

# 第一章 緒論

## 1.1 簡介

隨著電子產品的廣泛使用，電子產業已成為全球產業的當紅巨星。以目前的消費市場來看，小型化、輕量化、與功能化的趨勢，使得輕薄短小勢在必行，各家廠商也正努力開發新的生產技術、新的材料來因應市場的需求。平面顯示器(Flat Panel Display, FPD)是目前最重要的光電產品之一，近年來不論於製程良率或是顯示品質上皆有顯著的提升，但仍受限於應答速度、亮度、畫質和較高製造成本等問題；因此，研發出高畫質和低成本的平面顯示器，一直是全球各大知名廠商以及研究機構欲努力達成的目標。而可撓式顯示器(Flexible Display)是平面顯示器(FPD)技術發展之後，最令人期待也最有趣的次世代顯示器發展方向之一。有人稱為顯示器的第三次革命，從CRT顯示器(可連續更新畫面)、到薄型化LCD顯示器(便於攜帶)的演變，人類最終可能希望顯示器不僅可以隨身攜帶，最好做的像筆一樣，不用時可以捲起來看不到，要用時再把顯示器抽出來看就好，而且可以反覆多次不易壞，如外國廠商發展出可折曲式的電子書(E-PAPER)以及可撓式顯示器(圖 1.1)，這便是朝著更輕、更薄、更省電、可撓曲式的顯示器在邁進。以目前的技術發展來說，本質上可以承受多次撓曲變化，又有比較大的機會可以進行全彩顯示化製程的候選顯示器種類即為有機發光二極體(OLED)。有機發光二極體本質上可接受撓曲的環

境，再加上有機發光二極體本身是自發光源特性，不似液晶顯示器需要背光源模組的配合，所以有機發光二極體可以做得很薄、很輕，具有成為下世代顯示器的潛力。而目前都是藉由矽基薄膜電晶體（Si-TFT）驅動顯示器，而其堅硬的本質在面板彎曲撓折時，造成TFT元件特性的改變，因此必須發展出可撓式的電晶體勢在必行。而為了達到此一訴求，目前所需突破的技術，便是發展出具有高性能的有機薄膜電晶體（Organic Thin Film Transistor, OTFT）。

然而一般的有機薄膜電晶體都會遭遇到較高的操作電壓，因為其電荷移動率較低，因此若應用在驅動電流較高的有機發光二極體，則不具實用性。為了迎合能使有機薄膜電晶體應用在有機發光二極體上，尋求新的介電材料也將是一項重要的工作。常被研究的有 $Ta_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $(Ba, Sr)TiO_3$ 等。但這些無機陶瓷的介電材料，其機械性質差，在折曲時容易脆裂。此外，要使無機陶瓷的介電常數提高，必須經過高溫退火處理，所以無法應用在可撓曲式的有機薄膜電晶體。因此，我們需要發展出便宜、方便，又可以大面積塗佈的高介電閘極介電（High K Gate Insulator）薄膜。

以目前科技來說，有機無機複合材料因能同時具有有機高分子的加工特性與韌性以及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、氫鍵或凡得瓦爾力作為鍵結依據，反應的型態可區分為溶膠-凝膠（Sol-gel）法，以及混合法；

其中溶膠-凝膠 (Sol-gel) 法可以克服薄膜平整度的問題，所以本實驗利用溶膠-凝膠 (Sol-gel) 法中的溶液製程摻混在聚醯胺酸 (Polyamic acid, PAA) 中，並藉由昇溫環化聚醯胺酸時，使得有機金屬錯合物可以在聚醯胺酸中原位生成 (In-situ synthesis) 奈米無機陶瓷。因此在本實驗中，將探討有機無機奈米複合材料 PI/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的製作與成分分析、電氣特性以及在有機薄膜電晶體元件上的應用。



## 1.2 有機薄膜電晶體

現今許多科學家正積極發展在軟性可撓式塑膠或是薄金屬基板上製作出電晶體元件，原因在於軟性電子具有製程便宜、重量輕、成本低廉、耐衝擊等特性。而在元件製作的技術上，希望能在同一基板上製作全有機材料的電子元件 (all organic electronic device)，進而製作有機積體電路。而其優點有：(1) 低溫製程 ( $\sim 60^{\circ}\text{C}-120^{\circ}\text{C}$ ) (2) 可製作在可撓式塑膠基板上 (3) 可大面積塗佈，低成本。而有機薄膜電晶體又可稱為有機場效電晶體 (Organic Field Effect Transistor, OFET)，和金屬氧化物場效電晶體 (Metal Oxide Field Effect Transistor, MOSFET) 最大不同處，在於半導體層由無機矽半導體變成有機半導體，此舉大大提高了各種電子產品的設計自由度。將有機材料應用在場效電晶體的概念是在 1970 年代被提出[1-2]，10 年後 Koezuka 和其研究團隊證實有機材料確實可當作電性元件的材料。當時使用 Polythiophene 高分子材料來作為有機薄膜電晶體的主動層 (Active layer) 並確認電流可經由閘極電壓控制，雖然電子移動率不高，但也開啟了有機材料在薄膜電晶體上的應用。在 1994 年，法國 Garnier 教授，提出主動式可撓高分子 OTFTs 的報告[3]，也掀起了有機薄膜電晶體的競爭。其中主要原因，在於可撓式有機材料易於製作大面積的面版，也可實現可撓式顯示器的夢想。

1-1 列出從 1983 年到 2003 年，近二十年發表過的有機半導體材料的整理[4]，由表中可得知大部分的有機材料其載子移動率都偏低，其中只有五環素（Pentacene）小分子的有機材料，其載子移動率為最高，而這也是在 P-type OTFTs 中最常被使用的材料。圖 1-2 [5] 是目前使用最多的無機半導體-矽材料，和一些有機半導體材料的比較，從此圖可得知，Pentacene 所做出來的載子移動率，已經可以和 Amorphous - Si 相提並論，圖中也預測到了 2008 年時，有機半導體的特性可以提升到和 Poly-Si（Polycrystalline-Silicon）同一等級。

但其缺點為：（1）載子移動率偏低（2） $I_{on}/I_{off}$  比值偏低（3）操作和起始電壓太高（4）開關速度偏慢，等等的缺點有待我們去改善。由於載子移動率偏低，其會影響電晶體的操作速度，進而使得整體元件速度慢，那麼在顯示上就有殘影的發生。而操作和起使電壓過高，這會使得功率消耗過大，因此元件讓元件溫度升高而引起一連串不好的效應，所以如果能夠降低操作和起始電壓，這樣才能夠應用。雖然，有機薄膜電晶體的效能可以達到和 Amorphous-Si（a-si:H TFT）一樣的效能，但大部分的元件都是用無機氧化物當作閘極介電層[6-7]，因此為了可以大面積化、以及便宜化，發展有機介電層是一個很重要的課題。

### 1.3 有機薄膜介電層

對於有機介電層的需求為：(1) 高介電常數 (2) 化學溶劑抵抗力佳 (3) 熱穩定性佳 (4) 薄膜孔洞少 (5) 和有機半導體有良好的匹配。目前文獻常用的有機介電層像是聚乙烯醇 (Poly(vinylphenol), PVP) [8-9]，聚甲基丙烯酸酯 (poly(methylmethacrylate), PMMA)[10]，聚乙烯醇 (polyvinylalcohol, PVA) [11]，聚亞醞胺 (polyimide) [12-13]，苯環丁烯 (benzocyclobutene, BCB) [12]，而近年來也有文獻報導利用可顯影化 (patternable) 的有機高分子，如感光性聚亞醞胺[14]。當提高有機介電層的介電常數時，可使元件的操作電壓下降，和源極電流增加，這可使有機薄膜電晶體應用在需要藉由電流驅動的顯示器上，如有機發光二極體。

為了使有機薄膜的介電常數提高，科學家利用有機物和無機物個別不同的物理特性，互相參混而形成奈米複合材料而聚合物-無機奈米複合材料一般指有機高分子聚合物為連續相與奈米顆粒進行複合所得到的複合材料，分散相的大小為奈米級(1~100nm)的超微細分散體系。這類材料就是由聚合物和無機分散相進行複合得到的。[15]在新的世紀裡，奈米複合材料迅速發展成最先進的複合材料之一。

在 2004 年，Fang-Chung Chen發表在APL的期刊，其利用在聚乙烯醇中添加奈米級的二氧化鈦，使二氧化鈦分散在高分子中而形成奈米複合材料，由於二氧化鈦的介電常數可以達到 80，希望藉此提升複合材料的介電常數[16]，但是因為奈米二氧化鈦在聚乙烯醇中分散不均，因此會出現

凝團的效應，而造成薄膜表面的不平整，此種現象會導致漏電流的提升。隨後，在 2005 年，Raoul Schroeder發表在Advance Materials的期刊，其利用在聚乙烯醇中添加高介電的奈米無機陶瓷鈦酸鋇（BaTiO<sub>3</sub>）形成有機無機複合材料[17]，可見複合材料應用在有機薄膜介電層上是一種趨勢。聚亞醯胺因具有高強，高韌性、低熱膨脹係數、低導電係數以及易加工等特性，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 particulate [18]，之後，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。

而本實驗想藉由添加有機金屬錯合物鈦在聚醯胺酸中，利用升溫環化過程中，在聚亞醯胺中生成奈米無機陶瓷五氧化二鈦，而提高整體薄膜的介電常數並且提升薄膜表面的平整度。將針對聚亞醯胺與五氧化二鈦的複合薄膜做一探討，第一章為緒論，說明本材料將應用在有機薄膜電晶體，當作閘極介電層，以及材料的重要性，作為研究方向的依據。第二章為文獻與理論回顧，針對聚亞醯胺與五氧化二鈦的複合薄膜合成方法、聚亞醯胺物理特性、有機薄膜電晶體操作原理，以及聚亞醯胺在其他方面的應用。第三章為實驗方法，詳述本實驗之至程、儀器介紹，以及有機薄膜元件的製作。第四章為結果與討論，以本實驗製程方法得到之薄膜做熱性質分析、成分分析、電性分析，以及元件特性的討論。第五章為結果總結。

表 1-1：近二十年有機電晶體的重點整理[4]

Year	Mobility ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	Material (deposition method) (v) = vacuum deposition (s) = from solution	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}^*$	W/L	Reference
1983	Minimal, not reported (NR)	Polyacetylene (s) (demonstration of field effect in an OTFT)	NR	200	[16]
1986	$10^{-5}$	Polythiophene (s)	$10^3$	NR	[17]
1988	$10^{-4}$	Polyacetylene (s)	$10^5$	750	[18]
	$10^{-3}$	Phthalocyanine (v)	NR	3	[19]
	$10^{-4}$	Poly(3-hexylthiophene) (s)	NR	NR	[20]
1989	$10^{-3}$	Poly(3-alkylthiophene) (s)	NR	NR	[21]
	$10^{-1}$	$\alpha$ - $\omega$ -hexathiophene (v)	NR	NR	[22]
1992	0.027	$\alpha$ - $\omega$ -hexathiophene (v)	NR	100	[23]
	$2 \times 10^{-3}$	Pentacene (v)	NR	NR	ibid.
1993	0.05	$\alpha$ - $\omega$ -di-hexyl-hexathiophene (v)	NR	100-200	[24]
	$0.22^{\dagger}$	Polythiylenevinylene (s)	NR	1000	[25]
1994	0.06	$\alpha$ - $\omega$ -dihexyl-hexathiophene (v)	NR	50	[26]
1995	0.03	$\alpha$ - $\omega$ -hexathiophene (v)	$>10^6$	21	[27]
	0.038	Pentacene (v)	140	1000	[28]
	0.3	$C_{60}$ (v)	NR	25	[29]
1996	0.02	Phthalocyanine (v)	$2 \times 10^5$	NR	[30]
	0.045	Poly(3-hexylthiophene) (s)	340	20.8	[31]
	0.13	$\alpha$ - $\omega$ -dihexyl-hexathiophene (v)	$>10^4$	7.3	[15]
	0.62	Pentacene (v)	$10^8$	11	[32]
1997	1.5	Pentacene (v)	$10^8$	2.5	[33]
	0.05	Bis(dithienothiophene) (v)	$10^8$	500	[34]
1998	0.1	Poly(3-hexylthiophene) (s)	$>10^6$	20	[35]
	0.23	$\alpha$ - $\omega$ -dihexyl-quaterthiophene (v)	NR	1.5	[36]
	0.15	Dihexyl-anthradithiophene	NR	1.5	[37]
2000	0.1	n-decapentafluoroheptyl-methyl- naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic diimide (v)	$10^5$	1.5	[38]
	0.1	$\alpha$ - $\omega$ -dihexyl-quinquethiophene (s)	NR	NR	[38]



圖 1.1 2004 年 2 月由 Philips 公司發表的可繞式顯示器

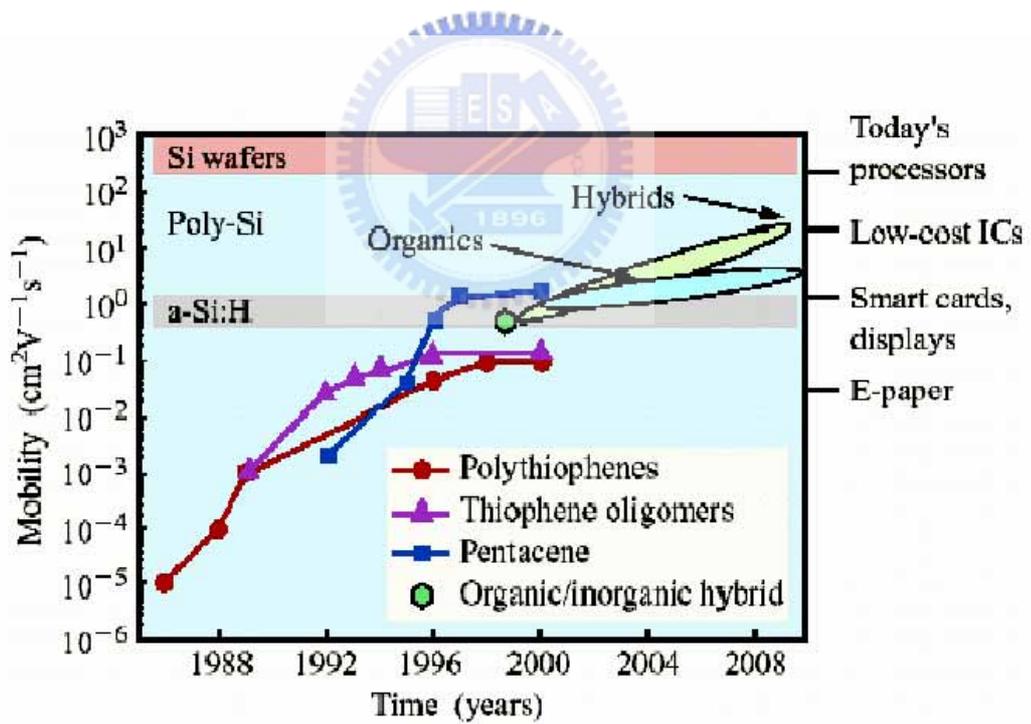


圖 1.2 有機材料與矽材料載子移動率比較圖[5]