

第四章 結果與討論

4.1 實驗規劃

本實驗的研究目的為提高聚亞醯胺薄膜的介電常數及在提升其介電常數的同時，其漏電流也能符合元件的需求。因此，本研究可以分為三部分。1.以溶膠-凝膠法製作聚亞醯胺五氧化二鉬之複合薄膜，並探討其熱性質、薄膜成分及結構分析、不同溫度及不同氣氛對複合薄膜的影響、及漏電流機制。2.以混和方式製作聚亞醯胺二氧化鈦薄膜。3.有機薄膜電晶體的製作與量測。製備流程如圖 4-1。

在 1990 年，Nandi 等人首度將 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 直接加入 PAA 中[56]，而本實驗也參照文獻的作法，但發現直接將 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 加入 PAA 中會產生凝膠化的現象，為了改善此情況，本實驗即參考 2003 年 Pei-Chun 的作法[57]，改為將 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 與乙醯丙酮 (acac) 先反應，成功的藉由乙醯丙酮的加入，使得 Ti 烷氧化物反應性過高的問題可以解決。之後，本實驗也將 $\text{Ta}(\text{OEt})_4$ 與乙醯丙酮反應，也成功利用乙醯丙酮螯合住 Ta。因此可以將 $\text{Ta}(\text{acac})_5$ 加入 PAA 中，製備出複合薄膜的先驅物。

由於聚亞醯胺為二階段合成的聚合物，一般可用化學催化或是熱處理的方式來進行，但因考量若用化學催化的方式，會殘餘微量的不純物，有可能會造成漏電流偏高，因此本實驗的複合薄膜選擇以熱處理方式來製備複合薄膜。而其升溫曲線本實驗參考 Wei-Han Fan 的作法[18]，以每分鐘 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 持溫 1 小時，再以每分鐘 2 的升溫速率升溫至 300 持溫 12 小時。而反應氣氛則考慮氮氣、空氣、氧氣三種，作分析比較。而本實驗在空氣和氧氣的氣氛下，嘗試將聚亞醯胺薄膜前驅物置於 400 下，薄膜會產生劣化的現象，複合薄膜會燒掉，因此在空氣和氧氣的氣氛中，設定持溫條件為 350°C，而在氮氣氣氛下，測試結果可以到 400 。此種薄膜劣化的情況，本研究推測會造成在不同氣氛下，複合薄膜的漏電流情形也會有所差異，其詳細探討會在電性分析裡討論。由於熱處理的溫度不高，因此由有機金屬鈇所形成的五氧化二鈇均為非晶形 (Amorphous) 的結構。



4.2 薄膜成分熱性質分析與光譜分析

4.2-1 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況。如圖 4-2 所示，隨著Ta₂O₅含量的增加，薄膜的耐熱性質有下降的趨勢。一般來說，熱重分析都會定義在 5wt%的重量損失為高分子聚亞醯胺複合薄膜的熱裂解溫度 (T_d)，本研究也發現，隨著添加量的增加，會導致熱裂解溫度的下降，這個現象與 2003 年Pei-Chung的實驗[57]有相同的結果，所以Ta₂O₅的摻雜會使聚亞醯胺複合薄膜的熱性質下降。在 1987 年時，Bogges and Taylor研究聚亞醯胺與金屬複合材料的熱性質中指出[58]，當金屬化合物形成金屬氧化物時，金屬會與聚亞醯胺的氧原子鍵結，導致聚亞醯胺的亞醯胺化(imidization)不夠，因此造成高分子鍵結斷裂及分子量下降，而高分子的耐熱性質與其分子量有很大的關連，若分子量變小，則會導致高分子熱性質變差，所以本研究推測此種因素是導致高分子熱性質變差的主要原因。但在元件應用上，不需熱處理到 400°C 的高溫，因此不會影響到其應用價值。

4.2-2 IR 光譜及 UV 光譜的分析

本實驗藉由全反射式傅立葉紅外線光譜儀來探討不同氣氛對聚亞醯胺五氧化二鉭複合薄膜，其鍵結的差異。如圖 4-3 所示，在空氣氣氛下，不同Ta₂O₅的含量，其在 1780、1720、1370cm⁻¹有 imide group 的特性吸收峰產生，而 1500 cm⁻¹則是聚亞醯胺主體苯環上C-C 震動的吸收峰。其表 4-1 為聚醯胺酸和聚亞醯胺詳細的各震動頻率。本研究並參考Ravindra V 其在 2002 年所發表的文獻中[59]，計算複合薄膜亞醯胺化的程度，其關係為：

$$\% \text{Imdization} = [(A_{1370}/A_{1500}) / (A_{1370}/A_{1500})_{\text{Ref}}] * 100$$

A 是吸收峰的高度

實驗中發現其不同含量Ta₂O₅造成聚亞醯胺的亞醯胺化程度並無明顯差異，如表 4-2 所示。這現象與Denice D.Denton所發表的文獻[60]，其結果是相同的。我們推測由於反射式FT-IR其偵測的範圍是整體性 (Bulk) 的聚亞醯胺複合薄膜，所以無法知道其表面鍵結的型態，因此必須藉由化學分析電子儀來探討。而圖 4-4 為相同添加量不同氣氛的吸收光譜，從圖中我們也可以藉由上式計算出亞醯胺化的程度，而其結果如表 4-2 所示，不同氣氛對亞醯胺化的結果也沒有明顯的差異。

而圖 4-6 為不同Ta₂O₅添加量複合薄膜的UV-visible光譜圖，從圖中我們可以發現，在可見光的波段內 500~700nm，其薄膜穿透度都有在 80% 以上，複合薄膜並不會因為添加量的增加而造成穿透度下降，這也表示其

五氧化二鉬在聚亞醯胺內分散的非常均勻，不會隨著添加量的增多，而使得五氧化二鉬發生團聚的現象。

4.3 覆膜性與五氧化二鉬含量及熱處理之關係

覆膜性的分析主要著重於膜層的均勻度與表面起伏的程度，而一般量測膜層表面的表面起伏的工具以 AFM 為主，另一方面可藉由 SEM 的剖面圖看膜層的均勻性。本實驗採用 AFM 及 SEM 來探討不同五氧化二鉬含量配比的薄膜，與相同五氧化二鉬不同熱處理條件薄膜之表面起伏與均勻性，觀察五氧化二鉬的添加與熱處理條件是否影響薄膜覆膜性。

在比較不同五氧化二鉬添加量部分，選取以氮氣氣氛處理的薄膜，利用 AFM 量測其表面起伏，如圖 4-7 所示，並計算表面起伏的方均根值，發現表面方均根值介於 0.33~0.65nm 之間，而表面的型態呈現出薄膜的均勻性，由此可知以溶膠-凝膠法所製備的複合薄膜其表面平坦性不受五氧化二鉬含量的影響。而薄膜均勻性可由 SEM 切面圖 4-6 可看出，不受添加量的影響。

在相同五氧化二鉬含量，不同熱處理條件的探討中，選取 20wt% 做比較，同樣利用 AFM 作表面型態的分析，如圖 4-9 所示，計算表面起伏方均根值，由實驗中發現介於 0.45~0.70nm 之間，而薄膜均勻性由圖 4-8 SEM 剖面圖可得知，因此不論在氮氣、空氣、氧氣的氣氛下所做的熱處理都不會影響薄膜表面平坦性。

因此可以證實，薄膜表面的平坦性不受五氧化二鉍不同添加量及熱處理條件而影響。因此在實際的元件製作上，並不會因為表面的均勻性，而影響元件的漏電性質。

4.4 薄膜成分分析

本實驗利用化學分析電子束(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA)儀器來分析薄膜表面特性，其原理為利用X光照射樣品表面可以游離發射光電子，量測光電子動能，並從而推算該光子的束縛能，可以用以分析原子的元素種類與化學態，本實驗利用XPS分析薄膜在不同熱處理條件下及不同添加量的C、N、Ta以及O的電子束縛能。[61]分析深度為 0.5nm-5nm，光束大小為 0.1mm^2 ，X光能量為 15KV，離子槍濺鍍能量為 3KV。

將(100)P型矽晶片，經標準 RCA 程序清洗，以物理濺鍍方式，鍍上一層二氧化矽，之後利用旋轉塗佈方式鍍上薄膜（熱處理條件為 100°C -1hr， 200°C -1hr， 300°C -12hr，在不同氣氛）後，在樣品中央鍍上 5nm 的白金，作為校正用，避免峰值偏移。

4.4-1 在空氣下不同添加量之關係

圖 4-10 為在空氣氣氛熱處理下，不同五氧化二鉭含量薄膜光電子能譜圖，圖中指出C(1s)、N(1s)、O(1s)、Ta(4f_{7/2})以及Pt(4d)的峰值。由圖 4-12 為C(1s)和N(1s)的峰值分析，從C(1s)分析圖譜中，在 282.09eV 為單體ODA 的C-C鍵結，而 283.3eV 為imidization C-N鍵結，283.8eV 為BTDA的醚類鍵結，289.19eV 為C=O鍵結能量，將以上不同位置組合後，則可得到C(1s)的峰值分析。而N(1s)的峰值則包含，397.69eV isoimide nitrogen及 398.59eV imide nitrogen證實為聚亞醯胺結構。圖 4-16 為Ta(4f_{7/2})的峰值，其為 23.27eV Ta₂O₅的鍵結及 24.38eV TaO_x的鍵結所組合而成的[62]，可見在PI/Ta₂O₅ 薄膜中並不是全部的乙醯丙酮鉭 (Ta(acac)₅) 都轉換成五氧化二鉭，有些轉換成TaO_x的物質，因此我們推測此種化合物會碰壞聚亞醯胺的結構，造成高分子分子量下降，導致其薄膜熱性質變差。而圖 4-15 為不同添加量的Ta(4f_{7/2})之光譜圖，Ta₂O₅及TaO_x隨著摻雜量的增加，其峰值也會隨著增加，且鍵結能量也會隨著摻雜量之增加，而往低位能位移。造成位移的主要因素有可能為，除了Ta₂O₅及TaO_x之外，還有可能有Ta-C、Ta-Ta、Ta-O-Ta及Ta析出，且隨著摻雜量的增加，這些反應不完全的部分也會增加。

4.4-2 相同添加量不同氣氛之關係

圖 4-11 為添加量均為 20wt%，但不同氣氛的光電子圖譜。經由曲線對照 (curve fitting) 的結果，由不同氣氛的 C(1s) 光譜圖，可分別出不同的 C-N imidization 的鍵結，其結果如圖 4-13。由圖可得知在不同氣氛下，分別具有不同的 C-N 鍵結的程度，實驗中發現其亞醯胺化程度為空氣 > 氮氣 > 氧氣的氣氛，而由 N(1s) 光譜圖，也可以分別出 397.69eV isoimide nitrogen 及 398.59eV imide nitrogen 的鍵結，其結果如圖 4-14 所示，圖中為不同氣氛下 isoimide nitrogen 的鍵結程度，其非亞醯胺化的程度為氧氣 > 氮氣 > 空氣，這與圖 4-13 的結果互相印證。我們從實驗中推測，利用溶膠-凝膠法摻雜有機金屬化合物鈮，在熱處理的過程中，鈮金屬也許會和聚醯胺酸中的 C=O 發生鍵結，而誘導使得 amine 之共軛鹼的親核性減弱，因此在不同氣氛下，會有不同亞醯胺化的程度。

圖 4-17 為添加量均為 20wt%，但不同氣氛下的光電子圖譜，也是經由 Ta(4f_{7/2}) 的光電子圖譜所 Curve Fitting 出來的結果，從圖中可得知在不同氣氛下，會隨著氧含量的增加，而五氧化二鈮的含量也會遞增。因為當氧含量增加時，在表面的金屬鈮，越容易氧化而形成五氧化二鈮，與預期的結果相符合。而此種情形造成其介電常數也會隨著氧含量的增加而遞增。而圖 4-18 同樣為由 Ta(4f_{7/2}) 的光電子圖譜所 Curve Fitting 出來的結果，由圖中可得知 TaO_x 的含量並不會因為氧含量增加而遞增，由實驗結果發現，其含量的關係為氧氣 > 氮氣 > 空氣。我們推測，在氮氣氣氛下由於氧含量

的不足，因此有機金屬鈮無法獲得足夠的氧原子而氧化成五氧化二鈮，因此 TaO_x 的含量比空氣氣氛下的含量還高。但為何在氧氣氣氛下，其 TaO_x 的含量比空氣及氮氣還高，其原因我們不得而知，待深入研究及探討。

4.5 電性量測分析

本實驗將以三方面來探討其漏電流性質、介電常數與介電損失的影響。首先本實驗將探討在不同添加量對聚亞醯胺五氧化二鈮複合薄膜電性之影響，另一方面將探討在不同熱處理溫度下對其電性之影響及不同氣氛對其漏電之影響。

4.5-1 不同添加量對其漏電流密度與介電常數之影響

從實驗中發現，無論是改變熱處理溫度或改變不同氣氛，由圖 4-19、4-20、4-21 所示，將薄膜以漏電流密度對電場作圖發現，隨添加量增多漏電流也隨之增大。將 1MV/cm 的固定電場對漏電流密度作圖如圖 4-22 所示，在 $N_2-300^\circ C$ 中發現 1MV/cm 的固定電場下之漏電流密度會隨添加量增加而變大，10wt% 添加量的漏電流密度在 1MV/cm 電場下，大約為 10^{-8} (A/cm^2)，當添加了 40% 五氧化二鈮之後，漏電流密度上升了 3 個級數(order)，而其原因可能有：

1. 由熱重分析的結果發現，隨添加量增加，薄膜的耐熱溫度會下降，其代表薄膜結構受到破壞，在 1987 年時，Bogges and Taylor[58]在研究聚亞醯胺與金屬複合材料時發現，金屬化合物在形成金屬氧化物時，金屬原子會與聚醯胺酸的苯環上 C=O 產生鍵結，因此造成在熱處理過程中，聚亞醯

胺的亞醯胺化程度會受到影響，因此當添加量增加時，就有越多的鉭金屬與 C=O 產生鍵結，會造成亞醯胺化的程度越差，所以高分子的分子量下降，而影響到了聚亞醯胺複合薄膜的絕緣特性，導致漏電流上升。

2. 由XPS分析圖中得知，當添加增多時其乙醯丙酮鉭($\text{Ta}(\text{acac})_5$)轉換成五氧化二鉭的反應並不完全，由圖 4-15 中所示，五氧化二鉭隨著添加量的增多而遞增，但 TaO_x 也隨著添加量的增多而遞增，因此 TaO_x 可能提供電子有一個很好的途徑傳遞，導致漏電流密度上升。

在介電常數方面，由實驗中發現，無論在不同熱處理溫度與在不同氣氛下，隨著五氧化二鉭添加量的增多，其介電常數也會隨之遞增，將介電常數對五氧化二鉭的添加量做圖 4-27 發現，當五氧化二鉭添加量增加到 40wt%時，介電常數由純聚亞醯胺的 3.4 增加到 6，大約增加 1.76 倍，而由 XPS 光電子圖譜 4-15 所示，五氧化二鉭隨著添加量的增多而遞增，因此其介電常數也會隨之增加。

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

由圖 4-22 中發現，在氮氣氣氛下，在不同溫度的熱處理下，聚亞醯胺複合薄膜其漏電流密度會隨著熱處理溫度的不同而改變，從實驗結果得知，聚亞醯胺複合薄膜在 300°C 的熱處理條件下，其漏電流密度會最低，而分別在 200°C 及 400°C 的熱處理環境下，其漏電流密度偏高，由實驗過程中推測，在 200°C 的熱處理條件下，因為溫度較低，因此亞醯胺化(imidization)的程度比 300°C 較無法完全環化，使得複合薄膜的絕緣性質降低，造成漏電流密度偏高。另一方面，在 200°C 的低溫下，也許乙醯丙酮鈮($\text{Ta}(\text{acac})_5$)轉換成五氧化二鈮的反應並不完全，而產生較多的 TaO_x ，此種情形也會造成漏電流密度較高。

在一般文獻中都指出，聚亞醯胺的熱處理條件，溫度越高薄膜的亞醯胺化程度會越好，然而就本實驗中的複合薄膜，因為添加有機金屬鈮，而金屬鈮原子也許會與聚醯胺酸苯環上的 $\text{C}=\text{O}$ 產生鍵結，因此會導致在 400°C 的熱處理條件下，其亞醯胺化也會受到影響，又因為在此熱處理的溫度，由圖 4-2 TGA 圖中可得知，其複合薄膜已經開始在重量損失，因此對整體薄膜的絕緣性質比 300°C 的熱處理條件更差，因此其漏電流密度比 300°C 時的漏電流密度還高。

在介電常數方面，由圖 4-27 可得知，隨著熱處理溫度的增加，介電常數的變化卻不大，可見在氮氣氣氛的環境下，200°C~400°C 之間，熱處理溫度的改變不足以影響複合薄膜的介電常數，因此由實驗中推測，在熱

處理的氮氣中，為缺氧的環境，乙醯丙酮鋇轉換成五氧化二鋇的反應較不容易，使得五氧化二鋇形成的實際量小與添加量，而在此範圍溫度的改變，五氧化二鋇依然無法成結晶相，所以在氮氣氣氛下， $200^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 之間的熱處理並不會造成介電常數有太大的差異。

4.5-3 不同氣氛對其漏電流密度與介電常數之影響

由圖 4-23 可得知在相同熱處理溫度，不同氣氛下的五氧化二鋇添加量對漏電流密度的關係圖，從實驗結果發現，在 300°C 的熱處理條件下，其漏電流密度的大小為：氧氣>氮氣>空氣。因此由實驗過程中猜測，漏電流密度的大小是否與氧分壓有關，所以設計一組實驗，改變不同的氧分壓，觀察氧分壓與漏電流密度之關係，而其實驗結果如 4-24 所示。從圖中發現其關係大致符合氧氣>氮氣>空氣的漏電流密度，另一方面也觀察到縱軸添加量對漏電流密度的變化遠比氧分壓對漏電流的關係的變化還大，因此更可以證明雖然添加量越多，其介電常數越大，但其漏電流密度也會大幅度的增加。而其原因，將由 XPS 光電子圖譜來推測解釋。可能原因有下列 2 點：

1. 由圖 4-13 得知，其光電子圖譜為 C(1s) 的 imide C-N 鍵結，從圖中可瞭解，在不同氣氛下的 imide C-N 鍵結的程度，而其峰形 (peak profile) 的積分面積的大小代表著亞醯胺化的程度，因此由實驗的數據整理，可以得到在不同氣氛下漏電流密度與亞醯胺化程度的關係圖，如圖 4-25 所

示。從圖中可得知當亞醯胺化程度越大，其漏電流密度越低，從實驗中推測，利用溶膠-凝膠法摻雜有機金屬化合物鈮，在熱處理的過程中，鈮金屬也許會和聚醯胺酸中的 C=O 發生鍵結，而誘導使得 amine 之共軛鹼的親核性減弱，造成有孤對電子的產生，因此在不同氣氛下，會有不同亞醯胺化的程度。因此造成亞醯胺化程度增加，而漏電流密度往下遞減。

2. 由圖 4-18 得知，其光電子圖譜為 Ta($4f_{7/2}$) 的 TaO_x 的鍵結，從圖中發現，在不同氣氛下，其複合薄膜內的 TaO_x 的含量也會不相同，而 TaO_x 的含量在氧氣氣氛下最多，其次為氮氣，在空氣氣氛下含有最少量的 TaO_x ，至於為何在氧氣氣氛下的含量最多，暫時無法得知，必須再深入的研究。因此從實驗數據推測，當乙醯丙酮鈮反應不完全變成五氧化二鈮時，會產生 TaO_x 此種化合物，我們推測 TaO_x 會提供電子一良好的路徑去傳遞，所以當 TaO_x 含量越多時，其漏電流的密度就越大，如圖 4-26 所示，其為在不同氣氛下，漏電流密度與 TaO_x 含量的關係圖。

4.5-4 添加量及熱處理條件對介電損失的影響

聚亞醯胺薄層的介電損失大約為 0.003，在本實驗中發現，隨著五氧化二鉬添加量的增加，薄膜介電損失也隨之遞增。如圖 4-29 所示，在純聚亞醯胺中的介電損失大約在 0.0034，而當添加量增加到 40wt%時，其介電損失約為 0.03，相差 10 倍。從圖中也可以發現，無論是改變不同的氣氛或是改變不同的熱處理溫度，都對其介電損失無明顯的差異。因此從實驗中推測，也許造成介電損失的主因有可能是因為聚亞醯胺與五氧化二鉬極化方向的不匹配，或是在五氧化二鉬與聚亞醯胺中存在有一介面，此介面層導致介電損失，但這項推測還得需要 TEM 為結構的分析才可確定。

最後表 4-4~表 4-7 為不同添加量在不同熱處理溫度與不同氣氛下所量測得到之漏電流密度、介電常數、介電損失的整理。

4.5-5 漏電流機制

一般來說薄膜的漏電流機制，在之前第二章已經詳細描述過，而常見的漏電流機制以 Tunneling、Ohmic、Schottky Emission 及 Poole-Frenkel Emission 這四種為主，分析圖 4-19 (b) 後發現，Ohmic、Poole-Frenkel Emission 及 Space-charge limited 的機制與分析結果不符合。而在低電場 ($<200\text{kV}$)，Ohmic 的關係式為 $J=\sigma E$ ，因此若取 $\text{Log}J$ 對 $\text{Log}E$ 做圖時，其斜率應該為 1，但以圖 4-19(b) 分析的結果當添加量為 10wt%、20wt%、30wt%、40wt% 時的斜率分別為 0.53、0.625、0.713、0.82，因此在低電場時，本實驗找不到符合的漏電流機制。

而在高電場時，本實驗找到符合的漏電流機制為蕭特基發射的漏電流機制，此機制的關係式為：

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

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)、與表面能態(surface state)。

依據此一關係式，可以將圖 4-19(b)，取 $\ln(J/T^2)$ 對 $E^{1/2}$ 做圖，而得到圖 4-30，其中的斜率關係式為：

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

其中 β_{SE} 代表著蕭特基機制所畫出圖形的斜率，因此將不同五氧化二鉬添加量所計算出的斜率代入上式，即可算出動態介電常數(dynamic dielectric constant)，而得到 10wt%、20wt%、30wt%、40wt%之動態介電常數為 4.06、4.477、5.8、6.8，而C-V所量出的靜態介電常數分別為 4.3、4.6、5.3、6，如表 4-3 所示。兩者結果相符，因此漏電流機制為蕭特基漏電流機制。

由蕭特基關係式可得知，當圖形唯一直線時，其與Y軸會有一截距，關係式為： $\ln A^* - e\phi_B/kT$ ，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。如圖 4-31 所示，其為不同的添加量與漏電流密度及 $e\phi_B/kT - \ln A^*$ 之關係圖，從圖中可以得知，當添加量增加，蕭特基能障 ϕ_B 隨之遞減，因此漏電流密度也隨之上升。

而推測可能原因可由圖 4-15 及圖 4-2 中知道，當添加量增多時， TaO_x 的含量也增加，另一方面，在熱處理過程中，有機金屬鈮有可能會與聚醯胺酸苯環C=O產生鍵結，誘導亞醯胺化程度的下降，因此薄膜的耐熱性也降低，這些原因可能導致蕭特基能障的下降，漏電流密度變大。



4.6 利用混和方法製作聚亞醯胺/二氧化鈦複合薄膜

本實驗嘗試將奈米顆粒分散在聚醯胺酸裡面，也是利用熱處理方式將聚醯胺酸環化成聚亞醯胺，但由於分散不均勻，且其漏電流曲線很大，因此實驗結果只有初步的數據，並無做深入的研究及探討。

4.6-1 實驗流程

本實驗將配置 0.5wt%、1wt% 的聚醯胺酸/二氧化鈦的混和溶液，首先將奈米級的二氧化鈦，其平均粒徑為 25nm，分散在聚醯胺酸的有機溶液 NMP 中，並加入分散劑 904s，利用超音波震盪器進行分散，其分散粒子可用 Honney-Well 雷射粒徑移來偵測，得知結果 $D_{50} = 50\text{nm}$ ，隨後加入聚醯胺酸裡，使用攪拌機利用機械混和的方式進行。混和 12 小時之後，將其旋轉塗佈在 Pt 電極上，送入爐管進行熱處理，其條件為：通入氣氛為氮氣，以每分鐘 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 持溫 1 小時，再以每分鐘 2 的升溫速率升溫至 300 持溫 12 小時。之後經由以遮罩方式 (shadow mask) 鍍上直徑各為 150 μm 、250 μm 、350 μm 的 Cr 圓點，作為電性量測的電極。

4.6-2 覆膜性分析

覆膜性的分析主要著重於膜層的均勻度與表面起伏的程度，而一般量測膜層表面的表面起伏的工具以AFM為主，另一方面可藉由SEM的剖面圖看膜層的均勻性。因此我們先藉由AFM瞭解表面的平整度，如圖 4-32 其添加量為 0.5wt%表面平整度的方均根值為 30.13 埃 (\AA)，若與溶膠凝膠法所製備的複合薄膜相比，相差了 10 倍，而由圖 4-34 SEM 圖中，觀察到有許多奈米級的二氧化鈦都團聚在一起，因此表面平整度的方均根值才如此的大，雖然我們先在NMP溶劑中，以雷射粒徑分析儀確定有分散，但加入聚醯胺酸中，便無法確定有無均勻分散，因為聚醯胺酸的黏度大，無法使用雷射粒徑分析儀來偵測。圖 4-33 為添加量 1wt% TiO_2 時的AFM圖形，其方均根數值為 247.28 埃 (\AA)，因為添加量一增多，使的團聚的現象就更為嚴重，因此此種方式製備複合薄膜，最重要的解決課題，是分散問題。

4.6-3 電性分析

由圖 4-34 得知，0.5wt% 與 1wt% 的漏電流密度與電場之關係圖，從實驗結果發現，利用混合法製備複合薄膜時，其漏電流密度的值比利用溶膠凝膠法所製備的薄膜還高，我們推測也許因為其表面平整度不平整，導致在電性量測時，上電極也許會跨在表面不平整的地方，因此電場並不均勻的分佈，使得漏電流的現象呈現不規則，無法類似溶膠凝膠法的薄膜，其量測的結果比較有再現性，可見得利用此種方法製備薄膜，其關鍵因素在於混合是否均勻。



4.7 有機薄膜電晶體電性量測之結果

本實驗所採用的OTFTs製作的方式為top contact，所製作的過程中，我們使用了不同配比複合薄膜的絕緣層材料，並分析OTFTs在其電性上的表現有何不同，此處我們所採用的絕緣層材料有PI、PI-10wt% Ta₂O₅、PI-20wt% Ta₂O₅、PI-30wt% Ta₂O₅，其均在空氣氣氛下 300 °C 持溫 12 小時熱處理所製備而成的，其介電常數分別為 3.5(PI)、4.8(PI-10wt% Ta₂O₅)、5(PI-20wt% Ta₂O₅)、6.2 (PI-30wt% Ta₂O₅)，而通道的長寬比為 (250um/500um)。

4.7-1 I_{DS}-V_{DS} 特性量測

通常我們可以由I_{DS}-V_{DS}的特性來判斷元件是否有電晶體特性，在不同的閘極電壓下觀察是否可以利用閘極電壓來控制I_D電流的大小，圖4-35~4-38 分別是使用PI、PI-10wt% Ta₂O₅、PI-20wt% Ta₂O₅、PI-30wt% Ta₂O₅複合薄膜絕緣層的I_{DS}-V_{DS}特性。基本上，從圖中可觀察到不論是何種閘極絕緣層，在不同的閘極電壓下，其I_{DS}均會隨著改變，因此出現了電壓控制電流源的特性。然而，在I_{DS}-V_{DS}的圖形上卻沒有明顯的飽和區，從實驗數據推測，也許與Pentacene和複合薄膜介電層的介面有關，而這方面的探討，必須藉由更多實驗數據來印證。此外，也發現隨著添加量的增加，其I_{DS}也隨著遞增，因此當介電常數增加時，有效的提升I_{DS}。

4.7-2 $I_{DS}-V_{GS}$ 特性量測

OTFTs另一個重要的特性是其 $I_{DS}-V_{GS}$ 特性。因此本實驗針對不同添加量的複合薄膜進行 $I_{DS}-V_{GS}$ 的量測。其特性曲線如圖 4-39、4-40 所示，分別為添加量 20wt%與 30wt%的 $Ta_2O_5-TaO_x$ 的 $(I_{DS})^{1/2}-V_{GS}$ 之圖形，而 V_{DS} 均為-50Volt所量測得到之數據。由圖形可得知電晶體之 $I_{on}/I_{off}=10^3\sim 10^4$ ，而添加量 20wt%與 30wt%的載子移動率和臨限電壓分別為 $\mu = 0.047(\text{cm}^2/\text{vs})$ 、 $0.059(\text{cm}^2/\text{vs})$ ， $V_T=-18(\text{volt})$ 、 $5(\text{volt})$ 。由此可知隨著添加量增加，載子移動率會隨著遞增，而臨限電壓會隨著遞減。而載子移動率是利用下列公式所得：

$$I_{DS} = \frac{WC_i}{2L} \mu (V_G - V_T)^2$$

然而，載子移動率並不如一般的文獻上所報導的高，其推測的原因可能為，由於本實驗自行合成的複合薄膜，可能純度並沒有像文獻所使用的高，因此造成表面存有缺陷，而導致 Pentacene 在複合薄膜上的晶粒大小並不如文獻所成長的大，如圖 4-41 所示，其平均粒徑大約為 0.25~0.5 μm ，這也許導致載子移動率受到影響而降低。關於這一方面的結果，往後還可以利用實驗繼續探究。

表 4-1 為聚醯胺酸及聚亞醯胺的 IR 特性吸收位置

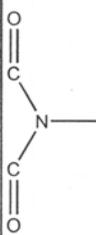
產物 官能基	PAA Absorption band (cm ⁻¹)	產物 官能基	PI Absorption band(cm ⁻¹)
-COOH	1710 (-C=O, stretch) 3000-3500(-O, stretch)		1780(C=O, asym stretch) 1720(C=O, sym stretch) 1380(C-N, ring stretch) 725(C-O, ring bending)
-CONH	1660 (-C=O, stretch) 1550(N-H, bending) 1300(C-N, stretch) 3360(N-H, stretch)		
Phenyl ring	1600(phenyl vibrations) 1550(phenyl vibrations)	Phenyl ring	1600(phenyl vibrations) 1550(phenyl vibrations)

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

熱處理氣氛	Ta ₂ O ₅ 添加量	亞醯胺化程度(%)
Air	10wt%	74
Air	20wt%	80
Air	30wt%	78
Air	40wt%	75
O ₂	20wt%	78
N ₂	20wt%	75

表 4-3 PI/Ta₂O₅薄膜以SE漏電流機制所求得之介電常數值

Ta ₂ O ₅ 含量	βSE	Dynamic dielectric constant	Static dielectric constant
10 %	7.29×10 ⁻³	4.06	4.30
20 %	6.95×10 ⁻³	4.47	4.60
30 %	6.08×10 ⁻³	5.80	5.30
40 %	5.61×10 ⁻³	6.80	6.0

表 4-4 PI/10wt% (Ta₂O₅-TaO_x)電性整理

熱處理溫度	氣氛	漏電流密度 (A/cm ²) (At 1MV/cm)	介電常數 (At 100kHz)	介電損失
200°C	Air	8.59*10 ⁻⁹	4.5	0.019
200°C	N ₂	1.2*10 ⁻⁸	4.2	0.022
200°C	O ₂	1.69*10 ⁻⁸	5.2	0.018
300°C	Air	1.02*10 ⁻⁹	4.8	0.019
300°C	N ₂	2.71*10 ⁻⁹	4.3	0.019
300°C	O ₂	6.35*10 ⁻⁹	5.7	0.018
400°C	N ₂	6.62*10 ⁻⁸	4.3	0.018

表 4-5 PI/20wt% (Ta₂O₅-TaO_x)電性整理

熱處理溫度	氣氛	漏電流密度 (A/cm ²) (At 1MV/cm)	介電常數 (At 100kHz)	介電 損失
200°C	Air	1.23*10 ⁻⁸	5.1	0.022
200°C	N ₂	1.46*10 ⁻⁸	4.5	0.023
200°C	O ₂	9.54*10 ⁻⁷	5.7	0.027
300°C	Air	5.57*10 ⁻⁹	5	0.016
300°C	N ₂	1.51*10 ⁻⁸	4.6	0.017
300°C	O ₂	4.16*10 ⁻⁸	6	0.024
400°C	N ₂	8.14*10 ⁻⁸	4.8	0.019

表 4-6 PI/30wt% (Ta₂O₅-TaO_x)電性整理

熱處理溫度	氣氛	漏電流密度 (A/cm ²) (At 1MV/cm)	介電常數 (At 100kHz)	介電 損失
200°C	Air	5.77*10 ⁻⁷	5.8	0.024
200°C	N ₂	4.26*10 ⁻⁶	5	0.024
200°C	O ₂	5.2*10 ⁻⁶	6.1	0.03
300°C	Air	5.54*10 ⁻⁸	6.2	0.022
300°C	N ₂	2.71*10 ⁻⁷	5.3	0.019
300°C	O ₂	1.27*10 ⁻⁶	6.7	0.029
400°C	N ₂	4.26*10 ⁻⁶	5.6	0.021

表 4-7 PI/40wt% (Ta₂O₅-TaO_x)電性整理

熱處理溫度	氣氛	漏電流密度 (A/cm ²) (At 1MV/cm)	介電常數 (At 100kHz)	介電損失
200°C	Air	1.49*10 ⁻⁵	6.2	0.029
200°C	N ₂	2.15*10 ⁻⁵	5.8	0.03
200°C	O ₂	7.06*10 ⁻⁵	6.8	0.035
300°C	Air	9.8*10 ⁻⁷	7.1	0.034
300°C	N ₂	3.96*10 ⁻⁶	6	0.026
300°C	O ₂	2.87*10 ⁻⁵	7.5	0.028
400°C	N ₂	3.89*10 ⁻⁵	6.5	0.024

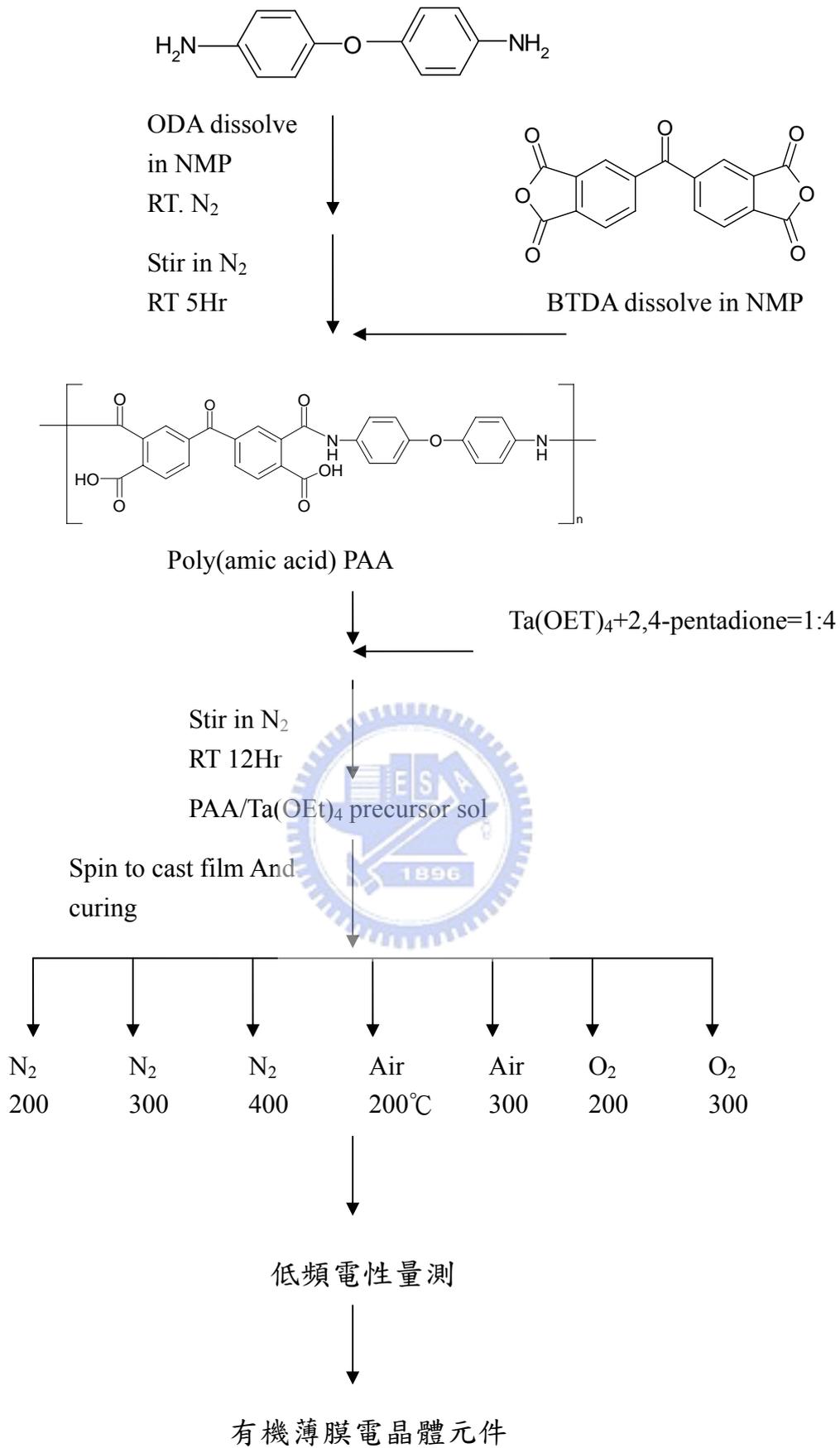


圖 4-1 實驗流程圖

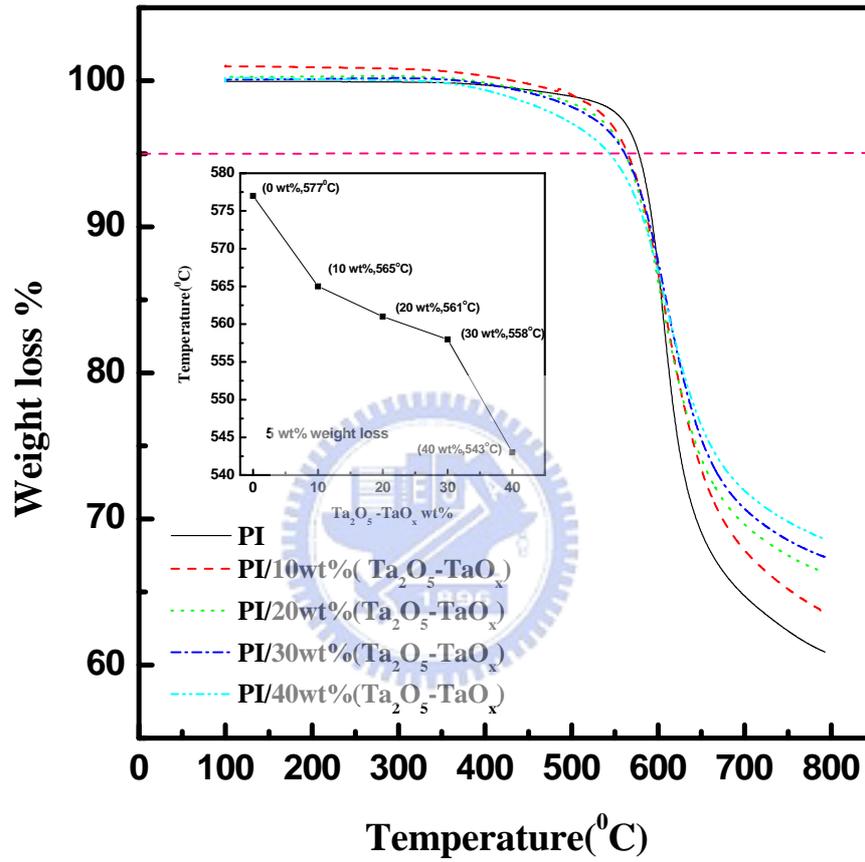


圖 4-2 PI/Ta₂O₅-TaO_x複合薄膜之熱重分析圖

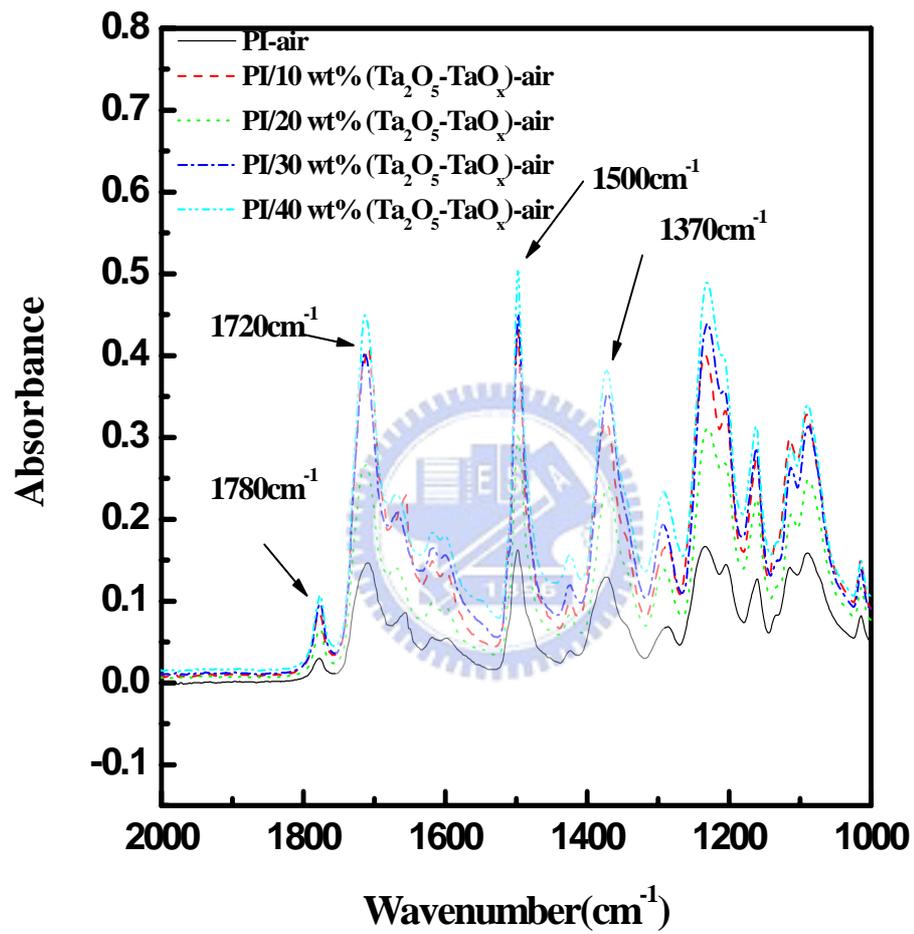


圖 4-3 PI/Ta₂O₅-TaO_x複合薄膜之IR吸收圖

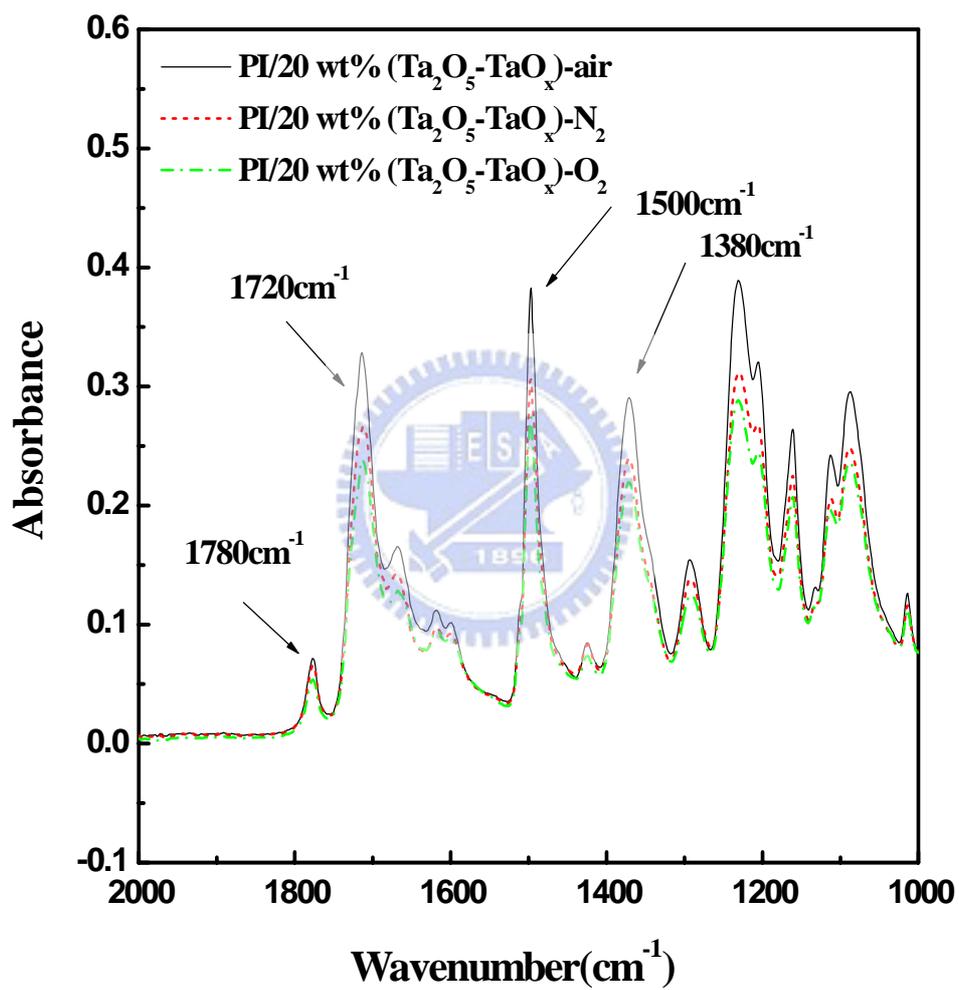


圖 4-4 PI/Ta₂O₅-TaO_x複合薄膜在不同氣氛下熱處理之IR吸收圖

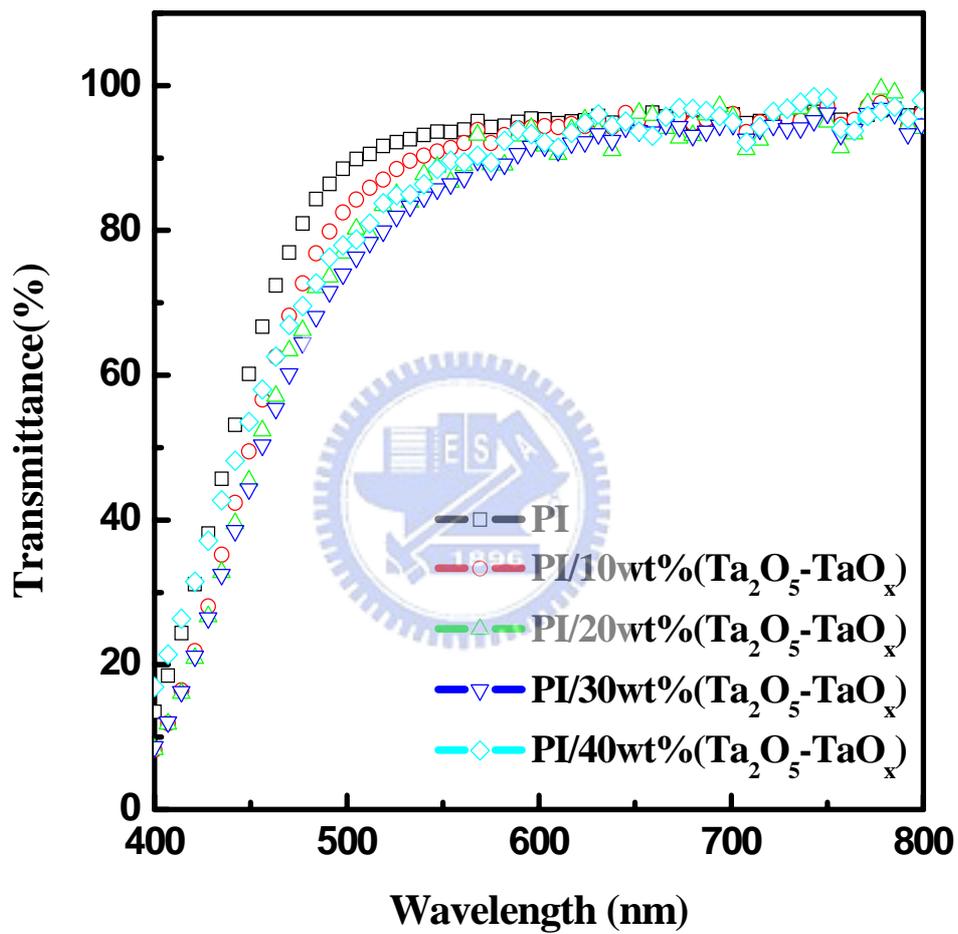


圖 4-5 PI/Ta₂O₅-TaO_x複合薄膜之UV圖

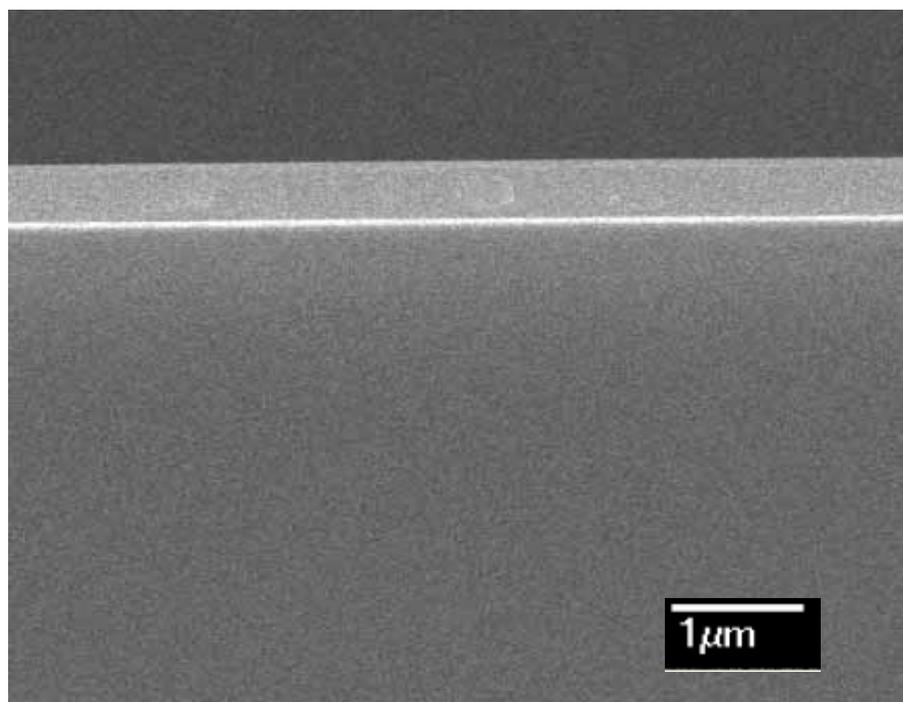


圖 4-6 SEM切面圖 PI/20wt%(Ta₂O₅-TaO_x)-N₂-300°C

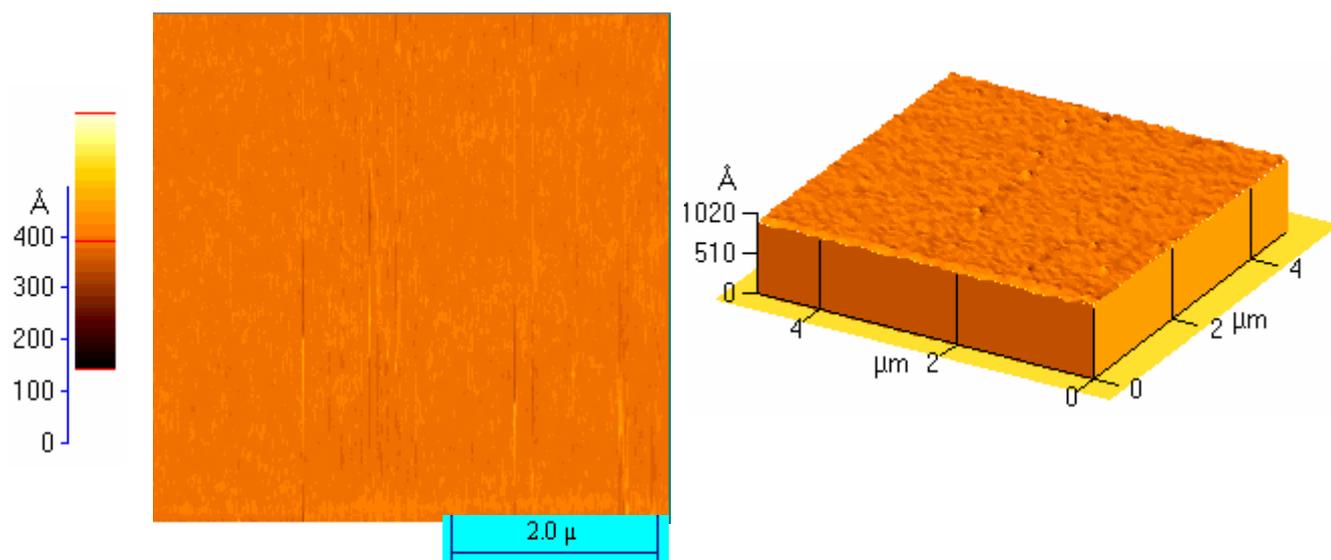


圖 4-7 AFM圖形PI/20wt%(Ta₂O₅-TaO_x)-N₂-300°C RMS = 0.449nm

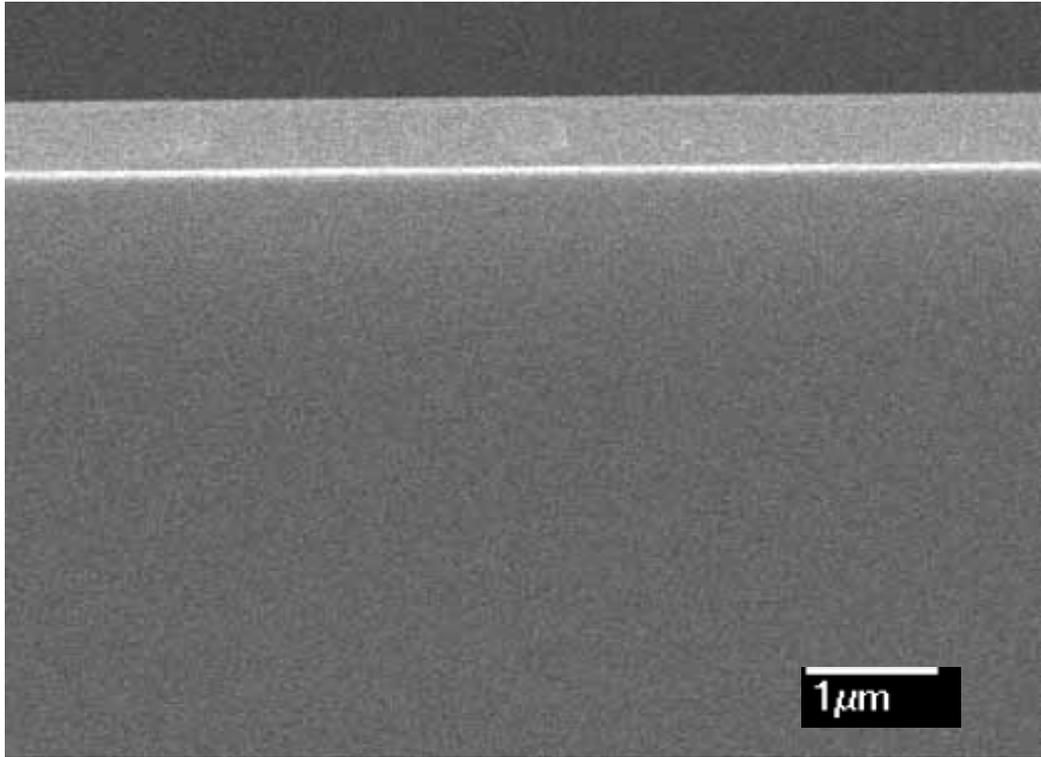


圖 4-8 SEM切面圖 PI/20wt%(Ta₂O₅-TaO_x)-Air-300°C

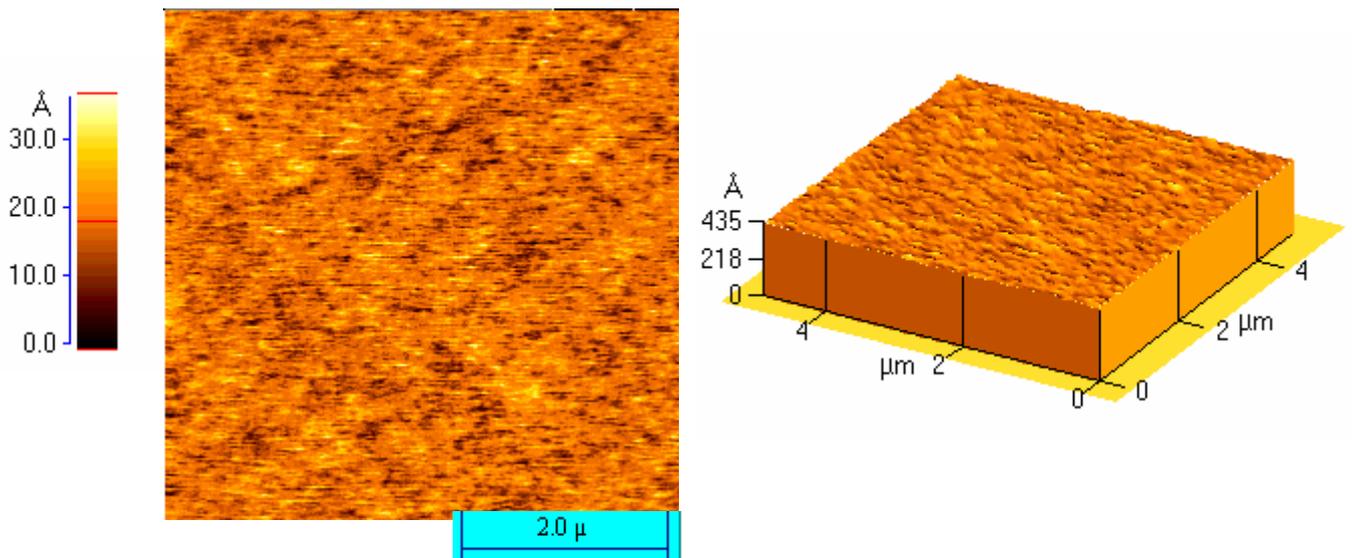
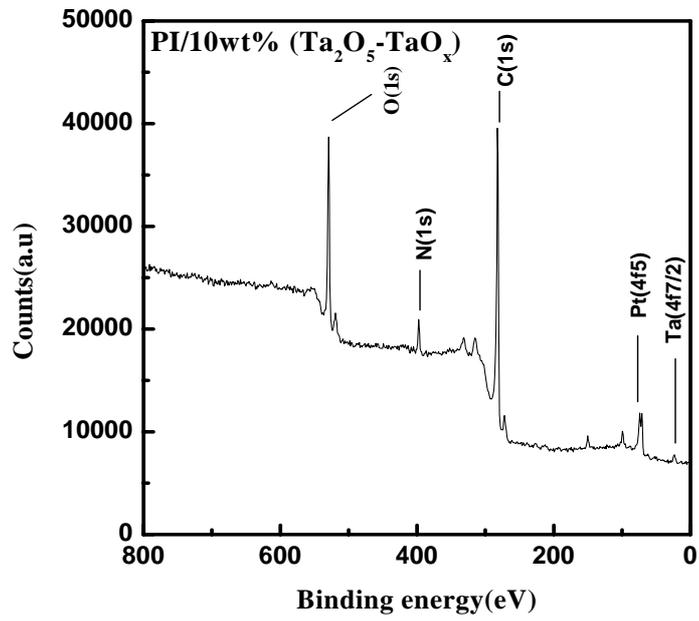
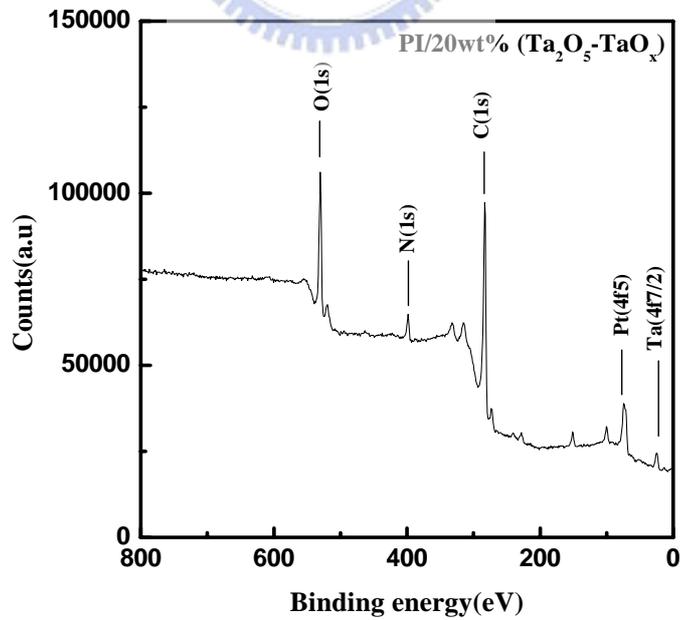


圖 4-9 AFM圖形PI/20wt%(Ta₂O₅-TaO_x)-Air-300°C RMS=0.338nm

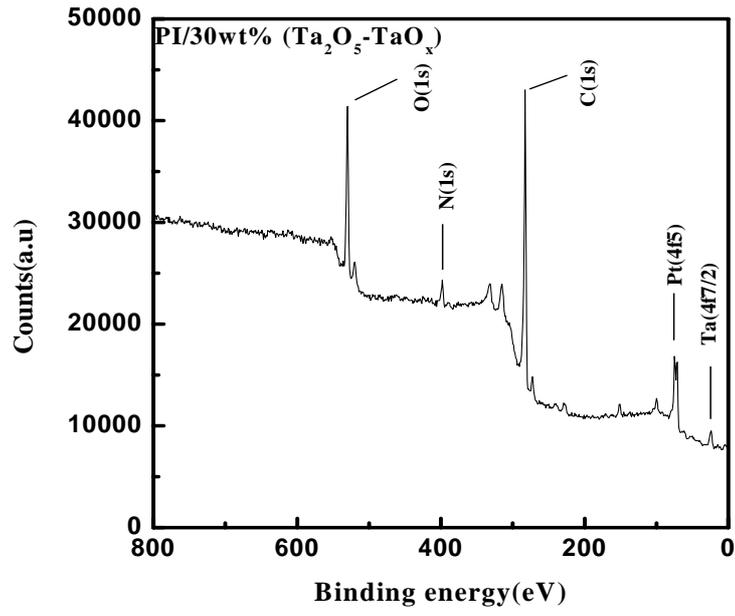


(a)PI/10wt% ($\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-TaO}_x$)-air

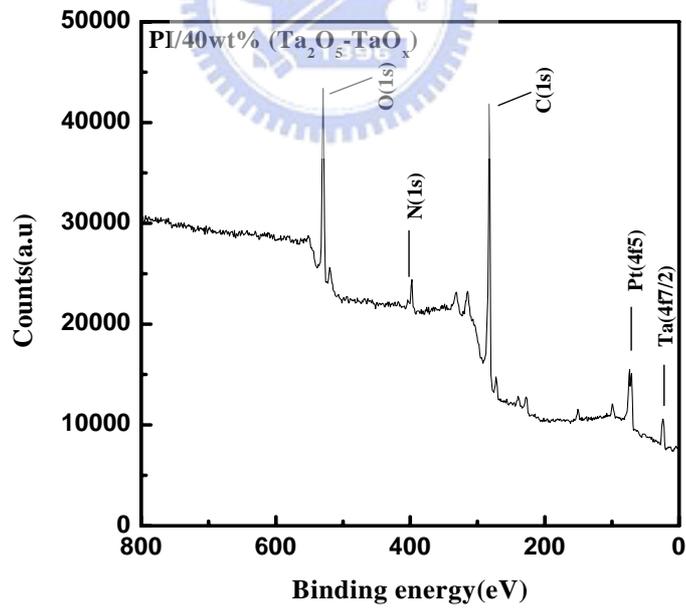


(b)PI/20wt% ($\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-TaO}_x$)-air

圖 4-10 PI/ $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-TaO}_x$ XPS光電子分析圖譜

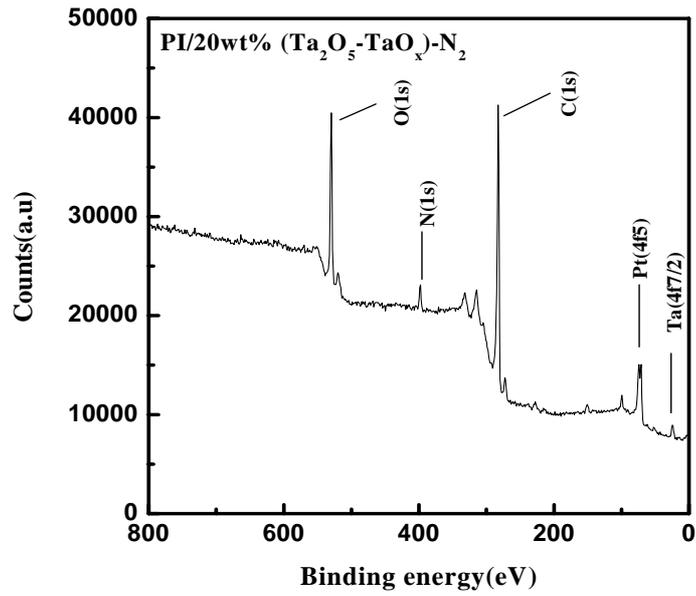


(c)PI/30wt%⁰ ($\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-TaO}_x$)-air

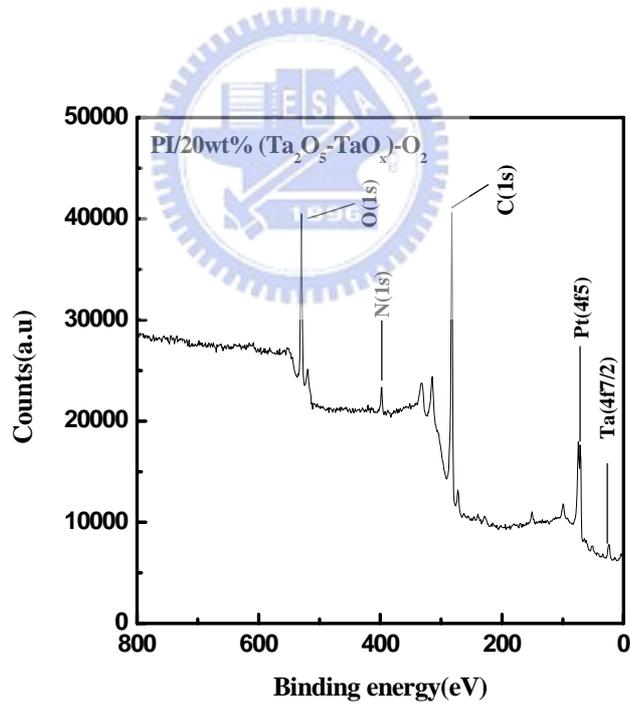


(d)PI/40wt%⁰ ($\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-TaO}_x$)-air

圖 4-10 PI/ $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-TaO}_x$ XPS光電子分析圖譜

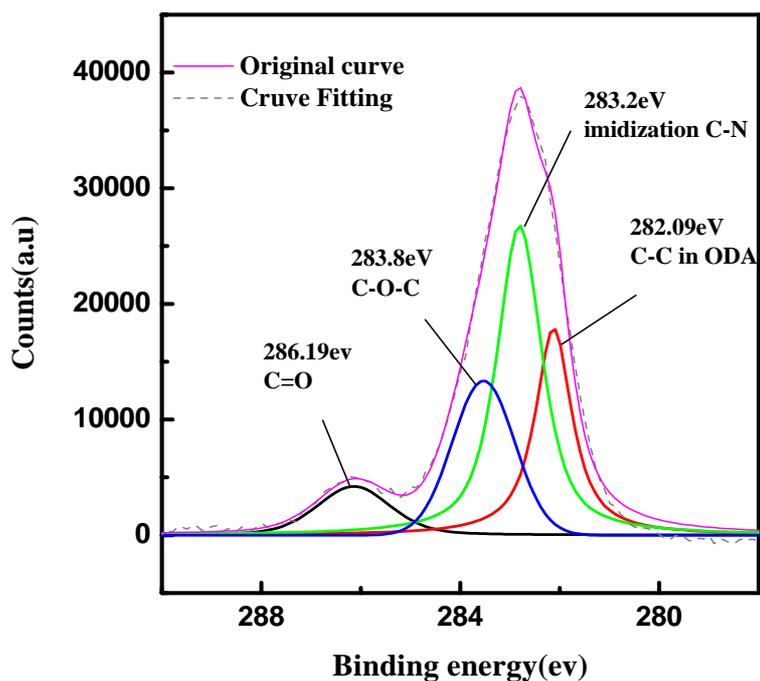


(a)PI/20wt% (Ta₂O₅-TaO_x)-N₂

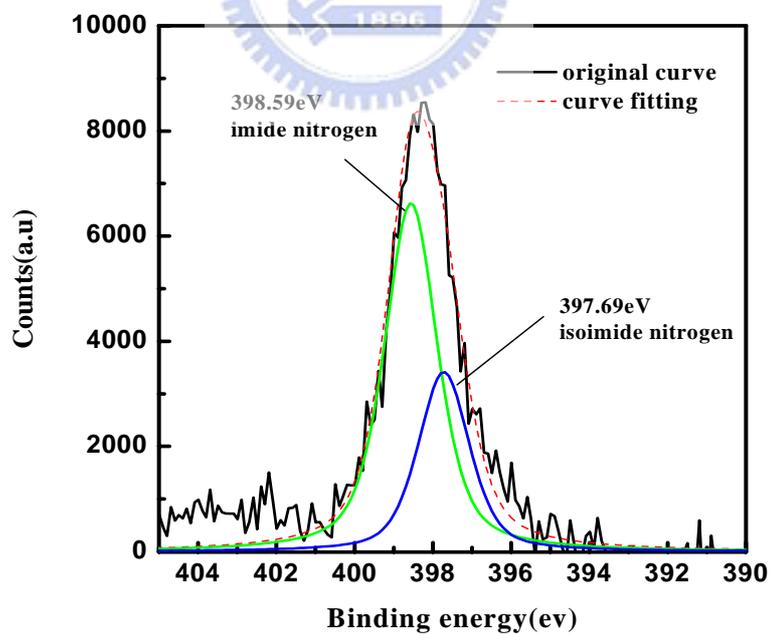


(b)PI/20wt% (Ta₂O₅-TaO_x)-O₂

圖 4-11 在不同氣氛下之光電子 XPS 圖譜分析



(a) PI/Ta₂O₅-TaO_x XPS C(1s) 訊號分析



(b) PI/Ta₂O₅-TaO_x XPS N(1s) 訊號分析

圖 4-12 在空氣下之 XPS C(1s)與 N(1s)訊號分析

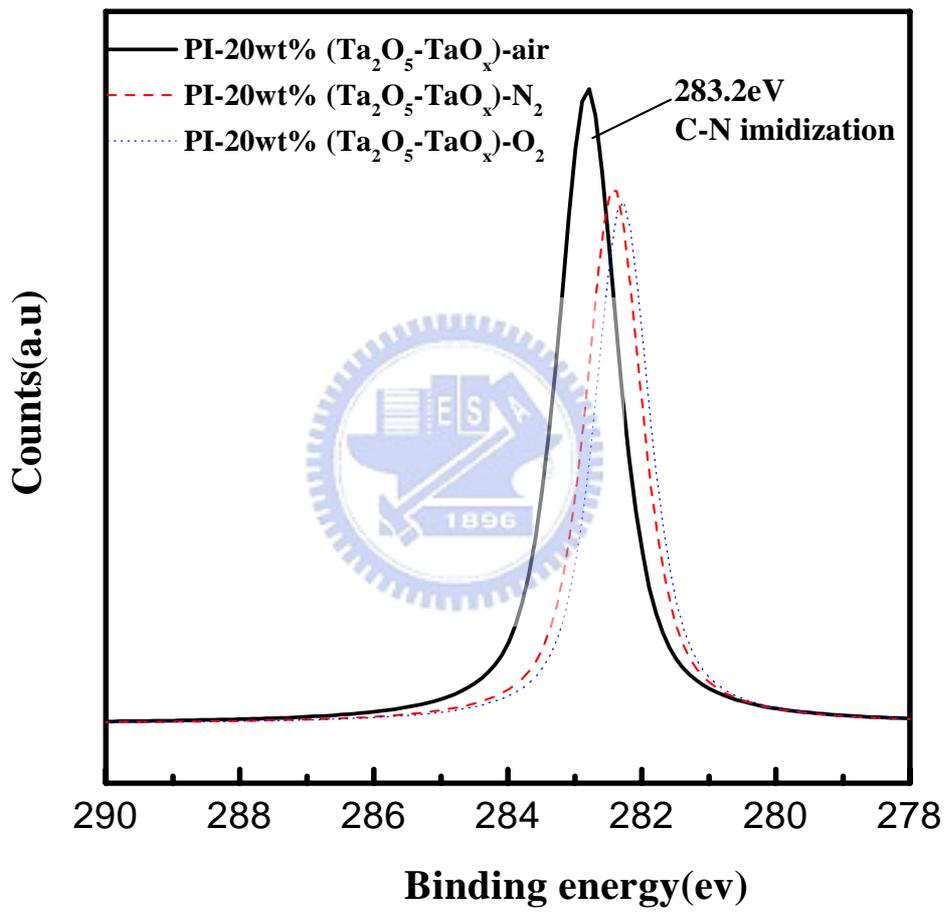


圖 4-13 在不同氣氛下之 C(1s)之 XPS 關係圖

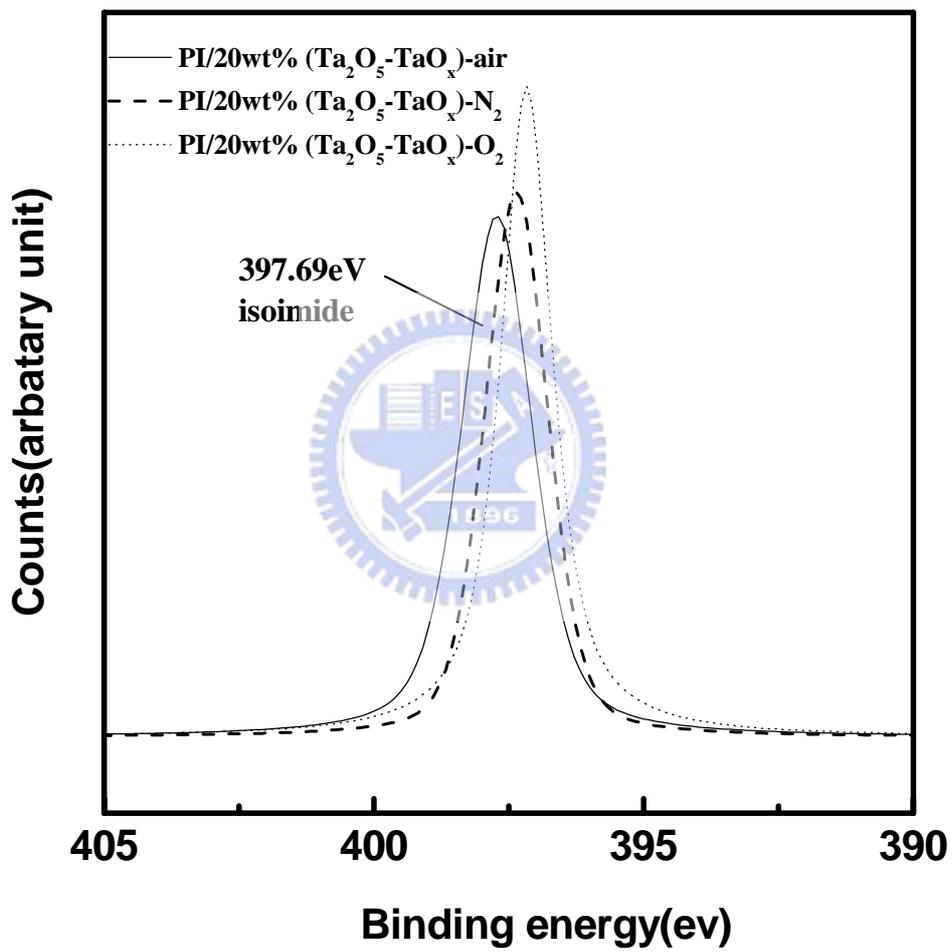


圖 4-14 在不同氣氛下之 N(1s)之 XPS 關係圖

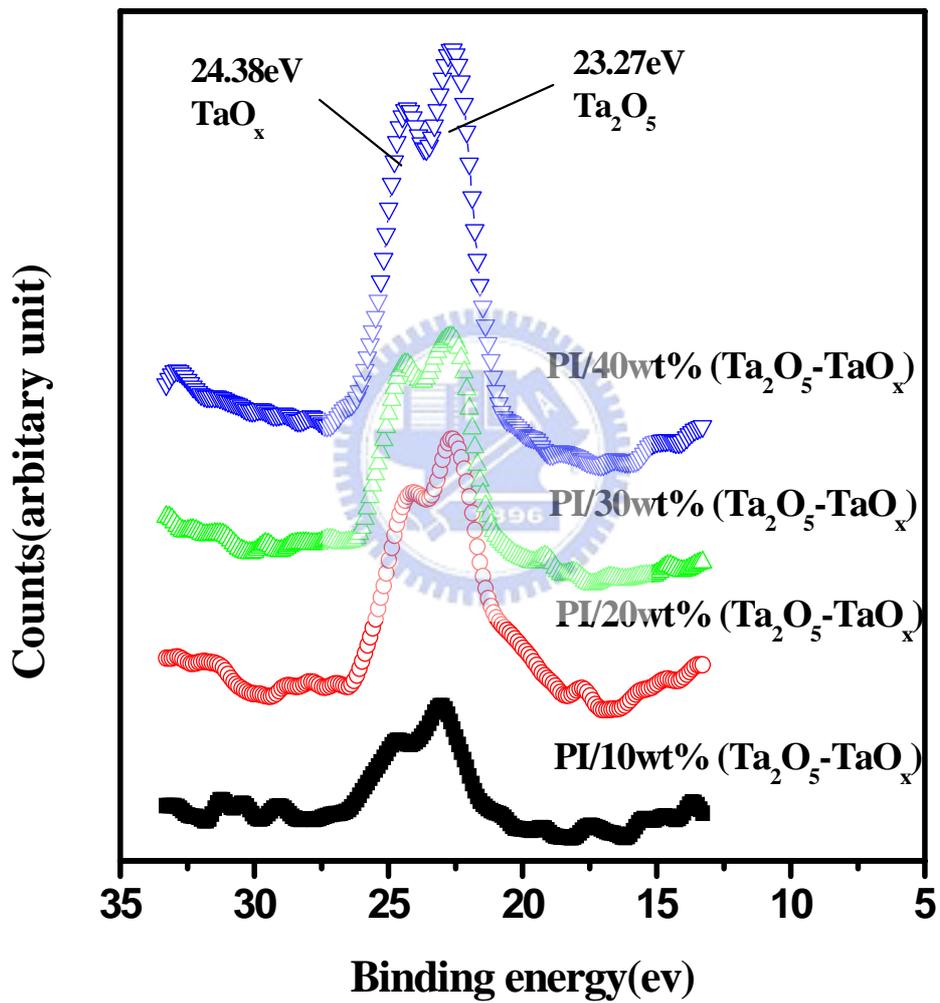


圖 4-15 在空氣下不同添加量之XPS Ta(4f_{7/2})訊號分析

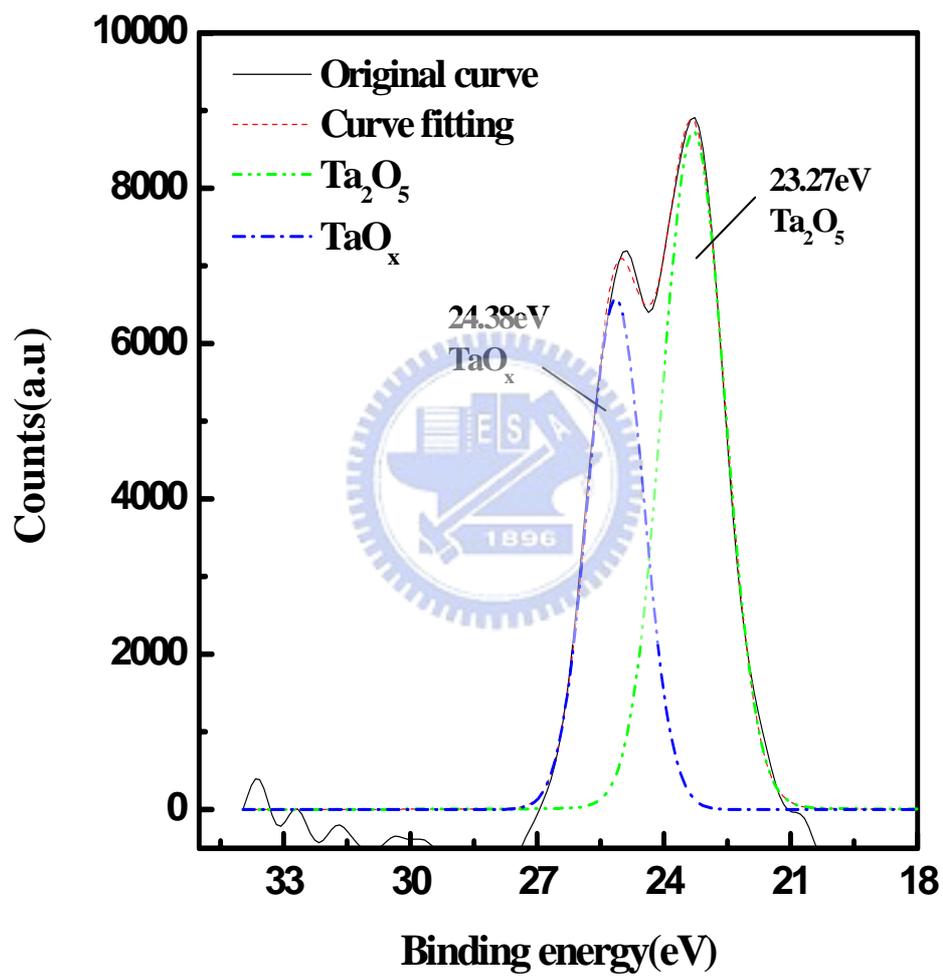


圖 4-16 在空氣下之XPS Ta(4f_{7/2})訊號分析

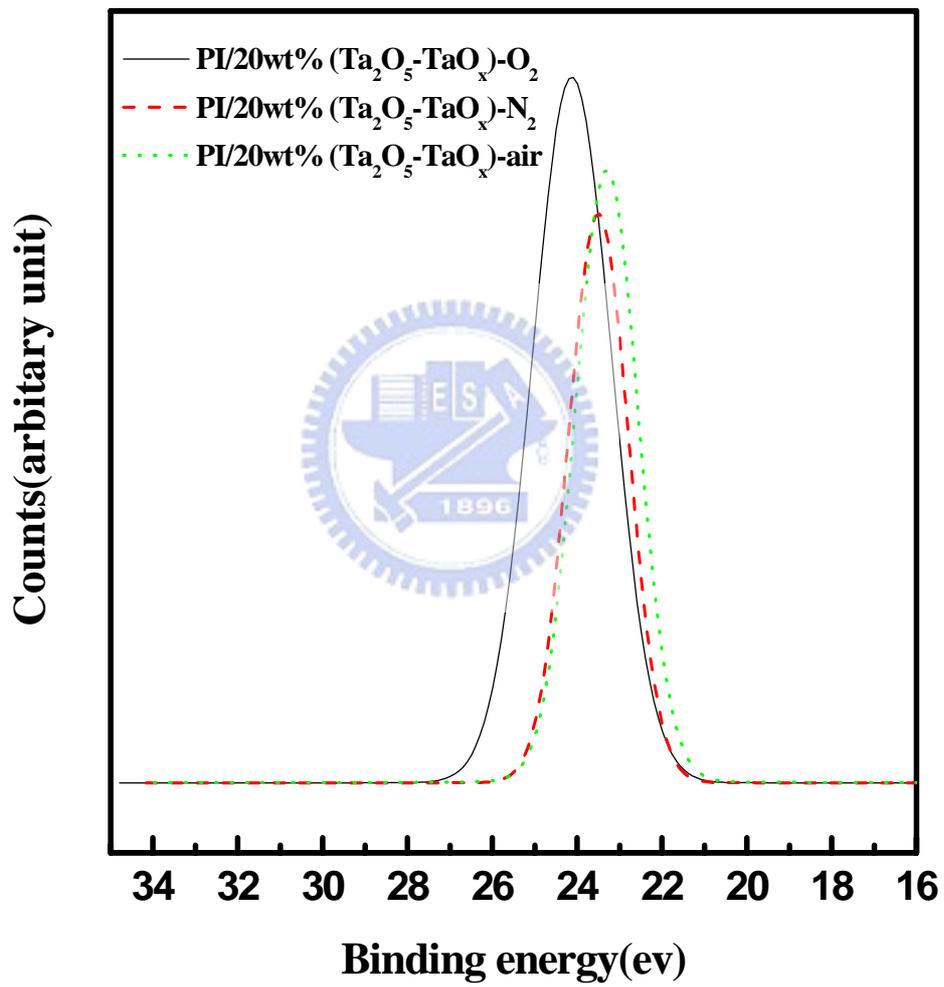


圖 4-17 在不同氣氛下形成不同含量Ta₂O₅之XPS Ta(4f_{7/2})關係圖

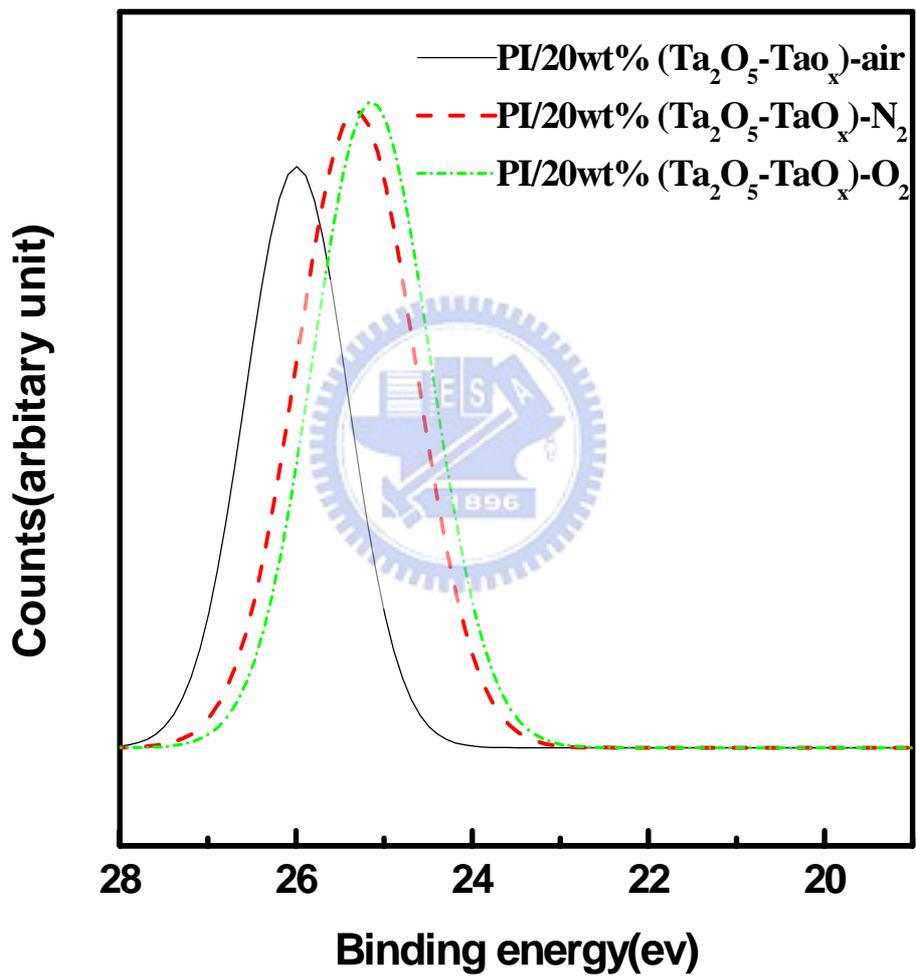
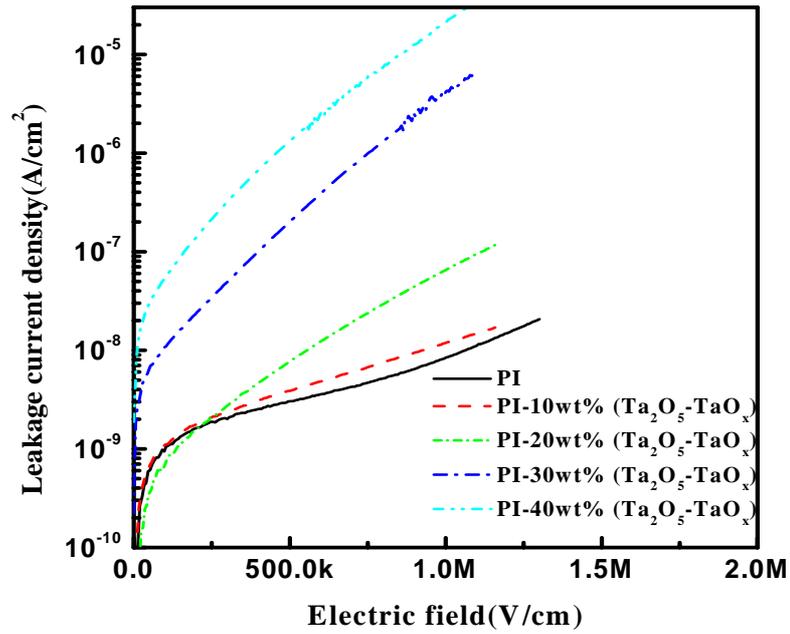
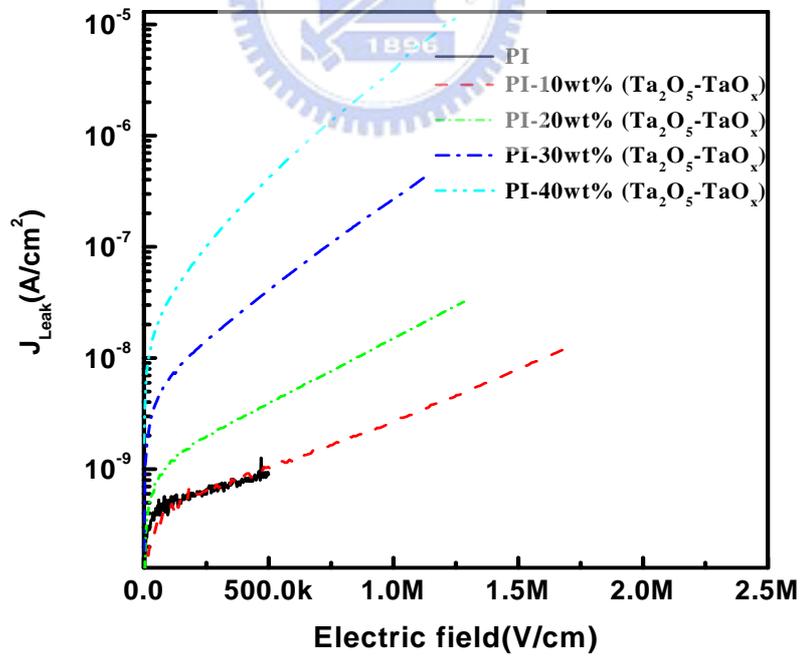


圖 4-18 在不同氣氛下形成不同含量TaO_x之XPS Ta(4f_{7/2})關係圖

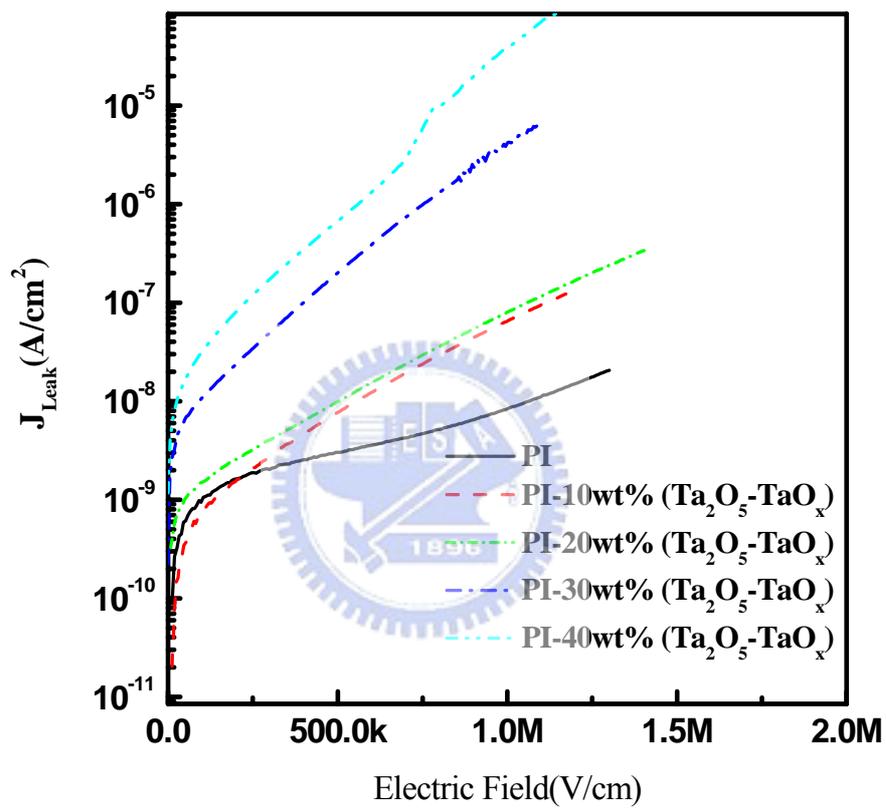


(a)PI/(Ta₂O₅-TaO_x)-N₂-200



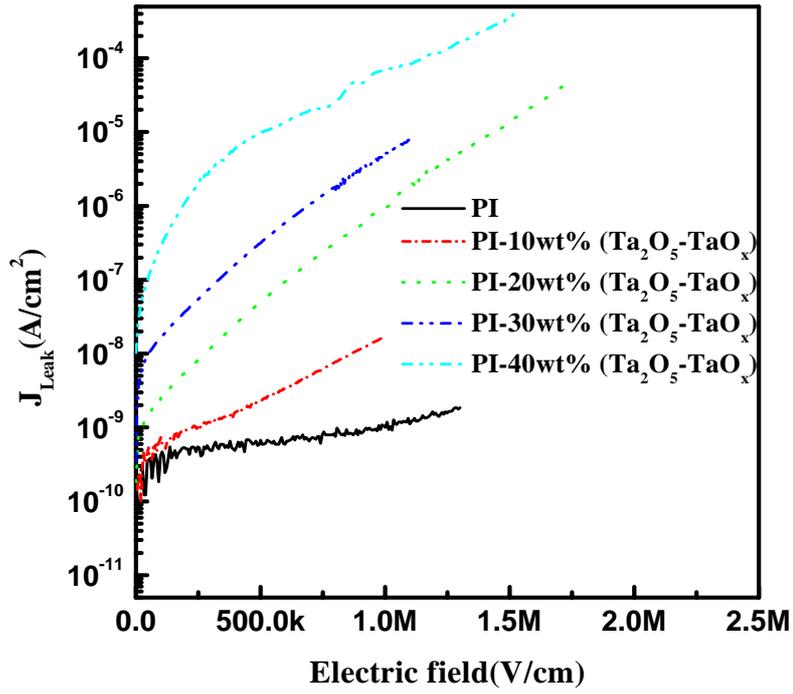
(b)PI/(Ta₂O₅-TaO_x)-N₂-300

圖 4-19 在氮氣下不同溫度之漏電流密度與電場之關係圖

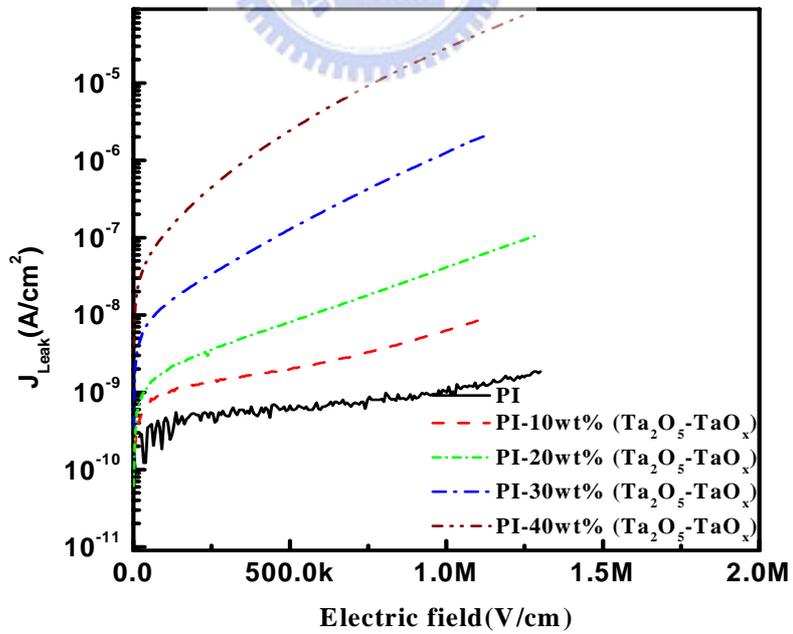


(c)PI/(Ta₂O₅-TaO_x)- N₂-400

圖 4-19 在氮氣下不同溫度之漏電流密度與電場之關係圖

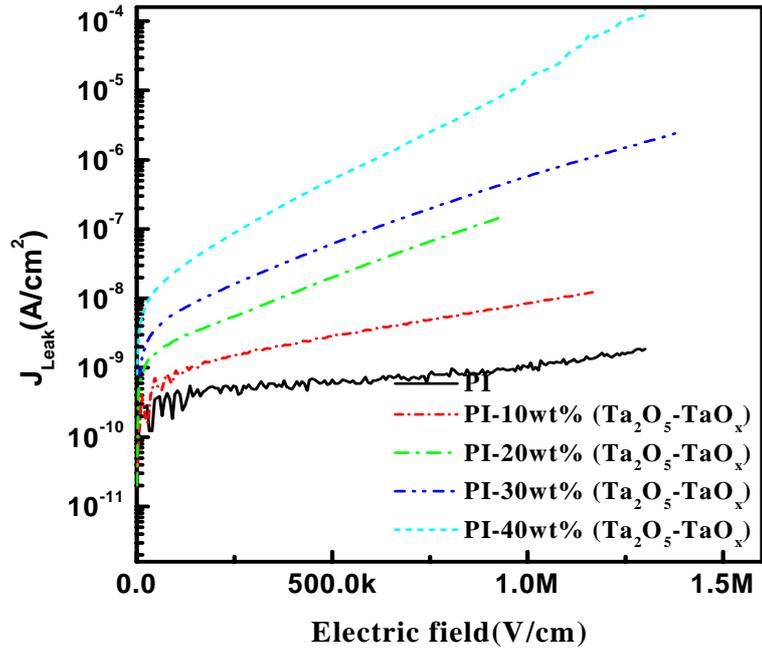


(a)PI/(Ta₂O₅-TaO_x)-O₂-200

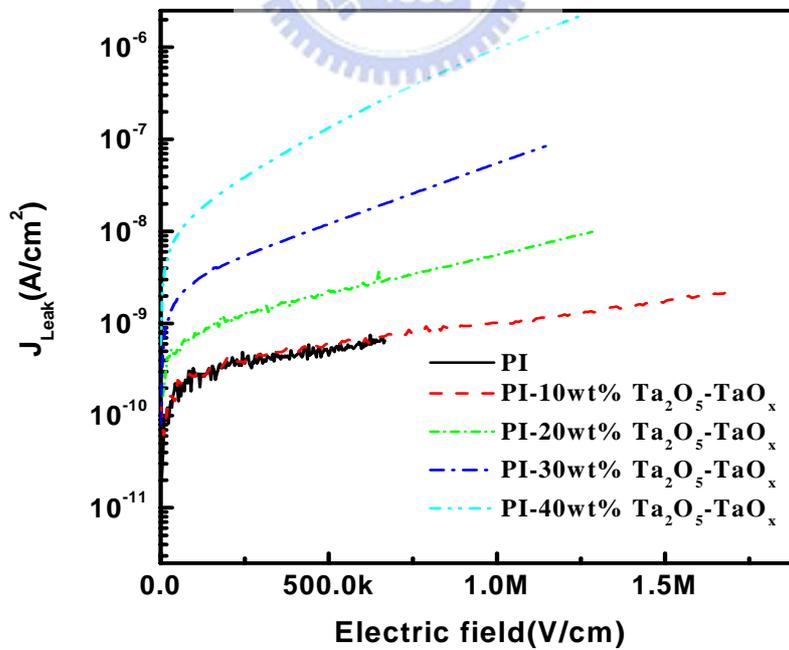


(b)PI/(Ta₂O₅-TaO_x)-O₂-300

圖 4-20 在氧氣下不同溫度之漏電流密度與電場之關係圖



(a)PI/(Ta₂O₅-TaO_x)-Air-200



(b)PI/(Ta₂O₅-TaO_x)-Air-300

圖 4-21 在空氣下不同溫度之漏電流密度與電場之關係圖

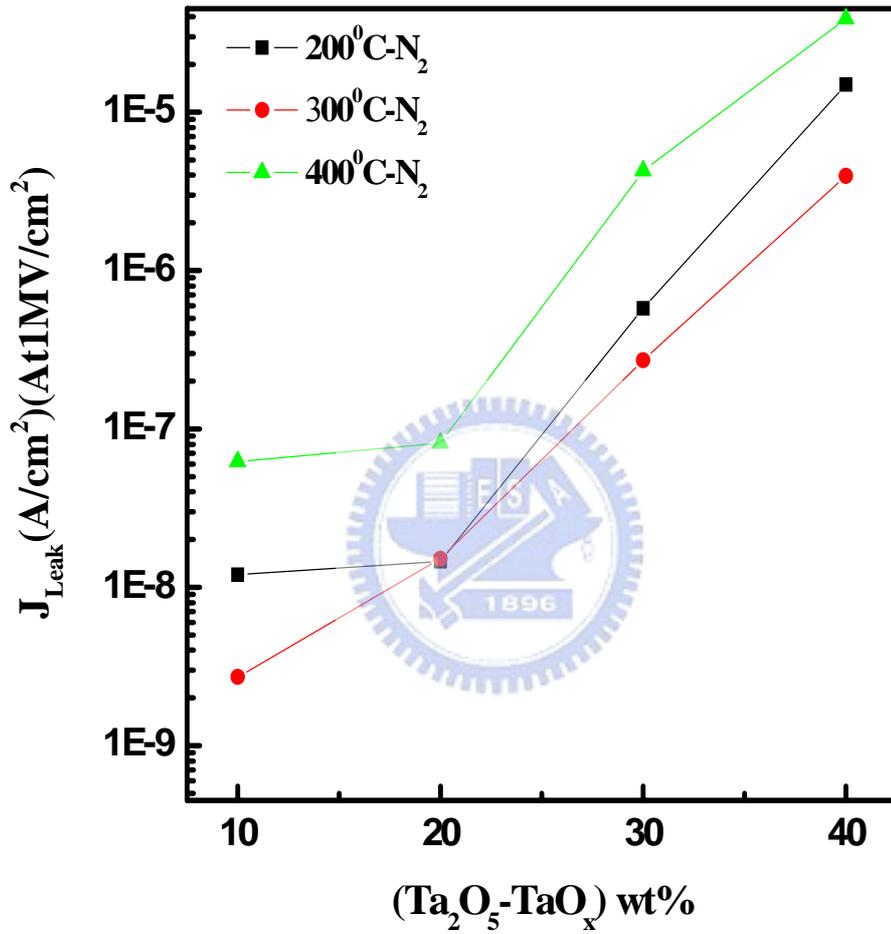


圖 4-22 在氮氣下不同溫度之漏電流密度與添加量之比較圖

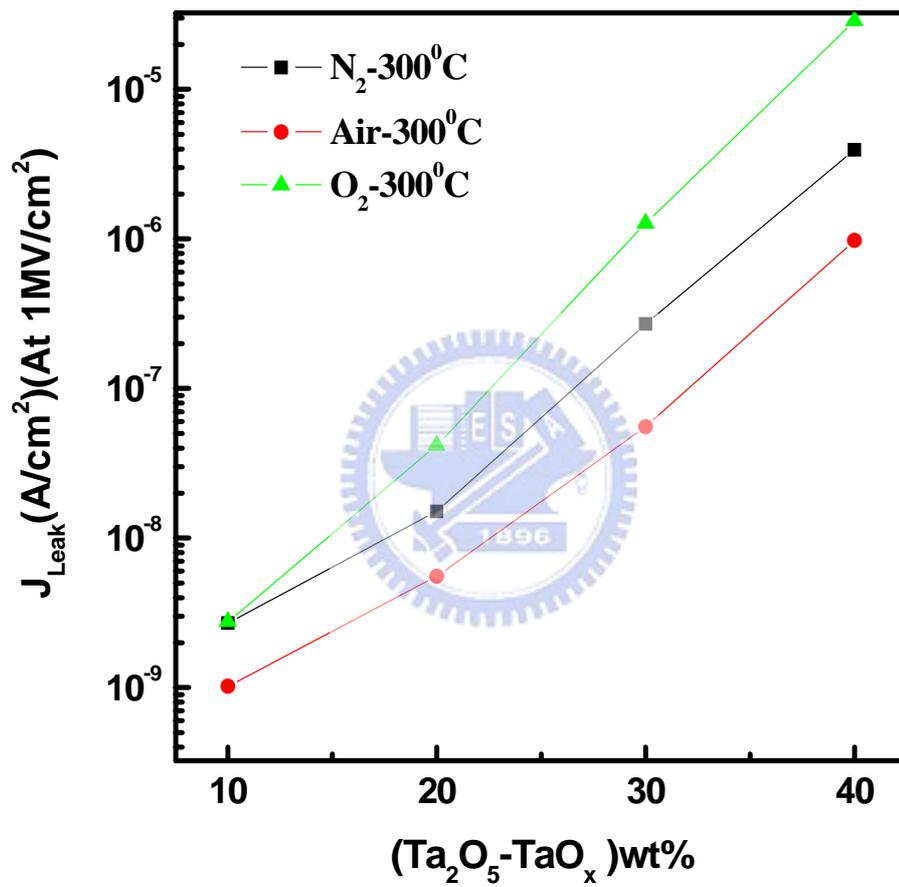


圖 4-23 在相同溫度不同氣氛之漏電流密度與添加量之關係圖

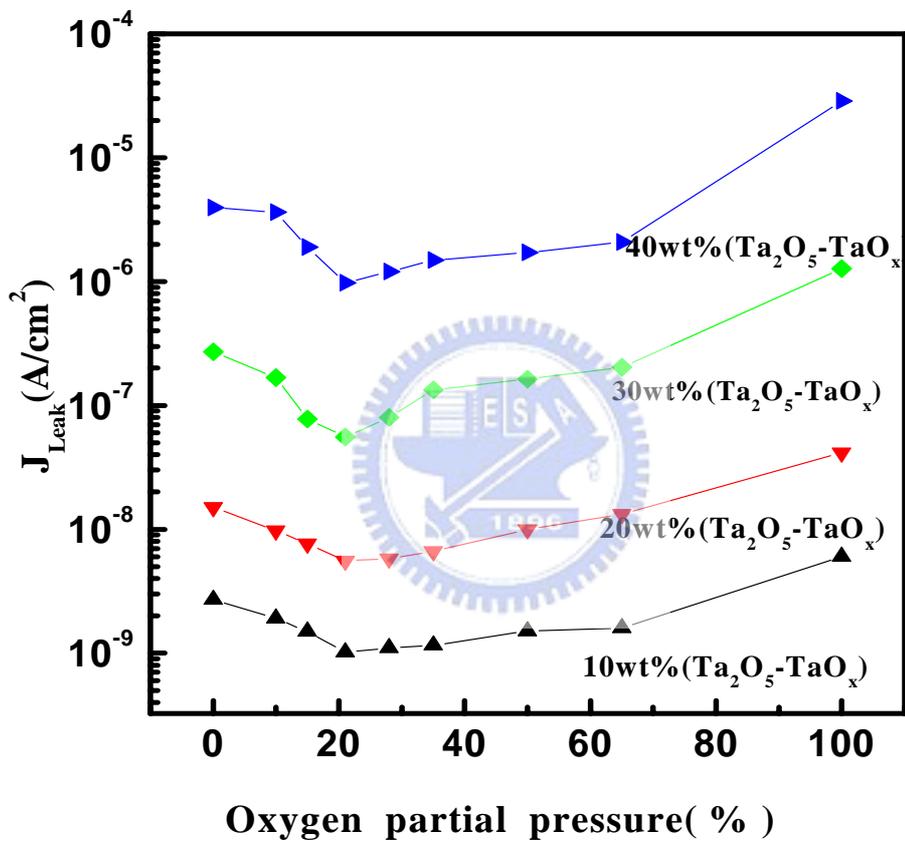


圖 4-24 PI/Ta₂O₅-TaO_x在不同氧分壓下熱處理條件 300°C之漏電流密度與加量關係圖

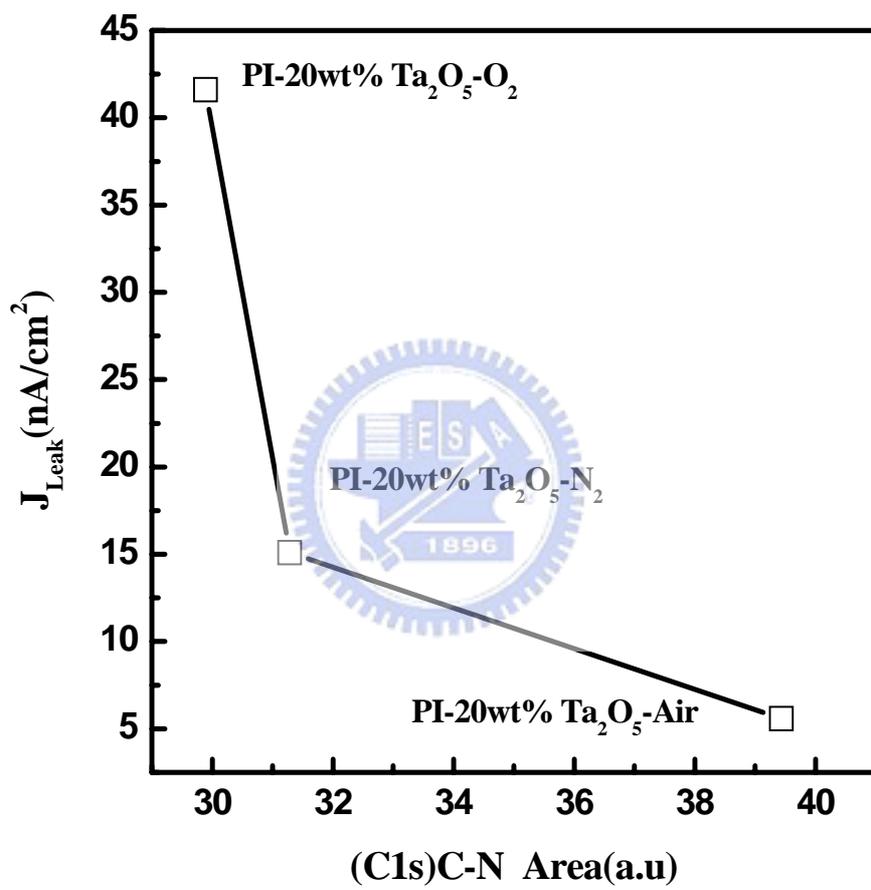


圖 4-25 在不同氣氛下(C1s)C-N imidization 程度與漏電流密度之關係圖

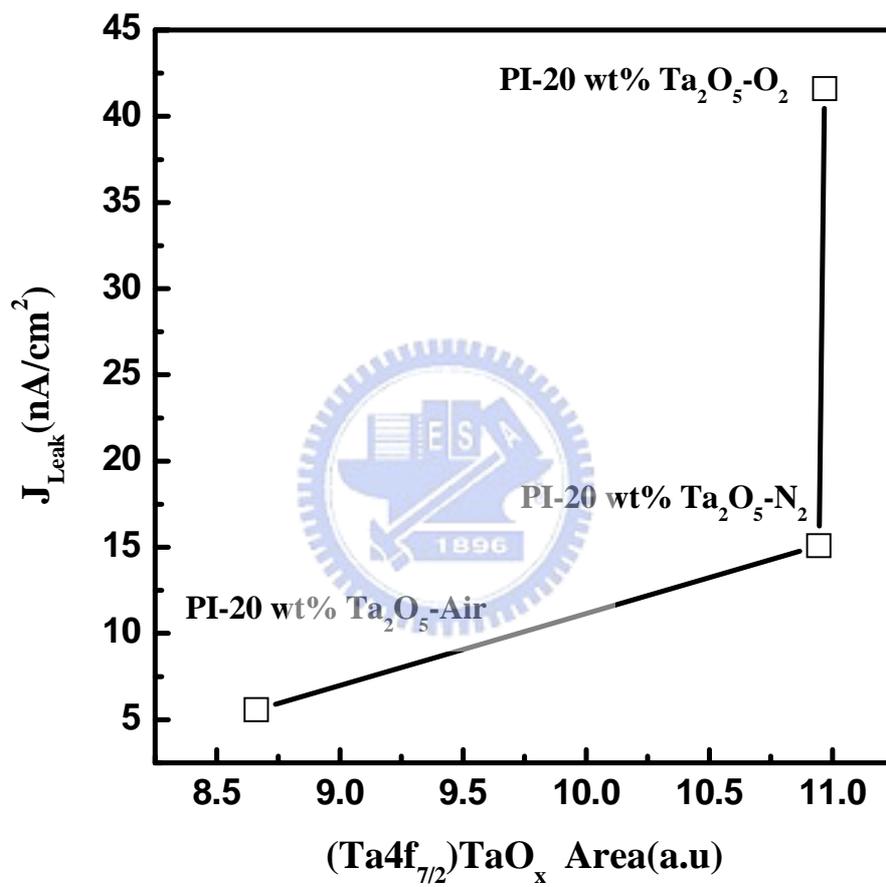


圖 4-26 在不同氣氛下 $(Ta4f_{7/2})TaO_x$ 含量與漏電流密度之關係圖

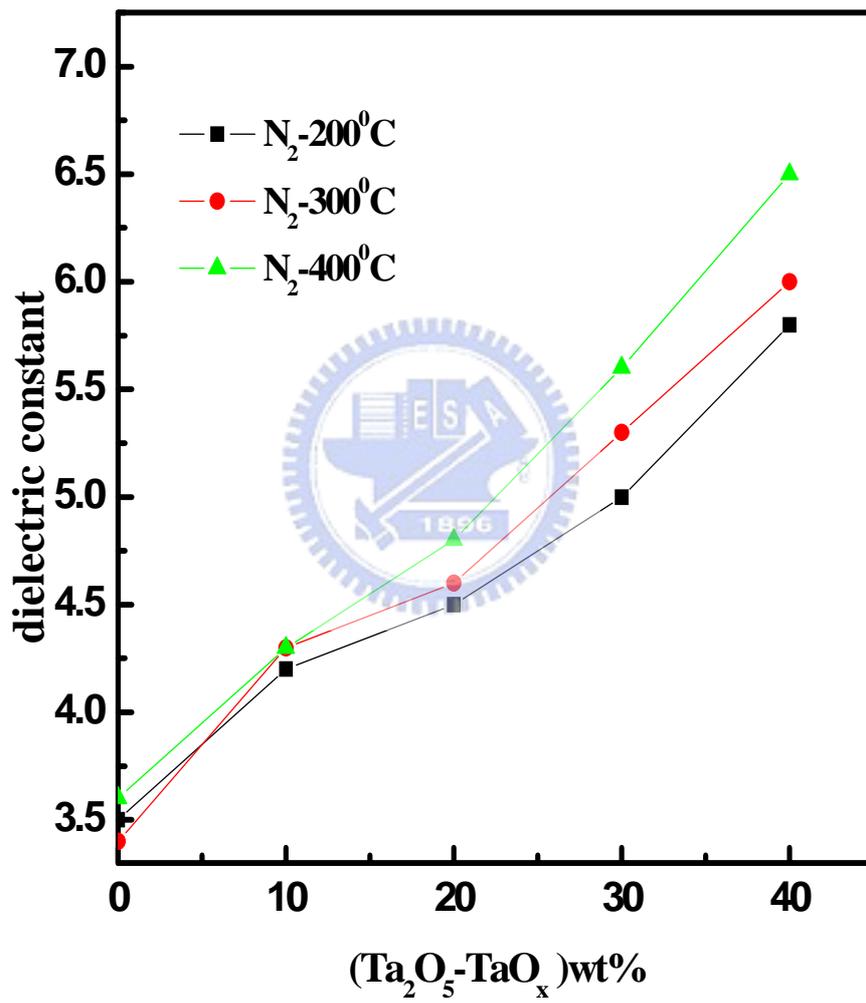


圖 4-27 在氮氣下不同溫度添加量與介電常數之關係圖

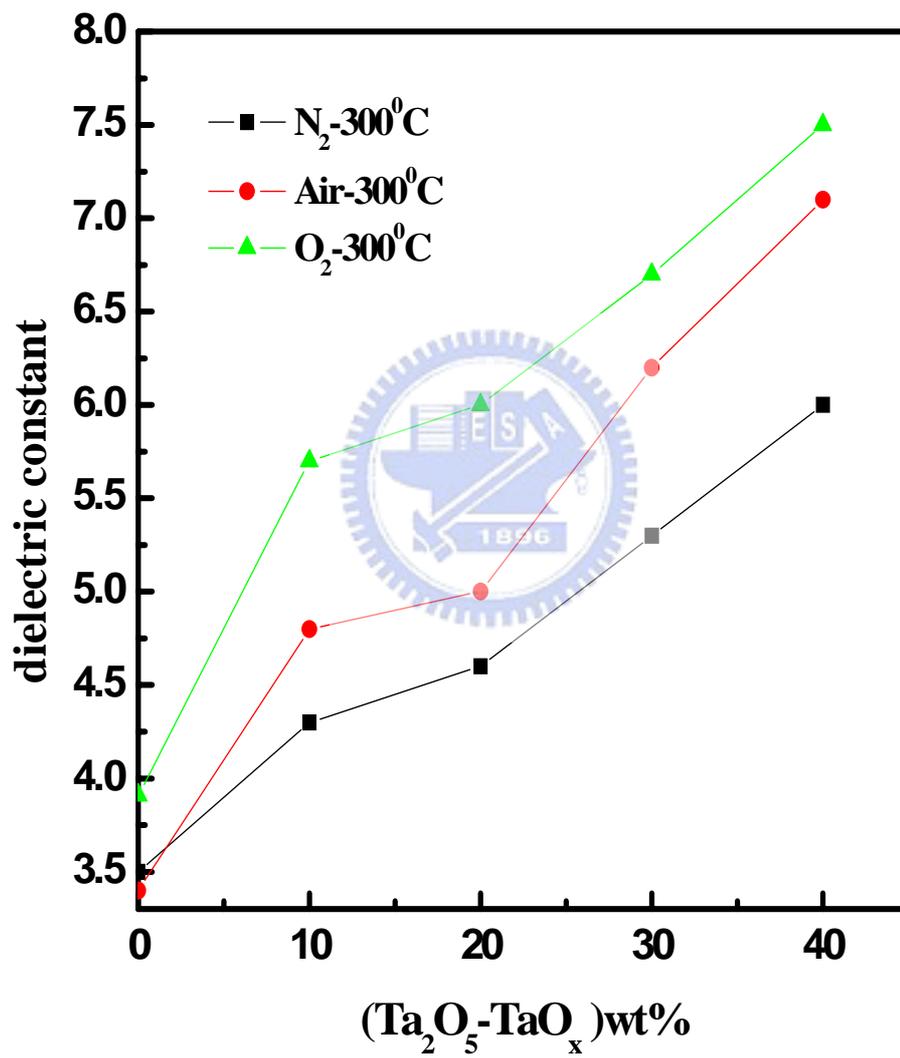


圖 4-28 在同溫度不同氣氛下之介電常數與添加量之關係圖

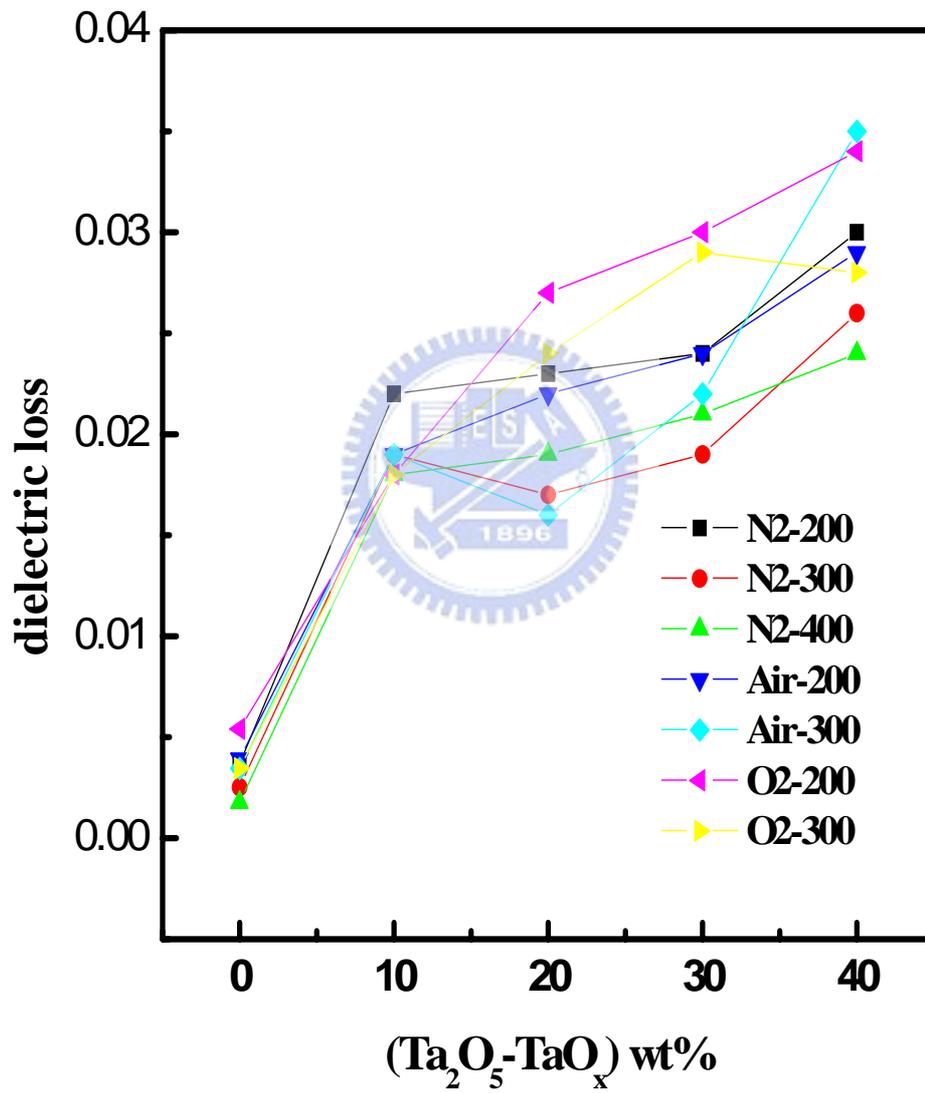


圖 4-29 介電損失與添加量關係圖

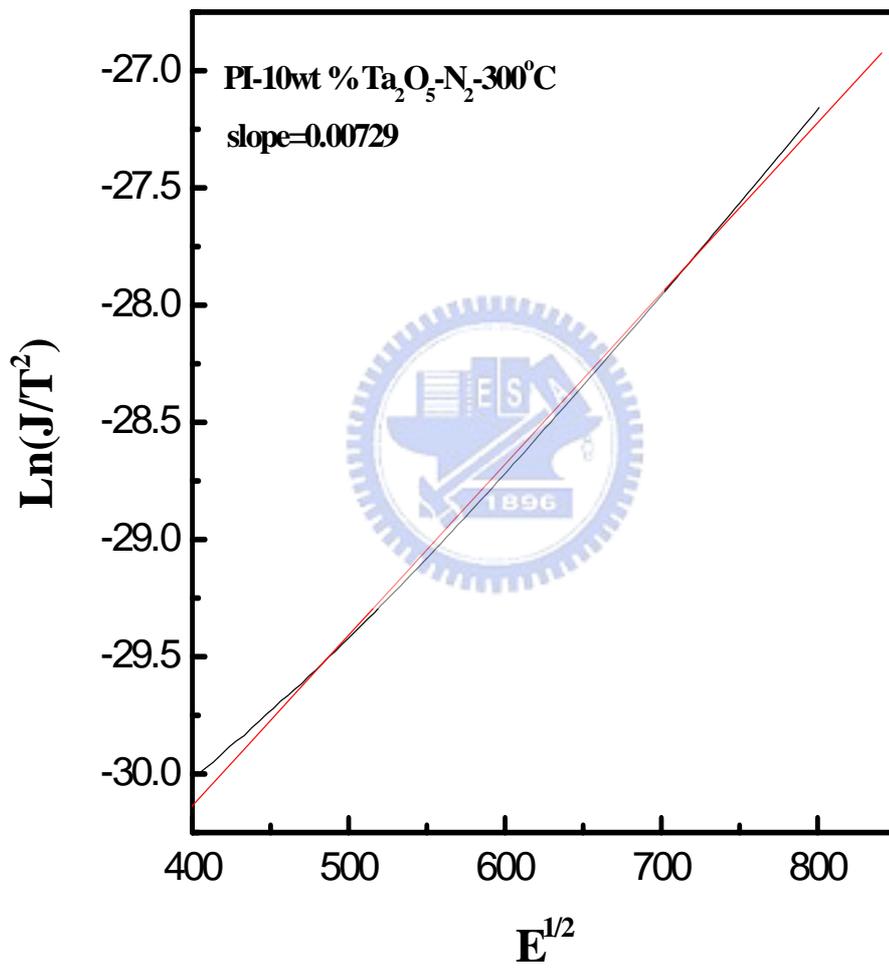


圖 4-30 PI/10wt% (Ta₂O₅-TaO_x) 薄膜以 Ln(J/T²) 對 E^{1/2} 做圖

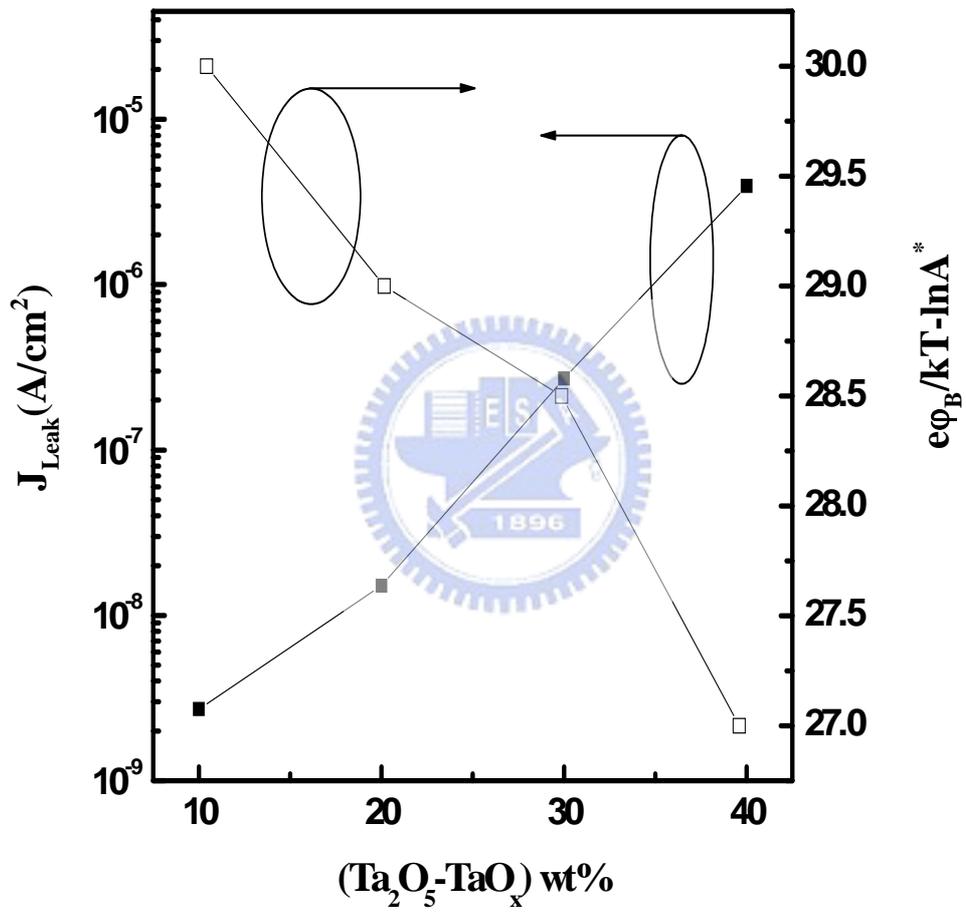


圖 4-31 N₂-300°C 下，不同(Ta₂O₅-TaO_x)含量對 $e\phi_B/kT-\ln A^*$ 和漏電流密度關係圖

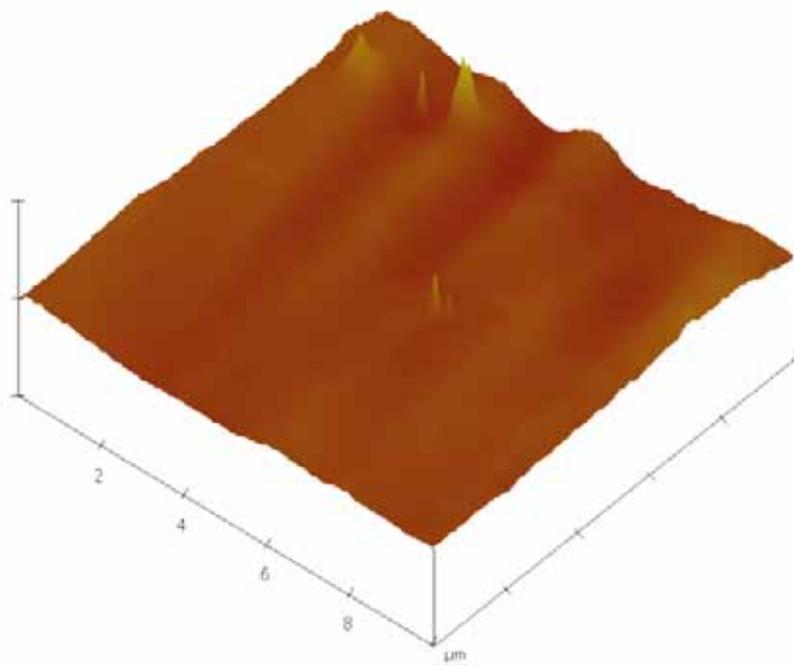
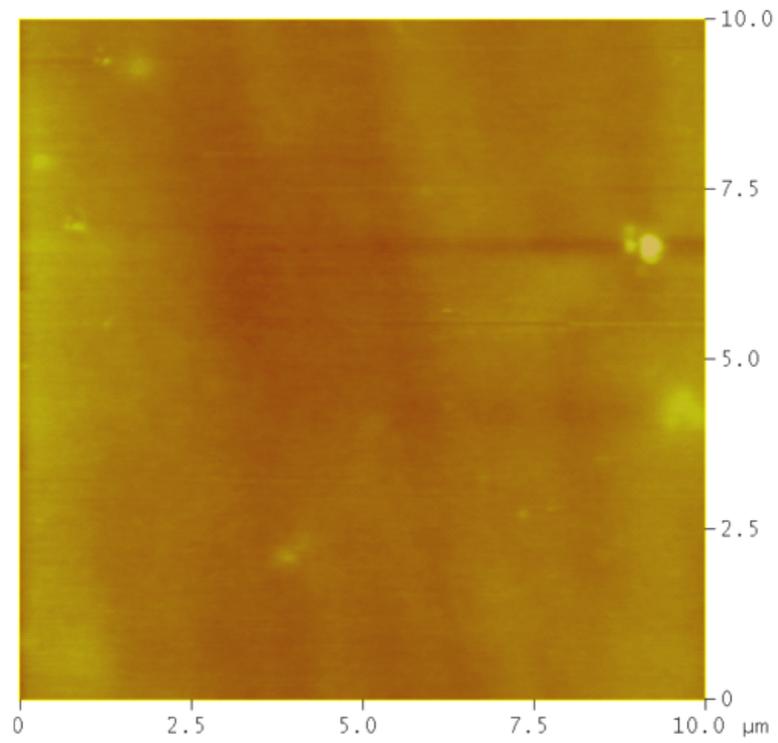


圖 4-32 AFM N₂-300°C PI/0.5wt% TiO₂ (RMS=3.013nm)圖形

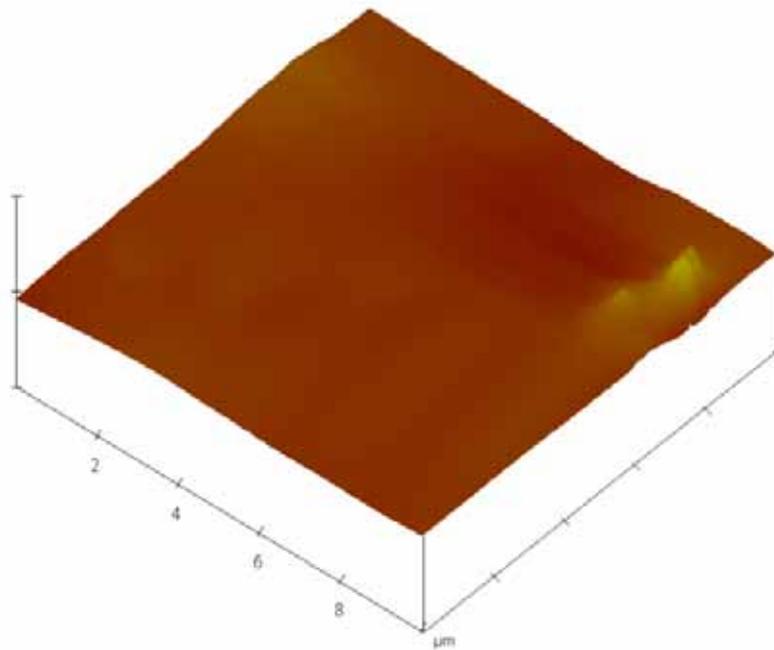
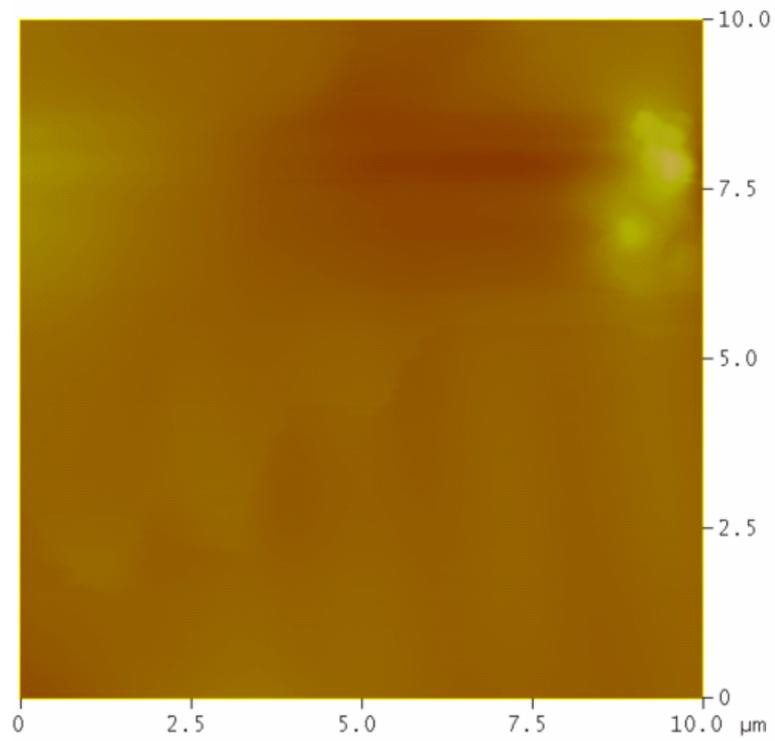


圖 4-33 AFM N₂-300°C PI/1wt% TiO₂ (RMS=24.728nm)圖形

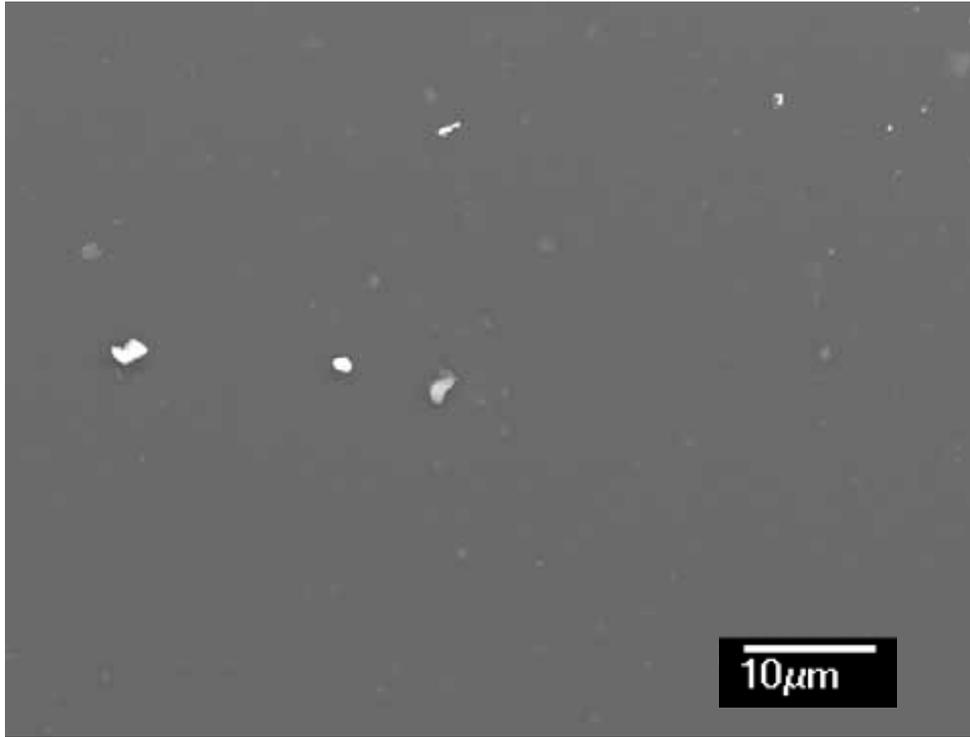


圖 4-34 SEM 正面圖 N₂-300°C PI/0.5wt% TiO₂

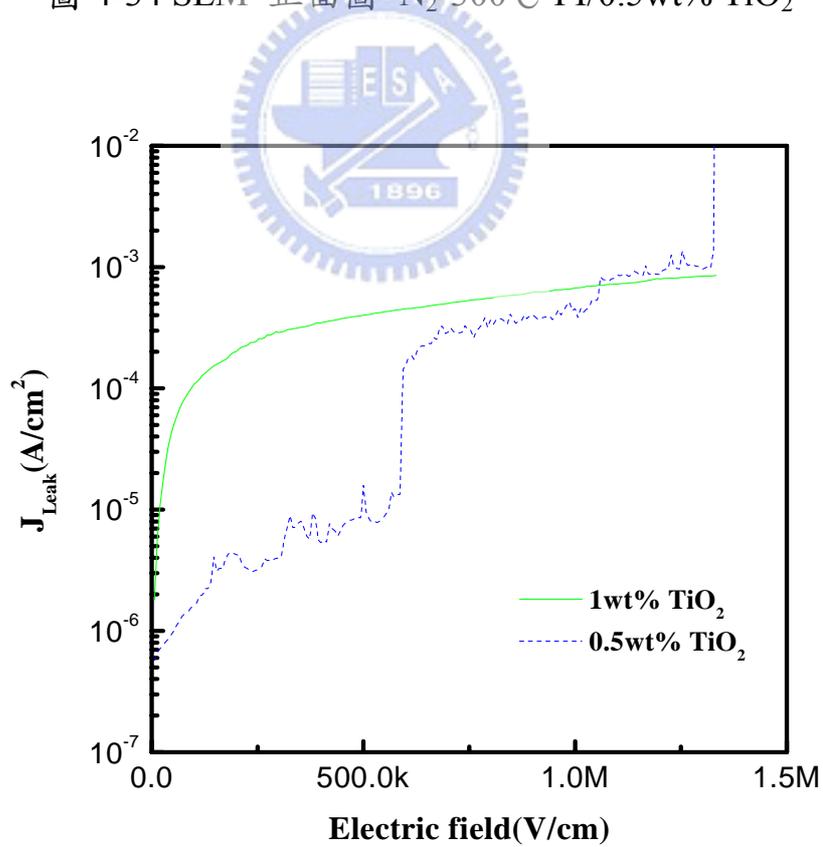


圖 4-35 在 300°C 氮氣氣氛下熱處理之漏電流密度對電場關係圖

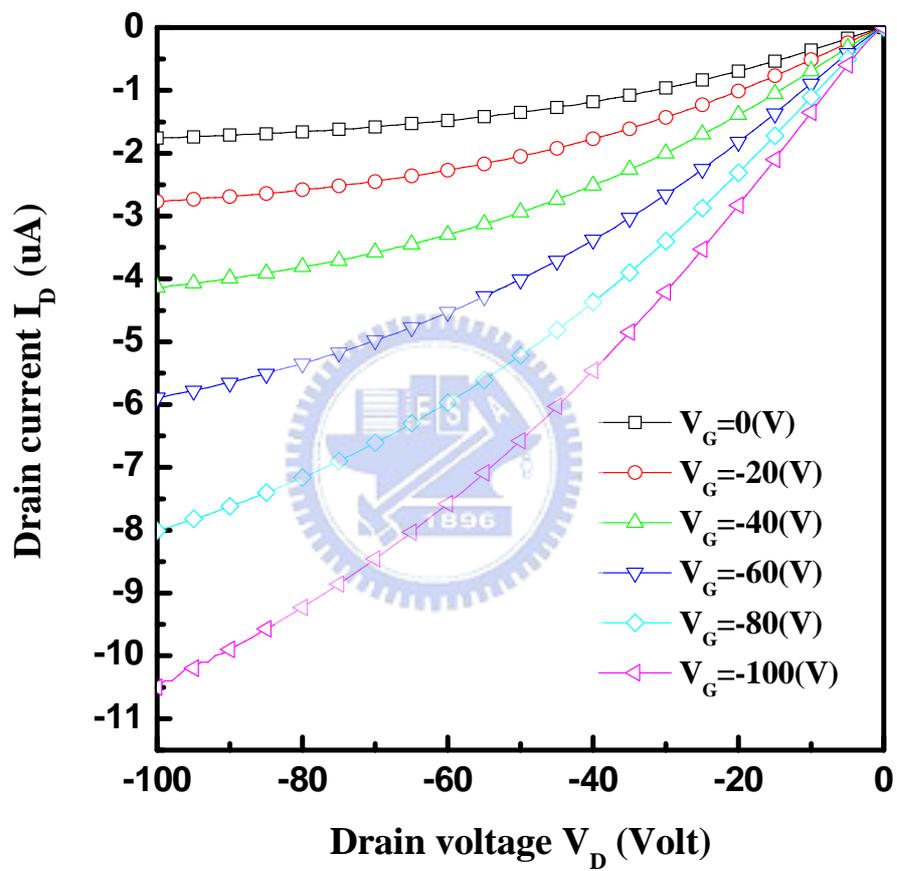


圖 4-36 閘極絕緣層為PI之OTFT的 I_D - V_D 特性

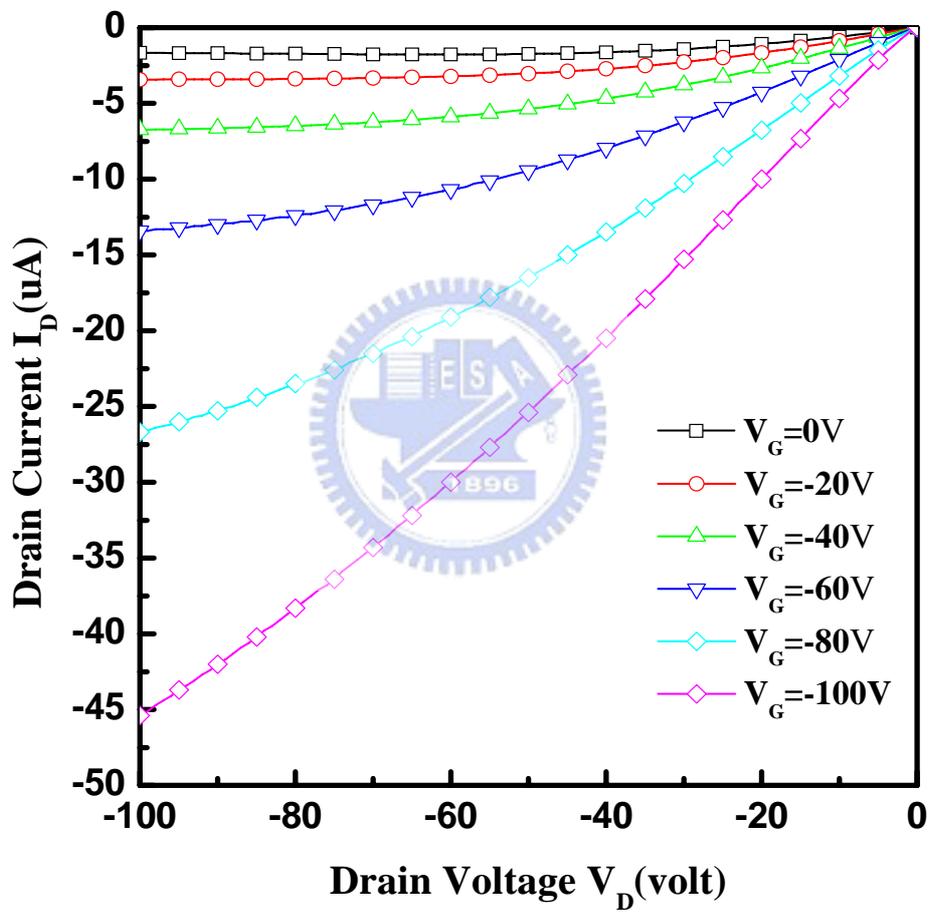


圖 4-37 閘極絕緣層為PI/10wt% ($Ta_2O_5-TaO_x$)之OTFT的 I_D - V_D 特性

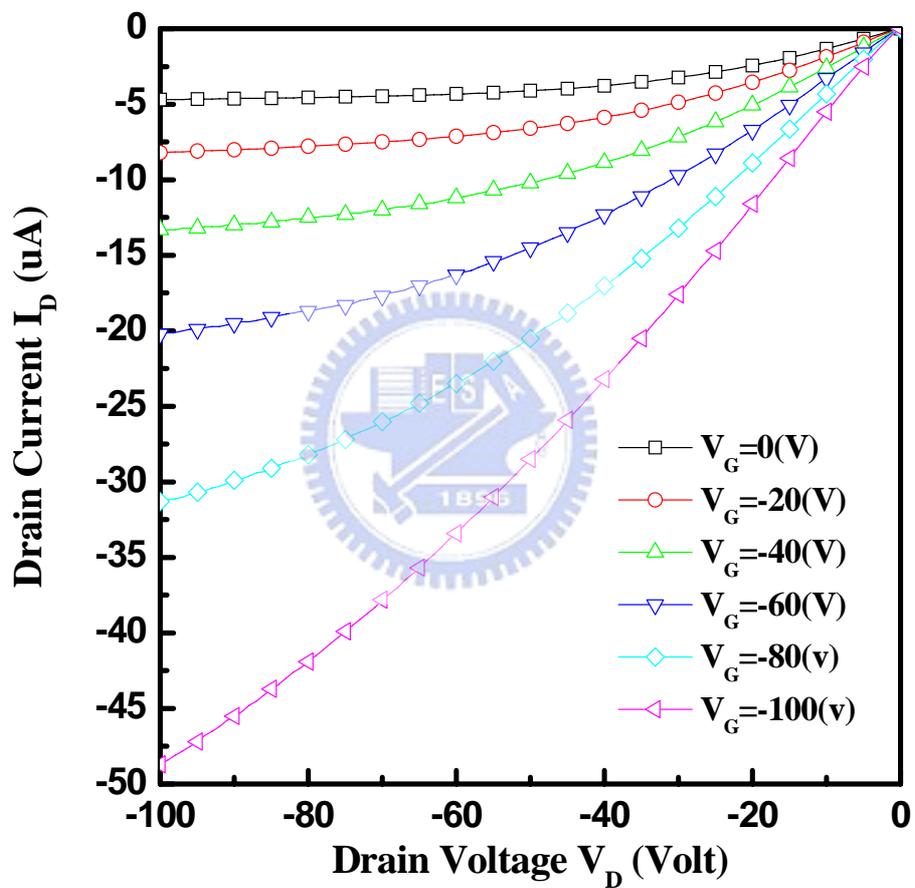


圖 4-38 閘極絕緣層為PI/20wt% ($Ta_2O_5-TaO_x$)之OTFT的 I_D-V_D 特性

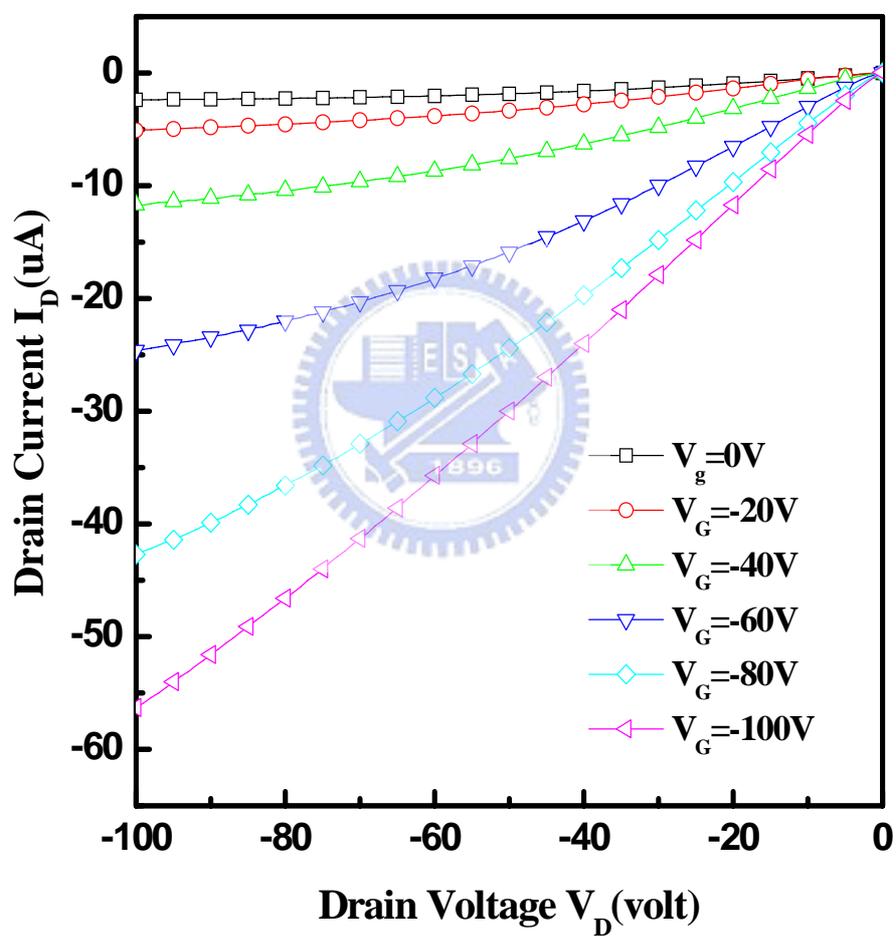


圖 4-39 閘極絕緣層為PI/30wt% ($Ta_2O_5-TaO_x$)之OTFT的 I_D-V_D 特性

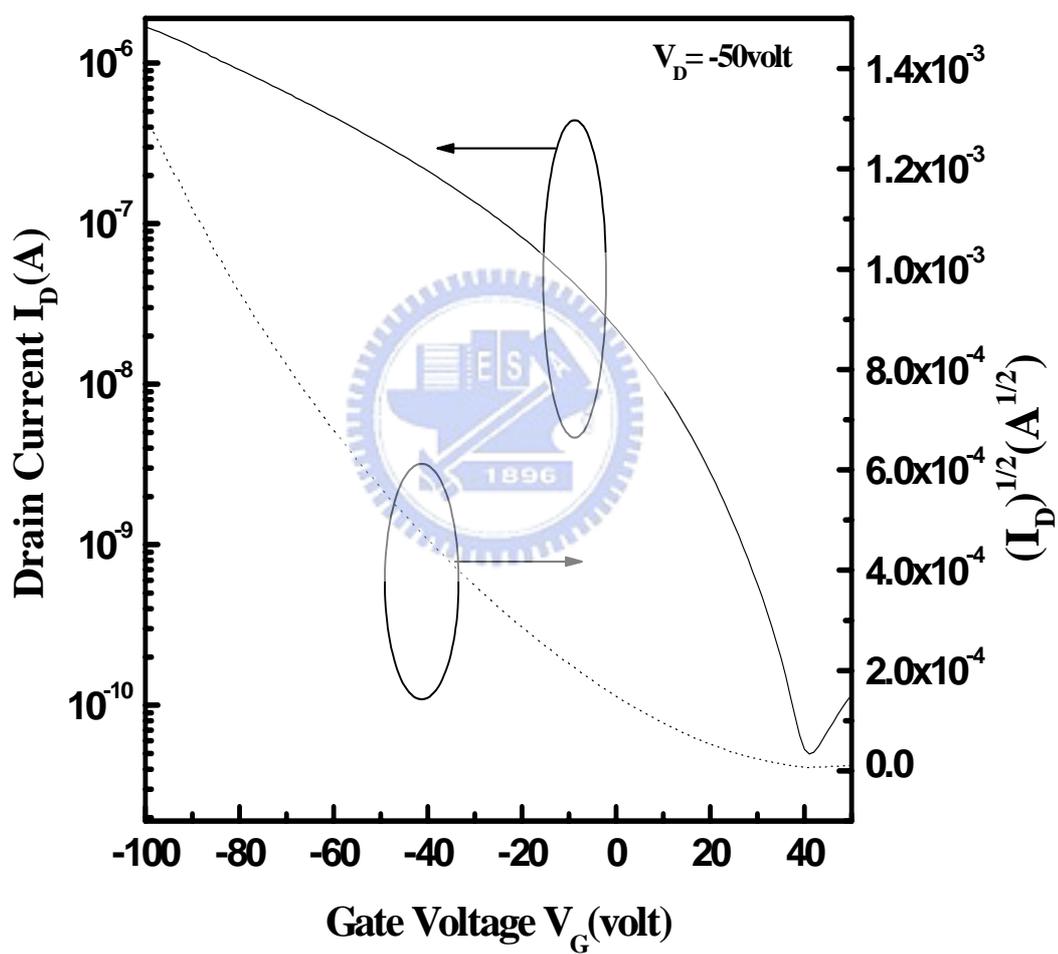


圖 4-40 閘極絕緣層為PI/20wt% ($\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-TaO}_x$)之OTFT的 I_D - V_G 特性

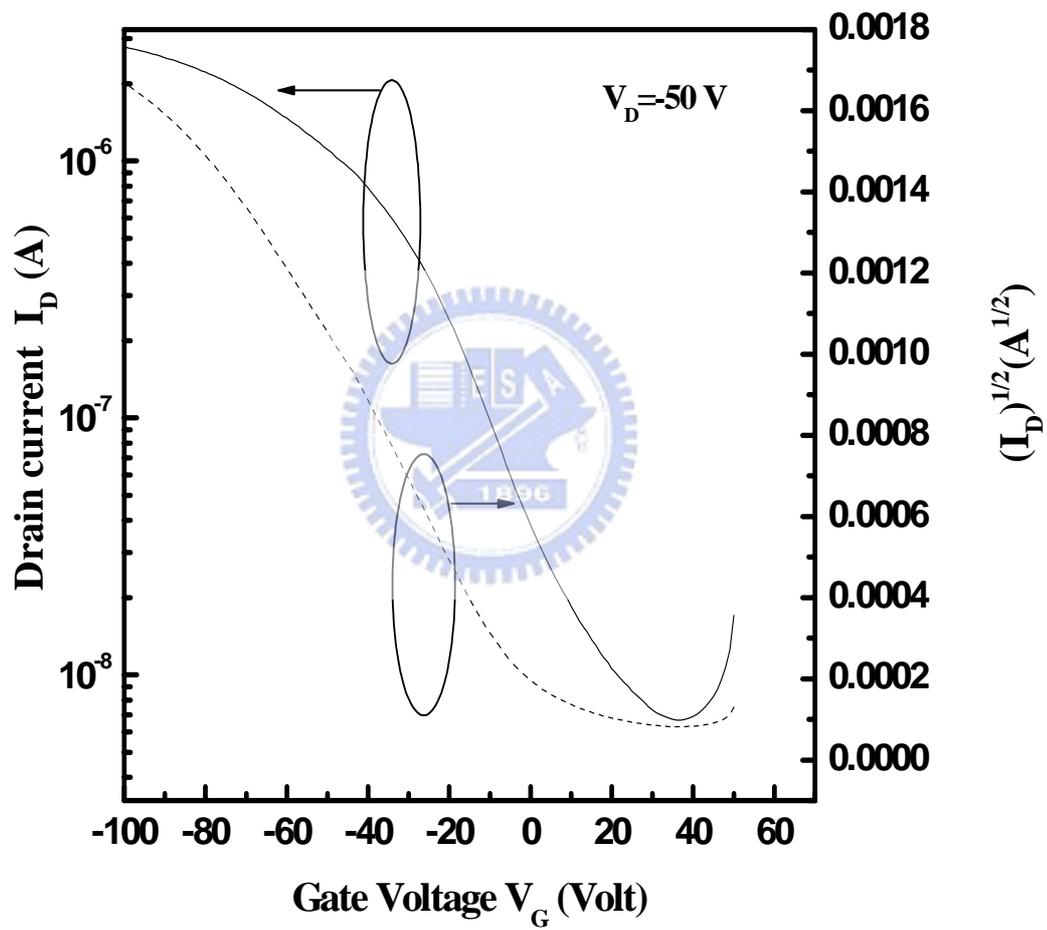
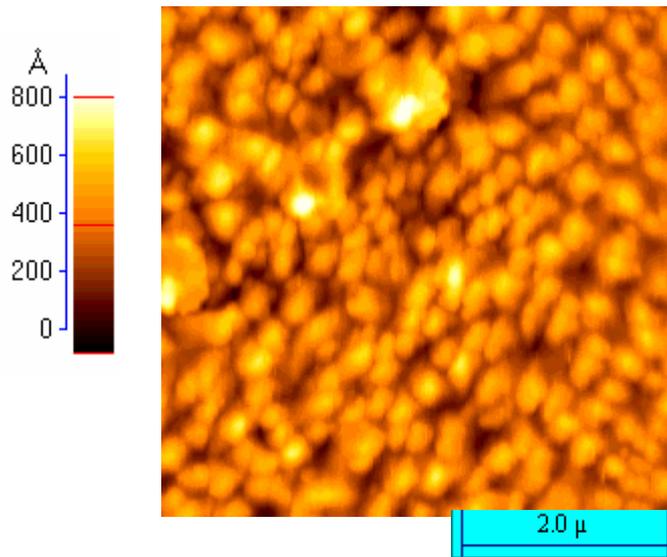
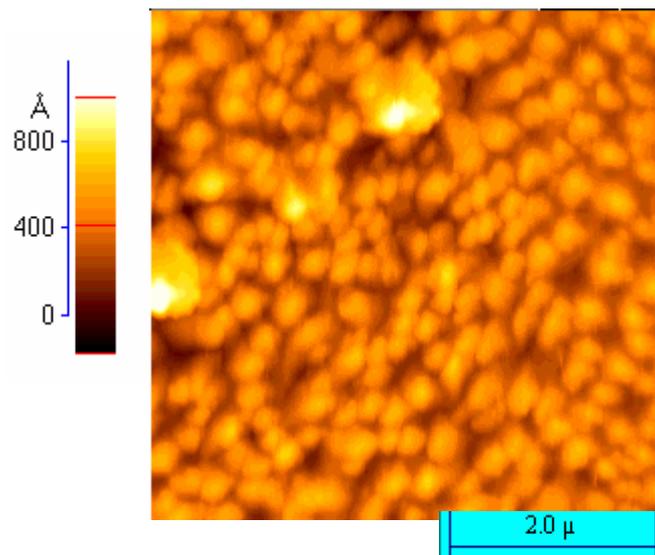


圖 4-41 閘極絕緣層為PI/30wt% ($Ta_2O_5-TaO_x$)之OTFT的 I_D - V_G 特性



(a) Pentacene在閘極絕緣層為PI/20wt% ($\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-TaO}_x$)之通道上的AFM圖



(b) Pentacene在閘極絕緣層為PI/30wt% ($\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-TaO}_x$)之通道上的AFM圖

圖 4-42 Pentacene 蒸鍍在不同配比複合薄膜之 AFM 圖

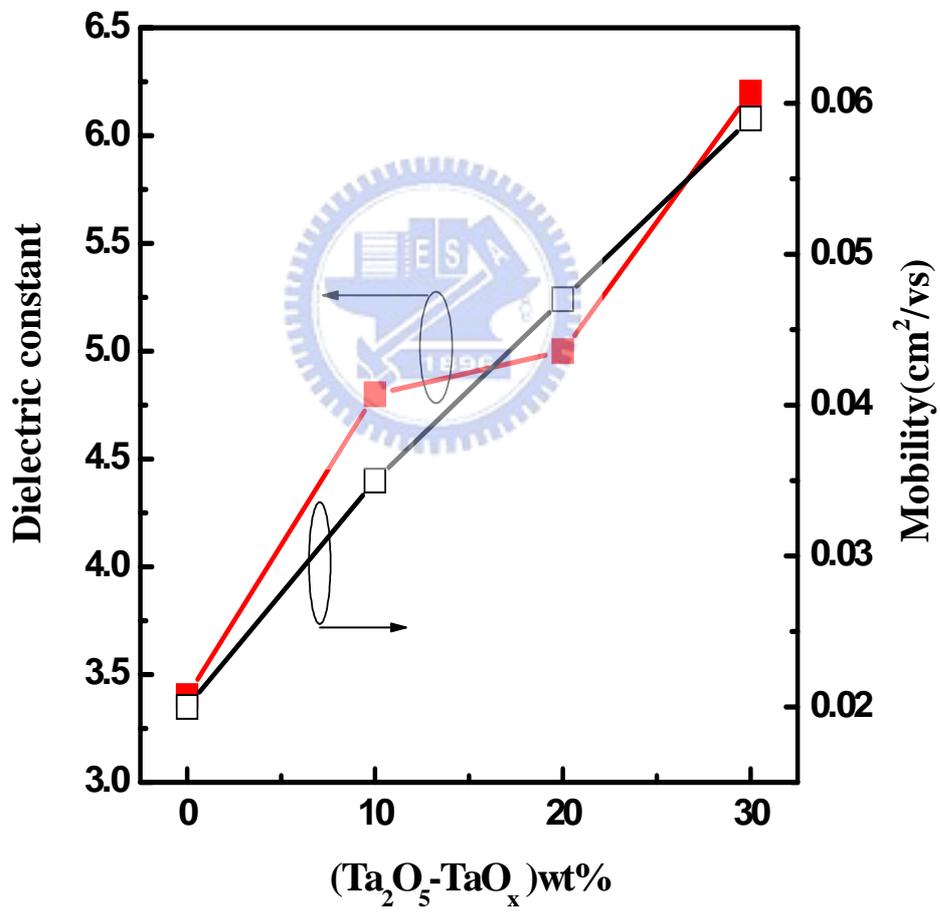


圖 4-43 不同添加量其介電常數與載子移動率之關係圖