

PI-doping Ta₂O₅複合薄膜介電層之合成與物理性質 之分析研究及有機薄膜電晶體元件製作

學生：陳良湘

指導教授：林鵬

國立交通大學 材料科學與工程研究所

摘要

本論文研究以溶膠-凝膠法製備聚亞醯胺-五氧化二鉭複合薄膜並探討其物理特性。由熱分析中發現當聚亞醯胺薄膜中之五氧化二鉭添加量增加時，其薄膜熱性質會變差。經由MIM結構量測薄膜之I-V與C-V特性，發現薄膜之電性與熱處理時氧分壓有關。在固定之Ta₂O₅含量下，在空氣氣氛下熱處理之薄膜具有最低之漏電流密度，而在純氧氣下熱處理薄膜之介電常數最高。在不同熱處理溫度下，薄膜在400°C熱處理具有最高之漏電流密度，在300°C最低。薄膜之介電常數隨五氧化二鉭添加量而增加，與熱處理溫度無明顯關係。X光光電子光譜儀(XPS)可鑑定聚亞醯胺薄膜之亞醯胺化程度，並發現熱處理氣氛影響亞醯胺化程度。故可得知薄膜之漏電流與亞醯胺化程度有關。

以聚亞醯胺-五氧化二鉭複合薄膜作為有機薄膜電晶體之閘極絕緣層，並探討不同五氧化二鉭添加量對電晶體之載子遷移率(field-effect mobility, μ_{FE})、

臨限電壓 (threshold voltage, V_{th}) 以及開關比 (on/off ratio) 之影響，發現電晶體之載子遷移率隨薄膜介電常數升高而增加。



The Synthesis and Electric Properties Study of PI-doping Ta₂O₅ Insulator Hybrid Film and the Application on OTFTs

Student: Liang-Xiang Chen

Advisor: Dr.Pang Lin

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao-Tung University

Abstract

The preparation and physical properties of Ta₂O₅ doped polyimide films utilized sol-gel processes were investigated in this study. The thermal properties of Ta₂O₅ doped polyimide films degraded as the content of Ta₂O₅ increased. The I-V and C-V measurements of the films were realized by MIM (metal-insulator-metal) structure. It was found that the electrical properties of the films significantly depended on the partial pressure of oxygen during thermal treatment. With a fixed Ta₂O₅ content, the films exhibited a minimum leakage current density under the air, and the maximum dielectric constant was obtained under the pure oxygen atmosphere. At different temperatures of thermal treatment, the highest and lowest leakage current densities were obtained at 400 °C and 300 °C, respectively. The dielectric constants of the films increased with the content of Ta₂O₅ and were independent on the temperature of thermal treatment. The degrees of imidization of the films were demonstrated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It could be seen that the degrees of imidization of the films depended on the atmosphere of thermal treatment.

Therefore, the leakage current densities might be affected by the degrees of imidization of the films.

The Ta₂O₅ doped polyimide films were used as the gate insulators of the organic thin film transistors. The effects of Ta₂O₅ contents on the field-effect mobility, threshold voltage and on/off current ratio of the transistors were also discussed. It was found that the mobility of the transistors increased with the dielectric constant of the films.



誌謝

歲月如梭，碩士班兩年的生活過的很快，這些日子中讓我學到了不少東西，除了書本的理論知識外，實驗上的實作更讓我獲益良多，在七百多個研究生的日子裡，首先要感謝指導教授林鵬博士，不管是在課業和實驗的指導與教誨，都讓我受益匪淺，使得我能夠在論文研究期間，得以順利完成，並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、思毅、仁豪、偉誠、適存、嘉駿學長、瑋寒、雅君、佳穎學姐，以及韋光華老師實驗室的小朱、孝蔚、中彬學長與婉琪學姐，還有黃華宗老師的旭昌學長在電性量測的幫助，由衷感謝大家在這兩年的幫忙與協助，也謝謝工研院電子所的家充、堂祥、翔遠、宗賢、丞忠、子偉、精一、裕淵學長們及良瑩、蔚伶學姐，在這段期間的鼓勵與實驗上的協助；以及奎府與碩二的好同學們，彼此在課業上互相加油打氣，研究生活上互相幫助，讓我的研究生活快樂且充實。而實驗室的毓真、瑜婷學妹，謝謝你們平常的協助與幫忙，接下來一年就看妳們的表現摟。

感謝余昌峰學長、李正中學長抽空前來指導口試，給我建議。最後，我要感謝我的父母、妹妹、家人們與女友，謝謝你們無悔的付出，才使我無後顧之憂的完成碩士學位，在此我由衷的感謝。

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
誌謝.....	V
目錄.....	VI
表目錄.....	X
圖目錄.....	XI
第一章 緒論.....	1
1.1 簡介.....	1
1.2 有機薄膜電晶體.....	3
1.3 有機薄膜介電層.....	6
第二章 文獻與理論回顧.....	10
2.1 聚亞醯胺的介紹.....	10
2.1-1 聚亞醯胺的簡介.....	10
2.1-2 聚亞醯胺的結構與特性.....	11
2.1-3 聚亞醯胺的製備.....	14
2.2 溶膠-凝膠法應用於複合材料的簡介.....	16
2.2-1 溶膠-凝膠法的原理.....	16
2.2-2 溶膠-凝膠法製備複合材料的形式.....	18

2.2-3 溶膠-凝膠法反應變因.....	19
2.2-4 溶膠-凝膠法的優點與缺點.....	21
2.3 複合材料的介電性質.....	22
2.3-1 介電常數.....	22
2.3-2 介電損失.....	24
2.3-3 漏電流機制.....	25
2.4 有機薄膜電晶體的操作原理.....	27
第三章 實驗步驟.....	38
3.1 實驗材料.....	38
3.1-1 儀器設備.....	38
3.1-2 實驗藥品.....	39
3.1-3 薄膜製備.....	39
3.1-4 氣體.....	40
3.2 實驗設備.....	40
3.2-1 射頻濺鍍系統.....	40
3.2-2 蒸鍍系統.....	40
3.2-3 爐管退火系統.....	41
3.2-4 旋轉塗佈系統.....	41
3.3 實驗流程.....	41



3.3-1 溶膠凝膠法製備PI/Ta ₂ O ₅	41
3.3-2 電容製備.....	42
3.3-2-1 基板準備.....	42
3.3-2-2 Pt 底電極製備.....	42
3.3-2-3 PI/Ta ₂ O ₅ 介電層的製備.....	43
3.3-2-4 Cr 頂電極的製備.....	43
3.4 有機薄膜電晶體的製備及量測.....	43
3.5 特性量測.....	44
3.5-1 物性量測.....	44
3.5-2 電性分析.....	44
第四章 結果與討論.....	52
4.1 實驗規劃.....	52
4.2 薄膜成分熱性質分析與光譜分析.....	54
4.2-1 熱性質分析.....	54
4.2-2 IR 光譜及 UV 光譜分析.....	55
4.3 覆膜性與五氧化二鉍含量及熱處理之關係.....	56
4.4 薄膜成分分析.....	57
4.4-1 在空氣下不同添加量之關係.....	58
4.4-2 相同添加量不同氣氛之關係.....	59



4.5 電性量測分析.....	60
4.5-1 不同添加量對其漏電流密度與介電常數之影響.....	60
4.5-2 不同熱處理溫度對其漏電流密度與介電常數之影響.....	62
4.5-3 不同氣氛對其漏電流密度與介電常數之影響.....	63
4.5-4 添加量及熱處理條件對介電損失的影響.....	65
4.5-5 漏電流機制.....	65
4.6 利用混和方法製作聚亞醯胺/二氧化鈦複合薄膜.....	68
4.6-1 實驗流程.....	68
4.6-2 覆膜性分析.....	69
4.6-3 電性分析.....	70
4.7 有機薄膜電晶體量測之結果.....	71
4.7-1 $I_{DS}-V_{DS}$ 特性量測.....	71
4.7-2 $I_{DS}-V_{GS}$ 特性量測.....	72
第五章 結論總結.....	120
參考文獻.....	122

表目錄

表 1-1 近二十年有機電晶體的粗略整理.....	8
表 2-1 聚亞醯胺之特性.....	30
表 2-2 聚亞醯胺之特點.....	30
表 3-1 白金(Pt)薄膜鍍膜條件.....	46
表 3-2 鈦(Ti)薄膜鍍膜條件.....	46
表 3-3 鉻(Cr)薄膜鍍膜條件.....	46
表 4-1 為聚醯胺酸及聚亞醯胺的 IR 特性吸收位置.....	73
表 4-2 由 IR 吸收光譜所得到在不同氣氛熱處理的亞醯胺化程度.....	73
表 4-3 PI/Ta ₂ O ₅ 薄膜以 SE 漏電流機制所求得之介電常數值.....	74
表 4-4 PI/10wt% (Ta ₂ O ₅ -TaO _x) 電性整理.....	74
表 4-5 PI/20wt% (Ta ₂ O ₅ -TaO _x) 電性整理.....	75
表 4-6 PI/30wt% (Ta ₂ O ₅ -TaO _x) 電性整理.....	76
表 4-7 PI/40wt% (Ta ₂ O ₅ -TaO _x) 電性整理.....	77

圖目錄

圖 1.1 2004 年 2 月由 Philips 公司發表的可繞式顯示器.....	9
圖 1.2 有機材料與矽材料載子移動率比較圖.....	9
圖 2-1 聚亞醯胺之應用分類圖.....	31
圖 2-2 一般工程塑膠加熱變形與連續使用溫度圖.....	31
圖 2-3 一般聚亞醯胺的結構.....	32
圖 2-4 聚亞醯胺化反應流程圖.....	32
圖 2-5 熱亞醯胺法的反機機構.....	33
圖 2-6 雙胺過量時，PAA 合成反應圖.....	33
圖 2-7 雙酸過量時，PAA 合成反應圖.....	34
圖 2-8 聚醯胺酸之黏度與時間變化關係圖.....	34
圖 2-9 極化機構與交流電場關係圖.....	35
圖 2-10 (a) 蕭特基漏電流機制圖(b) 普爾-法郎克放射.....	35
圖 2-11 有機薄膜電晶體側面圖.....	36
圖 2-12 薄膜電晶體 I_d - V_d 圖.....	36
圖 2-13 薄膜電晶體 I_d - V_g 圖.....	37
圖 3-1 真空濺鍍式系統.....	47
圖 3-2 爐管退火系統.....	47
圖 3-3 旋轉塗佈步驟圖.....	48

圖 3-4 實驗流程.....	49
圖 3-5 PAA/Ta(OEt) ₅ precursor 製備流程圖.....	50
圖 3-6 Cr/(PI/ Ta ₂ O ₅)/Pt/Ti/SiO ₂ /Si結構電容.....	51
圖 3-7 有機薄膜電晶體(Top contact)模式的剖面圖.....	51
圖 4-1 實驗流程.....	78
圖 4-2 PI/Ta ₂ O ₅ -TaO _x 複合薄膜之熱重分析圖.....	79
圖 4-3 PI/Ta ₂ O ₅ -TaO _x 複合薄膜之IR吸收圖.....	80
圖 4-4 PI/Ta ₂ O ₅ -TaO _x 複合薄膜在不同氣氛下熱處理之IR吸收圖.....	81
圖 4-5 PI/Ta ₂ O ₅ -TaO _x 複合薄膜之UV圖.....	82
圖 4-6 SEM切面圖 PI/20wt%(Ta ₂ O ₅ -TaO _x)-N ₂ -300°C.....	83
圖 4-7 AFM圖形PI/20wt%(Ta ₂ O ₅ -TaO _x)-N ₂ -300°C RMS = 0.449nm.....	83
圖 4-8 SEM切面圖PI/20wt%(Ta ₂ O ₅ -TaO _x)-Air-300°C.....	84
圖 4-9 AFM圖形PI/20wt%(Ta ₂ O ₅ -TaO _x)-Air-300°C RMS = 0.338nm.....	84
圖 4-10 PI/ Ta ₂ O ₅ -TaO _x XPS光電子分析圖譜(a)(b).....	85
圖 4-10 PI/ Ta ₂ O ₅ -TaO _x XPS光電子分析圖譜(c)(d).....	86
圖 4-11 在不同氣氛下之光電子 XPS 圖譜分析.....	87
圖 4-12 在空氣下之 XPS C(1s)與 N(1s)訊號分析.....	88
圖 4-13 在不同氣氛下之 C(1s)之 XPS 關係圖.....	89
圖 4-14 在不同氣氛下之 N(1s)之 XPS 關係圖.....	90

圖 4-15 在空氣下不同添加量之XPS Ta(4f _{7/2})訊號分析.....	91
圖 4-16 在空氣下之XPS Ta(4f _{7/2})訊號分析.....	92
圖 4-17 在不同氣氛下形成不同含量Ta ₂ O ₅ 之XPS關係圖.....	93
圖 4-18 在不同氣氛下形成不同含量 TaO _x 之 XPS 關係圖.....	94
圖 4-19 在氮氣下不同溫度之漏電流密度與電場之關係圖(a)(b).....	95
圖 4-19 在氮氣下不同溫度之漏電流密度與電場之關係圖(c).....	96
圖 4-20 在氧氣下不同溫度之漏電流密度與電場之關係圖.....	97
圖 4-21 在空氣下不同溫度之漏電流密度與電場之關係圖.....	98
圖 4-22 在氮氣下不同溫度之漏電流密度與添加量之比較圖.....	99
圖 4-23 在相同溫度不同氣氛之漏電流密度與添加量之關係圖.....	100
圖 4-24 PI/ Ta ₂ O ₅ -TaO _x 在不同氧分壓下熱處理條件 300°C之漏電流密度 與加量關係圖.....	101
圖 4-25 在不同氣氛下(C1s)C-N imidization 程度與漏電流密度之關係圖...	102
圖 4-26 在不同氣氛下(Ta4f _{7/2}) TaO _x 含量與漏電流密度之關係圖.....	103
圖 4-27 在氮氣下不同溫度添加量與介電常數之關係圖.....	104
圖 4-28 在同溫度不同氣氛下之介電常數與添加量之關係圖.....	105
圖 4-29 介電損失與添加量關係圖.....	106
圖 4-30 PI/10wt% (Ta ₂ O ₅ -TaO _x)薄膜以Ln(J/T ²)對E ^{1/2} 做圖.....	107

圖 4-31 N ₂ -300°C 下，不同(Ta ₂ O ₅ -TaO _x)含量對 $e\phi_B/kT-\ln A^*$ 和漏電流密度關係圖.....	108
圖 4-32 AFM N ₂ -300°C PI/0.5wt% TiO ₂ (RMS=3.013nm)圖形.....	109
圖 4-33 AFM N ₂ -300°C PI/1wt% TiO ₂ (RMS=24.728nm)圖形.....	110
圖 4-34 SEM 正面圖 N ₂ -300°C PI/0.5wt% TiO ₂	111
圖 4-35 在 300°C 氮氣氣氛下熱處理之漏電流密度對電場關係圖.....	111
圖 4-36 閘極絕緣層為PI之OTFT的I _D -V _D 特性.....	112
圖 4-37 閘極絕緣層為PI/10wt% (Ta ₂ O ₅ -TaO _x)之OTFT的I _D -V _D 特性.....	113
圖 4-38 閘極絕緣層為PI/20wt% (Ta ₂ O ₅ -TaO _x)之OTFT的I _D -V _D 特性.....	114
圖 4-39 閘極絕緣層為PI/30wt% (Ta ₂ O ₅ -TaO _x)之OTFT的I _D -V _D 特性.....	115
圖 4-40 閘極絕緣層為PI/20wt% (Ta ₂ O ₅ -TaO _x)之OTFT的I _D -V _G 特性.....	116
圖 4-41 閘極絕緣層為PI/30wt% (Ta ₂ O ₅ -TaO _x)之OTFT的I _D -V _G 特性.....	117
圖 4-42 Pentacene 蒸鍍在不同配比複合薄膜之 AFM 圖.....	118
圖 4-43 不同添加量其介電常數與載子移動率之關係圖.....	119