

第三章 實驗步驟

3.1 實驗材料

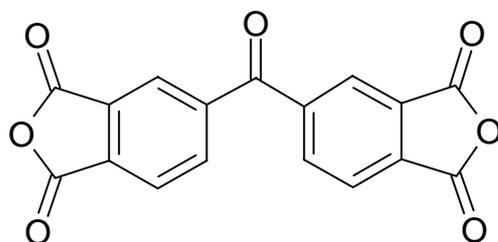
3.1-1 儀器設備

1. 高溫管狀爐
2. 真空烘箱
3. 旋轉塗佈機
4. 傅式轉換紅外線光譜分析儀
5. 熱重分析儀 (Thermal Gravimetric Analyzer, TGA) :Du Pont 2950
6. 掃描式電子顯微鏡及熱場發射式電子顯微鏡(Thermal Emission Scanning electron microscopy,SEM) : JEOL JSM-6500F
7. 掃描探針顯微鏡 (Atomic Force Microscopy,AFM)
8. 化學分析電子儀(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis;ESCA): VG Microlab 310F
9. 半導體元件參數量測系統:HP4156
10. 電容電壓量測系統 : HP4194
11. 真空濺鍍機 (sputter)
12. 熱蒸鍍機 (Thermal coater) :Edward Auto 306

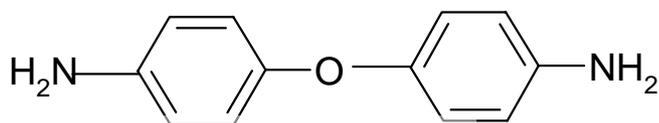
3.1-2 實驗藥品

1. 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride(BTDA) (+96% Aldrich)

MW=322.23,mp=215-217°C



2. 4,4'-oxydianiline(4,4'-ODA)(99%,TCI) MW=200.24,mp=189-191°C



1. acetic anhydride(99.8% ,Aldrich)

(CH₃CO)₂ MW=102.09,bp=140°C

2. N-methyl-2-pyrrolidinone(99% ,Aldrich)

C₅H₉NO MW=99.16 ,bp=202°C

3. Tantalum(v) ethoxide(99.8%,aldrich)

Ta(OC₂H₅)₅ MW=406.26, bp=155°C

7. 2,4-pentadione(99%, Lancaster)

CH₃COCH₂COCH₃ MW=100.12, bp=139°C

3.1-3 薄膜製備

鈦靶 (Ti) : 99.9%(3")

白金靶(Pt) : 99.9%(2")

鉻靶 (Cr) :99.9%(3")

蒸鍍用金粒 (Au)

3.1-4 氣體

反應性濺鍍氣體：

氬氣(Ar):99.999%

退火氣氛：

氧氣 (O₂) :99.9%

氮氣(N₂):99.9%

空氣(air):99.9%

3.2 實驗設備：

3.2-1 射頻濺鍍系統



本實驗所使用之射頻磁控式濺鍍系統如圖 3-1 所示，真空抽器系統是由機械幫浦與一冷吸附幫浦 (Cryo Pump) 所組成，真空度可達 2×10^{-6} 以下，如要高溫鍍膜，可以在基版上直接加熱，基版溫度是由鹵素燈管在背面加熱，配合一個可程式化的溫度控制器。為使薄膜能夠均勻，基版座可旋轉，鍍膜時轉速為 10rpm，而濺鍍槍為 3 吋與水平 60 度夾角，可增加試片均勻性，濺鍍槍與試片座中心距離固定為 4.5 公分。

3.2-2 蒸鍍系統

本實驗採用 EDWARDS AUTO 306 的蒸鍍設備來蒸鍍金屬，真空系統由一機械幫浦和擴散幫浦所組成，真空度可達 5×10^{-7} 以下，利用熱阻絲或

載舟來加熱金屬並配合石英震盪膜厚計來監控膜厚。

3.2-3 爐管退火系統

本實驗所採用的退火爐管是由 Carbonlite 所製造的單區溫控管型爐，配合石英管、氧化鋯坩堝，並以流速調節器(Mass flow controller)控制通入氣體流量其裝置如圖 3-2 所示。

3.2-4 旋轉塗佈系統

本實驗採用旋轉塗佈系統來塗佈PI/Ta₂O₅薄膜，鍍膜條件為 10 秒 1000 轉，30 秒 3000 轉。如圖 3-3。

3.3 實驗流程：

本實驗之流程如圖 3-4 所示，分別以溶膠-凝膠法製備PAA/Ta(OEt)₄前驅溶液，之後製備薄膜電容，最後製備有機薄膜電晶體元件。

3.3-1 以溶膠凝膠法製備 PI/Ta₂O₅

以溶膠-凝膠法制備PAA/Ta(OEt)₄ precursor 製備流程如圖 3-5 所示，先將 27g的BTDA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BTDA與ODA反應 2 小時完成 15wt% PAA高分子之製備，配置過程中需將BTDA分批加入，以提高高分子分子量。將 Ta(OEt)₄與acac以 1: 5 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/Ta(OEt)₄ precursor sol。

3.3-2 電容製備

3.3-2-1 基板準備

本實驗所使用的基板是(100) p 型 4 吋的矽晶片，經由標準 RCA 清洗程序後，送入乾式熱氧化爐管中，1050 °C 下持溫一小時，成長一層約 1000Å 的二氧化矽作為濺鍍底電極的基板。

3.3-2-2 Pt 底電極製備

由射頻濺鍍法在SiO₂/Si基板上，濺鍍Pt(1000Å)/Ti(300Å)電極，濺鍍過程中通入純Ar，濺鍍Ti的目的為形成緩衝層(Buffer layer)，用於增加Pt與SiO₂的附著性，並且可以避免Pt與Si產生矽化物。Pt及Ti濺鍍條件分別列於表 3-1 及表 3-2。

3.3-2-3 PI/ Ta₂O₅介電層的製備

將已經濺鍍Pt/Ti底電極後的 4 吋晶片切成約 1(cm)×1(cm)的大小，經酒精於超音波震盪器中清潔，以及氮氣槍吹乾後，放在旋轉塗佈機上。將配製好的PAA/Ta(OEt)₄ precursor sol用滴管吸出，滴適量的溶膠於已製備完成底電極之基板上，鍍膜條件為 1000 轉 10 秒，3000 轉 30 秒(如圖 3-3 所示)，隨即將試片放於加熱板烘烤 2 分鐘，由於旋鍍完後的薄膜仍屬於凝膠(gel)狀態，因此為了得到具備優良的介電特性的薄膜還要經過適當溫度的熱處理才可達成。所以接著將試片送入爐管做熱處理，熱處理條件為:每分鐘 2

的升溫速率升溫至 100 持溫 1 小時，再分別將試片以每分鐘 2 的升溫速率升溫至 200 、300 、400 三種溫度持溫 12 小時，而退火氣氛也將以氮氣(N₂):99.9%、空氣(N₂:O₂=4:1):99.9%、氧氣(O₂):99.9%做改變再分別做比較，即可完成PI/ Ta₂O₅ 介電層的之製備。

3.3-2-4 Cr 頂電極的製備

為了方便電性的量測，在熱處理完的試片用射頻濺鍍法，以遮罩方式 (shadow mask) 鍍上直徑各為 150um、250um、350um 的 Cr 圓點，作為電性量測的電極，Cr 條件列於表 3-3，成後將構成 Cr/(PI/ Ta₂O₅)/Pt/Ti-金屬/絕緣層/金屬的電容結構，如圖 3-6 所示。

3-4 有機薄膜電晶體的製備及量測

首先在康寧玻璃上以物理濺鍍方式，鍍上 1000 埃 (Å) 的導電薄膜氧化銦錫 (Indium Tin Oxide, ITO)，之後以黃光製程的方式製作閘極，再將本實驗合成的複合薄膜以旋轉塗佈的方式塗佈在玻璃，其條件為：10 秒 1000 轉，30 秒 4000 轉。接著進入爐管熱處理，其熱處理條件為：每分鐘 2 的升溫速率升溫至 100 持溫 1 小時，再分別將試片以每分鐘 2 的升溫速率升溫至 300 持溫 12 小時，其通入氣氛為空氣。接著以遮罩方式 (shadow mask) 鍍上有機半導體層，及源極和汲極，而源極和汲極的金屬材料為金，其厚度為 1000 埃 (Å)

完成上接觸 (top contact) 的有機薄膜電晶體。其結構如圖 3-7。

本實驗將以HP4156 半導體參數分析儀，包括 $I_{DS}-V_{DS}$ 、 $I_{DS}-V_{GS}$ 特性的量測。

3-5 特性量測

3.5-1 物性量測：

成分分析：使用FTIR、XPS分析PI與 Ta_2O_5 成分；TGA分析PI/ Ta_2O_5 薄膜熱性質。

表面型態分析：完成熱處理後的PI/ Ta_2O_5 薄膜，以原子力探針顯微鏡 (AFM, Digital Instruments, NanoScope III)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/ Ta_2O_5 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。則

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

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。



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
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 = 10/0
射頻功率(Power density) :	2.3W/cm ²
鍍膜溫度(Td) :	27

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 = 10/0
射頻功率(Power density) :	2.3W/cm ²
鍍膜溫度(Td) :	27

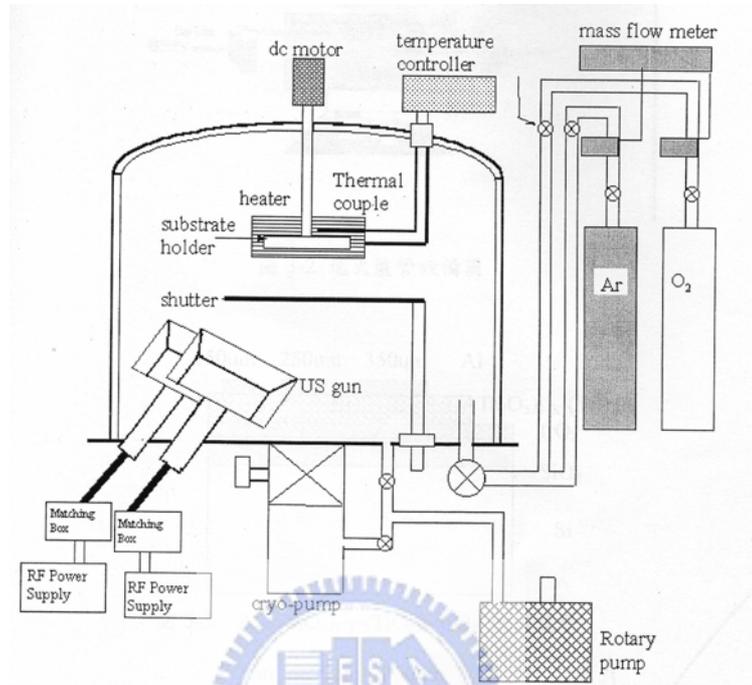


圖 3-1 真空濺鍍式系統[53]

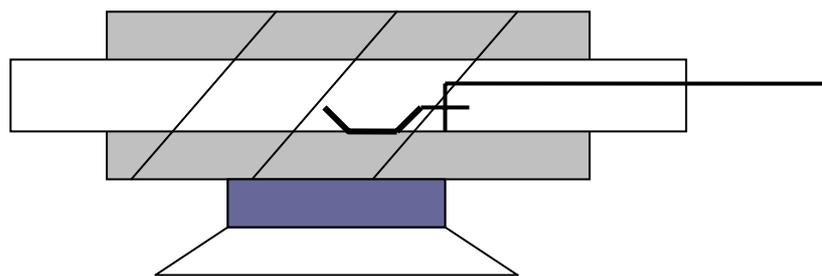
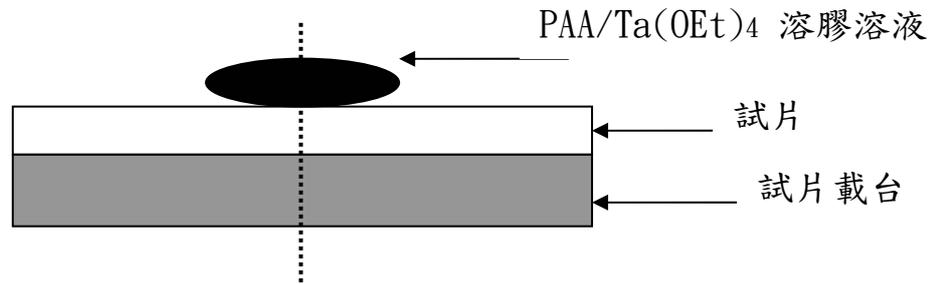


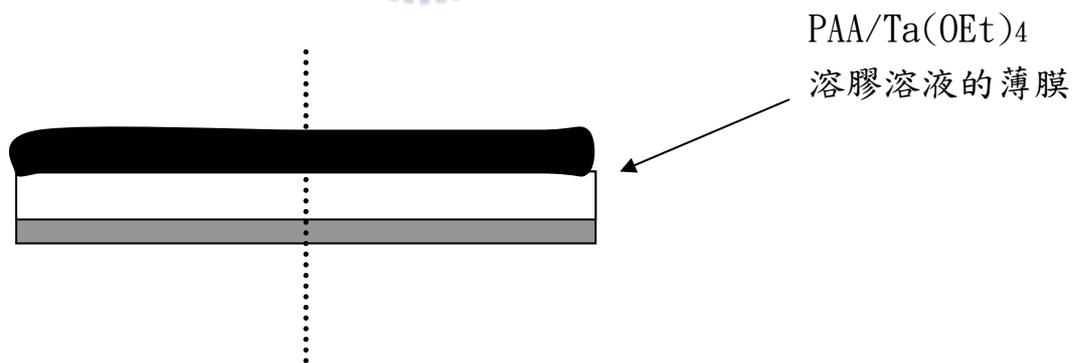
圖 3-2 爐管退火系統



1. 先將PAA/Ta(OEt)₄溶膠溶液滴到試片上

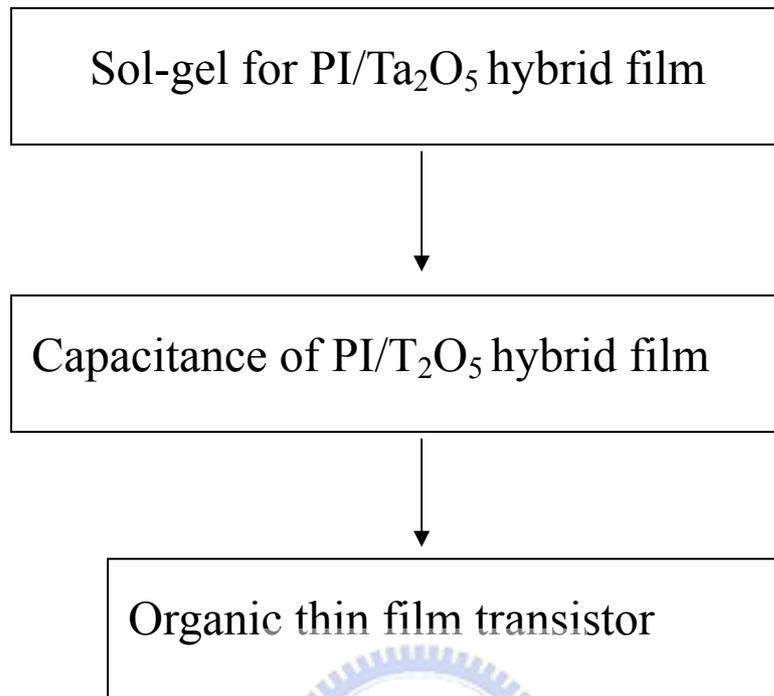


2. 在 10 秒 1000 轉的低轉速下，將 PAA/Ta(OEt)₄ 溶膠溶液均勻散開



3. 在 30 秒 3000 轉的高轉速下，讓PAA/Ta(OEt)₄ 溶膠溶液再試片上形成一厚度均勻的薄膜

圖 3-3 旋轉塗佈步驟圖



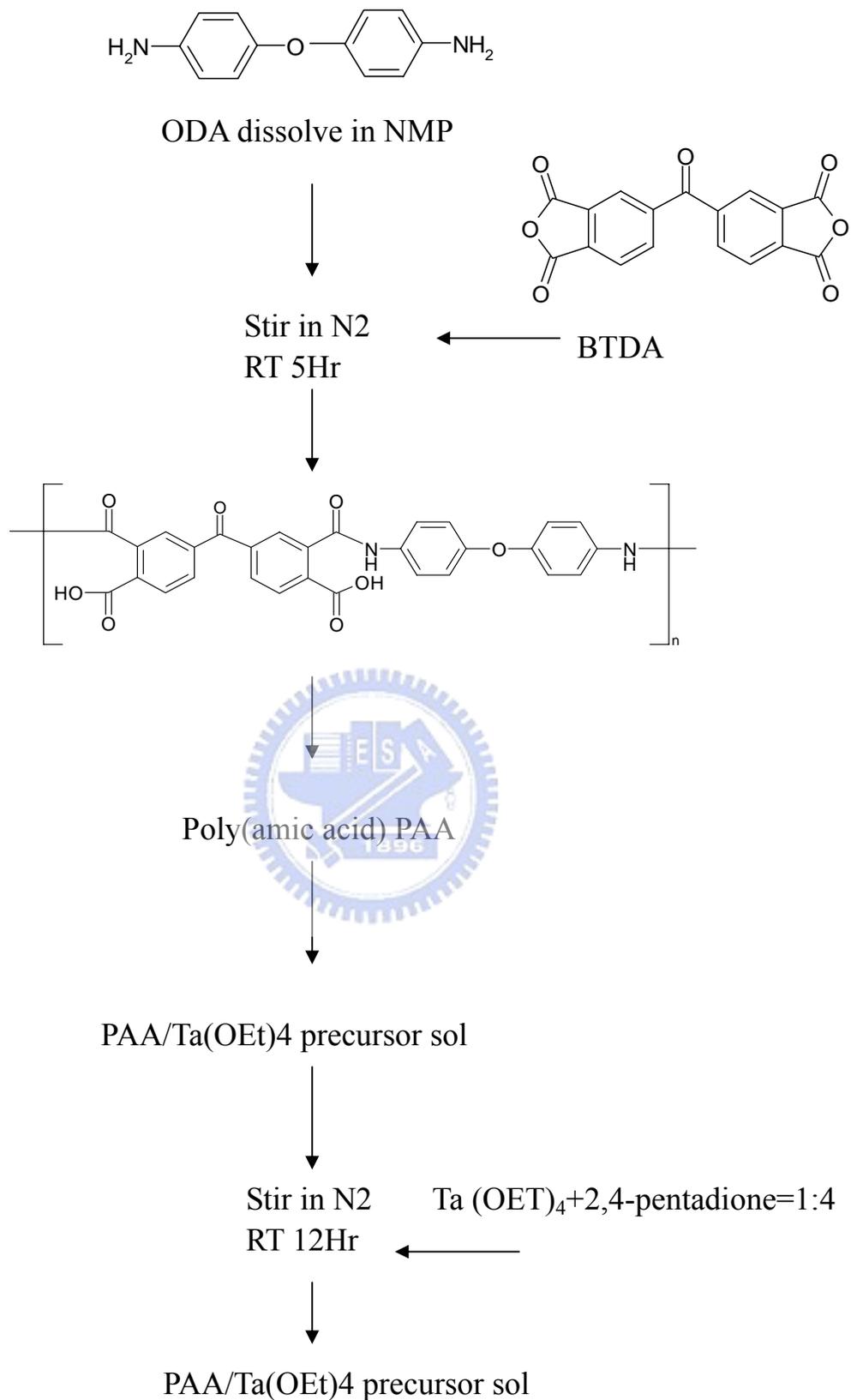


圖 3-5 PAA/Ta(OEt)₄ precursor 製備流程圖

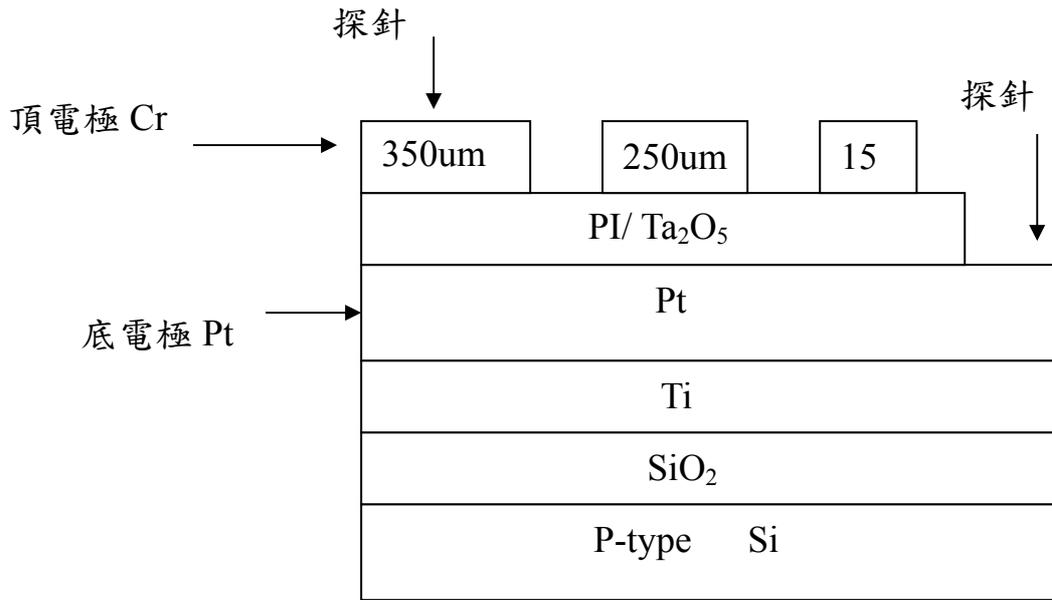


圖 3-6 Cr/(PI/ Ta₂O₅)/Pt/Ti/SiO₂/Si結構電容

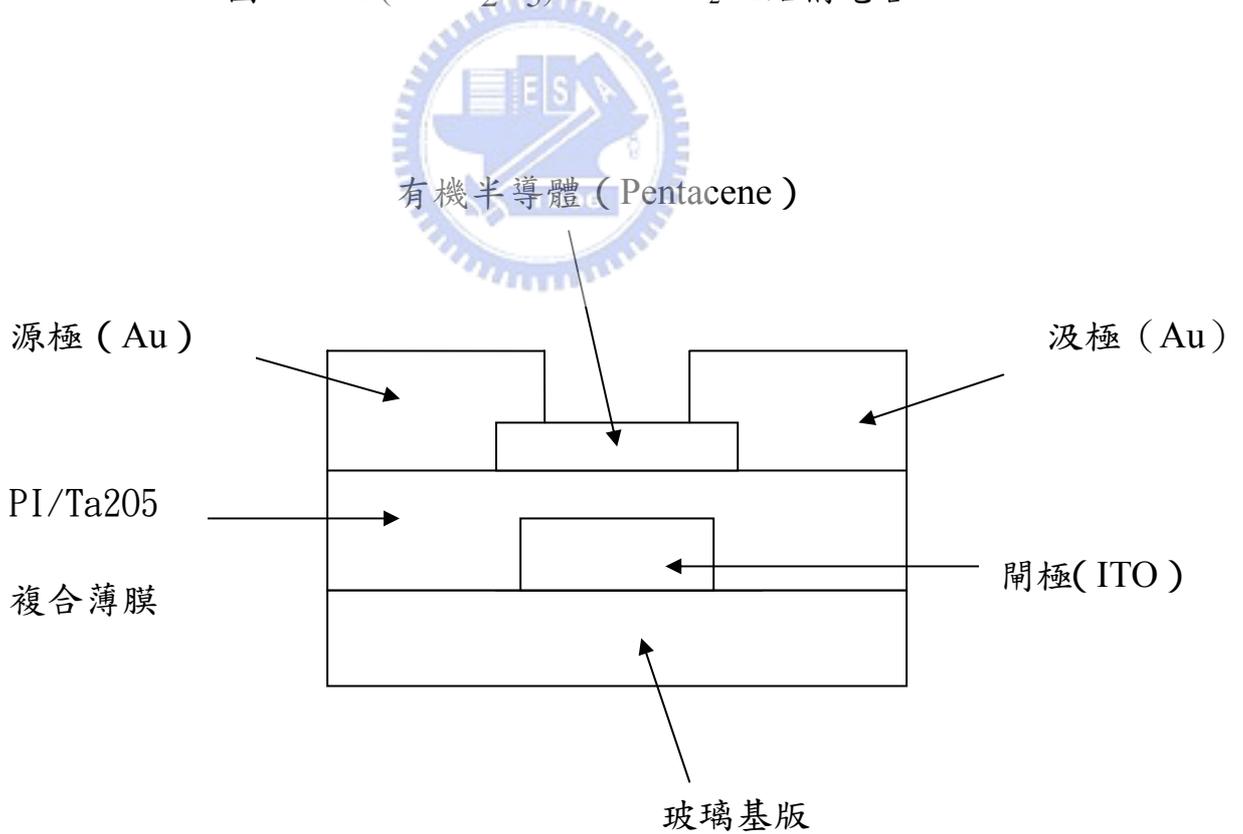


圖 3-7 有機薄膜電晶體(Top contact)模式的剖面圖