

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

電漿系統監控模擬分析研究

**Study on the analytic simulation
of plasma system**

計畫編號：992001INER037

受委託機關(構)：長庚大學

計畫主持人：劉國辰

核研所聯絡人員：詹德均

聯絡電話：0988790324

E-mail address：jacobliu@mail.cgu.edu.tw

報告日期：2010/12/15

目 錄

中文摘要.....	1
英文摘要.....	2
壹、計畫緣起與目的.....	3
一、 計畫緣起.....	3
二、 計畫目的.....	3
貳、研究方法與過程.....	6
一、 初期模擬分析電漿氣體的分佈情形，.....	6
二、 製備高阻障特性的封裝薄膜.....	7
三、 最佳化製程參數應用於 PLED 元件.....	7
參、主要發現與結論.....	9
一、 薄膜阻障層的研究分析.....	9
二、 應用薄膜阻障層封裝高分子有機電激發光二極體(PLED)10	
(一) SIMS 分析.....	10
(二) 製備於 PLED 元件之上.....	10
肆、參考文獻.....	13

中文摘要

為推廣電漿之工業應用，其大面積電漿源的開發，除了需要高電漿密度外，電漿均勻度更是影響其產品製程良率的重要因素之一，而大面積電漿之均勻度取決於其不同位置電極間電場強度之均勻性與電漿氣體分佈之均勻性；藉此利用電漿模擬分析系統，探討在使用電漿輔助化學沉積系統時電漿粒子間的相互作用且與實驗製備而得的薄膜相互進行比較，以求開發條件需求為工業之應用的大面積電漿源；且應用於高分子有機發光二極體封裝之薄膜，探討電漿對有機元件之影響，以期日後能高效率製備高品質的有機元件之封裝。

關鍵字：有機發光二極體、電漿輔助化學氣相沉積系統、水氧阻障層、封裝

英文摘要

In order to promote plasma of application in the industry, it is necessary that the development of the large area plasma source which the plasma uniformity is one of the important factors influenced the yield rate of the production besides high density plasma. The uniformity of large area plasma source is decided between the uniformity of field strength at different electrodes positions and plasma gas distribution. To utilize the analysis of plasma simulation system, studying on the interaction of the particle of plasma for plasma enhanced chemical vapor deposition Process and compared with experiment. Finally, used in package for polymer organic light-emitting diodes and investigate the influences of plasma damage on devices. Hope that the package of organic device with high efficiency and high quality process in the future.

Keywords: Organic Light-Emitting Diode, Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, Passivation, Encapsulation

壹、計畫緣起與目的

一、計畫緣起

電漿如今已廣泛應用於各項領域中，是現代科技的一個重要指標，如在半導體製造方面，利用電漿成長各種不同材料的薄膜以及用於電路上蝕刻等，都顯示出電漿科技不論在工業製造或產業發展上都扮演著一個很重要的角色。本計畫初始目的在模擬電漿在鍍膜腔體之狀態，以作為鍍膜監控之用，然而計畫開始時，腔體系統尚未完成，同時模擬軟體尚無法針對實際之鍍膜腔體系統進行模擬，因此改以電漿鍍膜製鍍高分子有機電激發光二極體 (PLED) 之封裝膜實驗來進行。

二、計畫目的

電漿乃是由一個電荷粒子所組成的多粒子系統，由於各電荷粒子間產生交互作用，同時外在電磁場的大小也會影響電漿的運動，而電漿的運動又會影響與改變附近的電磁場；如此一來，這些特性大幅增加了電漿系統理論分析的困難，牽涉到大量的變因，已無法用傳統的單一理論分析，因此模擬分析變成一個重要的研究工具，所以在電漿理論的研究中往往需要透過電腦來事先分析解讀以求得到更好的實驗數據，以期未來能將電漿推廣至更廣泛的工業應用上；而往往應用於工業上之大面積電漿源，除了要求高電漿密度外，其均勻度更是影響電漿製程產品良率的最重要因素之一，而大面積電漿的均勻度取決於其不同位置電極間電場強度之均勻性與電漿氣體分佈之均勻性，為了瞭解不同位置電極間電場強度之均勻性與電漿氣體分佈之均勻性，先以電腦模擬之方式探討不同的大面積電漿反應器在不同頻率下之設計，包括

電極間距及電漿氣體進氣位置分佈與氣流量分佈等參數。本研究亦將量測與分析不同位置之電漿放射光譜，以便與模擬計算值比對。以建立符合實驗量測值之數學模型。

然而，現今利用電漿系統來開發製作許多無機材料的沉積已是非常普遍的應用，大致上較常見的應用包括濺鍍系統(Sputtering System)與電漿化學輔助沉積系統(PECVD)等，本計畫之目的在於利用電漿系統開發出一高分子有機電激發光二極體(PLED)之封裝，由於 PLED 對於大氣中的水氧相當地敏感，若有些微水氣與氧氣滲入便會與 PLED 中的有機材料產生氧化還原反應導致元件特性衰退損壞；因此，將來能如何有效地封裝 PLED 元件使其壽命增加為應用於產業界的重要關鍵。

薄膜氣體阻障層之發展源頭始於 1970 年代，起初為了食品或藥品的封裝，先於柔軟的基材上蒸鍍上一層鋁膜防止水氣及氧氣之滲透[5]，由於目的和 PLED 氣體阻障層相仿，故於近十幾年開始發展應用於光電技術之封裝製程[1~18]。

若將眾多氣體阻障層做一概略區分，大致上以下有三種方法：

- (一) 有機膜(高分子膜)[2,12]。
- (二) 無機材料(如金屬之氧化物、氮化物)[3~17]。
- (三) 無機膜與有機膜交替疊合之多層膜

有機或高分子膜可用濕式鍍膜方法成膜，適合大面積與高產量的連續製程，因此理想上為最符合工業生產的氣體阻障層材料。但是有機或高分子材料在 PLED 氣體阻障層的應用上具有無法克服之致命缺點，即其阻氣性與 PLED 要求相較極差，較 OLED 要求不及的 10^4 以上；而一般無機材料結構較有機或高分子材料緻

密許多，因此阻氣性極佳。若根據一般金屬或陶瓷(如 SiO₂、Si₃N₄、Al₂O₃ 等)材料之 bulk 性質推算，其薄膜只須在~20Å 左右厚度即可達到 PLED 對滲透率之要求，同時在此厚度下亦不致破壞塑膠基板之可撓性。由於上述優勢，無機薄膜是目前 OLED 氣體阻障層開發上的唯一選擇。一般用以製備無機氣體阻障薄膜的方法包括以下數種：

- (一) 電漿輔助化學氣相沉積系統(PECVD)[6~8,14,16]。
- (二) 濺鍍(Sputtering)[10~12]。
- (三) 蒸鍍(Evaporation)[12,13]。
- (四) 原子層沈積(Atomic Layer Deposition)[19]
- (五) 其它[2,9]。

使用電漿輔助化學沉積系統(PECVD)製作薄膜封裝將可以大大節省製造時間與成本，且也可以根據使用材料上的不同沉積出適合 PLED 元件的薄膜封裝，以達到 PLED 輕巧可撓曲的優點。但由於 PECVD 在沉積過程中會釋放出龐大的能量，而 PLED 元件對於外在因素是極具敏感性的，例如製程溫度、壓力，最重要的是沉積薄膜過程中的產生的傷害，因此，如何去抵抗減少這些傷害則是事先必須研究探討的。

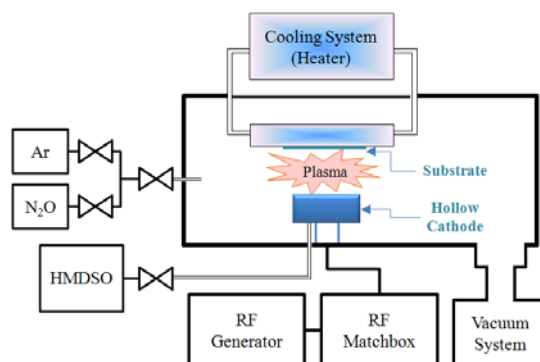
貳、研究方法與過程

本計畫將藉由電漿輔助化學氣相沉積系統(PECVD)(圖一)與電腦模擬分析，以求得各項製程參數實驗的比較，及最佳化的製程參數，且開發出適合應用於 PLED 封裝之薄膜，期望能製作出水汽穿透率低於 10^{-4} g/m²/day 以及氧氣穿透率低於 10^{-3} cc/m²/day 的薄膜封裝層，且在高能電漿的影響下，將元件的漏電流控制在 1×10^{-6} A/cm² 之下，各項之研究方法極進行步驟分述如下：

一、 初期模擬分析電漿氣體的分佈情形，

探討在 H₂ + SiH₄ 氣體與 60 MHz 電源之電漿系統於 10 Torr. 氣壓下之：

1. 最佳電極間距
2. 最佳電漿氣體進氣管分布與氣流量分佈
3. 量測與分析不同位置之電漿放射光譜
4. 模擬與實際結果作比較
5. 由量測之電漿放射光譜現場分析其不同 SiH₄ 與 H₂ 比值 (1%-5%) 及不同電漿功率之 a-Si 與 c-Si 鍍膜速率
6. 建立大面積均勻電漿分佈之數學模型



圖一、電漿輔助化學氣相沉積系統

二、 製備高阻障特性的封裝薄膜

本研究製備薄膜阻障層以先驅物 HMDSO(圖二)與氣體 N_2O+Ar 反應且藉由電漿的輔助下可於低溫進行封裝薄膜的沉積。由於 HMDSO 是一液態溶液需儲存於金屬罐中，進行實驗時需加熱至 $40^{\circ}C$ ，然後由電漿源下方進入至腔體中，且金屬罐至腔體的管線均需要加熱至 $60^{\circ}C$ ，以避免 HMDSO 於管線中凝結。

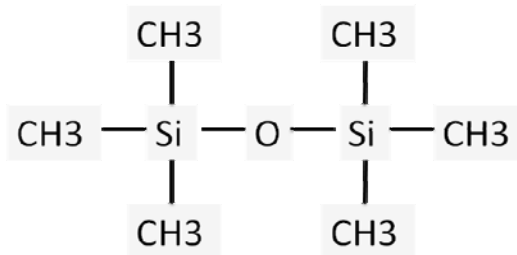
三、 最佳化製程參數應用於 PLED 元件

首先將先力求提高 PLED 發光效率並穩定每次製程參數與元件特性，以利日後製作薄膜封裝且比較各封裝參數之使用，為了達到此目的，我們將使用本實驗室製作之高分子有機發光二極體 (PLED)之技術，製作 PLED 於玻璃基板上，其製程如圖三：

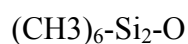
然後，將原先最佳化薄膜封裝製程，應用於 PLED 元件上，與未封裝和玻璃封裝之元件相互比較，探討 PECVD 製程所沉積之薄膜阻障層對元件的影響性，進而改善製程條件以求得最佳化參數。

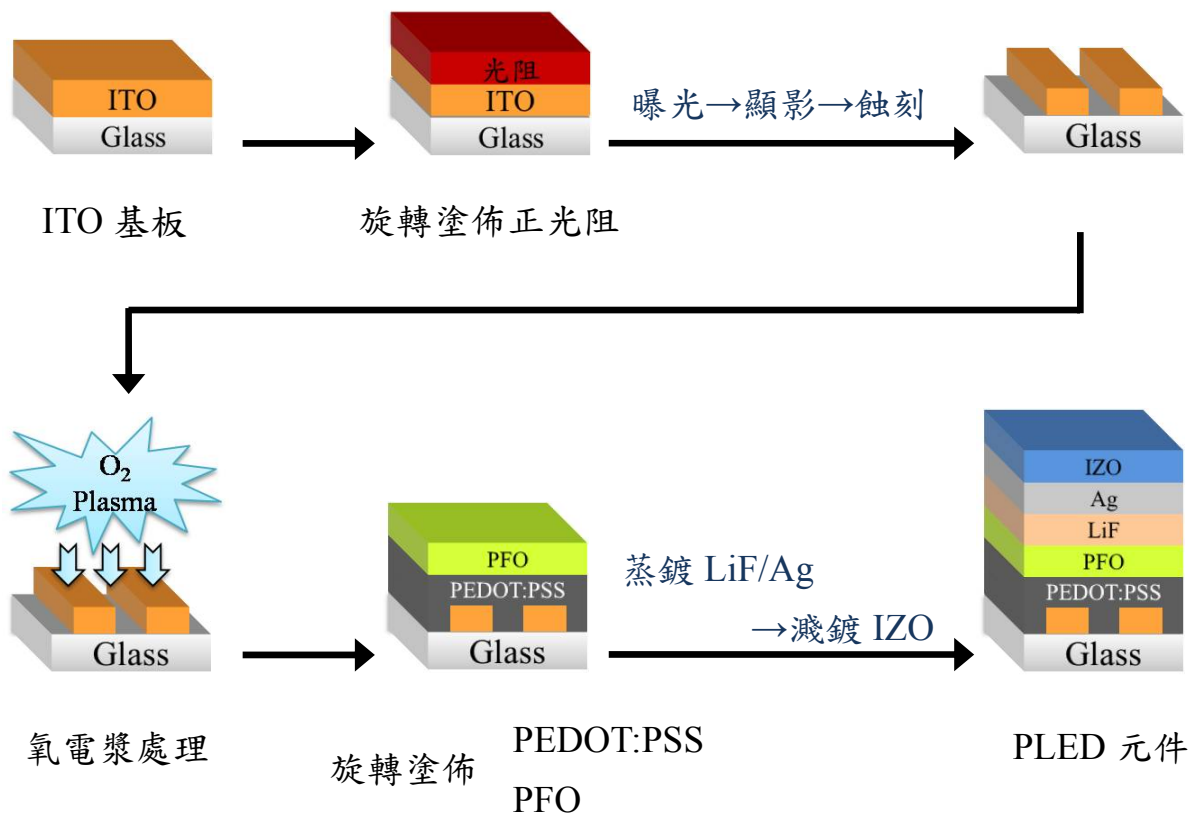
四、 改善製程以求得更好的 PLED 元件特性

為改善 PECVD 製程對於敏感的 PLED 元件造成影響，將考慮於使用製作薄膜阻障層之封裝前，先行於 PLED 元件上利用較低傷害的沉積系統沉積一透明阻擋層，藉以阻隔近距離下 PECVD 電漿的傷害，以求封裝後能有效降低元件漏電流與維持元件特性。



圖二、HMDSO



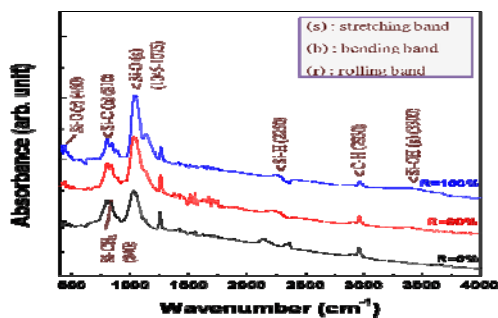


圖三、PLED 製程

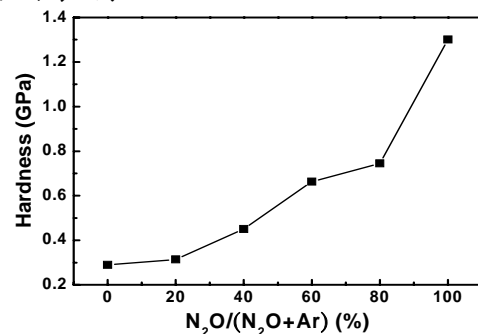
參、主要發現與結論

一、 薄膜阻障層的研究分析

為探討反應氣體對薄膜製備的影響，藉由改變氣體參雜的比例分析所製備而得的薄膜其成分與均勻性；經由實驗發現，在改變 Ar 與 N₂O 之間的比例時，氧原子與 HMDSO 之間鍵結的比例也因為因此而改變，可由 FTIR 吸收光譜(圖四)中瞭解到薄膜中鍵結的狀態；圖中可發現在 N₂O 參雜比例越高時，薄膜中 Si 與 O 的鍵結程度越好反應越完全，此時薄膜越趨近於 SiO_x 結構(Silicon-like)；反觀當 N₂O 參雜比例越低時，在輔助電漿下與氧原子所鍵結的機率也就越低，此時沉積所得的薄膜成分大多是電漿分解過後的 HMDSO 產物，其中含 C 與 H 原子較多，而此薄膜較類似於有機薄膜(Polmer-like)，其氣體阻障的能力較 SiO_x 來的劣勢；但藉由奈米壓痕儀對薄膜進行硬度壓印測時時(圖五)，低 N₂O 參雜比例下的薄膜其硬度較低，可將此薄膜應用於兩層無機材料之間，以防止無機材料過厚導致晶格崩裂而降低氣體阻障的效果；而高 N₂O 參雜比例的薄膜由於類似於無機材料的 SiO_x，其氣體阻障能力與硬度較優異，適合製作於高水氧敏感性的 PLED 元件之上；若於一次製程之中結合此兩種薄膜特性，亦可使薄膜產生更好的封裝特性。



圖四、在不同的氣體比例下薄膜的 FTIR 光譜。R=N₂O/(N₂O+Ar)，

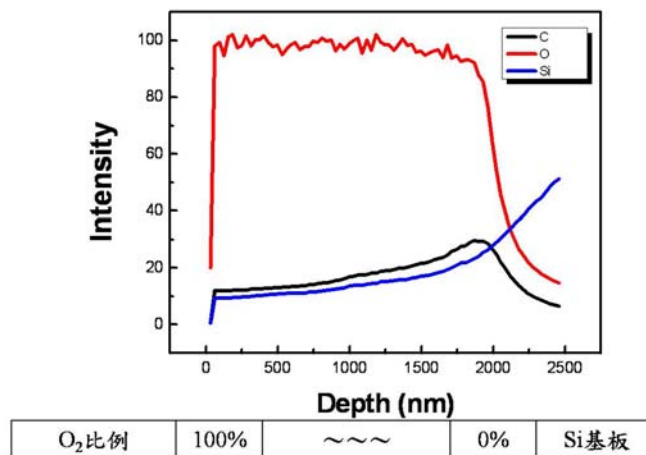


圖五、在不同的氣體比例時薄膜的硬度

二、應用薄膜阻障層封裝高分子有機電激發光二極體(PLED)

(一) SIMS 分析

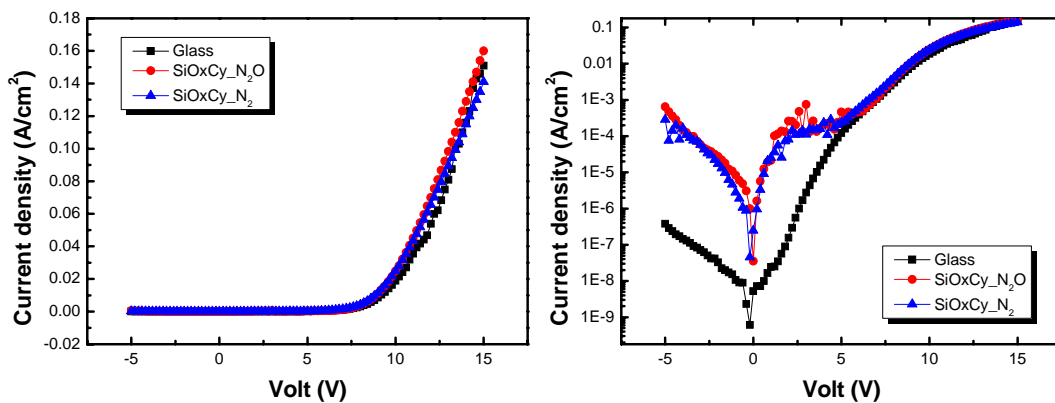
首先，在製作於 PLED 元件之上以前，先以改變 N_2O 與 Ar 摻雜比例製作一氧化矽連續層薄膜於矽基板之上，藉由 SIMS 分析(圖六)探討氧化矽連續層的成分，圖中可明顯見到 O 與 C 原子間在改變反應氣體摻雜的情況下符合實驗所預期的。



圖六、SIMS 分析圖

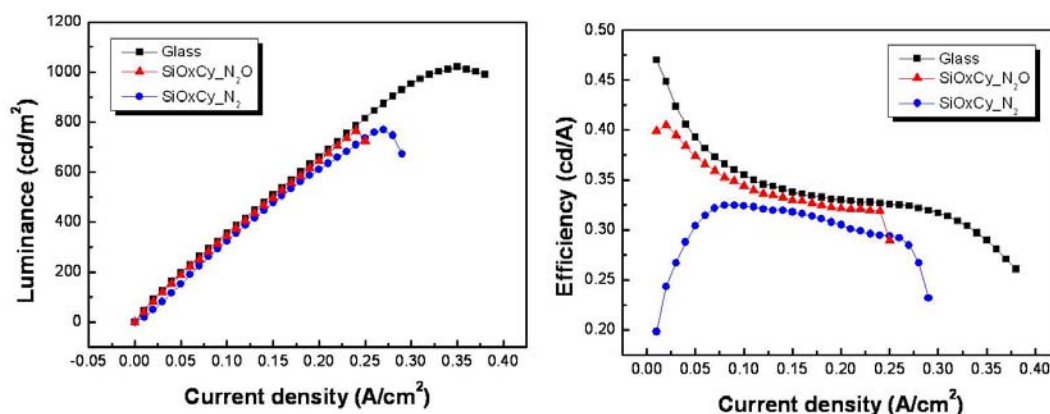
(二) 製備於 PLED 元件之上

分別利用 N_2O 與 N_2 兩種反應氣體製備封裝薄膜且與玻璃封裝下的 PLED 元件進行比較，如圖七



圖七、PLED 元件電性圖

圖七(左)J-V 圖中可見三種封裝下 PLED 元件的驅動電壓幾乎是差異不大的，但於右圖取對數後放大細部變化的情況中可見到利用 N_2O 與 N_2 封裝製備所得的 PLED 元件其漏電流都遠大於使用玻璃封裝下的元件，此是可能由於 PECVD 的電漿影響導致 PLED 元件受損；且可於圖八亮度與效率圖中，PECVD 所沉積的兩種薄膜其 PLED 亮度與元件效率皆受影響，仍不及玻璃封裝的效果；



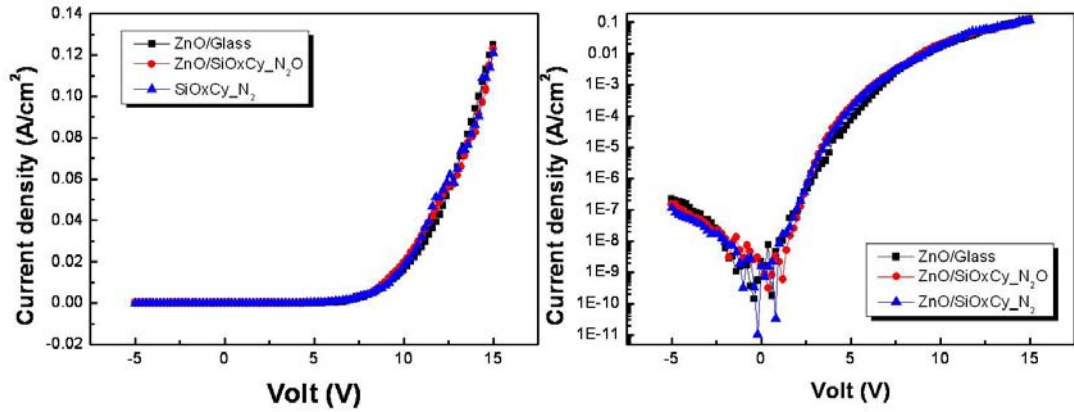
圖八、PLED 元件光性與效率圖

藉此，將改變製程方法，為了能有效阻擋 PECVD 電漿所產生的傷害，於製作薄膜阻障層之前先行沉積一電漿阻擋層以測試其電漿的阻擋效果；我們使用本實驗室原先製作於 PLED 元件上的封裝薄膜(無機材料的氧化鋅)，且使用低能量的濺鍍系統來製作，其結構如圖九所示，而其薄膜封裝後的元件特性如圖十所示。



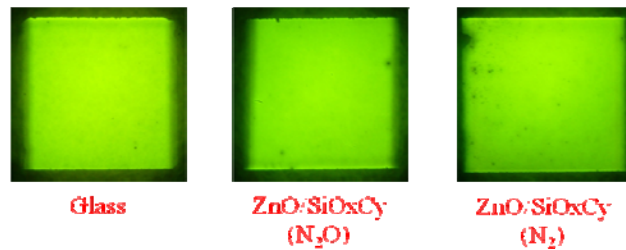
結構圖

圖九、PLED 封裝結構圖



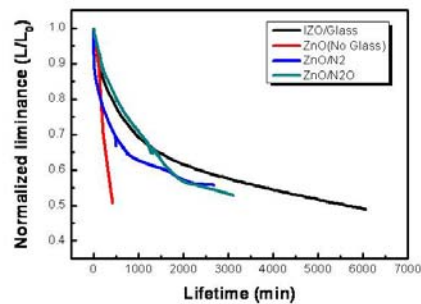
圖十、沉積氧化鋅阻擋層後製備薄膜封裝層的 PLED 特性

圖十(右)取對數後，元件的漏電流降低至與玻璃封裝相當，因此，我們可以藉由一氧化鋅阻擋層阻擋 PECVD 所產生的電漿傷害以提高 SiOxCy 對 PLED 的封裝效果；圖十一中，可得三種元件的發光圖。



圖十一、PLED 元件發光圖

最後，測試其元件封裝效果其元件壽命圖如圖十二，使用 N₂ 反應氣體的封裝效果仍沒有 N₂O 來的優異，是由於 N₂O 中的 O 原子提高了薄膜 Silicon-like 的特性，使其在高 N₂O 摻雜比例下時元件封裝能更好。



圖十二、PLED 封裝後元件壽命圖

肆、参考文献

- [1] J. Hertlein, R. P. Singh and H. Weisser, *J. Food Eng.*, **24**, 543 (1995).
- [2] H. Chatham, *Surf. Coat. Technol.*, **78**, 1 (1996).
- [3] D. J. Brennan, J. E. White and C. N. Brown, *Macromolecules*, **31**,8281 (1998).
- [4] Y. G. Tropsha and N. G. Harvey, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2259 (1997).
- [5] A. S. da Silva Sobrinho, M. Latrèche, G. Czeremuskin, J. E. Klemberg-Sapieha, and M. R. Wertheimer, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **16**, 3190 (1998).
- [6] A. G. Erlat, R. J. Spontak, R. P. Clarke, T. C. Robinson, P. D. Haaland, Y. Tropsha, N. G. Harvey and E.A. Vogler, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6047 (1999).
- [7] A. S. da Silva Sobrinho, G. Czeremuskin, M. Latrèche and M. R. Wertheimer, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **18**, 149 (2000).
- [8] G. Dennler, A. Houdayer, Y. Sègui and M. R. Wertheimer, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19**, 2320 (2001).
- [9] K. Teshima, Y. Inoue, H. Sugimura and O. Takai, *Vacuum*, **66**, 353(2002).
- [10] E. Lugscheider, K. Bobzin, Th. Hornig and M. Maes, , *Thin Solid Films*, **420**, 318 (2002).
- [11] B.M. Henrya, F. Dinellia, K.-Y. Zhaoa, C.R.M. Grovenora, O.V. Kolosova, G.A.D. Briggsa, A.P.Robertsa, R.S. Kumarb and R.P. Howson, *Thin Solid Films*, **355**, 500 (1999).
- [12] A.G. Erlata, B.M. Henry, J.J. Ingram, D.B. Mountain, A. McGuigan, R.P. Howson, C.R.M. Grovenor, G.A.D. Briggs and Y. Tsukahara, *Thin Solid Films*, **388**, 78 (2001).
- [13] C. P. Barker, K.-H. Kochem, K. M. Revell, R. S. A. Kelly and J. P. S. Badyal, *Thin Solid Films*, **46**, 259(1995).
- [14] J. D. Affinito, M. E. Gross, C. A. Coronado, G. L. Graff, E. N. Greenwell and P. M. Martin, *Thin Solid Films*, **290-291**, 63 (1996).
- [15] W. Huang, X. Wang, M. Sheng, L. Xu, F. Stubhan, L. Luo, T. Feng, X. Wang, F. Zhang and S. Zou, *Mater. Sci. Eng. B*, **98**, 248 (2003).
- [16] K. Teshima, H. Sugimura, Y. Inoue and O. Takai, *Langmuir*, **19**, 8331 (2003).
- [17] S. Iwamori, Y. Gotoh and K. Moorthi, *Surf. Coat. Technol.*, **166**, 24 (2003).
- [18] J. S. Lewis and M. S. Weaver, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **10**, 45 (2004).
- [19] G. Kaltenpoth, W. Siebert, F. Stubhan, X. Wang and L. Luo, *Surf. Coat. Technol.*, **161**, 96 (2002).