

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

有機電激發光真空薄膜蒸鍍設備的設計與改良

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2623-7-009-006-

執行期間：92年10月01日至93年12月31日

執行單位：國立交通大學應用化學研究所

計畫主持人：陳金鑫

計畫參與人員：李世男、馬嘉偉、陳思邑、王俊雄

報告類型：完整報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 94 年 4 月 1 日

Abstract

Indium tin oxide (ITO) thin films were deposited onto polyethersulfone (PES) substrate at room temperature by negative sputter ion beam technology. The optical and electrical properties of ITO/PES thin films have been improved by introducing the Cs vapor during sputtering. Under our optimal condition, the resistivity of ITO/PES can reach $4.3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$, which is lower than $1.58 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ of the traditional RF sputtering films. The optical transmittance is 85% in visible region and surface morphology of the ITO/PES substrate shows the optimal surface roughness to be 0.95 nm (Ra: 0.74 nm).

In addition, we use negative sputter ion beam technology to deposit gas barrier layer on the plastic substrate. Under optimal condition, we can get the Rms of 1.54 nm and 0.63 nm for Si_xN_y and Al_xO_y , respectively.

摘要

我們利用射頻磁控濺鍍系統中導入銫蒸氣的方式，在室溫的條件下，產生負離子束並濺鍍氧化銦錫層於塑膠PES上。從結果中得知，ITO/PES薄膜的光學及導電特性可以藉著導入銫蒸氣的方式來獲得改善。在極佳的條件下，可以得到最低的電阻率($4.3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$)。相較於傳統的濺鍍製程($1.58 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$)，電阻率可以降低達到接近一個級數。ITO/PES薄膜在可見光的平均穿透度可以達到85%，表面平整度(Rms)可以達到0.95 nm(Ra: 0.74 nm)。除此之外，我們還利用此技術在塑膠基板上沈積氣體阻絕層。在極佳的條件下，我們可以得到 Si_xN_y 及 Al_xO_y 的表面平整度(Rms)分別為1.54 nm及0.63 nm。

Keywords: PES、負離子束濺鍍技術(negative sputter ion beam technology)、銫
(Cesium)

一、前言

隨著科技的進步，人們對於接收外界資訊的顯示面板也越來越依賴，而對於顯示面板的要求也越來越高。除了要便於攜帶外，還要顧及美觀好看，而且最重要的是要好用又便宜。所以未來顯示面板將會朝向輕薄、便宜、小巧、彩色、省電、美觀、多元化的趨勢發展。而以有機電激發光原理所製作出來的顯示器(OLED)相較於發展已經一段時間的薄膜電晶顯示器(TFT-LCD)，則是具有成本低、較輕薄、廣視角、製程較為簡單等長處，所以具有成為這一世紀主流顯示器的潛力。

在我國產業升級的過程中，半導體產業已成為台灣生產結構的重心，但由於我國半導體製程設備發展起步太晚，等到半導體產業興起之後，國內廠商已經不得其門而入，以致歷年來一直受到國外設備廠的牽制與利潤剝削。有機鍍膜技術隨著有機光發光二極體(OLED)顯示器的發展而日漸重要，OLED顯示技術更是台灣少有與世界同步的產業之一，為了不重蹈覆轍，主持人提出此一計畫，為台灣有志於開發 OLED 材料與設備的廠商做一些實質並且指標性的研發。OLED 顯示技術相較於常見的顯示技術的一個優點是可以應用在大面積的可撓式顯示器上，這也是未來 OLED 研發的趨勢，但可撓式塑膠基板有加工溫度上的限制，現今的濺鍍系統無法在低溫下得到導電度好的 ITO 膜，且在大面積基板上的平整性差，為滿足此一需求，新型濺鍍系統的研發與應用也勢在必行。大日本印刷在今年發表一款針對有機 EL 與液晶等薄型顯示器用途開發的塑膠基板，已於今年 4 月開始樣品出貨，2004 年度正式銷售，新產品具有可捲曲、彎曲的特性，可望促進電子紙張 (ePaper) 等薄型顯示器的普及。國內塑膠的 ITO 基板多應用在如觸碰式面板(touch panel)等，但其面電阻太高，並不適合由電流驅動的 OLED 元件，因此主持人積極尋求並引進新的 ITO 濺鍍技術，進行前瞻研究，希望幫助國內業界可以進入可撓式顯示器之市場。

二、研究目的

可撓式顯示器的結構如圖一，它主要包含塑膠基板、OLED 層和封裝層，其中塑膠基板又包含防水氣滲透層及 ITO 導電膜，雖然可撓式塑膠基板比玻璃基板薄，折射率與有機層相近，光損失較少，但它有加工溫度上的限制，現今的濺鍍系統無法在低溫下得到導電度好的 ITO 膜，且在大面積基板上的平整性差，為滿足此一需求，新型濺鍍系統的研發也勢在必行，而且為求對 OLED 全面性的瞭解與研發，我們也希望對陽極的 ITO 薄膜濺鍍有所研究。

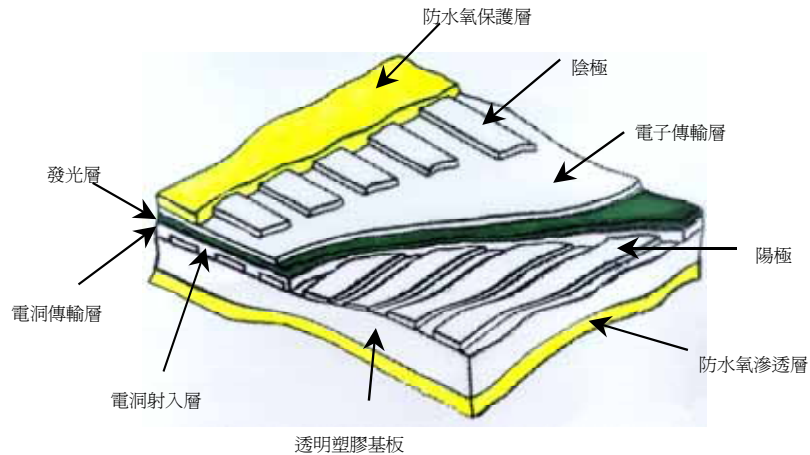


圖 1 可撓式顯示器結構示意圖

因此在第一年，本計畫擬對現有 SOLCIET coater 的濺鍍腔體進行改良設計與組裝，引進具前瞻性的濺鍍製程，稱做負離子束濺鍍技術(Negative Sputter Ion Beam technology)，以此技術在低溫的條件下在塑膠基板上製作 ITO 陽極。

三、文獻探討與研究方法

最常被當做陽極導電體的無機氧化物是氧化銦錫(Indium Tin Oxide, 簡稱為 ITO)，ITO 在 OLED 的研發中被廣泛地使用¹。它不但有很高的可見光透明度 (~90%)，而且它的電阻也很低($1 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$)。

ITO 薄膜的製作方式，一般用的是濺鍍(sputtering)^{2,3}、化學氣相沈積(chemical vapor deposition, CVD)⁴、噴霧高溫分解(spray pyrolysis)⁵等方式。在濺鍍成膜的方式中，影響 ITO 成膜性質的因素有氬氣(Ar)、氧氣(O₂)⁶或其他氣體⁷的分壓、濺鍍時所使用的瓦數、成膜時間及濺鍍時的基板加熱溫度^{8,9}等條件。

ITO 靶材的組成為 In₂O₃ 摻雜 SnO₂，因為 In 具有 3 價，當置換成摻雜的 Sn 時，會產生 n-doping 的效果，降低薄膜的電阻。此外薄膜內氧空陷形成時，每產生一氧空缺便會多出二個電子，提高載子濃度，降低薄膜的電阻。當氧濃度過高時，氧空缺便會減少，因此載子的濃度跟著降低，而造成薄膜的電阻升高，導電度變差^{10,11}。在濺鍍氧化銦錫的同時，對所要濺鍍的基板進行加熱，也可有效降低電阻率。

在基板生長 ITO 薄膜時，基板溫度越高所形成的 ITO 阻值將越低，在 OLED 的應用上，一般較低的阻值則會有較好的發光效率。ITO 透明電極用在一般的玻璃基板上，通常是以 200°C 以上的高溫去生長成膜。如果要在塑膠基板上製作 ITO 電極，在這樣高的溫度下，目前市面上可取得的塑膠基材都不能

承受，基板會變形且裂解。所以如何控制製程條件並選擇適合的塑膠基材及透明電極材料來形成低阻值的陽極薄膜，對塑膠基板的 OLED 而言是非常重要的。

一般在有機電激發光元件所使用的ITO薄膜厚度在 100~200 nm之間，而實驗室SOLCIET系統中，ITO濺鍍在玻璃基板時（基板無溫控裝置），可得到ITO沈積速率及電阻係數分別為 0.92 Å/sec及 $2.5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ (RF power: 300 W, DC bias: -50 V, Ar flow rate: 27 sccm, O₂ flow rate: 0.6 sccm)，但在PET、PES塑膠基板上的面電阻則偏高，約為 70~90 Ω/□，而且表面粗糙度 (Ra) 大於一般所接受的 1 nm。雖然面電阻可以經由退火處理而降低，但由於塑膠基板的玻璃轉移溫度(T_g)不高，T_g較高的PES也只有 200°C左右，實驗發現在此溫度下退火，尚不足以有效改善面電阻。

有一種方式是低溫長成ITO薄膜。其選擇有 pulsed laser ablation¹²及 ion beam assisted deposition^{13,14}等方法，但會有膜的均勻性不佳及製造速率不快等限制。而負離子束濺鍍技術(Negative Sputter Ion Beam technology)，則是一個可以在低溫下快速長成ITO薄膜的新方法。

負離子束濺鍍技術(Negative Sputter Ion Beam technology)，是由SKION繼IBM後所發展的一項技術，它可以均勻地將少量銫(cesium)蒸氣注入傳統的濺鍍鈹材(target)表面，使原為中性的離子束，產生帶負電的機率增加。在 2002 年美國真空協會研討會(the American Vacuum Society Conference)的論文發表中顯示，它可以在低於 30°C的溫度下，得到良好的ITO薄膜性質，如表面粗糙度RMS < 1 nm； $4 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 的電阻率(resistivity)；在 550 nm的穿透率大於 90 %，此低溫製程非常適合於製作塑膠ITO基板。根據美國Plasmion公司的M. H. Sohn 等人在 2003 年所發表的文獻¹⁵，負離子束濺鍍技術可以在低於 50°C的溫度下，得到良好的ITO薄膜性質。

因此本計畫引進了前瞻性的負離子束濺鍍技術(Negative Ion Beam Sputtering technology)，本計畫設計與鈹材配合的原形注入器(腔體設計如圖二)，它可以均勻地將少量銫(cesium)蒸氣注入傳統的濺鍍鈹材(target)表面，降低鈹材的工作函數(work function)，並產生一帶負電的離子束(如圖三)。由於銫是高反應性的元素，銫蒸氣隨著與噴頭距離增加而減少，本計畫設計的原形注入器，有助於銫蒸氣平均分佈於濺鍍鈹材表面。

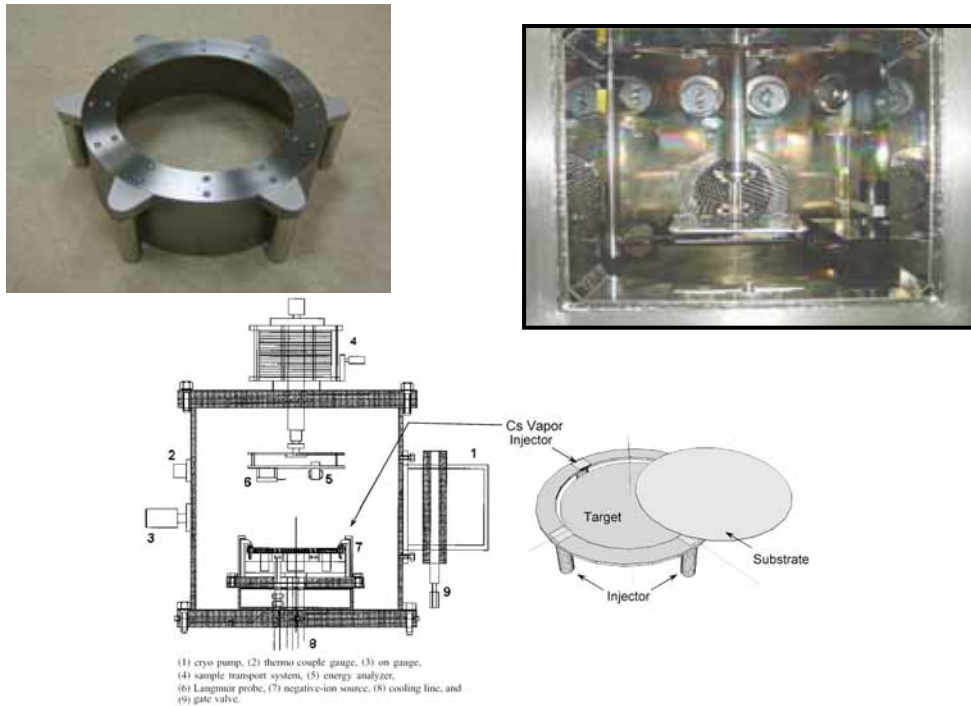


圖 2 濺鍍腔體照片與改裝示意圖

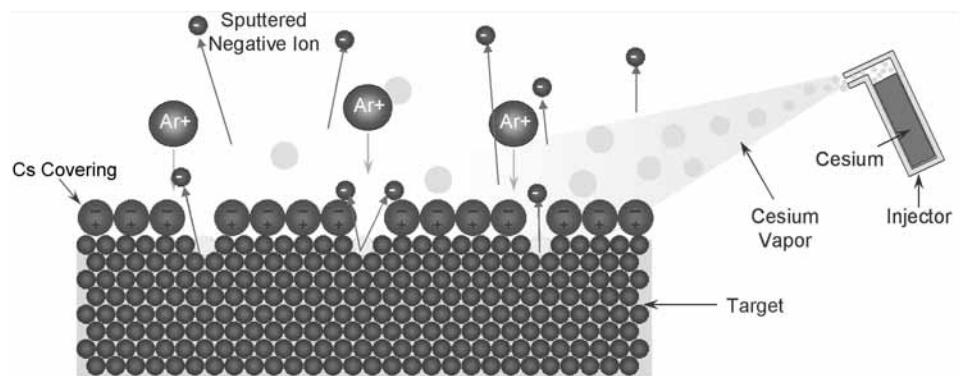


圖 3 負離子產生機制

我們利用引進的低溫負離子束濺鍍技術，在一些塑膠基板（如 PET、PES）上濺鍍 ITO 透明導電膜，並利用四點探針及原子力顯微鏡(atomic force microscope)來進行光電性質的量測。跟未使用此技術的濺鍍製程相較，得到導電性質可以降低一個級數。本計畫同時利用此技術應用於防水氧膜(Passivation layer，如圖一)或元件封裝膜的濺鍍，並且得到初步結果。

四、結果與討論

(一) 導電陽極的濺鍍

在有機發光二極體元件中(OLED)，陽極必須要具有下列特性：

- (1) 在可見光區域的穿透度(optical transparency)要高；
- (2) 成膜後的導電度(electrical conductivity)要大；
- (3) 膜的化學穩定度及晶態的穩定性(chemical and morphological stability)要好；
- (4) 功函數(work function)與有機電洞注入(hole injecting)材料的HOMO能階要吻合。

具有上述四項特性的陽極，可以有效提昇有機發光二極體元件的效率及元件壽命。一般比較常用的是以氧化銦錫物(Indium Tin Oxide, 簡稱為ITO)當做製作元件的陽極導電體。氧化銦錫物(ITO)的性能剛好能符合上列的主要條件，所以它被廣泛用在有機發光二極體的研發。它不但有很高的可見光透明度($\sim 90\%$)，而且它的面電阻也很低($1 \times 10^{-3} - 7 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$)。

至於 ITO 薄膜的製作方式，一般用的是濺鍍(sputtering)、化學氣相沈積(chemical vapor deposition)及溶膠(sol-gel)等方式。在本計畫中，我們採用現有的濺鍍設備，以濺鍍的方式來形成 ITO 陽極，並且比較成膜時有無使用銫蒸氣對膜特性的影響。

在濺鍍成膜的方式中，影響ITO薄膜成膜性質好壞的因素有氬氣(Ar)及氧氣(O₂)的流量、濺鍍時所使用的瓦數、成膜時間及濺鍍時的基板加熱溫度等條件。因此我們做了一系列的實驗以得到較佳的ITO導電陽極。膜厚測量使用橢圓儀(ellipsometry)、反射儀及 α -step量測。而面電阻(sheet resistance)則使用四點探針法(four-point probe)。

1. 濺鍍速率

膜厚量測以沈積在矽基板上的 ITO 膜為主，使用反射儀量測。下圖 4 為薄膜濺鍍的成膜速率對銫蒸氣加熱溫度作圖，操作時的氧分壓為 0%，濺鍍功率為 300 watt。25°C 代表室溫下，沒有開啟銫加熱器。當比較濺鍍速率對銫蒸氣加熱溫度的結果時，從圖中很明顯的就可以知道在濺鍍時通入銫蒸氣，可以有效地提高成膜速率。當銫加熱器設定的溫度越高時，濺鍍速率越快。在 25°C 時，濺鍍速率約為 9.3 nm/min，在 110°C 時，濺鍍速率約為 9.5 nm/min。此時因為銫蒸氣尚未逸出達到 ITO 靶材表面，所以對濺鍍速率的影響不明顯。而在 150°C 及 170

°C時，濺鍍速率增加至每分鐘約為 11 nm 及 12.6 nm。由此可知在一定範圍內，鈯加熱器設定的溫度越高時，濺鍍速率越快。這是因為鈯蒸氣可以有效地附著在 ITO 靶材上，改變 ITO 靶材的表面特性，使 ITO 靶材內的粒子更容易被濺鍍出來，並且帶有較大的動能，可以快速地在基板表面成膜。

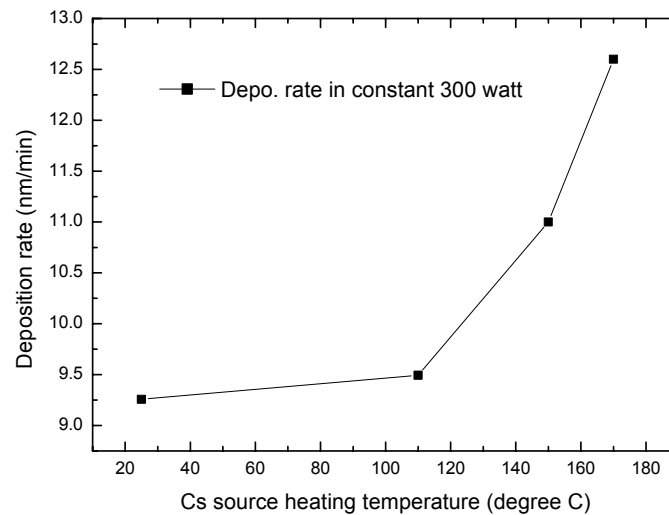


圖 4 ITO 薄膜濺鍍速率對鈯蒸氣加熱溫度作圖

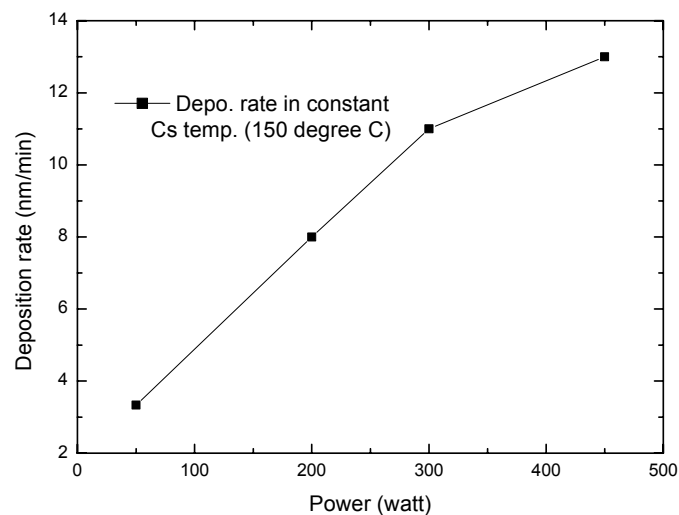


圖 5 薄膜濺鍍速率對濺鍍功率作圖

上圖 5 為 ITO 薄膜濺鍍速率對濺鍍瓦數作圖，操作時的氧分壓為 0%，鈯加熱器設定的溫度固定為 150°C。當比較濺鍍速率對濺鍍瓦數的結果時，從圖中可

以知道濺鍍瓦數越大時，濺鍍速率越快。在 50 瓦時，濺鍍速率約為每分鐘只有 3.3 nm，在 200 瓦時，濺鍍速率約為每分鐘 8 nm，而在 300 瓦及 450 瓦時，濺鍍速率增加至每分鐘約為 11 nm 及 13 nm。這個結果跟我們之前未使用鈹蒸氣時的實驗趨勢類似，當濺鍍的功率越大，成膜速率也隨之增加。

下圖6是ITO薄膜濺鍍速率對氧分壓作圖，濺鍍瓦數為300瓦。氧分壓是以氧氣的流量除以氧氣加氬氣的流量 $[O_2/(Ar+O_2)]$ 為計算標準。從圖中可以發現，當氧分壓為0%時，濺鍍速率約為每分鐘11 nm，而氧分壓為0.25%時，濺鍍速率約為每分鐘9.7 nm，而當增加氧分壓至2%時，濺鍍速率為9.6 nm。從實驗中可以發現在通入鈹蒸氣的條件下，成膜速率跟氧分壓的相互關係並不明顯，推測是因為鈹蒸氣佔有主導的地位，或是鈹跟微量的氧產生反應，因此成膜速率跟氧分壓的變化沒有明顯的關係。

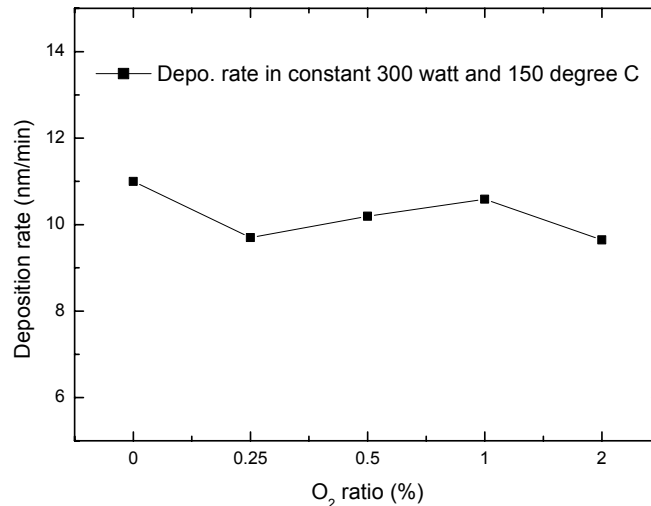


圖 6 薄膜濺鍍速率對不同氧分壓作圖

2. 可見光區穿透度

下圖 7 是 ITO 薄膜濺鍍在 PES 塑膠基板上的穿透率對不同濺鍍條件作圖。當比較固定濺鍍功率為 300 watt 時的穿透率時，在鈹加熱器設定的溫度為 110°C 時，由於鈹蒸氣尚未逸出，所以對穿透度沒有什麼明顯的影響，跟室溫未加熱鈹時的穿透率接近。當鈹加熱器設定的溫度增加到 150°C 時，ITO 膜的可見光平均穿透率增加到接近 85%，推測是因為受到通入的鈹蒸氣影響，ITO 在 PES 基板上形成較緻密且平整的薄膜的緣故，減少光的散射，因此穿透度增加。而鈹加熱

器設定的溫度為 170°C 時，雖然 ITO 薄膜穿透度相較於 150°C 時稍微降低，但仍然比未使用銫蒸氣時的 79 % 好。當固定銫加熱器的溫度為 150°C 時，濺鍍功率從 50-300 watt 時，ITO 薄膜穿透度皆維持在~85 %，因此濺鍍功率對穿透度的影響並不明顯。至於 450 watt 時的薄膜，由於產生霧化現象，所以穿透度受到影響。

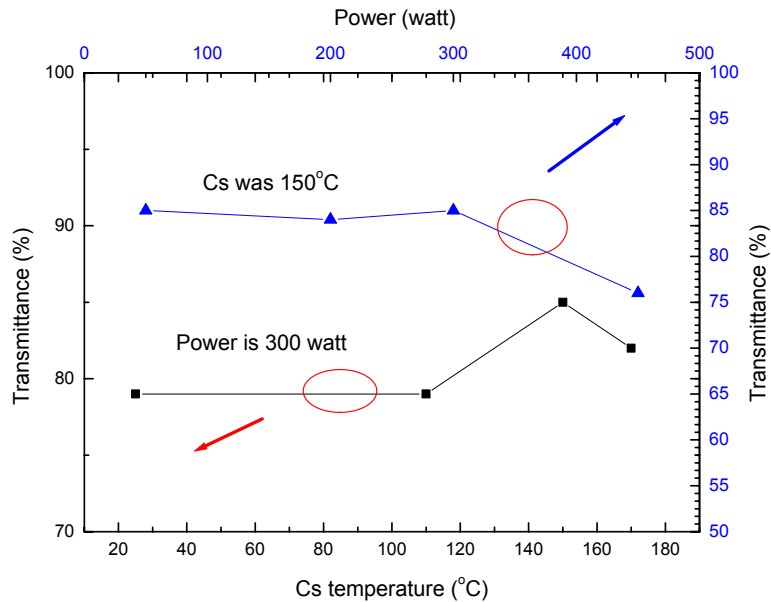


圖 7 PES/ITO 基板在不同濺鍍條件下的穿透度比較

3. 電阻

下圖 8 是 ITO/PES 薄膜在不同濺鍍條件下的電阻率，具有正方形點的線表示的是在固定濺鍍功率為 300 瓦時，變換銫蒸氣的溫度，所得到的電阻率變化。其中 25°C 表示未使用銫蒸氣。從圖中可以看到，在導入了銫蒸氣之後，電阻可以有效地降低。在 150°C 時，可以得到最低的 $4.3 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 。相較於傳統的濺鍍製程 $1.58 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ，電阻可以降低達到接近一個級數。推測是由於負離子束所增加的額外動能，可以幫助 ITO 薄膜排列的較好，因此導電性質也獲得改善。另外具有三角形點的線是表示在固定銫蒸氣的溫度 150°C 時，不同濺鍍功率的電阻率變化。當濺鍍功率太低時，無足夠動能形成良好的薄膜。從實驗結果中得知，200-300 瓦之間，可以得到電阻率較低的薄膜。

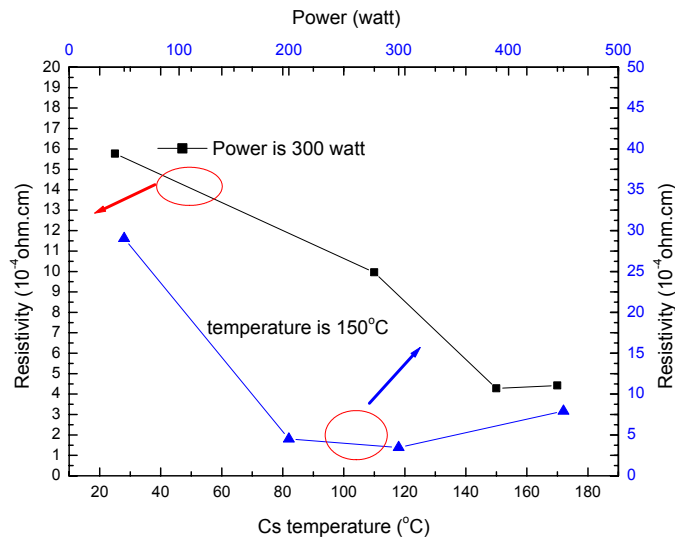


圖 8 不同濺鍍條件下的 ITO/PES 薄膜的電阻率變化

下表 1 是不同銫加熱溫度的電阻率，基板有 Si、glass、PET 及 PES 四種，比較在不同基板上的 ITO 膜電阻率，可以得知在銫設定的加熱溫度為 150°C 時，可以得到最低的電阻率。而跟未使用銫蒸氣比較，電阻率可以降低達到 1 個級數。

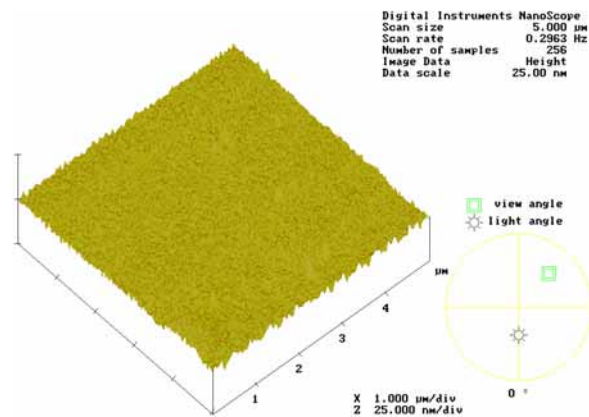
表 1 不同銫加熱溫度的電阻率比較 (單位:°C,單位:10⁻⁴Ω cm)

Resisitvity	Si	glass	PET	PES
25	12.15	15.34	16.98	15.77
110	30.14	20.44	18.34	
130	6.2	5.64	5.74	
150	4.49	3.64	3.58	4.28
170	5.58	4.98	5	4.42

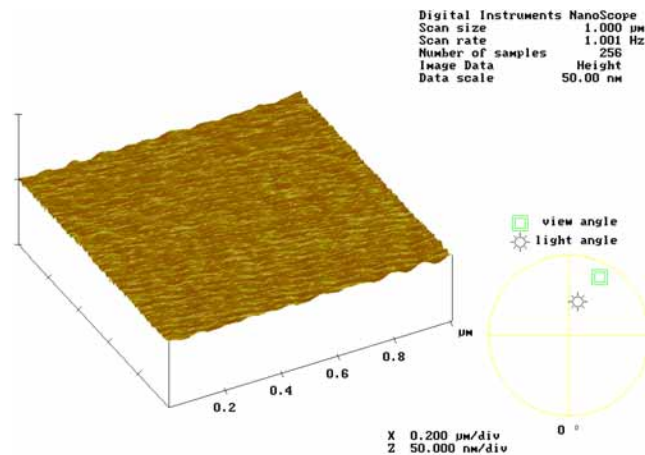
4. 表面特性

圖 9 則是在濺鍍功率為 300 watt 下，ITO/PES 薄膜的 AFM 比較圖，圖 a 是未使用銫蒸氣的量測結果。圖 b 則是銫加熱器設定的溫度為 150°C。從表面平整度的值可以知道，使用了銫蒸氣可以有效地改善表面的粗糙度。未使用銫蒸氣時的 Rms 及 Ra 分別為 1.38 nm 及 1.00 nm，在濺鍍的過程中通入銫蒸氣之後，Rms 及 Ra 分別減少為 0.95 nm 及 0.74 nm。這是因為被濺鍍離子因為銫蒸氣的緣故，

帶負電子的機率增加，此負離子束會受到基板及靶材間的位能差加速，因此具有較大的動能，可以在基板上形成較緻密且排列良好的薄膜，平整度也因此比沒有使用銫蒸氣時好。當使用 AC2 量測 PES/ITO 薄膜的功函數時，未使用銫蒸氣時的能階為 4.96 eV，而通入銫蒸氣後所形成的 ITO 薄膜可以降低到 5.41 eV。當做有機電激發光元件的陽極時，洞子將更容易注入。



(a) 未使用銫蒸氣 (Rms = 1.38 nm, Ra = 1.00 nm)



(b) 銫蒸氣的溫度 150°C (Rms = 0.95 nm, Ra = 0.74 nm)

圖 9 PES/ITO 薄膜的 AFM 圖

5. 元件特性

以 PES/ITO 當做可撓曲式有機電激發光元件的陽極，製作綠光標準元件，元件的結構如下：

PES/ITO/CuPc (15 nm)/NPB (60 nm)/Alq₃(75 nm)/LiF(1 nm)/Al (200 nm)

從圖 10 實驗結果的比較得知，使用鈯蒸氣製作的PES/ITO，其製作成標準元件時的驅動電壓遠小於未使用鈯蒸氣的PES/ITO元件，在 20 mA/cm²的電流密度下，其操作電壓分別為 11.2 V比 17.3 V，使用鈯蒸氣的PES/ITO元件小了接近 6 V，而這個結果也可以與薄膜的其他性質比較互相印證。

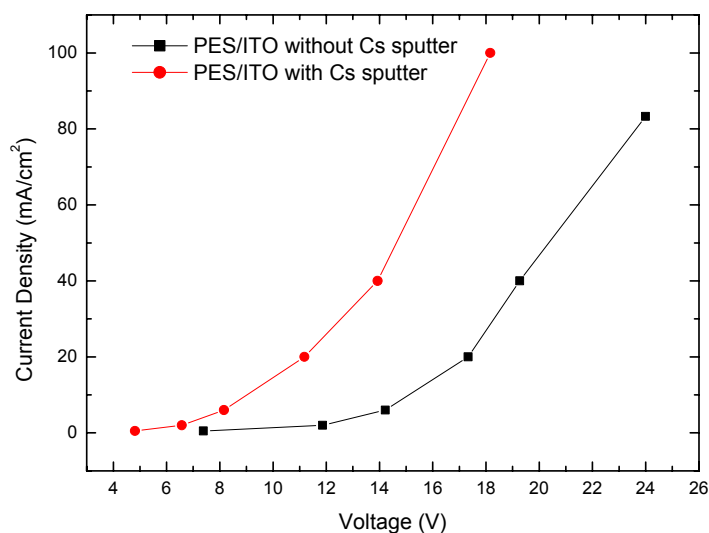


圖 10 可撓曲式綠光標準元件 J-V 圖比較

圖 11 則是元件的亮度對電流密度作圖，在這一次的實驗中，未使用鈯蒸氣的 PES/ITO 元件幾乎不會亮，而使用鈯蒸氣的 PES/ITO 元件則有不錯的光學特性。因此可以說在相同的固定變因下，使用鈯蒸氣的 PES/ITO 元件亮度表現較佳。

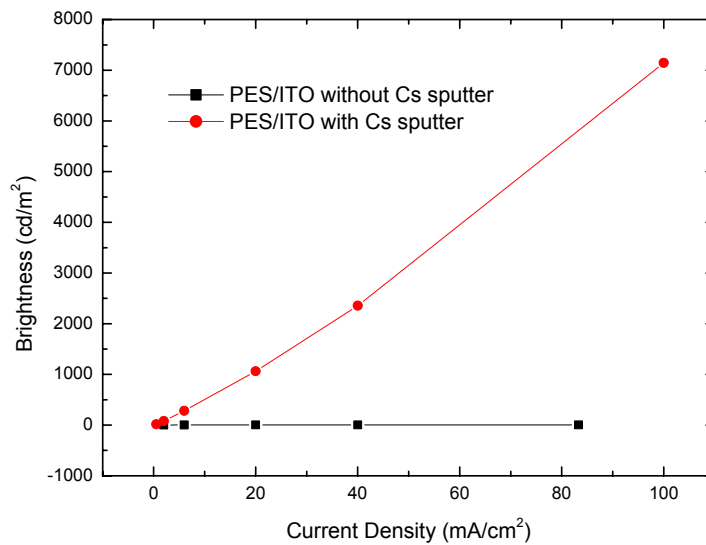


圖 11 可撓曲式綠光標準元件 B-J 圖比較

(二)水氧阻絕層及保護層

在製作可撓曲的有機電激發光元件(FOLED)中，必須使用塑膠基板，但塑膠基板的防水氧能力很差，所以在基板上要有水氧阻絕層。在元件製作完成後，則必須有一層保護層保護有機材料和金屬免於受到水氧氣的攻擊。因此我們需尋找有以下特性的材料當作水氧阻絕層及保護層：

- (1) 透光度要高(使用在光透出面時)
- (2) 膜的平整性要好
- (3) 低溫製程

具有這兩種特性又有高防水氧滲透等級的材料，一般常用的是SiO₂、Si₃N₄(Materials Science and Engineering ,B98,2003,248-254) 、Al₂O₃(Chem.Mater,2004,16,639-645)等，一般常用SiO₂來做水氧阻絕層及保護層。但根據報導，Si₃N₄、Al₂O₃有較高防水氧能力，因此我們使用實驗室現有的Si₃N₄及Al₂O₃來做為我們的水氧阻絕層及保護層，至於製作方式，我們採用現有的濺鍍設備，以濺鍍方式來成膜，同時考量低溫製程的需求，採用了鈯(Cs)負離子束濺鍍方式來進行。

在鈯濺鍍成膜的方式中，影響Si₃N₄及Al₂O₃薄膜成膜性質好壞的因素除了氣體的流量外、濺鍍時所使用的功率、鈯加熱溫度等條件，也都會對膜產生一定程度的影響。我們做了一系列的實驗以得到較佳的Si₃N₄透光度和平整度。膜厚測量

使用反射儀量測。而透光度則使用UV-vis吸收儀，平整度使用原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope簡稱AFM)來量測。

Si₃N₄的濺鍍

在系列實驗中，我們使用PET、PES這兩種塑膠材質和玻璃做為基板，再將Si₃N₄濺鍍至基板上。接著進行透光度和平整度的量測。下表2是在不同鉅加熱溫度下，量測各基板上Si_xN_y膜所得到的平均穿透度值，濺鍍瓦數為450W，濺鍍時間為30分鐘。從表中的結果，可以看到在鉅的加熱溫度設定為110°C的狀況下，可以得到最佳透光度。

表 2.不同鉅加熱溫度下所量測出的平均穿透度

	Glass	PES	PET
without	88.29%	89.08%	85.55%
110°C	93.7%	91.33%	90.07%
150°C	91.09%	89.31%	86.97%
170°C	90.02%	88.5%	85.93%

下表3是在鉅110°C定溫下，改變氧的流量所做的實驗，氧分壓是以氧氣的流量除以氧氣加氬氣的流量[O₂/(Ar+O₂)]為計算標準。濺鍍功率固定為450W，濺鍍時間為60分鐘，隨著氧分壓逐漸增加的情況下，可以從表中清楚的得知穿透度也隨著增加，所以在最高的氧分壓2%下得到極佳的穿透度。

表 3 在固定鉅加熱溫度下，不同氧分壓所量測出的平均穿透度

	Glass	PES	PET
without	89.17%	86%	84.54%
0.25%	91.12%	88.68%	86.4%
0.5%	91.6%	89.7%	87.72%
1%	92.48%	90.46%	87.61%
2%	94.1%	91.63%	89.07%

圖 12 是在鈹加熱溫度 110°C 下，基板為 PES 所做的 AFM 量測。可由圖看出表面成膜平整，而所量測到的 Rms 值為 1.88 nm，Ra 為 1.47 nm，跟我們所預期要求的接近，成膜性質良好。圖 13 則是選擇在氧分壓 2% 透光度最好的條件下，去做 AFM 量測，而我們可以看到通氧後膜的平整度較之前來的要好，所量測到的 Rms 值為 1.54nm，而 Ra 為 1.16 nm。

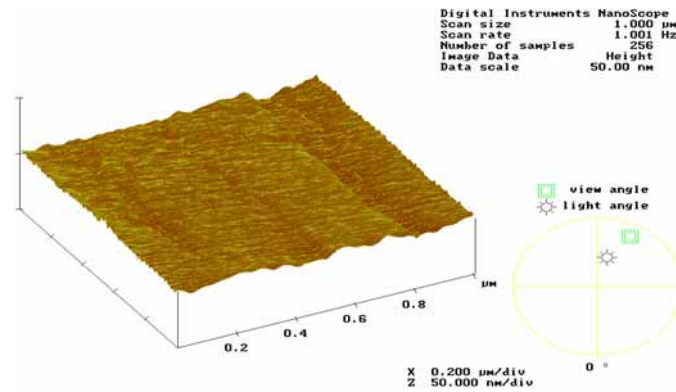


圖 12 PES/ Si_xN_y 薄膜的 AFM 圖

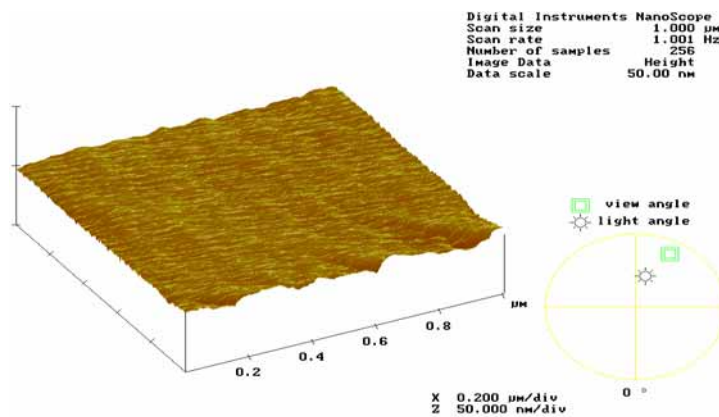


圖 13 氧分壓 2%，PES/ Si_xN_y 薄膜的 AFM 圖

Al₂O₃ 的濺鍍

膜厚是使用反射儀量測沈積在矽基板上的 Al₂O₃ 膜。下圖 14 為薄膜濺鍍的成膜速率對鈹蒸氣加熱溫度作圖。因為成膜的速率非常緩慢，所以使用較大的濺鍍功率 450 watt 濺鍍成膜。操作時的氧分壓為 0%。當比較濺鍍速率對鈹蒸氣加熱

溫度的結果時，較高的鈯蒸氣加熱溫度(170°C)相較於較低的鈯蒸氣加熱溫度(110°C)，有較大的成膜速率。當鈯加熱器設定的溫度越高時，濺鍍速率越快。

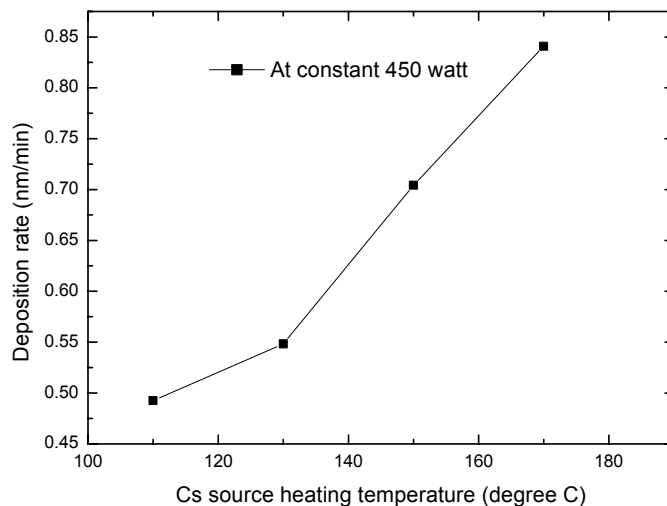


圖 14 Al₂O₃ 薄膜濺鍍速率對鈯蒸氣加熱溫度作圖

在 110°C 時，濺鍍速率只有 0.49 nm/min。此時鈯蒸氣尚未逸出達到 Al₂O₃ 靶材表面。而在 130°C 及 150°C 時，濺鍍速率增加至每分鐘約為 0.55 nm 及 0.70 nm。當鈯加熱溫度增加到 170°C 時，濺鍍速率可以達到 0.84 nm/min。由此可知在一定範圍內，鈯加熱器設定的溫度越高時，濺鍍速率越快。推測其成因跟濺鍍 ITO 時通入鈯蒸氣的機制類似。

表 4 不同鈯加熱溫度下，不同基板的 Al₂O₃ 穿透率比較

	Glass	PES	PET
without	90%	86%	90%
110°C	92%	85%	90%
130°C	92%	87%	90%
150°C	92%	86%	87%
170°C	91%	84%	90%

上表 4 是 Al_2O_3 薄膜濺鍍在各種基板上的穿透率比較。當比較固定濺鍍功率為 450 watt 時的穿透率時，在不同的銻加熱溫度下，薄膜穿透度不會隨著溫度產生明顯的變化。玻璃基板可以維持在 $>90\%$ ，PET 及 PES 基板皆能維持在 $>85\%$ ，因此濺鍍時的銻加熱溫度對穿透度的影響並不明顯。

表 5 不同氧分壓下，不同基板的 Al_2O_3 穿透率比較

450W,4h	Thickness	Glass	PET	PES
0%	1786	92	86	89
0.5%	680	91	84	90
1%	478	92	90	92
2%	442	93	64	82

表 5 則是不同氧分壓下，濺鍍功率 450 watt，銻加熱溫度 130°C ，在不同基板上形成的 Al_2O_3 穿透率比較。通入氧分壓並沒有對 Al_2O_3 膜的穿透率產生明顯的影響。

圖 15 則是在濺鍍功率為 450 watt 下， $\text{Al}_x\text{O}_y/\text{PES}$ 薄膜的 Rms 及 Ra 值比較圖。0 代表的是未鍍膜前的 PES 基板，25 是室溫下未開始銻加熱器。從表面平整度的值可以知道，使用了銻蒸氣可以有效地改善表面的粗糙度。未使用銻蒸氣時的 Rms 及 Ra 分別為 1.48 nm 及 1.20 nm。未鍍膜前的 PES 基板的 Rms 及 Ra 分別為 2.13 nm 及 0.780 nm。在濺鍍的過程中銻加熱溫度設為 110°C ，Rms 及 Ra 分別減少為 0.82 nm 及 0.63 nm。其中銻加熱溫度設為 130°C 時，有最佳的 Rms 及 Ra 值，分別為 0.63 nm 及 0.49 nm。其原因可能跟 ITO 的負離子束機制一樣，被濺鍍離子因為銻蒸氣的緣故，帶負電子的機率增加，此負離子束會受到基板及靶材間的位能差加速，因此具有較大的動能，可以在基板上形成較緻密且排列良好的薄膜，平整度也因此比沒有使用銻蒸氣時好。

圖 16 是 Al_xO_y 在極佳條件下的表面平整度 (Rms)。為 0.63 nm，初步得到不錯的結果。可以應用在之後製作元件時的水氣阻絕層。

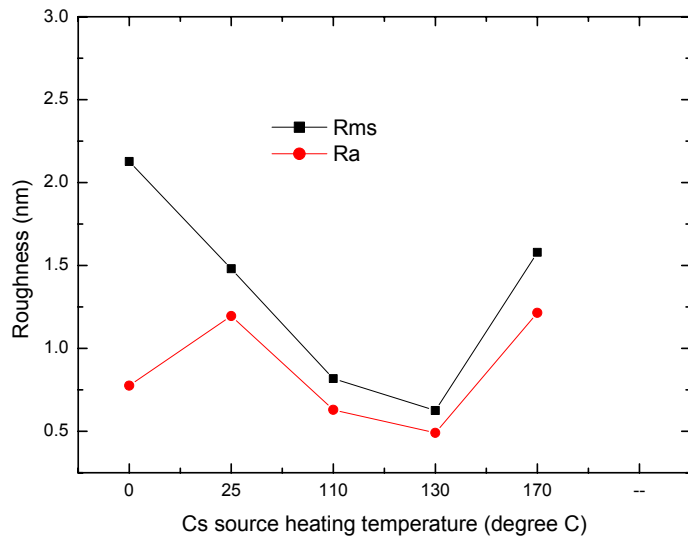


圖 15 不同鉯加熱溫度下，Rms 及 Ra 值比較

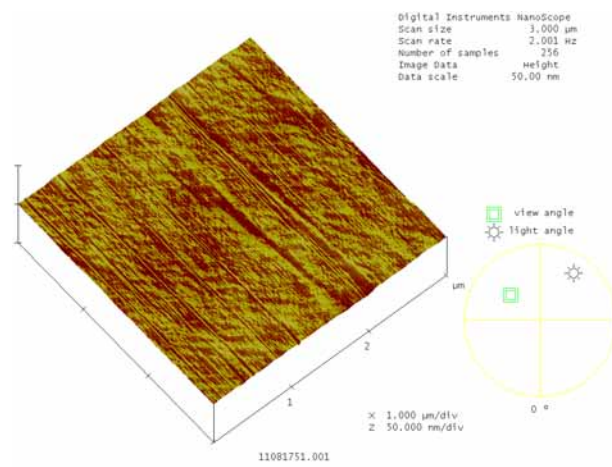


圖 16 鉯加熱溫度 110°C 下，PES/Al_xO_y 薄膜的 AFM 圖

六、技術評估

1. 使用負離子束濺鍍技術濺鍍沈積ITO薄膜及 Si_xN_y 及 Al_xO_y 水氧阻絕層時，可以有效地改善薄膜的表面平整度。這對於之後要製作可撓曲式顯示器時，有非常大的幫助。因為有機電激發光顯示器的ITO陽極如果不平整，會使得顯示器的穩定度變差，顯示器的壽命會變短。同樣地，一個良好且平整的水氧阻絕層可以避免水氧氣的穿透達到有效延長顯示器壽命的目的。
2. 由於可撓曲式顯示器所使用的塑膠基板，無法承受傳統濺鍍ITO薄膜時的高溫製程及成膜之後的退火處理。而負離子束濺鍍技術則可以有效地解決此一問題。使得在製作ITO薄膜時，不用對基板加熱仍然可以得到電阻率低的ITO薄膜。
3. 銫是一昂貴且稀少的材料，每個銫注入器約為美金200元，且必須特別注意銫注入器回收的流程。在維持相同薄膜特性的條件下約可使用200小時。因此在量產時，每隔9天必須進行銫注入器的更換，在室溫低於銫金屬的熔點時，無需特殊防護裝備即可更換。
4. 與各式不同的濺鍍設備的相容性高，而且操作簡單。

謝誌

感謝國科會/台灣應材公司對本計劃(NSC 92-2623-7-009-006)的支持。

儀器設備合作開發研究計畫執行成果表

計畫名稱：有機電激發光真空薄膜蒸鍍設備的設計與改良

主持人：陳金鑫 教授

執行單位：國立交通大學 應用化學研究所/電子資訊中心/顯示科技研究所

計畫編號：NSC 92-2623-7-009-006

一、研究人力

職級	人力	學歷	人力
研究員級(含)以上		博士	1人
副研究員		碩士	3人
助理研究員		學士	
研究助理(含)以下	1人	專科	
其他		其他	

二、成果項目

專利	申請件數	
	獲得件數	
	應用件數	
論文(篇)	期刊	
	研討會	1篇(IDMC 2005)
報告	技術	
	調查	
	訓練	
技術成果移轉		
可利用之產業及可開發之產品		
技術特點		
推廣及運用的價值		

三、補助儀器設備使用情形

每週使用時數約為 48 小時。

附件一

IDMC 2005 會議

**Influence of cesium vapor on the properties of ITO films
deposited by RF magnetron sputtering**

Shih-Nan Lee^a, Rwei-Chih Yan^b, Chin H. Chen^{c*}

^aDepartment of Applied Chemistry

^bDepartment of Photonics & Electric Engineering

^cDisplay Institute, Microelectronics and Information Systems Research
Center,

National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan 300

Abstract

Indium tin oxide (ITO) thin films were deposited onto polyethersulfone (PES) substrate at room temperature by negative sputter ion beam technology. The optical and electrical properties of ITO/PES substrates have been improved by introducing the Cs vapor during sputtering. Under our optimal condition, the resistivity of ITO/PES can reach $4.3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$, which is lower than $1.6 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ of the traditional RF sputtered ITO films. The optical transmittance is 85% in visible region and surface morphology of the ITO/PES substrate shows the optimal surface roughness to be 0.95 nm (Ra: 0.74 nm).

1. Introduction

Due to their high transparency and high electrical conductivity, indium tin oxide (ITO) films deposited on glass substrate have been used in organic light emitting devices (OLEDs) for a long time. Recently, there is a growing interest in applying plastic substrates instead of glass substrates for OLEDs because they can be bent and are unbreakable¹. Several deposition techniques of ITO films, such as chemical vapor deposition (CVD)², spray pyrolysis³, and magnetron sputtering⁴, have been reported⁵. One common feature among these techniques is that the substrate has to be heated to a temperature well above 200 °C during deposition or post-annealing of the films to achieve reasonable electrical conductivity and optical transparency. Due to the low T_g (< 200 °C) of plastic substrate, it is still troublesome to sputter ITO films on plastic substrate by these deposition techniques. The best way to avoid this problem is to find a technique, which can deposit ITO films with excellent properties at room temperature.

The problem seemed to be solved by D. Kim et. al. at IBM⁶ who invented the so-called *negative sputter ion beam technology*. By introducing a limited amount of cesium vapor onto the ITO target surface, it produces negatively charged ion beams. The ion beam with kinetic energy has been claimed to form good ITO films at room temperature.

In this work, we sputtered ITO film on PES substrate at room temperature by using the negative sputter ion beam technology, and compare its resistivity, transmittance and surface roughness with the results obtained by normal RF magnetron sputtering without cesium vapor.

2. Experimental

ITO films were deposited on 0.2 mm-thick PES substrates (FS-1300), which were supplied by Sumitomo Chemical in Japan. The glass transition temperature and surface roughness of the bare PES substrate are 223 and 2.2 nm, respectively. The RF-magnetron sputtering system (RFS-1305A) was equipped in the passivation chamber of Ulvac's SOLCIET coater, and 6-inch ITO target was surrounded by the round cesium injector. The architecture is shown schematically in Fig. 1.

Prior to deposition, the chamber was evacuated to 8×10^{-4} Pa. Then, the argon flow rate was kept constant at 27 sccm and cesium vapor was emitted from cesium injector to the surface of target. The volume of cesium vapor was controlled by the temperature of cesium injector. Until the temperature of cesium injector was stable, we turn on the power of RF-magnetron and start to deposit ITO film on PES substrate.

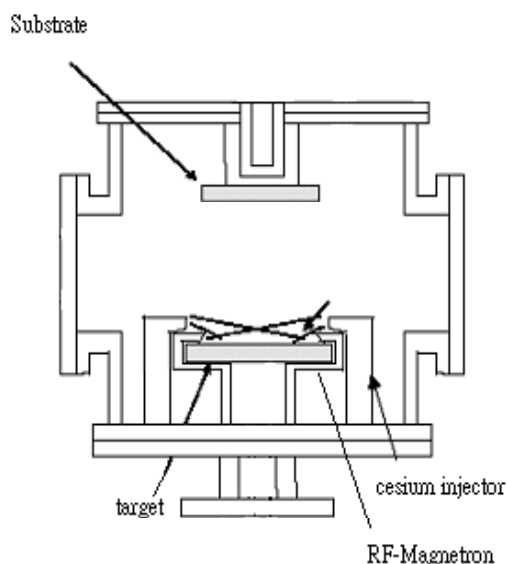


Fig. 1. Schematic diagram of the RF-magnetron and cesium injector equipments

In our previous experiments using RF-magnetron sputtering system, we found that 300 watt of deposition power has the lowest resistivity. At first, the deposition power was kept at 300 watt and temperature of cesium injector varied from 100 to 170 . Samples were prepared on these conditions, and then resistivity and transmittance were measured. Secondary, the temperature of cesium injector was set as the optimal value of 150 and deposition power varied from 50 watt to 450 watt. Resistivity and transmittance were also measured.

The transmittance of the film was measured using an UV-Vis spectrophotometer. The bare PES substrate has an average transmittance ~89 % in visible region. Surface roughness measurements were performed by AFM, and the resistivities were measured by a four-point probe method.

3. Results and Discussion

Figure 2 shows the resistivity of the ITO/PES films at various sputtering conditions. The line with square symbol represents the resistivity versus various cesium vapor temperature at constant sputtering power (300 watt). Deposition under 25 °C (the first point from left) means the process is normal RF magnetron sputtering without injecting cesium vapor. From the figure,

it shows the lowest resistivity, $4.3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, was obtained at 150°C . Compared to the resistivity of ITO films without cesium vapor, the resistivity decrease from $1.6 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ to $4.3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$. It is assumed that controlled amounts of cesium vapor injected onto the surface of ITO target would easily remove one electron from itself to target, and form an internal electric field. The field will help the sputtered ions to come out easily and the electrons in surface will make the neutral sputtered ions to become negative ion beam. This negative beam has higher kinetic energy caused by the potential difference between the substrate and target, will formed a smooth and dense ITO film and hence lower the resistivity.

The second line with triangle symbol in the figure 2 represents the resistivity of ITO deposited under different sputtering power and constant cesium injector temperature (150°C). It shows the films obtained at a power of 200-300 watt afford the lowest resistivity. We inferred that proper energy has been provided to form a low resistivity ITO film in this region. If the deposition energy is too low, the film may not well constructed.

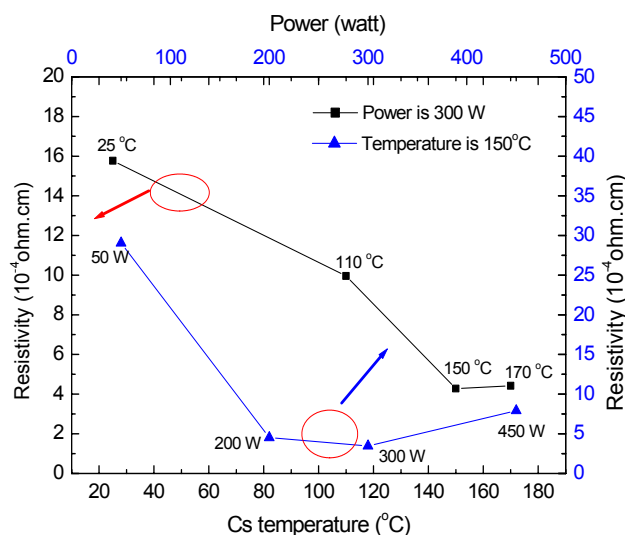


Fig. 2. Variations in resistivity of the ITO/PES films with different sputtering conditions.

Figure 3 depicts the transmittance of the ITO/PES films with different sputtering conditions. The line with square symbol represents the transmittance versus cesium vapor temperature at constant sputter power (300 watt). The first point from left means deposition at 25°C without injecting cesium vapor. From Figure 3, the highest transmittance in visible region near 85 % was also obtained at 150°C . Compared to the transmittance of ITO films without cesium vapor at 79 %, the transmittance has been enhanced considerably.

Another line with triangle symbol in figure 3 reveals the transmittance of ITO/PES versus different sputtering power at constant cesium vapor temperature (150°C). The line shows similarly transmittance in 50-300 watt.

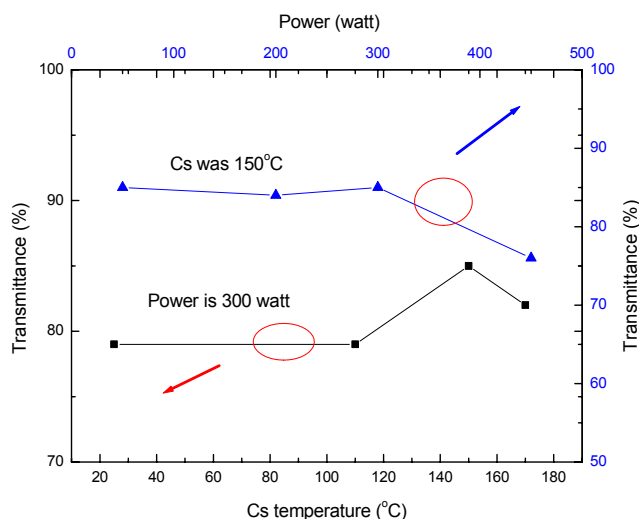
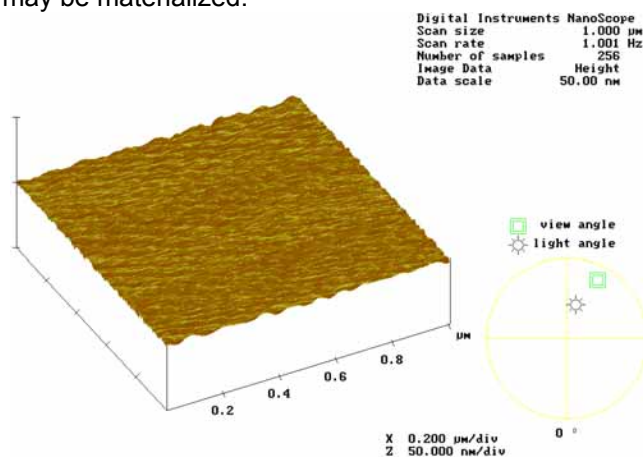


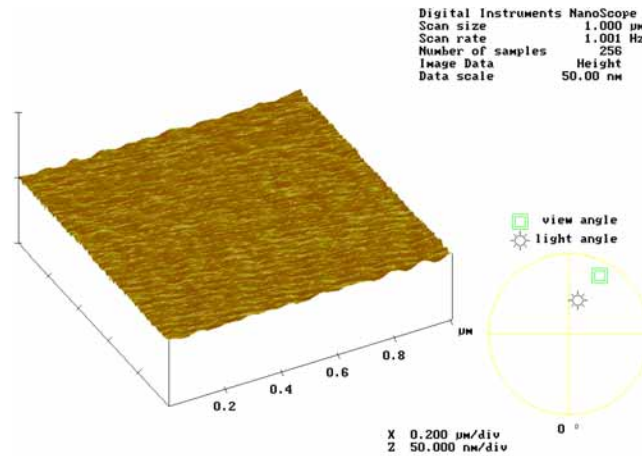
Fig. 3. Variations in transmittance of the ITO/PES films with different sputtering conditions.

Figure 4 shows the comparison of the surface roughness between the ITO/PES with cesium vapor under optimal condition and that without. From the figure, the ITO/PES sputtered under optimal condition has smaller Rms (root mean square) and Ra (average roughness) than that without Cs vapor.

In previous report⁷, the roughness has the influence in stability and efficiency of flexible organic light devices (FOLEDs). Hence the smooth ITO/PES film would improve the performance of FOLEDs. Besides, the low temperature technology also makes the FOLEDs manufacturing process feasible. ITO films can be applied onto different substrates included the low T_g (< 150 °C) substrates like PET. By using negative sputter ion beam technology, the substrate will not be damaged by the heat of sputtering process and the development of a variety of FOLEDs may be materialized.



(a) Without Cs vapor (Rms = 1.00 nm, Ra = 0.78 nm)



(b) Cs set at 150 °C (Rms = 0.95 nm, Ra = 0.74 nm)

Fig. 4. AFM images of ITO films deposited onto poly-ethersulfone substrate.

4. Conclusions

We demonstrated and corroborated previous reports that the negative sputter ion beam technology could indeed form a smooth ITO/PES thin film at room temperature. Optical and electrical properties of ITO/PES thin films can be significantly improved by introducing cesium vapor during RF-magnetron sputtering which provided without heating the substrate, the lowest resistivity of $3.5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ with the highest transmittance of 85 % in the visible region. The optimal condition for sputtering ITO film using the *negative sputter ion beam technology* as applied to PES substrate at room temperature was determined to be at the sputtering power of 300 watt and the cesium vapor temperature was set at 150 °C.

5. Acknowledgements

This work was supported by the National Science Council of Taiwan, Republic of China under the special grant of Applied Materials Inc (NSC 92-2623-7-009-006).

6. References

1. S. N. Lee, S. F. Hsu, S. W. Hwang and C. H. Chen, Curr. Appl. Phys. Vol. 4, p. 651 (2004).
2. T. Maruyama and K. Fukui, Thin Solid Films, Vol. 203, p. 297 (1991).
3. H. Haitjema and J.J.P. Elich, Thin Solid Films, Vol. 205, p. 93 (1991).
4. W. F. Wu, B. S. Chiou and S. T. Hsieh, Semicond. Sci. Technol. Vol. 9, p. 1242 (1994).
5. C. Nunes de Carvalho, G. Lavareda, E. Fortunato, P. Vilarinho and A. Amaral, Mat. Sci. Eng. B. Vol. 109, p. 245 (2004).

6. D. Kim and S. Kim, Surf. Coat. Technol. Vol. 176, p. 23 (2003).
7. F. Zhu, K. Zhang, B. L. Low, S. F. Lim and S. J. Chua, Mater. Sci. Engine. B85, p. 114 (2001).

参考文献

- ¹ S. Seki, Y. Sawada, T. Nishide, *Thin Solid Films*, 388, 22 (2001).
- ² M. Bender, J. Trube, J. Stollenwerk, *Appl. Phys. A*, 69, 397 (1999).
- ³ T. Futagami, Y. Shigesato, T. Yasui, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, 6210 (1998).
- ⁴ T. Maruyama, K. Fukui, *Thin Solid Films*, 203, 297 (1991).
- ⁵ V. Vasu, A. Subrahmanyam, *Thin Solid Films* 193/194, 696 (1990).
- ⁶ C. N. Carvalho, G. Lavareda, E. Fortunato, A. Amaral, *Thin Solid Films*, 427, 218 (2003).
- ⁷ K. Zhang, F. Zhu, C. H. A. Huan, A. T. S. Wee, *J. Appl. Phys.*, 86, 974 (1999).
- ⁸ K. Carl, H. Schmitt, I. Friedrich, *Thin Solid Films*, 295, 151 (1997).
- ⁹ Y. S. Kim, Y. C. Park, S. G. Ansari, B. S. Lee, H. S. Shin, *Thin Solid Films*, 426, 124 (2003).
- ¹⁰ M. A. Martinez, J. Herrero, M. T. Gutierrez, *Thin Solid Films*, 269, 80 (1995).
- ¹¹ N. Kikuchi, E. Kusano, E. Kishio, A. Kinbara, H. Nanto, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 19, 1636 (2001).
- ¹² F. O. Adurodiya, H. Izumi, T. Ishihar, *Thin Solid Films*, 350, 79, (1999).
- ¹³ H. J. Kim, J. W. Bae, J. S. Kim, *Surf. Coat. Technol.*, 131, 201 (2000).
- ¹⁴ J. Matsuo, H. Katsumata, E. Minami, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 161, 952 (2000).
- ¹⁵ M. H Sohn, D. Kim, S. J. Kim, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 21, 1347 (2003).