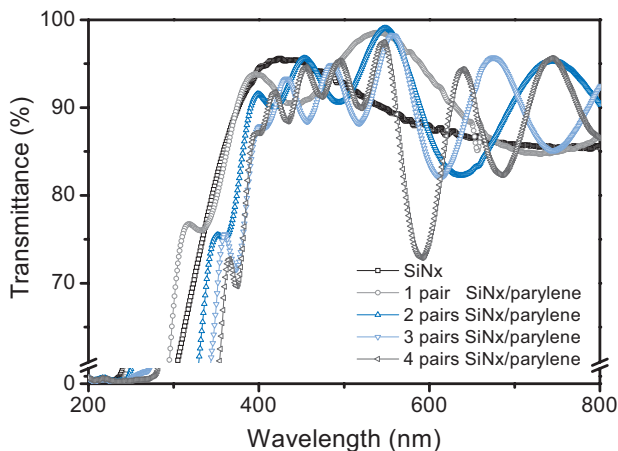


圖 10. 不同聚一對二甲苯／氮化矽堆疊對數 (pairs) 之光穿透率圖。

性和平坦的成長平面，有助於降低成長在其上之薄膜的缺陷密度。由以上結果可知重複堆疊聚一對二甲苯／氮化矽薄膜，多層膜之水氣透過率約為 $7.41 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{day}$ ，經 1000 次撓曲測試，水氣透過率約為 $3.11 \times 10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 左右。

誌謝

筆者感謝國家科學委員會、工業技術研究院顯示中心、紡織產業綜合研究所等相關單位之經費支助與拉奇企業有限公司在 parylene 聚合製程設備之協助。

參考文獻

1. M. Scheapkens, T. W. Kim, A. G. Erlet, M. Yan, K. W. Flanagan, C. M. Heller, and P. A. McConneelee, *J. Vac. Technol.*, **22** (4), 1716 (2004).
2. J. Lange, and Y. Wyser, *Packag. Technol. Sci.*, **16** (4), 149 (2003).
3. D. S. Wu, W. C. Lo, C. C. Chiang, H. B. Lin, L. S. Chang, R. H. Horng, C. L. Huang, and Y. J. Gao, *Surf. Coat. Technol.*, **197** (2-3), 253 (2005).
4. H. Siringhaus, N. Tessler, and R. H. Friend, *Science*, **280** (5370), 1741 (1998).
5. P. E. Burrow, G. L. Graff, M. E. Gross, P. M. Martin, M. K. Shi, M. Hall, E. Mast, C. Bonham, W. Bennett, and M. B. Sullivan, *Displays*, **22** (2), 65 (2001).
6. G. Gu, P. E. Burrow, S. Venkatesh, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, *Opt. Lett.*, **22** (3), 172 (1997).
7. J. H. Burroughs, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. MacKay, R. H. Friend, P. L. Burn, and A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990).
8. G. L. Graff, R. E. Williford, and P. E. Burrows, *Appl. Phys. Lett.*, **96** (4), 1840 (2004).
9. M. S. Weaver, L. A. Michalski, P. E. Burrow, and G. L. Graff, *Appl. Phys. Lett.*, **81** (16), 2929 (2002).
10. J. E. Klemberg-Sapieha, D. Poitras, L. Martinu, N. L. S. Yamasaki, C. W. Lantman, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15** (3), 985 (1997).
11. H. Chatham, *Surf. Coat. Technol.*, **78** (1-3), 1 (1996).
12. M. Vogt and R. Hauptmann, *Surf. Coat. Technol.*, **74** (1-3), 676 (1995).
13. J. S. Lewis and M. S. Weaver, *IEEE J. Quantum Electron.*, **10** (1), 45 (2004).
14. T. N. Chen, D. S. Wu, C. C. Wu, C. C. Chiang, H. B. Lin, Y. P. Chen, and R. H. Horng, *Thin Solid Films*, **514**, 188 (2006).

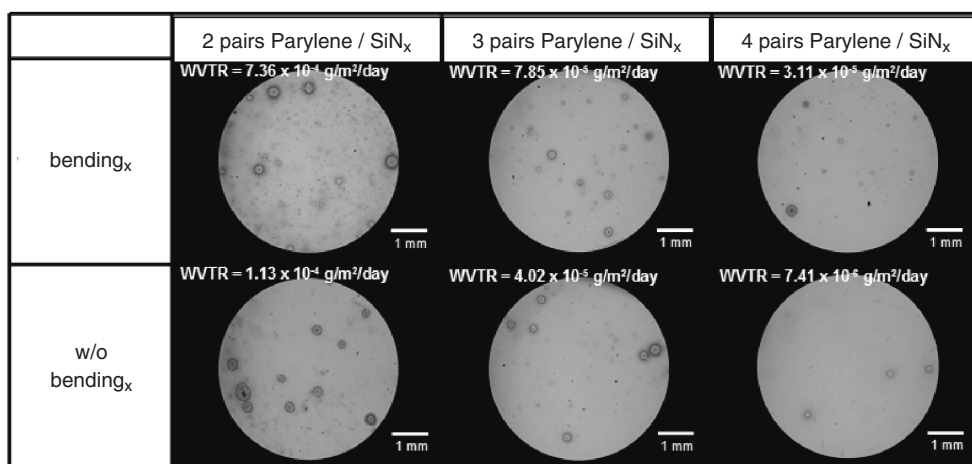


圖 11. 撓曲測試前後不同對數氮化矽／聚一對二甲苯薄膜 WVTR 數值。

15. J. H. Seo, I. J. Kim, Y. K. Kim, and Y. S. Kim, *Thin Solid Films*, **516**, 3614 (2008).
16. D. S. Wu, T. N. Chen, C. C. Wu, C. C. Chiang, Y. P. Chen, R. H. Horng, and F. S. Juang, *Chem. Vap. Deposition*, **12**, 220 (2006).
17. Y. H. Kim, D. C. Shin, H. You, and S. K. Kwon, *Polymer*, **46**, 7969 (2005).
18. T. N. Chen, D. S. Wu, C. C. Wu, C. C. Chiang, H. B. Lin, Y. P. Chen, and R. H. Horng, *Plasma Process. Polym.*, **4**, 180 (2007).
19. A. Sugimoto, H. Ochi, S. Fujimura, A. Yoshida, T. Miyadera, and M. Tsuchida, *IEEE J. Quantum Electron.*, **10** (1), 107 (2004).
20. T. N. Chen, D. S. Wu, C. C. Wu, C. C. Chiang, Y. P. Chen, and R. H. Horng, *J. Electrochem. Soc.*, **153** (10), 244 (2006).
21. 陳采寧, 武東星, 吳嘉城, 林彥嘉, 蔣承忠, 林漢斌, 陳永培, 中國材料科學學會 2005 年材料年會, **2** (2), 64 (2005).

-
- 武東星先生為國立中山大學電機工程博士，現任國立中興大學材料科學與工程系特聘教授兼系主任。
 - 賴誠忠先生為國立中興大學精密工程研究所碩士生。
 - 劉嘉翔先生為國立中興大學材料科學與工程研究所碩士班學生。

- 張家豪先生為國立中興大學精密工程研究所碩士班學生。
- 陳采寧小姐為國立中興大學材料科學與工程研究所博士候選人。
- Dong-Sing Wu received his Ph.D. in electrical engineering from National Sun Yat-sen University. He is currently a distinguished professor and the chairman of the Department of Materials Science and Engineering at National Chung Hsing University.
- Eddy Lay is a M.S. student in the Institute of Precision Engineering at National Chung Hsing University.
- Chia-Hsiang Liu is a M.S. student in the Department of Materials Science and Engineering at National Chung Hsing University.
- Gu-Hao Jhang is a M.S. student in the Institute of Precision Engineering at National Chung Hsing University.
- Tsai-Ning Chen is a Ph.D. candidate in the Department of Materials Science and Engineering at National Chung Hsing University.