

PI/TiO₂ 複合薄膜之合成與物性化性之分析 研究及微波被動元件製作

學生：范瑋寒

指導教授：林鵬

國立交通大學 材料科學與工程研究所

摘要

本論文為利用溶膠-凝膠法製備PI/TiO₂複合薄膜，並對薄膜化學性質與物理性質作一探討分析。在化學性質方面，發現TiO₂結晶比例會隨著氣氛中氧分量的增加而增加，而隨著TiO₂的添加，PI薄膜的熱性質越差。在物理性質方面，將PI/TiO₂薄膜製作成MIM結構，以分析低頻電性。探討在不同摻雜量以及不同熱處理條件對電性之影響。發現薄膜在300°C熱處理就會有結晶產生，而熱處理氣氛的氧含量增加，介電常數會隨之增加。薄膜中TiO₂含量40wt%時有最大介電常數、介電損失與漏電流。

將商用PI薄膜與此介電薄膜分別做成微波濾波器，量測其高頻下之S參數，與Sonnet模擬比對，發現共振頻率負偏移，其原因為商用PI薄膜實際厚度小於設計厚度所致。PI/TiO₂複合薄膜做成之微波濾波元件，則因薄膜在製程中受到破壞，導致電極短路而失效。

A Study on PI/TiO₂ Hybrid Film and the Application on Microwave Passive Device

Student : Wei-Han Fan

Adviser : Dr. Pang Lin

Department of Material Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

PI/TiO₂ hybrid films have been fabricated by Sol-gel Process. The thermal property was going down with TiO₂ doping increased. However, the ratio of TiO₂ crystallization went up with oxygen atmosphere increased.

The film has been sandwiched by Cr and Pt as the top and bottom electrode to study its electrical properties. The relationships among doping concentration, curing temperature, curing atmosphere, leakage current and dielectric constant was discussed. The highest dielectric constant would be obtained when the film of TiO₂ doping concentration up to 40wt%. The films were crystallized at 300°C and its dielectric constant increased with oxygen atmosphere increased.

The S parameters of microwave filter fabricated by the commercial PI and dielectric film was measured. Then, the result of commercial PI was compared with Sonnet simulation, the preset films' thickness was less than simulated one. Then, the negative discrepancy between the

experimental central resonant frequency and the simulated one is found. Microwave filter fabricated by the dielectric film was failed because of the film were destroyed and electrode were short.



誌謝

七百多個研究生的日子伴隨著一本熱騰騰的論文，轉眼間就要劃下句點，畢業的喜悅與離別的惆悵讓人百感交集。在這條研究的路上，首先要感謝的就是林鵬教授，是您的引領下，才讓我有機會接觸奈米與高分子的世界，並從中學習到無數寶貴的經驗與知識。而在實驗上給予我許多幫助與建議的怡凱、昆平、俊安、偉誠、仁豪、思毅、適存學長，以及韋光華老師實驗室的孝尉、小朱、中彬學長，黃華宗老師實驗室的佩君學姐、旭昌學長在合成上給予我幫助，感謝張志揚老師以及澤民在微波模擬的協助，還有幫忙我 TEM 的繼聖學長以及電性量測給予我指導的亦中學長與工研院盧志權博士實驗室提供我儀器上的協助；陪我一起當開路先鋒，同甘共苦的雅君，聽我訴苦陪我看病的佳穎，一起努力、一起玩樂的日子是不容許忘記的。我們的舞台就要落幕，接下來就看良湘、奎府的表演了，期許你們能有更完美的演出。

感謝李正中學長、張志揚教授以及陳三元教授抽空前來指導口試，給我建議；最後要感謝我的家人給我鼓勵，以及泰彥在我最難熬的時候給我陪伴，讓我能無憂的完成碩士學位，未來，我也會謹守崗位，開創我的新天地。

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
致謝.....	IV
目錄.....	V
表目錄.....	IX
圖目錄.....	X
第一章 緒論.....	1
1.1 簡介.....	1
1.2 微波被動元件.....	2
1.3 薄膜式被動元件優勢與難題.....	3
1.4 高分子複合材料之前景.....	7
第二章 文獻回顧.....	10
2.1 溶膠-凝膠法應用於複合材料製成之介紹.....	10
2.1-1 溶膠-凝膠反應之背景與原理.....	10
2.1-2 溶膠-凝膠反應在有機無機複合材料上之發展.....	12
2.1-3 金屬烷氧化物的影響.....	15
2.2 聚亞醯胺的特性.....	16
2.2-1 聚亞醯胺的沿革與結構.....	16

2.2-2 聚亞醯胺的物性及化性.....	17
2.2-3 聚亞醯胺介面特性.....	18
2.2-4 聚亞醯胺介電與絕緣特性.....	21
2.2-5 聚亞醯胺/TiO ₂ 薄膜材料特性.....	24
2.3 聚亞醯胺之應用.....	26
2.3-1 聚亞醯胺在 IC 與構裝產業的應用.....	26
2.3-2 聚亞醯胺微波特性與濾波器應用.....	27
2.3-3 聚亞醯胺其他應用.....	29
第三章 實驗方法.....	38
3-1 實驗材料.....	38
3-1.1 薄膜製備與光阻材料.....	38
3-1.2 氣體.....	39
3.2 實驗設備.....	40
3-3 實驗步驟.....	40
3.3-1 溶膠凝膠法製備PI/TiO ₂	40
3.3-2 電容製備.....	41
3.4 微波濾波器之製備.....	43
3.4-1 基板準備.....	43
3.4-2 底電極與上電極黃光製程.....	43

3.4-3 底電極與上電極金屬製作.....	43
3.4-4 PI/TiO ₂ 介電層製作.....	44
3-5 特性量測.....	45
3.5-1 物性分析.....	45
3.5-2 電性分析.....	45
3-5.3 微波特性量測.....	46
第四章 結果與討論.....	52
4.1 前置實驗結果.....	52
4.2 薄膜成分與物理特性分析.....	55
4.2-1 薄膜成分與結構分析.....	55
4.2-2 熱性質分析.....	58
4.2-3 膜厚與TiO ₂ 添加量以及熱處理條件之關係.....	59
4.2-4 覆膜性與TiO ₂ 含量及熱處理條件之關係.....	60
4.3 電性分析.....	62
4.3-1 介電常數與TiO ₂ 添加量及熱處理溫度的比較 (氮氣氣氛下).....	62
4.3-2 不同熱處理氣氛對介電常數的影響.....	63
4.3-3 添加量及熱處理條件對介電損失的影響.....	64
4.3-4 不同熱處理條件下添加量對漏電流之關係.....	64

4.3-5 後熱處理對電性的影響.....	66
4.3-6 漏電流機制.....	67
4.4 微波元件製作與量測.....	70
4.4-1 以商用聚亞醯胺作為薄膜材料.....	70
4.4-2 PI/TiO ₂ 薄膜作為濾波器電容層製作結果.....	73
第五章 結論與建議.....	104
參考文獻.....	106



表目錄

表 1-1 整合式被動元件製作技術比較.....	9
表 2-1 聚亞醯胺常見商品結構.....	30
表 2-2 吸水率.....	31
表 2-3 聚亞醯胺與無機材料絕緣電氣特性比較.....	31
表 2-4 聚亞醯胺在半導體元件的用途分類.....	32
表 2-5 LPF、BPF、HPF、BRF 濾波器之常見用途.....	33
表 3-1 白金(Pt)薄膜鍍膜條件.....	47
表 3-2 鈦(Ti)薄膜鍍膜條件.....	47
表 3-3 鉻(Cr)薄膜鍍膜條件.....	47
表 4-1 氮氣氣氛下 膜厚與添加量之關係.....	75
表 4-2 300°C 持溫下 膜厚與添加量關係.....	75
表 4-3 不同熱處理條件下 介電常數與添加量關係.....	75
表 4-4 PI/TiO ₂ 薄膜以SE漏電流機制所求得之介電常數值...	76

圖目錄

圖 1.1 2000-2004 年全球手機用被動元件市場需求概況.....	9
圖 2-1 聚亞醯胺合成機制.....	35
圖 2-2 一般工程塑膠加熱變形與連續使用溫度圖.....	35
圖 2-3 極化機構與交流電場關係圖.....	36
圖 2-4 聚亞醯胺吸水後介電常數改變量.....	36
圖 2-5 anatase 結晶圖形.....	37
圖 3-1 實驗流程.....	48
圖 3-2 PAA/Ti(OEt) ₄ precursor sol 製備流程.....	48
圖 3-3 薄膜電容黃光製程步驟.....	49
圖 3-4 Cr/thin film/Pt/Ti/SiO ₂ /Si 結構電容.....	50
圖 3-5 BPF 設計製作流程.....	50
圖 3-6 氧化鋁基板清洗流程圖.....	51
圖 4-1 實驗流程.....	77
圖 4-2 PAA/Ti(OEt) ₄ 熱分析.....	78
圖 4-3 薄膜熱處理升溫曲線.....	78
圖 4-4 PI/TiO ₂ XRD 繞射圖.....	79
圖 4-5 冷鑲埋示意圖.....	79
圖 4-6 PI/TiO ₂ (10wt%) TEM 環狀繞射圖形.....	80

圖 4-7 PI/TiO ₂ (10wt%) TEM明視野圖像.....	80
圖 4-8 PI/TiO ₂ XPS光電子圖譜分析.....	81
圖 4-9 PI/TiO ₂ XPS C(1s)與N(1s)訊號分析.....	83
圖 4-10 PI/TiO ₂ Ti(2p) 訊號分析.....	84
圖 4-11 薄膜經蝕刻後 Ti(2p) 訊號分析.....	84
圖 4-12 PI/TiO ₂ 薄膜熱重分析.....	86
圖 4-13 膜厚隨添加量縮減趨勢.....	87
圖 4-14 AFM 圖形 PI/TiO ₂ -10wt%(air-300°C).....	88
圖 4-15 SEM切面圖 PI/TiO ₂ -10wt%(air-300°C).....	88
圖 4-16 AFM 圖形PI/TiO ₂ -10wt%(N ₂ -300°C).....	89
圖 4-17 SEM 切面圖形 PI/TiO ₂ -10wt%(N ₂ -300°C).....	89
圖 4-18 氮氣氣氛下介電常數與熱處理溫度關係圖.....	90
圖 4-19 介電常數與熱處理氣氛關係圖(300°C).....	90
圖 4-20 介電損失與添加量關係圖.....	91
圖 4-21 漏電流密度與電場關係圖.....	91
圖 4-22 0.3M/cm 電場下電流與添加量關係圖.....	94
圖 4-23 後熱處理漏電流密度與電場關係圖.....	95
圖 4-24 後熱處理電場 0.3M/cm 下電流與添加量關係圖.....	97
圖 4-25 經後熱處理與未經後熱處理漏電流與電場 0.3M/cm 下關	

係圖	97
圖 4-26 薄膜未經烘烤前 FT-IR 分析	98
圖 4-27 薄膜經烘烤後 FT-IR 分析	98
圖 4-28 PI 薄膜以 $\ln(J/T^2)$ 對 $E/2$ 做圖	99
圖 4-29 金屬與介電材料理想接面能帶圖	100
圖 4-30 N ₂ -300°C 下 不同 TiO ₂ 對 $e\phi_B/kT - \ln A^*$ 和漏電流密度關 係圖	100
圖 4-31 濾波器光罩圖形	101
圖 4-32 濾波器實作結果 OM 圖	101
圖 4-33 薄膜式濾波器理論模擬圖	102
圖 4-34 薄膜式濾波器量測結果圖	102
圖 4-35 二階濾波器厚度變化對頻率飄移變化圖	102
圖 4-36 PI/TiO ₂ 薄膜濾波器實作結果 OM 圖	103
圖 4-37 PI/TiO ₂ 薄膜濾波器實作結果局部圖	103

第一章 緒論

1.1 簡介

隨著科技高成長的速度，以及工商社會快速的腳步，使得人與人之間，必須依賴通訊產品作為連結，自 20 世紀開始微波通訊的重要性即被重視，根據工研院經資中心(IEK)的研究結果顯示，2003 年我國通訊設備產值達 2,184 億新台幣，較去年成長 19%，主要成長動力為無線通訊設備，如行動電話、無線區域網路(WLAN)、全球衛星定位系統(GPS)等[1]，在發展上若能突破材料的侷限，其未來將不可限量。



奈米材料開始於 20 世紀的 80 年代，自 1987 年日本豐田研究所開發出耐綸 6 和黏土的奈米高分子複合材料之後，從而開啟高分子無機複合材料的研究風潮，由於材料是 21 世紀產業發展的動力，也是整體產業的基礎，如何將新創出的複合材料找出適當的應用，成了當前發展的大趨勢。

若能將複合材料應用於微波通訊元件，對於科技的突破，將是一大貢獻。

在本實驗中，將探討有機無機奈米複和材料PI/TiO₂的製作與成分分析、電氣特性以及在微波被動元件上的應用。

1.2 微波被動元件

無線通訊已成為明星產業，而射頻技術在無線通訊中更佔有舉足輕重的地位，無論主動以及被動元件，都有很大的發展。

而目前無線通訊產業以行動電話為主，為迎合手機小型化、輕量化與功能化的趨勢，輕薄短小勢在必行，圖 1-1 所示為近年全球手機用被動元件之需求概況，2003 年在彩色及照相手機、與換機需求帶動下，在未來幾年可見無線主被動元件市場的春天[2,3]。

無線通訊用被動元件包含雙工器、電阻器、電容器、電感器、天線、濾波器、與振盪器等。手機用電阻、電容、與電感皆朝小尺寸的晶片型與表面黏著型(SMD)產品發展，目前並以 0402 為主要規格，並朝向模組化設計開發；其中手機用濾波器，以 SAW 濾波器的尺寸最大，目前主流規格為 2520 (2.5×2.0mm) [3]。

被動元件在電子產品電路中，佔據最大使用面積與數量，如何將 IC 製程的主動元件以及非 IC 製程的被動元件整合，進而達到縮小體積的目的，成為另一重要趨勢。

整合性被動元件除了可大幅降低被動元件於電子產品中所使用數目與佔用面積，且對於提高電子產品系統可靠度與高頻特性有很大的助益，在多晶片模組部份，主要含有 Multi Chip Module by Lamination(MCM-L)、Multi Chip module cofire(MCM-C)、Multi chip

modular by thin film Deposition(MCM-D)三大類[4]。

在 MCM-L 以及 MCM-C 目前發展重點著重於以 LTCC 技術為主，受限於 Co-fire 技術的發展，在不同材料間共燒的問題有待克服，並需有效降低製程成本並廣泛建立電路設計之資料庫，而不同材料系統之整合也有待克服。而 MCM-D 則以薄膜式被動元件為主，但其元件效應有待提升。

1.3 薄膜式被動元件優勢與難題

過去在電子產品體積未強調輕薄短小的時候，各類被動元件事實上是各司其職，而隨著電子產品功能的複雜化，被動元件就必須被整合，以利於產品縮小化的製程。

IPC (Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits) 對多晶片模組依製程加以分類(IPC-MC-790)，其主要的類型有[4]：

1、MCM-C：利用網版印刷法製作金屬導電層、電阻及電容元件，再將各層以疊壓及共燒法製成含被動元件的多層共燒陶瓷基板。依製程中所使用之燒結溫度高低，此法又可分為高溫共燒陶瓷技術(HTCC)及低溫共燒陶瓷技術(LTCC)。

2、MCM-D：將非強化介電材料鍍製於矽晶、陶瓷或金屬以作為基板，由於使用薄膜製程，可以將 10 μ m 的金屬線鍍製於基板上。

3、MCM-L：此種多晶片模組是以積層式印刷電路版的方法製成，主要使用的材料有 Epoxy、Polyimide 等聚合物。表 1-1 為對 MCM-C、MCM-D 以及 MCM-L 技術作一比較。

MCM-D(Multi-Chip Module by thin film Deposition)，主要利用電路設計之方式縮小電路的連線，主體結構於一微波電路基板上，以薄膜技術成長一或多層之介電薄膜，如此便可設計出多層的導體與電阻層，而於通訊元件所需的傳輸線、電阻、電感或電容上都可以MCM-D製作。目前國內於此技術之發展仍以單層金屬，至多外加一層電阻薄膜或介電薄膜，而對介電層之選擇多以 Ta_2O_5 、 TiO_2 或 Al_2O_3 等材料為主。



由於使用頻率不斷提升，MCM-D 中的介電層最好能有多種變化，以因應不同的元件需求與不同頻率的使用，然而就材料的觀點而言，不同介電常數代表不同之材料使用，如何於積體化元件中製作不同介電常數之介電層都是一大課題。現今製程中，於高介電部分之材料多半使用氧化物作為介電層之材料，而氧化物於製程中，薄膜介電層之控制較為複雜，厚度控制上亦有所困難，且無法製作厚度較厚之介電層，如此對於電路設計上有一定的困擾。於耦合器等元件而言，為求介電層厚度增加及製程方便性，目前可使用PI(Polyimide)作為介電層之材料。PI 具有穩定性佳及高頻特性等優

點，但其介電常數太低。對於其他元件之應用上，將使得元件尺寸增加，不符合小型化之需求且對於其他應用上有其電路設計上之限制。

高分子膜於製程上有其一定的優勢，但於高頻介電性質上卻有其限制。故若能有效應用氧化物與高分子複合材料之特性，尤其是藉由奈米氧化物之添加來改變介電層材料之介電常數，將對電路設計及製程上有很大的幫助。

使用奈米複合膜將可藉由控制內部奈米氧化物之固含量變化來改變介電膜層之介電常數，藉此提升高分子膜之介電常數，且高分子膜製程方便，若能有效應用於前述之通訊用元件中，將有助於產品性能及體積所小之方向提升。

於PCB技術之內埋式電容對此以多加討論並已推出產品，DuPont公司已成功將BaTiO₃均勻混合於Polyimide並塗佈在銅箔上，其介電常數可在1GHz下達到16，膜層厚度為16μm；3M公司已開發BaTiO₃填入Epoxy環氧樹脂中可將介電常數提高到22，膜層厚度約5~25。其中最引人注意的是美商Rogers公司推出之High Frequency Laminates材料，採用ceramic與woven fiber-glass添入PTFE中，並採用RCC(Resin Coating Cu Foil)技術製備而成之基板，號稱具有低高頻損失特性，並可應用之頻率範圍高達30-40GHz。而國內工

研院材料所也開發出利用氟系高分子添入陶瓷氧化物、PPO/Epoxy/GF等高頻通訊基板，介電常數多半介於3~4之間。而於高介電常數之研究上，工材所也嘗試於Polyimide採用物理方式中混入TiO₂及BaTiO₃等氧化物，有效的將介電常數提升到12。

但上述之開發存在有幾項問題，首先上述材料多屬於厚膜製程且重心偏重於內埋式電容與高頻基板方面，對於高頻薄膜型被動元件之應用上所產生之膜厚太大，無法符合縮小元件尺寸之要求。第二於高頻量測部分之數據上有待商榷。一般PCB材料進行介電常數量測多於低頻下進行，後再以外差法推斷其高頻介電特性。根據理論得知，材料於不同頻率會產生不同的極化機制，極化機制的改變會影響其介電常數的改變，故無法以低頻介電性質來推斷高頻介電性質。但目前個人通訊元件，如bluetooth與WLAN的頻段使用約為2.45GHz，個人行動電話使用的頻段為900MHz-1300MHz，對於上述材料之應用尚屬於較低頻率範圍且使用頻寬較大，低頻量測數據尚可提供電路設計者進行電路設計，但未來進入3G通訊時代，使用的頻率向上提升與頻寬的縮小，必須更加精確的量測其介電性質。

1.4 高分子複合材料之前景

在科技的帶動下，有機無機複合材料，因具有有機高分子的加工特性與韌性，兼擁有無機材料的強度與耐熱性，已成為新的趨勢。而混成的材料以分子程度的共價鍵、離子鍵、氫鍵或凡得瓦耳力作為鍵結依據，反應型態可分為溶膠-凝膠(Sol-gel)法，以及混合法，其中因溶膠-凝膠(Sol-gel)法可克服巨觀上相分離的問題，故最為常使用。

1955年美國杜邦(Du pont)公司的Edward與Robinson發展出了由脂肪族二胺與芳香族二甲酯融熔聚縮合而得的脂肪族聚亞醯胺之後，開啟了高分子應用於半導體相關製程的另一里程。聚亞醯胺(PI)是一種藉由二段式合成的高分子材料，可藉由預先聚合成溶液狀的PAA來保存及加工，待需應用於元件時，再藉由加熱或化學觸媒的方式脫水，得到聚亞醯胺。而這種易保存及易加工的特性，讓聚亞醯胺在高科技產業中，有著重要的地位。加上具有優異的熱安定性及良好的機械、電氣及化學性質，使其成為高性能高分子材料的首選。

聚亞醯胺因具有低介電、高耐熱、低反應性以及易加工等特性，近幾年來，常被當作複合材料的基材，與無機氧化物進行複合加工反應。聚亞醯胺複合材料於1990年由Angelo等人第一次成功的加入了metal/metal oxide partical，之後[5]，便廣泛的被討論，應用的層面相當廣泛，在半導體以及光電領域上皆有被研究。

本實驗將針對聚亞醯胺與TiO₂的複和薄膜做一探討，第一章為緒論，說明產業概況以及材料重要性，作為決定研究方向的依據。第二章為文獻回顧，針對PI/TiO₂薄膜的合成方法，以及發展歷史做一介紹，再探討薄膜特性以及應用。第三章為實驗方法，詳述本實驗之製程、儀器介紹，以及元件之製作。第四章為結果與討論，以本實驗之製程方法得到之PI/TiO₂薄膜做成分、物性、電性以及元件特性討論。第五章為結論與建議。

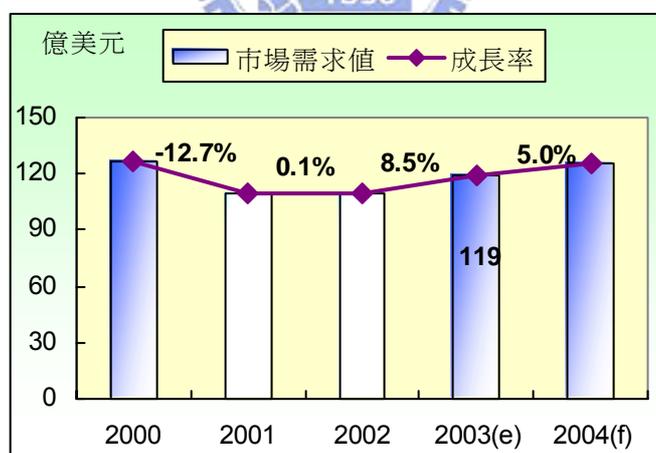


表 1-1 整合式被動元件製作技術比較

比較因素 \ 技術型態	MCM-L	MCM-C	MCM-D
Size and weight	○	●	●
Interconnection density	○	●	●
Electrical delay	○	○	●
Electrical noise	●	●	●
Power consumption	○	○	●

● =最佳 ○→○→●=改善中 ○=最差

資料來源：電子構裝技術聯盟通訊月刊，工研院經資中心 ITIS 計畫



資料來源：工研院 IEK ITIS 計畫 (2003/08)

圖 1-1 2000-2004 年全球手機用被動元件市場需求概況

第二章 文獻回顧

2.1 溶膠-凝膠法應用於複合材料製成之介紹

2.1-1 溶膠-凝膠反應之背景與原理

19 世紀中期，Ebelmen和Graham等人分別研究以四乙氧基矽烷 (tetraethoxysilane, TEOS) 在酸性環境下水解得到 SiO_2 之玻璃材料 [6,7]。1950 年，Roy 等人利用溶膠-凝膠法將 Al、Si、Ti、Zr 等合成 Al-Si-Ti-Zr 系陶瓷複合材料，並於凝膠形成時，能達到高度的均勻度 [8]。1971 年，Dislich 以溶膠-凝膠法，將金屬烷氧化物轉變為無機玻璃 [9]。而將無機玻璃混入有機高分子中，發展出有機無機複合材料 (hybrids materials)。本實驗即利用溶膠凝膠法製備 PI/TiO₂ hybrid film。



所謂溶膠(sol)是指粒徑在 1-100nm 間的膠體粒子均勻分散在溶液中；而凝膠(gel)是指一平均鏈長約為 μm 級的高分子鏈，與 nm 級的孔洞交聯結合而成之網狀架構 [10]。

溶膠-凝膠法(sol-gel method)係將分散之膠體顆粒加以交鏈化，或金屬前驅鹽經水解(hydrolysis)、聚縮合(polycondensation)而得到網狀結構物。而製備 PI/TiO₂ hybrid film 主要包含五個程序 [11]：

1. 水解與聚縮合反應(hydrolysis and polycondensation)
2. 凝膠化(gelation)

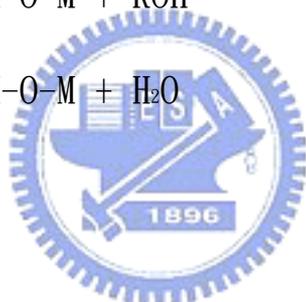
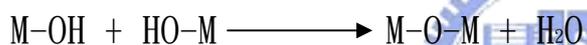
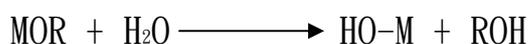
3.陳置(aging)

4.乾燥(drying)

5.熱處理(thermal treating)

1. 水解與聚縮合反應(hydrolysis and polycondensation)

將金屬烷氧化物等起始物與水混合產生水解，在催化劑的催化下進行縮合反應，並釋放出水分子或醇類。主要反應式如下：



2. 凝膠化(gelation)：

在水解與聚縮合反應之後，需讓分子與分子間進行交鏈，形成三度空間的網狀結構。凝膠形成時間約從數小時至數天不等，而網狀結構的致密度會隨陳置時間增加而增加。

3. 陳置(aging)：

凝膠形成之後，仍需一段陳置時間，此時聚縮合反應雖較為緩慢，但仍繼續進行，使反應趨於完全，而網狀結構更為致密。

4. 乾燥(drying)：

乾燥為清除殘餘溶劑，若此時孔洞大小分部不均勻，或溶劑蒸氣

壓太高，則會造成凝膠破裂的情況發生。

5. 熱處理(thermal treating)：

熱處理即是將形成的結構，藉由熱能的供給，使其產生相變化或結晶。一般常分為 annealing 或 curing 二種。

2.1-2 溶膠-凝膠反應在有機無機複合材料上之發展

溶膠-凝膠反應在有機無機複合材料上之發展，於 1985 年 Wilkes 等人首先將 TEOS 在酸性條件下水解成 $(\text{SiO}_2)_x$ 之無機玻璃，成功混入低分子量的聚二甲基矽氧烷 (polydimethyl siloxane) 製成複合材料；且發現在酸性含量越高的環境下，混合越勻相 (homogeneous) [12]。

1989 年，Saegusa 將 PVP (poly(alkyloxazoline)-vinyl polymer) 有機高分子與 TEOS 水解成 $(\text{SiO}_2)_x$ 之無機混成玻璃進行研究，並於 PH=5 條件及室溫環境下，反應 10 天可得到複合材料。利用 NMR 與 IR 鑑定結構並發現，PVP 是靠 CO-鍵與無機玻璃結合形成緊密鍵結 [13]。

1990 年 Nandi 等人成功的將 Cr、Fe 的 nanoclusters 摻雜於 PAA (polyamic acid) 中 [14]，隔年，再摻入 TiO_2 以及 SiO_2 。並佐以熱分析結果，得知 SiO_2 可提升 PI 的熱性質 [5]。

1994 年 Tripathi 等人，利用 sol-gel 法，將合成的 BaTiO_3 sol 溶液加入經 ammonia 處理過的 polyamic acid salt 中，利用 MIM 結構，量測電

容與介電損失，發現摻雜BaTiO₃可使介電常數提升至6，並得到較小的介電損失[15]。

1995年 Saegusa 提出針對有機無機混成材料的理論，定義“Hybrid”是屬於分子層次的混合，並說明為避免相分離的三種不同鍵結型態：(1)有機高分子與無機高分子間有氫鍵的形成 (2)有機高分子與無機高分子間有共價鍵的形成 (3)綜合上述二者，又以第三種鍵結結構為最佳[16]。

1999年 Wai-Yue Ng等人，成功的在polyimide中導入 [Ru(tpy)₂]²⁺ 並針對此一複合物在發光二極體上之電性與光學特性應用探討 [17]。

2003年 Pei-Chun Chiang 將TiO₂與polyimide的Hybrid film作一系列的電性分析，並發現在空氣氣氛下，300°C持溫10小時，利用TEM分析發現，可得到anatase的TiO₂，而熱性質會隨著TiO₂的添加而下降，且XPS表面分析顯示表面成分中含有TiO₂的量會隨添加量的增加而增加[18]。

2003年 Waner 合成出 PI-Ag，期望能改善聚亞醯胺在半導體製程中，與銀電極附著性不佳的問題，證實 PI-Ag 複合物可增加與銀電極的附著性。以及 Tamai 合成出 PI-Pt 的 hybrid film，並對其特性作分析及研究[19,20]。

目前溶膠-凝膠法在PI/TiO₂ hybrid film的製備方面，主要的優缺點如下[10,21,22]：

1. 原料純度較傳統法高。
2. 前驅物(precursor)為液體，製備溫度低。
3. 混合層次屬於分子層級，故不易有相分離(phase separation)的現象發生。
4. 產物大部分為均質(homogeneous)，具較佳光學性質，也適合光學材料的應用。
5. 可精準控制材料結構以及有機、無機分子比例，達到可調整材料特性的目的。
6. 可補足無機玻璃反應高溫導致加工困難的不足。
7. 與其他薄膜製備方式(CVD 化學氣相沉積、PVD 物理氣相沉積)比較，薄膜製程簡單，且易於在大表面積基材上覆膜。

雖然溶膠-凝膠在PI/TiO₂ hybrid film的製備有許多優點，然而在製程上仍有需要克服的地方，如下所示：

1. 反應製備所需時間較長
2. 溶膠-凝膠反應在乾燥的過程中，因材料收縮應力不同，會產生龜裂的情況。
3. 原料成本較傳統材料貴。

2.1-3 金屬烷氧化物的影響

金屬烷氧化物的反應性與軌域的飽和度有著密切之關係，如 Al、Ti、Zr、Ta、Si 等金屬烷氧化物中，如 Si 因具有較小的反應性，而被廣泛的研究[23-28]。其原因為 Si 軌域為半填滿狀態，非常穩定，使得反應性被大大的降低。

過渡金屬的烷氧化物活性大，導致水解縮合速率不易控制，在反應過程中，容易產生沉澱或相分離，可利用長碳鏈的金屬氧化物為起始劑或加入螯合劑來控制反應速率。

1955 年 Bradley 等人由實驗得知，Tetraethoxide(四乙氧基鈦)在有水的乙醇中，會快速反應成六配位的 $\text{TiO}(\text{OEt})_2$ (titanium oxide-ethoxide) [29]，而與 1953 年 Minami 等人在有水丁醇中的實驗相比[30]，有更高的反應速率，故可選擇，碳鏈長度比起始物長的溶劑來抑制反應性。

本研究利用螯合劑的添加，使反應能避免沉澱與相分離的情況。1988 年 M.Guglielmi 的文獻中指出，glycols(二醇)、organic acid(有機酸)以及 β -diketone(β -二酮)為較佳之螯合劑[31] 官能基。其中具有 β -diketone(β -二酮)官能基之螯合劑，可與 PAA 有較佳之互溶性，故本研究選擇 2-4pentandione(乙炔丙酮)作為鈦金屬螯合劑。

2.2 聚亞醯胺的特性

2.2-1 聚亞醯胺的沿革與結構

聚亞醯胺為含有亞醯胺基之高分子材料，早於 1908 年，Bogert 與 Renshaw 就以 4-胺基鄰苯二酸酐(4-amino-phthalic anhydride)或 4-胺基鄰苯二酸二甲酯(dimethyl-4-aminophthalate)，進行分子內融熔聚縮和反應(intramolecular melt polycondensation)，分別脫去水與甲醇而形成聚亞醯胺。1955 年美國杜邦(Du pont)公司的 Edward 與 Robinson 發展出了由脂肪族二胺與芳香族二甲酯融熔聚縮合而得的脂肪族聚亞醯胺，並將其申請專利[32]。

1959 年由 Sroog、Endrey 以及 Abramo 等人，合成出芳香族聚亞醯胺，並克服脂肪族聚亞醯胺分子量不高的問題，並於 1961 年發展其商業化製程，並正式推出聚亞醯胺之商品，分別為 Kapton(薄膜)、Vespel(塑造)、及 Pyre-ML(電線絕緣體)[33]。後續不斷開發出不同特性之聚亞醯胺商品，常見的商品結構即如圖 2-1 所示[34]：70 年代聚亞醯胺因平坦化特性優於傳統無機材料，而開始被使用於電子構裝產業，80 年代以後，隨著電子產業的蓬勃發展，科技產品對輕薄短小的需求與日劇增，聚亞醯胺因具有優異的耐熱性、化學穩定性、機械性質與電氣特性，在電子資訊產業上的地位也日益受到重視。

聚亞醯胺除了上述優點，在薄膜製程觀點評估，有容易加工之特

性，這也是聚亞醯胺會被廣泛應用的原因。聚亞醯胺是一種經由二段式合成的高分子材料，可以先預聚合成溶液狀的 PAA(polyamic acid) 來保存，於製程中應用於元件後，再進行熱加工或化學觸媒方式，脫水而形成聚亞醯胺。圖 2-2 是聚亞醯胺合成的機構[34]。

2.2-2 聚亞醯胺的物性及化性

1. 對溫度的敏感性低

聚亞醯胺可在 250°C~300°C 下長時間使用，耐熱溫度高於 400°C，部分產品更可達 500°C 的耐熱高溫，圖 2-3 是一般工程塑膠的加熱變形與連續使用溫度圖[34]、可看出聚亞醯胺的耐熱性均高於一般塑膠，而由於聚亞醯胺分子鏈有很高的剛硬度(rigidity)，所以通常不具有明顯之玻璃轉換溫度(Tg)。聚亞醯胺除了對高溫有很好的忍受度之外，也可耐極低溫，在液態氮的溫度下也不會產生脆裂。

2 化學特性

聚亞醯胺對化學藥品具有高的抵抗性，不會溶於一般溶劑中，只會被強鹼所侵蝕，像是 KOH、NaOH、LiOH 等無機鹼，或是聯氨(Hydrazine)等有機鹼；在半導體製程上，為了元件可靠度的考量，通常會選擇聯氨(Hydrazine)之類的有機鹼當做聚亞醯胺的蝕刻液。

3. 高吸水性

聚亞醯胺在電子產業的應用上，最大的問題為其吸水性，因聚亞

醯胺分子結構比一般高分子具有較高的極性，而導致吸水性高於一般高分子材料。吸水性對元件所使用的金屬會產生腐蝕，進而影響可靠度，若聚亞醯胺分子中含有氯離子等不純物，更會加速腐蝕的速度使元件壽命減短。要減低元件吸水特性，可使用對稱性較高的單體結構，增加高分子的結晶性，使水分子吸附及擴散的現象減低，也可在聚亞醯胺的分子主鏈中導入剛性結構，或引入疏水(Hydrophobic)取代基，來降低聚亞醯胺的吸水性。另外也有人針對亞醯胺化過程作探討，找出最佳製程，使聚亞醯胺分子在亞醯胺化過程中，達到充分而緊密排列，降低自由體積，減低吸水性。表 2-1 為不同聚亞醯胺類型之吸水率[34]。



2.2-3 聚亞醯胺介面特性

聚亞醯胺應用於元件上會有介面的問題，而在沉積薄膜的過程中，可依據材料特性與方法的不同，概括分為以下四種：簡單附著、擴散附著、通過中間層附著與通過宏觀效應附著[35,36]。

簡單附著：

薄膜和基板利用凡得瓦耳力結合，中間會形成一清楚的介面，當相似或相容的表面接觸時，會因較小的介面能而薄膜附著能力較佳，反之，當二個不相似或不相容的表面接觸時，則會因介面能較大而附著不佳。

擴散附著：

藉由二個固體間相互擴散或溶解，形成一介面不明顯區域，增強附著。

通過中間層附著：

在薄膜與基板間，形成一層化合物中間層而附著。其化合物可能是基版與薄膜中元素組成，也可能是其中成分與環境氣氛所形成。在薄膜製程中，要形成中間層附著通常會採用易氧化之金屬，如：Ti、Cr、Mo、Ta 等，製程方法多為在基板上先沉積此類活性金屬當做過渡層，再繼續沉積所需之薄膜。Polyimide 與金屬間多使用此種方法，來增加附著力。



通過宏觀效應：

最明顯的例子即機械鎖合，利用基板的微孔或微裂，使入射原子進入其中，形成機械鎖和。

影響薄膜附著力的因素很多，主要有：

材料特性的影響、基板的表面型態以及沉基的過程。對簡單附著來說，需將表面能較小的薄膜材料覆蓋在表面能較大的薄膜基材上，藉以產生較好的浸潤性；而聚亞醯胺與金屬材料相比，通常具較小的表面能，為了要將金屬附著於聚亞醯胺表面通常需借助幾種方式，如：對聚亞醯胺表面進行活化處理、擴散附著、通過中間層附著以及

沉積速度的控制等。

Chou 等人於 1984 年利用 XPS 對 Cr 蒸鍍於 PI 之研究中發現，當 Cr 蒸鍍於 PI 上時，C=O 鍵的 C 1s 訊號會快速下降，而 Cr 2p 軌域之鍵結能，會伴隨著氧化鉻的產生而出現[37]。

1988 年 Haight 以 HR-EELS、XPS、LR 光譜等分析，證實 C=O 雙鍵會被 Cr 打斷，形成 Cr-O-C 的新鍵結，並有電荷由 Cr 經 O 轉移至 C 上。經定量計算發現，應是 Cr 與 PMDA 酸基反應，導致 C=O 鍵的 C 1s 訊號快速下降[38]。

Sung-Chang Chio 等人於 1999 年指出，將 PI 薄膜經 ion assisted reaction(IAR)活化處理後，可改善其附著力。並利用 XPS 分析，得 C-O-H 以及 C=O 會被 IAR 激發至表面，扮演接受電子的角色，與所提供電子的金屬結合，達到增強附著的效果[39]。

Sun-Young Kim 等人於 2001 年發現，利用通過中間層附著的方法，可增加 PI 與金屬的附著性。在 PI 與 metal 中間加入 Cr，利用拉力測試發現，確實可增加附著力[40]。

Ramos 於 2002 年利用 CNDO model 計算結果證明，metal/polyimide interfacial 之間，主要是化學鍵結的作用，證實前述各學者利用光譜分析得到金屬與 PI 介面的關係[41]。

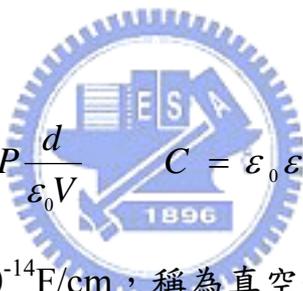
2.2-4 聚亞醯胺介電與絕緣特性

聚亞醯胺之所以會被廣泛選用在電子產業，除了加工製程的簡便、耐熱性以及製程成本低廉之外，最重要的因素，為優良之電氣特性。以下將針對PI/TiO₂ hybrid film(聚亞醯胺/奈米二氧化鈦複合薄膜)之介電與絕緣特性作一探討[42-48]。

1. 介電特性

介電特性是由極化造成，在二電極板間夾有PI/TiO₂ hybrid film，則在V電壓下，PI/TiO₂ hybrid film會因外加電場而產生極化量P，

此時電容量為：


$$\epsilon_r = 1 + P \frac{d}{\epsilon_0 V} \quad C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}$$

$\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14} \text{F/cm}$ ，稱為真空介電常數。

ϵ_r 即為PI/TiO₂ hybrid film的介電常數。

PI/TiO₂ hybrid film具有許多分極機構，依序為電子極化、原子或離子極化、偶極矩極化以及空間電荷極化。

若外加電場為交流電場，隨著交流電場頻率增加時，空間電荷極化、偶極、離子等極化會依次消失，因此介電常數將隨著交流電場頻率增加而降低。圖 2-4 為四種極化機構與交流電場頻率的關係圖。

聚亞醯胺的介電常數一般介於 3.2~3.5 之間，本實驗藉由PI/TiO₂ hybrid film的製備，對薄膜介電常數有更深一步的探討。

2. 介電損失[49]：

薄膜電容因不為理想電容，所以應看成電容 C 和電阻 R 並聯，因此除了 $I_c = \omega CV \cos(\omega t)$ （通過電容的電流）外，還會有 $I_R = V \sin(\omega t/R)$ 。V 和 I_c 有 $\pi/2$ 的相位差， I_R 和 V 同相，因此 I_c 和 I_R 也有 $\pi/2$ 的相位差。如圖所示，因此可知 I_R / I_C 比例有一個 \tan 關係：

$$\tan \delta = \frac{i_R}{i_C}$$

相位差的產生將導致電路能量的損失，損失最大值發生在極化鬆弛週期與外加電場週期相同時，其中 δ 稱之為損失角(loss angel)，而 $\tan \delta$ 稱為散逸因子(dissipation factor)，是表示一個介電材料損失大小的參數。

散逸因子($\tan \delta$)與相對介電常數(ϵ_r)的乘積稱為介電損失因子(dielectric loss factor)，而電容在使用時的能量消耗和本身的介電常數、介電損失因子及頻率有關。而介電損失主要成因有三種：(a)電子極化損失(electron polarization losses)；(b)離子振動與變形損失(ion vibration and deformation losses)；(c)離子遷移損失(ion migration losses)。

聚亞醯胺介電損失約在 10^{-3} 等級，為兼顧不同特性需求，如製程容易等，使其成為一良好之薄膜材料。

3. 絕緣特性：

介電強度(dielectric strength)是指介電材料還能維持其絕緣性，所能忍受的最大電場強度，當介電材料因超過可忍受之電場強度而損失絕緣性時，稱之介電崩潰(dielectric breakdown)。介電強度越大的材料，絕緣特性越好。

而一般薄膜的漏電流機制可分為下列幾種[50-52]：

- (i) 歐姆電流(Ohmic Current)
- (ii) 離子傳導(Ionic Conduction)
- (iii) 空間電荷限制傳導(Space Charge Limited Conduction)
- (iv) 穿遂效應(Tunneling Effect)
- (v) 蕭特基發射(Schottky Emission)
- (vi) 普爾-法朗克放射(Poole-Frenkel Emission)
- (vii) 本質傳導(Intrinsic Conduction)

本實驗可藉由探討介電常數、介電損失以及漏電流機制，了解PI/TiO₂ hybrid film膜層結構與缺陷，進而增加PI/TiO₂ hybrid film的電氣特性。表 2-2 是聚亞醯胺與無機材料絕緣電氣特性比較[53]。

PI/TiO₂ hybrid film的電氣特性會隨著亞醯胺化條件及吸水率而改變，當亞醯胺化不完全或PI吸收水分時，介電常數會增加 10-20%，而絕緣特性也會相對下降。圖 2-5 是polyimide吸水後介電常數的改變

情形[34]。

2.2-5 聚亞醯胺/TiO₂薄膜材料特性

二氧化鈦(Titanium dioxide)在天然礦物質中，主要分為銳鈦礦(Anatase)、板鈦礦(Brookite)以及金紅石(Rutile)三種結構。在二氧化鈦三種結晶型態中，Rutile 以及 Anatase 結構皆是屬於正方晶形(tetragonal) [54-58]，即每一個鈦原子被六個氧原子所包圍，形成了正八面體的結構。Anatase 結構如圖 2-6 所示。每個八面體結構有四個別跟其他八面體共用，單位晶包如圖 2-6 所示，有四個 Ti 原子，八個氧原子，其中 $a=b=3.783$ ； $c=9.150$ ，理論密度為 3.9。

2000 年 W.F.Zhang 等人，利用溶膠-凝膠法製作奈米二氧化鈦粉末，以及分析其微結構。分別以一小時 100°C 到一小時 800°C 等不同溫度熱退火，探討二氧化鈦奈米粉體成相過程，發現 300°C 熱退火後，即能用 XRD 鑑定出含有 Anatase 結構。而到了 600°C 時，則 Rutile 與 Anatase 二相會共存，700°C 以上，即僅存 Rutile 結構[59]。

將二氧化鈦利用溶膠-凝膠法製程，製作PI/TiO₂薄膜始於 1990 年 Nandi 等人[5]。2003 年 Pei-Chun Chiang 等人，正式將PI/TiO₂薄膜作一系列的的特性分析，並發現在空氣氣氛下，300°C 持溫 10 小時，可用 UV-VIS 以及 FT-IR 鑑定聚亞醯胺以及 TiO₂ 的存在，利用 TEM 分析發現，可得到 anatase 相之 TiO₂。但 XRD 的分析並不足以顯示此一結果，

而熱性質可藉由TGA分析得知，會隨著TiO₂的添加而下降，且XPS表面分析顯示，聚亞醯胺/TiO₂薄膜表面含有的TiO₂比例少於添加比例，表面TiO₂的量會隨添加量的增加而增加[18]。如表 2-3 所示。



2.3 聚亞醯胺之應用

近年來由於資訊、通訊產業的快速發展，聚亞醯胺薄膜的優異性與高附加價值，已引起多數業者的注意，自 1980 年聚亞醯胺被導入電子產子產業後，全球聚亞醯胺的消耗量與市場值已呈一線性成長 [60]。

2000 年開始，全球總產能也已達到 5000 公噸以上，而 2004 年隨著景氣的復甦，不論半導體、通訊以及光電業，對聚亞醯胺的需求必定會大幅增加。目前聚亞醯胺的應用以薄膜及模製材料為主。以下將針對聚亞醯胺的應用作一探討分析

2.3-1 聚亞醯胺在 IC 與構裝產業的應用

IC 元件所用的薄膜一般可分為二大類，一類為保護層，功能是保護元件表面，不讓外界的微粒、濕氣以及 α 放射線等破壞元件特性，另一類為層間絕緣層，利用聚亞醯胺良好的絕緣特性，作為配線間的絕緣用。表 2-4 為聚亞醯胺在半導體元件的用途分類 [53]。

以往半導體材料的保護膜均為蒸鍍之無機氧化矽 (SiO_2 、 Si_3O_4) 薄膜，但在封裝環氧樹脂時帶來的高溫高壓環境，會使此一無機薄膜龜裂，且在針孔與平滑性上，聚亞醯胺也明顯優於無機氧化矽，因此有日漸取代無機氧化矽的趨勢。隨著 LSI 高密度積體化，由封裝材料放

出的 α 線常導致元件異常，而聚亞醯胺具有遮蔽 α 射線的功能，而受到重視。

隨著 IC 或 LSI 高密度化以及高集積化的帶動，配線絕緣膜的選擇日益重要，聚亞醯胺與無機薄膜比較，因具有可厚膜化以及表面平坦的優勢，信賴度也可隨之提升[53]。

1989 年 Hesler 等人將聚亞醯胺利用旋轉塗佈的製程，成功的與 IC 製程結合，得到特性極佳的絕緣層薄膜，並推導出轉速與膜厚的關係式，讓聚亞醯胺薄膜與 IC 製程的整合上，進了一大步[61]

1998 年 Kuntman 等人，將聚亞醯胺模擬氧化矽絕緣膜性質，製作 SIM 結構元件，量測電容與電場關係，結果發現，聚亞醯胺確實具有接近完美氧化矽的特性，如圖 2-10 所示，在 Cq 曲線發現仍有反轉現象，Ch 曲線在 inversion(反轉)的部分，雖然不夠垂直，但仍優於其他高分子材料。在模擬元件工作溫度測試實驗中，發現聚亞醯胺在 200°C 工作環境中，電容值可維持穩定。證實聚亞醯胺具有取代氧化矽的潛力，且具有低溫製程的優勢[62]。

2.3-2 聚亞醯胺之微波應用與濾波器介紹

聚亞醯胺於 1989 年即被發現具有可與半導體製程整合的優勢，加上製程簡便、熱與化學安定性、以及良好電氣特性，在高頻開發上，漸漸開始被人研究，並應用於濾波器等被動元件[63]。

濾波器的作用即為將各種訊號中不需要的部分濾除，只讓需要的部份通過，包含電波、光波、影像、語音等。在電子電路中，濾波器的主要作用為：1.雜訊過濾、2.協波干擾抑制、3.突波吸收、4.電源淨化、5.EMI防護、6.信號分離等[64]。

最常用來討論濾波器特性的便是頻率響應(Frequency Response)圖，又稱為頻譜(Spectrum)。圖 2-11 所示為 T 型帶通濾波器電路圖與頻譜圖，其電路主要是由二個電感及一個電容所構成(LCL 架構)；頻譜包含信號通過帶(Pass Band)、信號截止帶(Stop Band)及過渡帶(Transition Region)。

濾波器以訊號通過特性可分為幾類，分別為低通濾波器(LPF, Low-Pass Filter)、帶通濾波器(BPF, Band-Pass Filter)、高通濾波器(HPF, High-Pass Filter)、帶拒濾波器(BRF Band-Reject Filter)表 2-4 列出上述濾波器之常見用途。

傳統濾波器係由被動元件(R、L、C)所構成，而這些元件必會消耗功率，故濾波器有一重要參數『插入損失』(insertion loss)，表示該元件插入一電子電路所造成的功率消耗，通常以 dB 為單位，插入損失越小，該元件效能越好。

1998 Ponchak 等人為了得到較低成本的元件製程，於是研究將聚亞醯胺製作於薄膜微帶線上當作基版，在頻率 1-110GHz 範圍下，量

測聚亞醯胺的介電常數與其衰減對厚度與頻率之關係，研究指出隨著厚度的減少與頻率的增加，衰減會增加，但薄膜微帶線的介電損失仍大於聚亞醯胺，且介電常數變化量不大，與模擬結果相吻合，證實聚亞醯胺具高頻價值[65]。

2004 年 Ohk-Kun Lim 等人利用聚亞醯胺作為介電層，製作帶通濾波器，中心頻率為 5.65GHz 頻寬 840MHz，插入損失為-2.8dB，與模擬結果極為吻合。此實驗克服了一般起使物以溶液狀態的聚亞胺酸 (PAA)，再經處理成為聚亞醯胺的製作方式，克服在高頻應用製程上的缺點：膜厚不易控制、製程需高溫且製程時間較長等問題。Ohk-Kun Lim 等人利用已成膜的聚亞醯胺製程方式，來克服上述問題，並降低製程成本[66]。



2.3-3 聚亞醯胺其他應用

2000 年 Chu 等人將聚亞醯胺/氧化坦/聚亞醯胺混成膜製成抗諧振反射光波導 (Antiresonant Reflecting Optical Waveguide – ARROW)，[67]

2002 年 Ying Kong* 等人，將聚亞醯胺/TiO₂ 奈米複和薄膜應用於分離氫氣與氧氣的氣體感測器上[68]。

表 2-1 聚亞醯胺常見商品結構

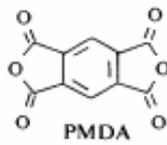
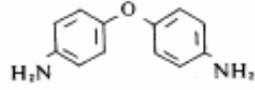
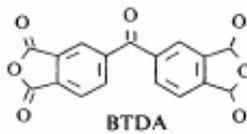
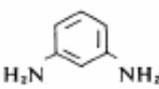
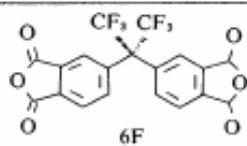
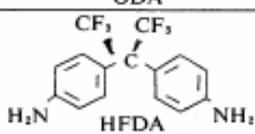
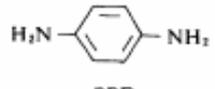
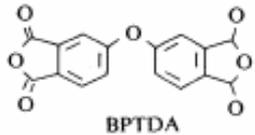
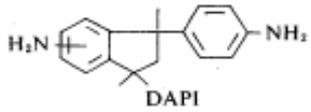
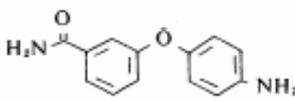
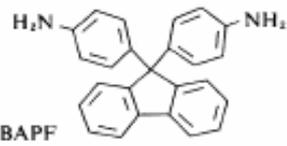
Dianhydride	Diamine	Commercial Polyimide
 <p>PMDA</p>	 <p>ODA</p>	<p>KAPTON</p> <p>PI2540-2545 (Du Pont)</p>
 <p>BTDA</p>	<p>ODA +</p>  <p>MPD</p>	<p>PI2555-2556 (Du Pont)</p>
 <p>6F</p>	<p>ODA</p>	<p>PI2566</p>
	 <p>HFDA</p>	<p>SLXEF 44 (Hoechst)</p>
 <p>BPDA</p>	 <p>PPD</p>	<p>Pyralin LX (Du Pont)</p>
 <p>BPTDA</p>	 <p>DAPI</p>	<p>XU 218 (Ciba-Geigy)</p>
<p>PMDA 25%</p> <p>BTDA 25%</p>	 <p>ODA (45%) + DADPE-3-CA (5%)</p>	<p>PIQ 13 (Hitachi)</p> <p>PI2Q (CEMOTA)</p>
<p>BTDA</p>	 <p>BAPF</p>	<p>IP 620 (CEMOTA)</p>

表 2-2 吸水率

聚亞醯胺類型	吸水率(%)
PMDA/ODA	4
PIQ	3
BTDA/ODA/MPD	3
6F/ODA	2
BPDA/PPD	1
6F/HFDA	1

表 2-3 聚亞醯胺與無機材料絕緣電氣特性比較

material	polyimides	SiO ₂	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃
介電常數 (1KHz)	≤3.5	3.5~4	6~10	7~9
體積電阻 (Ω·cm)	10 ¹⁶ ~10 ¹⁷	>10 ¹⁶	10 ¹²	10 ¹⁴
散逸因子	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻² ~10 ⁻⁴
介電強度 (V·cm ⁻¹)	10 ⁶	10 ⁶ ~10 ⁷	10 ⁶ ~10 ⁷	10 ⁵

表 2-4 聚亞醯胺在半導體元件的用途分類

分類	使用區域	目的
保護膜	Junction coat layer thickness : 2-5 μ m	形成 pn 接合部 防止 pn 接合部受外界污染
	Passivation layer thickness : 2-5 μ m	形成元件表面 防止外界污染元件表面
	Buffer coat layer thickness : 2-100 μ m	在 passivation 上形成 提高元件防濕性與機械性
	α -particle barrier layer thickness : 50-100 μ m	在 passivation 上形成 防止環境 α 射線造成元件的 soft error
層間絕源膜	在配線層間形成 thickness : 2-4 μ m	配線層間的絕源

表 2-5 LPF、BPF、HPF、BRF 濾波器之常見用途[64]

種類	用途
<p>低通濾波器 (LPF)</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. 濾除一般高頻雜訊(來自大氣、無線電波、中央處理器等等)。 2. 淨化 AC 及 OC 電源供應器。 3. 濾除通道背景白色雜訊。
<p>帶通濾波器 (BPF)</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. 將天線接收訊號中符合系統需求之頻段者做集體擷取(如 GSM 之 900/1800MHz、GPS 之 1.5GHz 頻段、藍芽的 2.4GHz、及 WLAN 之 2.4/5GHz 等)。 2. 將上述信號針對個別標的(如特定話端、網路點等)做進一步的信號擷取。 3. 若為可調式則用於頻段選擇器(如 TV 選台器等)。
<p>高通濾波器 (HPF)</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. 濾除一般低頻雜訊(來自馬達、風扇)。 2. 阻拒因介面組抗不匹配所造成的訊號衰退反射干擾，常用於固定網路，(如光纖、同軸電纜等)入口之集體訊號隔離。 3. 高低頻訊號分道器。

<p>帶拒濾波器 (BRF)</p>	<ol style="list-style-type: none">1. 抑制特定干擾源(如固定轉速之引擎、無線基地台、收發天線、震盪器等)。2. 消除特定頻率之主要及次要高頻協波(Harmonic)。3. 隔絕自迴路之路徑干擾(如 ADSL 之用戶迴路反饋)。4. 對相鄰頻道之混波效應作篩選(如 NTSC 信號中常見的 N+1 效應)。
------------------------	---



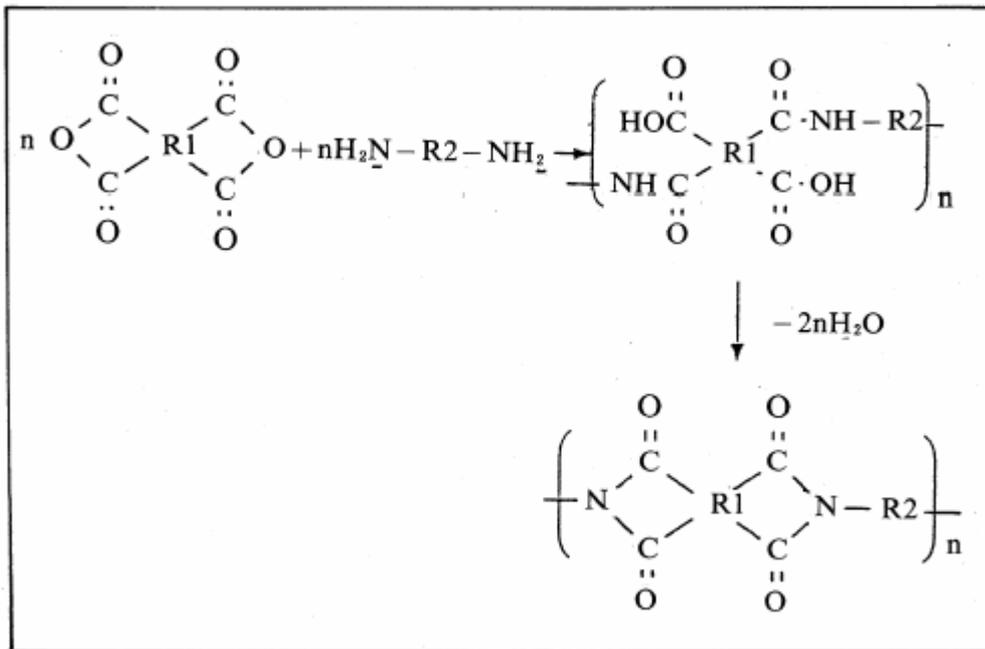


圖 2-1 聚亞醯胺合成機制[34]

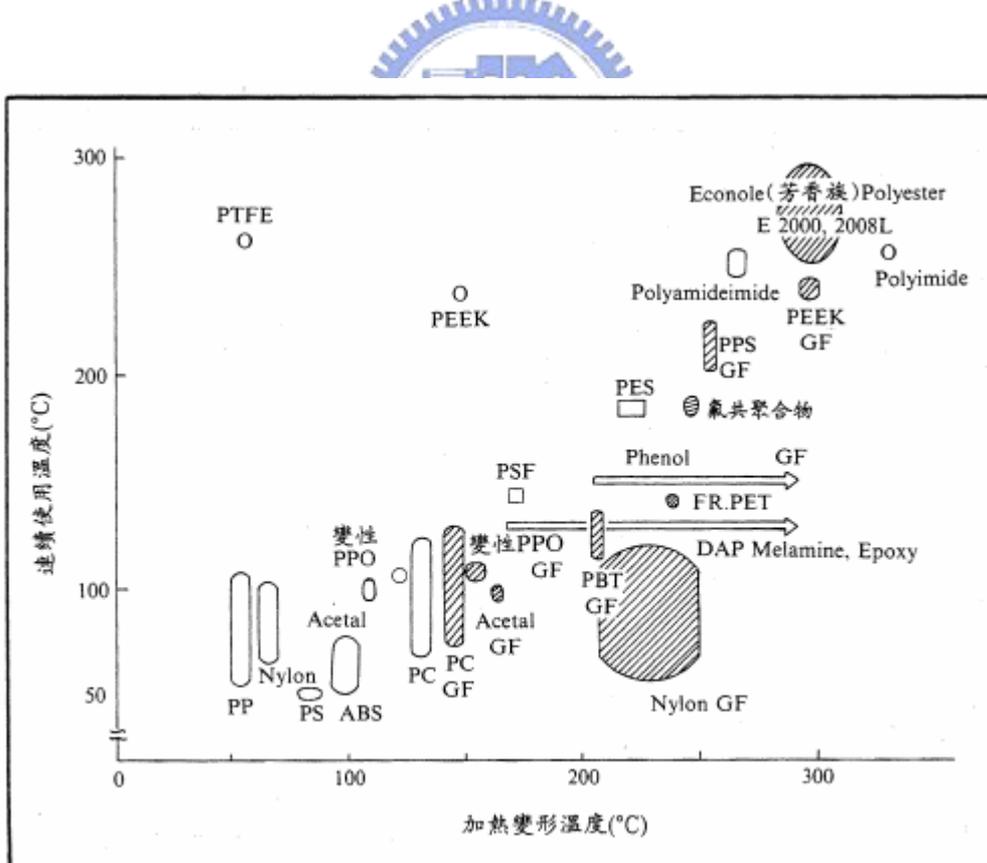


圖 2-2 一般工程塑膠加熱變形與連續使用溫度圖[34]

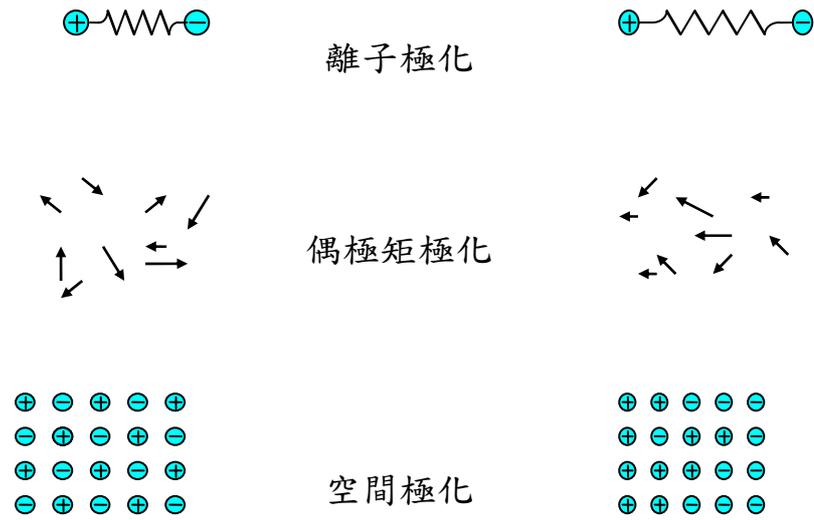


圖 2-3 極化機構與交流電場關係圖

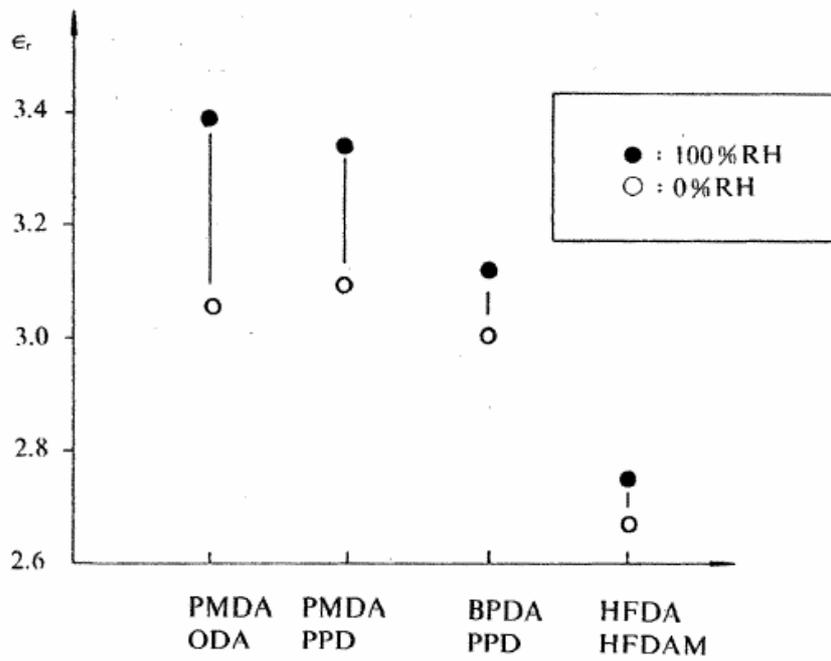


圖 2-4 聚亞醯胺吸水後介電常數改變量[34]

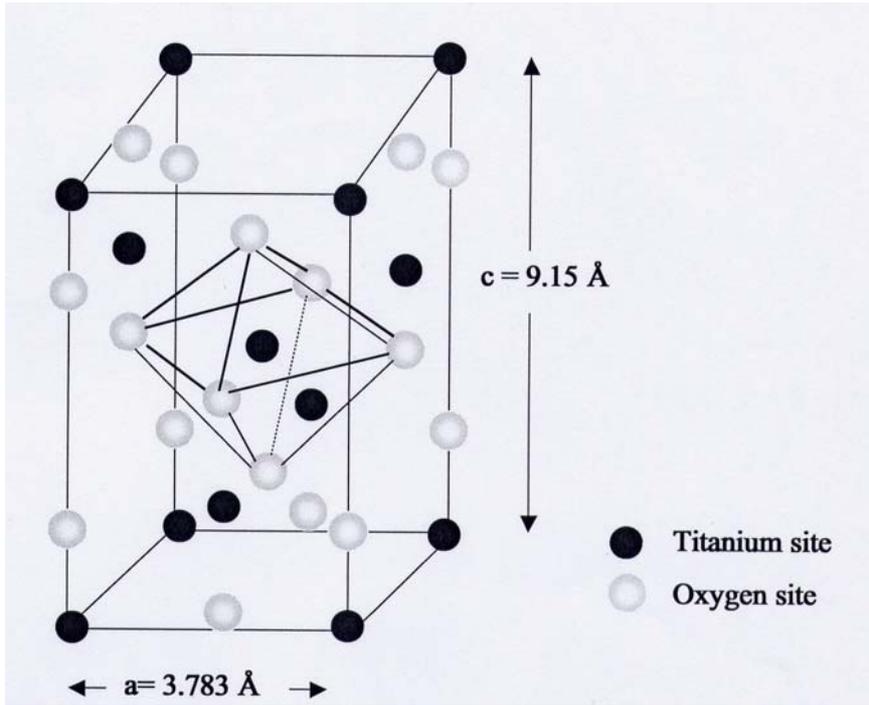


圖 2-5 anatase 結晶圖形[57]



第三章 實驗方法

3.1 實驗材料

3.1-1 薄膜製備與光阻材料

1.PI/TiO₂ 薄膜製備

PMDA

ODA

NMP

2,4 -pentanedion

Ti(OEt)₄

醋酸酐

2. 電極製備

鈦靶(Ti)：99.9%(3")

白金靶(Pt)：99.9%(2")

鉻靶(Cr)：99.9%(3")

蒸鍍用鎳線(Ni)、銀顆粒(Ag)

Life-off 專用光阻：AZ5214E

厚膜光阻：LOR50B

光阻去除劑：Remover PG、丙酮、NBA+IPA(1：1)



3.1-2 氣體

反應性濺鍍氣體：

氬氣(Ar)：99.999%

退火氣氛：

氮氣(N₂)：99.9%

空氣(N₂：O₂ = 4：1)：99.9%

氧氣(O₂)：99.9%



3.2 實驗設備

射頻濺鍍系統

蒸鍍系統

旋轉塗佈系統

本實驗採用旋轉塗佈系統來塗佈PI/TiO₂薄膜，鍍膜條件為10秒 1000轉 – 40秒 4000轉。

爐管退火系統

曝光微影系統

本實驗元件圖形製作使用之光罩對準曝光機，適用光罩尺寸為4"x 4"與 2.5"x 2.5"，燈源為汞燈，光源波長為 300nm。



3.3 實驗步驟

本實驗之流程如圖 3-1 所示，分別為以溶膠-凝膠法制備PAA/Ti(OEt)₄ precursor，之後製備薄膜電容，最後完成微波濾波器

3.3-1 溶膠凝膠法制備 PI/TiO₂

以溶膠-凝膠法制備PAA/Ti(OEt)₄ precursor 製備流程如圖 3-2 所示，先將 27g的PMDA以 150ml之醋酸酐再結晶，之後放入真空烘箱中，於 110°C、10⁻²torr下烘乾 12 小時，ODA同樣置入真空烘箱中，於 110°C、10⁻²torr下烘乾 12 小時除水，將處理完成之PMDA與ODA

反應 5 小時完成 19.74wt% PAA 高分子之製備，配置過程中需將 PMDA 分批加入，以提高高分子分子量。將 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 與 acac 以 1:4 之莫耳比混合後，加入製備完成之高分子 PAA 中，反應 12 小時，即完成 PAA/ $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ precursor sol。

3.3-2 電容製備

基版準備

本實驗所使用的基版為(100) p 型 4 吋矽晶片，經標準 RCA 清洗程序後，於乾式熱氧化爐管中， 1050°C 下持溫一小時，成長一層約 1000\AA 的二氧化矽作為濺鍍底電極的基版。

Pt 底電極製備

以射頻濺鍍法在 SiO_2/Si 基板上，濺鍍 Pt(1000\AA)/Ti(300\AA) 電極，濺鍍過程中，通入 Ar 氣體，Ti 主要作為緩衝層(Buffer layer)，可增加 Pt 與 SiO_2 的附著性，並可避免 Pt 與 Si 產生矽化物。Pt 及 Ti 濺鍍條件分別列於表 3-1 及 3-2

PI/ TiO_2 薄膜電容製備

旋轉塗佈 PAA/ $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ precursor sol 至已製備完成底電極之基板上，鍍膜條件為 1000 轉 10 秒，4000 轉 40 秒，烘烤 1 分鐘後，送入爐管熱處理，即完成 PI/ TiO_2 薄膜電容之製備。

Cr 上電極製備

以黃光微影製程製作圓點圖形，圖形大小為 $200\mu\text{m}$ 。製程步驟如圖 3-3 所示，將熱處理後的PI/TiO₂薄膜用 120°C ; 1 分鐘熱烤過後，旋鍍一層反轉光阻(AZ5214E)，之後 90°C 軟烤 1 分鐘，進行對準曝光，曝光時間為 15 秒，接著 120°C 硬烤 4 分鐘，不加濾鏡反曝光 25 秒之後，即可進行顯影，顯影液為FHD5，顯影時間為 35 秒，最後於DI water 中進行定影 35 秒，氮氣吹乾後利用光學顯微鏡觀察其型態。完成之後，利用射頻濺鍍法，鍍上一層厚約 1000 的Cr，再於丙酮中Life-off，構成Cr/(PI/TiO₂)/Pt/Ti-金屬/絕緣層/金屬的電容結構，如圖 3-4 所示。



3.4 微波濾波器之製備

本實驗所製作的濾波器為 BPF(Band-Pass Filter) ，製程流程如圖 3-5 所示。

3.4-1 基板準備

所使用的基板為拋光兩吋 99.6%之氧化鋁陶瓷基板，介電常數為 9.8。其清洗步驟如圖 3-6 所示，先在 160°C 的硫酸：磷酸 = 3：1 混合溶液中浸泡 10 分鐘，再沖泡 DI water 5 分鐘，之後泡於丙酮十分鐘，最後浸於酒精中十分鐘，再以氮氣吹乾表面即可。

3.4-2 底電極與上電極黃光製程

黃光製程步驟如圖 3-2 所示，將基板以 120°C 一分鐘烘烤過後，上一層膜厚約 6 μ m 的厚膜光組 LOR50B，120°C 軟烤 3 分鐘，之後上反轉光阻 AZ5214E，90°C 軟烤 1 分鐘，完成之後開始對準曝光，曝光時間為 15 秒，接著 120°C 硬烤 4 分鐘，不加濾鏡反曝光一分鐘後，即可顯影，使用 FHD5 顯影 35~45 秒，DI water 定影 30 秒後於光學顯微鏡下鑑定其型態。

3.4-3 底電極與上電極金屬製作

對於底電極之製作是以熱蒸鍍法配合濺鍍法完成，為了增加金屬與氧化鋁基板的附著性故濺鍍厚度約 500Å 的黏著層 Cr (Adhesive

layer)，再以蒸鍍法鍍上 300Å 的 Ni 做為黏著層 Cr 與 Ag 之間的緩衝層(Buffer layer)，以蒸鍍法製作出 2um 的 Ag，即完成底電極結構為 Ag/Ni/Cr 之製作。而上電極也是以相同的方法製作出 Ag/Ni/Cr，Cr 的濺鍍條件於表 3-3。

3.4-4 PI/TiO₂介電層製作

將含有底電極之氧化鋁陶瓷基板 120°C 烘烤 1 分鐘，旋鍍上 PI 或 PI/TiO₂介電層，90°C 軟烤 1 分鐘；120°C 軟烤 2 分鐘，接著上一層 AZ5214E 反轉光阻，90°C 軟烤 1 分鐘，曝光 15 秒之後，120°C 硬烤 4 分鐘，不加濾鏡反曝光 25 秒之後，利用 FHD5 顯影 35 秒，DI water 定影 30 秒，氮氣吹乾後用光學顯微鏡鑑定其型態，將完成之圖形浸入 NBA+IPA=1：1 之溶液中 20 秒去除光阻，最後送入爐管熱處理即完成介電層之製作。

3.5 特性量測

3.5-1 物性分析

成分分析：使用FTIR、XPS、TEM分析PI與TiO₂成分；TGA以及DSC分析PI/TiO₂薄膜熱性質與相變化情形。

表面型態分析：完成熱處理後的PI/TiO₂薄膜，以原子力探針顯微鏡(AFM, Digital Instruments, NanoScope)來觀察薄膜的表面型態及粗糙度。

厚度分析：完成熱處理後的PI/TiO₂薄膜，藉由JEOL FESEM 6500分析薄膜切面，計算其厚度。



3.5-2 電性分析

(i)C-V 量測：使用惠普 HP4194(阻抗與放大相位分析儀)量測MIM結構電容，測得電容值及介電損失(dielectric loss)，可計算出介電常數，量測電壓為-5V至+5V，頻率為1MHz。

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}$$

則
$$\epsilon_r = C \frac{d}{A \epsilon_0}$$

ϵ_r :所量得的介電常數 d:膜厚 A:上電極面積

ϵ_0 :真空介電常數 (8.854×10^{-14} F/cm)

(ii)以惠普 HP4156 量測外加偏壓與電容漏電關係(I-V)，量測時正

電壓加於上電極，下電極則接負電壓。若將電流值 I 除以面積 A ，電壓 V 除以膜厚 d ，可得漏電流密度與外加電場(J-E)關係圖。

3.5-3 微波特性量測

濾波器製作完成之後，經切割、打洞、組裝之後，經由網路分析儀量測元件 S 參數，量測範圍為頻率 0.045GHz 到 2GHz 之間。



表 3-1 白金(Pt)薄膜鍍膜條件

預抽壓力(Base pressure) :	2×10^{-6} Torr
鍍膜壓力(Working pressure) :	5 mTorr
氣體流量比	Ar/O ₂ = 20/0
射頻功率(Power density) :	2.5W/cm ²
鍍膜溫度(Td) :	450°C
薄膜厚度(Film thickness)	~1000 埃

表 3-2 鈦(Ti)薄膜鍍膜條件

預抽壓力(Base pressure) :	4×10^{-6} Torr
鍍膜壓力(Working pressure) :	10 mTorr
氣體流量比	Ar/O ₂ = 10/10
射頻功率(Power density) :	2.3W/cm ²
鍍膜溫度(Td) :	27°C

表 3-3 鉻(Cr)薄膜鍍膜條件

預抽壓力(Base pressure) :	4×10^{-6} Torr
鍍膜壓力(Working pressure) :	10 mTorr
氣體流量比	Ar/O ₂ = 10/10
射頻功率(Power density) :	2.3W/cm ²
鍍膜溫度(Td) :	27°C

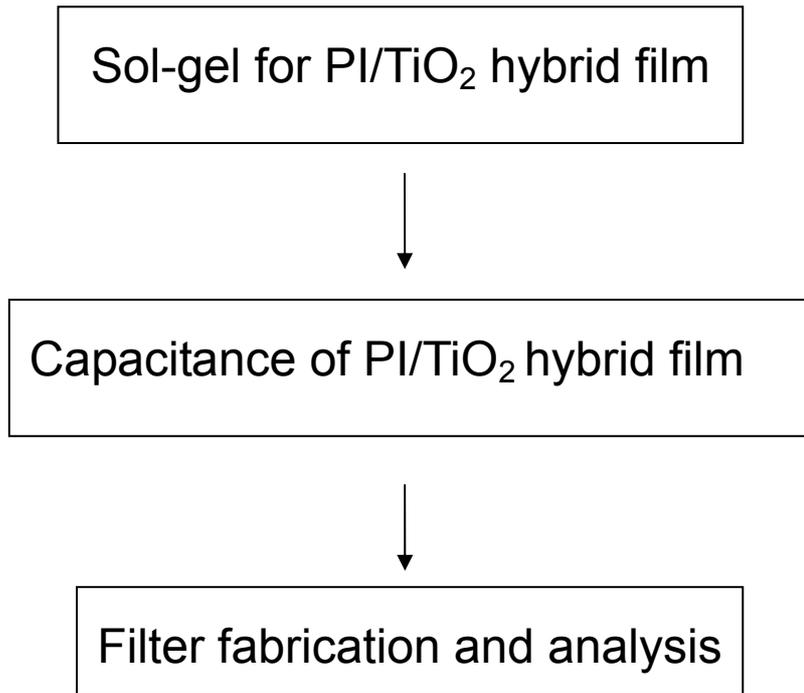


圖 3-1 實驗流程

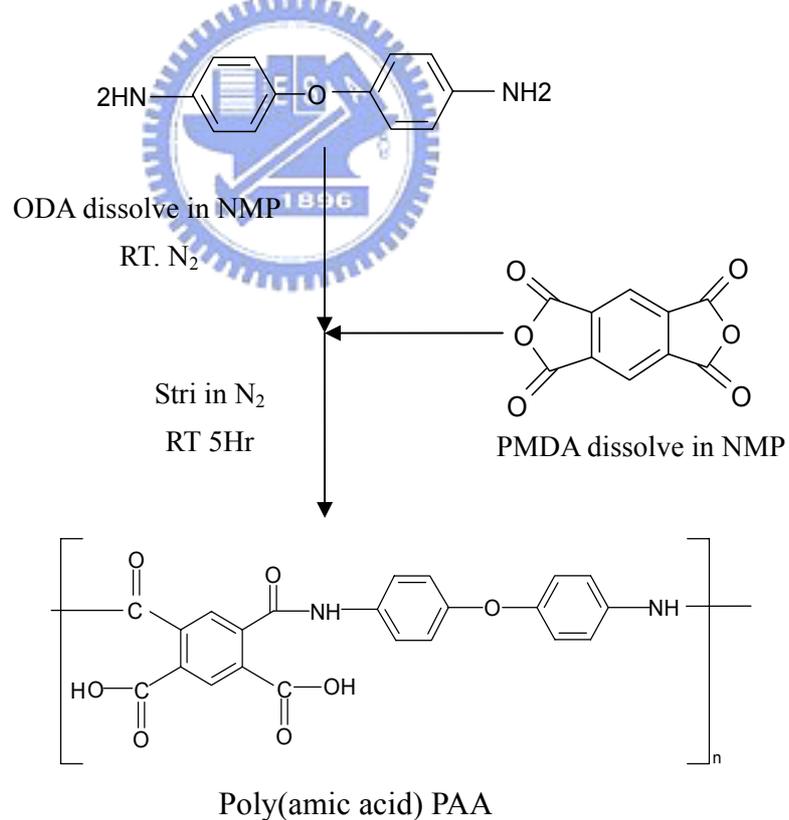


圖 3-2 PAA/Ti(OEt)₄ precursor sol 製備流程

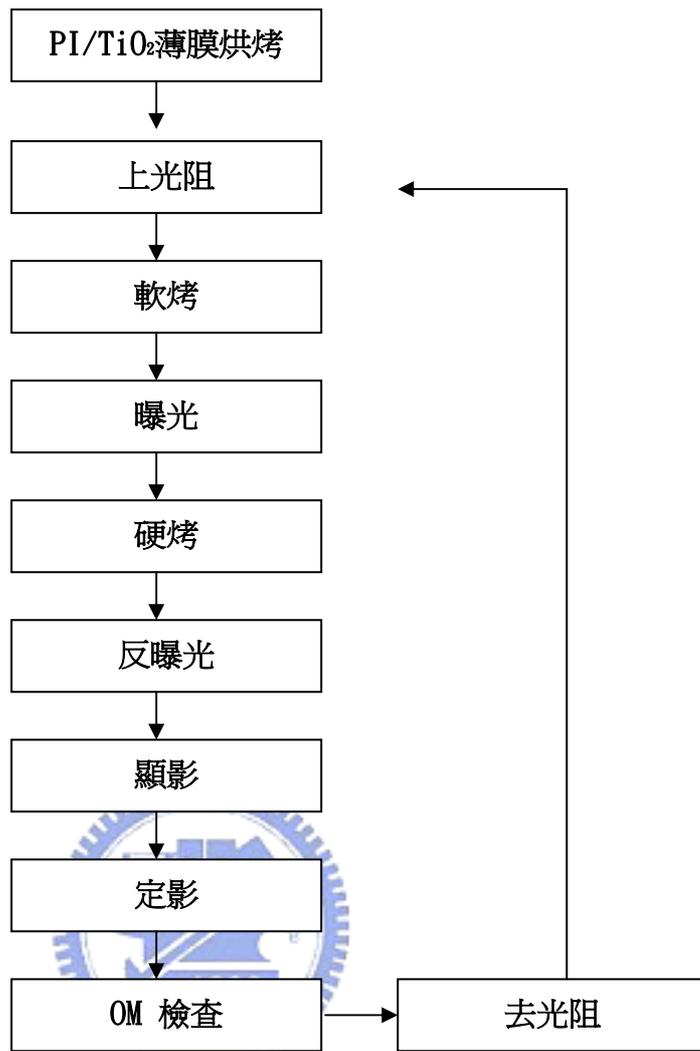


圖 3-3 薄膜電容黃光製程步驟

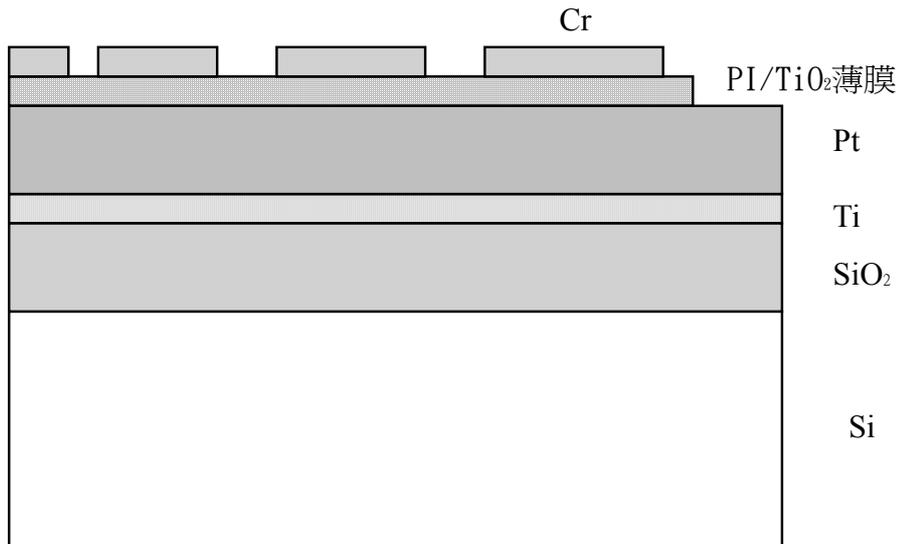


圖 3-4 Cr/thin film/Pt/Ti/SiO₂/Si結構電容

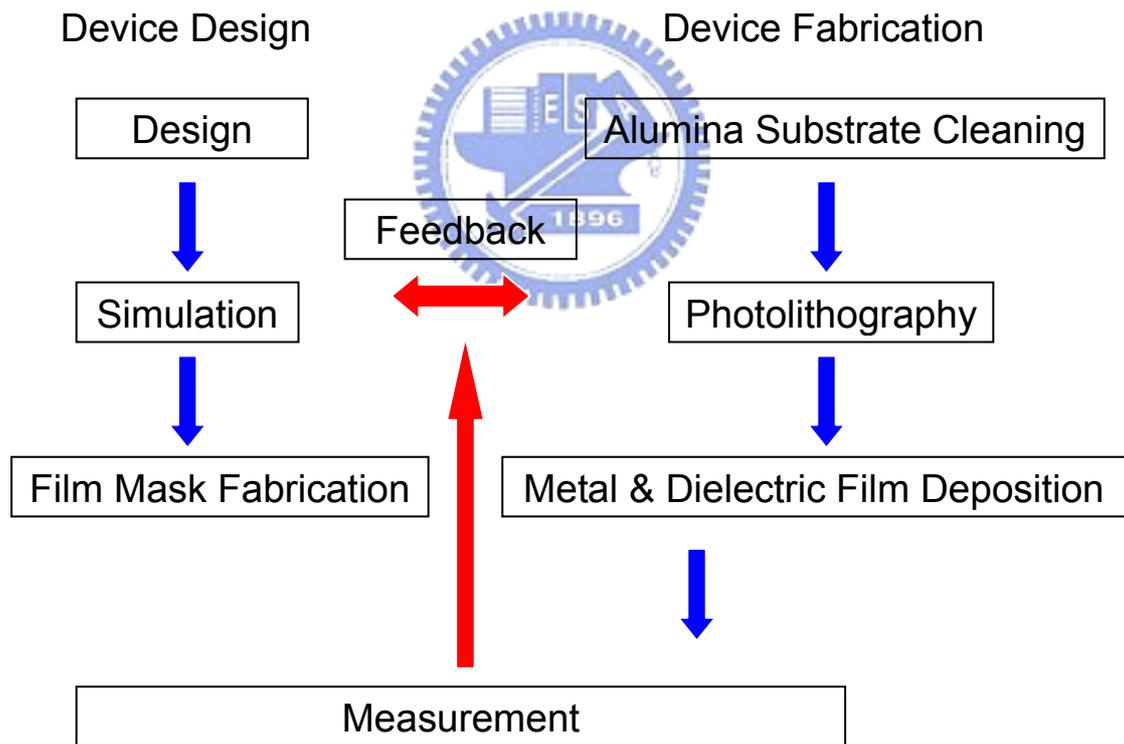
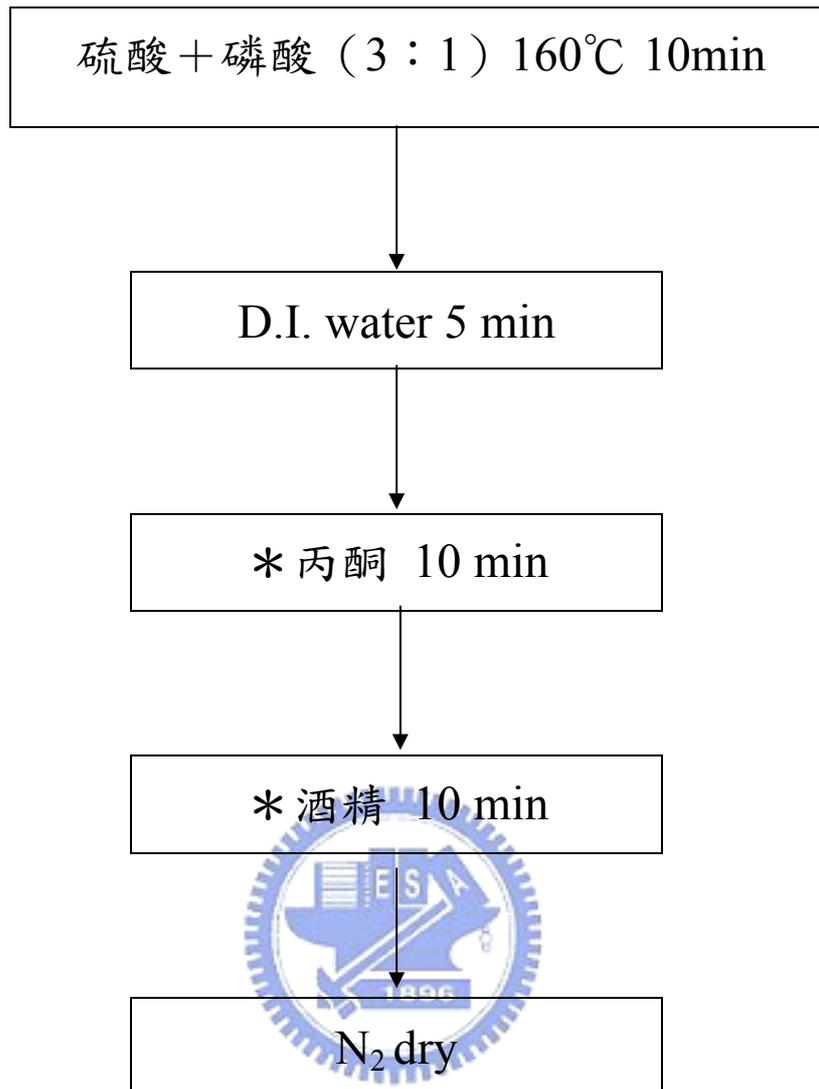


圖 3-5 BPF 設計製作流程



* 於超音波震盪器中

圖 3-6 氧化鋁基板清洗流程圖

第四章 結果與討論

4.1 前置實驗結果

本研究主要分為三部分，1.以溶膠-凝膠反應製備Pi/TiO₂先驅溶液、2.設計成膜之熱處理條件，以及電容製備方式，3.微波濾波元件之製程條件。製程流程如圖 4-1 所示。

1.溶膠-凝膠反應具有低溫、勻相、易控制材料化學計量以及成膜容易等優點，故捨棄容易相分離的混合法，以溶膠-凝膠反應製備Pi/TiO₂先驅溶液。在 1990 年，Nandi 等人首度將Ti(OEt)₄直接加入PAA中[4]，參照文獻的作法發現，將Ti(OEt)₄直接加入PAA產生了凝膠化(Gelation)的現象，為改善此一情況，在實驗架構上，改為將Ti(OEt)₄與乙醯丙酮(acac)先反應，成功的藉由乙烯丙酮的加入，避免Ti烷氧化物反應性過高的問題，解決了反應凝膠化的產生。

2.聚亞醯胺為二階段合成之聚合物，一般亞醯胺化可藉由溫度或是酸催化來進行，因本研究所做之薄膜，需應用於微波元件，在製程考量上，為避免對元件造成化學性傷害，所以選擇加熱的方式進行亞醯胺化。對配置完成之PAA/Ti(OEt)₄溶液作熱重分析以及熱差分析，如圖 4-2 所示，作為設計升溫曲線之參考。

由熱差分析顯示，在氮氣氣氛下，亞醯胺酸於 100°C 以及 200°C 有熱量變化，根據亞醯胺酸反應機制推測，100°C 為溶劑脫去，200°C

為亞醯胺化過程。對照熱重分析發現，純亞醯胺酸在 200°C 之後，不會有重量損失，一直到聚亞醯胺的裂解溫度，才有重量損失發生，足見純亞醯胺酸在 200°C 為亞醯胺化過程。有摻雜 TiO₂ 亞醯胺酸的熱重分析結果，則在 200°C 之後仍持續有重量損失的情形，主要原因推測有二：1. Ti(OEt)₄ 會降低亞醯胺化反應速率，使亞醯胺酸無法在 200°C 完全轉變為聚亞醯胺。2. Ti(OEt)₄ 是藉由亞醯胺化所產生的水聚縮合形成 TiO₂，而此過程將隨著亞醯胺化過程的延長，持續到聚亞醯胺裂解溫度才停止。由熱重分析結果可得之，二氧化鈦水解聚縮合反應需持續供給熱能使反應持續進行，並幫助亞醯胺化完全。在 2000 年時，Zhang 等人利用溶膠凝膠法製備二氧化鈦粉末的研究顯示[15]，anatase 結晶相於 300°C 即開始產生，到 600°C 之後，則有 anatase 與 rutile 二相共存，為提高 PI/TiO₂ 介電常數，又不影響聚亞醯胺薄膜特性情況下，在升溫曲線的考量上，希冀能以產生二氧化鈦 anatase 結晶相，來提高薄膜介電常數。由以上各點顯示本實驗在升溫曲線設計上，需考量以下各點：

1. 緩慢去除溶劑，避免孔洞產生
2. 亞醯胺化過程需持溫，以期亞醯胺化完全
3. 需產生 anatase 結晶相且不破壞聚亞醯胺結構

得到升溫曲線如圖 4-3 所示。反應氣氛則考慮氮氣、空氣、氧氣三種，

作為分析比較。本實驗在空氣與氧氣的氣氛下，所作測試結果發現，嘗試將聚亞醯胺薄膜前驅物置於 350°C 下，薄膜會產生劣化的現象，聚亞醯胺會被燒掉，所以在空氣與氧氣氣氛中，設定持溫條件為 300°C，而在氮氣氣氛下，測試結果則可至 400°C。

3.微波濾波之元件製作，先選擇商用聚亞醯胺作為對照組，根據電性量測Pi/TiO₂薄膜低頻介電常數結果，再選出實驗組，與商用聚亞醯胺作一比較。



4.2 薄膜成分與物理特性分析結果

4.2-1 薄膜成分與結構分析

XRD

本實驗利用XRD分析薄膜材料結晶型態，結果如圖 4-4 所示，發現TiO₂摻雜量的增加，並沒有結晶型態的圖形產生，此結果推測薄膜可能為非晶型，或是添加量所佔之莫耳比較少，低於XRD偵測極限。

TEM

本實驗利用TEM分析TiO₂結晶型態與微結構。TEM試片製備方式為將Pi/TiO₂先驅溶液利用刮刀法成膜後，熱處理(熱處理條件為100°C-1hr, 200°C-1hr, 300°C-12hr, 空氣氣氛)，切成小片之後作冷鑲埋，一開始使用直接鑲埋方式，發現會因薄膜極脆而產生不易製備的問題，改為以投影片固定薄膜的方式鑲埋即可改善此一結果，如圖 4-5 所示。投影片切割至與鑲埋容器同樣大小，底部作為漏斗狀，將薄膜用三秒膠貼於底部固定，避免試片製備時因易脆而無法固定在容器中央的問題，之後灌入epoxy作為鑲埋劑，製入真空烘箱，以70°C, 1x10⁻²torr壓力，讓epoxy反應 24 小時，切片撈銅網，即可得TEM分析試片。

將Pi/TiO₂薄膜取 10wt%作TEM分析，結果如圖 4-6 所示。從環狀繞射圖形中，只能看到 2 個不甚清晰的繞射環，確定有結晶相產生，參照 2003 年Pei-Chun等人論文研究[18]，推測本實驗得到的結晶相應

為二氧化鈦anatase結晶相，因TEM分析試片為Pi/TiO₂-10wt%，含量較低，所以繞射圖形會有不甚清晰的情況發生。明視野圖像如圖 4-7 所示。TiO₂分散均勻，而顆粒大小約在nm之間，證明以本實驗設計之實驗參數可獲得奈米級TiO₂結晶。

XPS

化學分析電子術(electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA)原理為利用X光照射樣品表面可以游離發射光電子，量測光電子動能，並從而推算該光電子的束縛能，可用以分析原子的元素種類與化學態，本實驗利用XPS分析薄膜C、N、Ti以及O的電子束縛能訊號[69]。分析深度為 0.5nm-5nm，X光束大小為 0.1mm²，X光束能量為 15KV，離子槍濺鍍能量為 3KV。一開始的樣品製備以康寧玻璃作為基板，訊號十分微弱，再經過離子槍蝕刻樣品表面後，會出現錯誤訊息，甚至會造成機台真空度下降，無法繼續分析。主要原因為玻璃基板不導電，薄膜本身導電性不佳，且剛硬度不夠，經過離子槍蝕刻之後，表面平坦度極差，X光束能量游離光電子之後，蒐集K電子游離動能訊號會有困難，導致無法分析的情況發生。

將 (100) p 型矽晶片，經標準 RCA 程序清洗後，以乾式熱氧化法，成長一層二氧化矽作為基板，鍍上薄膜(熱處理條件為 100°C-1hr, 200°C-1hr, 300°C-12hr, 空氣氣氛)後，在樣品正中央鍍上一小圈厚約 5nm 的白金，作為校正用，避免高分子材料因導電性不佳，峰值偏移

導致分析數據不準確的問題。

圖 4-8 為 XPS 對 PI/TiO₂ 薄膜光電子能圖譜，圖中指出 C(1s)、N(1s)、O(1s)、Ti(2p) 以及 Pt(4d) 的峰值 [70]。圖 4-9 為 C(1s) 以及 N(1s) 的峰值分析，從 C(1s) 分析來看，在 284.6eV 為單體 ODA 的 C-C 鍵結，285.8eV 為 C-C 以及 C-N 在單體 PMDA 鍵結能量，288.6 則為 C=O 鍵結能量，將其組合，則可得到 C(1s) 的峰值分析。而 N(1s) 的峰值分析上則包含，398.7eV isoimide nitrogen、400.4eV imide nitrogen 以及 401.9eV partially imide nitrogen，證實為聚亞醯胺結構。由 C(1s) 與 N(1s) 的 XPS 分析推測 PI 與 TiO₂ 並沒有鍵結產生，配合 TEM 圖形確實看到 TiO₂ 存在，證實此 Pi/TiO₂ 薄膜在微觀上，為 PI 與 TiO₂ 二相共存的狀態。

圖 4-10 為不同摻雜量薄膜 XPS 分析 Ti(2p) 峰值能譜圖，Ti 2p_{3/2} 光電子能階為 458.5eV，Ti 2p_{1/2} 光電子能階為 464.4eV，且隨著摻雜量的增加，Ti(2p) 峰值會隨之增加，且能帶也會隨著摻雜量之增加，往低能位移。造成位移的主要因素為，在聚亞醯胺薄膜中的 TiO₂，有反應不完全的情況發生，除了 TiO₂ 鍵結之外，尚可能有 Ti-O、Ti-C、Ti-Ti、Ti-O-Ti 甚至 Ti 析出等，且隨著摻雜量的增加，這些反應不完全的部分也有增加的情況。

圖 4-11 為 PI/TiO₂ 薄膜濺鍍蝕刻後，所做的光電子能圖譜分析，由圖中可看出經蝕刻之 Ti(2p) 鍵結能略低於未經蝕刻之 Ti(2p) 鍵結

能，這個顯示了與圖 4-10 相同的結果， $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 並沒有完全反應成二氧化鈦，而可能產生包含有Ti-O、Ti-C、Ti-Ti、Ti-O-Ti的鍵結，甚至Ti亦可能析出。造成此結果原因可能為位於表面的 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 與空氣接觸，可得到較多氧氣，使薄膜表面的 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 轉換成 TiO_2 的反應比在內部的 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 容易，造成反應較完全的結果。此結果與 2003 年 Pei-Chun 等人論文研究吻合[18]，得知利用溶膠-凝膠法製備複合材料，如何讓反應能更完全，是需要克服的重大課題。

利用XPS分析結果，知道 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 反應環境中，若含氧量越高，則反應越趨向完全，且PI與 TiO_2 為二相分離的狀態。



4.2-2 熱性質分析

本實驗利用熱重分析(TGA)量測薄膜隨溫度變化而產生重量損失的情形。如圖 4-12 所示。隨著 TiO_2 添加量的增加，薄膜的耐熱性質有下降的趨勢，我們將 5wt%的重量損失定義為高分子聚亞醯胺的熱裂解溫度(Td)，發現隨著 TiO_2 添加量的增加，會導致薄膜熱裂解溫度下降，這個現象與 1991 年Nandi[4]以及 2003 年Pei-Chun[18]等人的實驗有相同的結果，所以 TiO_2 的摻雜會使聚亞醯胺薄膜的熱性質下降，Bogges and Taylor等人於 1987 年研究聚亞醯胺與金屬複和材料的熱性質指出[71]，無機金屬化合物在反應成金屬氧化物時，會搶聚亞醯胺的氧分子，導致聚亞醯胺分子鍵結斷裂，而隨著添加量增加，會

加速高分子鍵結斷裂反應，造成分子量下降，高分子耐熱性質與分子量有很大的相關，若分子量變小，則會導致高分子熱性質的惡化，此催化斷鍵反應的發生，就是導致高分子熱性質惡化的主要原因。在應用上，聚亞醯胺薄膜的熱性質雖有下降，但耐熱溫度仍可達 400°C，遠高於元件操作溫度，故不影響應用價值。

4.2-3 膜厚與TiO₂添加量以及熱處理條件之關係

一般量測膜厚的工具有 α -stepper、橢圓測厚儀等，但多有解析度不高的問題，且本實驗鍍膜方式為旋轉塗佈法，此法一般有中心較薄，外緣較厚的情況，故採用 JEOL FESEM 量測薄膜切面計算膜厚。

薄膜在氮氣氣氛 12 小時持溫下，相同TiO₂添加量的樣品膜厚，並不會隨著持溫溫度的改變而改變，如表 4-1 所示，而且當熱處理溫度達到 400°C 時，膜厚仍不受改變，只有TiO₂摻雜量達 40wt%時，膜厚下降 8.33%，這個結果可由熱重分析解釋。當TiO₂摻雜量為 40wt%的Pi/TiO₂薄膜Td點是 447°C，已低於 450°C，所以在氮氣 400°C，12 小時持溫下，聚亞醯胺會有些許的損失，但仍在可接受範圍。而這些結果可以說明此系列薄膜在氮氣氣氛中，熱穩定性可承受到 400°C，12 小時持溫。

表 4-2 顯示，300°C 不同的氣氛，12 小時持溫熱處理的條件，對膜厚的影響。隨著氣氛中氧分壓的增加，膜層越薄，所以在含氧量越

高的氣氛中，薄膜的可承受的溫度越低。而隨著TiO₂添加量的增加，膜厚也隨之下降，而TGA顯示，如果添加量增加，Td點溫度會隨著TiO₂添加量的增加而下降，所以TiO₂量的增加，會降低PI膜層的熱穩定性。而氧分壓越高的氣氛中，此影響越明顯。

縮減率的趨勢可由圖 4-13 看出。膜厚縮減率是以通氮氣 300°C 為基準，計算方式為： $1 - [\text{N}_2 \text{ 氣氛} - 300^\circ\text{C} / (\text{air 氣氛} ; \text{O}_2 \text{ 氣氛} - 300^\circ\text{C})]$ 。

4.2-4 覆膜性與TiO₂含量及熱處理條件之關係

覆膜性的分析主要著重在膜層的均勻度與表面起伏的程度，而一般量測膜層表面起伏的工具以AFM為主，另可藉由SEM切面圖看膜層的均勻程度。本實驗採用AFM以及SEM，分別針對不同TiO₂含量配比的薄膜，與相同TiO₂含量不同熱處理條件薄膜之表面起伏與均勻程度作一研究，觀察TiO₂的添加與熱處理條件是否會影響薄膜覆膜性。

在比較不同TiO₂添加量的部分，選取以空氣氣氛處理之薄膜，利用AFM量測表面起伏程度，如圖 4-14 所示，並計算表面起伏的均方根值，發現表面起伏均方根值介在 0.16nm~0.45nm之間，而表面形貌呈現出薄膜的平坦性，由此可得知，PI/TiO₂薄膜平坦性不受TiO₂添加量而影響。而薄膜的均勻性則可由SEM切面圖 4-15 可看出，也不受添加量的改變而有影響。

在相同TiO₂添加量，不同熱處理條件的探討中，選取 10wt%作為

比較，同樣利用AFM作表面形貌分析，如圖 4-16 所示，計算表面起伏的均方根值，發現介於 0.32nm~0.45nm之間，而薄膜的均勻性則可由SEM切面圖 4-17 可看出，證明不論在氮氣、空氣或氧氣的熱處理氣氛，持溫 12 小時的情況下，不會影響薄膜表面的平坦性。

由此結果可證實，薄膜的覆膜性不受TiO₂添加量以及熱處理條件所影響，所以在實際應用上，並不會因添加量而導致薄膜覆膜性改變，應用價值下降的問題。



4.3 電性分析

4.3-1 介電常數與TiO₂添加量及熱處理溫度的比較(氮氣氣氛下)

聚亞醯胺理論介電常數為 3.2~3.5，隨著不同單體以及不同厚度會有些微的改變，本實驗選擇的單體(PMDA+ODA)介電常數理論值約為 3.4，而隨著TiO₂的增加，介電常數也會隨之增加，如表 4-3 所示。由將介電常數對TiO₂添加量做圖 4-18 發現，當TiO₂添加量增加到 40wt%時，介電常數從純聚亞醯胺的 3.71 增加到 6.51，大約增加 1.8 倍。若隨著熱處理溫度增加，介電常數變化卻不大，可見在氮氣氣氛的環境下，300°C~400°C 之間，溫度的改變不足以影響薄膜的介電常數，配合XPS分析結果推測，在熱處理的氣氛中，為缺氧的環境，Ti(OEt)₄轉換成TiO₂的反應較不容易，使得TiO₂形成的實際量，小於添加量，而在此溫度的改變範圍內並沒有增加TiO₂結晶性，所以在氮氣氣氛下，300°C~400°C 之間熱處理並不會造成介電常數有太大的差異。

本實驗以自行配置之聚亞醯胺溶液作為與文獻比較的依據，發現比文獻值約高出 8.8%猜測誤差原因主要來自三方面：1.文獻中介電常數並無告知量測膜厚，在 2001 年，T. Liang 等人的實驗中顯示[58]，聚亞醯胺介電常數會隨著膜厚增加而增加，而本實驗所製備當作空白的聚亞醯胺薄膜厚度約 3.2μm，文獻中並無針對此厚度說明介電常數

值，推測此為介電常數誤差的原因之一。2.聚亞醯胺吸水性，也是導致介電常數增加的原因之一，本實驗上電極製作採用黃光製程，中間定影步驟為浸泡在 D.I. water 中 30 秒，聚亞醯胺與水接觸後，會有吸水的現象，而吸水後的聚亞醯胺，介電常數會上升，推測此為導致聚亞醯胺介電常數提高的另一個原因。3.儀器誤差，量測儀器與文獻量測所使用的儀器不盡相同，也會導致在實驗結果上些微的差異。

由以上結果證實，Pi/TiO₂薄膜介電常數會隨著添加量的增加而增加，然而在氮氣氣氛下 300°C~400°C 之間熱處理，對介電常數的影響並不大。



4.3-2 不同熱處理氣氛對介電常數的影響

本實驗採用氮氣、空氣與氧氣的氣氛，對薄膜做 300°C 的熱處理，量測之介電常數值如表 4-4 所示。將介電常數對 TiO₂ 摻雜量作圖可得圖 4-19，介電常數會隨著氣氛中氧含量的增加而增加，而隨著氧含量的增加，膜厚會有減少的趨勢，根據 2001 年，Liang 等人的研究顯示 [72]，聚亞醯胺介電常數會隨著膜厚減少而減少，然而本研究所得結果發現，介電常數隨著氧含量的增加，膜厚減少，介電常數反而提升，推測造成此結果的原因主要為，TiO₂ 在熱處理過程中，會隨著氧含量的增加，而有較佳的晶格排列，使得介電常數也能有效提升。純聚亞醯胺薄膜，其介電常數並不隨著氣氛的改變而有所改變。此結果與

XPS分析結果可相互印證，本實驗在XPS分析時發現，隨著氣氛中氧分壓的增加，反應會更趨於完全，而反應完全的二氧化鈦，可經由晶格排列形成結晶相，而結晶相的增加，才可讓介電常數有所提升。

4.3-3 添加量及熱處理條件對介電損失的影響

聚亞醯胺薄膜的介電損失大約為 0.003，在本實驗中發現，隨著TiO₂添加量的增加，薄膜的介電損失也隨之增加，如圖 4-20 所示。純PI介電損失大約在 0.002-0.005 之間，但在TiO₂摻雜量 40wt%時，介電損失可達 0.05 左右，而熱處理的條件對介電損失並無太大的影響，不論提高氮氣環境下熱處理的溫度，或是改變熱處理的氣氛，都不能使介電損失有所改善或惡化，由此結果推測，介電損失造成的因素，可能來自於聚亞醯胺與TiO₂在極化方向上不匹配，且聚亞醯胺與TiO₂的混合薄膜，由TEM與XPS結果推測，在微觀上仍有相分離的情況，是Hetrogrneous(異質)的狀態，而中間的介面層也有可能是導致介電損失的來源，另外，在聚亞醯胺薄膜層中，因介面層造成的缺陷，也可能是造成介電損失的重要因素。

4.3-4 不同熱處理條件下添加量對漏電流之關係

在N₂-300°C持溫 12 小時處理後，將薄膜以漏電流密度對電場作圖發現，隨著添加量的增加，漏電流也隨之增大。如圖 4-21 所示。

而此情形同樣發生在其他熱處理條件中。將 0.3MV/cm 的固定電場對電流作圖如圖 4-22 所示，發現 0.3MV/cm 的固定電場下之漏電流會隨著添加量增加而變大，純聚亞醯胺薄膜漏電流在 0.3MV/cm 電場下，大約介於 10^{-9} - 10^{-10} 之間，當添加了 10wt% TiO_2 之後，漏電流上升了四個級數(order)，而隨著添加量的增加，漏電流有變大的趨勢，造成此一現象的原因可能有

1. 在 XPS 分析結果中發現 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 轉換成 TiO_2 的反應可能有不完全的情況，除了產生 TiO_2 之外，可能有 Ti 析出或是其他鍵結產生，提供電子有一很好的途徑可傳遞，導致漏電流有急速上升的趨勢。

2. 由 XPS 與 TEM 綜合分析得之，PI 與 TiO_2 為相分離的情況，中間的介面層可視為缺陷，此缺陷的存在，也會提供電子流通的路徑，造成漏電流上升的趨勢。

3. 熱性質分析的結果發現，隨著添加量的增加，薄膜的耐熱溫度會下降，而薄膜耐熱溫度下降代表薄膜結構受到傷害，Bogges and Taylor[71] 等人於 1987 年研究聚亞醯胺與金屬複和材料的熱性質指出，金屬化合物在反應成金屬氧化物時，會搶聚亞醯胺的氧分子，導致聚亞醯胺分子鍵結斷裂，而隨著添加量增加，會加速斷鍵反應，造成高分子分子量下降，可能影響了聚亞醯胺薄膜的絕緣特性，導致漏電流上升。

4.3-5 後熱處理對電性的影響

聚亞醯胺的吸水性是應用上的一個缺點，其水吸附的途徑有二，一為官能基具有極性，可與水分子形成氫鍵，另一途徑為利用高分子的結晶性不佳(amorphous)，具較多自由體積，水分子以物理方式吸附。本實驗在製作上電極圖形時，所使用的製程方式為黃光製程，需以 DI water 做定影處理，則導致聚亞醯胺薄膜吸水，電性惡化。為改善此一現象，將製備好的薄膜，做後熱處理，以 120°C，2 小時烘烤，去除物理吸附的水分子，做電性量測。

經過烘烤的薄膜，在漏電流的表現如圖 4-23, 4-24 所示，將 0.3MV/cm 電場下熱處理前與熱處理後一起做圖 4-25 可發現，經過熱處理後漏電流明顯的被改善，大致下降一個級數，證明聚亞醯胺在吸水後，對電性影響甚劇。

將已吸附水氣之薄膜做 FT-IR 分析，作為比較經烘烤過與未經烘烤薄膜吸水差異，如圖 4-26, 4-27 所示。發現在 3440cm⁻¹ 左右有一個寬大的訊號峰，此訊號為 H₂O 穿透訊號，若將薄膜做 120°C，2 小時烘烤處理，發現，此訊號有減弱的趨勢，證明烘烤處理確實可去除物理吸附的水分子，而與聚亞醯胺薄膜形成氫鍵之水分子，則無法藉由一般烘烤的方式去除。

如要改善聚亞醯胺在電性上的表現，聚亞醯胺吸水的問題則必須

被重視，未來製程改善方式可分為二種，一為不使用黃光製程，直接以金屬罩的方式作為上電極的圖形製作。另一方式為同樣使用黃光製程，但在製作完上電極圖形後，在沉積金屬之前，先作一烘烤的動作，以減少水分吸附的可能，並可增加薄膜與金屬之間的附著力，但此烘烤的動作時間以及溫度不可太長，避免光阻劣化，影響製程結果。

本研究所使用濾波器的量測方式為 CPW，需經過切割、打洞與組裝，在切割的過程中，所使用的刀具需沖水冷卻，此一沖水步驟，也可能造成元件電性下降，所以可在組裝量測之前，再做一烘烤的動作，以避免元件特性受水影響而下降。



4.3-6 漏電流機制

薄膜的漏電流機制，大致上可分為 Schottky emission、Poole-Frankel emission、Tunnel or field emission、Space-charge limited、Ohmic 以及 Ionic conduction 等，本研究針對 Schottky emission、Poole-Frankel emission、Space-charge limited、Ohmic conduction 等機制，分析圖 4-21 後發現，Poole-Frankel emission 以及 Space-charge limited 的機制與分析結果並不吻合。而在低電場 (<100kV) 下，歐姆-電流關係式為 $J = \sigma E$ ，取 $\log(J)$ 對 $\log(E)$ 做圖，則圖形斜率應為 1，本研究以 N_2 -300°C 做圖，所得結果， TiO_2 添加量 0wt%、10wt%、20wt%、30wt%、40wt% 薄膜斜率分別為 1.80、0.70、0.78、0.79、0.55，

低電場下J-E變化無法單純以歐姆電流解釋，而低電場之漏電流也與蕭特基機制不吻合，所以在本研究中，低電場並無法找到合適的漏電流機制。

蕭特基發射的漏電流機制為：

$$J_{SE} = A^* T^2 \exp\left\{-e\left[\phi_B - (eE/4\pi\epsilon_d\epsilon_0)^{1/2}\right]/kT\right\}$$

其中A*為一常數， ϕ_B 為蕭特基能障高度， $\phi_B = q(\phi_m - \chi)$ ，e為單位電荷量， ϵ_d 為介電常數，k為波茲曼常數，E則為外加電場強度。蕭特基發射機制之能障高度 (ϕ_B)與許多參數相關如：金屬功函數(work function)、介電質電子親和力(dielectric electron affinity)、與表面態(surface state)。



根據此一機制推導，若取 $\ln(J/T^2)$ 對E/2 做圖，則所做結果應為直線，將圖 4-21 根據蕭特基機制做圖，發現在較高電場下，具有固定斜率，結果如圖 4-28 所示，斜率以下式表示：

$$\beta_{SE} = e(e/4\pi\epsilon_d\epsilon_0)^{1/2} / kT$$

利用蕭特基機制所得到的斜率(β_{SE})計算，得到TiO₂添加量 0wt%、10wt%、20wt%、30wt%、40wt%之動態介電常數(dynamic dielectric constant)分別為 1.80、3.18、3.69、4.66、5.62，而利用C-V量測所得到的穩態介電常數(static dielectric constant)為 3.75、4.60、5.24、5.78、6.03，如表 4-4 所示。二者結果吻合，所以在較高電場下，

漏電流機制為蕭特基發射。

以靜態的觀點而言，由於 C-V 量測是以低頻的方式進行，故較能將薄膜中所有極化機制顯現出來。但就動態的觀點而言，外加電場作用將使介電質之能帶產生彎曲而造成電位差，如圖 4-29 所示。故當電子穿越蕭特基能障時，電子將具有較靜態為大之速度。與靜態相比，動態傳輸因電子具較高之動能，故無法顯現介電質的所有極化機制。這是以動態方式計算所得的介電常數均較靜態介電常數為低的可能原因。

依據蕭特基機制，取 $\ln(J/T^2)$ 對 $E/2$ 做圖，若所得圖形為一直線，則其 Y 軸截距表示為 $\ln A^* - e\phi_B/kT$ 。其中 A^* 、 e 與 kT 均為常數，故 Y 軸截距之負值即與 ϕ_B 成正比。圖 4-30 為 $e\phi_B/kT - \ln A^*$ 與 TiO_2 摻雜量之關係，可發現當 TiO_2 摻雜量增加時， $e\phi_B/kT - \ln A^*$ 之數值將隨之降低，亦即蕭特基能障 ϕ_B 隨 TiO_2 摻雜量增加而減少。圖 4-30 亦可發現在外加電場為 0.3MV/cm 下薄膜漏電流隨 TiO_2 摻雜量增加而增加，而漏電流增加的原因正是因為蕭特基能障降低所造成。

根據 XPS 與 TGA 分析結果，隨著摻雜量的增加，造成蕭特基能障下降的原因推測可能為， $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 形成 TiO_2 的反應不完全，可能有 Ti 析出，或是其他鍵結產生，甚至有 Ti 或 O 離子存在，以及 PI 薄膜受到破壞，導致蕭特基能障下降，漏電流變大。

4.4 微波元件製作與量測

4.4-1 以商用聚亞醯胺作為薄膜材料結果

微波濾波元件設計與製作是以氧化鋁為基板($\epsilon_r=9.8$, thickness=375 μm), 薄膜材料為商用聚亞醯胺(PI2556), 光罩圖型如圖 4-31 所示。上下電極為蒸鍍 2 μm 的銀金屬。實做結果如圖 4-32 所示。電極製作之黃光製程為改良式光阻底切製作, 詳細製作情形與原理請參考本實驗室 92 年林于順之碩士論文[73]。

薄膜材料一般製備方式為 PVD(物理氣相沉積)或 CVD(化學氣相沉積)法[74], 本實驗室原先使用的薄膜製備方式為射頻濺鍍法, 然而此法之階梯覆蓋率不佳, 在電極轉角處薄膜厚度容易不均勻, 而有上下電極導通的可能[75], 使元件失效, 需藉由濺鍍較厚的薄膜來避免此一現象的發生, 使用濺鍍法製作高介電薄膜時成長速率較慢, 故用於製作較厚的介電薄膜較為費時, 且介電薄膜之成分比不控制, 製作出來的元件特性較差。為改良元件特性以及製程不易的問題, 本實驗室選擇較容易的製程-旋轉塗佈法, 以及商用聚亞醯胺薄膜, 製備微波元件。

二階與三階濾波器設計與製作

薄膜技術的多層射頻電路稱做 MCM-D 技術(Multi-Chip Module by thin film Deposition), 將利用薄膜介電層的特性來構成特性阻抗極

低的傳輸線，並與原先的傳輸線相結合組成一諧振腔來縮小尺寸 [76]。一般沒有加電容層的濾波器稱為 Inter Digital Filter，諧振腔的長度 $\lambda/4$ [77]，在 0.9GHz 的頻率下，諧振腔長度 = 1065mil。若加了電容層之後，所設計的濾波器為 combline filter，則共振腔的長度會小於 $\lambda/4$ ，成功縮小了濾波器的尺寸。諧振腔耦合透過電磁模擬軟體分析與諧振腔耦合量和濾波器尺寸間的對應，完成濾波器設計。

隨著共振腔數目的增加 stop band rejection 會增加，當濾波器階數為無限多時，則 S_{21} 成為理想方波，而隨著階數增加，會造成 loss 變大，pass band 變差，所以本研究以純聚亞醯胺薄膜作為電容層，針對二階與三階濾波器製作與分析。

圖 4-33，圖 4-34 分別為薄膜式濾波器之理論模擬圖及實際量測結果圖，聚亞醯胺介電常數為 3.2，薄膜厚度為 $1\mu\text{m}$ 。理論模擬設計之共振頻率為 0.9GHz，頻寬約為 10%，共振腔長度為 153mil。

量測結果二階濾波器的 return loss 為 12.9dB，transmission loss 為 3.86dB，共振頻率為 0.87GHz(原設計為 0.9GHz)，三階濾波器的 return loss 為 11dB，transmission loss 為 7.11dB，共振頻率 0.85GHz，0.831GHz。

中心頻率下移至 0.85MHz 左右，與模擬結果有 50MHz 的負飄移，原因可能為介電常數或膜厚與模擬不符造成。共振頻率往負方向飄移

根據本實驗室林于順碩士論文指出主要原因為[73]，介電常數變大或是膜厚變小，根據 2004 年Ohk-Kun等人研究聚亞醯胺高頻介電特性表示[62]，聚亞醯胺介電常數並不會因為頻率增加而上升。推測主要原因為膜厚改變。在三階濾波器的部分，模擬的部分 S_{11} 中有三階，然而實際量測的結果卻只剩下二階，推測原因可能有三：1.本研究之濾波器頻寬較窄，只有約 10%，即 90MHz，實際元件三根峰值距離小於 30MHz，在實驗製程上，因膜厚與設計有所誤差，導致頻率飄移，可能使其中二根峰值相疊，而只剩下二階。2.在製作的過程中，設計之共振腔距離可能因製程誤差被改變，導致其中一個共振腔的效果沒有顯現，變成只有二階的結果。3.材料本身的loss以及金屬的loss造成。



利用電磁模擬軟體將二階濾波器的薄膜厚度變化對頻率飄移作相對變化圖形，如圖 4-35 所示。發現厚度縮小為 $0.8\mu\text{m}$ ，頻率負飄移 80MHz，飄移 8.89%，可見頻率對厚度有極高敏感性，在製程尚須對厚度有更精準的控制。

實驗以商用聚亞醯胺薄膜為結構的濾波器，由理論模擬與實際製作之結果發現，確實能達到小型化的優點，並成功製作出薄膜式的微波被動元件。本研究所採用的濾波器為Compline filter，共振模式為 LC 並聯，而頻率與 $(LC)^{1/2}$ 成反比，若所使用較高介電常數之薄膜，在

固定頻率的情況下，則L就會變小，共振腔長度縮減，元件尺寸就會縮減，所以若能使用更高介電常數材料的薄膜來設計，將能使元件的尺寸更為縮小。

4.4-2 以Pi/TiO₂薄膜作為濾波器電容層製作結果

對照聚亞醯胺薄膜實驗結果，發現二階濾波器因loss較小，薄膜特性較為明顯，所以Pi/TiO₂薄膜為電容層之製作選擇二階濾波器。在Pi/TiO₂薄膜選擇上，為與對照組濾波器能比較，選擇在氮氣氣氛下熱處理條件之Pi/TiO₂薄膜，而TiO₂添加量為20wt%以及40wt%二組，介電常數與厚度分別為20wt%-(5.24, 1.6 μ m); 40wt%-(6.03, 2 μ m)其餘製程參數則與對照組之純聚亞醯胺薄膜濾波器相同。

理論模擬結果，共振頻率為0.9GHz，頻寬約為10%，共振腔長度為129mil。實作結果如圖4-36, 4-37所示，用三用電表量測發現，上下電極會有短路的現象，由圖中可發現薄膜有氣泡產生，推測應是1.黃光製程中，顯影條件為鹼溶液，對薄膜造成了傷害，導致氣泡產生，上下電極因而導通，由熱分析結果中可得知，因Pi/TiO₂薄膜中的高分子會受到添加之TiO₂影響，分子量會下降，對鹼性溶液的抗蝕性也會下降，所以造成上下電極導通的結果。2.去除光阻所用的溶劑，可能也會對Pi/TiO₂薄膜造成傷害，對照組使用之薄膜為純聚亞醯胺，在鍵結上為分子量較大的結構，抗化學性的效果較佳，而經過摻雜的

薄膜，抗化學性會受到影響，可能是導致薄膜產生氣泡，使上下電極導通的原因之一。



表 4-1 氮氣氣氛下 膜厚與添加量之關係

	300°C	350°C	400°C
0	3.2μm	3.2μm	3.2μm
10	2.6μm	2.6μm	2.6μm
20	1.8μm	1.8μm	1.8μm
30	1.6μm	1.6μm	1.6μm
40	2.4μm	2.4μm	2.2μm

表 4-2 300°C 持溫下 膜厚與添加量關係

	300°C	300°C-air	膜厚減少率	300°C-O ₂	膜厚減少率
0	3.2μm	3.1μm	3%	2.4μm	15%
10	2.6μm	2.4μm	8%	1.8μm	31%
20	1.8μm	1.6μm	11%	1.2μm	33%
30	1.6μm	1.2μm	25%	1.0μm	37%
40	2.4μm	1.7μm	27%	1.2μm	47%

表 4-3 不同熱處理條件下介電常數與添加量關係

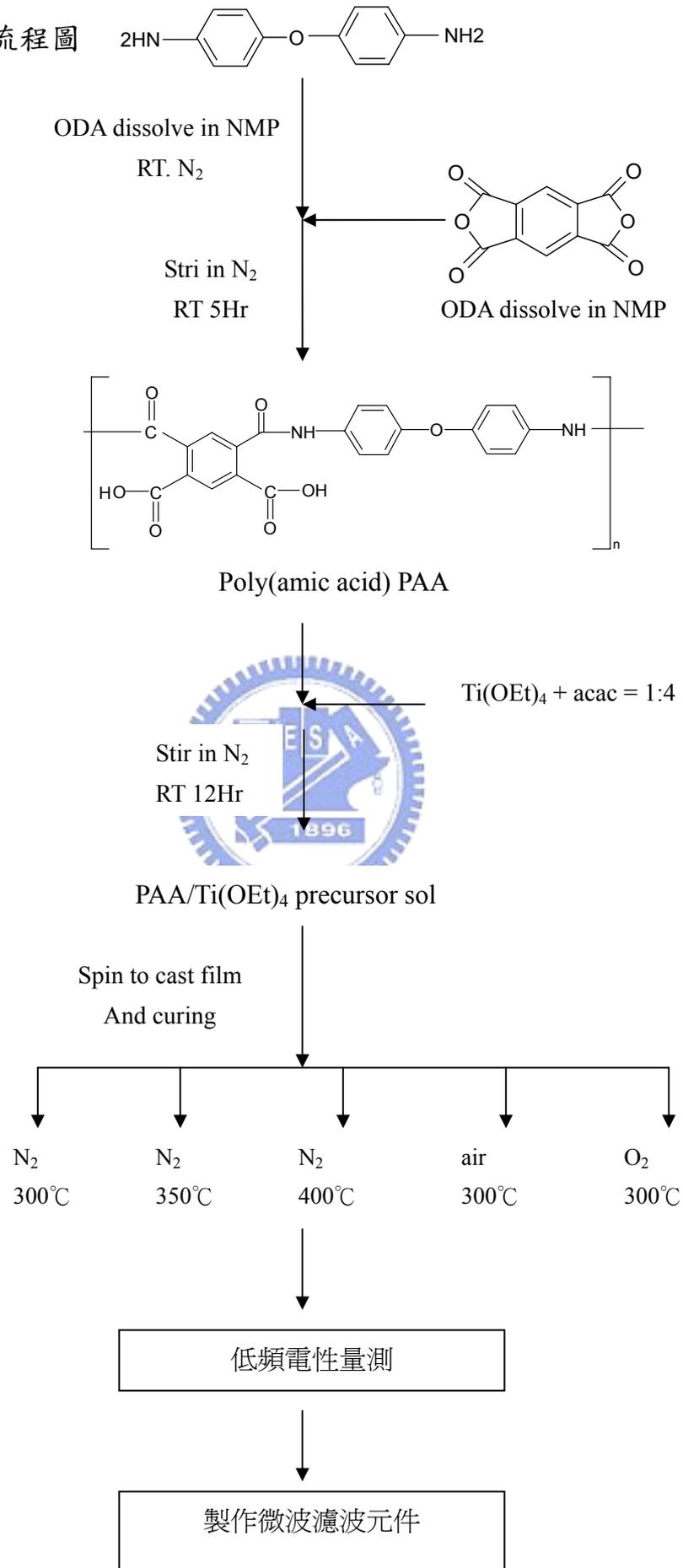
	N ₂ -300°C	N ₂ -350°C	N ₂ -400°C	airN ₂ -300°C	O ₂ -300°C
0	3.75	3.79	3.71	3.91	3.94
10	4.6	4.36	4.53	5.25	6.22
20	5.24	5.2	5.73	6.67	7.29
30	5.78	5.83	5.86	6.78	8.79
40	6.03	6.21	6.16	7.88	8.94

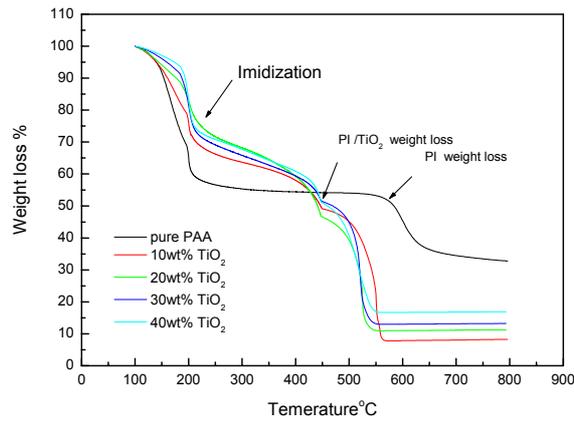
表 4-4 PI/TiO₂ 薄膜以SE漏電流機制所求得之介電常數值

	β SE	Dynamic dielectric constant	Static dielectric constant
0 %	1.09×10^{-2}	1.8	3.75
10 %	8.24×10^{-3}	3.81	4.6
20 %	7.65×10^{-3}	3.69	5.24
30 %	6.81×10^{-3}	4.66	5.78
40 %	6.20×10^{-3}	5.63	6.03

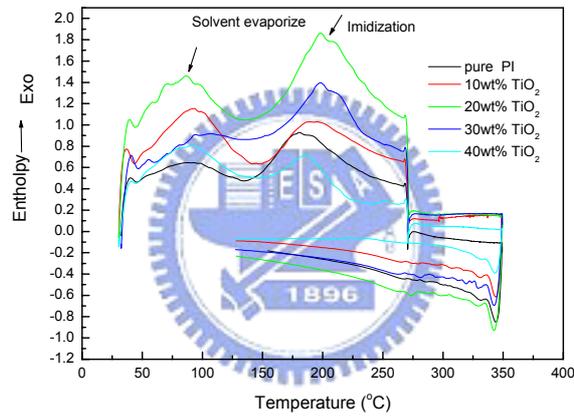


圖 4-1 實驗流程圖





(a)熱重分析



(b)熱差分析

圖 4-2 PAA/Ti(OEt)₄熱分析

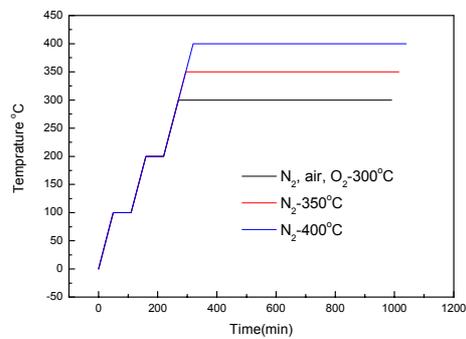


圖 4-3 薄膜熱處理升溫曲線

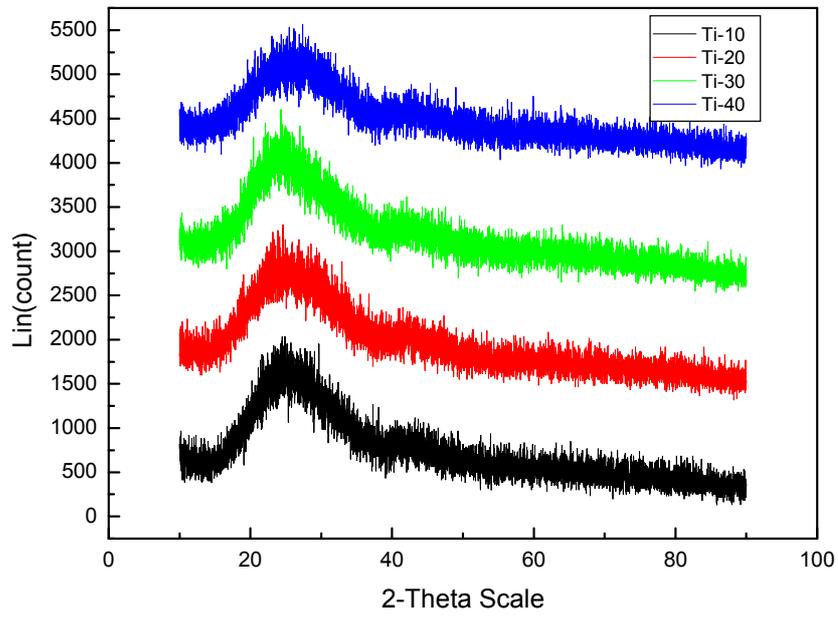


圖 4-4 PI/TiO₂ XRD 繞射圖

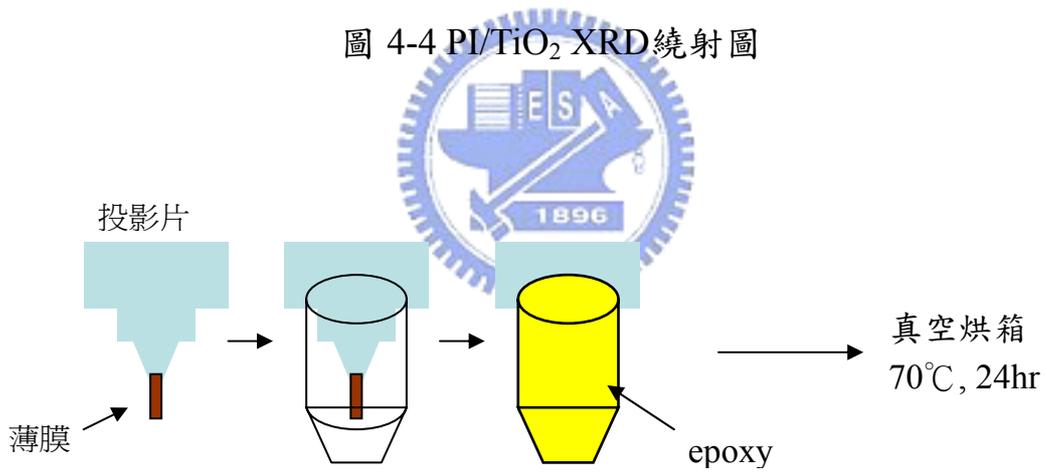


圖 4-5 冷鑲埋示意圖



圖 4-6 PI/TiO₂ (10wt%) TEM 環狀繞射圖形

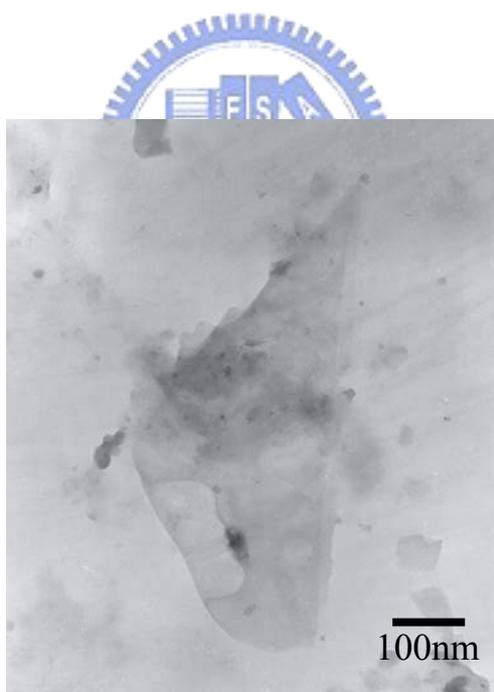
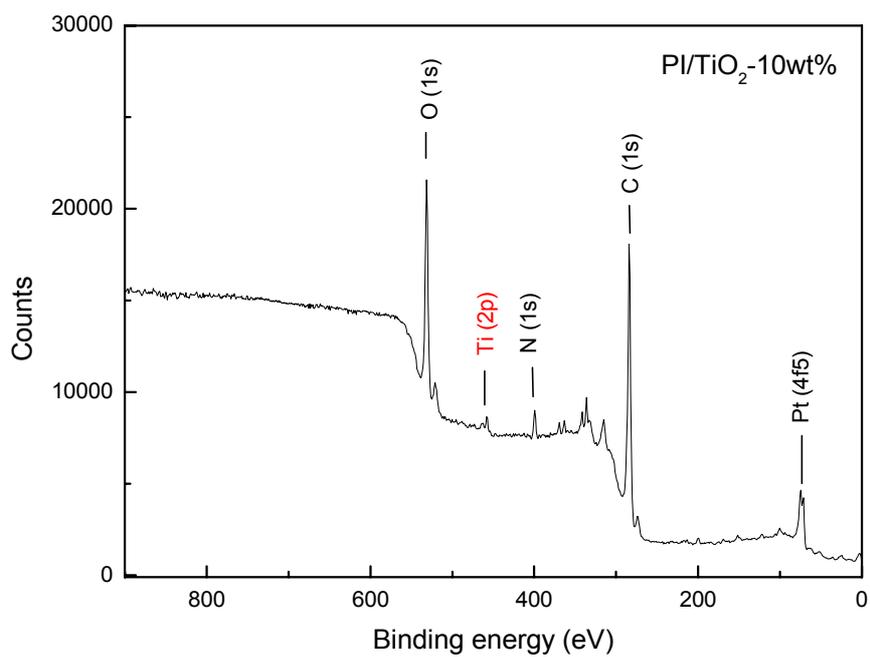
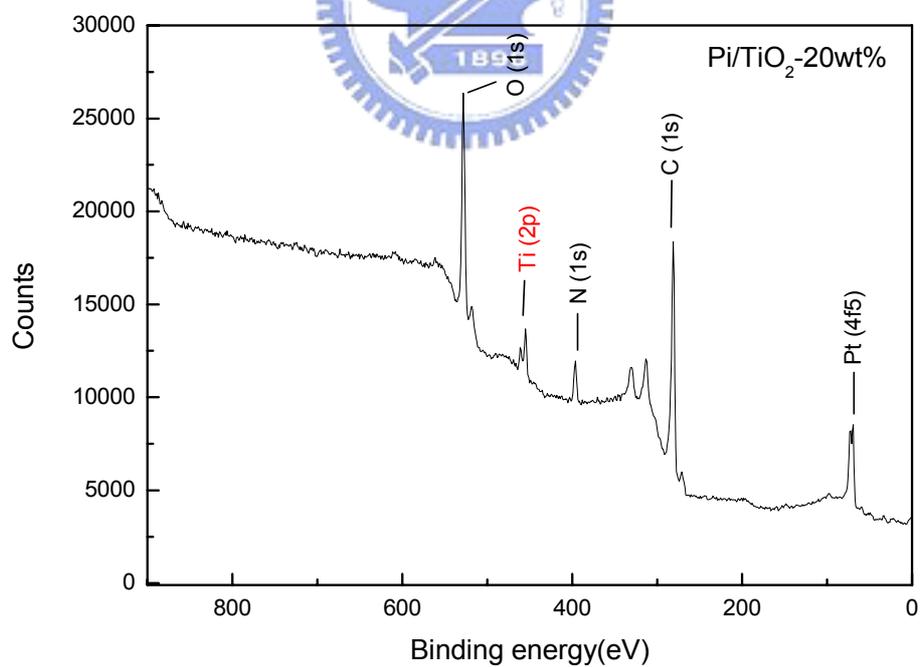


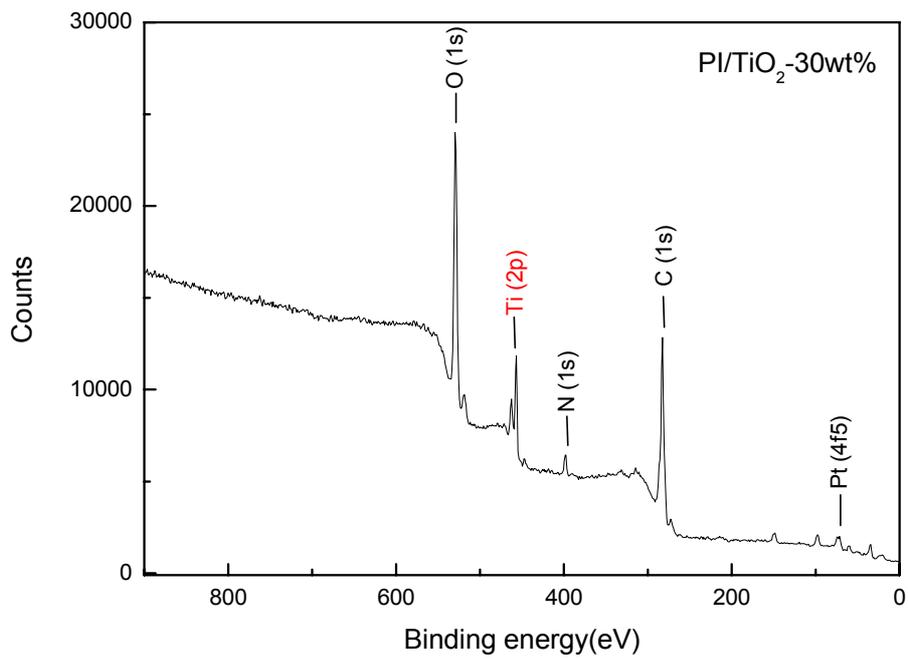
圖 4-7 PI/TiO₂ (10wt%) TEM明視野圖像



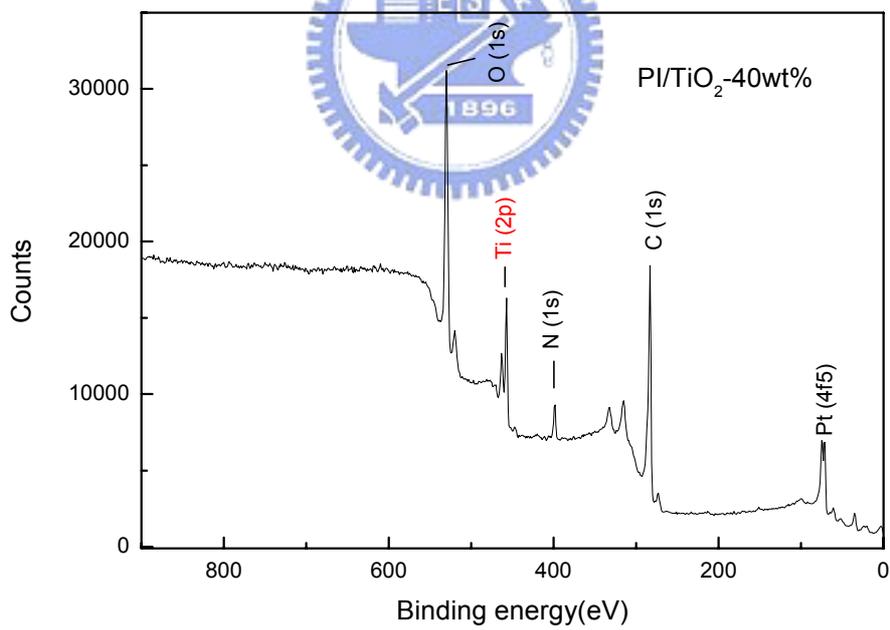
(a) PI/TiO₂-10wt%



(b) PI/TiO₂-20wt%

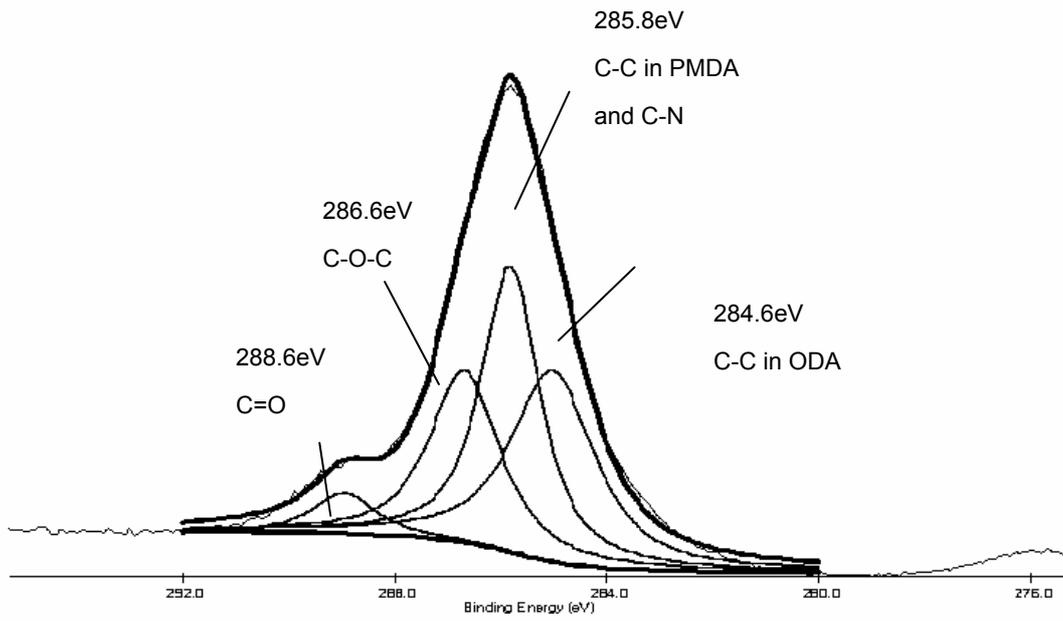


(c) PI/TiO₂-30wt%

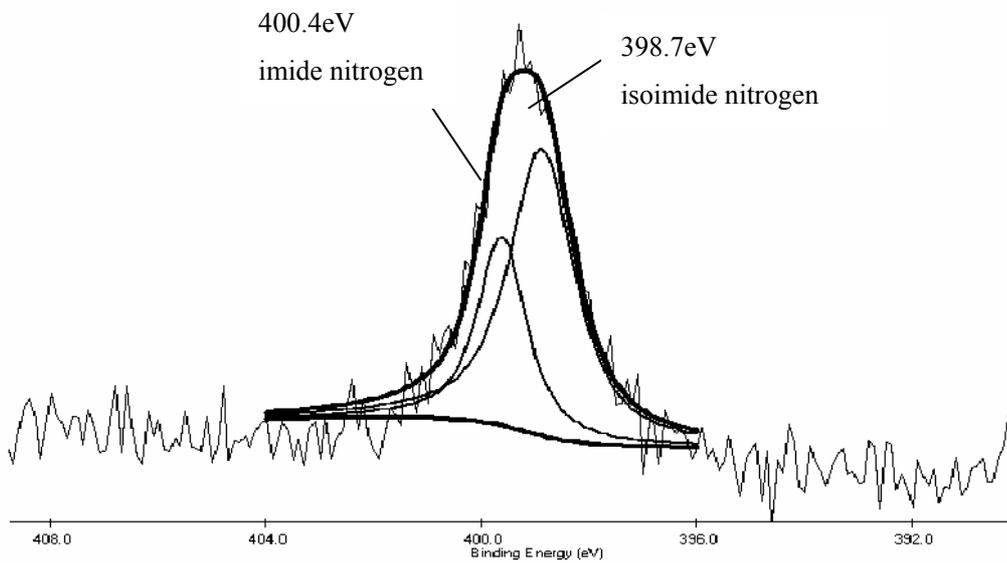


(d) PI/TiO₂-40wt%

圖 4-8 PI/TiO₂ XPS 光電子圖譜分析



(a) PI/TiO₂ XPS C(1s)訊號分析



(b) PI/TiO₂ XPS N(1s)訊號分析

圖 4-9 PI/TiO₂XPS C(1s)與N(1s)訊號分析

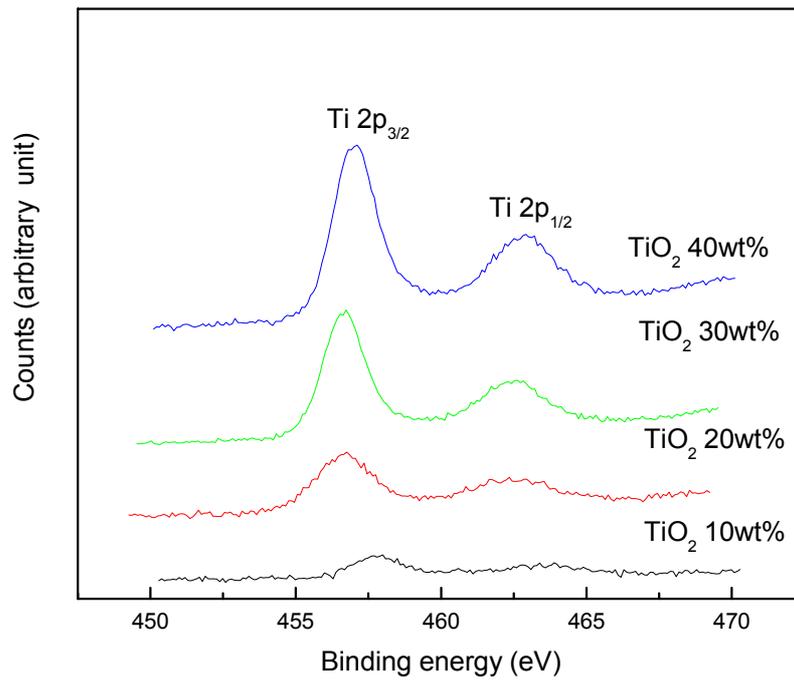
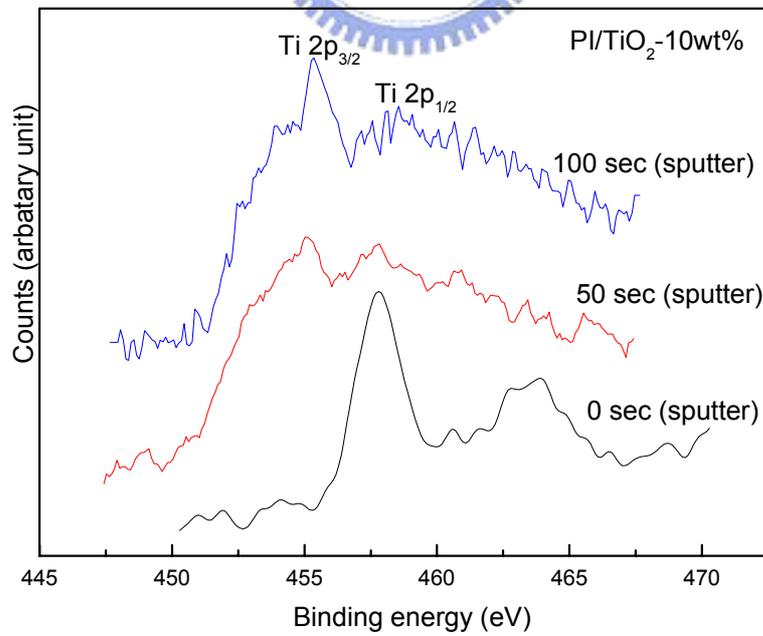
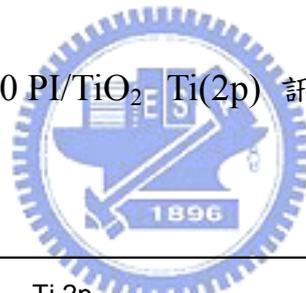
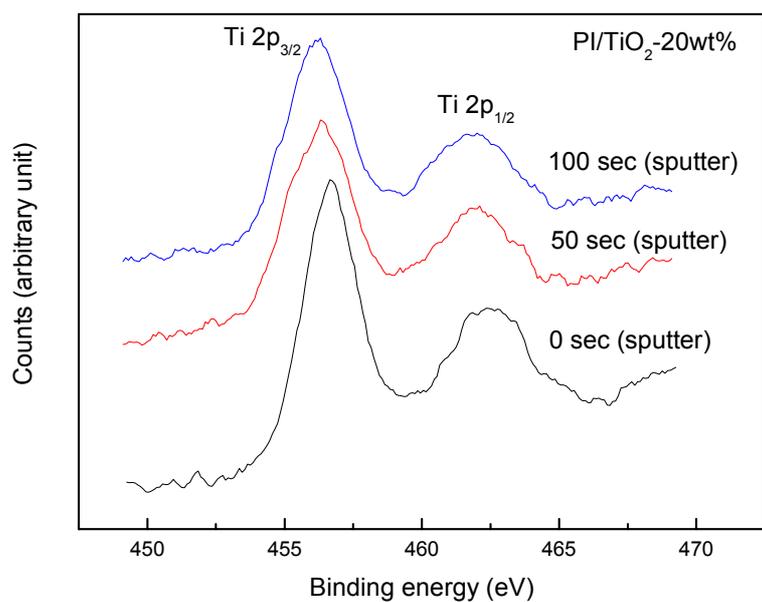


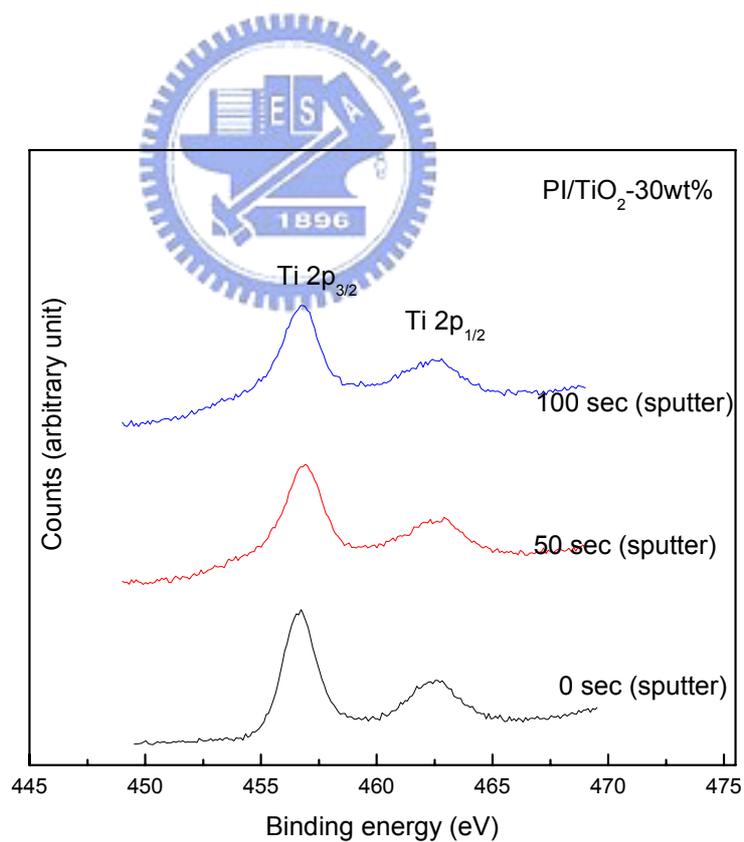
圖 4-10 PI/TiO₂ Ti(2p) 訊號分析



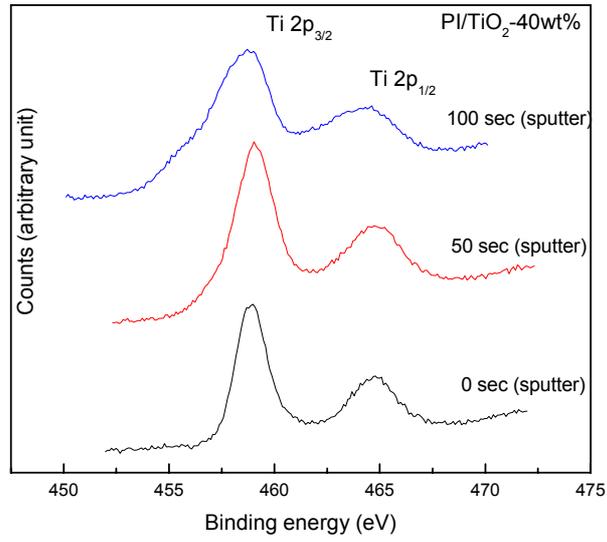
(a) PI/TiO₂ -10wt%



(b) PI/TiO₂ -20wt%



(c) PI/TiO₂ -30wt%



(d) PI/TiO₂ -40wt%

圖 4-11 薄膜經蝕刻後 Ti(2p) 訊號分析

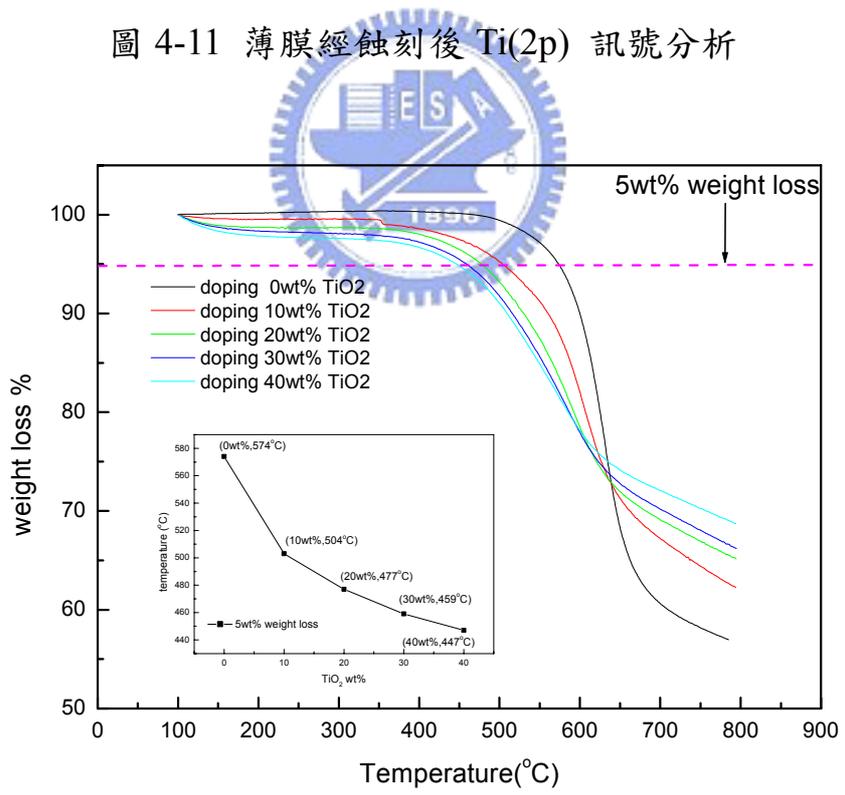


圖 4-12 PI/TiO₂ 薄膜熱重分析

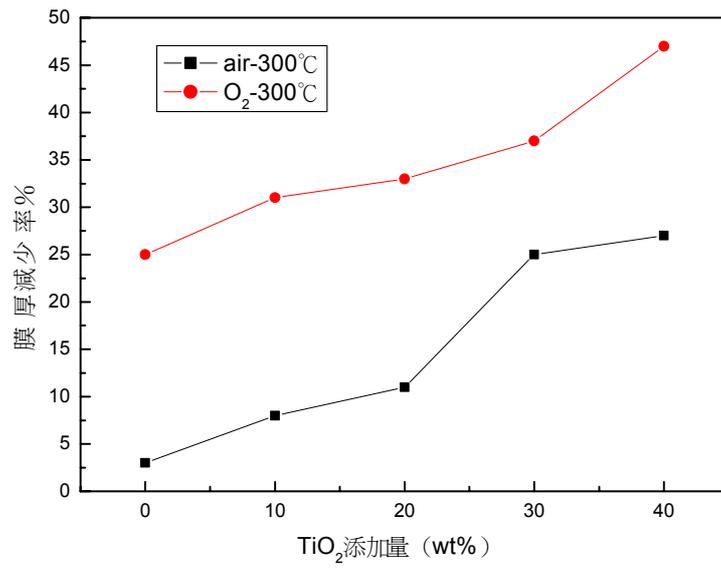


圖 4-13 膜厚隨添加量縮減趨勢



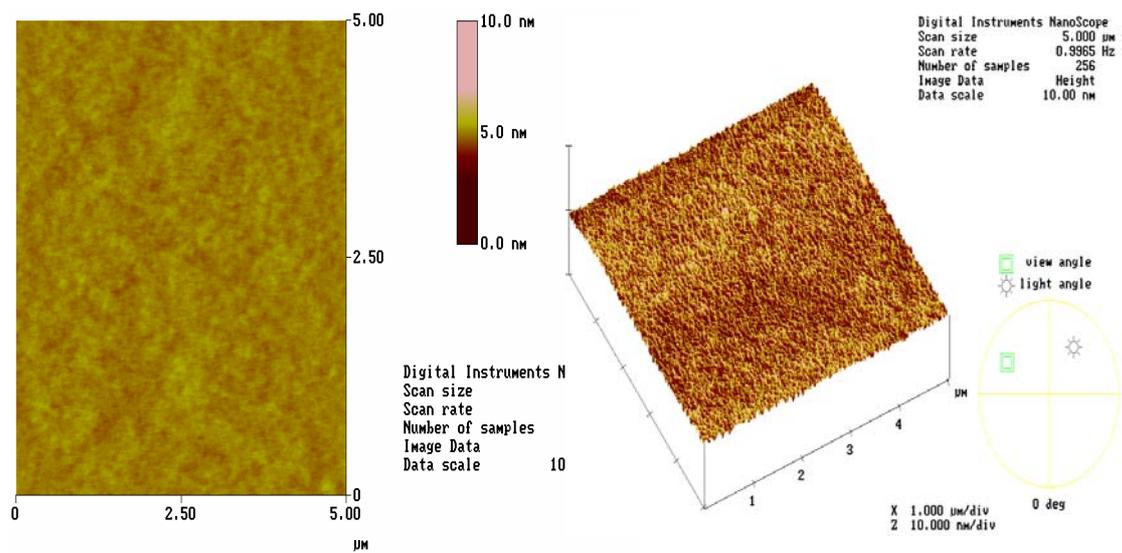


圖 4-14 AFM 圖形 PI/TiO₂-10wt%(air-300°C) Rms=0.44nm

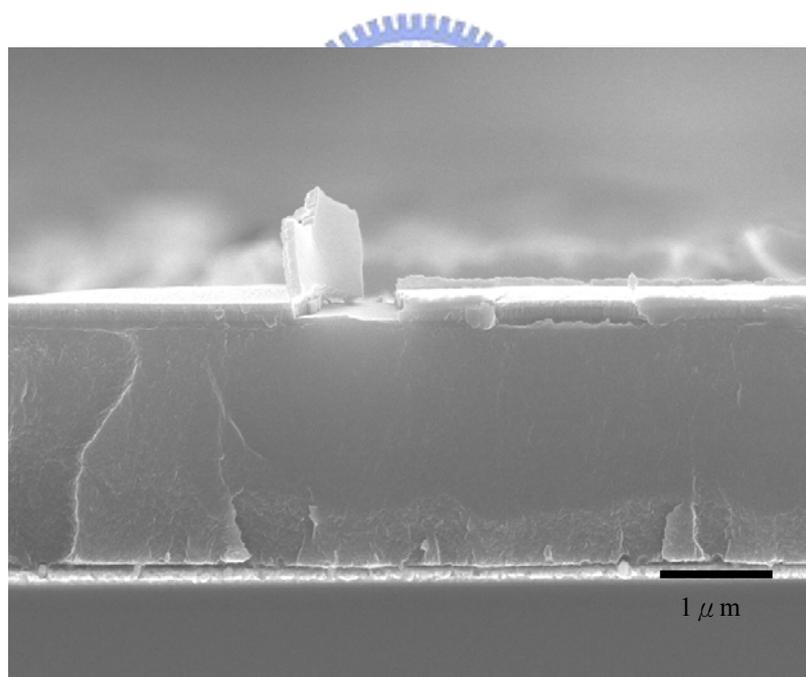


圖 4-15 SEM切面圖 PI/TiO₂-10wt%(air-300°C)

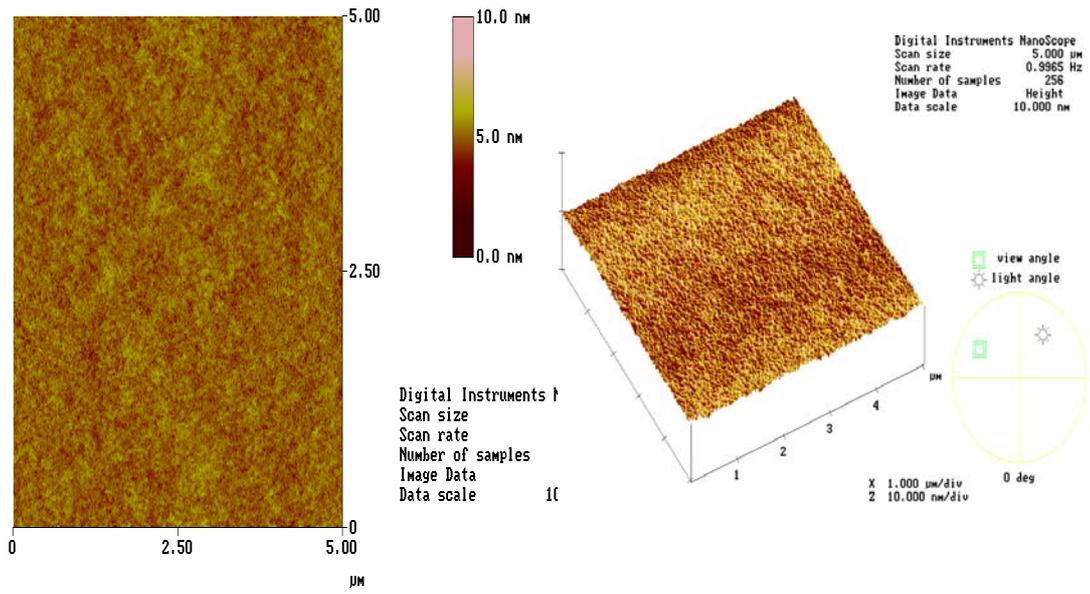


圖 4-16 AFM 圖形PI/TiO₂-10wt%(N₂-300°C) Rms=0.45

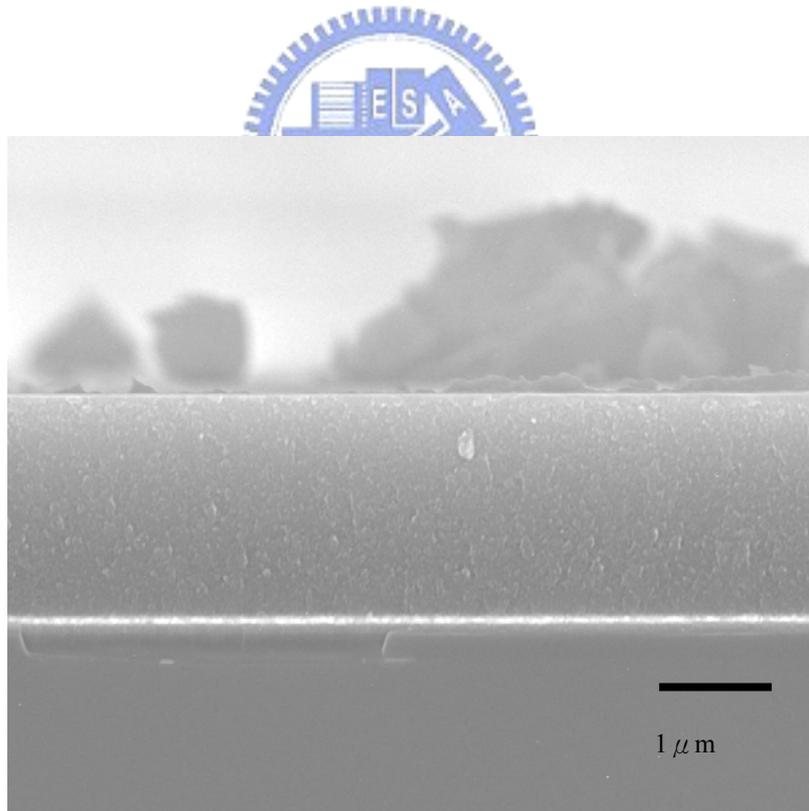


圖 4-17 SEM 切面圖形 PI/TiO₂-10wt%(N₂-300°C)

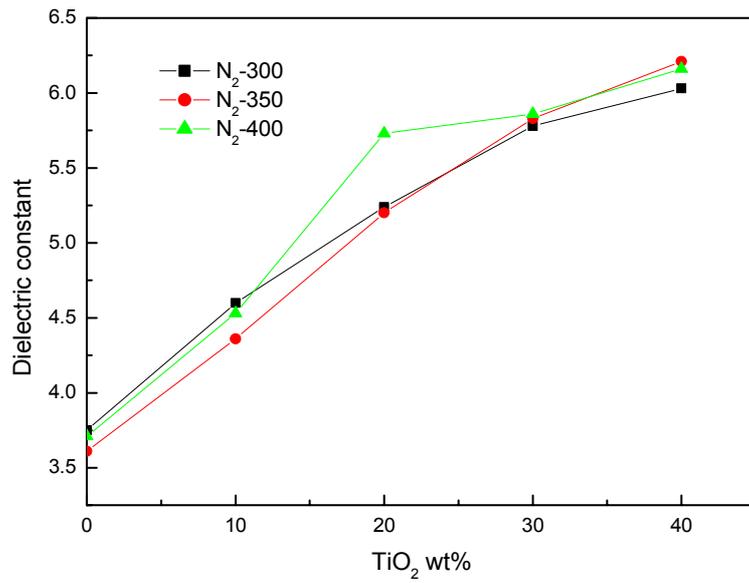


圖 4-18 氮氣氣氛下介電常數與熱處理溫度關係圖

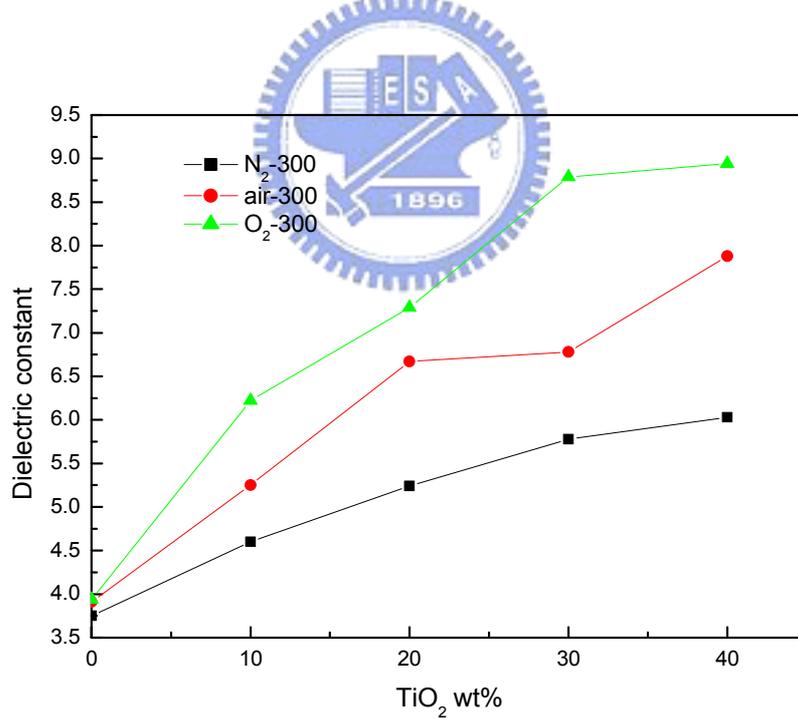


圖 4-19 介電常數與熱處理氣氛關係圖(300°C)

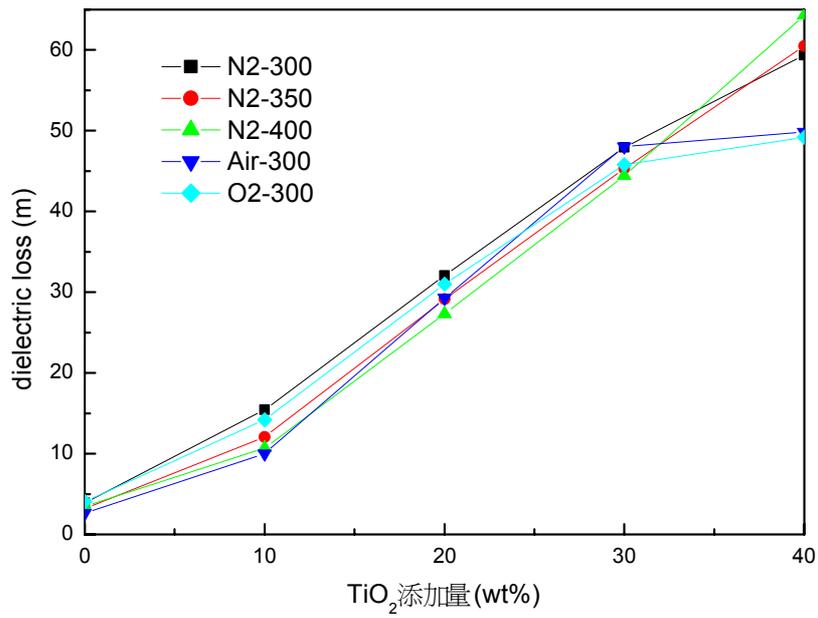
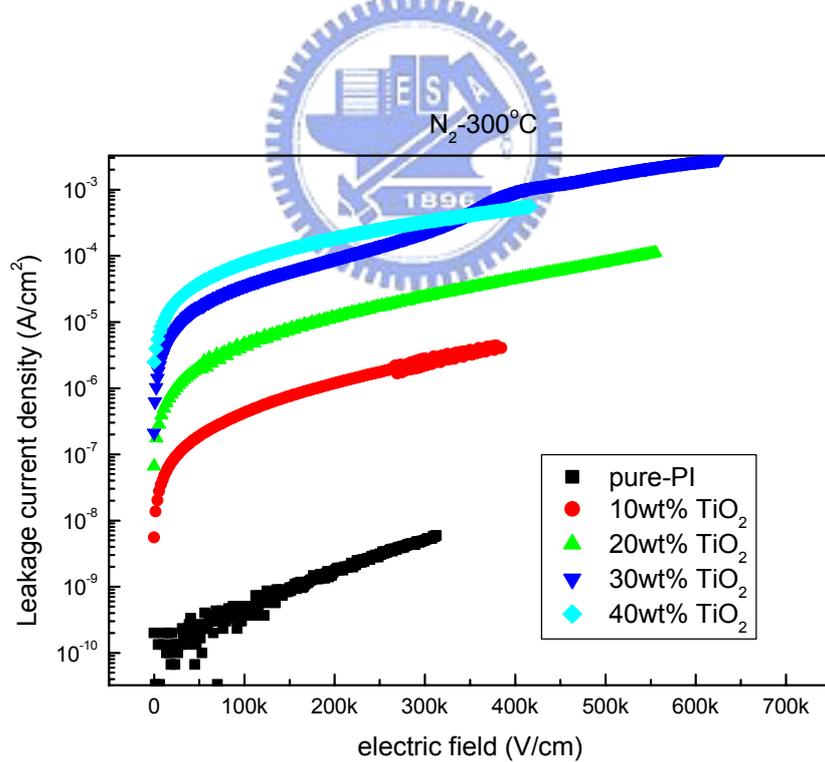
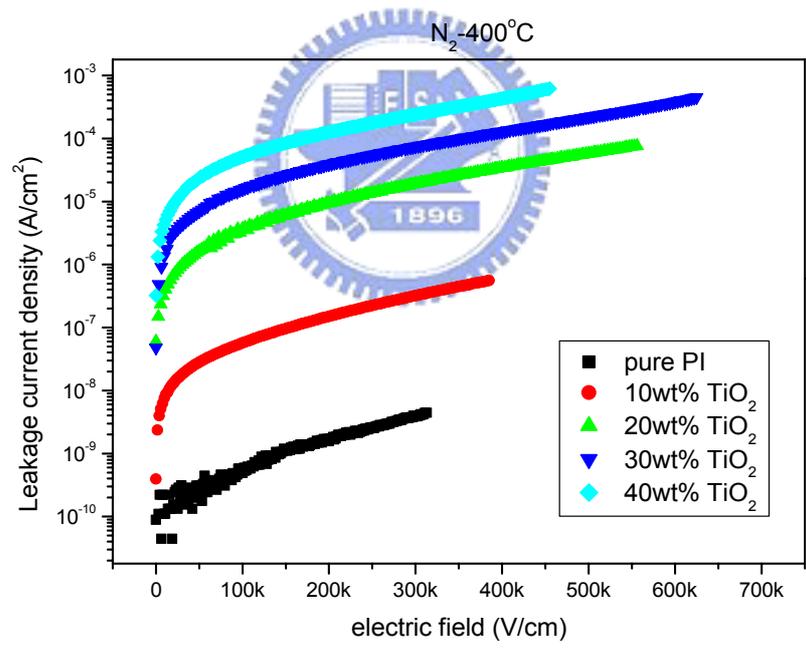
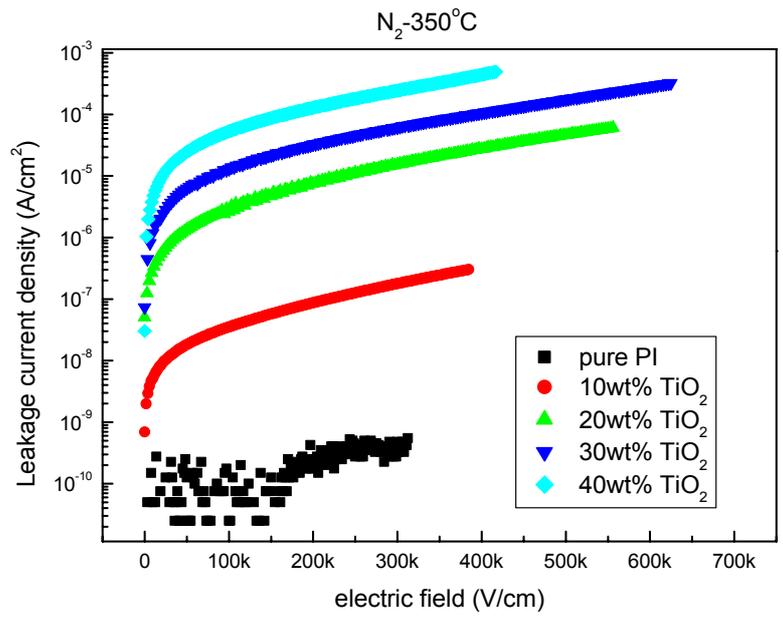


圖 4-20 介電損失與添加量關係圖





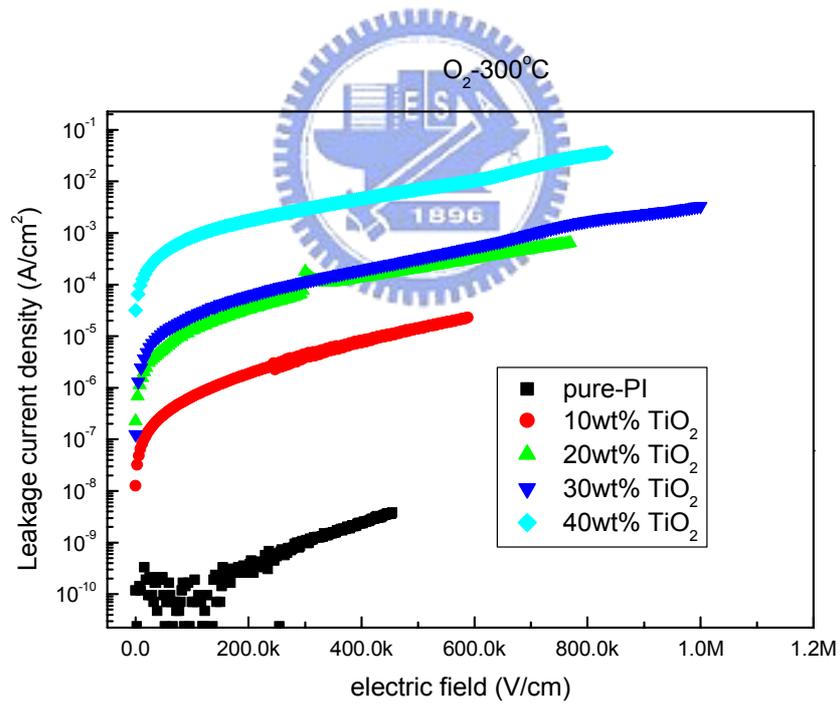
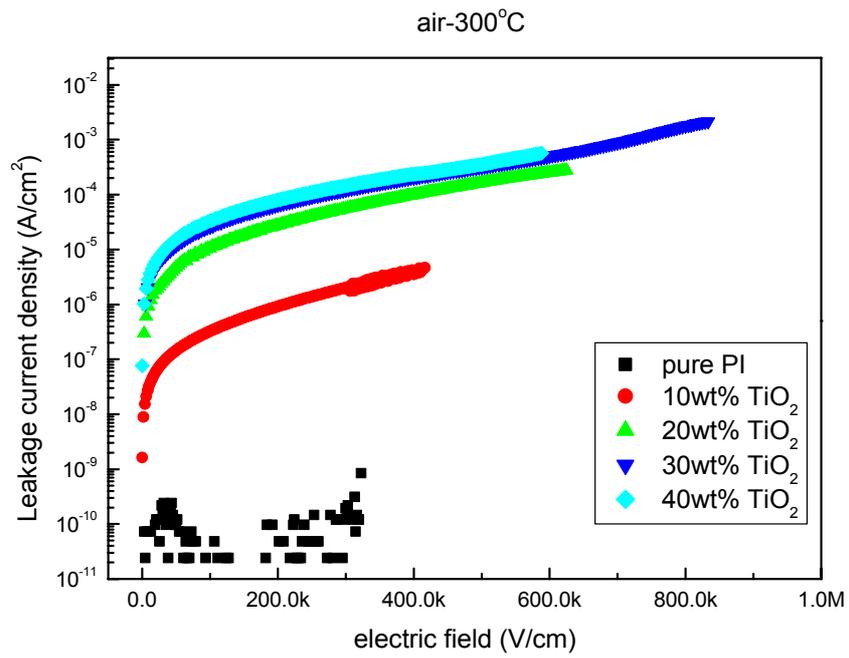


圖 4-21 漏電流密度與電場關係圖

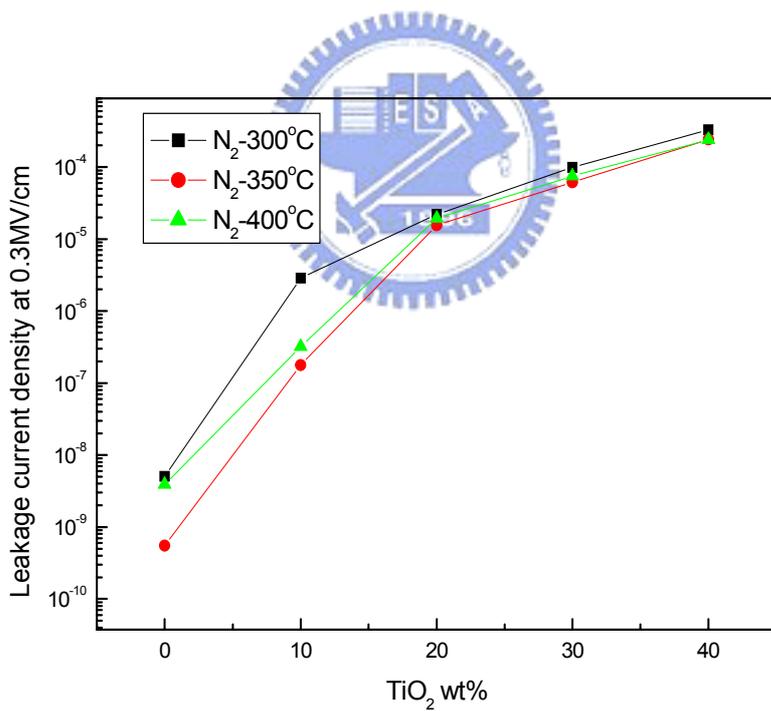
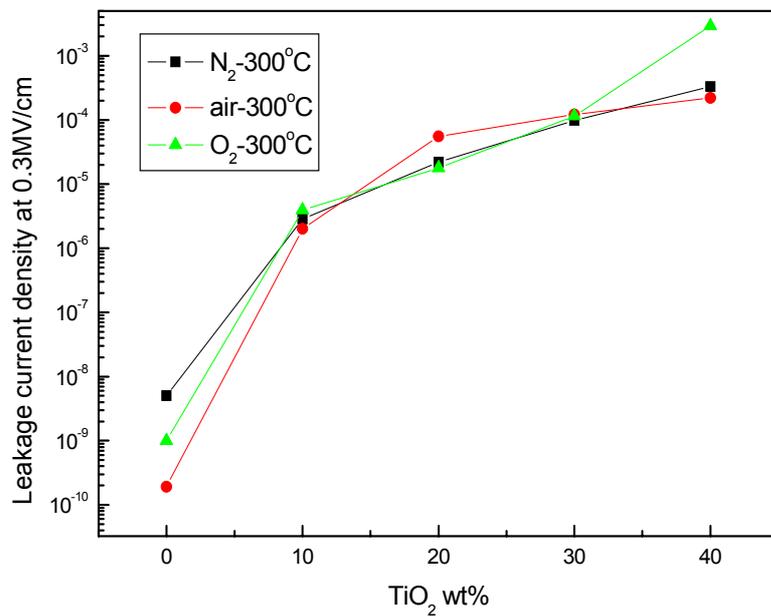
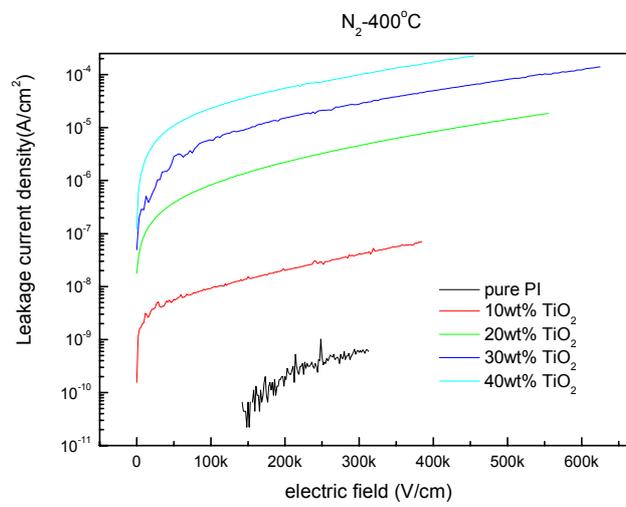
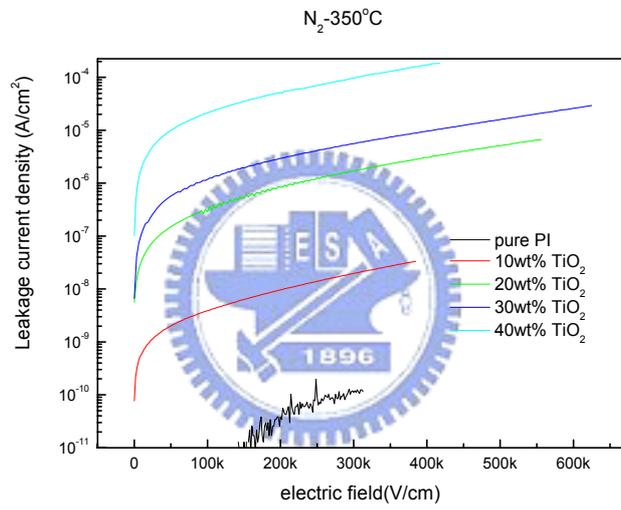
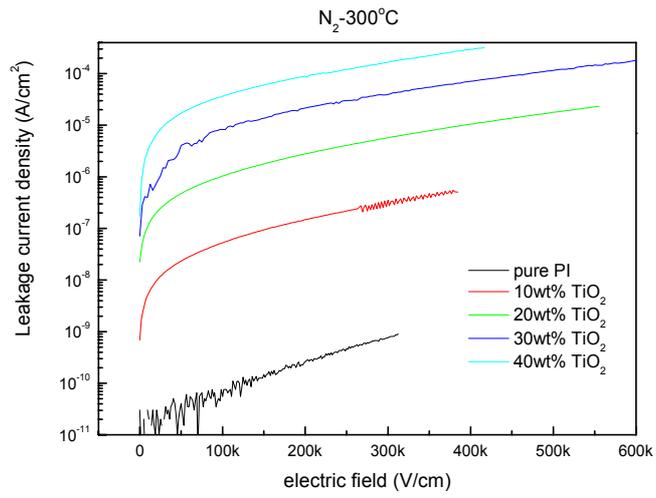


圖 4-22 0.3M/cm 電場下電流與添加量關係圖



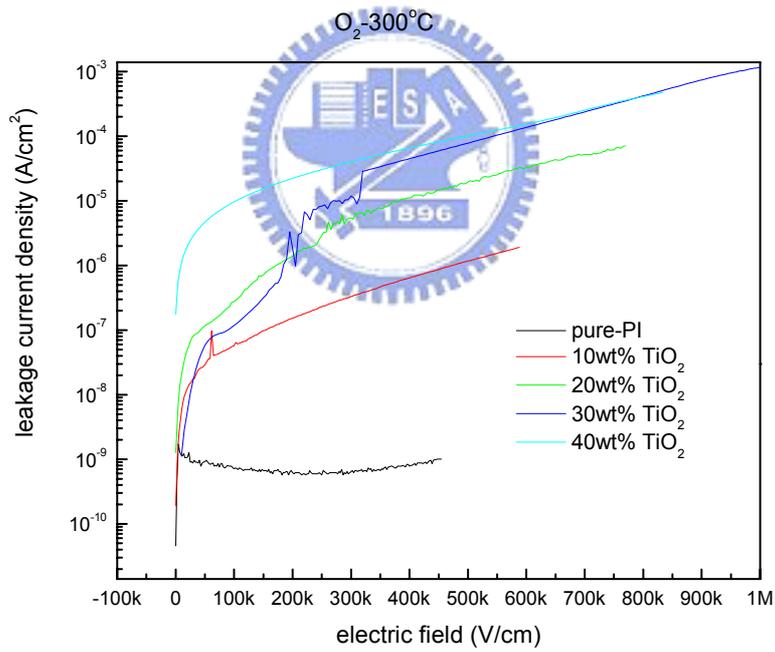
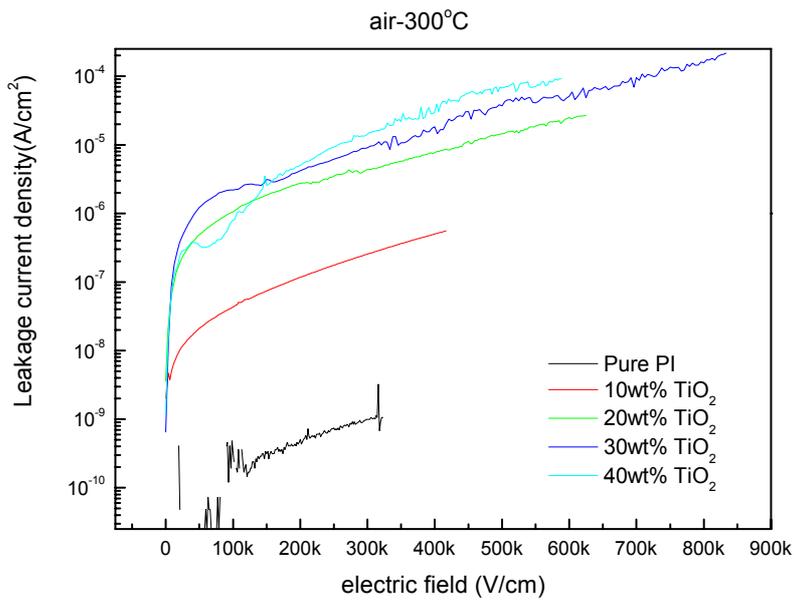


圖 4-23 後熱處理漏電流密度與電場關係圖

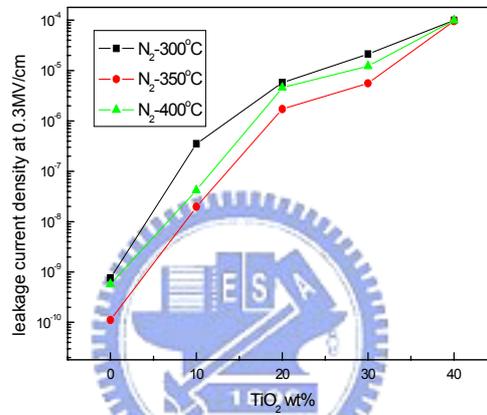
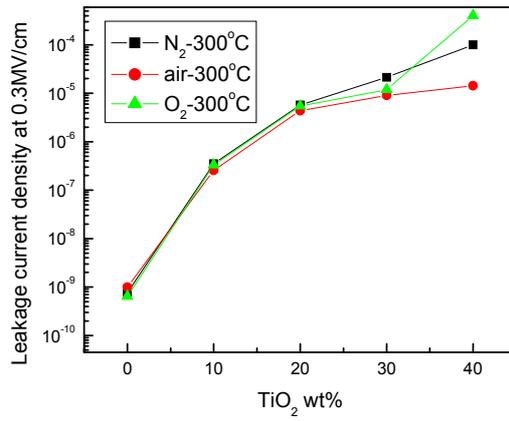


圖 4-24 後熱處理電場 0.3M/cm 下電流與添加量關係圖

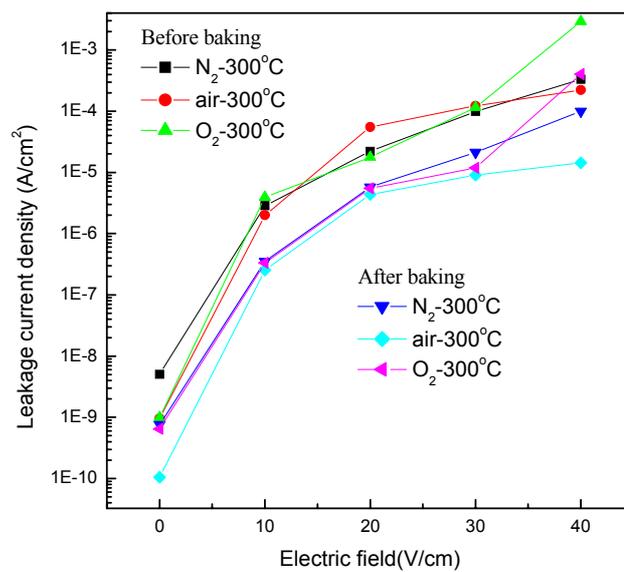


圖 4-25 經後熱處理與未經後熱處理電流與電場 0.3M/cm 下關係圖

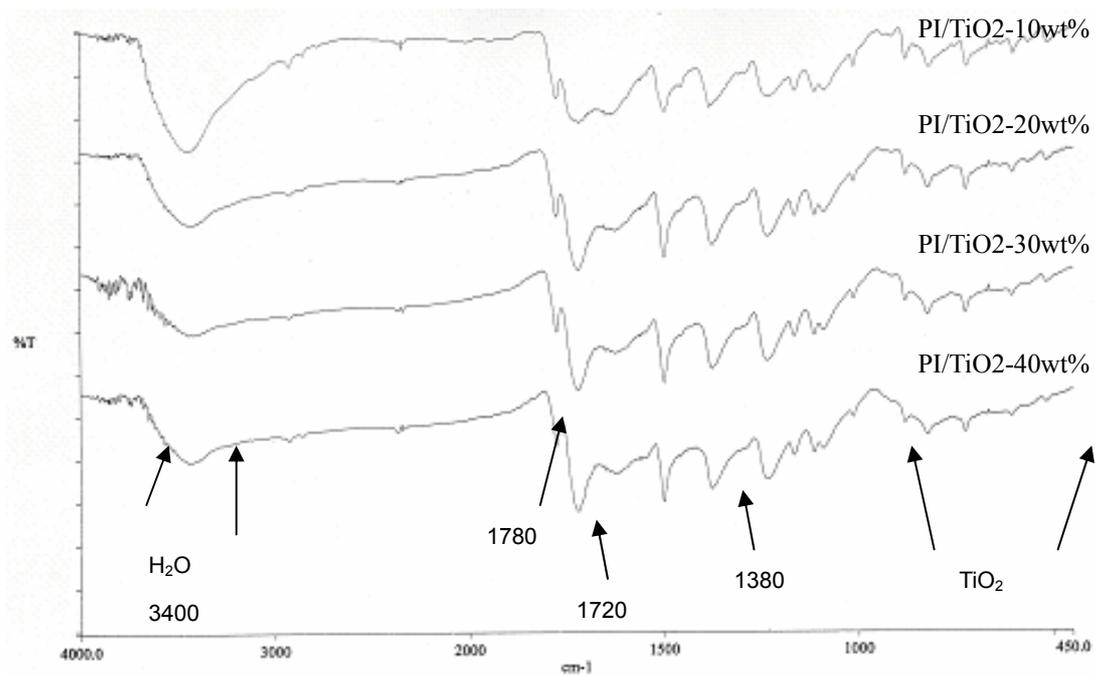


圖 4-26 薄膜未經烘烤前 FT-IR 分析

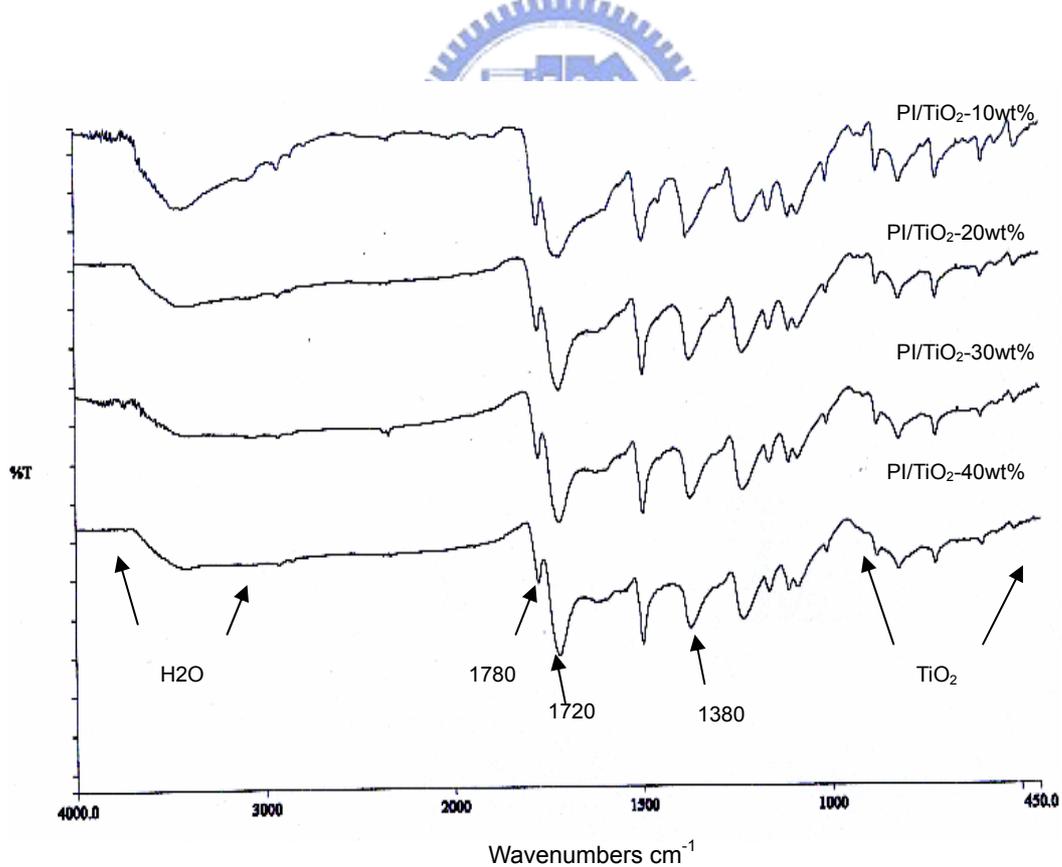


圖 4-27 薄膜經烘烤後 FT-IR 分析

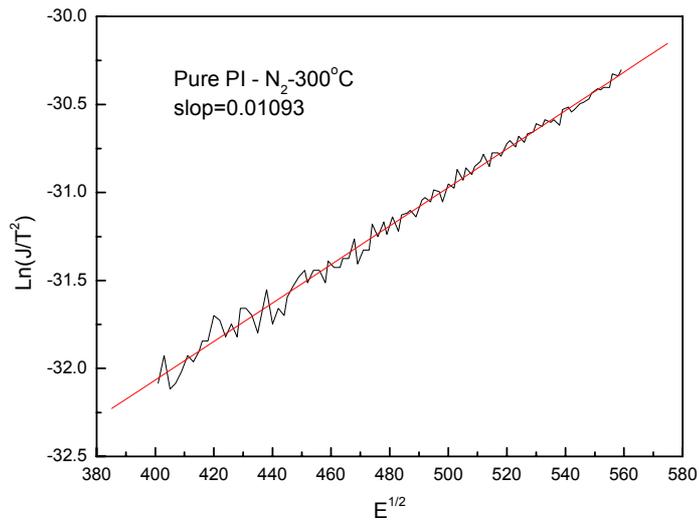
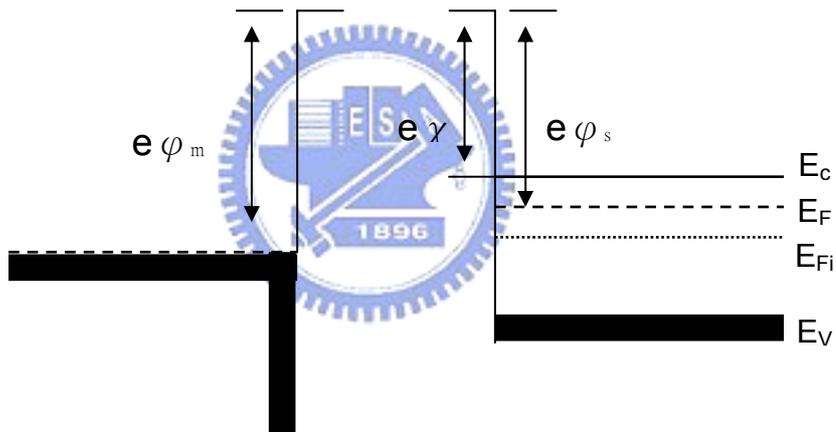
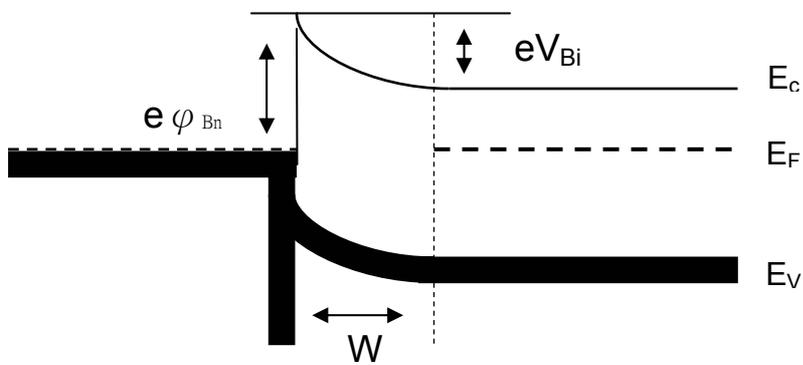


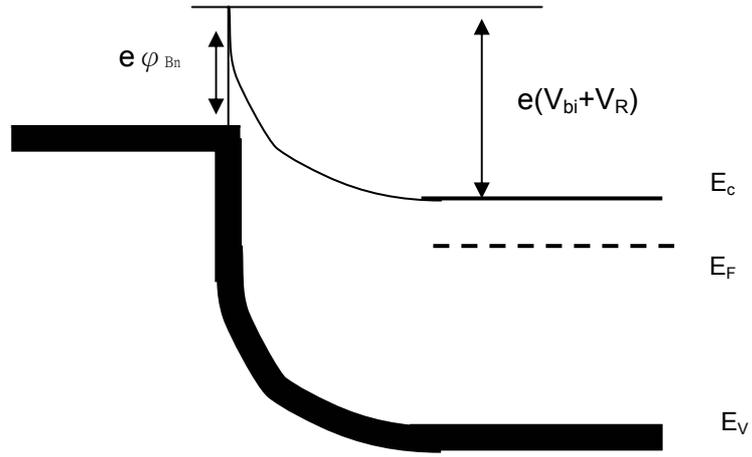
圖 4-28 PI薄膜以 $\ln(J/T^2)$ 對 $E/2$ 做圖



(a) 接觸之前，金屬和介電質能帶圖



(b) 接觸之後，金屬與介電質能帶圖



(c)加大電場後，金屬與介電質能帶

圖 4-29 金屬與介電材料理想接面能帶圖

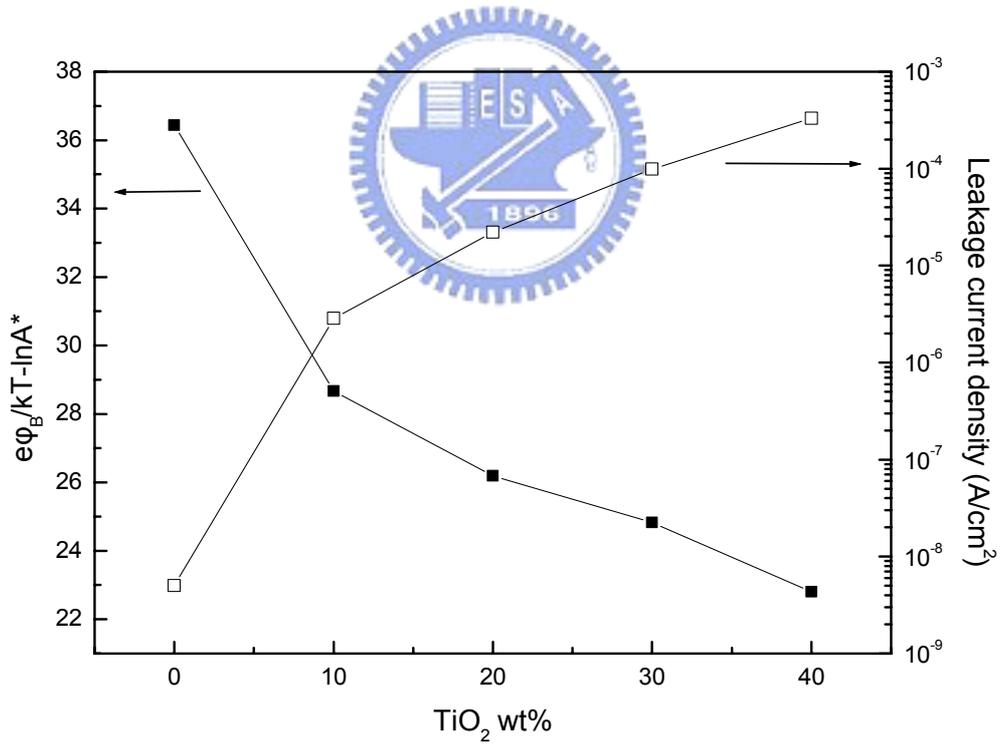


圖 4-30 N₂-300°C 下 不同TiO₂對 $e\phi_B/kT-\ln A^*$ 和漏電流密度關係圖

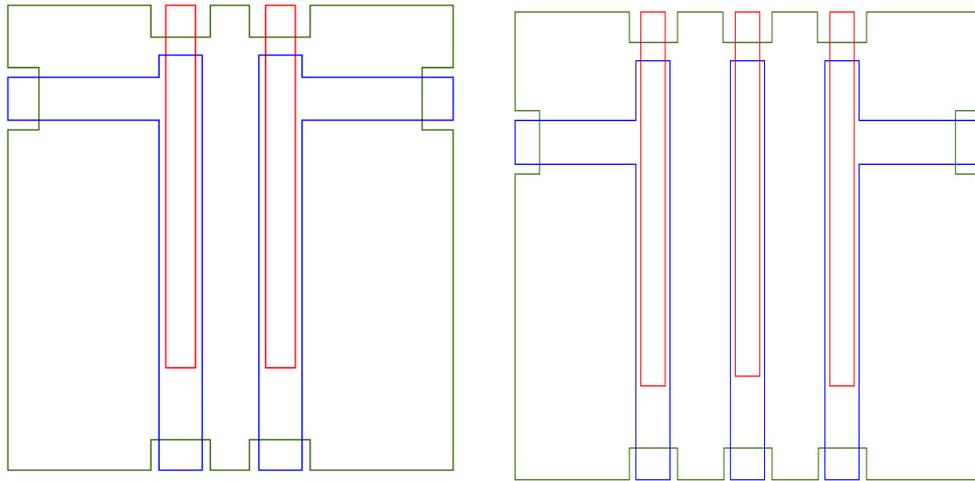


圖 4-31 PI 薄膜濾波器光罩圖形

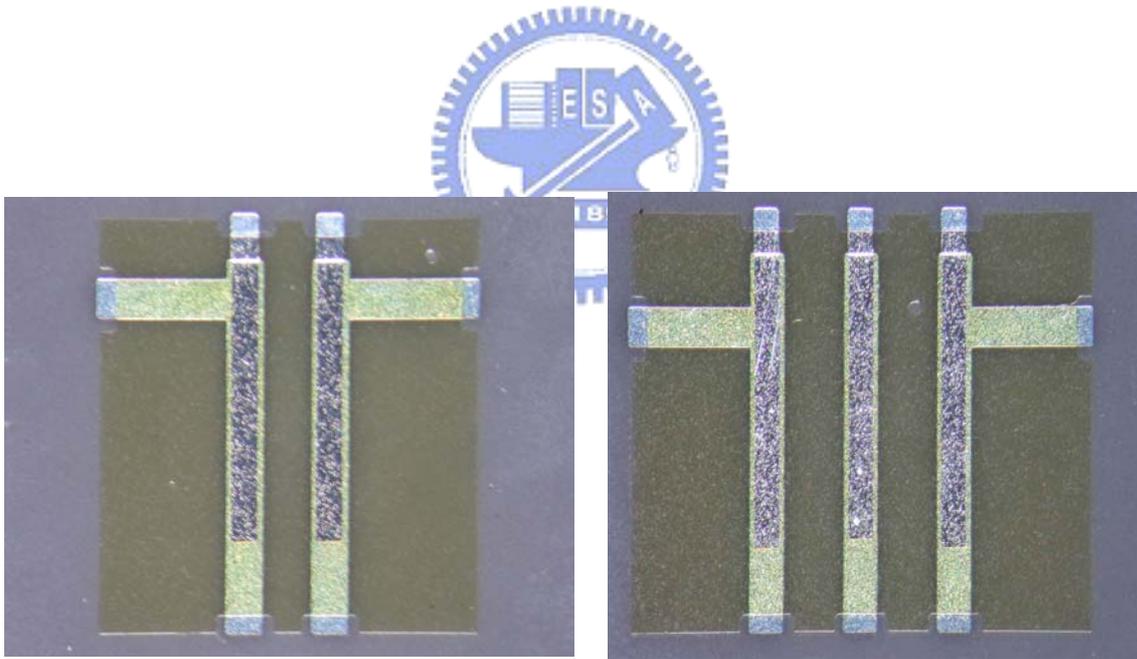


圖 4-32 PI 薄膜濾波器實作結果 OM 圖

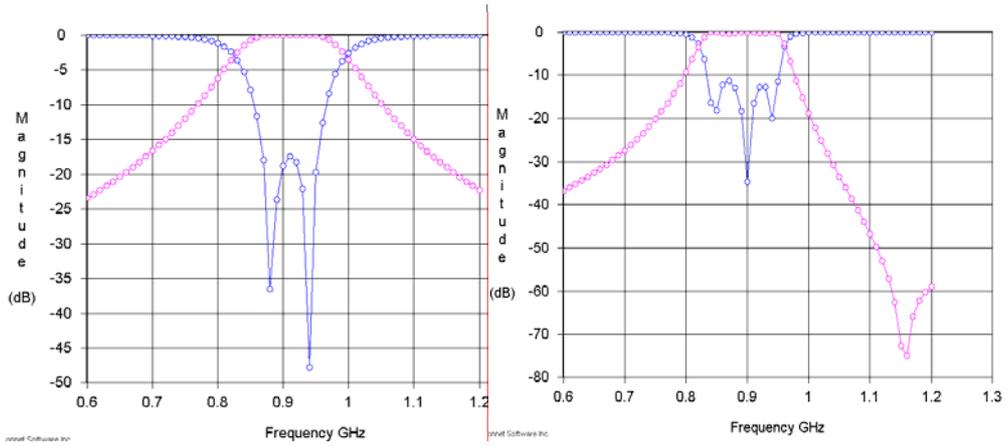


圖 4-33 PI 薄膜式濾波器理論模擬圖

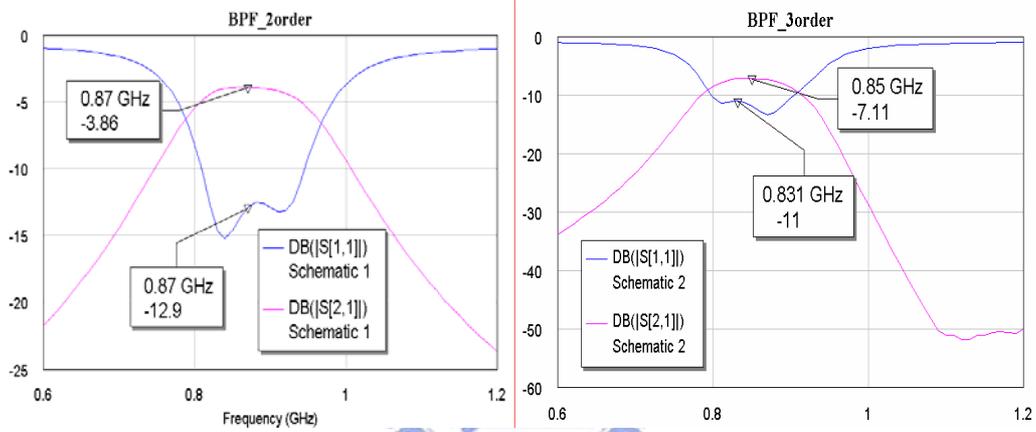


圖 4-34 PI 薄膜式濾波器量測結果圖

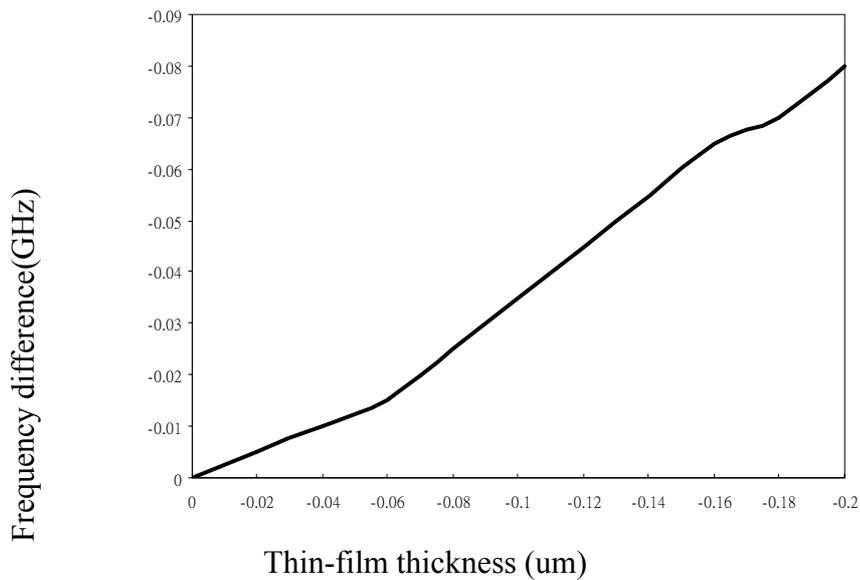


圖 4-35 二階濾波器厚度變化對頻率飄移變化圖

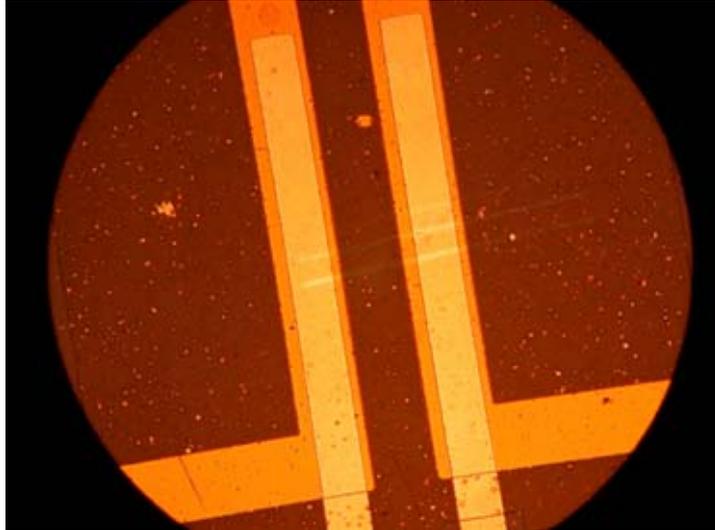


圖 4-36 PI/TiO₂薄膜濾波器實作結果OM圖

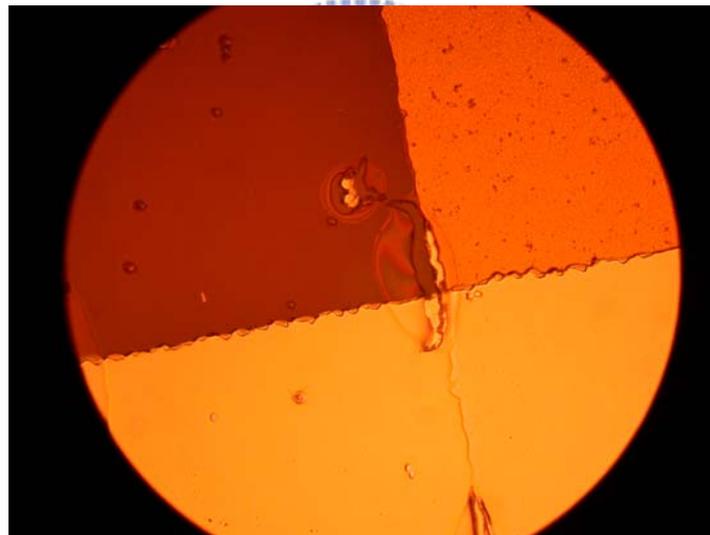


圖 4-37 PI/TiO₂薄膜濾波器實作結果局部圖

第五章 結論與建議

結論:

1. 本實驗成功利用溶膠-凝膠法，得到PI/TiO₂複合材同相 (Homogeneous)的先驅溶液，且利用熱重分析設計亞醯胺化加熱曲線，將先驅溶液利用旋轉塗佈法制備成膜，經過TEM鑑定，證實有結晶相產生，且均勻分散在聚亞醯胺薄膜中。
2. PI/TiO₂薄膜熱穩定性會隨著摻雜量的增加而降低，但是覆膜性並不會受摻雜量影響。
3. PI/TiO₂薄膜介電常數以及介電損失會隨著摻雜量的增加而增加。
4. PI/TiO₂薄膜介電常數在相同摻雜量，會隨著熱處理氣氛氧含量的增加而增加，但是介電損失則不受熱處理氣氛而改變；而在氮氣氛下，介電常數以及介電損失在 300°C-400°C 熱處理條件中，變化量不大。
5. PI/TiO₂薄膜漏電流會隨著摻雜量的增加而增加。
6. PI/TiO₂薄膜漏電流在相同摻雜量，受熱處理氣氛影響為，在氧氣熱處理條件下，漏電流最大，而氮氣與空氣則差異不明顯；在氮氣熱處理條件下，溫度變化在 300°C-400°C 之間溫度變化，對漏電流影響不大。
7. PI/TiO₂薄膜電性受水氣影響甚鉅，若將薄膜作除水烘烤，則漏電

流會下降一個級數。

8. 成功的將聚亞醯胺薄膜作微波濾波元件，且發現膜厚對頻率有漂移的影響，需更準確的控制膜厚。
9. 若將PI/TiO₂薄膜作成微波濾波元件，因介電常數提升，能更有效縮小元件尺寸。

建議:

1. 在黃光製程後，沉積金屬前，可先做一熱處理-----30 秒, 120°C，去除薄膜吸附的水氣並增加與金屬間之附著力，但此熱處理時間不可過長，以免光阻變質
2. 未來若能改用可溶性聚亞醯胺，或是將黃光製程中濕式蝕刻改為乾式蝕刻，則可避免薄膜受損的情況發生。



參考文獻

- [1] 紀昭吟,“2003年我國通訊產業回顧與展望”, ITIS計畫 (2003)
- [2] 林志勳,“整合式被動元件優劣勢分析”, ITIS計畫 (2001)
- [3] 許平育,“2003年手機用被動元件之產業動向”, ITIS計畫 (2004)
- [4] 王英裕,“整合式被動元件生產技術”, ITIS計畫 (2002)
- [5] Manish Nandi, Jeanine A. Conklin, Lawrence Salvati, Jr., and Ayusman Sen*, *Chem. Mater.*, 3 (1991)201
- [6] HM.Ebelmen, *Ann. Chimie. Phys.*, 16 (1846)129
- [7] T.Graham, *J. Chem. Soc.*, 17(1864)318
- [8] R.Roy, *J. Am. Ceramic. Soc.*, V52, P44 (1969)
- [9] H.Dislich, B. Orlor and H. Huang, *Polym. Bul. (Berlin)*, 14(1985)557
- [10] R. W. Jones, *Fundamental principles of sol-gel technology*, (1989)
- [11] T. saequesa, *J. Macromol. Sci. Chem. A*, 28(1991)817
- [12] J. Wen and J.E.Mark, *Macromol. Reports*, 31(1994)429
- [13] T.Saegusa, *Pure and Appl. Chem*, 67(1989)1965
- [14] Manish Nandi, Jeanine A. Conklin, Lawrence Salvati, Jr., and Ayusman Sen*, *Chem. Mater.*, 2(1990)772
- [15] A.K.Tripathi, Amitava Roy, T.G.Toel, P.K.G.Pillai and K.Singh, *IEEE*, 7(1994)836
- [16] C. Jerry Brinker, K.D.; George W. Scherer, *Sol-Gel Science* , Chap 3
- [17] Wai Yue Ng, Xiong Gong and Wai Kin Chan, *Chem. Mater.*, 11(1999)1165
- [18] Pei-Chun Chiang and Wha-Tzong Whang, *Polymer*, 44(2003)2249
- [19] Julia D. Warner, Miriam Pevzner, C. J. Dean, D. E. Kranbuehl, J. L. Scott, S.T. Broadwater, D. W. Thompson* and Robin . Southward*, *J. mater. Chem.*, 13(2003)1847
- [20] H. Tamai, S. Nakatsuchi, H. Yasuda, *J. Mater. Sci.*, 38(2003)1859
- [21] B, Wang, A.Gungor, A.B. Brennan, D.E.Rodrignes, J.E. Mcgrath and G.L. Willkes, *Polym. Prep.*, 32 (3)(1991)521
- [22] Y.Weii, R. Bakthavatchalam, D.yang and C.K.Whitecar, *Polym Prep.*, 32(3)(1991)503
- [23] Mark, J. E., Lee, C. Y-C, Bianconi, P. A., Eds, *American Chemical Society*: Washington, DC, (1995)

- [24] Morikawa, A.; Iyoku, Y.; Kakimoto, M.; Imai, Y., *J. Mater. Chem.*, 2(1992)679
- [25] J.D.Rancourt, G.M.Porta, E.S.Moyer, D.G.Madeleine and L.T Taylor, *J. Mater. Res.*, 3(1988)996
- [26] M.Kakimoto, A.Morikawa, Y.Iyoku and Y.Imai, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 227(1991)69
- [27] L.Mascia and Kioul, A. *Polymer*, 3(1995)364
- [28] M.Yoshida, M.Lal, N.D.Kumar and P.N Prasad, *J. Mater. Sci.*, 32(1997)4047
- [29] D.C.Bradley, R.Gaze, and W.Wadlaw *J. Chem. Soc.*, (1955) 721
- [30] S.minami and T,ishino, *Technol. Rept. Osaka Univ.*, 3(1953)357
- [31] M.Guglielmi and G.Carturan *J.Non-Crystalline Solids*, 100(1998)16
- [32] 江選雅, “聚醯亞胺的合成及其在LCD上的應用”, 化工資訊月刊, 13(7)(1999)43
- [33] 顏慶山, ”全芳香族聚醯亞胺的加工與應用”, 高分子工業雜誌, 185(1998)73
- [34] 金進興, ”聚亞醯胺與電子構裝”, 工業材料, 107(1996)135
- [35] 曲喜新, 過璧君, 薄膜物理, 電子工業出版社, Chap2
- [36] 連曼君, 成功大學碩士論文 (2001)
- [37] N.J.Chou, D.W.Dong, J.Kim and A.C.Liu, *J. Electrochem. Soc.*, 131(1984)2335
- [38] R.haight, R.C.White, B.D.silverman and P.S.Ho, *Journal of Vacuum Science Technology*, A6(1988)2188
- [39] Sung-Chang Chio and Seok-Keun Koh, *IEEE*, 99(1999)1078
- [40] Sun Young Kim, Young-Ho Kim and C.S.Yoon, *IEEE*, 1(2001)202
- [41] Marta M.D.Ramos, *Vacuum*, 64(2002)255
- [42] Nicholas Braithwaite and Graham Weaver, *Electronic Materials*, Chap2
- [43] W. D. Kongery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, “*Introduction to Ceramic*”, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New york, Chap18 (1976)

- [44] A.Moulson, J.Herbert, “*Electroceramics Materials Properties Applications*”, Chap2
- [45] D.Cambell, J. Hayes, “*Capacitive and Resistive Electronic Components*”, Chap. 3~4
- [46] 簡瑞峰,林鵬, 交大碩士論文 (1998)
- [47] 吳子嘉, 林鵬, 交通大學碩士論文 (2000)
- [48] 賴柏文, 林鵬, 交通大學碩士論文 (2001)
- [49] 吳朗, 電子陶瓷, 全欣科技圖書, chap2
- [50] 李雅明, ”固態電子學”, 全華科技 (1995)
- [51] M. Ohring, “The Materials Science of Thin Films”, published by Academic Press, Inc, (1992)
- [52] 朱聰明, 林鵬, 交通大學博士論文 (1999)
- [53] 金進興, ”聚亞醯胺在IC元件之應用”, 工業材料, 114(1996)118
- [54] 許玉麟, “溶膠凝膠法二氧化鈦薄膜”, 清華材料碩士論文 (1993)
- [55] A.K.Jamting, J.M.Bell, M.V.Swain, L.S.Wielunski, R.Clissold, *Thin Solid Film*, 332(1998)189
- [56] B.L. Bischoff and M.A.Anderson, *Chem. Mater.*, 7(1995)1772
- [57] 洪伯瑜, 蘇昭瑾, 台北科技大學碩士班 (1991)
- [58] I.Mouiguchi, H.Maeda, Y.Teraoka and S.Kagawa, *Chem. Mater.*, 9(1997)1050
- [59] W.F.Zhang, M.S.Zhang and Z.Yin, *Phys. Stat. Sol(a)*, 179(2000)319
- [60] 林金雀, ”聚醯亞胺薄膜全球市場及應用現況”, 化工資訊, 7(1997)58
- [61] K.H.Seler, L.F.Fuller, C.Yue, D.Taylor and S.Popli, *IEEE*, (1989) 95
- [62] A.Kuntman, T.Yilmaz, A.Gungor and B.M.Baysal, *IEEE*, 5(1998)2
- [63] 陳金源, ”薄膜整合被動元件發展概況”, 電子與材料雜誌, No.11,P93

- [64] 許平育， ”濾波器技術原理”，ITIS專欄
- [65] George E.Ponchak and Alan N.Downey, *IEEE*, 21(1998)2
- [66] Ohk-Kun Lim, Joon-Ik Lee, Yong-Jun Kim, and Jae-Yeong,
Microwave and optical technology letters, 40(2004)2
- [67] A.K.Chu, K.M.Lee, B.J.Pong, C.J.Lin, W.J.Ho and T.T.Shih,
Electronics Letters, 36(2000)18
- [68] Ying Kong, Hongwei Du, Jinrong Yang, Deqing Shi, Yunfang Wang,
Yuanyuan Zhang and Wei Xin, *Desalination*, 146(2002)49
- [69] 汪健民，材料分析，中國材料科學學會，Chap13
- [70] www.lasurface.com
- [71] Bogges RK and Taylor LT, *J Polymer Sci, J Polymer Chem Ed*,
25(1987) 685
- [72] T. Liang, Y.Makita and S.Kimura, *Polymer*, 42(2001)4867
- [73] 林于順，林鵬，交通大學碩士論文
- [74] 莊達仁，VLSI製造技術，高立圖書有限公司，Chap5~6
- [75] 林鵬，國科會計畫NSC 89-2213-E009-227, (1997-2000)
- [76] M. Pozar David, *Microwave engineering*, Chap 8
- [77] 顏毓德，台灣科技大學碩士班 (2003)
- [78] Malherby, *Microwave transmission line filter*, (1979)