



溶液型阻氣製程技術介紹與應用

Solution Gas Barrier Technology Introduction and Application

陳承義 C. Y. Chen¹、葉樹棠 S. T. Yeh²

工研院(ITRI) 電子與光電系統研究所 ¹工程師、²經理

摘要/Abstract

近年來在電動車、物聯網、智慧醫療等新應用驅動下，電子產品技術的開發，朝向更人性化、個人化、便攜性等多元應用的潮流趨勢發展，越來越多的軟性電子相關產品如雨後春筍般陸續問世。隨著產品的需求日益增加，軟性電子產品的壽命及可靠度越來越受到重視，但由於電子產品普遍容易受到環境的水氣、氧氣等影響，高性能水氣阻隔技術的需求油然而生。常見的阻氣膜技術，通常以真空鍍膜製程為主，而工研院近年來致力於開發新型態的阻氣製程技術，以溶液型材料為出發點，成功開發出可達WVTR約 10^{-5} ~ 10^{-6} g/m²·day等級的高阻氣能力溶液型阻氣薄膜，不僅開展了阻氣技術的新里程碑，更在設備、製程、材料等方面提供低成本競爭優勢，為軟性電子發展注入一股強而有力的活力。

Driven by catholic applications such as electric vehicles, IoT and smart medical care, the development of electronic technology towards the trend of more humanity, personality, portability and diverse applications. More and more novel flexible product burgeoning advent. With the booming demands, the reliability of flexible electronic products caught conscious. Due to the flexible electronic products are easily influenced by water and oxygen within the ambient environment, the requirement for high barrier performance technology is imminent. Varies from the common and normal vacuum-deposited barrier process, ITRI has been devoted to an alternative approach in recent years. Successively developed a solution processing technology which achieved WVTR 10^{-5} ~ 10^{-6} g/m²·day performance level. The solution gas barrier technology not only builds a new milestone, creates lower cost-competitive advantages in equipment, process, and materials but also paves a new way and inserts a powerful energy for development of flexible technology.

關鍵字/Keywords

溶液製程(Solution Process)、阻氣(Gas Barrier)、軟性電子(Flexible Electronic)

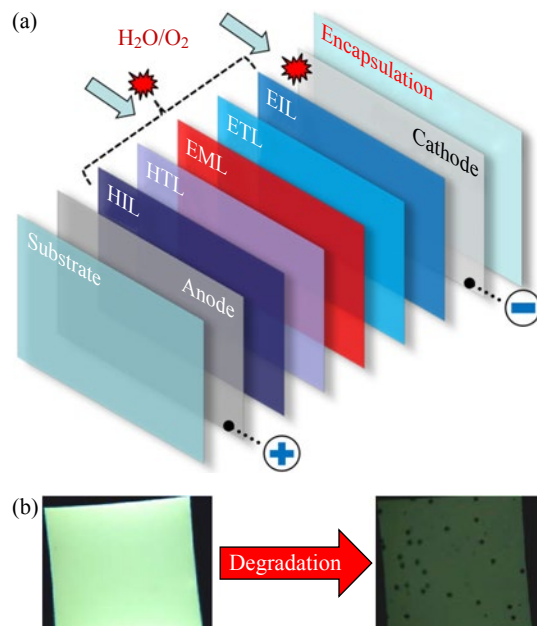


前言

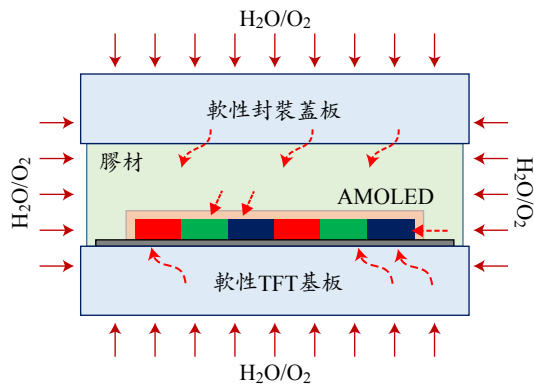
因應電子產品追求輕、薄、短、小、可攜性及多元應用的潮流趨勢，近年來顯示產業也著重於發展可撓式軟性顯示技術。有別於以玻璃為基板的傳統硬式顯示器，組成顯示面板的三個主要構造：TFT背板、顯示層與封裝系統皆須符合可撓及軟性的應用需求。TFT背板所使用的基材需由傳統的玻璃基板轉向質量輕薄且可撓的材料，諸如超薄玻璃(Ultra-thin Glass)、不鏽鋼軟板(Stainless Steel Foil)及塑膠(Flexible Plastic)等取而代之。顯示介質層除了已臻成熟的液晶顯示(LCD)技術外，OLED元件不僅相對低汙染、省電，與非自發光的傳統LCD相比，在應用上不僅具有節能、環保、輕薄及安全等優點，更具有優越的光學及電氣特性，諸如自發光、高亮度、高發光效率、高對比、快速反應時間、超廣視角、低消耗功率、具可撓曲性等特點。軟性有機發光二極體面板技術便成為可撓式顯示技術的發展主流。為確保產品使用壽命及環境可靠度及信賴性，封裝系統是關鍵且不可或缺的一環，軟性顯示器的封裝方式需屏除舊式的玻璃封裝蓋或硬式封裝材料，並導入耐撓曲且高可靠度的封裝技術。目前主流的軟式封裝技術有兩種，其中一種為使用膠材將軟性封裝蓋板(如不鏽鋼薄片等)與軟性下基板貼合的薄型封裝技術；另一種則使用多層真空鍍膜堆疊交錯包覆於元件上，以阻絕水氣攻擊元件的的薄膜封裝技術。

塑膠基材不僅可以提供質輕與薄型的

特性，更沒有傳統玻璃易碎、不耐衝擊的缺點，且由於塑膠基材具備透明、可撓曲性與可裁切加工等特性，使用塑膠基材的軟性有機發光二極體(FOLED)面板技術，讓次世代顯示技術在多元應用的趨勢下，提供更多的彈性設計空間。但由於OLED元件所使用的活性金屬與有機材料，極易與水氣和氧氣發生化學反應，造成材料劣化導致壽命及效能降低，甚至使發光區產生黑點(圖一)降低畫面品質，因此，阻絕水氣技術對於整體OLED元件製程是最重要的關鍵環節。以塑膠為基材的軟性OLED顯示器將面臨來自四面八方的水氧攻擊(如圖二)，因此不僅需在塑膠基材上導入高阻水氣的技術，亦需在OLED元件最後導入高效能的封裝製程，以杜絕水氣的攻擊，延長產品的壽命。



▲圖一 (a) OLED元件基本結構；(b)元件受水氣/氧氣入侵攻擊後產生黑點



▲圖二 軟性顯示器之水氣及氧氣入侵擴散示意圖

目前應用於軟性顯示基板及元件封裝的主流阻水氧技術，主要是利用真空鍍膜製程來沉積一層或數層薄膜，以達到阻隔水氣、氧氣滲透的一種阻氣(Gas Barrier)方式。此製程是在真空腔體內，利用物理性濺鍍沉積成膜或化學性反應沉積成膜的一種製程。一般應用在OLED元件封裝製程中，主要以化學性反應沉積製程為主。其中又以化學氣相沉積製程(Cheical Vapor Deposition; CVD)或原子層化學氣相沉積製程(Atomic Layer Chemical Vapor Deposition; ALD)較為常見，鍍膜材料常見以氧化矽(SiO_x)、氮化矽(SiN_x)和氧化鋁(Al_2O_3)為主。由於 SiO_x 及 SiN_x 薄膜具有傑出的緻密性、光學性質、耐化性和機械性質等優點，且有眾多可使用之成膜前驅物，因此在工業應用上又以此兩者材料居多。OLED元件對阻氣膜的要求須達到WVTR小於 $10^{-6} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 之高阻氣規格，但單一層薄膜容易受到Particle或Pin Hole等鍍膜缺陷影響，不易達到高阻絕水氣的能力。在薄膜阻水氣

技術的研究中，通常藉由多層膜堆疊的結構設計方式，利用無機薄膜較緻密的結構以提供較佳的阻水氧能力，再搭配具可覆蓋汙染微粒或填平缺陷的有機薄膜，以交互堆疊的方式形成複合結構，來延長水氣擴散的路徑並抵銷薄膜應力，達到高阻水氣能力的要求。

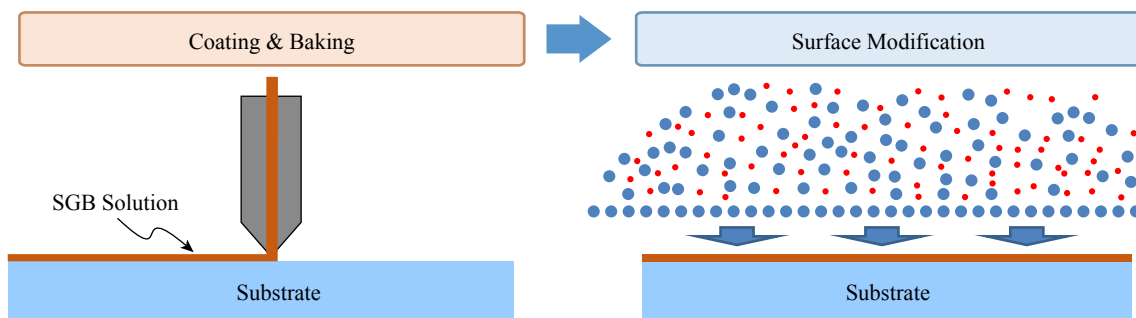
溶液型阻氣製程簡介

利用真空製程鍍製阻水氣薄膜，需建置真空腔體及其周邊氣體管路與抽氣幫浦等設施。若要應用於元件封裝，則尚需導入遮罩將氣體阻障層圖案化，以避免面板上的Bonding Pad等外接引腳線路區或其他導電線路被覆蓋而絕緣形成開路。除了上述硬體建置需求，若要鍍製多層複合阻氣薄膜，則需增加製程時間或腔體等硬體設備以達到高阻水氣的需求。普遍來說，以PECVD鍍製2對(2 Dyads)複合阻氣薄膜，通常需要數十分鐘以上的製程時間，其所鍍製的阻氣膜才能達到WVTR約 $10^{-6} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 等級的高阻氣能力。此外，也必須導入腔體清潔製程，利用電漿解離蝕刻氣體，諸如 CF_4 或 NF_3 等，對腔體進行化學反應性蝕刻及離子轟擊(Ion Bombardment)之物理性蝕刻，以避免鍍膜所產生的殘餘物微粒子長時間累積而影響鍍膜品質。因此，利用真空製程鍍製氣體阻障薄膜，在硬體建置成本或製程時間成本上皆有很大的改善空間，開發較低成本及較短製程時間的高效能阻氣膜製程便是未來發展的必然趨勢。基於此，工研院成功開發出溶液型阻氣製程技術(Solution-coated Gas Barrier; SGB)，



▼表一 SGB阻氣膜與CVD製程阻氣膜之特性比較

Technology	Gas Barrier by PECVD	Solution Gas Barrier
Structure	SiO _x	SGB 2 nd Layer SGB 1 st Layer PI
	SiN _x	
	SiO _x	
	SiN _x	
	PI	
T%	~85%	~85%
WVTR	<10 ⁻⁵ g/m ² ·day	<10 ⁻⁵ g/m ² ·day
Planarization	Poor	Excellent
Equipment	ITRI PECVD	Coater + Plasma Treatment Chamber
Tact Time	~20 min./Sheet (G2.5)	6~10 min./Sheet (G2.5)

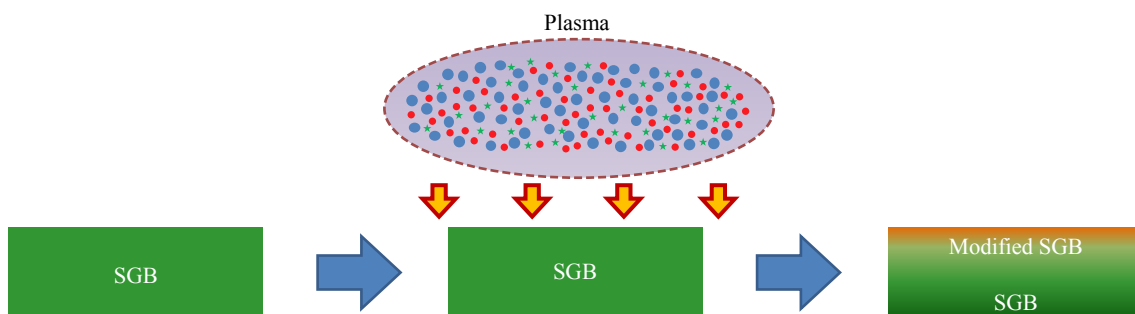


▲圖三 SGB的成膜製程

其具有簡化製程設備及縮短製程時間等成本優勢，且溶液製程(Solution Process)的阻氣膜除具有極佳的汙染微粒子包覆性及微細痕、Pin Hole等缺陷填平性外，更是可達到與PECVD製程相當的高性能氣體阻障薄膜(表一)。

SGB是將液態前驅物經由塗佈方式成膜後，再利用電漿進行膜層改質的一種新型態阻氣膜製程技術(圖三)。由於是使用液態材料，故可適用於狹縫式塗佈製程(Slit Coating)、旋塗製程(Spin Coating)或噴墨製程(Inkjet Printing)等溶液塗佈製程。可應

用於整面塗佈的基板氣體阻障功能層(Gas Barrier Film)或圖案化的區域性元件阻水氧封裝層(Thin Film Encapsulation)，應用層面廣泛。再者，塗佈後的濕膜固化製程溫度也僅約100~120°C左右，可適用於絕大多數的塑膠材料，不會使塑膠基板收縮、捲曲或變形。此外，更適用於OLED元件的封裝製程，不會因熱傷害而導致元件效能衰退或產生暗點等缺陷。簡易、低溫且廣泛的製程適配性，讓SGB阻水氣技術，具有多元的製程應用空間及彈性易客製化的產品設計性等優勢。

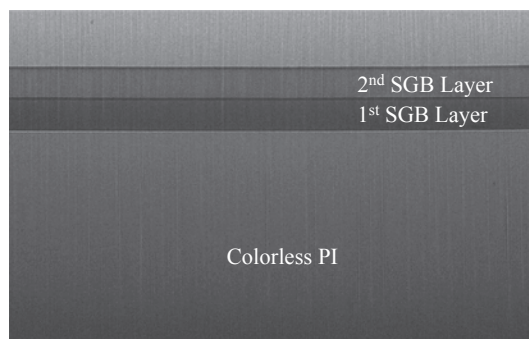


▲圖四 SGB膜層表面經過處理後，表面形成類無機特性的薄膜

SGB濕膜材料塗佈於基材且乾燥固化後，形成單層厚度約200~300 nm的薄膜。隨後，再利用電漿進行處理。此時薄膜便會因電漿所提供的能量，而發生氧化、還原、斷鍵、交聯反應或聚合等化學反應，而使材料的組成原子之比例改變，形成化學組成接近類無機特性的薄膜（如圖四）。完成電漿處理後，塗佈的SGB薄膜不再是單一成分的化學組成，而是有類似雙層不同化學組成的1 Dyad結構。由於已轉化成接近類無機薄膜的化學成分組成，薄膜表面具有無機薄膜材料的緻密性，因此整體SGB薄膜將具有阻氣能力。單層SGB薄膜經過處理後，其阻水氣能力可達WVTR約 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 等級。經過2次塗佈及電漿處理製程後，便可形成類似2 Dyads的阻水氣薄膜疊層結構（如圖五），阻水氣能力可提升至WVTR約 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 等級。

溶液型阻氣膜的特性與阻氣能力

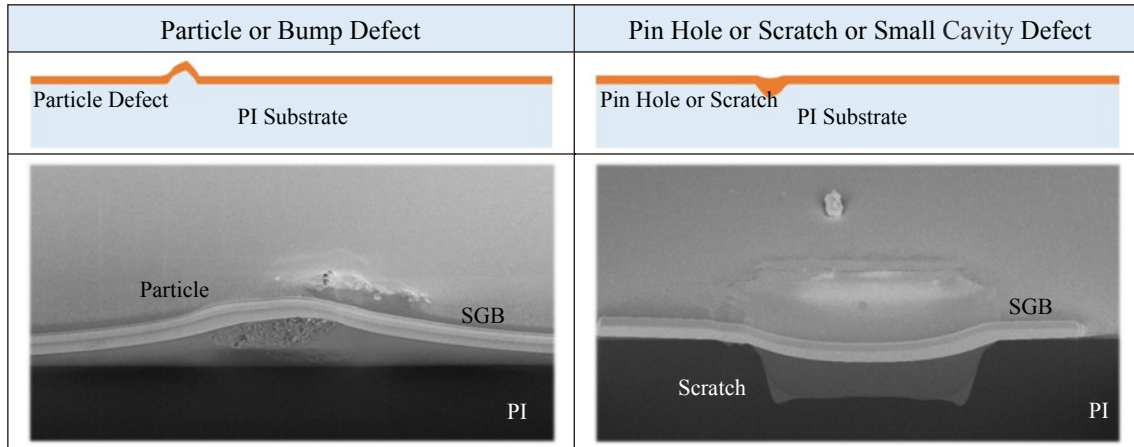
溶液型阻氣層技術是將溶液材料塗佈形成濕膜後，再固化揮發溶劑形成連續性乾燥薄膜，與真空鍍膜製程的成膜方式迥



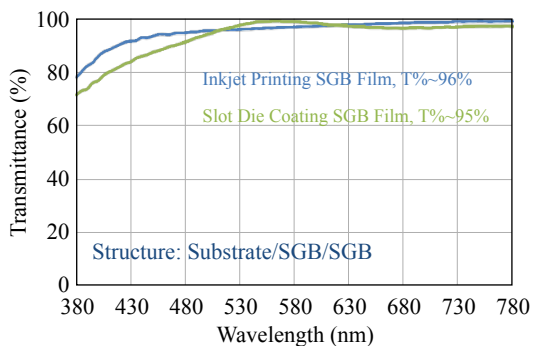
▲圖五 PI基材上塗佈2層SGB阻水氣層的TEM截面圖

然不同。雖然CVD製程的薄膜可具備優良的被覆性，但溶液型阻氣技術先天特殊的成膜方式，讓此技術對基板表面不平整部分的被覆性表現更佳，不僅可針對基板表面汙染微粒子或突起不平整等，進行包覆等功能；更可對基板的凹陷、刮傷、微裂痕，甚至Pin Hole等缺陷進行填補、平坦化等修復作用（如圖六）。優異的缺陷被覆性不僅可平整修復基板材料表面的缺陷，更可阻斷或延長水氣攻擊的擴散路徑，間接提升薄膜的阻水氣能力。

除了優異的缺陷被覆性外，溶液型阻



▲圖六 溶液型阻氣層技術具有極佳的缺陷覆蓋特性



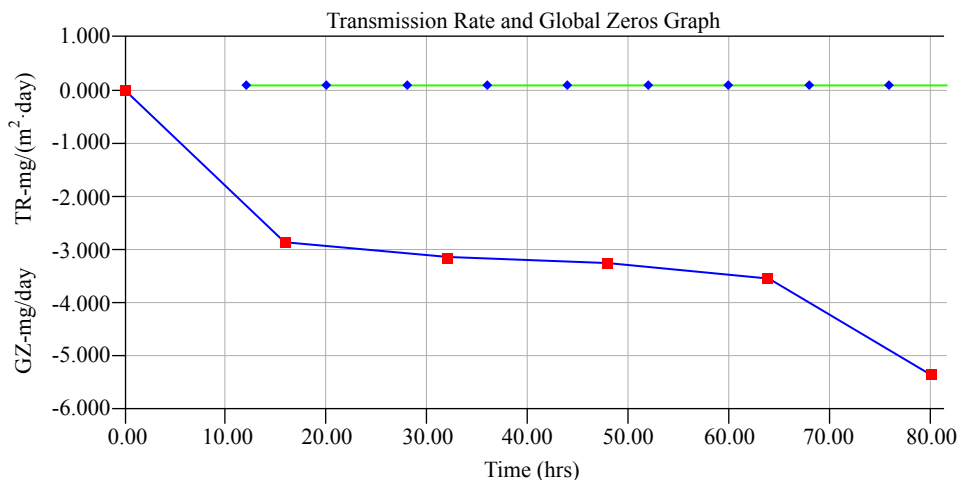
▲圖七 優異的光學特性，增加SGB製程技術的應用性

氣薄膜亦具備優良的光學特性。鍍製2層SGB阻氣薄膜，薄膜的穿透率可達95%以上（圖七），不僅可適用於下發光型的OLED照明元件或OPV元件所需使用的可撻式塑膠阻氣基板；亦可適用於上發光型OLED顯示器，作為元件的阻水氣薄膜封裝層。

阻氣薄膜最主要的功用是保護相關電子元件或產品，將水氣、氧氣等分子阻絕屏蔽於外界環境，或增加其擴散路徑，

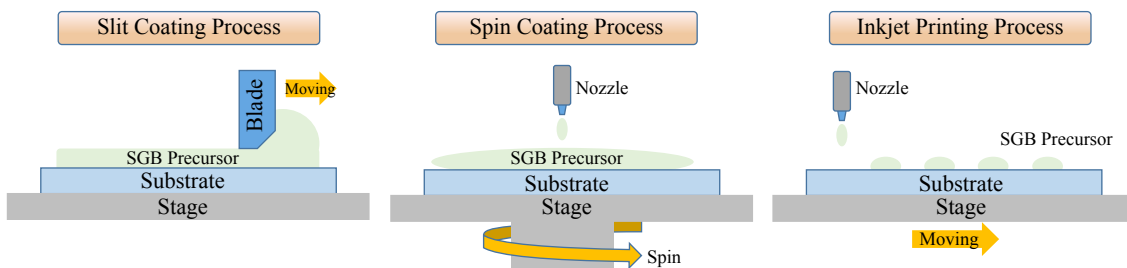
延長水氣、氧氣等擴散攻擊元件的時間，以達到保護電子元件、增加使用壽命的目的。各種電子產品蓬勃發展且技術應用與日俱增，保護電子元件的阻障水氣技術需求更是呈現爆炸性的成長，從低阻水氣需求的LCD顯示器到需要高阻水氣效能的OLED顯示器等，各式各樣的電子產品或相關應用需求範圍廣泛。溶液型阻氣技術除具有前述幾項製程特性等優點外，更具有優異的阻氣能力。單層SGB薄膜的阻水氣能力可達WVTR約 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 等級。經過2層SGB製程後，便可形成類似2 Dyads的阻氣薄膜疊層結構，其阻水氣能力可提升至WVTR約 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 等級（圖八）。從單層的低阻氣膜到雙層的高性能阻氣薄膜，讓SGB技術有廣泛且彈性的產品應用範圍，是軟性電子(Flexible Electronic)產業最佳的助攻員。

溶液型阻氣技術不僅具備薄膜功能特性、光學特性、阻氣特性及彈性製程應用



註：阻氣能力已超出工研院Mocon設備Aquatron Model I的偵測極限 10^{-4} g/m²·day

▲圖八 2層塗佈型阻氣薄膜的阻水氣能力達WVTR約 10^{-5} g/m²·day等級



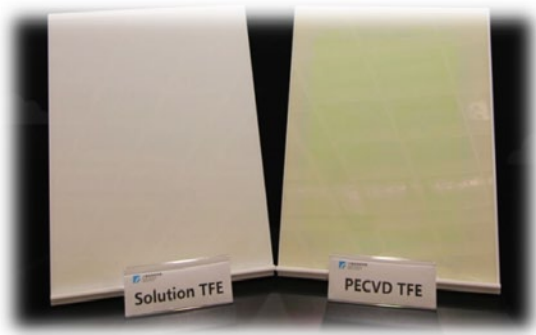
▲圖九 溶液型阻氣技術可廣泛應用於各種溶液型製程

等多項優點，更具有簡化設備、簡易製程等成本競爭優勢，能廣泛地應用在相關軟性電子產品等的製程上，可快速導入並相容於軟性顯示、軟性照明、軟性觸控、軟性感測器及軟性太陽能電池等相關產業，加速軟性電子產業的商品化發展，大幅提升軟性電子產業的競爭力。

溶液型阻氣技術的應用

有別於一般常見的真空鍍膜成膜技

術，SGB可在常溫常壓下進行成膜，且不需如一般真空鍍膜使用前驅物、反應氣體等多種材料進行反應，SGB製程僅使用單一種液態材料即可成膜，讓製程的複雜性大幅降低，也使製程應用的彈性增加。使用溶液型態材料的優勢，可泛用於各種溶液型製程，諸如Slot Die Coating、Slit Coating、Spin Coating、Inkjet Printing，甚至是Gravure Printing等製程進行塗佈成膜（圖九）。SGB整體製程可快速導入且相容



▲圖十 工研院成功開發溶液型阻氣薄膜製程

於現有的TFT-LCD產線製程，不須再額外購置設備，也沒有客製化設備的需求。除了可無痛相容於現有的顯示器製程外，甚至可導入應用於卷對卷式(Roll-to-Roll)的塗佈製程，進行連續式塗佈。工研院已成功利用G2.5 Slot Die Coater塗佈於PI基材上製備高阻水氣性能的阻氣薄膜(圖十)，應用塗佈2層SGB結構設計，其阻氣能力可達WVTR約 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 等級。此外，工研院亦成功發表全球首例OLED液態封裝技術，運用IJP製程將SGB材料噴印於OLED發光元件，作為元件的水氧阻障封裝層，並成功點亮元件(圖十一)。廣泛的製程及設備適配性，使溶液型阻氣技術導入時間短暫且學習曲線快速，不僅可應用於大面積或整面型塗佈的阻氣基板製造，亦可應用於小面積、圖案化或區域性的元件封裝。因此，在軟性電子產業中，從上到下、由內而外，應用層面全面且廣泛。

結 論

軟性電子技術蓬勃發展，導引出多樣



▲圖十一 工研院發表世界首例運用IJP噴塗SGB封裝之OLED元件(2019 Touch Taiwan)

化的產品設計及應用，預期將形成新型態的產業價值鏈。除了材料開發及元件設計外，製程開發與創新，皆需因應未來產業化的需求，才能在快速變遷的趨勢下，提升技術的競爭優勢。溶液型阻氣製程技術(Solution Gas Barrier)不僅有製程簡便、相容性高等成本優勢，更具有被覆性佳且阻氣能力優異等特性，能提供軟性電子產業不同的思維及新型態製程的選擇，期待能在未來的應用中開展出一片新的藍海。

參考文獻

1. A. Morlier et al, Thin gas-barrier silica layers from perhydropolysilazane obtained through low temperature curings: A comparative study, *Thin Solid Films*, 524 (2012) 62-66.
2. Y.H. Yeh, S.T. Yeh, K.T. Chen, G. Chen, J.C. Ho, J.L. Chen and C.C. Lee, "Foldable AMOLED with advanced gas barrier by solution coating", 2018, SID, p299-301.
3. Y. Suzuki, K. Nishijima, S. Naganawa, K. Nagamoto, T. Kondo "Ultra-high gas barrier films based on a few barrier layer stack fabricated by a wet coating and a plasma assisted surface modification", 2014, SID, p56-58.