

國立勤益科技大學

化工與材料工程系碩士班

碩士論文

利用射頻磁控濺鍍法於聚亞醯胺/三氧化二鋁混成  
基材沉積氮化矽之氣體阻障層性質研究

Properties of Gas Barrier Thin Film of Silicon  
Nitride Deposited on Polyimide/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  Hybrid  
Substrates by RF Magnetron Sputtering

指導教授：蔡美慧 博士

研究生：王泓羿

中 華 民 國 九 十 九 年 七 月

國立勤益科技大學  
研究所碩士班  
論文口試委員會審定書

本校 化工與材料工程系 碩士班 王泓羿 君

所提論文：利用射頻磁控濺鍍法於聚亞醯胺/三氧化二鋁基材沉積氮化矽  
之氣體阻障層性質研究

合於碩士資格水準，業經本委員會評審認可。

口試委員：葉瑞銘

李世梁

蔡美慧

指導教授：蔡美慧

系主任：蔡明瞭

中華民國 九十九 年 七 月

## 中文摘要

水氣阻隔性複合薄膜之製備，利用射頻磁控濺鍍(RF Magnetron Sputtering)，於聚亞醞胺(Polyimide, PI)或聚亞醞胺/三氧化二鋁(PI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)混成基材上，沉積氮化矽(Silicon Nitride, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)氣體阻障(Gas Barrier)薄膜。先行濺鍍參數之最佳化評估，再針對複合薄膜性質之研究。

首先，PI基材合成採用二胺(4,4'-oxydianiline, ODA)與二酸酐(3,3'-oxydiphthalic anhydride, ODPA)單體，進行聚縮合反應，形成PI薄膜當作基材。再於射頻磁控濺鍍系統中，改變不同工作壓力(Working Pressure)(4~8m Torr)與濺鍍功率(Sputtering Power)(40~100W)，於PI基材上製備不同厚度與表面型態之Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>薄膜。經由X射線光電子能譜儀(XPS)進行複合薄膜分析，證實了所沉積薄膜Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>之存在。工作壓力4m Torr及濺鍍功率100W下沉積100 nm厚之Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>薄膜，於場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)與原子力顯微鏡(AFM)觀察表面型態，得知具有較緻密的型態與平坦的表面(RMS為0.52 nm)，並得到較低之水氣透過率(Water Vapor Transmission Rate, WVTR)為0.88 g-mil/m<sup>2</sup>-day。利用濺鍍功率100W與工作壓力6m Torr下，得到之水氣阻障臨界厚度(Critical Thickness)為100 nm，WVTR為5.4 g-mil/m<sup>2</sup>-day。經由熱重分析儀(TGA)、

動態機械分析儀(DMA)及紫外光/可見光光譜儀(UV-Vis)，分析不同鍍膜厚度之熱性質及光學特性，發現熱裂解溫度( $T_{d5}$ )與玻璃轉移溫度( $T_g$ )分別維持在 $538^\circ\text{C}$ 及 $268^\circ\text{C}$ 以上， $550\text{ nm}$ 下之光學穿透度則在 $86\%$ 以上，維持了良好的熱性質及光學特性。

其次，利用濺鍍功率  $100\text{W}$ 、工作壓力  $4\text{m Torr}$  及鍍膜厚度  $100\text{ nm}$  沉積氮化矽薄膜於不同之  $\text{PI}/\text{Al}_2\text{O}_3$  混成基材上。利用溶膠-凝膠法 (Sol-Gel) 製備不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量之混成基材，且相較於純 PI 而言，皆顯示較好之熱穩定性、尺寸安定性與機械特性。撓曲試驗中，於  $10\text{ wt. \%}$  含量之  $\text{Al}_2\text{O}_3$  下製備  $\text{PI}/\text{Al}_2\text{O}_3$  混成基材，沉積  $\text{Si}_3\text{N}_4$  所得到之複合薄膜，具有最佳阻抗材料龜裂 (Crack) 之效果。XPS 縱深元素分析，於  $\text{PI}/\text{Al}_2\text{O}_3$  混成基材與  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜介面證實具有 Al-O-Si 與 Al-N 之鍵結存在，可減緩材料受到撓曲所產生之龜裂情況。

## 英文摘要

In this study, composite membranes with the function of gas barrier were developed. A silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) thin film, as a gas barrier layer, was deposited on polyimide (PI) or polyimide/aluminium oxide ( $\text{PI}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) hybrid substrates by RF magnetron sputtering. The parameters of sputtering process were optimized and the characteristics of the resultant composite membranes were studied in order to obtain a gas barrier thin film on  $\text{PI}/\text{Al}_2\text{O}_3$  hybrid substrates.

First,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  was deposited on PI substrates synthesized from 4,4'-oxydianiline (ODA) and 3,3'-oxydiphthalic anhydride (ODPA) via polycondensation reaction. Different working pressures (4~8m Torr) and sputtering powers (40~100W) were performed to obtain various thicknesses or structures of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  thin films on PI substrates. XPS results confirmed the chemical composition of all deposited film on PI substrate was  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . With a lower working pressure (4m Torr) and higher sputtering power (100W), the deposited  $\text{Si}_3\text{N}_4$  thin film exhibits denser structure (by FE-SEM), lower RMS surface roughness (by AFM) and lower transmission

rate of water vapor (WVTR, 0.88 g-mil/m<sup>2</sup>-day). A critical Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thickness of 100 nm was observed to obtain a WVTR as low as 5.4 g-mil/m<sup>2</sup>-day, when the sputtering power and working pressure were controlled at 100W and 6m Torr, respectively. The thickness of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> has no effect on the optical transmittance at 550 nm, T<sub>d5</sub> and T<sub>g</sub>. They were over 86 %, around 538 °C and 268 °C, respectively, for all synthesized composited membranes under various sputtering procedures.

In addition, a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thin film with a thickness of 100 nm was deposited on various PI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid substrates under a controlled sputtering condition, 4m Torr and 100W. These hybrid substrates with different Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents were prepared via sol-gel procedure and showed higher thermal stability, better dimensional stability and stronger mechanical property than pure PI substrate. The bending tests suggested the composite membrane with a hybrid substrate of PI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with 10 wt. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has better hinder-resistant for crack. XPS's composition-depth profiles analysis confirm the existence of Al-N and Al-O-Si bonding at the interface of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thin film and PI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid substrate.

## 誌謝

本論文承蒙恩師蔡美慧教授於實驗上提供寶貴的意見，以及研究資源上的大力支持，才能順利完成。生活上，美慧老師的關心與照顧，學生內心更是充滿無限的感恩。此外，感謝本校機械系盧鴻華教授於實驗設備上的支援，並提供寶貴的意見，使學生受益良多。並感謝口試委員黃世梁教授與葉瑞銘教授在論文上不吝指導，使本論文之內容更加完善。

研究上，特別感謝交大的政榮學長、楹凱學長、嘉閔學長，以及工研院的東森學長、小芬學姐等人，於研究期間不斷個給予建議，與儀器檢測上的支援及儀器操作上的指導。還要感謝研究室清文學長、育維學長、翠靖學姐，以及伯學、奕嘉、文彥、信旭、彧甫、宗達、智勛、啟豪、喬智、仁吉、謹文、信佩、思穎、湘婷、媛庭、馨雅等，學弟妹於研究生活上的鼓勵、關心及陪伴。當然，還有瀧杰、彥廷、佳郡、佳翊、家億、宏仁、宗慶、志偉、杰霖、維康、凱斌等，一起走過碩士生涯的同窗，於課業上互相砥礪。以及系辦歐陽老師、佳玲及映秀姐於行政事務上的幫忙。

兩年研究生涯終究告一段落，再次感謝以上所有支持、關心、指導以及鼓勵我的人，使我平淡的研究生活中增添了不少色彩與樂趣，一切將成為美好的回憶永留心中，在此將畫下一個完美的句點，邁開步伐迎向另一段嶄新的人生旅程。

最後，感謝家人，從彰化精誠高中、台中逢甲大學到勤益科大研究所，這段漫長的求學生涯過程，總是在背後默默的支持與鼓勵，強而有力的依靠，使我無憂無慮的完成學業，感恩之心實在難以言喻，家人的付出，永遠牢記在心。謹以此論文獻給最敬愛的父母親、哥哥、姐姐以及女友，這一路上你們辛苦了。謝謝！



# 目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
誌謝.....	V
目錄.....	VII
圖目錄.....	X
表目錄.....	XV
第一章、緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 氣體阻障層.....	3
1.3 聚亞醯胺.....	5
1.4 溶膠-凝膠法.....	10
1.5 文獻回顧.....	14
1.5.1 電漿原理.....	14
1.5.2 濺鍍沉積技術.....	16
1.5.3 濺鍍原理.....	20
1.5.4 薄膜沉積機構.....	22

1.5.5	薄膜成長與製程參數之關係 .....	23
1.5.6	氣體阻障層相關研究 .....	25
1.6	研究動機.....	27
第二章、實驗部分 .....		33
2.1	儀器設備及檢測方式 .....	33
2.2	藥品及材料.....	41
2.3	藥品純化.....	43
2.4	合成步驟.....	43
2.4.1.	PI 薄膜及 PI/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 混成薄膜之合成與製備 .....	43
2.5	研究方法.....	48
2.5.1	實驗流程 .....	48
2.5.2	射頻磁控濺鍍製備薄膜 .....	50
2.5.3	代號說明 .....	51
第三章、結果與討論 .....		55
3.1	利用射頻磁控濺鍍法於聚亞醯胺基材表面沉積氮化矽氣體 阻障層之製程參數評估 .....	56
3.1.1	XPS 分析 .....	56

3.1.2	水氣透過率分析 .....	62
3.1.3	氮化矽薄膜之沉積速率分析 .....	66
3.1.4	FE-SEM 分析 .....	69
3.1.5	AFM 分析 .....	71
3.1.6	鍍膜厚度對薄膜熱性質及透光度之影響 .....	76
3.2	利用射頻磁控濺鍍法於聚亞醯胺/三氧化二鋁混成基材上沉 積氮化矽氣體阻障層之特性分析 .....	78
3.2.1	動態機械分析 .....	78
3.2.2	熱性質分析 .....	82
3.2.3	接觸角分析 .....	87
3.2.4	FE-SEM 分析 .....	89
3.2.5	水氣透過率分析 .....	91
3.2.6	AFM 分析 .....	95
3.2.7	XPS 分析 .....	98
3.2.8	經撓曲測試後複合薄膜之水氣透過率分析 .....	103
第四章、結論 .....		107
參考文獻 .....		110

## 圖目錄

圖1.1. 氣體阻障層製備方式.....	5
圖1.2. 水氣穿透材料之迷路現象示意圖.....	5
圖1.3. Kapton 型聚亞醯胺結構.....	6
圖1.4. 聚亞醯胺主要應用.....	7
圖1.5. 聚亞醯胺之反應機制示意圖.....	10
圖1.6. 薄膜製備技術分類.....	17
圖1.7. 濺鍍設備系統構造示意圖.....	18
圖1.8. 濺鍍鍍膜技術分類.....	18
圖1.9. 加入磁場濺鍍裝置之磁力線示意圖.....	20
圖1.10. 濺射過程之示意圖.....	21
圖1.11. 薄膜沉積機構示意圖.....	23
圖1.12. 濺鍍鍍膜之微結構區域示意圖.....	25
圖1.13. 阻氣材料之應用.....	27
圖1.14. 軟性顯示器之主要結構.....	28
圖1.15. 基板材料之需求特性.....	29
圖2.1. 表面輪廓儀量測示意圖.....	37

圖2.2. 撓曲測試示意圖.....	40
圖2.3. 程控升溫示意圖.....	45
圖2.4. PI 合成示意圖 .....	46
圖2.5. PI/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 合成示意圖.....	47
圖2.6. 第一階段實驗流程架構.....	49
圖2.7. 第二階段實驗流程架構.....	50
圖3.1. PI 與 50S-PI 之表面全譜圖 .....	57
圖3.2. PI 之 C1s 高斯波峰分離圖譜.....	58
圖3.3. PI 之 N1s 高斯波峰分離圖譜.....	58
圖3.4. PI 之 O1s 高斯波峰分離圖譜.....	59
圖3.5. 50S-PI 表層之 Si2p 高斯波峰分離圖譜.....	60
圖3.6. 50S-PI 表層之 N1s 高斯波峰分離圖譜.....	60
圖3.7. 50S-PI 經 Sputter 一分鐘之 Si2p 高斯波峰分離圖譜 .....	61
圖3.8. 50S-PI 經 Sputter 一分鐘之 N1s 高斯波峰分離圖譜 .....	61
圖3.9. PI 與 XS-PI 系列 WVTR 之關係圖 .....	63
圖3.10. 工作壓力影響 100S-PI 之 WVTR 關係圖.....	65
圖3.11. 濺鍍功率影響 100S-PI 之 WVTR 關係圖.....	66

圖3.12.工作壓力影響 100S-PI 之沉積速率關係圖 .....	67
圖3.13.濺鍍功率影響 100S-PI 之沉積速率關係圖 .....	68
圖3.14.工作壓力 4m Torr 及濺鍍功率 100W 製備 100S-PI 之表面型態	70
圖3.15.工作壓力 8m Torr 及濺鍍功率 100W 製備 100S-PI 之表面型態	70
圖3.16.工作壓力 4m Torr 及濺鍍功率 40W 製備 100S-PI 之表面型態	71
圖3.17.工作壓力影響 100S-PI 之表面粗糙度關係圖 .....	72
圖3.18.100S-PI 於工作壓力 4m Torr 之 2D 與 3D 表面粗糙影像圖.....	72
圖3.19.100S-PI 於工作壓力 6m Torr 之 2D 與 3D 表面粗糙影像圖.....	73
圖3.20.100S-PI 於工作壓力 8m Torr 之 2D 與 3D 表面粗糙影像圖.....	73
圖3.21.濺鍍功率影響 100S-PI 之表面粗糙度關係圖 .....	74
圖3.22.100S-PI 於濺鍍功率 70W 之 2D 與 3D 表面粗糙影像圖.....	75
圖3.23.100S-PI 於濺鍍功率 40W 之 2D 與 3D 表面粗糙影像圖.....	75
圖3.24.PI 與 XS-PI 系列之熱重損失曲線圖 .....	77
圖3.25.PI 與 XS-PI 系列 Tan delta 曲線圖 .....	77
圖3.26.PI 與 PI-YA 系列儲存模數曲線圖 .....	80
圖3.27.PI 與 PIC-YA 系列儲存模數曲線圖 .....	81
圖3.28.PI 與 PI-YA 系列 Tan delta 曲線圖 .....	81

圖3.29.PI 與 PIC-YA 系列 Tan delta 曲線圖 .....	82
圖3.30.PI 與 PI-YA 系列熱膨脹係數曲線圖 .....	84
圖3.31.PI 與 PIC-YA 系列熱膨脹係數曲線圖 .....	84
圖3.32.PI 與 PI-YA 系列熱重損失曲線圖 .....	86
圖3.33.PI 與 PIC-YA 系列熱重損失曲線圖 .....	86
圖3.34.PI 基材之破斷面型態 .....	89
圖3.35.PI-15A 混成基材之破斷面型態 .....	90
圖3.36.PIC-15A 混成基材之破斷面型態 .....	90
圖3.37.PI 與 PI/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 之 WVTR 曲線圖 .....	92
圖3.38.溶解-擴散模型示意圖 .....	92
圖3.39.不同粒徑大小水氣透過之示意圖 .....	93
圖3.40.PI 之 2D 與 3D 表面粗糙影像圖 .....	96
圖3.41.PI-2A 之 2D 與 3D 表面粗糙影像圖 .....	96
圖3.42.PI-6A 之 2D 與 3D 表面粗糙影像圖 .....	97
圖3.43.PI-15A 之 2D 與 3D 表面粗糙影像圖 .....	97
圖3.44.20S-PI-15A、PI-15A 及 PI 之表面全譜圖 .....	99
圖3.45.20S-PI-15A 之 Al2p 與 Si2p 相域靜態縱深元素分析圖譜 .....	101

圖3.46.20S-PI-15A 之 Si2p 與 Al2p 之靜態縱深元素分析圖譜..... 101

圖3.47.20S-PI-15A 經 Sputter 達 1.8 min 之 Al2p 高斯波峰分離 ..... 102

圖3.48.20S-PI-15A 經 Sputter 達 1.8 min 之 O1s 高斯波峰分離..... 102

圖3.49.PI-YA 及 100S-PI-YA 撓曲測試前後之 WVTR 曲線圖..... 105





## 表目錄

表1.1. 氣體阻障薄膜相關文獻整理.....	26
表2.1. 材料代號.....	54
表3.1. PI 與 50S-PI 之成分組成.....	62
表3.2. PI 與 XS-PI 系列之 WVTR.....	64
表3.3. 工作壓力影響 100S-PI 之沉積速率.....	67
表3.4. 濺鍍功率影響 100S-PI 之沉積速率.....	69
表3.5. PI 及 XS-PI 之熱性質及透光度.....	78
表3.6. PI 與 PI/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 之熱機械性質整理.....	87
表3.7. PI 與 PI/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 接觸角分析.....	88
表3.8. PI 與 PI/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 之水氣透過率.....	94
表3.9. PI-YA 系列混成基材之表面粗糙度.....	98
表3.10.20S-PI-15A 之成分組成.....	103
表3.11.100S-PI 及 100S-PI-4A~100S-PI-15A 撓曲測試之 WVTR.....	106

# 第一章、緒論

## 1.1 前言

目前軟性電子(Flexible Electronics)技術之潛力發展，受到全世界各產業之重視，卻受限於電子元件(Electronic Devices)使用壽命之問題，使發展技術無法大步邁進。主要因素是電子元件對於水氣之高敏感度，導致使用壽命與穩定性受到威脅。尤其，生活在台灣這種四面環海的环境中，難以降低生活中水氣之存在。因此，如何避免水氣威脅到生活中各種食品、藥品、電子產品等，是目前大家正努力研究的方向之一。

近年來，軟性顯示器(Flexible Display)之應用，掀起一門研究與開發熱潮，可撓式液晶顯示(Liquid Crystal Display, LCD)、有機發光二極體(Organic Light Emitting Diode, OLED)、軟性印刷電路板(Flexible Print Circuit, FPC)、無線射頻辨識系統(Radio Frequency Identification, RFID)標籤與太陽能電池(Solar Cell)等，將是軟性電子未來發展之先驅。

軟性顯示器之定義，可依材料柔軟程度來分類：(1)以塑膠或其它非玻璃板為主，卻只於光學穿透度及材料之平坦度佔優勢之材料；(2)

只能承受一次彎曲，卻無法更進一步彎曲之材料，如汽車儀表板；(3)軟性顯示器使用期間可被反覆彎曲，卻又無法彎曲超過某些程度，如摺疊及捲曲等；(4)完全可捲曲之柔軟材料[1]。

可撓式基板(Flexible Substrate)材料為軟性電子材料技術開發之基礎[2]。而玻璃為傳統平面顯示器所使用之基板材料，比重大、易碎以及不耐衝擊等缺點，於製作大尺寸玻璃基板時，將會提高生產成本，且降低生產良率，難以做到可撓曲性的產品。若以塑膠做為軟性顯示器之基板材料時，雖具有輕、薄、短、小、可撓曲、低成本以及可連續製程(Roll-to-Roll)之特性，可是水氣阻隔效果卻不如玻璃基板材料，因此，常會在塑膠基板表面鍍上薄薄一層無機層材料做為氣體阻障(Gas Barrier)材料，以改善水氣阻隔效果不佳之問題[3]。而塑膠基材若想完全取代矽基板或玻璃基板材料，其尺寸安定性、耐熱性、機械性質以及耐環境等特性，將會是一大挑戰。此外，一般塑膠基板所具有之高透光性質，更是可撓式顯示器、太陽能電池與照明元件中不可或缺的材料之一[4-5]。

## 1.2 氣體阻障層(Gas Barrier)

氣體阻障層即是用來防止或減緩外界水氣入侵的一道屏障，通常利用無機(Organic)材料良好的水氣阻隔特性與有機(Inorganic)高分子進行結合，不僅藉此改善有機高分子普遍水氣阻隔效果不佳之問題，並維持或提升其熱機械之穩定性。

一般氣體阻障層之製備方式分為有機材料、無機材料以及有機/無機混成材料，如圖 1.1 所示。

有機材料之水氣透過率(Water Vapor Transmission Rate, WVTR)受到高分子本身之密度(Density)、分子量(Molecular)、結晶度(Crystallinity)、分子極性以及自由體積(Free Volume)等之影響，例如降低分子間之自由體積或提高結晶度皆可有效降低 WVTR。

無機材料則通常被塗佈或沉積在有機高分子材料表面做為阻障層材料，以改善有機高分子材料水氣阻隔效果不佳之問題，一般沉積無基薄膜，利用磁控濺鍍(Magnetron Sputtering)、電子束蒸鍍(Electron Beam Evaporation)以及化學氣相沉積(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)等，將金屬氧化物(如  $\text{AlO}_x$ 、 $\text{SiO}_x$  或  $\text{TiO}_x$  等)、金屬

氮化物(如  $\text{AlN}_x$  或  $\text{SiN}_x$  等)及其混合物(如  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  或  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  等)，沉積於有機高分子塑膠基板上，以達到阻隔水氣入侵之目的。其中，以磁控濺鍍法最廣泛被使用，主因是低沉積溫度、操作簡單以及環境危害性低[6-9]。而當軟性基板在評估氣體阻障薄膜時，塗層之完整性、沉積速率、薄膜厚度以及沉積技術的選擇就顯得相當重要[10]。另外，如何改善此無機層材料與有機高分子材料間熱膨脹係數(Coefficient of Thermal Expansion, CTE)差異過大導致高溫製程中熱收縮所造成之界面脫落，以及無機材料受到彎曲或捲曲後所造成的龜裂(Crack)等問題將是一項考驗。

有機/無機混成材料是將無機材料以奈米(nm)尺寸均勻分散的導入有機材料內，除了可改善有機材料本身尺寸安定性、熱穩定性以及機械特性，還可維持原本良好的光學穿透度，並藉由片狀或球狀粒子之導入，拉長水氣穿透到膜材另一端之路徑時間，又稱為「迷路現象」，藉此使水氣阻隔效果提升，如圖 1.2 所示。

圖 1.1. 氣體阻障層製備方式

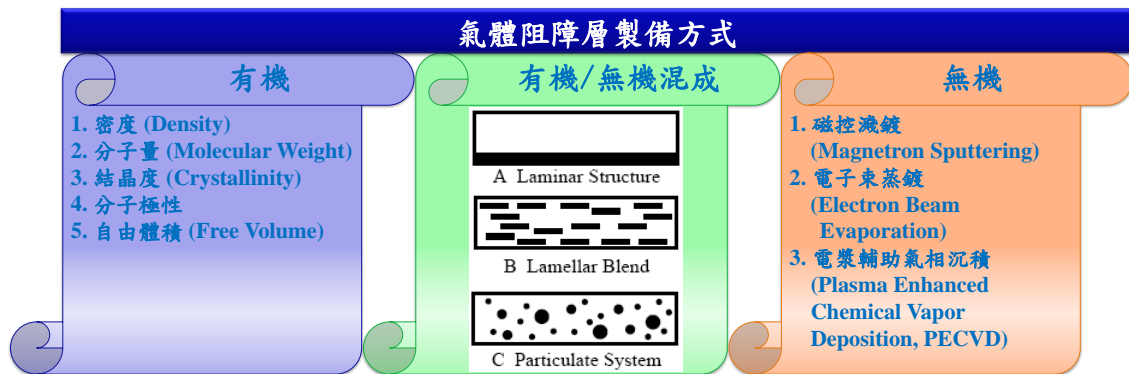
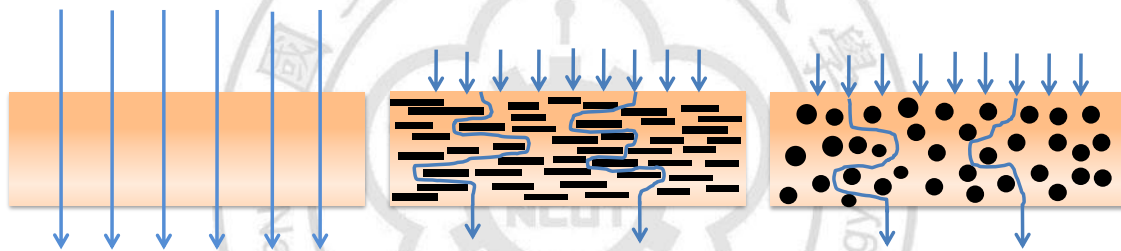
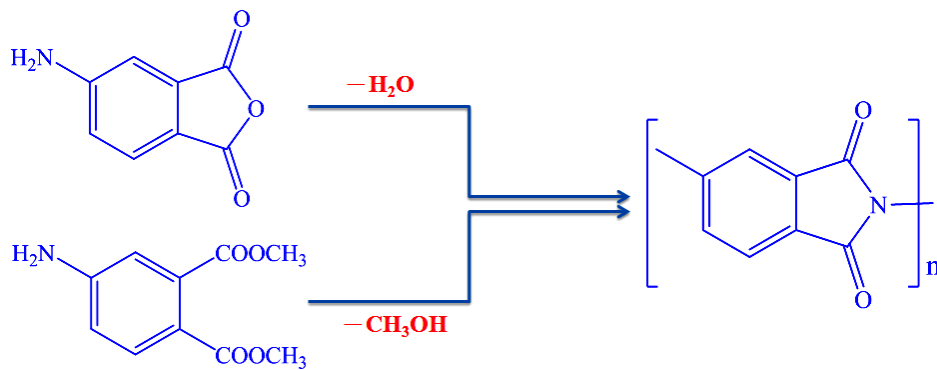


圖 1.2. 水氣穿透材料之迷路現象示意圖



### 1.3 聚亞醯胺(Polyimide, PI)

聚亞醯胺是一種具有  $-N(CO)_2-$  結構之有機高分子聚合物，最早可回溯到1908年，由Bogert及Renshaw發現，他們利用4-胺基鄰苯二甲酸 (4-amino phthalic anhydride) 或 4-胺基鄰苯二甲酯 (Dimethyl-4-aminophthalate) 進行分子內熔融縮合反應，脫去水或醇而生成聚亞醯胺[11]：



直到 1962 年，美國杜邦公司合成 Kapton 型之高分子量聚亞醯胺，並申請專利，結構如圖 1.3 所示，應用溫度可從  $-269\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ ，具有優異的耐熱性、抗氧化性、化學穩定性、低介電常數，加上良好的機械性質及可撓曲等特性，因而受到高度重視。

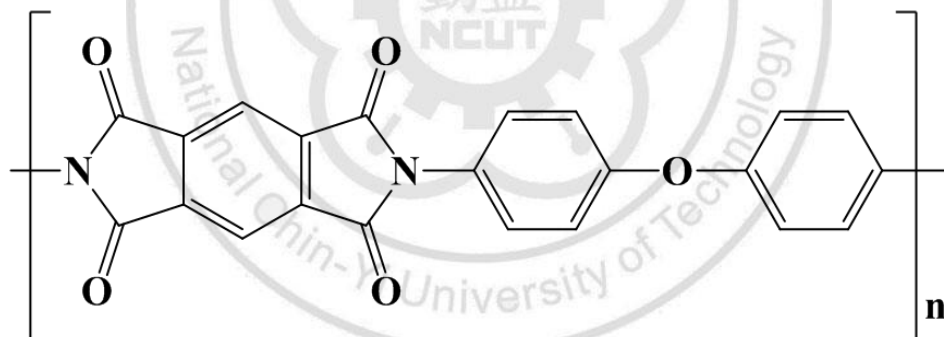


圖 1.3. Kapton 型聚亞醯胺結構

1979 年，IBM 首先將聚亞醯胺應用在電子元件之構裝，促使聚亞醯胺更加進步與成熟。直到 1990 年之後，聚亞醯胺以薄膜及塗料之形成方式，廣泛被應用在半導體產業、可撓式軟性電路板、液晶顯示器

等電子相關產業，如圖 1.4 所示，並努力朝向高性能化、小體積化、高密度配線為目標。



圖 1.4. 聚亞醯胺主要應用

聚亞醯胺之合成一般可分為加成型 (Addition Type) 及縮合型 (Condensation Type) 兩類。加成型主要被廣泛用於複合材料預浸之樹酯，作為架構材料，如黏著劑、印刷電路板等；縮合型則主要用途為耐高溫材料。



## A. 加成型聚亞醯胺

加成型主要是先製備成易加工之聚亞醯胺單體或是預聚物，該預聚物末端含有可進行加成聚合反應之官能基，經由熱或觸媒產生末端交聯反應而得，此類聚亞醯胺又稱為不飽和聚亞醯胺或單體聚亞醯胺。加成型聚亞醯胺在硬化時，由於不產生水、N-methylpyrrolidone (NMP) 或 N,N-dimethylacetamide (DMAc) 之副產物，因此在加工上處理較容易，可以製作成較厚之產品。另外，由於該預聚物末端含有可進行加成聚合反應之官能基，在尚未加成反應發生前，可先行各種加工處理，最後於高溫下以加成反應來完成網狀交聯結構。

## B. 縮合型聚亞醯胺

縮合型又稱為線性飽和型，其合成方式又可分為兩種：一階段合成法(One-step Method)，即反應過程中直接合成所需之聚亞醯胺。二階段合成法(Two-step Method)，即先行合成中間產物，再經過熱亞醯胺化(Thermal Imidization)或化學亞醯胺化(Chemical Imidization)之方法，反應得到聚亞醯胺。

### 1. 一階段合成法(One-step Method)：

適用於反應性較低之二酸酐及二胺，且可溶性之聚亞醯胺通常利用此方法合成，此法於 180~220 °C 之高沸點溶劑中製備，可同時將亞醯胺化之水蒸餾移除，而反應過程中，鏈成長與亞醯胺化會同時進行，常見之溶劑包括硝基苯(Nitrobenzene)、 $\alpha$ -氯基( $\alpha$ -chloronaphthalene)以及間甲基苯酚(m-cresol)，並使用異喹啉(Isoquinoline)作為催化劑。

### 2. 二階段合成法(Two-step Method)：

常用於不溶或微溶之聚亞醯胺，通常由等莫耳比之芳香族二酸酐單體及二胺單體，將其溶於高極性之非質子型溶劑中(如 NMP、DMAc)，在常溫或室溫下進行聚合反應，形成聚亞醯胺酸(Polyamic acid, PAA)，再經由熱處理，即熱亞醯胺化，或加入適當之化學試劑、催化劑進行化學亞醯胺化，脫水環化形成聚亞醯胺，如圖 1.5 所示。

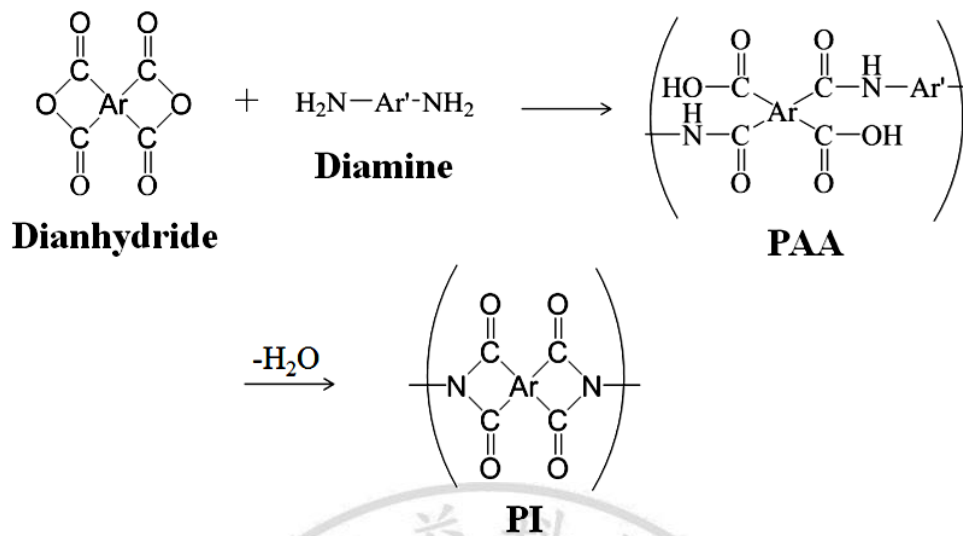


圖 1.5. 聚亞醞胺之反應機制示意圖

#### 1.4 溶膠-凝膠法(Sol-Gel)

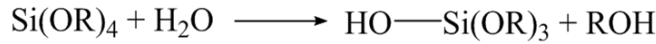
溶膠-凝膠法，基本上為一種液相之化學反應。優點為製程簡單、製程溫度低、成分控制較精準且均勻、可生成化學劑量比之薄膜。且由於反應在溶液中發生，能使多種成分均勻混和，故可製備出多組成之均勻薄膜。但起始原料昂貴、體積會大量收縮、緻密性低及製程時間長等為其缺點。

溶膠(Sol)是指粒徑在1~100 nm間之膠體粒子(Colloid Particle)，分散而懸浮於水相或有機溶劑中，且具布朗運動(Brownian Motion)之特性者。當系統中液體逐漸蒸發散失，黏度隨之增加，此時系統轉換成連

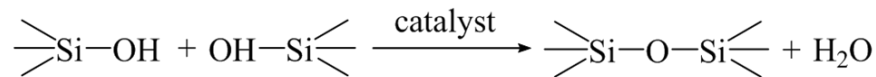
續、具有剛性(Rigid)之半固態(Semi-Solid)網狀結構，此時則稱為凝膠(Gel)。此固態網狀之結構是來自於溶膠中微小膠體粒子或聚合體單體持續反應互相連結所形成，平均分子鏈長度超過數奈米(nm)，而孔洞大小平均約在數微米( $\mu\text{m}$ )左右。溶膠-凝膠法概只將所分散之膠體顆粒加以交鏈化或金屬之前驅物經水解(Hydrolysis)反應、聚縮合(Polycondensation)而得到之網狀結構物。

1971年，Dislich首先發展以溶膠-凝膠法，將金屬烷氧化物轉變為無機玻璃，使溶膠-凝膠法逐漸被廣泛的研究[12]。溶膠-凝膠反應產生網狀結構由兩個步驟所形成：一為水解反應，二是縮合反應，下列為金屬氧化物水解與縮合形成三度空間之網狀結構反應步驟。首先，將金屬烷氧化物等起始物與水混合，將其氧烷基水解為醇基，此步驟一般較為快速，即使無催化劑下，在水氣中也易造成氧烷基之水解反應[13]；其次為縮合反應，此步驟通常是速度決定其步驟，所以通常會加入催化劑來促進反應，在催化劑的催化下與水解之產物進行縮合反應，反應中會釋出小分子的水與醇類，進而形成三度空間之網狀結構[14]。

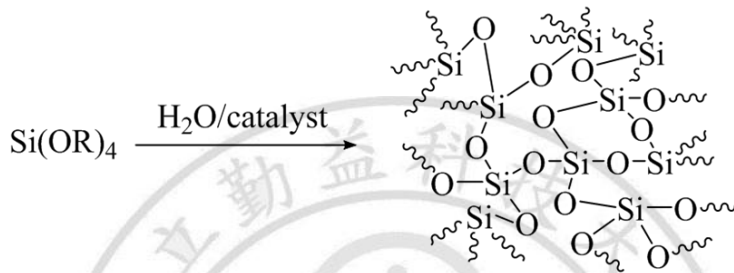
## Hydrolysis



## Condensation



## Net Reaction



溶膠-凝膠法，依照製程程序不同，可分為含浸型混合材料 (Impregnated hybrids)、有機嵌入型混合材料 (Entrapped Organics Hybrids)、化學鍵結型有機/無機混成材料 (Chemically Bonded Organic/Inorganic Hybrids) 等三種型式。目前高分子複合材料之作法有：層間插入法 (Intercalation)、原位反應法 (In-Situ)、分子複合材料形成法及超微粒分散法等。

### 1. 含浸型混合材料

此類是將有機物分散到多孔性的氧化物膠體中形成複合材料，而以層間插入法製造高分子奈米複合材料即為此類特例之一。

## 2. 有機嵌入型混合材料

將有機物加入溶凝膠溶液中混合均勻，經過凝膠化後，有機物會陷入多孔性氧化物中。而本實驗部分研究中，即利用原位聚合法製備有機/無機奈米混成材料，原理係將聚合體與另一種單體溶於共同溶劑中聚合，或是將貴金屬錯合物溶於單體中分散聚合後，加熱使奈米金屬析出並分散於高分子基材中。

## 3. 化學鍵結型有機/無機混成材料

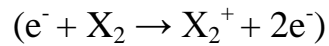
指有機物與溶凝膠溶液之預聚物(Prepolymer)反應，經過凝膠化後，使有機物以化學鍵結方式連結於無機氧化物上。利用此法，將可提升機械性質並增加其相容性。另外，本實驗之部分研究中，亦利用 3-胺基丙基三甲氧基矽烷(3-Aminopropyltrimethoxysilane, APrTMOS)作為化學鍵結偶合試劑，因偶合試劑之加入可產生較大之互溶性，並可獲得某範圍之微小分散粒子。

## 1.5 文獻回顧

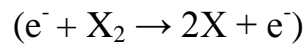
### 1.5.1 電漿(Plasma)原理

廣義上，電漿定義為一帶電荷之氣體分子，其正電荷和負電荷總數約略相等，整體電荷成電中性。當施加一高壓電場於真空低壓系統中之兩相對電極板上時，此時存在於氣體中極微量的游離電子受到此高壓電場之加速，進而碰撞氣體分子或原子，使受到撞擊之氣體分子或原子產生激發或原子離子化現象，因而形成電漿。薄膜技術所使用之電漿，一般都是透過氣體放電形成。在反應腔體中，使惰性氣體及反應性氣體維持在低壓狀態，通過腔體中設置的電極，施加直流電場或進行射頻輸入、微波輸入等進行激發，發生氣體放電，使加速的電子與氣體分子碰撞，並使其激發和離子化[15]。若是能量不夠有可能只是造成氣體分子之電子產生躍遷，當躍遷之電子回到基態產生的光芒，此現象稱為「輝光放電」(Glow Discharge)。電漿之所以能夠維持輝光放電，即是離子化(Ionization)、解離(Dissociation)、激發(Excitation)、再結合(Recombination)、輻射(Radiation)等持續循環反應的結果，是個相當複雜的系統。基本反應如下[16-18]：

離子化：電子或光子撞擊中性物質產生"離子-電子"對。



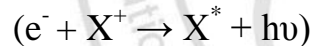
解離：電子打斷分子鍵結，形成自由基。



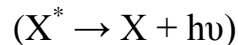
激發：電子撞擊中性物質，使中性物質吸收其能量而由基態能階躍升至激發態。



再結合：正負電荷相吸而中和，並釋放出能量。



輻射：處於激發態之中性物質由原本激發態降至另一穩定之能階，中間能階即以光的形式釋放出來。



由激發反應中，可看出電漿中有許多被激發並處於激態的電子，將獲得之能量以可見光光波之波長釋放出來，此即電漿「輝光放電」之現象。



## 1.5.2 濺鍍沉積(Sputtering Deposition)技術

談到濺鍍技術，可回溯到1852年，W. R. Grove利用金屬線的尾端靠近拋光過的銀金屬表面，形成一個電路的電極，再經過通電後，鍍出了一個環狀的金屬膜層，為第一位研究濺射現象之學者。直到1877年，A. W. Wright發展出濺鍍鍍膜技術生產金屬反射鏡。1933年，Overbeck利用濺鍍技術於反應性氣體(Reactive Sputter Deposition)中沉積化合物，應用在光學薄膜。1953年，Veszi正式引用反應性濺鍍法(Reactive Sputtering)之說法，為反應性濺鍍之先驅。而在1920~1930年及1950~1960年間，Guenterschulze以及Wehner等人，濺鍍理論受到廣泛的研究[19]。直到現今，濺鍍技術無論在食品、電子甚至是軍事科技仍然受到許多學者廣泛的研究。

沉積薄膜的製備方法有非常多種，大致上可以分成物理法與化學法兩大類，其分類如下圖1.6所示：

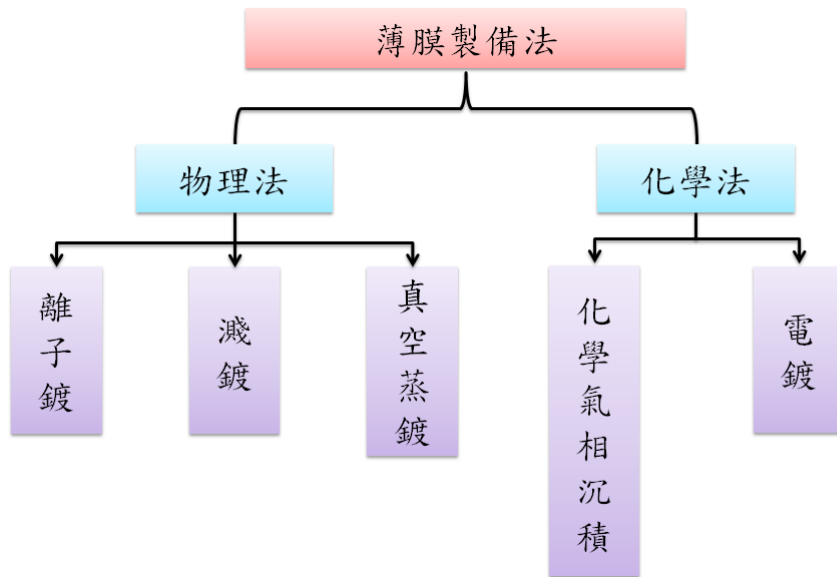


圖 1.6. 薄膜製備技術分類

本研究使用濺鍍方法即是屬於物理法之一種，又稱物理氣相沉積 (Physical Vapor Deposition, PVD)，顧名思義就是以物理機制來進行薄膜沉積而不涉及化學反應的製程技術。濺鍍設備系統構造，如圖1.7所示，由於濺射粒子幾不受重力影響，靶材(Target)與基板位置可自由安排，而圖中，靶材置於下電極板處，基板則置於上電極板處。電漿中離子受到電場的作用力而對靶材進行離子轟擊。靶材的原子被轟擊出來之後，往各方向放射，而到達基板的靶材原子，經過吸附、表面遷徙、成核等過程而形成薄膜。而此方法又可細分成四大系統，如圖1.8所示：

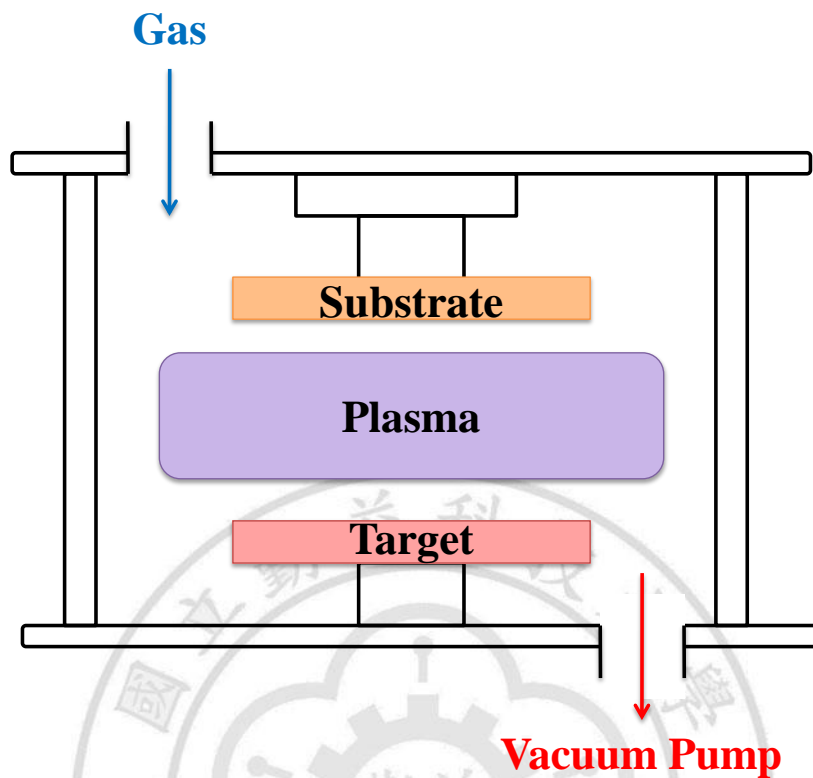


圖1.7. 濺鍍設備系統構造示意圖

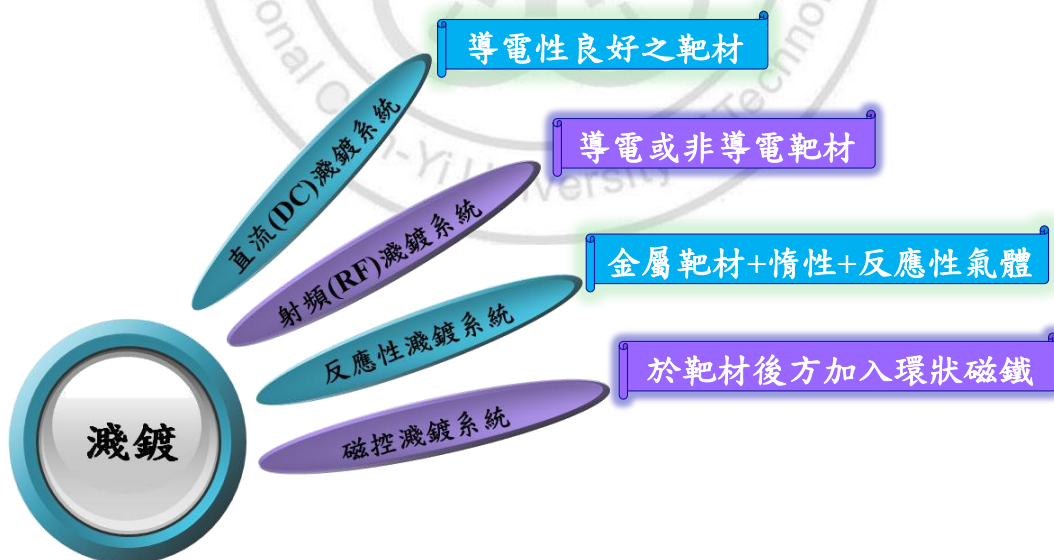


圖 1.8. 濺鍍鍍膜技術分類

直流濺鍍(DC Sputtering)主要應用於導電性良好之靶材，而射頻濺鍍(RF Sputtering)則主要應用於導電或非導電的靶材，原因在於直流濺鍍系統若使用非導電靶材，會有正電荷累積在靶材上的問題，而射頻濺射鍍膜系統使用交流電源，正負電壓互相切換，電子會受到正電壓的吸引往靶材方向移動，在靶材上中和正電荷，解決了正電荷累積在靶材上的問題，所以射頻濺射鍍膜系統可進行非導電薄膜的鍍製工作。

反應性濺鍍(Reactive Sputtering)則多以高純度靶材(如 Al、Ti、Si 等)，通入惰性氣體(一般為 Ar)及反應性氣體(如 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 等)，利用所通入之氣體與被濺射出來之靶材原子反應，可藉由通入氣體之流量控制沉積薄膜之化學組成。

磁控濺鍍(Magnetron Sputtering)則於靶材(負極)表面施加一外磁場，由於電磁的交互作用，磁場會使負極表面形成電子之聚集，離子會因受限之電子源的靜電效應而聚集使離子化效率提高，與一般最大不同在於鍍率快，靶材使用率高，如圖 1.9 所示。

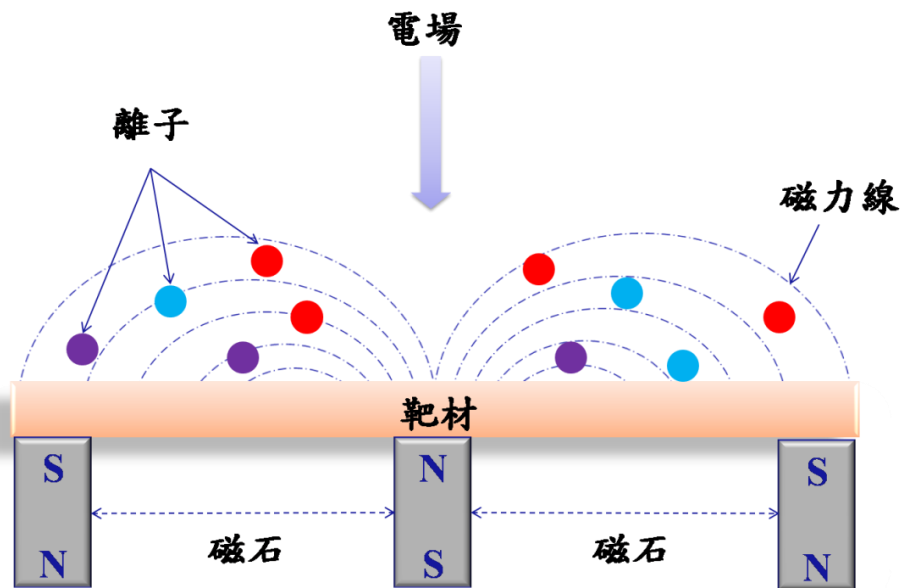


圖 1.9. 加入磁場濺鍍裝置之磁力線示意圖

由於磁控濺鍍可在低溫及低損傷條件下實現高速度沉積薄膜，故目前已成為工業化生產之主要方式，而磁控濺鍍、射頻濺鍍、直流濺鍍及反應性濺鍍互相組合，則可製取各種各樣之薄膜。本研究使用射頻磁控濺鍍法即是利用射頻濺鍍與磁控濺鍍之組合來製備薄膜[15]。

### 1.5.3 濺鍍(Sputtering)原理

濺鍍過程即在真空中，因為高壓電場之加速，使具高能量的正離子撞擊固體表面，固體表面的原子和分子與這些高能量入射粒子交換動能後，從固體表面游離出來，這種現象稱為「濺射」，圖1.10為濺射過程之示意圖。而濺射原子到達基板表面進行薄膜沉積之過程稱為「濺

鍍」。濺鍍機制主要可歸納成兩類：一種是「熱蒸發機制」，由於入射粒子之能量使靶材表面局部受熱造成高溫，使靶材之原子蒸發的結果，且過程是一種能量轉移過程。提出此機制之學者有Hippel (1926年)、Sommermeyer (1935年)及Townes (1944年)等。另一種是「動量轉移機制」，通過入射粒子從靶材表面碰撞產生動量傳遞所引起的。入射粒子之動量轉移到靶材表面原子，使原子放出，並認為此過程為動量轉移過程。提出此機制之學者有Stark (1908年)和Compton (1934年)等[15]。經由學者大量的研究，已經逐漸放棄了熱蒸發機制，進而確性動量轉移機制之正確性。

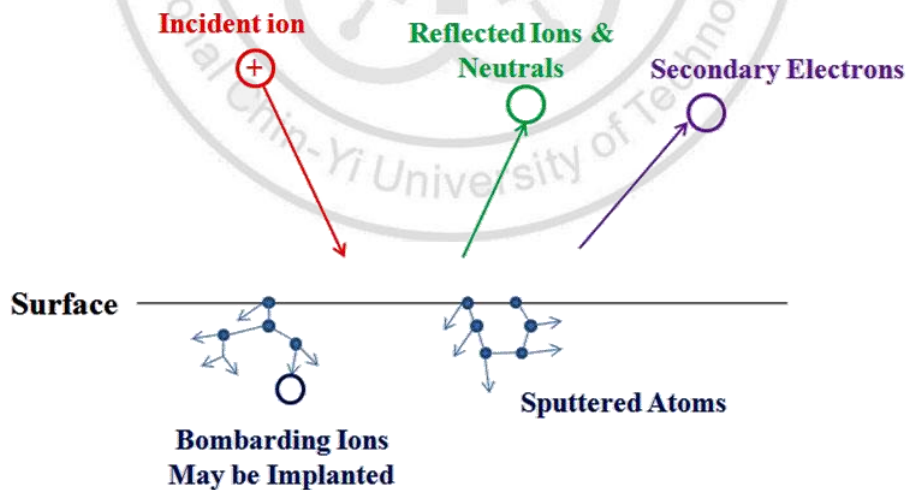


圖 1.10. 濺射過程之示意圖

#### 1.5.4 薄膜沉積機構

薄膜成長是由一連串複雜的過程所構成。首先，到達基板的原子必須將縱向動量發散，原子才能「吸附」(Adsorption)在基板上。這些原子會在基板表面發生形成薄膜時所需的化學反應。並且在基板表面作擴散運動，此現象稱吸附原子的「表面遷徙」(Surface Migration)。當原子彼此相互碰撞時會結合而形成原子團過程，稱為「成核」(Nucleation)。

原子團必須達到一定的大小之後，才能持續不斷穩定成長。因此小原子團會傾向彼此聚合形成較大的原子團，以調降整體能量。原子團不斷成長，會形成「核島」(Island)。核島之間的縫隙需要填補原子才能使核島彼此接合而形成整個連續的薄膜。而無法與基板鍵結的原子則會由基板表面脫離而成為自由原子，這個步驟稱為原子的「吸解」(Desorption)，如圖1.11所示。而物理氣相沉積(Physical Vapor Deposition, PVD)與化學氣相沉積(Chemical Vapor Deposition, CVD)的差別在於：PVD的吸附與吸解是物理性的吸附與吸解作用，而CVD的吸附與吸解則是化學性的吸附與吸解反應[16]。

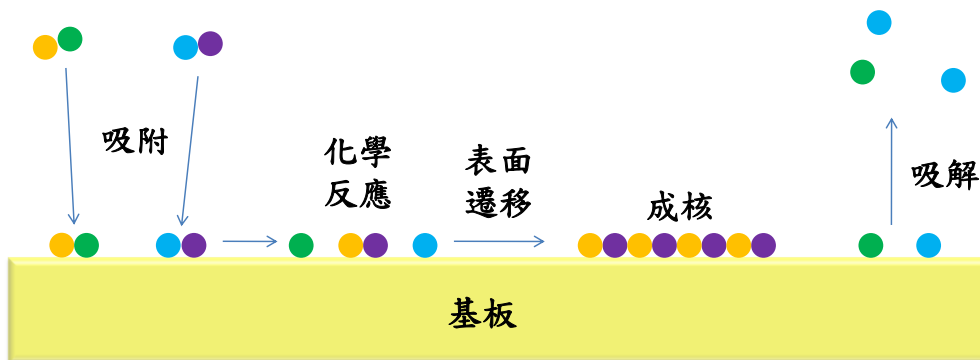


圖 1.11. 薄膜沉積機構示意圖

### 1.5.5 薄膜成長與製程參數之關係

1974 年 Thornton 提出 SZM(Sputtering-zone Model)之概念[20]，即以工作壓力及基板溫度等變因，做為鍍膜微結構之分析。如圖 1.12 所示，約可分成四個型態：

- A. Zone I：在此區有明顯的細圓柱狀晶粒組織，尤其，在縫隙間之底部有明顯之孔洞，導致晶粒結合力不佳。在低溫高壓下濺鍍形成的 Zone I，因低溫時原子移動率降低，且高壓時射出之粒子，在到達基板前與氣體碰撞機會增加造成能量損失，降低動能，剩餘能量不足以到達較緻密之堆積位置，鍍層明顯鬆散。



- B. Zone II：此區由於基板溫度較高，沉積原子之擴散能力增加，形成緊密堆積之柱狀結構，且晶粒大小(Grain Size)隨溫度升高而增加。
- C. Zone III：當基板溫度接近鍍層熔點時，由於晶體擴散即再結晶的因素，形成Zone III等軸晶之結構。
- D. Zone T：此區介於Zone I及Zone II之過渡區域，具有緊密排列而不易分辨晶粒邊界之纖維結構型態，其形成原因為吸附原子之表面擴散及再結晶(Recrystallization)現象所致。

除了基板溫度以及工作壓力之變因外，尚有許多製程參數可改變膜材之結構特性，如濺鍍功率、鍍膜厚度、靶材與基板間之距離、基板濺鍍時之轉速、濺鍍時所通入之氣體以及通入氣體之流量配比等等，對於形成之薄膜皆有不同之影響。

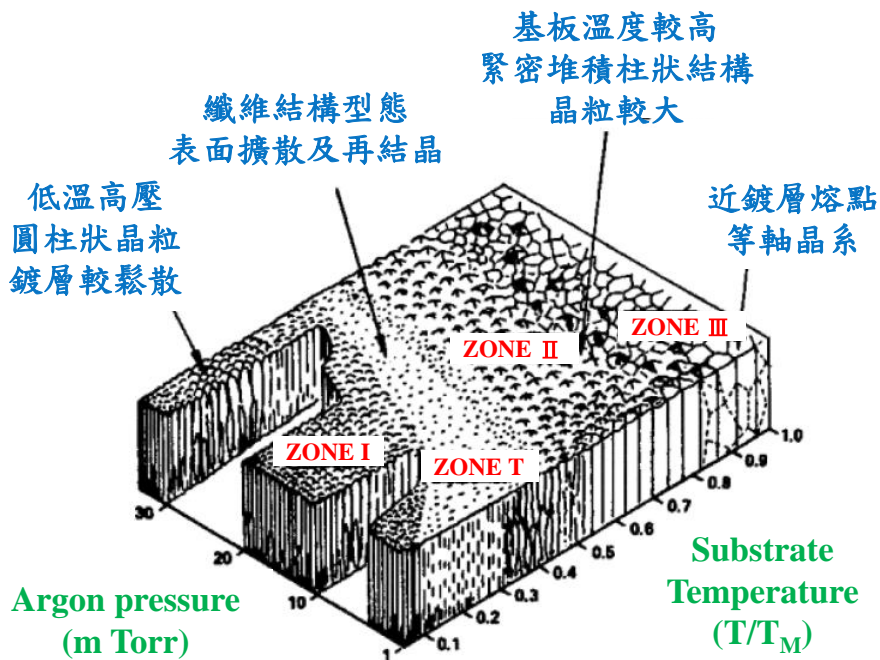


圖 1.12. 濺鍍鍍膜之微結構區域示意圖[20]

### 1.5.6 氣體阻障層相關研究

可撓式氣體阻障層之起源於 1970 年代，於軟性基材上蒸鍍一層鋁膜作為食品或藥品之封裝，目的在於防止水氣與氧氣之滲透，因此近十幾年來開始發展於光電技術之製程應用中。

氣體阻障層之製備方式有很多種，其中以PECVD、Sputtering、Evaporation等常被使用，而針對單層薄膜之相關文獻整理於表1.1：

表 1.1. 氣體阻障薄膜相關文獻整理

年份	作者	設備	結構	測試條件	OTR	WVTR
1996	G. Garcia-Ayuso[21]	Evaporation	PECVD	SiO <sub>x</sub> /PET	---	34.5 (g/m <sup>2</sup> -day)
			SiO <sub>x</sub> /PET	---	7.8 (g/m <sup>2</sup> -day)	
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PET	38°C & 90% RH(WVTR)	---	9.2 (g/m <sup>2</sup> -day)
			SiO <sub>x</sub> Al <sub>y</sub> /PET	---	---	13.3 (g/m <sup>2</sup> -day)
			SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PET	---	---	1.1 (g/m <sup>2</sup> -day)
1999	B.M. Henry[22]	Sputtering	Al/PET	30°C~45°C, 100% RH	---	0.17~0.47 (g/m <sup>2</sup> -per-day)
			AlO <sub>x</sub> /PET	---	---	0.57~1.46 (g/m <sup>2</sup> -per-day)
2001	A.G. Erlat[23]	Sputtering	AlO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> /PET	30°C, 0% RH(OTR)	< 1 (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> -day-atm)	< 0.2 (g/m <sup>2</sup> -day)
			ITO/PET	30°C, 100% RH(WVTR)	---	---
2001	B.M. Henry[24]	Sputtering	AlO <sub>x</sub> /PET	30°C, 70% RH(OTR)	0.78 (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> -per-day)	0.1 (g/m <sup>2</sup> -per-day)
			SiO <sub>x</sub> /PET	40°C, 90% RH(WVTR)	1.45 (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> -per-day)	0.44 (g/m <sup>2</sup> -per-day)
2002	S. Iwamori[25]	Sputtering	SiO <sub>x</sub> /PET	40°C, 0% RH (OTR)	≅ 1 (cc/m <sup>2</sup> -day-atm)	---
			SiON/PET	---	---	---
2003	S. Iwamori[26]	Sputtering	SiO <sub>x</sub> /PET	40°C, 0% RH (OTR)	1.1 (cc/m <sup>2</sup> -day-atm)	---
			SiO <sub>2</sub> /PET	23°C, 90% RH(OTR)	1.3 (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> -day-atm)	1.5 (g/m <sup>2</sup> -day)
2005	D.S. Wu[28]	PECVD	SiN <sub>x</sub> /PES	25°C, 0% RH(OTR)	0.01 (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /day)	0.01 (g/m <sup>2</sup> /day)
			SiN <sub>x</sub> /PC	25°C, 100% RH(WVTR)	---	---
2006	C.C. Chiang[29]	PECVD	SiN <sub>x</sub> /PC	25°C, 0% RH(OTR)	≅ 0.1 (cc/m <sup>2</sup> /day)	≅ 0.01 (g/m <sup>2</sup> /day)
			SiO <sub>x</sub> /PC	25°C, 100% RH(WVTR)	---	---
2006	D. S. Wu[30]	PECVD	SiO <sub>x</sub> /PC	25°C, 40% RH	0.75 (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> -per-day)	1.15 (g/m <sup>2</sup> -per-day)
			SiN <sub>x</sub> /PC	---	---	0.95 (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> -per-day)
2008	M.C. Lin[31]	Sputtering	TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub> /PET	40°C, 0% RH(OTR)	<0.62 (cc/m <sup>2</sup> -day-atm)	<0.31 (g/m <sup>2</sup> -day-atm)
			(沉積時間60分鐘)	40°C, 100% RH(WVTR)	---	---
2008	J. Shim[32]	PECVD	SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> /PES	35°C, 0% RH(OTR)	0.4 (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> -day)	---
2010	T. Hanada[33]	Sputtering	SiO <sub>x</sub> /PC	40°C, 90% RH(OTR)	<0.5 (cc/m <sup>2</sup> -day-atm)	<0.05 (g/m <sup>2</sup> /day)
			---	40°C, 100% RH(WVTR)	---	---

## 1.6 研究動機

日常生活中，從飲料、食物及醫療器材等民生必需品，無時無刻都受到大環境中水氣之影響，久而久之，導致飲料及食物之保鮮性與保香性流失，也使醫療器材受潮而損壞，因此人們對於水氣阻隔性能之材料備受重視。不僅於此，在光電領域上，由於受到水氣之影響，使得電子材料之使用壽命備受威脅，尤其近年來，軟性顯示器之崛起，使得阻氣材料掀起另一波研究與開發的熱潮，阻氣材料之應用如圖1.13所示。



圖 1.13. 阻氣材料之應用

軟性顯示器之主要結構如圖 1.14 所示，可分為最上層之封裝層、中間之顯示介質以及底層之基板材料。一般基板需求性質，如下圖 1.15 所示，氣體阻隔性、穩定性、表面特性、光學性質以及成本等，而塑膠基板材料具有撓曲性、平坦之表面、較高之光學穿透度以及低成本等優點，但卻受限於水氣阻隔效果不佳，將嚴重降低軟性電子材料產品之使用壽命及品質的穩定性，所以通常在其表面鍍上一層無機薄膜材料來達到水氣阻隔效果。



圖 1.14. 軟性顯示器之主要結構

目前常被使用之塑膠基板材料包括：聚對苯二甲酸乙二酯 (Polyethylene terephthalate, PET)、聚甲基丙烯酸甲酯 (Polymethylmethacrylate, PMMA)、聚碳酸酯(Polycarbonate, PC)、聚醚醯亞胺 (Polyetherimide, PEI)、環烯烴共聚物 (Metallocene olefin copolymer, m-COC)以及聚醚砜(Polyethersulfone, PES)等，這些材料的熱變形溫度約在 150~200 °C 之間。本研究使用聚亞醯胺(Polyimide, PI)作為基材，則具有較優異的耐熱性，熱變形溫度甚至可達 300 °C 以上，且其化學穩定性、抗氧化性以及尺寸安定性，加上它良好的機械性質及可撓曲等特性，已經廣泛被利用於航太以及電子構裝材料上[34]。

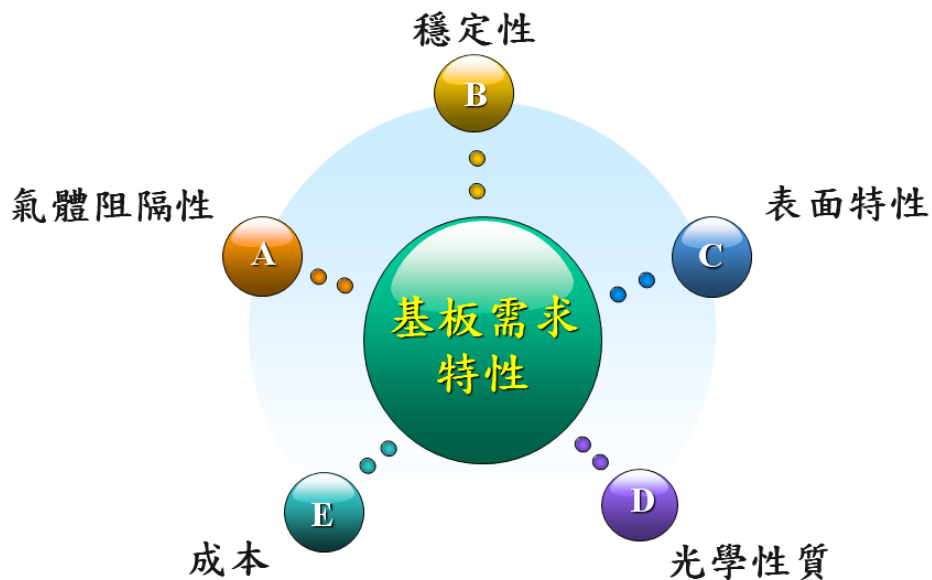


圖 1.15. 基板材料之需求特性

另外，氧化矽(Silicon Oxide,  $\text{SiO}_2$ )及氮化矽(Silicon Nitride,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ )為目前所知良好的阻障層材料，相較而言， $\text{Si}_3\text{N}_4$ 具有較好之水氣阻隔效果，而光學穿透度則稍微遜色，若能綜合兩者之優點製備出氮氧化矽(Silicon Oxynitride,  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ )阻障薄膜，將能解決水氣阻隔及光學穿透性質之問題。而本研究以水氣阻隔效果為前提，於 PI 表面沉積一層  $\text{Si}_3\text{N}_4$  之氣體阻障層，用其良好的水氣阻隔能力來彌補 PI 基板水氣阻隔效果不佳之問題。

另外，由於軟性顯示器必須具有輕、薄、短、小以及攜帶方便等特性，若想具備這些特性，則材料之耐撓性，便是另一項很重大的突破方向，必須能夠使材料在使用過程中，承受數次彎曲或是捲曲後，尚能保有良好的水氣阻隔效果，才是首要目標。但無機薄膜材料之耐撓性卻又不如有機塑膠材料，且兩者於製程中之熱膨脹係數(Coefficient of Thermal Expansion, CTE)往往差異過大，皆是造成無機層膜龜裂(Crack)及脫落之原因。所以，通常利用一層有機緩衝層來緩衝兩者間之應力所造成龜裂，並選擇兩者 CTE 差異小之材料來改善以上之問題。

本實驗首先，選擇二胺(4,4'-oxydianiline, ODA)與二酸酐(3,3'-oxydiphthalic anhydride, ODP)單體，進行聚縮合反應形成PI基材。再利用射頻磁控濺鍍法(RF Magnetron Sputtering)於此PI基材上沉積一層 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 氣體阻障層，調控不同鍍膜厚度(Coating Thickness)、反應腔體之工作壓力(Working Pressure)以及濺鍍功率(Sputtering Power)等參數，探討沉積於基材表面 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 之型態、化學性質、熱性質、光學性質以及水氣阻隔特性等，評估最佳濺鍍之製程參數。

其次，利用有機/無機混成，添加三氧化二鋁(Aluminium Oxide,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )於PI母質中形成PI/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 混成基材，而 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 因具有較低之CTE，期望導入PI中能有效降低CTE，以改善無機層與基材間於高溫製程中CTE差異過大之問題，並有效提高基材之熱機械性質。另外，導入3-氨基丙基三甲氧基矽烷(3-Aminopropyltrimethoxysilane, APrTMOS)做為偶合試劑，期望能增加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 之分散性，並且降低其粒徑大小，進而拉長水氣滲透路徑，提高水氣阻隔效果。再利用所評估之最佳製程參數進行射頻磁控濺鍍，於PI/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 混成基材上沉積一層 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 之氣體阻障層。希望藉由分散在PI中之 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 能與表面沉積之 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 薄膜產生分子間交互作用力，甚至能夠進一步形成化學鍵結，並於撓曲試驗中，



評估此無機層受到彎曲後對 WVTR 之影響，以替代普遍常用有機層做為應力緩衝之方式，降低無機層受到應力產生龜裂所造成的孔洞或裂縫。



## 第二章、實驗部分

### 2.1 儀器設備及檢測方式

1. 聚亞醯胺(Polyimide, PI)或 PI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合成裝置：機械式鐵氟龍攪拌棒、三頸瓶
2. 真空烘箱：可達 250 °C 以上、TAICHY CO. LTD
3. 旋轉塗佈機(Spin-coater)：欣賢公司出品
4. 塗膜刮刀：間距 250 μm，資商公司代理。
5. 玻璃切割器
6. 游標卡尺：精密度 0.01 mm
7. 分厘卡：精密度 0.001 mm
8. 防潮箱
9. 超音波震盪水槽： Ultrasonic Cleaner DC300H，DELTA®
10. 程控式高溫烘箱：DV605，可達 450 °C，Channel 公司
11. 動態機械分析儀(DMA)：Thermal Analyzer DMA-2980

目的：測得薄膜儲存模數(Storage Modulus)與玻璃轉移溫度(Glass Transition Temperature, Tg)，其中以 Tan delta 波峰位置最高峰所對應之溫度定義為 Tg。

試片規格：將薄膜裁成 45 mm × 5 mm 大小，厚度約 18~22 μm。

前處理：將試片置入 150 °C 烘箱中 1 小時以上再進行量測，降低水氣對實驗數據之影響。

測試條件：9~10 mm × 5 mm 固定於拉伸夾具(Tension Clamp)上。

升溫速率 3 °C/min。

溫度範圍 60~400 °C。

測試頻率 1Hz。

Amplitude = 25 μm。

Preload force = 0.5 N。

Force track = 125 %。

## 12. 熱機械分析儀(TMA)：TA-Q400

目的：測試薄膜之熱膨脹係數(Coefficient of Thermal Expansion, CTE)，分析溫度範圍取 30~240 °C 之 CTE。

試片規格：將薄膜裁成 45 mm × 4.5 mm 大小，厚度約 18~22 μm。

前處理：將試片置入 150 °C 之烘箱中 1 小時以上再進行量測，以  
降低水氣對實驗數據之影響。

測試條件：升溫速率 10 °C/min。

溫度範圍 30~400 °C。

### 13. 熱重分析儀(TGA)：TA-Q500

目的：探討試樣對熱之裂解行為與碳殘餘量之影響。

試片規格：秤取重量在 8~10 mg 之間。

前處理：先將試片裁成適當大小，再將其置入 150 °C 烘箱中 1 小  
時以上後進行量測，以降低水氣對實驗數據之影響。

測試條件：升溫速率 20 °C/min。

溫度範圍 60~800 °C。

氮氣(N<sub>2</sub>)環境中。

### 14. 紫外光/可見光光譜儀(UV-Vis)：SHIMADZU UV-1800

目的：測量於可見光 550 nm 波長下之透光值，分析其透光度。

試片規格：裁成 1.5 cm × 2.5 cm 長條狀大小，厚度約 18~22 μm。

前處理：利用酒精於膜材表面進行清潔，減少表面灰塵與雜質。

測試條件：以空氣為參考值，進行波長 200~800 nm 之測試。

#### 15. 射頻磁控濺鍍(RF Magnetron Sputtering)

目的：於基材(PI or PI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)表面，沉積一層 10~200 nm 厚度之氮化矽(Silicon Nitride, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)阻障層(Gas Barrier)。

試片規格：裁成 10 cm<sup>2</sup> 大小試片，厚度 18~22 μm。

前處理：利用酒精在膜材表面進行清潔，減少表面灰塵與雜質。

濺鍍條件：真空度  $2 \times 10^{-2}$  Torr 下粗抽三次，再於 3m Torr 工作壓力及 30W 之濺鍍功率下進行預濺鍍(Pre-sputtering)三分鐘。(m Torr =  $10^{-3}$  Torr)

背景壓力  $1.5 \times 10^{-5}$  Torr。

工作壓力 4m Torr、6m Torr、8m Torr。

濺鍍功率 40W、70W、100W。

#### 16. 表面輪廓儀( $\alpha$ -step)：Kosaka ET 4000A

目的：可測得沉積於聚亞醯胺薄膜上之氮化矽氣體阻障層厚度，以及薄膜沉積速率。

試片測試：先以真空膠帶覆蓋玻璃基板，置入濺鍍機台進行射頻磁控濺鍍沉積薄膜，沉積後取出試片將真空膠帶撕去，即可得到一高度落差之階梯(Step)介面，然後利用探針在薄膜表面移動，經過此階梯介面，探針則會偵測到試片表面的起伏，進而得到薄膜的厚度，如圖2.1所示。將測得之薄膜厚度除以濺鍍製程中之時間，即可得到薄膜沉積速率。

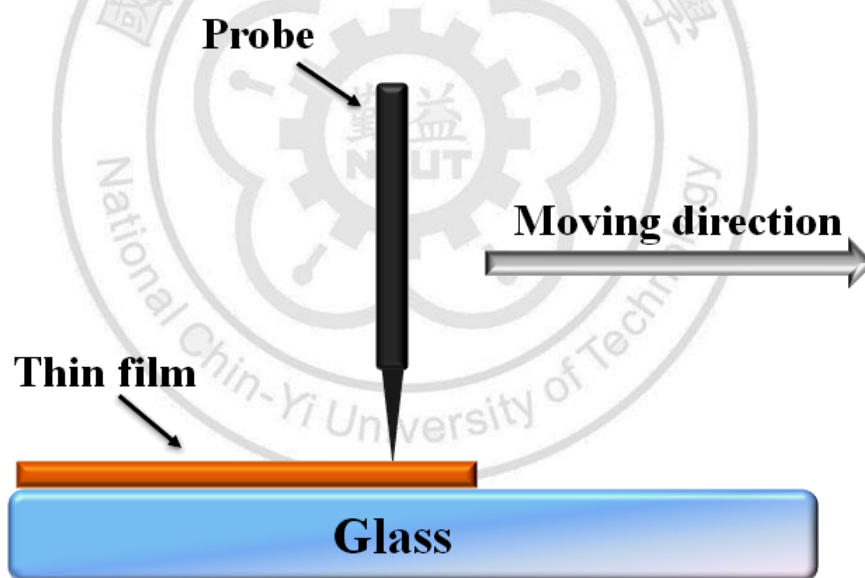


圖 2.1. 表面輪廓儀( $\alpha$ -step)量測示意圖

17. X射線光電子能譜儀(XPS)：ULVAC-PHI, PHI 5000 VersaProbe

目的：觀察材料表面元素及內部元素分布型態。

試片規格：約0.5 cm × 0.5 cm大小試片，厚度18~22 μm。

前處理：將試片真空包裝後送測，降低水氣對實驗測試之影響。

測試條件：系統壓力低於 $10^{-8}$  Torr。

X光源為Al K $\alpha$ 。

通過樣品表面能量為58.7 eV。

入射光源角度為45°。

縱深速度9.03 nm/min或14.09 nm/min。

18. 場發射掃描電子顯微鏡(FE-SEM)：JEOL JSM-6700F

目的：(1)觀察沉積薄膜之表面型態。

(2)觀察基材或混成基材之破斷面型態。

試片規格：(1)約 0.5 cm × 0.5 cm 大小之試片。

(2)於液態氮中將試片折斷。

前處理：將試片真空包裝後送測，降低水氣對實驗測試之影響。

測試條件：加速電壓 3.0 kV。

放大倍率：100K~200K。

#### 19. 原子力顯微鏡(AFM)：Digital Instruments Nanoscope III

目的：測量薄膜或基材表面之粗糙度。

試片規格：裁成 0.5 cm × 0.5 cm 大小之試片，厚度 18~22 μm。

前處理：利用真空包裝機將試片包裝送測，以降低水氣對實驗測試之影響。

測試條件：Resonance frequency 130 kHz。

Scanning rate 1Hz。

Image resolution 512 × 512 pixels。

#### 20. 面板水氣透過分析儀 (Mocon PERMATRAN-W Model 3/61)

目的：評估薄膜之水氣透過率( $\text{g}/\text{m}^2\text{-day}$ ,  $\text{g}\text{-mil}/\text{m}^2\text{-day}$ )。

試片規格：裁剪成 10 cm<sup>2</sup> 大小試片，厚度 18~22 μm。



測試條件：壓力 760 mmHg。

濕度 100 %。

溫度 40 °C。

## 21. 撓曲測試(Bending Test)

目的：進行上下反覆彎曲測試，如圖 2.2 所示，再搭配其它測試儀器進行分析，可得知材料之耐撓性。

試片規格：裁剪成 10 cm<sup>2</sup> 大小試片，厚度 18~22 μm。

測試條件：曲率半徑 2.5 cm。

撓曲次數 8000~18000 次。

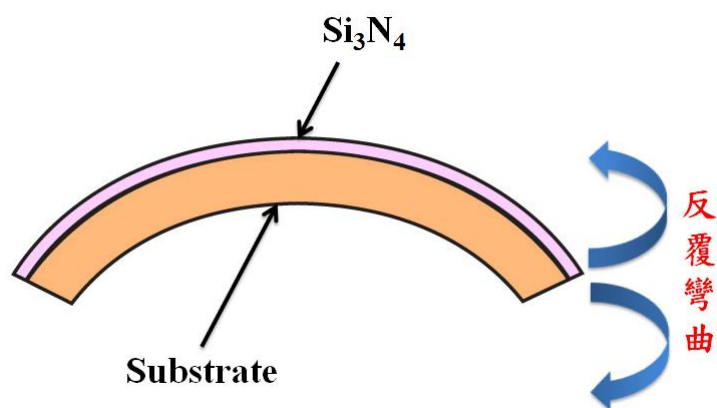
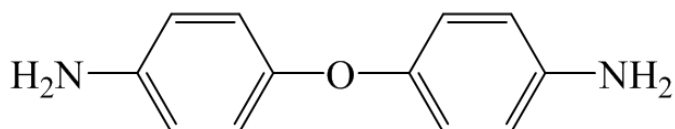


圖 2.2. 撓曲測試示意圖

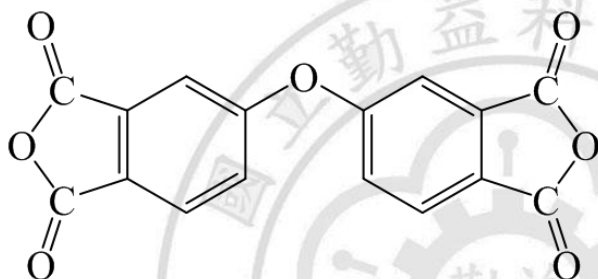
## 2.2 藥品及材料

1. 二胺 4,4'-oxydianiline (ODA) (TCI, 98 %)

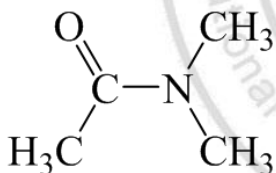


2. 二酞 3,3'-oxydiphthalic anhydride (ODPA)

Mw= 310.0 m.p. = 226~227 °C

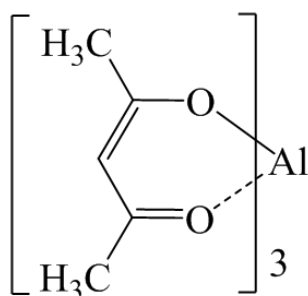


3. 溶劑 N,N-dimethyl-acetamide (DMAc) (TCI, 99.5 %)

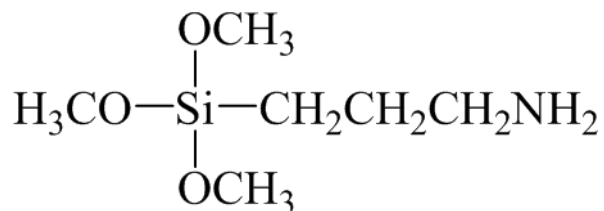


4. Tris(2,4-pentanedionato) aluminum (III) (Al(C<sub>5</sub>O<sub>2</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>, Al(acac)<sub>3</sub>) (TCI, >98.0 %)

Mw=324.31 m.p.= 192~194 °C



5. 偶合試劑 3-Aminopropyltrimethoxysilane (簡稱 APrTMOS)。



6. 玻璃板

7. 鹼液

8. 氮氣(N<sub>2</sub>)：純度 99 %，東洋氣體。

9. 氮化矽(Silicon Nitride, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)靶材(Target)：純度 99.9 %，昇美達。

10.PI 膠帶

11.高純度氬氣(Ar)

12.載玻片

13.異丙醇

14.酒精

15.丙酮

16.鋼片

17.鋁箔

18.PET 膜

## 2.3 藥品純化

二胺(ODA)單體及二酸酐(ODPA)單體於合成前，分別置於120 °C 真空烘箱內，持續真空加熱處理24小時以去除水氣。溶劑 N,N-dimethyl-acetamide (DMAc) (99.5 %)用4Å 顆粒狀的分子篩去除水分，進行純化。3-Aminopropyltrimethoxysilane (APrTMOS) 和 Tris(2,4-pentanedionato) aluminum (III) (Al(acac)<sub>3</sub>)使用前並未作進一步之純化。

## 2.4 合成步驟

### 2.4.1 PI 薄膜及 PI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混成薄膜之合成與製備

PI 薄膜部分，將裝有攪拌棒之 100 ml 三頸瓶固定於攪拌機台上，於室溫下通入高純度的氮氣(約 20 min)，以確保瓶內乾燥避免水氣所造成的副反應。再將計量的二胺(ODA)與適量的溶劑(DMAc)加入三頸瓶中，待攪拌完全溶解後(約 10 min)，即可將二酸酐(ODPA)分成四批加入反應(其中二酸酐與二胺莫耳比為 1:1)，每批間隔約 30 分鐘，並確認前一批完全溶解後再加入次批之 ODPA，而最後一批 ODPA 加完後，使其持續攪拌 3 小時。反應完成後，即可得固含量為 20 % (W/W)之聚

醯胺酸(Polyamic acid, PAA)，然後利用離心機進行脫泡後，馬上塗佈進行階段性升溫成膜，即可形成聚亞醯胺(Polyimide, PI)，剩餘 PAA 則儲存於冷凍庫中備用。

PI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混成薄膜部分，將裝有攪拌棒之 100 ml 三頸瓶固定於攪拌機台上，於室溫下通入高純度的氮氣(約 20 min)，以確保瓶內乾燥，避免水氣所造成的副反應。再將計量的二胺 ODA 與適量的溶劑 DMAc 加入三頸瓶中，待攪拌完全溶解後(約 10 min)，接著加入單官能胺基 APrTMOS 做為偶合試劑，形成 APrTMOS-PAA，最後將秤取好之 Al(acac)<sub>3</sub> 粉末預先加入 DMAc 溶劑中，然後於超音波震盪器中震盪 5 min，配製成飽和溶液，再使用滴管緩慢的滴入上述製備好的 APrTMOS-PAA 溶液中，待完全溶解之後，持續於氮氣下反應 10 小時，即可得到 APrTMOS-PAA/Al(acac)<sub>3</sub> 之前驅物，然後利用離心機進行脫泡，馬上塗佈進行階段性升溫成膜，即可形成聚亞醯胺/三氧化二鋁 (PI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)混成薄膜，剩餘 APrTMOS-PAA/Al(acac)<sub>3</sub> 則儲存於冷凍庫中備用。另外，本實驗亦合成未加入單官能胺基 APrTMOS 之 PI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混成薄膜(前驅物為 PAA/Al(acac)<sub>3</sub>)進行比對及分析。

將平坦之玻璃片(或 PET 膜)固定於自動塗佈機台上，並使用間隙 250  $\mu\text{m}$  之刮刀置於玻璃上，再將上述製備合成之溶液(PAA、APrTMOS-PAA/Al(acac)<sub>3</sub> 及 PAA/Al(acac)<sub>3</sub>)倒入刮刀與玻璃間之凹槽，之後立即開啟自動塗佈機，以 70 rpm/min 之轉速推動，即可得到平坦且均勻的薄膜。之後，再放入高溫熱風循環烘箱中進行程控升溫，升溫 30 min 至 110 °C、110 °C 恆溫 60 min、升溫 30 min 至 170 °C、170 °C 恆溫 60 min、升溫 30 min 至 230 °C、230 °C 恆溫 60 min、升溫 30 min 至 300 °C、300 °C 恆溫 60 min，進行熱亞醯胺化縮合反應，最後等待自動冷卻回到室溫，即可得到薄膜試片(PI 及 PI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)，程控升溫示意圖及薄膜反應流程，如圖 2.3、2.4 及 2.5 所示。

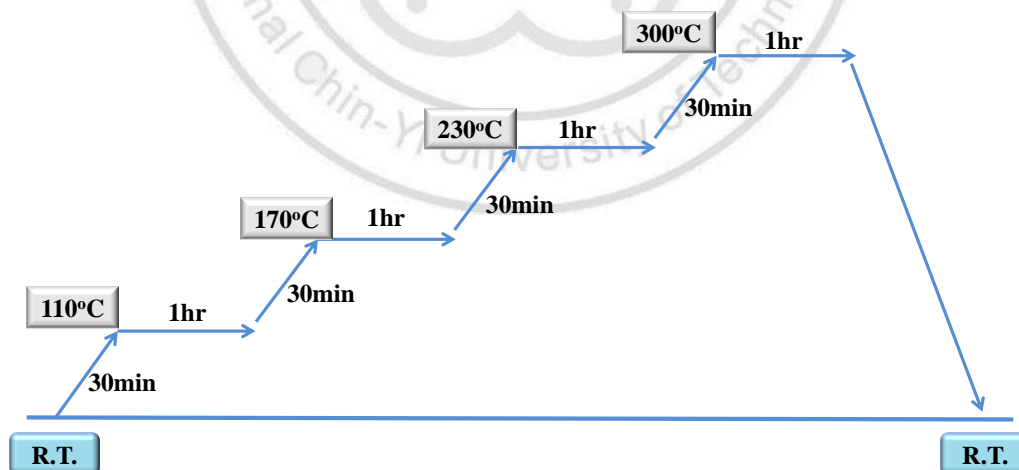


圖 2.3. 程控升溫示意圖

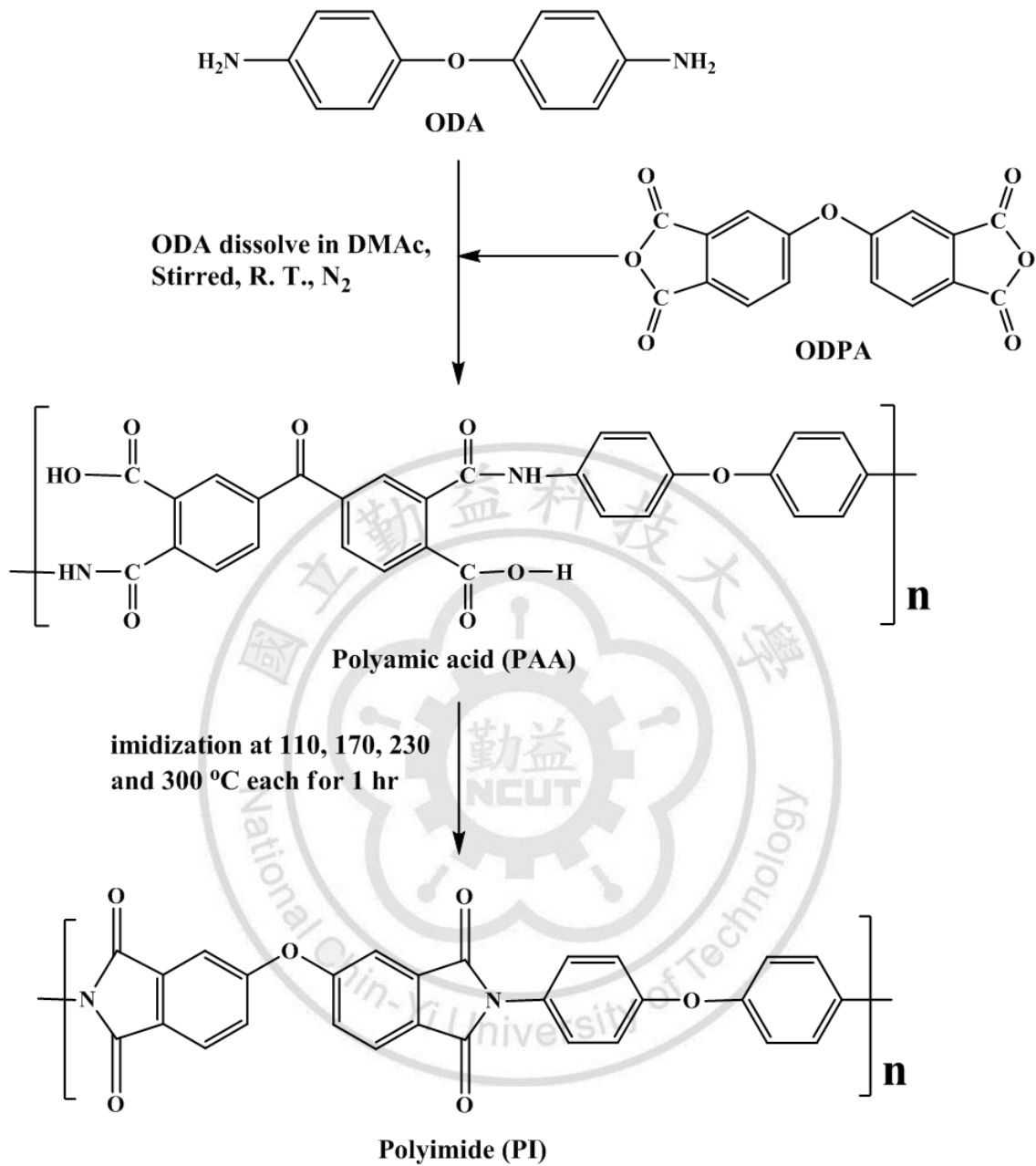


圖 2.4. PI 合成示意圖

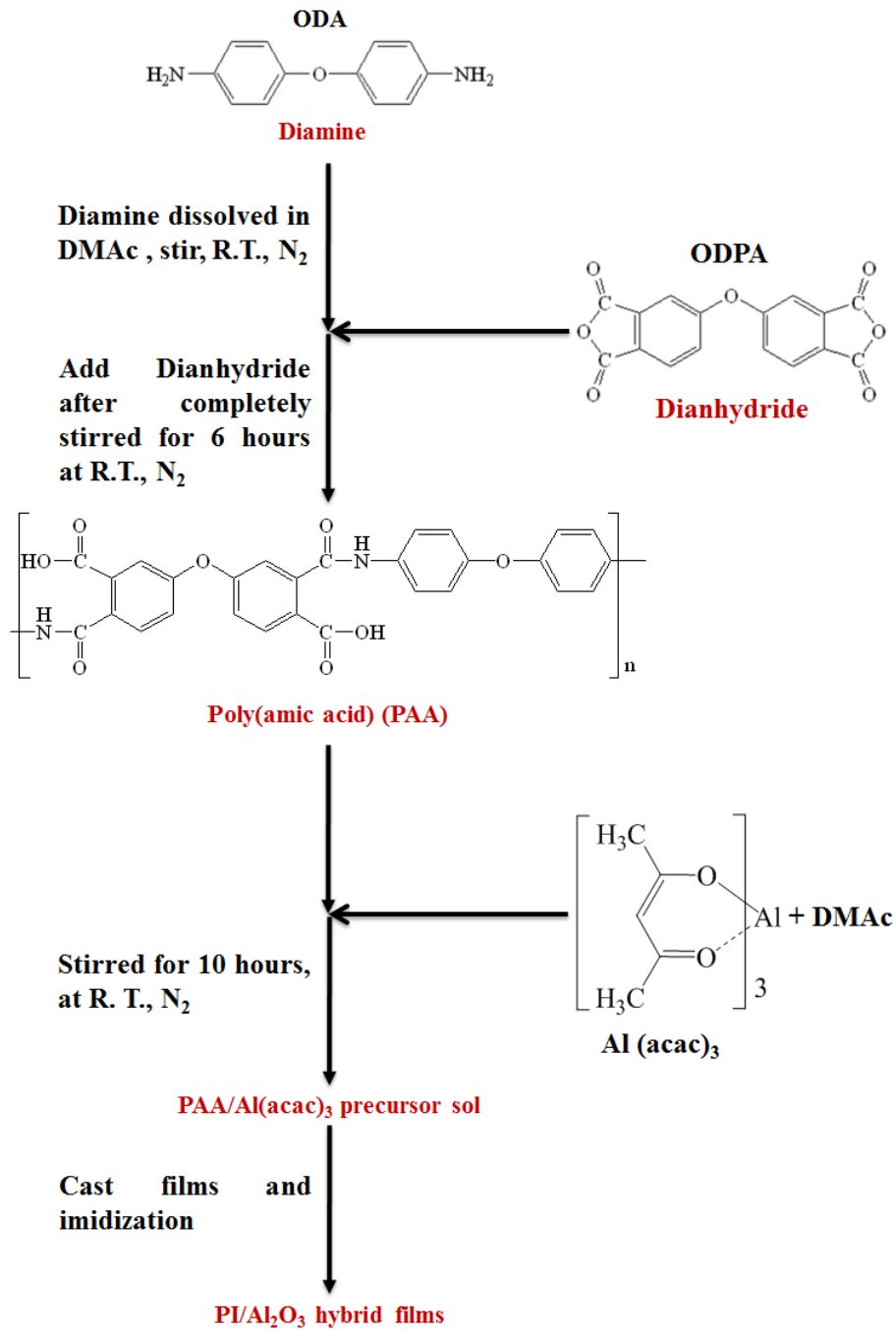


圖 2.5. PI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合成示意圖



## 2.5 研究方法

### 2.5.1 實驗流程

本實驗大致分成兩階段進行，第一階段主要是利用氮化矽( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )靶材(Target)藉由射頻磁控濺鍍，將  $\text{Si}_3\text{N}_4$  氣體阻障薄膜沉積於聚亞醯胺上，探討最佳製程參數。首先，將二胺(ODA)及二酸酐(ODPA)單體進行聚縮合反應形成聚亞醯胺(PI)薄膜。再將聚亞醯胺裁剪成約  $10\text{ cm}^2$  圓形面積大小之薄膜，然後固定於鋼板上，濺鍍前，先將聚亞醯胺薄膜置入烘箱中以  $110\text{ }^\circ\text{C}$  烘烤 24 小時，除去聚亞醯胺於外界吸收的水氣，然後進行射頻磁控濺鍍，探討鍍膜厚度(Coating Thickness)、工作壓力(Working Pressure)以及濺鍍功率(Sputtering Power)對水氣透過率(Water Vapor Transmission Rate, WVTR)之影響。實驗流程架構如圖 2.6 所示。

第二階段則是藉由第一階段評估之最佳參數進行射頻磁控濺鍍。與第一階段不同的是，再此將  $\text{Al}(\text{acac})_3$  導入聚亞醯胺酸(PAA)中，然後在高溫中進行環化反應，製備出  $\text{PI}/\text{Al}_2\text{O}_3$  之有機-無機混成材料。期望藉由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之導入，於  $\text{PI}/\text{Al}_2\text{O}_3$  混成薄膜與  $\text{Si}_3\text{N}_4$  之氣體阻障薄膜之介面，能產生分子間交互作用力或進一步形成化學鍵結，再經撓曲測試評估

此無機層受到彎曲後對水氣透過率之影響，以替代普遍常用有機層做為應力緩衝之方式，降低無機層受到應力產生龜裂(Crack)所造成的孔洞或裂縫。實驗流程架構如圖2.7所示。

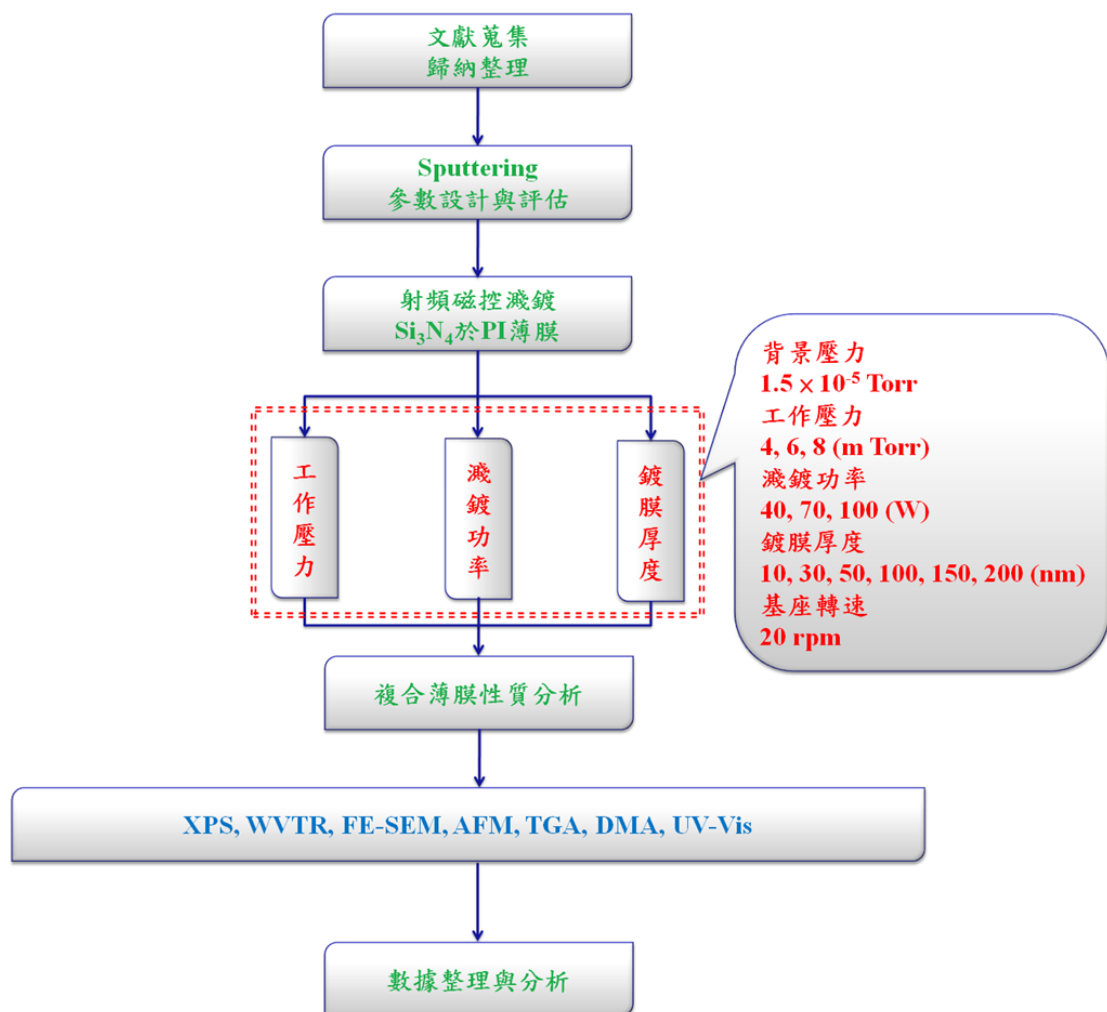


圖2.6. 第一階段實驗流程架構

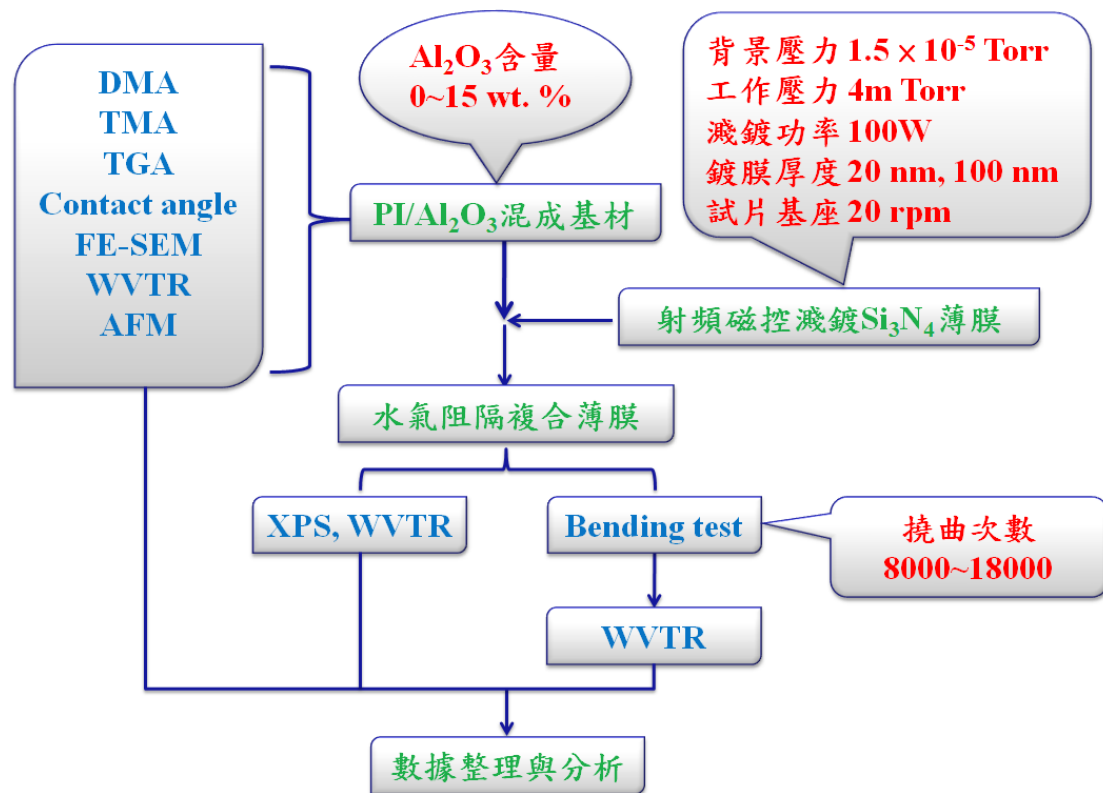


圖2.7. 第二階段實驗流程架構

### 2.5.2 射頻磁控濺鍍製備薄膜

- A. 首先，啟動循環冷卻系統，破真空後開腔門，將試片置入腔內之試片基座上，並關上腔門。
- B. 開啟機械迴轉幫浦，將腔體真空度粗抽至  $2 \times 10^{-2}$  Torr 以下，接著再啟動渦輪分子幫浦，使真空度達  $1.5 \times 10^{-5}$  Torr 以下。

- C. 然後，通入氬氣(Ar)，並調整氣體流量計改變壓力至  $3 \times 10^{-3}$  Torr，開啟 RF 電源，並調整功率至 30W 進行 3 分鐘的預濺鍍 (Pre-sputtering)，目的為清除靶材表面之氧化層及殘留雜質等不純物。
- D. 調整至所需之濺鍍製程參數，將試片基座開啟使其轉速固定 20 rpm，以增加沉積薄膜之均勻性，待電漿趨於穩定後，即可移開隔絕在靶材與基材之間的擋板(Shutter)進行濺鍍製程。
- E. 濺鍍完成之後，關閉 RF 電源，在氬氣的氣氛下等待試片溫度冷卻至室溫，即可破真空取出試片。(於下個試片置入腔體前，先將腔門關閉並且開啟機械迴轉幫浦抽真空，避免腔體受到外界雜質污染。)

### 2.5.3 代號說明

為了釐清氮化矽  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜、聚亞醯胺(PI)薄膜及聚亞醯胺/三氧化二鋁(PI/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ )混成薄膜之區別，在後續說明將分別改以  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜、PI 基材、PI/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  混成基材稱之。

第一部分：利用射頻磁控濺鍍法於聚亞醯胺基材表面沉積氮化矽氣體

### 阻障層之製程參數評估

利用射頻磁控濺鍍法沉積氮化矽(Silicon Nitride,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ )薄膜於聚亞醯胺(Polyimide, PI)基材上，以 XS-PI 表示，說明如下：X 即為沉積  $\text{Si}_3\text{N}_4$  之厚度(以 nm 為單位)，S 即取氮化矽(Silicon Nitride)英文字母開頭為簡稱，PI 為聚亞醯胺(Polyimide)之縮寫。100S-PI 即表示沉積 100 nm 厚的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜於 PI 基材上所得之複合薄膜。

第二部分：利用射頻磁控濺鍍法於聚亞醯胺/三氧化二鋁混成基材上沉

### 積氮化矽氣體阻障層之特性分析

本研究中添加不同比例之三氧化二鋁(Aluminum Oxide,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )製備 PI/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  混成基材有兩種系列。一系列無添加 3-胺基丙基三甲氧基矽烷 (3-Aminopropyltrimethoxysilane, APrTMOS) 作為偶合試劑 (Coupling Agent)；另一系列則有添加 APrTMOS 作為偶合試劑。

無添加偶合試劑來製備 PI/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  混成基材，以 PI-YA 表示，說明如下：PI 為聚亞醯胺(Polyimide)之縮寫，Y 即添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之比例(以 wt.

%為單位), A 則取三氧化二鋁(Aluminum Oxide)英文字母開頭為簡稱。

PI-15A 即表示添加 15 wt. %之  $\text{Al}_2\text{O}_3$  於 PI 中製備 PI/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  混成基材。

添加偶合試劑來製備 PI/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  混成基材, 以 PIC-YA 表示, 說明如下: PI 為聚亞醞胺(Polyimide)之縮寫, 而 C 則取偶合試劑(Cooping Agent)英文字母開頭為簡稱, Y 即添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之比例(以 wt. %為單位), A 則取三氧化二鋁(Aluminum Oxide)英文字母開頭為簡稱。PIC-15A 即表示添加了偶合試劑 APrTMOS, 並導入 15 wt. %之  $\text{Al}_2\text{O}_3$  於 PI 中製備 PI/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  混成基材。

另外, 利用射頻磁控濺鍍法, 沉積  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜於無添加偶合試劑之 PI/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  混成基材上則以 XS-PI-YA 表示之, X、S、PI、Y 以及 A 代號如同前述。100S-PI-15A 即表示於 PI-15A 混成基材上, 沉積 100 nm 後的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  所製備之複合薄膜, 所有使用代號整理如下表 2.1:

表 2.1. 材料代號

代號	代號說明
PI-2A	PI+2 wt. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
PI-4A	PI+4 wt. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
PI-6A	PI+6 wt. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
PI-10A	PI+10 wt. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
PI-15A	PI+15 wt. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
PIC-2A	PI+Coopling agent+2 wt. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
PIC-4A	PI+Coopling agent+4 wt. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
PIC-6A	PI+Coopling agent+6 wt. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
PIC-10A	PI+Coopling agent+10 wt. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
PIC-15A	PI+Coopling agent+15 wt. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10S-PI	10 nm Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> +PI
30S-PI	30 nm Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> +PI
50S-PI	50 nm Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> +PI
100S-PI	100 nm Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> +PI
150S-PI	150 nm Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> +PI
200S-PI	200 nm Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> +PI
20S-PI-15A	20 nm Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> +PI+15 wt. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
100S-PI-15A	100 nm Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> +PI+15 wt. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Coopling Agent : 3-Aminopropyltrimethoxysilane, APrTMOS</b>	

### 第三章、結果與討論

本研究利用射頻磁控濺鍍法(RF Magnetron Sputtering)製備氮化矽(Silicon Nitride,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ )薄膜做為氣體阻障層(Gas Barrier)。

首先，利用二胺(4,4'-oxydianiline, ODA)及二酸酐(3,3'-oxydiphthalic anhydride, ODPA)單體自行合成聚亞醯胺(Polyimide, PI)做為基材，進行射頻磁控濺鍍沉積  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜，調控不同鍍膜厚度(Coating Thickness)、反應腔體之工作壓力(Working Pressure)及濺鍍功率(Sputtering Power)等參數，評估最佳製程參數。

其次，導入三氧化二鋁(Aluminium Oxide,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )於 PI 母質中合成 PI/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  混成基材，又分兩系列，一系列添加偶合試劑 3-胺基丙基三甲氧基矽烷(3-Aminopropyltrimethoxysilane, APrTMOS)，另一系列則無添加偶合試劑 APrTMOS，進行水氣透過率(Water Vapor Transmission Rate, WVTR)、熱機械性質(TGA, TMA, DMA)、接觸角(Contact Angle)、AFM、FE-SEM 等分析，再利用評估之最佳鍍膜參數，進行沉積  $\text{Si}_3\text{N}_4$  於 PI/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  混成基材上，並針對此複合薄膜進行 XPS、WVTR 以及耐撓性等測試。



### 3.1 利用射頻磁控濺鍍法於聚亞醯胺基材表面沉積氮化矽氣體阻障層之製程參數評估

#### 3.1.1 XPS 分析

圖 3.1 為 50S-PI 之複合薄膜與 PI 基材之 XPS 表面元素全譜圖。可證實表面具有共同之成分為 C、O、N 等三種元素，而 Si 元素額外存在於 50S-PI 中。C、O、N 三種元素為 PI 基材最典型的成分。50S-PI 則因表面沉積之  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜，故具有 N 與 Si 元素之組成，而 C 及 O 元素之來源，C 元素推測為擴散幫浦抽氣回流現象所造成，亦可能是裝置中清潔不乾淨，造成油或其分解生成物( $\text{C}_3\text{H}_8$ 、 $\text{C}_4\text{H}_{10}$  和  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ )成為殘留氣體留在真空腔內所致[15, 17]。有學者指出，由於 Si-O 之鍵結在熱力學上較 Si-N 穩定(Si-O 鍵能：8.26 eV；Si-N 鍵能：5.20 eV)[35]，在低溫下沉積氮化矽薄膜，易產生多孔隙之結構，使外界水氣藉由此缺陷而擴散進入膜材中[36]，故在此推測 O 元素來源為  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜材中之 Si-N 鍵結與大氣中水氣反應形成 Si-O 鍵結為主所致。

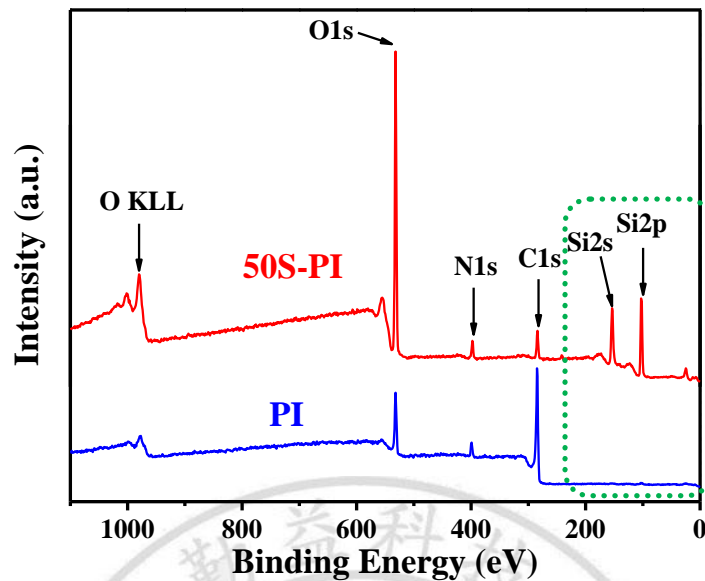


圖 3.1. PI 與 50S-PI 之表面全譜圖

利用高斯波峰分離(Peak Fitting Model, PFM)，可從 C1s、N1s、O1s 中分離出典型之 PI 鍵結能，分別為圖 3.2、圖 3.3 以及圖 3.4 之波峰分離圖譜。C1s 部分可分離出鍵能 284.6、285.6、286.3、288.4 以及 291.2 eV 分別代表 C-C (C-H)、C-N (CH-C(O))、C-O、N-C=O 以及  $\pi$ - $\pi^*$  shakeup satellite，而 N1s 則分離出鍵能 399.36 eV 之-N-(C=O)<sub>2</sub>，以及 O1s 所分離出之 C=O (531.8 eV)及 C-O-C (533.6 eV)[37-42]。

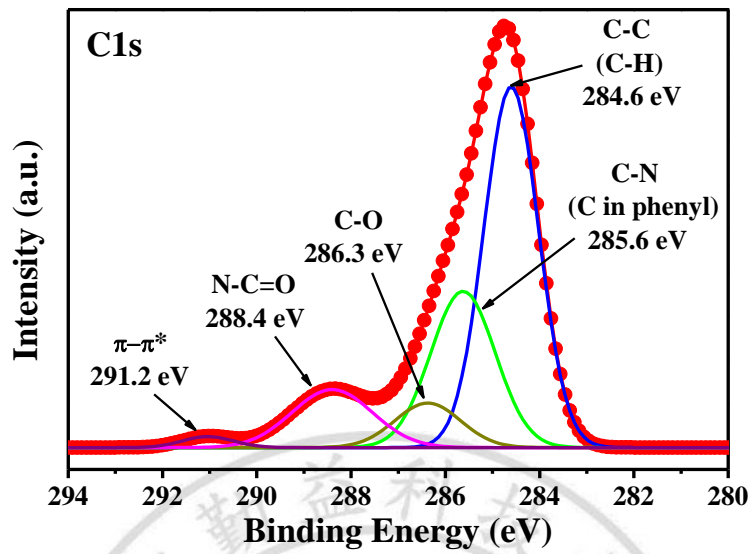


圖 3.2. PI 之 C1s 高斯波峰分離圖譜

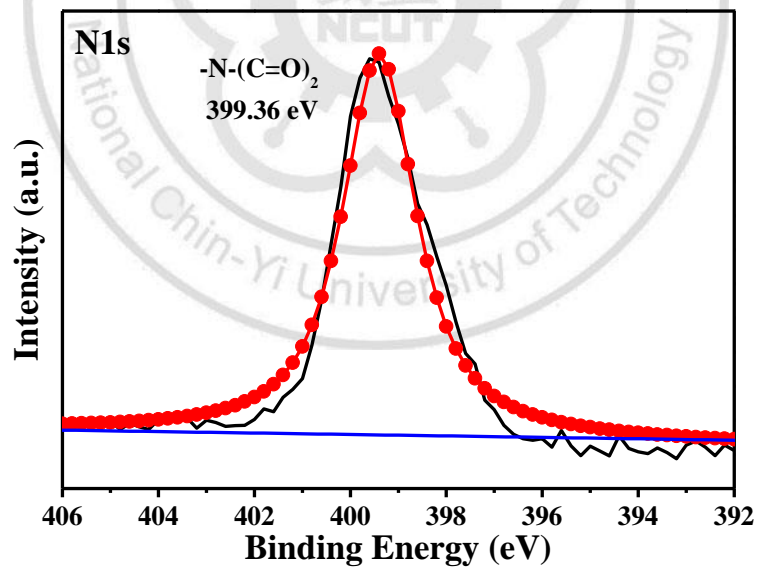


圖 3.3. PI 之 N1s 高斯波峰分離圖譜

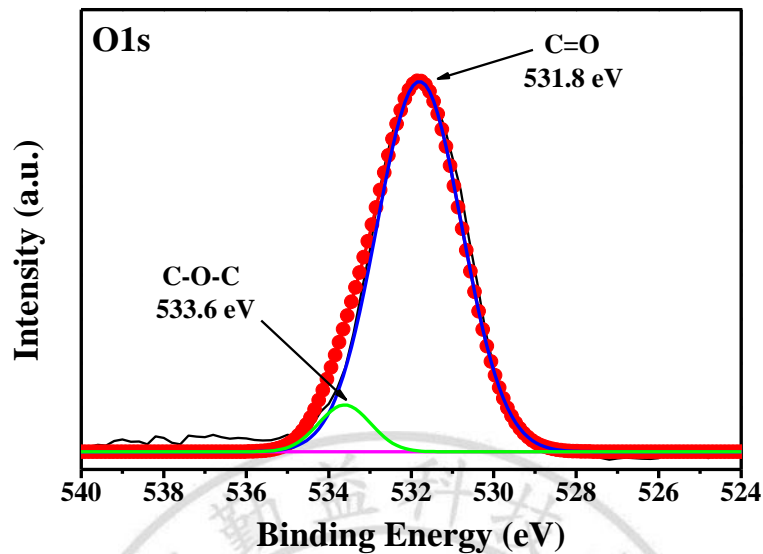


圖 3.4. PI 之 O1s 高斯波峰分離圖譜

另外，將 50S-PI 複合薄膜進行縱深元素分析，以 9.03 nm/min 進行 Sputter，將 Si2p 與 N1s 之表面及 Sputter 一分鐘之圖譜，進行高斯波峰分離。如圖 3.5 與圖 3.6 所示，從表面之 Si2p 及 N1s 圖譜中分離出 102.7 eV 及 397.5 eV 兩種代表  $\text{Si}_3\text{N}_4$  之鍵能，證實了沉積薄膜確實為  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 。另外，於 Si2p 及 N1s 圖譜中額外多出  $\text{SiO}_2$  (103.2 eV) 及 N-C=O (399.6 eV) 之鍵結能[43, 44]，說明了上述碳與氧存在之原因。而圖 3.7 及圖 3.8 分別為 Si2p 及 N1s 經過 Sputter 一分鐘之分析圖譜，發現  $\text{SiO}_2$  (103.2 eV) 及 N-C=O (399.6 eV) 之鍵結能消失，證實環境中水氣之影響，並無法深及 50S-PI 複合薄膜之內層，水氣要經由緻密之無機層膜擴散

到內部並不易辦到，故證實除了表層外，內層主要還是以  $\text{Si}_3\text{N}_4$  之無機膜為主，可知此  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜層具有良好的阻隔外界水氣之效果，使水氣不易經由擴散進入內部。茲將波峰分離出之鍵結能整理於表 3.1。

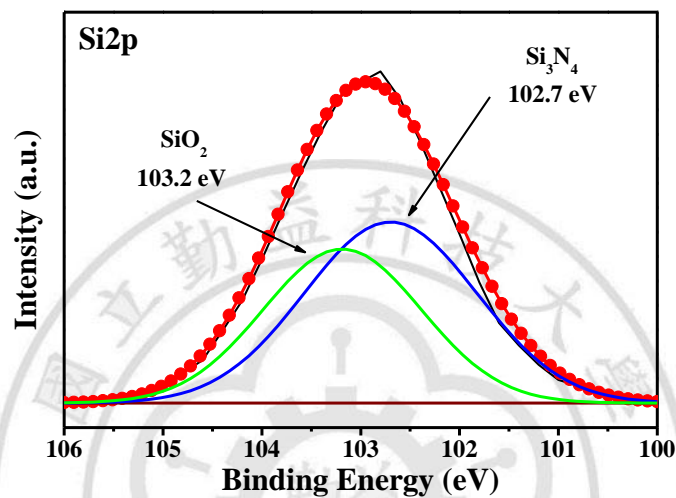


圖 3.5. 50S-PI 表層之 Si2p 高斯波峰分離圖譜

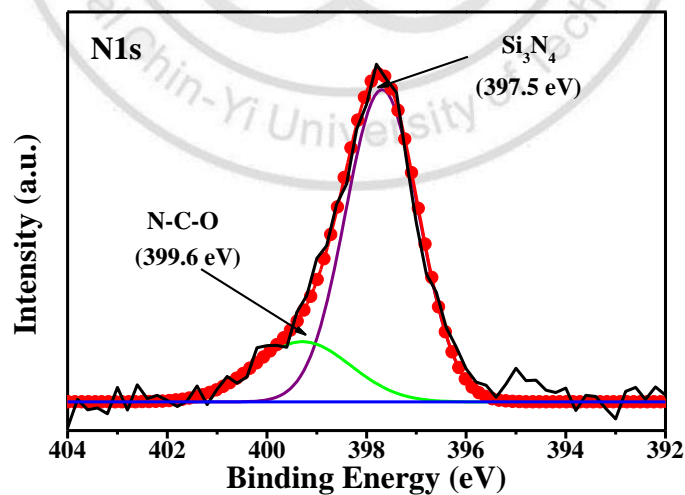


圖 3.6. 50S-PI 表層之 N1s 高斯波峰分離圖譜

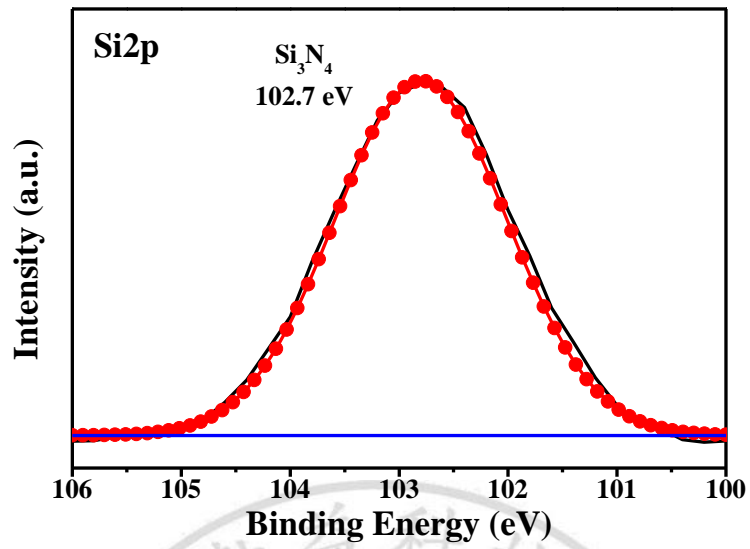


圖 3.7. 50S-PI 經 Sputter 一分鐘之 Si2p 高斯波峰分離圖譜

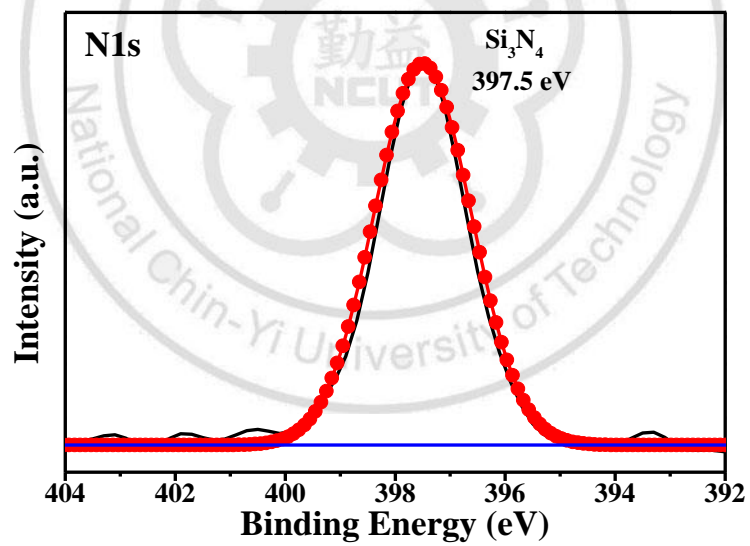


圖 3.8. 50S-PI 經 Sputter 一分鐘之 N1s 高斯波峰分離圖譜

表 3.1. PI 與 50S-PI 之成分組成

	Element	Binding Energy (eV)	Peaks and assignments
PI	C1s	284.6	C-C (C-H)
		285.6	C-N (CH-C(O))
		286.3	C-O
		288.4	N-C=O
		291.2	$\pi$ - $\pi^*$ shakeup satellite
	N1s	399.36	-N-(C=O) <sub>2</sub>
O1s	531.8	C=O	
	533.6	C-O-C	
50S-PI (Surface)	Si2p	102.7	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
		103.2	SiO <sub>2</sub>
	N1s	397.5	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
		399.6	N-C=O
50S-PI (Interface)	Si2p	102.7	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
	N1s	397.5	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>

### 3.1.2 水氣透過率(WVTR)分析

#### A. 鍍膜厚度(Coating Thickness)之影響

從圖 3.9 和表 3.2 中發現，工作壓力 6m Torr 與濺鍍功率 100W 下，鍍膜厚度在 10 nm 時，使 PI 基材從原本 WVTR 值 113.89 g-mil/m<sup>2</sup>-day 降至 59.93 g-mil/m<sup>2</sup>-day，下降幅度約 47.38 %，接著隨著鍍膜厚度增加

到 100 nm 後，其 WVTR 值則降低並持平於 5.4 g-mil/m<sup>2</sup>-day 左右，下降幅度約 95.26 %，發現沉積 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 薄膜超過此厚度後，WVTR 並不會繼續產生明顯的變化，呈現一持平狀態之 WVTR 值，且當達到一定厚度後，其內應力的增加，將造成膜材破裂，導致水氣阻隔效果不再隨著厚度增加而提高[45]，此即稱為 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 薄膜之水氣阻隔臨界厚度 (Critical Thickness)，是沉積阻隔性薄膜時所需注意且避免的情況，故水氣阻隔臨界厚度之考慮極為重要[46]。

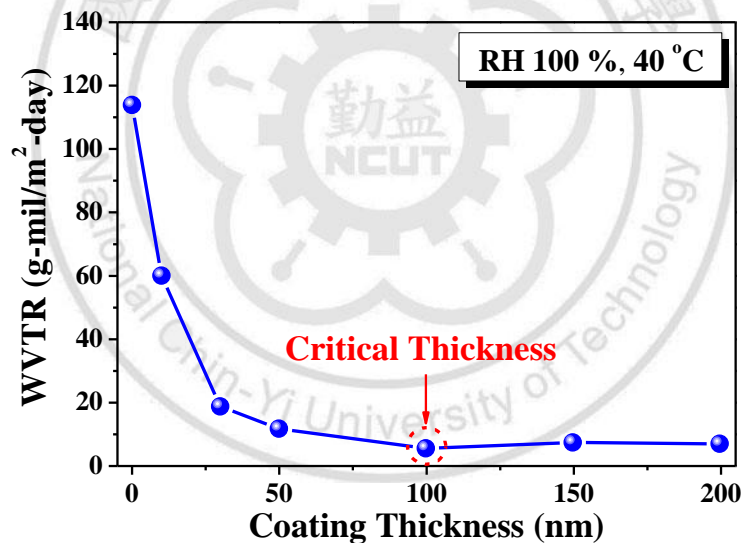


圖 3.9. PI 與 XS-PI 系列 WVTR 之關係圖。(濺鍍功率 100W；工作壓力 6m Torr)



表 3.2. PI 與 XS-PI 系列之 WVTR<sup>a</sup>

	WVTR		
	g/m <sup>2</sup> -day	g-mil/m <sup>2</sup> -day	Thickness (μm)
<b>PI</b>	<b>136.45</b>	<b>113.89</b>	<b>21.2</b>
<b>10S-PI</b>	<b>78.27</b>	<b>59.93</b>	<b>18.8</b>
<b>30S-PI</b>	<b>25.75</b>	<b>18.66</b>	<b>18.4</b>
<b>50S-PI</b>	<b>14.87</b>	<b>11.59</b>	<b>19.8</b>
<b>100S-PI</b>	<b>6.93</b>	<b>5.40</b>	<b>19.8</b>
<b>150S-PI</b>	<b>9.18</b>	<b>7.24</b>	<b>20</b>
<b>200S-PI</b>	<b>8.34</b>	<b>6.89</b>	<b>21</b>

<sup>a</sup>濺鍍功率 100 W、工作壓力 6m Torr

#### B. 工作壓力(Working Pressure)之影響

固定 100W 之濺鍍功率於 4m、6m 及 8m Torr 之工作壓力下製備 100S-PI 複合薄膜之 WVTR，如圖 3.10 所示，其 WVTR 會隨著腔體工作壓力下降而跟著下降，在 4m Torr 之工作壓力下 WVTR 降到 0.88 g-mil/m<sup>2</sup>-day，與原本 PI 之 WVTR 相較降低了 99.23 %。如同 SZM 模型之 Zone I 區域，隨著工作壓力上升，會使粒子間平均自由路徑(Mean Free Path)下降，導致粒子在腔體中碰撞機會增加，造成能量的損耗，

因此粒子移動到基材表面能量不足，進而無法得到較緻密的膜材，使沉積薄膜結構較為鬆散，造成水氣易擴散穿透膜材的主因[47]。

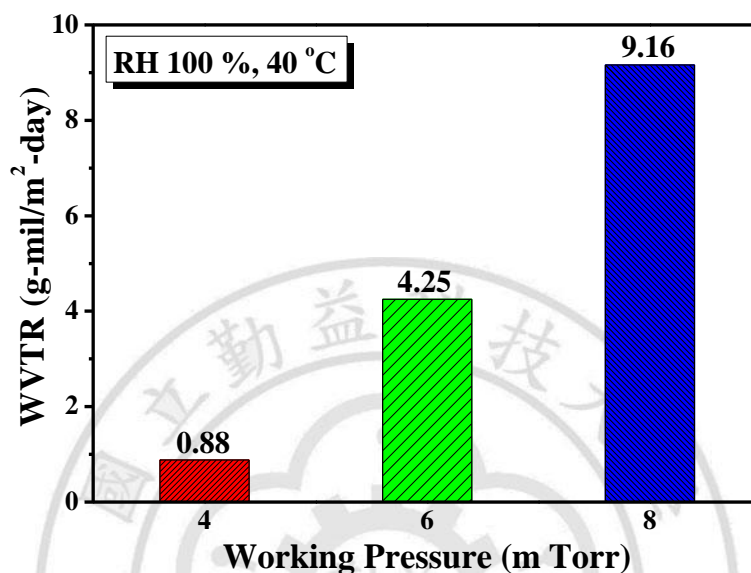


圖 3.10. 工作壓力影響 100S-PI 之 WVTR 關係圖。(濺鍍功率 100W)

### C. 濺鍍功率(Sputtering Power)之影響

固定 4m Torr 之工作壓力於 40、70 及 100W 之濺鍍功率下，製備 100S-PI 複合薄膜之 WVTR，如圖 3.11 所示。WVTR 隨著濺鍍功率之提高而下降，100W 之濺鍍功率下水氣透過率降到 0.84 g-mil/m<sup>2</sup>-day，相較於 PI 基材之 WVTR 下降了 99.26 %。由於較高之濺鍍功率提供高能量之粒子將靶材之被鍍物原子撞擊出來，且被濺射出來之原子，因保持較高之能量而有較高的表面遷移率，形成較密集的結構。

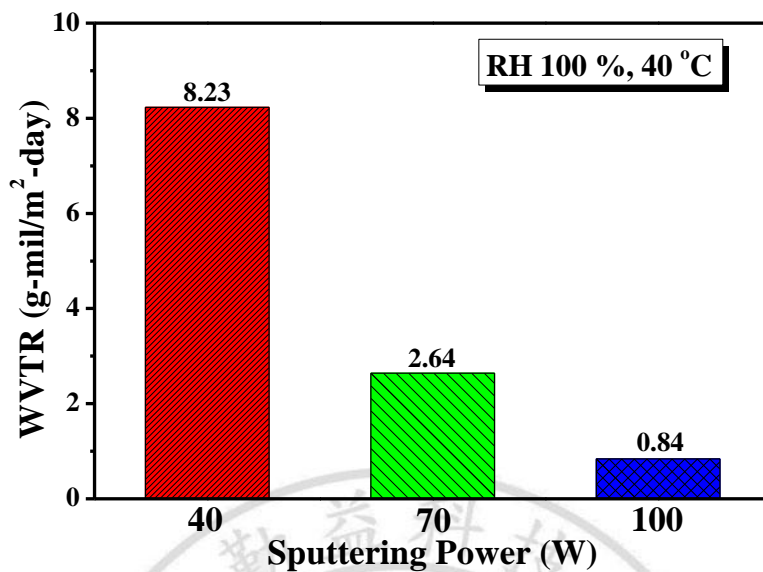


圖 3.11. 濺鍍功率影響 100S-PI 之 WVTR 關係圖。(工作壓力 4m Torr)

### 3.1.3 氮化矽薄膜之沉積速率分析

利用  $\alpha$ -step 對  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜進行沉積厚度的測量。每個樣品任取 5 個不同的位置進行測量，所得平均值即為沉積速率。

#### A. 工作壓力(Working Pressure)之影響

圖 3.12 與表 3.3 為改變工作壓力 100S-PI 之沉積速率示意圖表。發現，在較高的工作壓力下進行濺鍍具有最慢的薄膜沉積速率，結果如 M. C. Lin 等人之研究[47]，因為在較高工作壓力下沉積薄膜，腔體內會存在較多的氣體粒子，使粒子間產生較短的平均自由路徑，進而增加

了它們之間的碰撞機會，而每次碰撞皆會損耗能量，使粒子無法保有足夠之動能去撞擊基材，因而降低了薄膜之沉積速率。

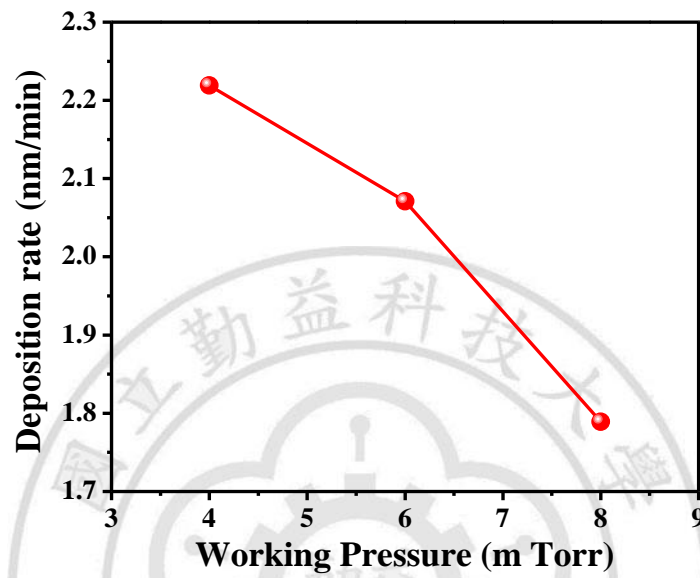


圖 3.12. 工作壓力影響 100S-PI 之沉積速率關係圖。(濺鍍功率 100W)

表 3.3. 工作壓力影響 100S-PI 之沉積速率<sup>a</sup>

工作壓力 <sup>b</sup> (m Torr)	4	6	8
沉積速率 (nm/min)	2.219 ± 0.079	2.071 ± 0.174	1.789 ± 0.105

<sup>a</sup> 濺鍍功率 100 W

<sup>b</sup> m Torr = 10<sup>-3</sup> Torr

## B. 濺鍍功率(Sputtering Power)之影響

圖 3.13 與表 3.4 為改變濺鍍功率對 100S-PI 之沉積速率示意圖表。

因高濺鍍功率可提供較高的能量去轟擊所要沉積之靶材原子，使其脫離靶材表面沉積到基板上，並提高每單位時間內所沉積到基板上的原子總數。由此可知，薄膜之沉積速率亦受到濺鍍功率改變之影響[48, 49]，沉積速率隨著濺鍍功率提高而變快。

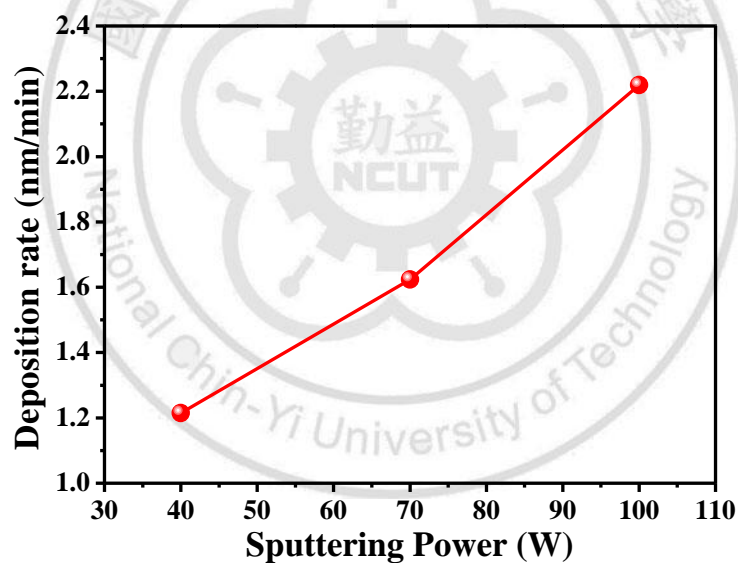


圖 3.13. 濺鍍功率影響 100S-PI 之沉積速率關係圖。(工作壓力 4m Torr)

表 3.4. 濺鍍功率影響 100S-PI 之沉積速率<sup>a</sup>

濺鍍功率 (W)	40	70	100
沉積速率 (nm/min)	1.215 ± 0.081	1.624 ± 0.043	2.219 ± 0.079

<sup>a</sup> 工作壓力 4m Torr

### 3.1.4 FE-SEM 分析

圖 3.14~3.16 為 100S-PI 複合薄膜於不同製程參數下之表面形態。當固定濺鍍功率 100W 時，比較工作壓力 4m Torr 與 8m Torr 發現，4m Torr 具有較緻密之表面結構型態，使水氣不易藉由擴散透過膜材，此結果驗證，於低工作壓力下具有較低之 WVTR。而固定工作壓力 4m Torr 時，比較濺鍍功率 100W 與 40W，可知 40W 呈現較鬆散且較長之裂縫結構型態，證明較低之濺鍍功率，亦是導致 WVTR 提高因素之一。

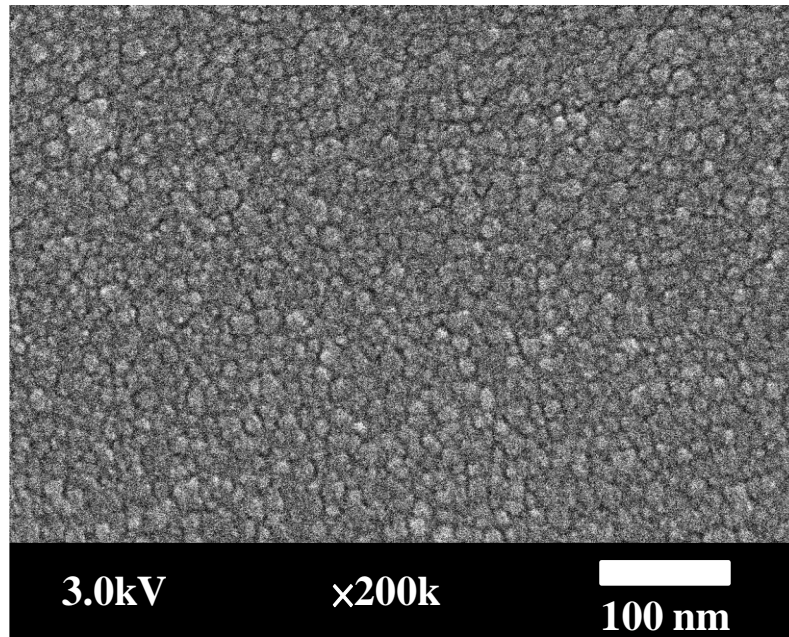


圖 3.14. 工作壓力 4m Torr 及濺鍍功率 100W 製備 100S-PI 之表面型態

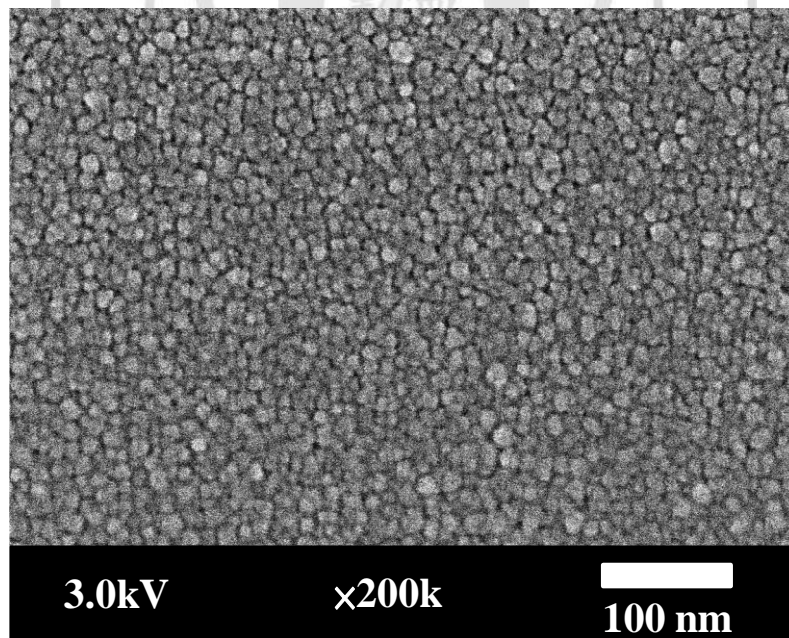


圖 3.15. 工作壓力 8m Torr 及濺鍍功率 100W 製備 100S-PI 之表面型態

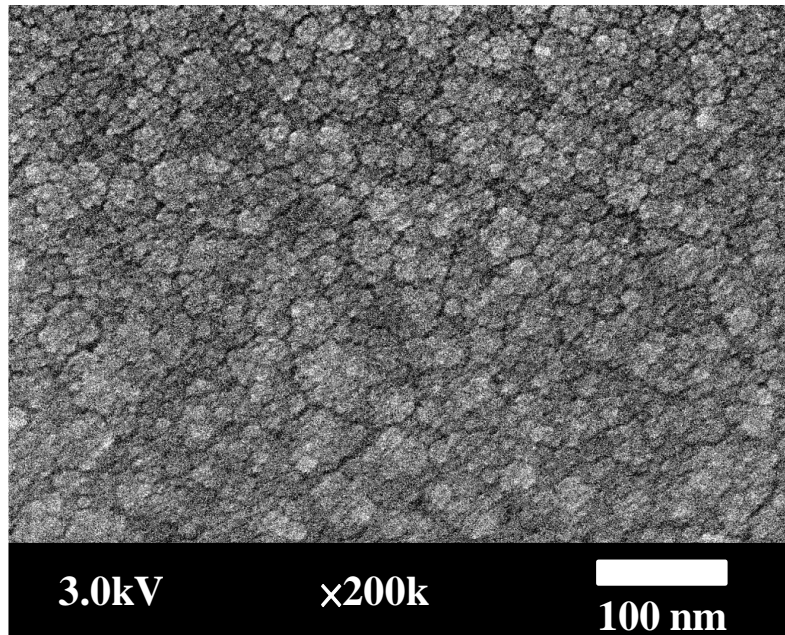


圖 3.16. 工作壓力 4m Torr 及濺鍍功率 40W 製備 100S-PI 之表面型態

### 3.1.5 AFM 分析

由圖 3.17 可知 100S-PI 複合薄膜，在低工作壓力下有越平坦的表面，4m Torr、6m Torr 及 8m Torr 均方根粗糙度(Root-Mean-Square (RMS) Surface Roughness)分別為 0.52 nm、0.70 nm 以及 0.75 nm，是由於工作壓力影響被濺鍍原子之動能，工作壓力越低，原子間之平均自由路徑越長，原子之間受到碰撞機率因此降低，動能損失越不易，使濺鍍原子保持越高的動能，具有越快之原子遷移率，形成較低的表面粗糙度。



圖 3.18~圖 3.20 為 100S-PI 在濺鍍功率 100W，工作壓力 4m Torr、6m Torr 及 8m Torr 之 2D 與 3D 表面粗糙度圖像。

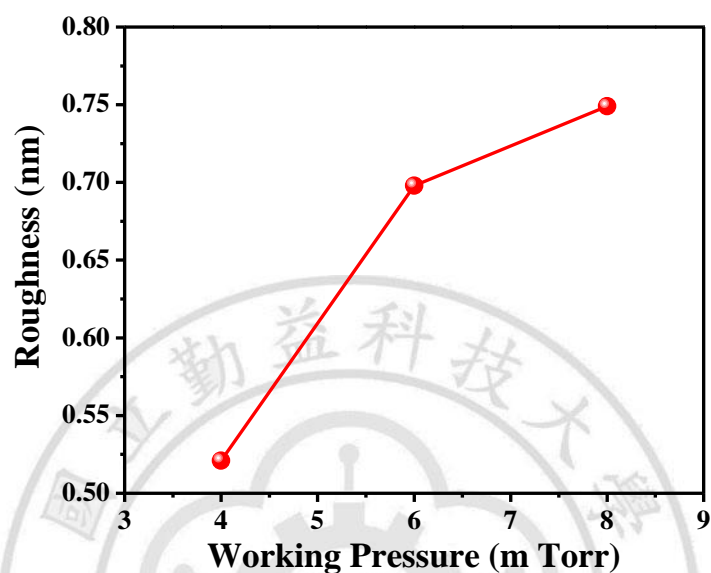


圖 3.17. 工作壓力影響 100S-PI 之表面粗糙度關係圖。(濺鍍功率 100W)

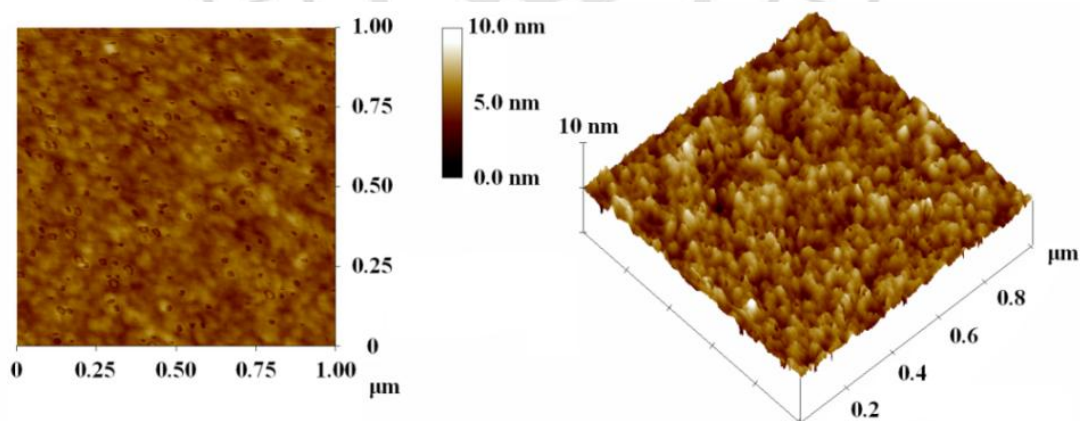


圖 3.18. 100S-PI 於工作壓力 4m Torr 之 2D 與 3D 表面粗糙影像圖。(濺鍍功率 100W)

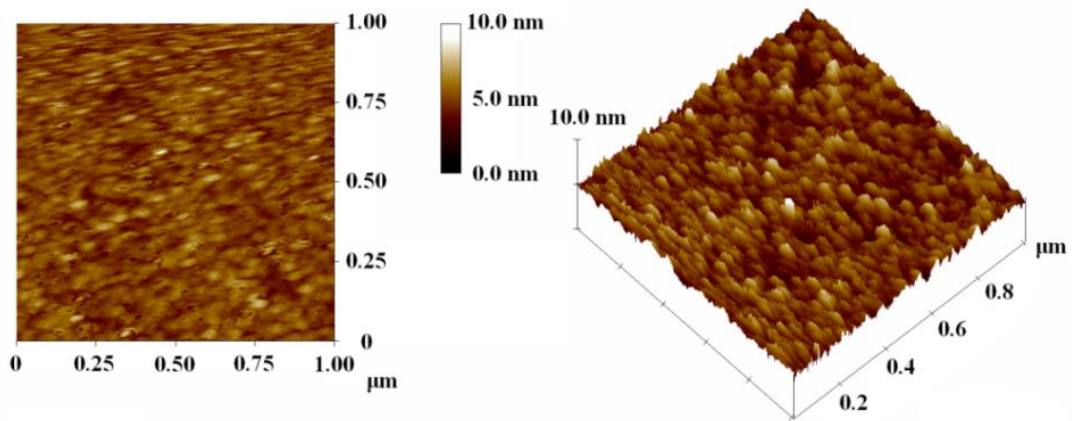


圖 3.19. 100S-PI 於工作壓力 6m Torr 之 2D 與 3D 表面粗糙影像圖。(濺鍍功率 100W)

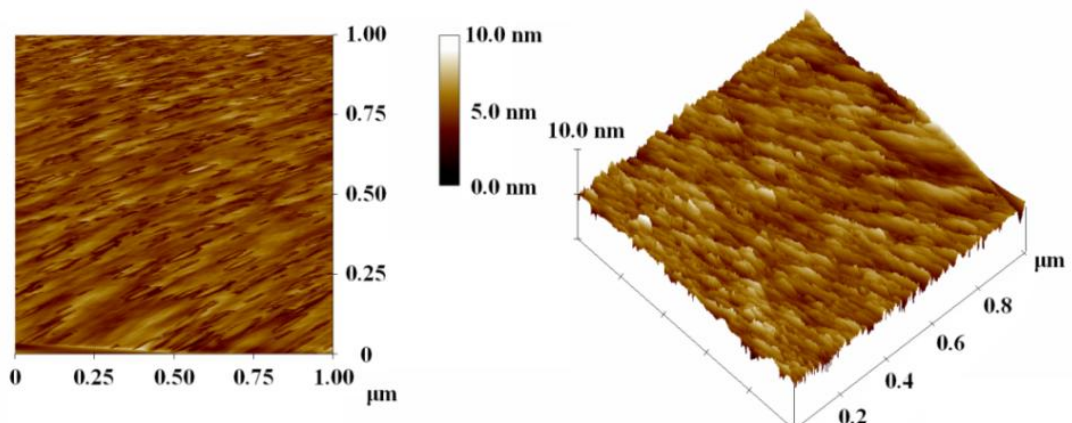


圖 3.20. 100S-PI 於工作壓力 8m Torr 之 2D 與 3D 表面粗糙影像圖。(濺鍍功率 100W)

圖 3.21 為 100S-PI 固定工作壓力 4m Torr，針對 40W、70W 及 100W 之濺鍍功率作圖，均方根粗糙度(Root-Mean-Square (RMS) Surface Roughness)分別為 1.49 nm、1.11 nm 以及 0.52 nm，由於表面粗糙度受

到沉積粒子之運動行為影響甚大，沉積粒子隨著較高之動能而具有越快的表面遷移率，可因此降低表面粗糙度。所以，當濺鍍功率為 100W 時，使濺射出來之原子保持較高動能，提高了原子沉積之速率與表面遷移率，進而造成表面粗糙度降低的結果。圖 3.22 與圖 3.23 為 100S-PI 於工作壓力 4m Torr，濺鍍功率 70W 及 40W 之 2D 與 3D 表面粗糙度圖像。

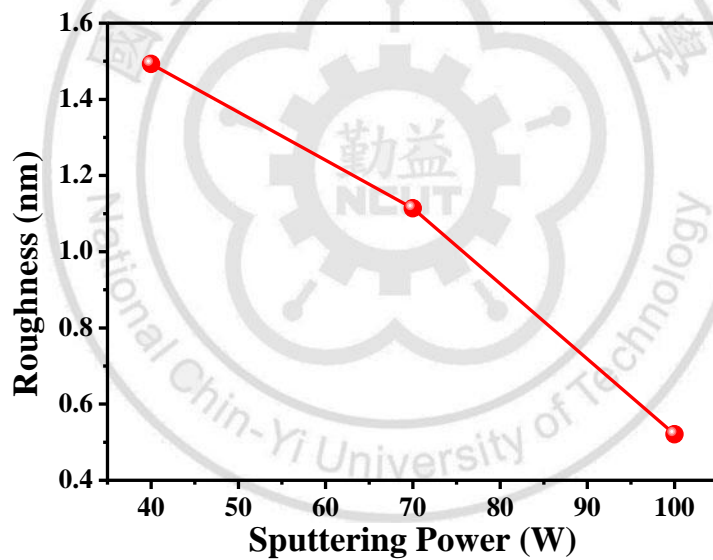


圖 3.21. 濺鍍功率影響 100S-PI 之表面粗糙度關係圖。(工作壓力 4m Torr)

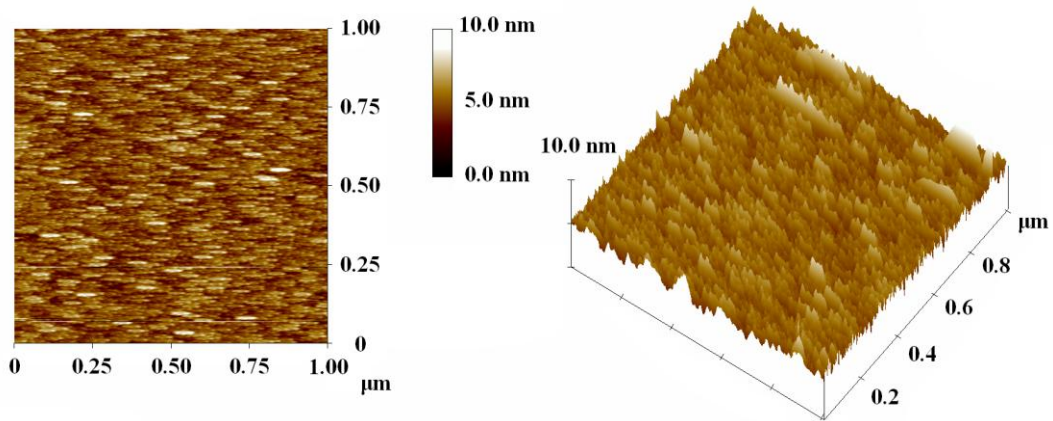


圖 3.22. 100S-PI 於濺鍍功率 70W 之 2D 與 3D 表面粗糙影像圖。(工作壓力 4m Torr)

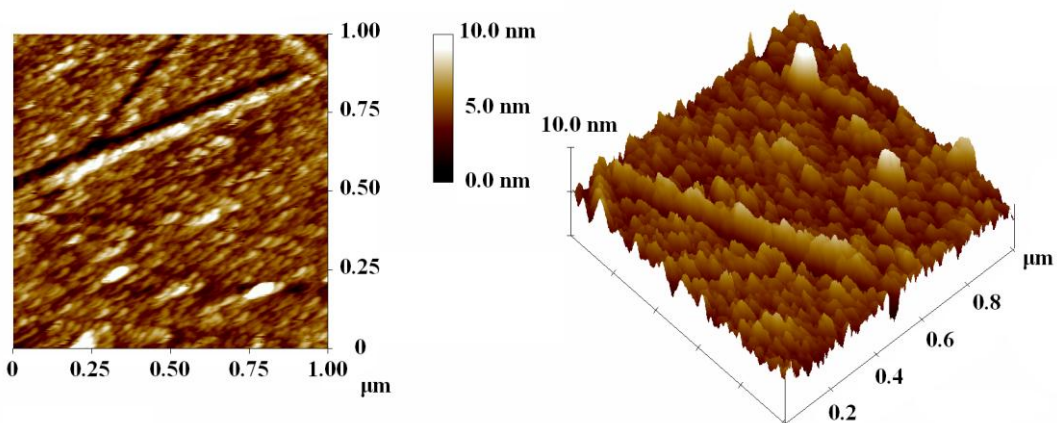


圖 3.23. 100S-PI 於濺鍍功率 40W 之 2D 與 3D 表面粗糙影像圖。(工作壓力 4m Torr)

由以上分析得知，在低工作壓力與高濺鍍功率下，可得到低水氣透過率、低表面粗糙度與密集的表面結構，故本研究以工作壓力 4m Torr、濺鍍功率 100W 下沉積薄膜，為最佳之製程參數。

### 3.1.6 鍍膜厚度對薄膜熱性質與透光度之影響

由於射頻磁控濺鍍系統，具有較低的沉積溫度，在鍍膜時基材不易受到系統工作上的影響，圖 3.24 與圖 3.25 分別為 PI 基材與 XS-PI 複合薄膜之熱重損失與 DMA 曲線圖，茲將 UV-Vis 之穿透度數值一併整理於表 3.5。可知，PI 基材之熱重損失( $Td_5$ )與玻璃轉移溫度( $T_g$ )分別在  $538\text{ }^\circ\text{C}$  與  $269\text{ }^\circ\text{C}$ ，經過射頻磁控濺鍍，得到 XS-PI 系列並無明顯變化，表示當鍍膜厚度達 200 nm 時，其熱性質皆不受影響。而從表 3.5 中亦可發現，PI 基材在 550 nm 下之光學穿透度為 86 %，當鍍膜厚度增加達 200 nm 時，其穿透度仍然維持在 86 % 以上，可見  $\text{Si}_3\text{N}_4$  沉積於 PI 基材上，對其光學透光度並沒有太大的影響。證實於整個製備氣體阻障薄膜過程中，基材仍然能保有本身良好之熱性質與光學特性。

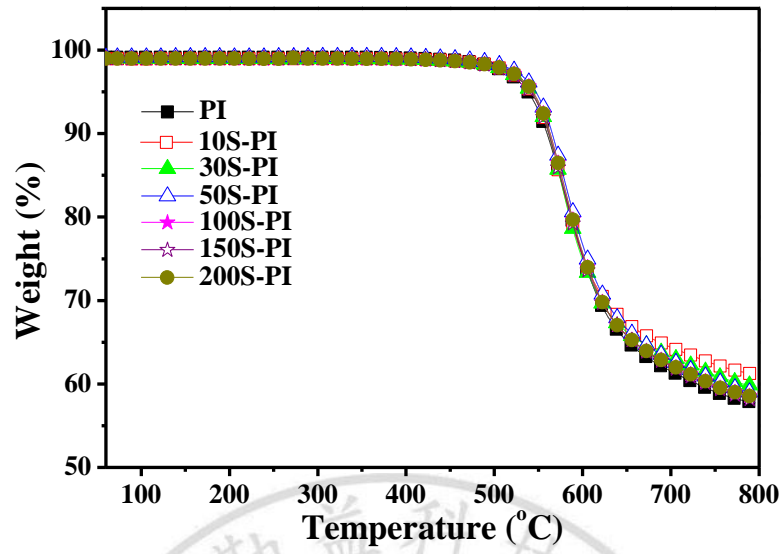


圖 3.24. PI 與 XS-PI 系列之熱重損失曲線圖

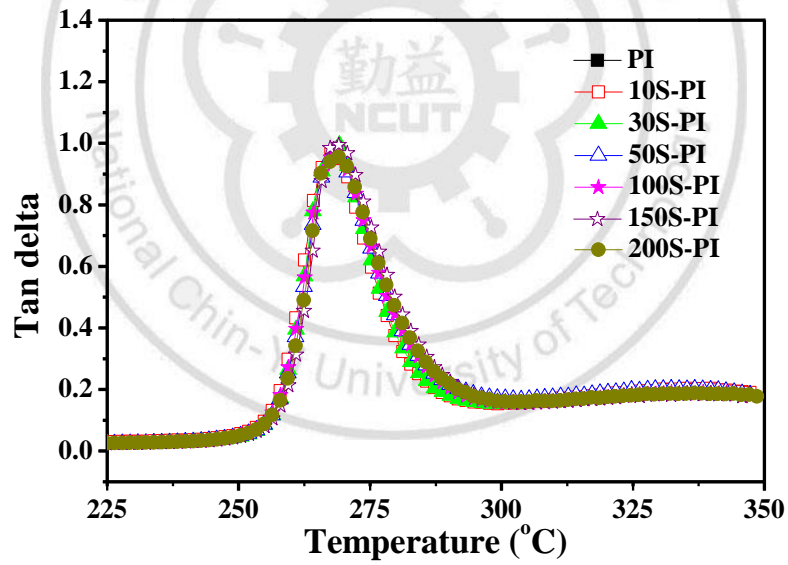


圖 3.25. PI 與 XS-PI 系列 Tan delta 曲線圖

表 3.5. PI 及 XS-PI 之熱性質及透光度<sup>a</sup>

	TGA(Td <sub>5</sub> ) (°C)	DMA (Tg) (°C)	UV-Vis (550 nm) (%)
PI	538	269	86
10S-PI	542	268	86
30S-PI	542	269	87
50S-PI	547	268	87
100S-PI	544	268	89
150S-PI	541	269	85
200S-PI	545	268	87

<sup>a</sup>濺鍍功率100 W、工作壓力6m Torr

### 3.2 利用射頻磁控濺鍍法於聚亞醯胺/三氧化二鋁混成基材上 沉積氮化矽氣體阻障層之特性分析。

#### 3.2.1 動態機械分析

圖 3.26 與圖 3.27 曲線分別為 PI-YA 及 PIC-YA 兩系列混成基材於頻率 1Hz 下，60~350 °C 間之儲存模數(Storage Modulus, E')。發現兩系列之 E' 皆隨著 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之添加量增加而增加了材料的剛硬性。觀察 PI-YA 系列曲線圖中，PI-10A 混成基材具有最高之 E' 達 2155 MPa，當繼續添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 達 15 wt. % 製備 PI-15A 混成基材時，E' 卻因此降低到 2003 MPa，是由於添加量達 15 wt. % 時造成奈米粒子嚴重團聚所致。而 PIC-YA 系

列曲線圖中，當添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  達 15 wt. % 製備 PIC-15A 時仍然維持較高之  $E'$  達 2099 MPa，是因為添加偶合試劑 APrTMOS 能使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  與 PI 母質形成鍵結型態，並且形成較小的奈米粒子，並誘導其分散更加均勻，進而維持良好的機械性質。另外，此二系列之 PI/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  混成基材在 255 °C 前之  $E'$  會隨著溫度的增加有緩慢下降的趨勢，當溫度達 255~300 °C 時，由於已接近玻璃轉移溫度(Glass Transition Temperature,  $T_g$ )，則  $E'$  突然急速下降。可知，當溫度達到 250 °C 時，這兩系列混成基材仍然能維持著良好的機械特性。

圖 3.28 與圖 3.29 分別為 PI-YA 及 PIC-YA 兩系列混成基材之  $\text{Tan delta}$  曲線圖，所有混成薄膜皆有一明顯的波峰起伏，溫度範圍約 270~330 °C 之間。此波峰位置隨著所添加之  $\text{Al}_2\text{O}_3$  而有明顯的往高溫方向位移，在此定義波峰位置為混成薄膜之  $T_g$ 。由圖可知，PI 之  $T_g$  約為 272 °C，而 PI-YA 及 PIC-YA 兩系列混成基材，當加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  比例由 2~15 wt. % 時，則  $T_g$  隨著比例增加到 15 wt. % 分別上升到 328 °C 及 326 °C。這是因為導入剛硬(Rigid)的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  到 PI 結構中，將導致其分子鏈移動受到限制，因此必須在更高溫度產生足夠的能量使分子鏈間產生移動，進而得到較高的  $T_g$ 。



混成基材中 Tan delta 之波峰高度 Damping 之產生，則來自於分子鏈間移動時所產生的摩擦力(Friction)[50]，當  $Al_2O_3$  加入聚亞醯胺中時，將燒結或鍵結形成氧化物而均勻的分散在 PI 內，此時將造成分子鏈較剛硬，使分子鏈間之摩擦力受到添加比例上升而上升，從圖中觀察，隨著  $Al_2O_3$  之含量增加，而產生越來越小之 Damping 值，這也說明了分子間摩擦力的提升，因此分子鏈轉動與移動困難，所造成的 Tan delta 之波峰位移現象。

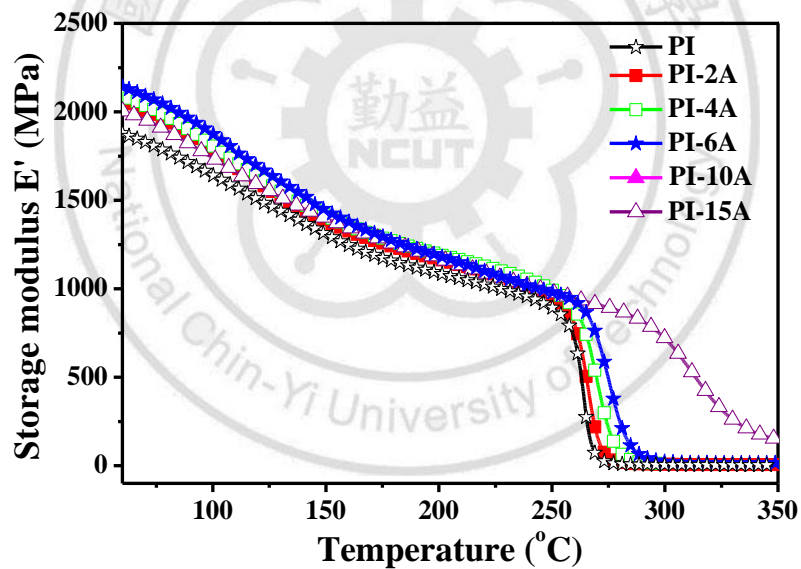


圖 3.26. PI 與 PI-YA 系列儲存模數曲線圖

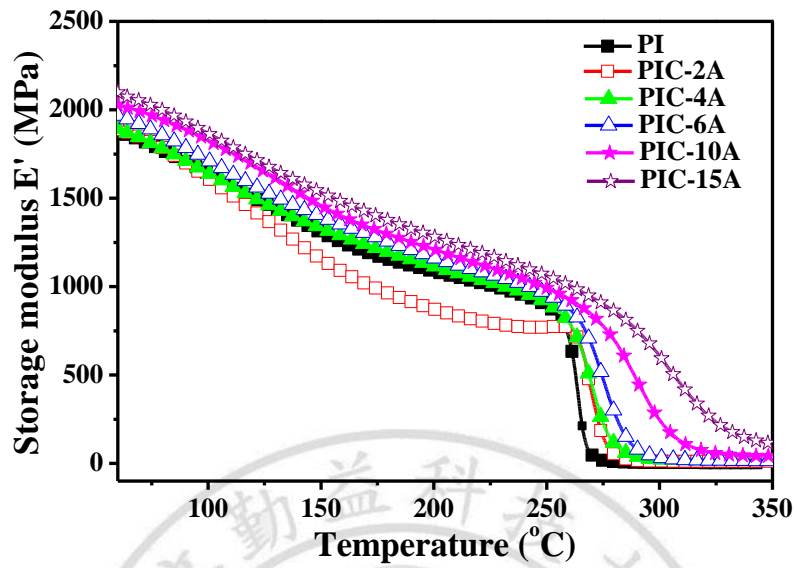


圖 3.27. PI 與 PIC-YA 系列儲存模數曲線圖

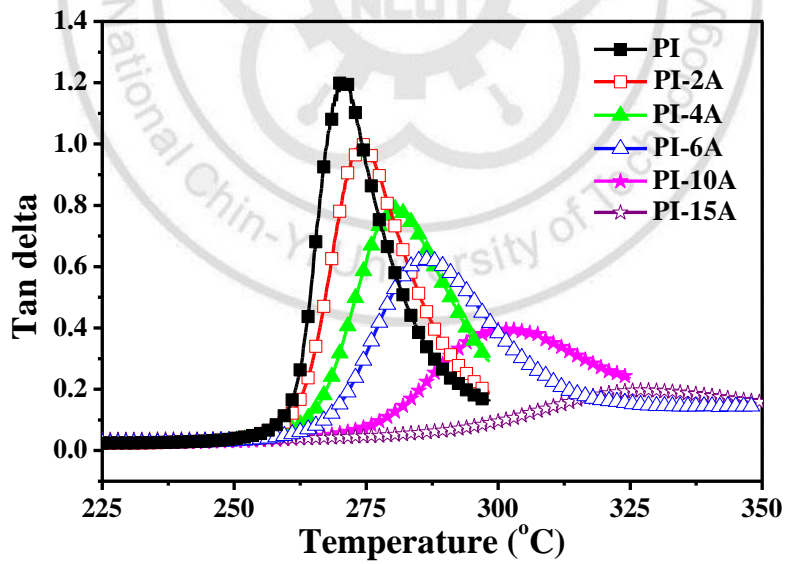


圖 3.28. PI 與 PI-YA 系列之 Tan delta 曲線圖

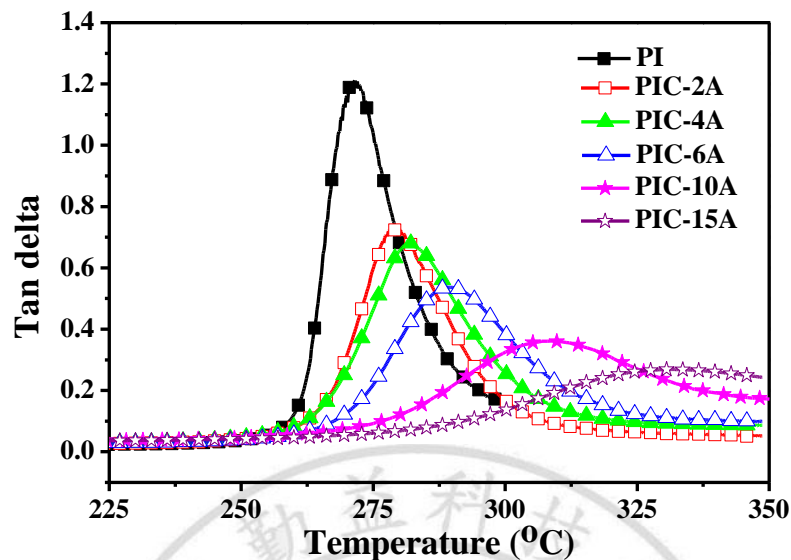


圖 3.29. PI 與 PIC-YA 系列之 Tan delta 曲線圖

### 3.2.2 熱性質分析

圖 3.30 及圖 3.31 分別為 PI-YA 及 PIC-YA 兩系列混成基材之熱膨脹係數(Coefficient of Thermal Expansion, CTE)關係圖。所量測之溫度範圍(30~240 °C)為低於  $T_g$  之 CTE 值, PI 之 CTE 為 51.89 ppm/°C, 而 PI-2A 之 CTE 降低至 47.31 ppm/°C, 比起 PI 下降了約 9 % 左右, 然後隨著  $Al_2O_3$  所添加之比例達 15 wt. % 時(PI-15A), CTE 也跟著下降到 41.33 ppm/°C 左右, 約比 PI 降低了約 20 %。而 PIC-YA 系列, PIC-2A 及 PIC-15A 之 CTE 分別降低至 43.75 ppm/°C 及 35.97 ppm/°C, 與 PI 相比降低百分比分別為 16 % 及 44 %。發現, PI-15A 與 PIC-15A 同樣添加

15 wt. %之  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，PIC-15A 之 CTE 下降幅度卻遠大於 PI-15A，可能是 APrTMOS 使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  於母質中均勻分散，導致分子鏈較為剛硬較不易收縮捲曲。另外，由於粒徑較小之顆粒，在熱膨脹過程中容易產生剪切運動，較小之顆粒在膨脹過程中容易進入顆粒之間的縫隙，產生更緊密的排列，使母質之熱能被吸收掉，而表現出較低之 CTE。

由此顯示，當添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  到聚亞醯胺中，可明顯的降低材料之 CTE，主要是利用金屬氧化物本身 CTE 低之優點，將無機氧化物均勻的將其分散在材料中，使基材即使受到熱作用，仍能維持良好的尺寸安定性。

沉積過程中，薄膜與基材之 CTE 不同，再加上沉積過程中的溫差，會使薄膜產生一附加之熱應力，造成沉積薄膜與基材間易受到彎曲及捲曲之影響，而產生無機薄膜脫落及龜裂(Crack)現象，故選擇 CTE 越相近之薄膜與基材製備複合薄膜可降低此機率之發生。

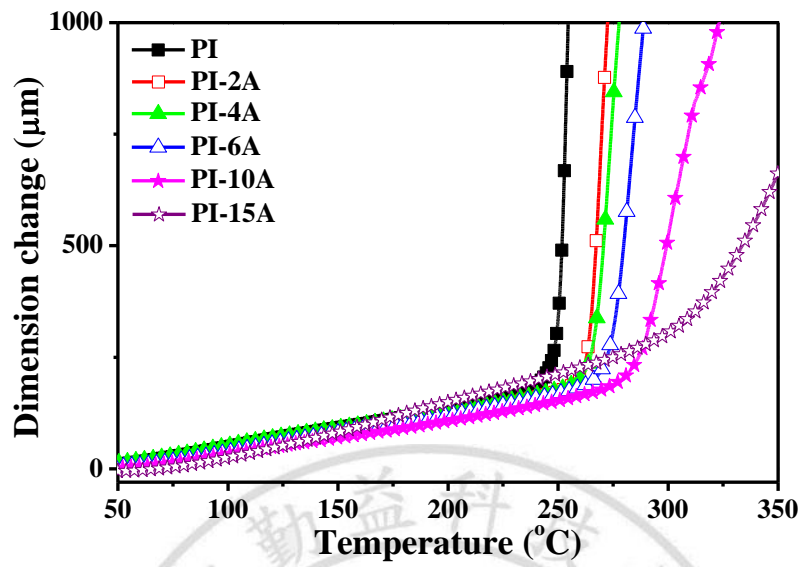


圖 3.30. PI 與 PI-YA 系列熱膨脹係數曲線圖

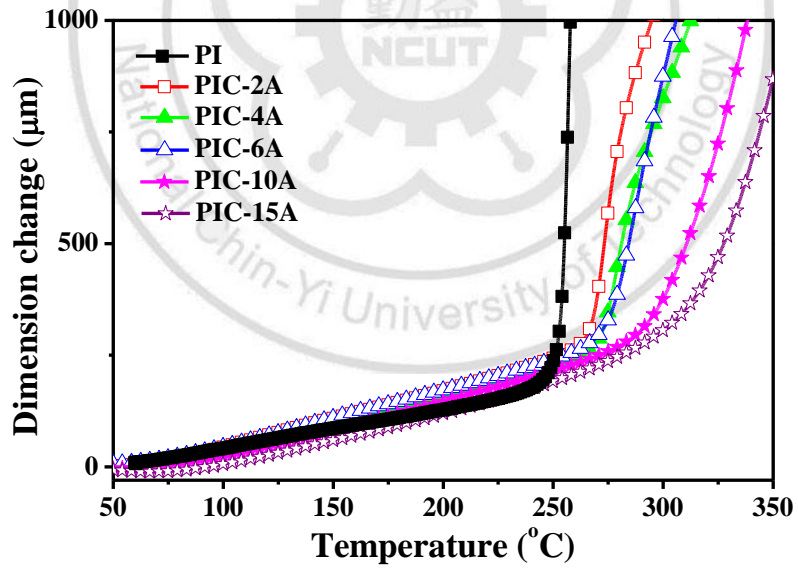


圖 3.31. PI 與 PIC-YA 系列熱膨脹係數曲線圖

圖 3.32 與圖 3.33 為 PI-YA 及 PIC-YA 混成基材之熱重分析，並將 5 % 熱重損失溫度( $Td_5$ )列於表 3.6。由表 3.6 可知，當添加  $Al_2O_3$  於 PI 中，發現在 2 wt. % 含量之 PI-2A 及 PIC-2A 混成基材中，由原本 PI 之  $Td_5$  為  $538^\circ C$  分別提升到  $577^\circ C$  及  $553^\circ C$ ，而當  $Al_2O_3$  含量繼續提升時，則  $Td_5$  卻開始隨著降低，可能金屬化合物的存在催化了聚亞醯胺的熱裂解反應[51, 52]，且因為 PI 結構中使用之二胺為 ODA 單體，ODA 中具有醚基之推電子效應，易造成熱氧化反應的發生[53]，因而使得所添加之金屬化合物於聚亞醯胺中更易產生熱氧化裂解反應，造成熱穩定性降低。但 PI-YA 及 PIC-YA 系列之混成基材普遍之熱穩定性還維持在  $400^\circ C$  以上，已足夠應用於軟板上。

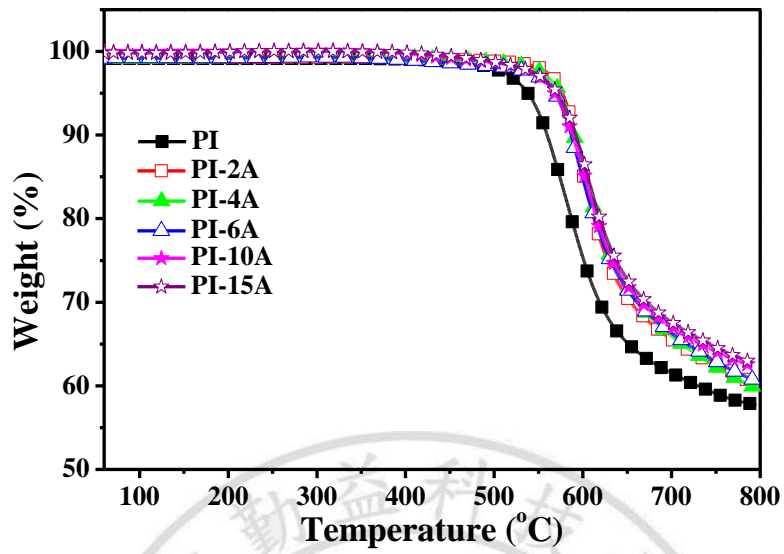


圖 3.32. PI 與 PI-YA 系列熱重損失曲線圖

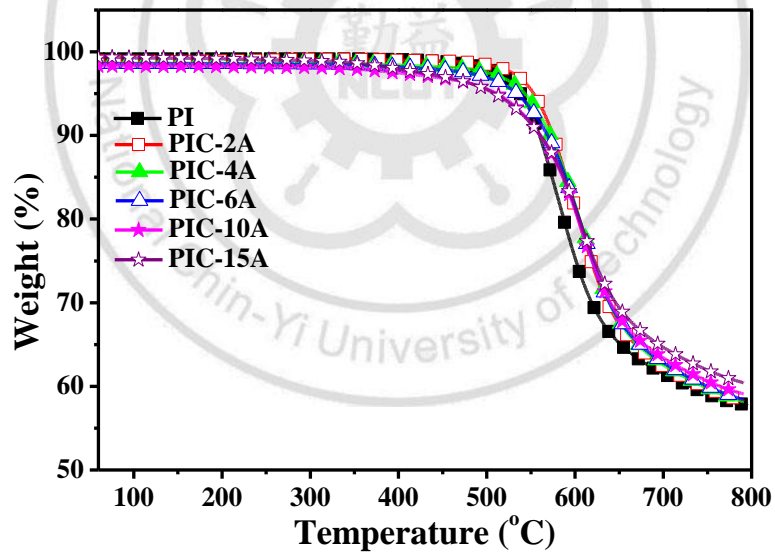


圖 3.33. PI 與 PIC-YA 系列熱重損失曲線圖

表 3.6. PI 與 PI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之熱機械性質整理

	TGA		DMA		CTE
	Td <sub>5</sub> (°C)	Td <sub>10</sub> (°C)	Tg(°C)	E'(MPa)	30~240(°C)
PI	538	560	272	1879	51.89
PI-2A	577	591	275	2059	47.31
PI-4A	574	590	280	2093	47.05
PI-6A	569	587	286	2139	47.00
PI-10A	568	588	301	2155	43.18
PI-15A	571	592	328	2003	41.33
PIC-2A	553	575	278	1888	43.75
PIC-4A	543	572	281	1892	42.45
PIC-6A	534	569	288	1966	44.33
PIC-10A	511	560	309	2029	41.02
PIC-15A	509	561	326	2099	35.97

### 3.2.3 接觸角(Contact Angle)分析

薄膜的潤濕性，關係著外在環境中水氣與氧氣是否容易吸附並溶解於薄膜而擴散，實為影響薄膜透濕率重點之一。將 PI 基材與 PI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混成基材之接觸角與表面能整理於表 3.7。數據顯示，PI 基材之表面能為 28.73 dyn/cm，而一般，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有較高之表面能為 70 dyn/cm，故使 PI-YA 與 PIC-YA 兩系列混成基材之表面能，皆隨著 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量之增加



而提升，使 PI-15A 與 PIC-15A 之表面能，分別上升到 53.84 dyn/cm 與 43.46 dyn/cm，形成較原來親水之狀態。觀察 PIC-YA 系列混成基材發現，唯獨 PIC-2A 之表面能幾乎維持與 PI 相同，並無明顯改變，推測此因素為 APrTMOS 及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之添加量有關，一般 Silicon 與碳氟化合物之高分子具有較低之表面能，由於 APrTMOS 之添加量在 PIC-2A 中使 Si 元素之存在與 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量相近，進而維持原本之表面能[54]。

表 3.7. PI 與 PI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 接觸角分析

	<b>Contact angle (degree)</b>	<b>Surface energy (dyn/cm)</b>
<b>PI</b>	<b>75.14</b>	<b>28.73</b>
<b>PI-2A</b>	<b>71.51</b>	<b>31.86</b>
<b>PI-4A</b>	<b>67.11</b>	<b>35.11</b>
<b>PI-6A</b>	<b>61.02</b>	<b>40.11</b>
<b>PI-10A</b>	<b>58.16</b>	<b>42.47</b>
<b>PI-15A</b>	<b>43.95</b>	<b>53.84</b>
<b>PIC-2A</b>	<b>75.86</b>	<b>28.18</b>
<b>PIC-4A</b>	<b>68.81</b>	<b>33.74</b>
<b>PIC-6A</b>	<b>61.31</b>	<b>39.87</b>
<b>PIC-10A</b>	<b>61.11</b>	<b>40.03</b>
<b>PIC-15A</b>	<b>56.95</b>	<b>43.46</b>

### 3.2.4 FE-SEM 分析

圖 3.34~圖 3.36 分別為 PI、PI-15A 以及 PIC-15A 之破斷面型態。可從 PI 基材破斷面觀察，尚未添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  時，存在一較平坦之型態。從 PI-15A 混成基材則可得到粒徑大小約 20~80 nm 之粒子分散在其中，粒徑尺寸較不均一，且有團聚現象產生，相較於 PIC-15A 混成基材，則具有較小且較均勻之粒徑分布，粒徑大小約 10~20 nm 左右。由 FE-SEM 可以證實，當添加偶合劑 APrTMOS，可促使產生較大之互溶性，使粒徑均勻分布而減少團聚之現象，並降低粒徑之分布大小，進而拉長水氣通過之路徑。

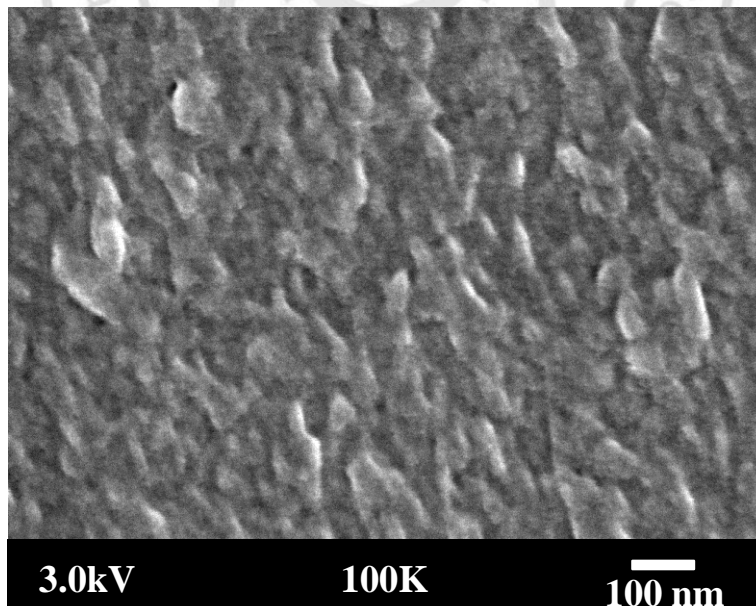


圖 3.34. PI 基材之破斷面型態

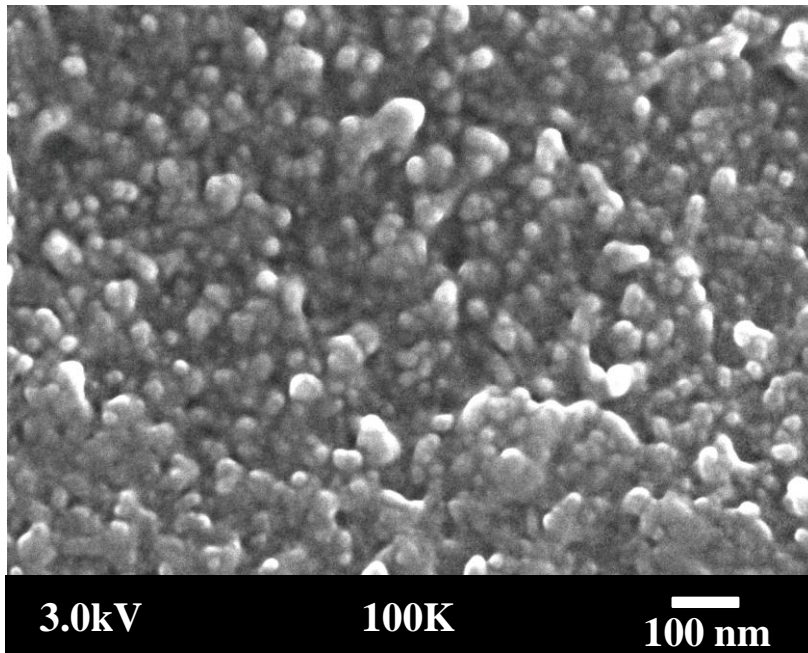


圖 3.35. PI-15A 混成基材之破斷面型態

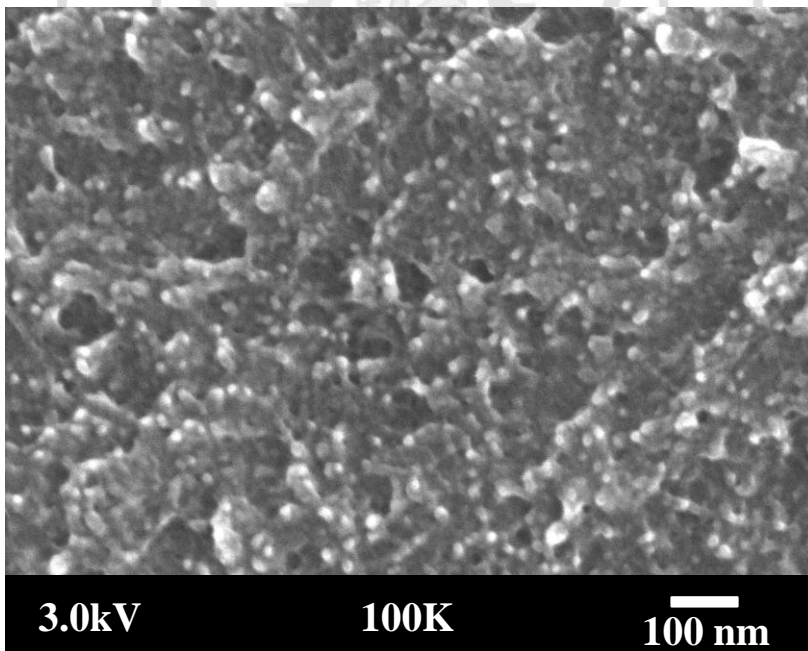


圖 3.36. PIC-15A 混成基材之破斷面型態

### 3.2.5 水氣透過率(WVTR)分析

圖 3.37 為 PI-YA 與 PIC-YA 系列混成基材之 WVTR 分析曲線圖，並彙整數據於表 3.8。結果顯示，PI-YA 與 PIC-YA 系列混成基材之 WVTR 皆會隨著所添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之比例增加而上升，從原本 PI 之水氣透過率  $113.89 \text{ g-mil/m}^2\text{-day}$  分別上升到  $197.30$  (PI-15A) 及  $155.75$  (PIC-15A)  $\text{g-mil/m}^2\text{-day}$ 。發現，由於  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之添加，增加了材料之表面能，使 PI-YA 與 PIC-YA 系列混成基材更加親水。而一般氣體分子透過膜材之機制水氣必須先在薄膜表面吸附與溶解，進而擴散到膜材內部，最後再由膜材之另一端脫附出來，如圖 3.38 所示。可知導入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  使水氣更容易吸附到膜材表面，進而穿透過膜材，是造成水氣透過率提高之因素。

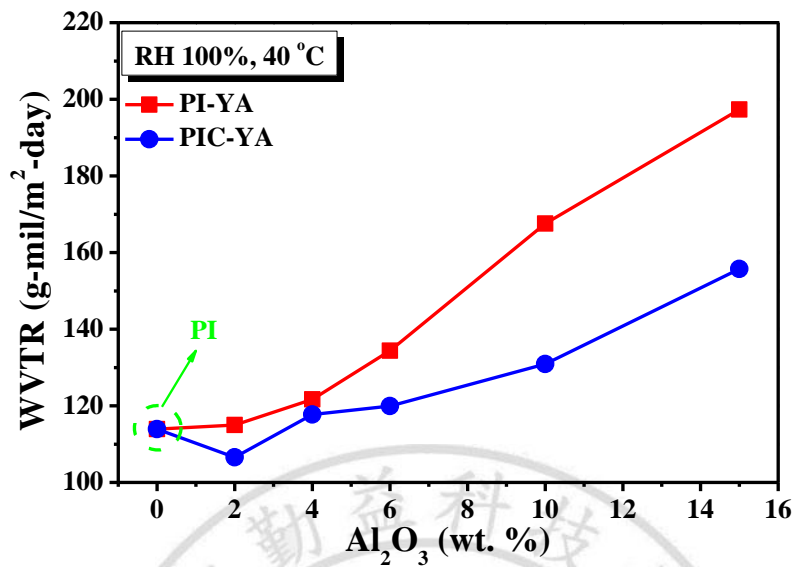


圖 3.37. PI 與 PI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之 WVTR 曲線圖

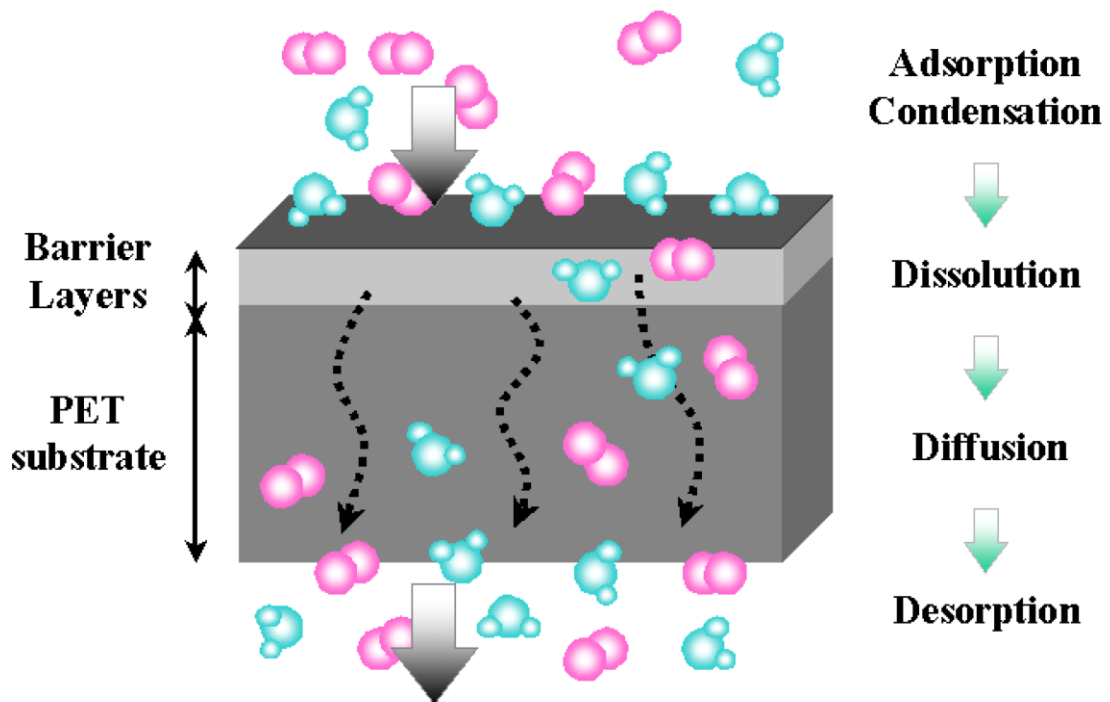


圖 3.38. 溶解-擴散模型示意圖[17]

而兩系列混成基材互相比較得知，PIC-YA 系列因導入 APrTMOS 而存在 Si 元素，又 Silicon 具有較高的接觸角可降低材料之表面能與親水性，稍微彌補了添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  造成表面能提升之問題。另外，添加 APrTMOS 使 PIC-YA 系列產生較小粒徑，且均勻分散在 PI 母質中之奈米粒子，由於分散性變佳，故可減少粒子團聚現象的發生，又因較小之粒徑所造成之迷路現象更為明顯，故相較於 PI-YA 系列具有較延緩水氣穿透之效果，以上所述，可知 PIC-YA 系列混成基材之 WVTR 提升幅度較 PI-YA 系列小之原因。粒徑大小影響水氣穿透示意，如圖 3.39 所示：

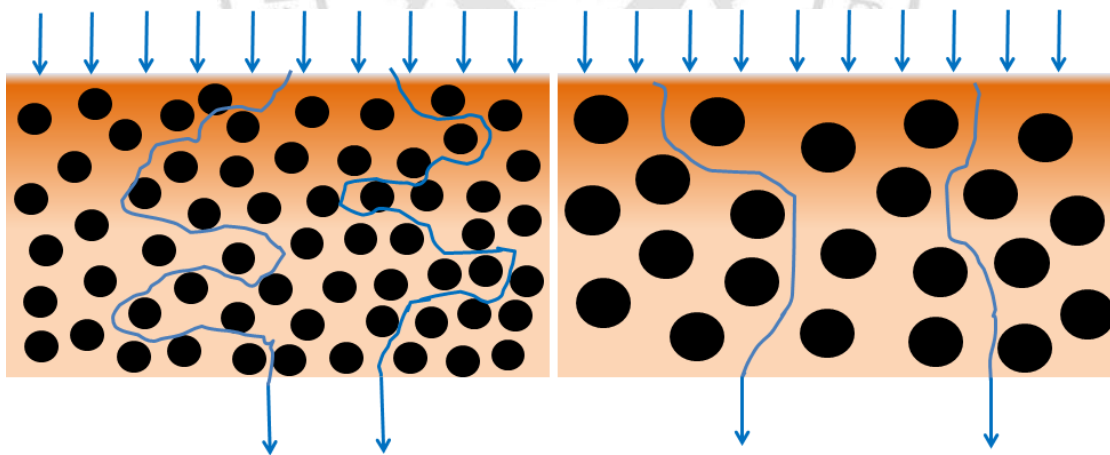


圖 3.39. 不同粒徑大小水氣透過之示意圖

表 3.8. PI 與 PI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之水氣透過率

	WVTR		
	g/m <sup>2</sup> -day	g-mil/m <sup>2</sup> -day	Thickness (μm)
<b>PI</b>	<b>136.45</b>	<b>113.89</b>	<b>21.2</b>
<b>PI-2A</b>	<b>162.29</b>	<b>115.01</b>	<b>18</b>
<b>PI-4A</b>	<b>162.62</b>	<b>121.65</b>	<b>19</b>
<b>PI-6A</b>	<b>179.67</b>	<b>134.40</b>	<b>19</b>
<b>PI-10A</b>	<b>204.64</b>	<b>167.58</b>	<b>20.8</b>
<b>PI-15A</b>	<b>250.57</b>	<b>197.30</b>	<b>20</b>
<b>PIC-2A</b>	<b>132.23</b>	<b>114.53</b>	<b>22</b>
<b>PIC-4A</b>	<b>142.37</b>	<b>117.71</b>	<b>21</b>
<b>PIC-6A</b>	<b>152.33</b>	<b>119.94</b>	<b>20</b>
<b>PIC-10A</b>	<b>158.32</b>	<b>130.89</b>	<b>21</b>
<b>PIC-15A</b>	<b>197.80</b>	<b>155.75</b>	<b>20</b>

研究結果，PIC-YA 系列於熱機械與水氣阻隔等性質上，皆優於 PI-YA 系列之混成基材，但為了避免沉積 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 薄膜於 PIC-YA 混成基材上，於 XPS 元素分析時，兩者介面間 Si 元素區別上之困難，後續 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 氣體阻障薄膜將以 PI-YA 系列做為基材進行製備與研究。

### 3.2.6 AFM 分析

圖 3.40~圖 3.43 為利用原子力顯微鏡(AFM)分別觀察PI 基材、PI-2A、PI-6A 及 PI-15A 混成基材之表面粗糙影像圖。由表 3.9 顯示，隨著添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量之提升，PI-YA 系列混成基材表面粗糙程度會跟著提高，PI-2A~PI-15A 混成基材之均方根粗糙度(Root-Mean-Square (RMS) Surface Roughness)分別為 1.25、1.52、1.83、2.90 及 4.51 nm，與原本 PI 基材(0.494 nm)相較則分別上升了 1.54、2.07、2.71、4.87 及 8.13 倍，可能是混成基材表面之  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量增加之原因，並在表面產生團聚現象，導致表面粗糙度上升。且由 SEM 亦可證明，沒有添加 APrTMOS 之 PI-YA 系列混成基材，會形成較大粒徑之型態，並產生團聚現象，使粒子分布於 PI 中形成較大的表面粗糙度，若改以添加 APrTMOS 之 PIC-YA 系列混成基材，將可有效控制粒子大小，進而有效降低混成基材之表面粗糙度。



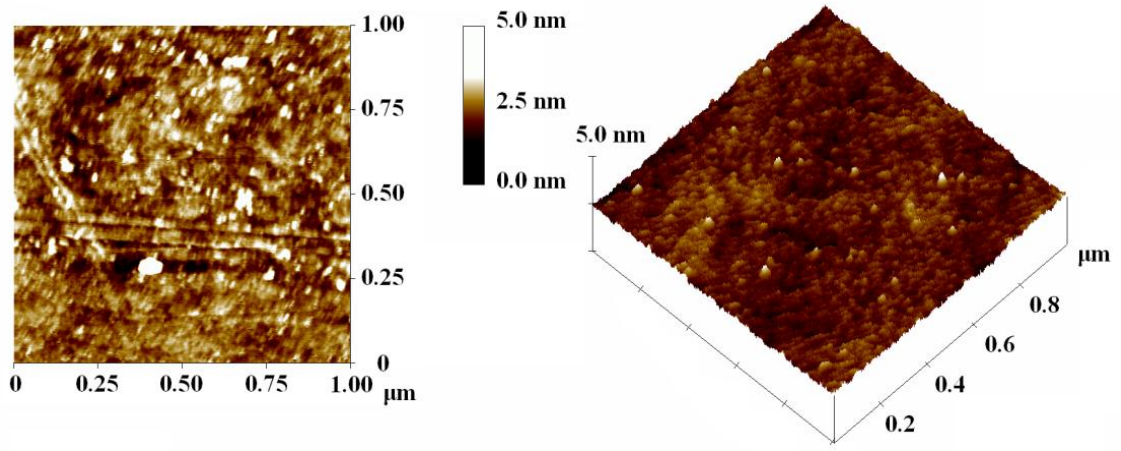


圖 3.40. PI 之 2D 與 3D 表面粗糙影像圖

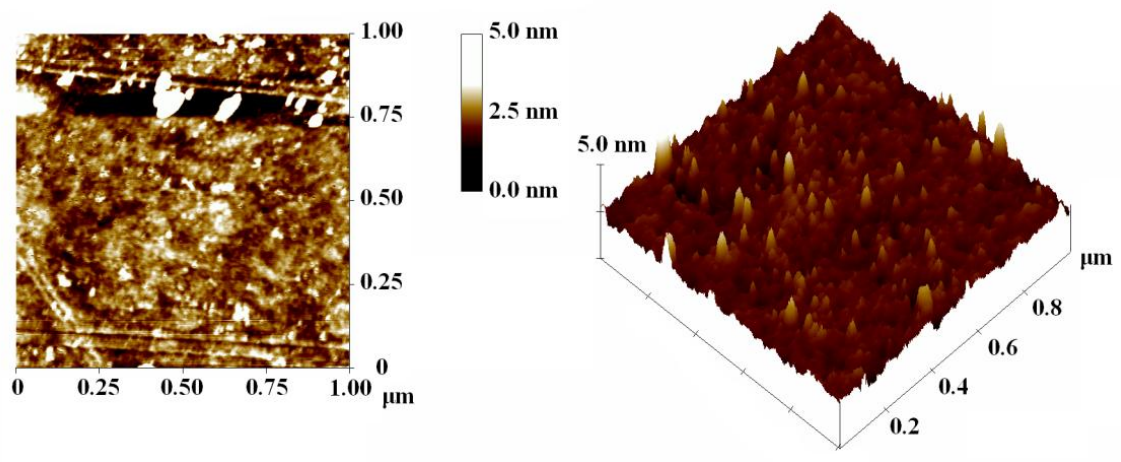


圖 3.41. PI-2A 之 2D 與 3D 表面粗糙影像圖

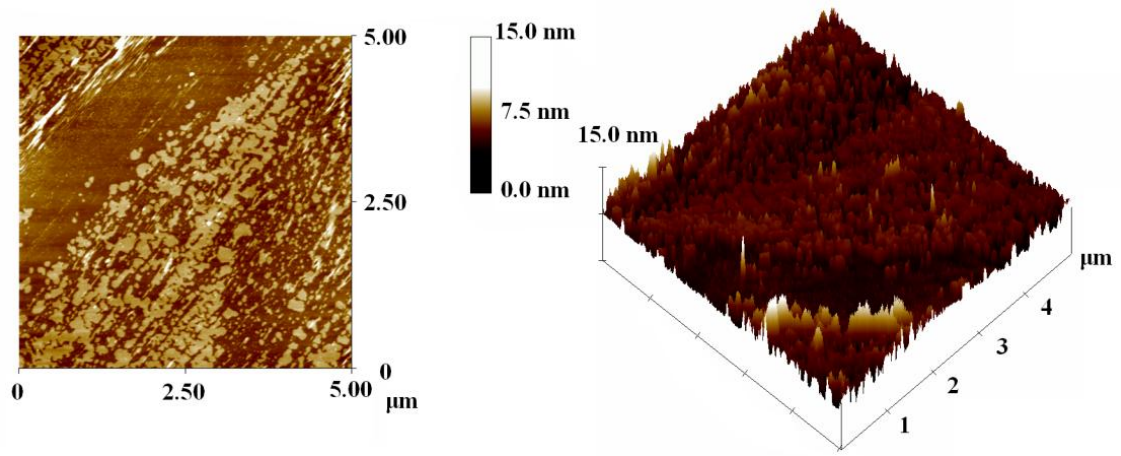


圖 3.42. PI-6A 之 2D 與 3D 表面粗糙影像圖

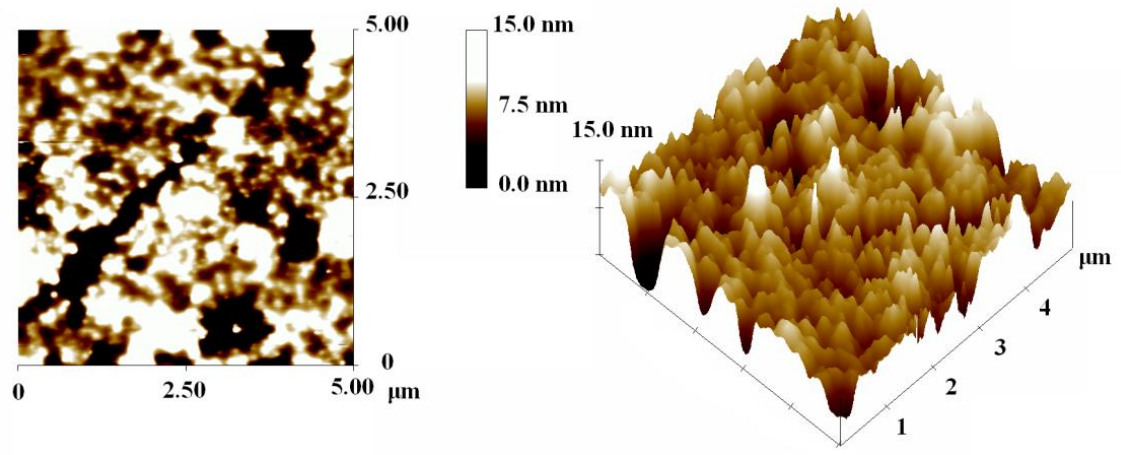


圖 3.43. PI-15A 之 2D 與 3D 表面粗糙影像圖

表 3.9. PI-YA 系列混成基材之表面粗糙度

	<b>RMS (nm)</b>	<b>Ra (nm)</b>
<b>PI</b>	<b>0.50</b>	<b>0.34</b>
<b>PI-2A</b>	<b>1.25</b>	<b>0.55</b>
<b>PI-4A</b>	<b>1.52</b>	<b>0.93</b>
<b>PI-6A</b>	<b>1.83</b>	<b>1.53</b>
<b>PI-10A</b>	<b>2.90</b>	<b>1.66</b>
<b>PI-15A</b>	<b>4.51</b>	<b>3.22</b>

### 3.2.7 XPS 分析

圖 3.44 分別為 20S-PI-15A 複合薄膜、PI-15A 基材及 PI 基材之表面全譜圖比較。可知 20S-PI-15A、PI-15A 與 PI 具有共同組成分，分別為 C、O、N 元素，而 PI-15A 則由於導入之  $Al_2O_3$ ，發現比 PI 多出 Al2s 與 Al2p 之鍵能，證實 PI-15A 含有 Al 元素之存在；20S-PI-15A 複合薄膜之表面全譜圖，薄膜組成為 C、O、N、Si 元素，發現含有 Si2s 與 Si2p 以及 N1s 之鍵能，故此證明了基材表面確實有 Si 與 N 元素之存在。而 C 及 O 之生成則如同上述推測，C 來源為擴散幫浦回流或腔體中殘留之油分解，而 O 則是表面 Si-N 鍵結與環境中水氣反應形成 Si-O 所致。

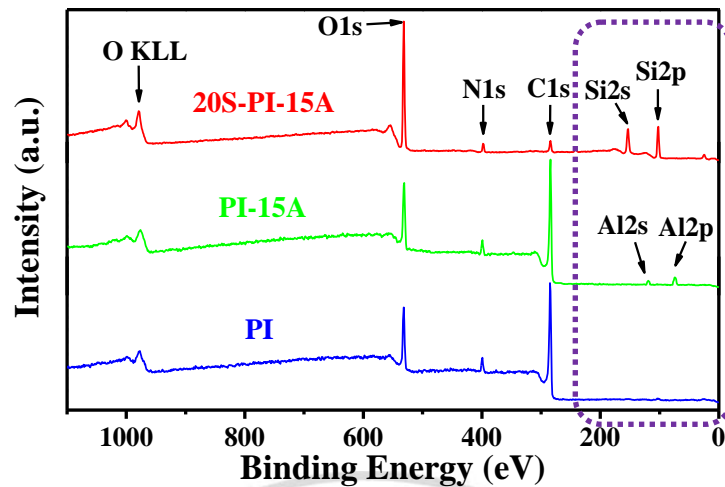


圖 3.44. 20S-PI-15A、PI-15A 及 PI 之表面全譜圖

利用 XPS 對 20S-PI-15A 之複合薄膜進行縱深元素分析，以 14.09 nm/min 進行 Sputter，總共 Sputter 時間為 3.8 min，以確保深度達到所沉積之  $\text{Si}_3\text{N}_4$  厚度( $\alpha$ -step 量測約 20 nm)，以利分析 PI/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  基材與  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜之介面。圖 3.45 與圖 3.46 為 Al2p 及 Si2s 之縱深元素分析，發現當 Sputter 時間在 1.8 min 之前，並無 Al2p 元素之訊號，相反的 Si2s 都維持明顯之波峰訊號，而當 Sputter 時間到達 1.8 min 後(此時厚度約 25 nm 左右)，發現 Al2p 之元素訊號明顯出現，反而 Si2s 之訊號消失，由此可判定此即濺鍍膜材之厚度，並證實利用表面輪廓儀測量出來之厚度差異並不大。

圖 3.47 為 Sputter 時間 1.8 min 時，Al2p 之高斯波峰分離圖譜，可分離出分別為 Al-O-Al、Al-O-Si 及 Al-N 三種不同之鍵能[55, 56]。Al-O-Al 為基材本身之鍵結，而 Al-O-Si 及 Al-N 之鍵結產生，推測來自於基材本身所添加之 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，於濺鍍過程中，受到濺鍍系統強大之電漿能量轟擊，導致 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 間之鍵結受到破壞而斷鍵，而與 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 靶材所濺射出來之 Si 與 N 原子重新進行化學反應鍵結所致。

圖 3.48 為 Sputter 時間 1.8 min 時，O1s 之高斯波峰分離圖譜。有 C=O (Al-O-Si)、C-O-C 及 Al-O-Al 等鍵結被分離出來，其中 C=O 及 C-O-C 為 PI 基材本身特有之鍵結，而 Al-O-Al 則為導入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 到 PI 基材中所產生。此外，Al2p 在 Sputter 時間 1.8 min 之高斯波峰分離圖譜中所分離出 Al-O-Si 之鍵結，應當於 O1s 之高斯波峰分離圖譜中，具有同樣的鍵結存在，在此推測，由於 C=O 與 Al-O-Si 之鍵能相近而重疊所致。茲將波峰分離之鍵結能整理於表 3.10。

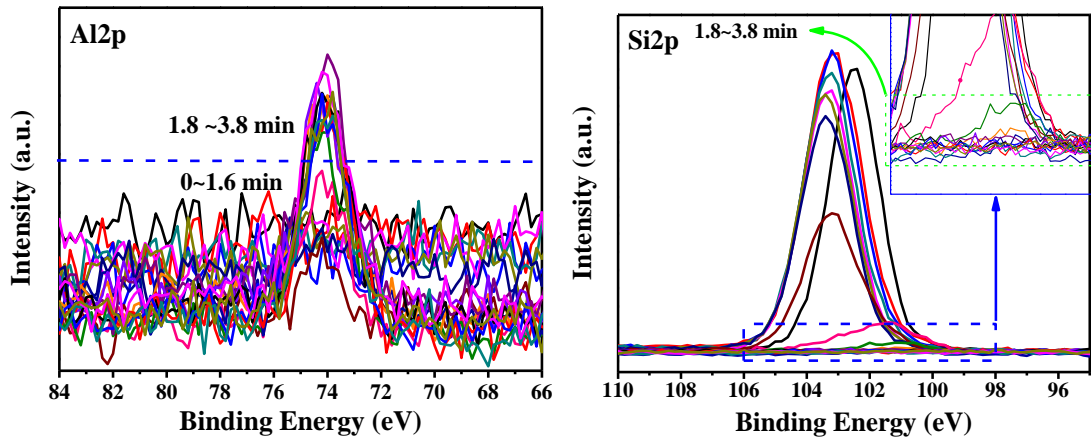


圖 3.45. 20S-PI-15A 之 Al2p 與 Si2p 相域靜態縱深元素分析圖譜

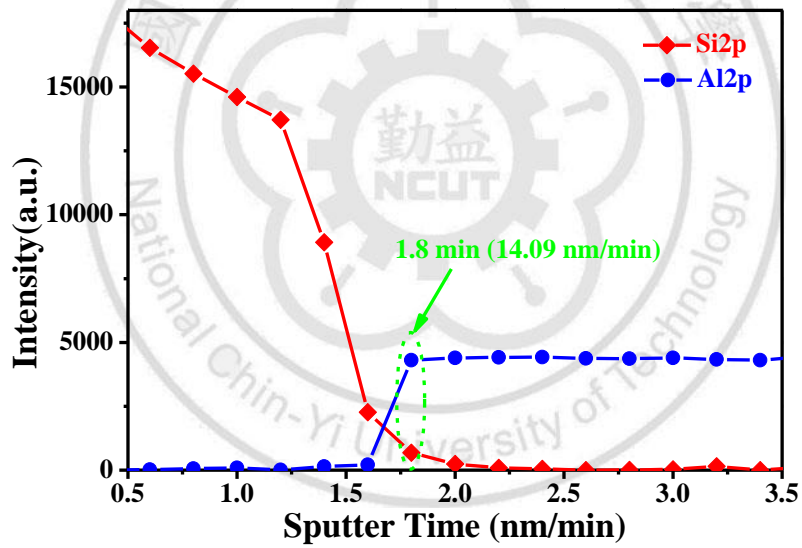


圖 3.46. 20S-PI-15A 之 Si2p 與 Al2p 之靜態縱深元素分析圖譜

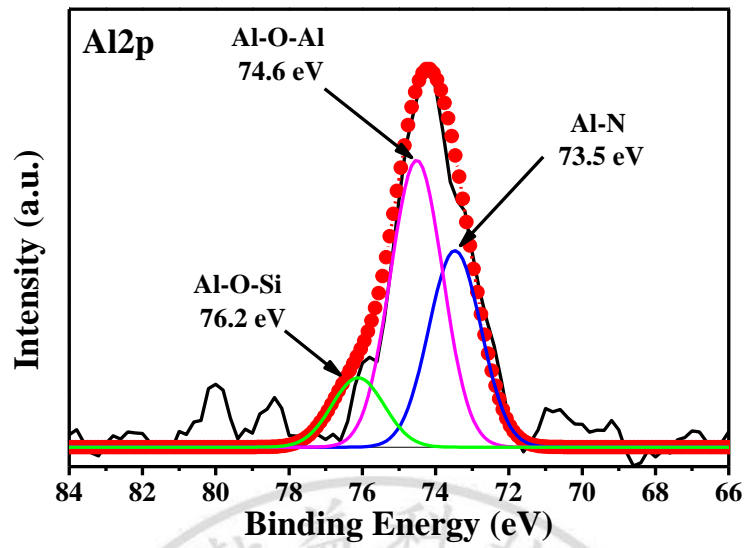


圖 3.47. 20S-PI-15A 經 Sputter 達 1.8 min 之 Al<sub>2</sub>p 高斯波峰分離

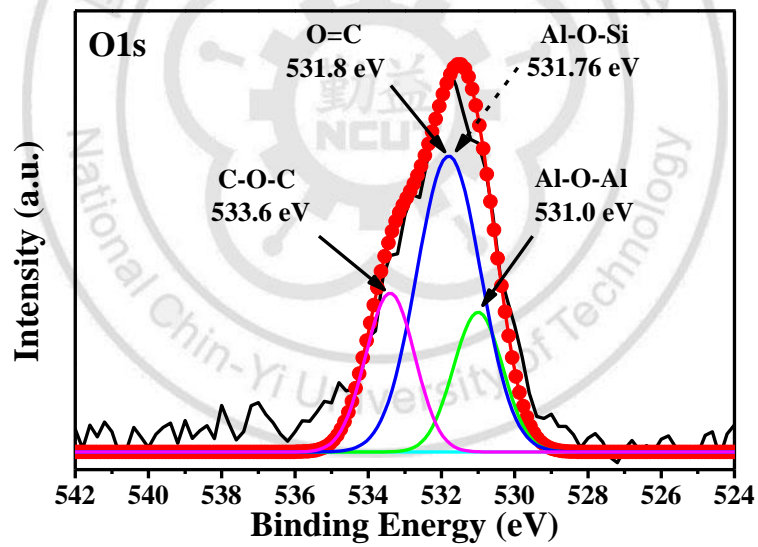


圖 3.48. 20S-PI-15A 經 Sputter 達 1.8 min 之 O<sub>1</sub>s 高斯波峰分離

表 3.10. 20S-PI-15A 之成分組成

	<b>Element Binding Energy (eV) Peaks and assignments</b>		
<b>20S-PI-15A (Interface)</b>	<b>Al2p</b>	<b>73.5</b>	<b>Al-N</b>
		<b>74.6</b>	<b>Al-O-Al</b>
		<b>76.2</b>	<b>Al-O-Si</b>
	<b>O1s</b>	<b>531.0</b>	<b>Al-O-Al</b>
		<b>531.76</b>	<b>Al-O-Si</b>
		<b>531.8</b>	<b>C=O</b>
		<b>533.6</b>	<b>C-O-C</b>

### 3.2.8 經撓曲測試後複合薄膜之水氣透過率分析

圖 3.49 對三種不同製程之 WVTR 作圖，並整理於表 3.11。兩種製程為 PI-YA 系列、100S-PI-YA 系列之 WVTR，第三種製程則為 100S-PI-YA 系列經過週期性撓曲測試後之 WVTR。實驗除了 PI-2A 及 100S-PI-2A 外其餘比例皆被用來做比較。

100S-PI、100S-PI-4A、100S-PI-6A、100S-PI-10A 及 100S-PI-15A，之 WVTR 分別下降達 2.10、0.91、1.11、1.67 及 3.93 g-mil/m<sup>2</sup>-day，下降百分比分別為 98.17、99.25、99.17、99.00 及 98.01 %。



經 8000 次週期循環之耐撓性測試之後，100S-PI、100S-PI-4A、100S-PI-6A、100S-PI-10A 及 100S-PI-15A 之 WVTR 分別為 2.97、1.39、1.55、2.52 及 5.39 g-mil/m<sup>2</sup>-day。而持續撓曲 18000 次後，100S-PI、100S-PI-4A、100S-PI-6A、100S-PI-10A 及 100S-PI-15A 之 WVTR 則分別為 6.95、3.24、3.87、5.02 及 17.48 g-mil/m<sup>2</sup>-day，相較於尚未撓曲之 WVTR，上升比例分別為 2.31、2.56、2.47、2.01、3.45 倍。

此結果顯示，經撓曲試驗後，除了 100S-PI-15A 外，其餘皆隨著混成基材之 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量增加，WVTR 之上升幅度有越小的趨勢，尤其以 100S-PI-10A 之 WVTR 上升最少，相較於尚未撓曲前，只上升 2.01 倍，推測是混成基材表面之 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 與 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 薄膜之間產生 Al-O-Si 及 Al-N 之鍵結，緩和撓曲過程中產生之應力，所造成的龜裂(Crack)現象。而 100S-PI-15A 複合薄膜經撓曲之後，WVTR 上升幅度反而最大，相較於尚未撓曲前，上升達 3.45 倍，造成水氣阻隔效果明顯變差，主因是 PI-15A 混成基材之表面粗糙度大幅提升，導致撓曲測試過程中，粗糙的 PI-15A 混成基材表面與沉積上去之 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 薄膜介面，產生極大的應力集中作用，對於脆而硬的無機 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 層膜造成嚴重的破壞所導致。

另外，Chatham 學者亦指出，利用高分子當作基材，沉積膜材所產生之缺陷，會受到基材表面粗糙度影響[46]。在薄膜成長時，原子會隨著基材表面遷移，最後生成連續性薄膜，故沉積薄膜型態受到基材表面粗糙度之影響，PI-15A 混成基材，因導入高含量之  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，產生了高表面粗糙度之混成基材，造成濺鍍上去之  $\text{Si}_3\text{N}_4$  伴隨著表面情況沉積上去，因此易有應力集中與缺陷區產生，此應力集中容易導致材料在撓曲過程中產生龜裂(Crack)，水氣因而藉由膜材本身之缺陷擴散透過，致使水氣阻隔效果下降。

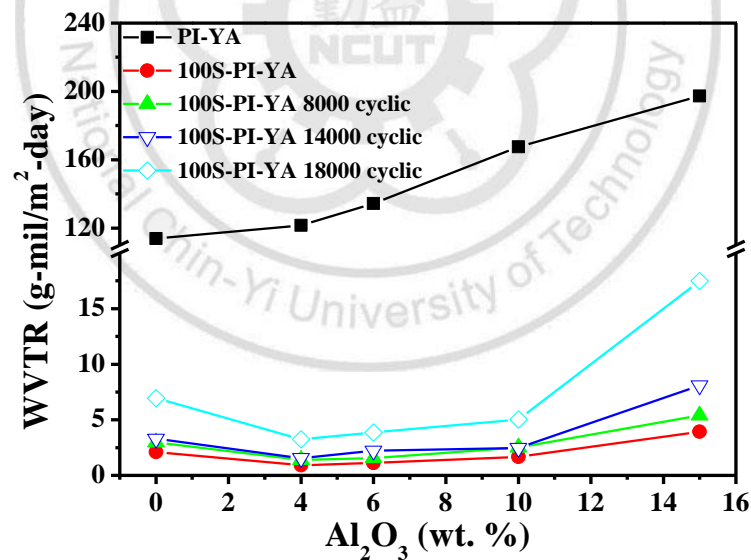


圖 3.49. PI-YA 及 100S-PI-YA 撓曲測試前後之 WVTR 曲線圖

表 3.11. 100S-PI 及 100S-PI-4A~100S-PI-15A 撓曲測試之 WVTR

測試樣品		撓曲測試後之 WVTR					
Thickness (μm)	複合薄膜	WVTR 單位	0次撓曲	8000次撓曲	14000次撓曲	18000次撓曲	
20	100S-PI	g/m <sup>2</sup> -day	2.66	3.78	4.20	8.82	
		g-mil/m <sup>2</sup> -day	2.10	2.97	3.30	6.95	
20	100S-PI-4A	g/m <sup>2</sup> -day	1.16	1.76	1.96	4.11	
		g-mil/m <sup>2</sup> -day	0.91	1.39	1.55	3.24	
19	100S-PI-6A	g/m <sup>2</sup> -day	1.49	2.07	2.97	5.17	
		g-mil/m <sup>2</sup> -day	1.11	1.55	2.22	3.87	
20	100S-PI-10A	g/m <sup>2</sup> -day	2.13	3.20	3.15	6.37	
		g-mil/m <sup>2</sup> -day	1.67	2.52	2.48	5.02	
18	100S-PI-15A	g/m <sup>2</sup> -day	5.54	7.60	11.43	24.66	
		g-mil/m <sup>2</sup> -day	3.93	5.39	8.10	17.48	
		測試條件：濕度100%，溫度40°C					

## 第四章、結論

首先，利用射頻磁控濺鍍法(RF Magnetron Sputtering)於聚亞醯胺 (Polyimide, PI)基材表面沉積氮化矽(Silicon Nitride,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ )氣體阻障層 (Gas Barrier)之製程參數評估，研究結果如下：

1. 利用高斯波峰分離，由 XPS 分析中，證實了 100S-PI 表面之化學組成，主要為  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜，並由 C1s、N1s、O1s 元素分析出典型之 PI 鍵結能，也證實了 PI 基材之化學組成。
2. 工作壓力 6m Torr 和濺鍍功率 100W 下沉積  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜，水氣阻障臨界厚度(Critical Thickness)為 100 nm，水氣透過率(Water Vapor Transmission Rate, WVTR)為 5.4 g-mil/m<sup>2</sup>-day，相較於純 PI 基材 (113.89 g-mil/m<sup>2</sup>-day)下降幅度約 95.26 %。
3. 工作壓力 6m Torr 和濺鍍功率 100W 下沉積  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜，在不同鍍膜厚度下，於 550 nm 波長之光學穿透度仍維持在 86 % 左右，並不影響材料之透光度，並且維持良好的熱穩定性。
4. 鍍膜厚度控制在 100 nm，工作壓力 4m Torr 及濺鍍功率 100W 於 PI 基材表面沉積  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜，具有最快之沉積速率、緻密之表面型態、

較低之表面粗糙度以及最佳之水氣阻隔特性，WVTR 可降至 0.84 g-mil/m<sup>2</sup>-day，相較於純 PI 基材之 WVTR 下降了 99.26 %。

其次，利用射頻磁控濺鍍法在 PI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混成基材上沉積 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 氣體阻障層之特性分析。研究結果如下：

1. PI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混成基材隨著 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之含量增加，可改善材料之熱性質及機械特性，使材料之親水性增加，水氣阻隔效果變差。於尚未導入偶合試劑 APrTMOS 評估 15 wt. % 含量之 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，WVTR 為 197.30 g-mil/m<sup>2</sup>-day。當導入 APrTMOS 作為 PI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混成基材之偶合試劑時，可緩和 PI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之親水特性，水氣阻隔效果因而稍微受到改善，15 wt. % 含量之 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，WVTR 為 155.75 g-mil/m<sup>2</sup>-day。
2. 由 FE-SEM 證明，由於 APrTMOS 導入 PI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混成基材中，降低了混成基材粒子粒徑之大小，由此使水氣穿透路徑拉長，水氣阻隔效果因而稍微受到改善。
3. 由 XPS 證實 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 薄膜與 PI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混成基材之化學組成。並由縱深元素分析 20S-PI-15A 混成基材，將其介面之 Al2p 及 O1s 進行高斯波峰分離，得到 Al-O-Si 與 Al-N 兩種混成基材本身沒有之鍵結，證

實所沉積之  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜與  $\text{PI}/\text{Al}_2\text{O}_3$  混成基材介面具有化學鍵結存在。

4. 100S-PI 以及 100S-PI-4A~100S-PI-15A 系列之複合薄膜，經過撓曲測試達 18000 次週期，發現 100S-PI-10A 複合薄膜，具有最佳之耐撓性，WVTR 僅上升 2.01 倍，上升幅度最少。反而 100S-PI-15A 複合薄膜之耐撓性不佳，WVTR 達最大上升幅度，為 3.45 倍，水氣阻隔效果大幅降低。



## 參考文獻

1. M.-C. Choi, Y. Kim, C.-S. Ha, Prog. Polym. Sci., 33 (2008) 581.
2. 陳世明、丁文彬，工業材料雜誌，237 期，pp.67。
3. C. Charton, N. Schiller, M. Fahland, A. Hollander, A. Wedel, K. Noller, Thin Solid Films., 502 (2006) 99.
4. 呂奇明，工業材料雜誌，241 期，pp.127。
5. 蔡金津、侯維新，工業材料雜誌，256 期，pp.172。
6. 田宏隆，工業材料雜誌，217 期，pp.146。
7. A. G. Erlat, B. M. Henry, J. J. Ingram, D. B. Mountain, A. McGuigan, R. P. Howson, C. R. M. Grovenor, G. A. D. Briggs, Y. Tsukahara, Thin Solid Films., 388 (2001) 78.
8. M. C. Lin, L. S. Chang, H. C. Lin, Surf. Coating. Tech., 202 (2008) 5440.
9. M. C. Lin, C. H. Tseng, L. S. Chang, D. S. Wu, Thin Solid Films., 515 (2007) 4596.
10. B. M. Henry, F. Dinelli, K. Y. Zhao, C. R. M. Grovenor, O. V. Kolosov, G. A. D. Briggs, A. P. Roberts, R. S. Kumar, R. P. Howson, Thin Solid Films., 355 (1999) 500.
11. M. T. Bogert, R. R. Renshaw, J. Am. Chem. Soc., 30 (1908) 1135.
12. H. Dislich, Ber. Glastechn., 44 (1971) 1.
13. J. Wen, G.L. Wilkes, Chem. Mater., 8 (1996) 1667.

14. L. L. Beecroft, N. A. Johnen, C. K. Ober, Polym. Advan. Tech., 8 (1997) 289.
15. 田民波、顏怡文，2007年8月，薄膜技術與薄膜材料。
16. Brian Chapman, Glow Discharge Process, John Wiley & Sons, Canada, 1980.
17. 吳權吉，2005年，私立中原大學化學工程學系。
18. 連曼君，2002年，國立成功大學材料科學與工程學系。
19. D. M. Mattox, The foundations of vacuum coating technology, William Andrew Publishing, 2003.
20. J. A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol., 11 (1974) 4.
21. G. García-Ayuso, L. Vázquez, J.M. Martínez-Duart, Surf. Coat. Technol., 80 (1996) 203.
22. B.M. Henry, F. Dinelli, K.-Y. Zhao, C. R. M. Grovenor, O.V. Kolosov, G. A. D. Briggs, A. P. Roberts, R. S. Kumar, R. P. Howson, Thin Solid Films., 355~356 (1999) 500~505.
23. A. G. Erlat, B. M. Henry, J. J. Ingram, D. B. Mountain, A. McGuigan, R. P. Howson, C. R. M. Grovenor, G. A. D. Briggs, Y. Tsukahara, Thin Solid Films., 388 (2001) 78.
24. B. M. Henry, A. G. Erlat, A. McGuigan, C. R. M. Grovenor, G. A. D. Briggs, Y. Tsukahara, T. Miyamoto, N. Noguchi, T. Nijima, Thin Solid Films., 382 (2001) 194.
25. S. Iwamori, Y. Gotoh, K. Moorthi, Vacuum., 68 (2003) 113.



26. S. Iwamori, Y. Gotoh, K. Moorthi, Surf. Coating. Tech., 166 (2003) 24.
27. K. Teshima, H. Sugimura, Y. Inoue, O. Takai, Langmuir., 19 (2003) 8331.
28. D. S. Wu, W. C. Lo, C. C. Chiang, H. B. Lin, L. S. Chang, R. H. Horng, C. L. Huang, Y. J. Gao, Surf. Coating. Tech., 198 (2005) 114.
29. C. C. Chiang, D. S. Wu, H. B. Lin, Y. P. Chen, T. N. Chen, Y. C. Lin, C. C. Wu, W. C. Chen, T. H. Jaw, R. H. Horng, Surf. Coating. Tech., 200 (2006) 5843.
30. D. S. Wu, T. N. Chen, C. C. Wu, C. C. Chiang, Y. P. Chen, R. H. Horng, F. S. Juang, Chem. Vap. Deposition., 12 (2006) 220.
31. M. C. Lin, L.-S. Chang, H. C. Lin, Surf. Coating. Tech., 202 (2008) 5440.
32. J. Shim, H. G. Yoon, S.-H. Na, I. Kim, S. Kwak, Surf. Coating. Tech., 202 (2008) 2844.
33. T. Hanada, T. Negishi, I. Shiroishi, T. Shiro, Thin Solid Films., 518 (2010) 3089.
34. C. P. Yang, Y. Y. Su, S. J. Wen, S. H. Hsiao, Polymer, 46 (2006) 7021.
35. M. Vogt, R. Hauptmann, Surf. Coating. Tech., 74-75 (1995) 676.
36. W. S. Liao, C. H. Lin, S. C. Lee, Appl. Phys. Lett., 65 (1994) 2229.
37. J. Russat, Surf. Interface Anal., 11 (1988) 414.
38. H. Sugitani, T. Kikuchi, Y. Sugimoto, T. Saitou, Appl. Organomet. Chem., 5 (1991) 309.
39. F. C. Loh, C. B. Lau, K. L. Tan, E. T. Kang, J. Appl. Polym. Sci., 56

- (1995) 1707.
40. A. M. Ektessabi, S. Hakamata, *Thin Solid Films.*, 377-378 (2000) 621-625.
  41. G. H. Yang, E. T. Kang, K. G. Neoh, Y. Zhang, K. L. Tan, *Colloid. Polym. Sci.*, 279 (2001) 745.
  42. L. Wang, Y. Tian, H. Ding, J. Li, *Eur. Polym. J.*, 42 (2006) 2921.
  43. L. Feng, Z. Liu, Q. Li, W. Song, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006) 4064.
  44. S. L. Katar, D. Hernandez, A. B. Labiosa, E. Mosquera-Vargas, L. Fonseca, B. Weiner, G. Morell, *Electrochim. Acta.*, 55 (2010) 2269.
  45. A. G. Erlat, B. M. Henry, J. J. Ingram, D. B. Mountain, A. McGuigan, R. P. Howson, C. R. M. Grovenor, G. A. D. Briggs, Y. Tsukahara, *Thin Solid Films.*, 388 (2001) 78.
  46. H. Chatham, *Surf. Coating. Tech.*, 78 (1996) 1.
  47. M. C. Lin, C. H. Tseng, L. S. Chang, D. S. Wu. *Thin Solid Films.*, 515 (2007) 4596.
  48. Y. Jin, W. Wu, L. Li, J. Chen, J. Zhang, Y. Zuo, J. Fu, *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2009) 4673.
  49. Luis da Silva Zambom, R. D. Mansano, A. P. Mousinho, *Microelectron. J.*, 40 (2009) 66.
  50. 蔡美慧，2001年，國立交通大學工程學院材料科學與工程學系。
  51. A. K. St. Clair, T. L. Taylor, *J. Appl. Polym. Sci.*, 28 (1983) 2393.
  52. T. Sawada, S. Ando, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 3368.
  53. R. A. Dine-Hart, W. W. Wright, *Makromol. Chem.*, 153 (1972) 237.

54. 林楹凱，2008 年，國立勤益科技大學化工與材料工程系。
55. A. Franquet, M. Biesemans, H. Terryn, R. Willem, J. Vereecken, Surf. Interface. Anal., 38 (2006) 172.
56. B. M. Reddy, B. Chowdhury, E. P. Reddy, A. Fernandez, Applied Catalysis A: General., 213 (2001) 279.

