

國立交通大學  
電子物理研究所  
碩士論文

無電解質之三氧化鎢與氧化銦二極體元件  
在低溫環境下之電性研究

The Research of electric characteristic Based on  $\text{WO}_3$  and  
 $\text{IrO}_2$  Diode without Electrolyte in Low Temperature State

研究生：李功允

指導教授：趙書琦 博士

中華民國九十四年六月

無電解質之三氧化鎢與氧化鉱二極體元件  
在低溫環境下之電性研究

The Research of electric characteristic Based on  $WO_3$  and  $IrO_2$

Diode without Electrolyte in Low Temperature State

研究生：李功允

Student: Gung-Yun Lee

指導教授：趙書琦 博士

Advisor: Dr.Shuchi Chao



A Thesis  
Submitted to Institute of Electrophysics  
College of Science  
National Chiao-Tung University  
in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of  
Master of Science  
in  
Electrophysics  
June 2005  
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十四年六月

# 無電解質之三氧化鎢與氧化銦二極體 元件在低溫環境下之電性研究

研究生：李功允

指導教授：趙書琦 博士

國立交通大學電子物理研究所



## 中文摘要

本論文的主要內容介紹，是以三氧化鎢/氧化銦薄膜為基礎的二極體元件在低溫環境下之工作研究探討。首先，我們在白金電極上先後鍍上三氧化鎢與氧化銦薄膜，並讓兩薄膜中間部分面積重疊，使得薄膜重疊的界面形成二極體架構。而這兩薄膜之靶材濺鍍都是使用剝落製程技術，最後才以環氧樹脂封裝完成。本元件的工作機制，是由於三氧化鎢與氧化銦薄膜都是採雙載子注入方式，而我們濺鍍出來的氧化銦薄膜夾層內含有氫離子，而當氫離子與電子進入薄膜內時，薄膜會產生可逆式的氧化還原反應。而我們將元件放入低溫系統內，則會發現  $V_{\text{onset}}$  會隨溫度的降低而增大； $V_{\text{zener}}$  其值會隨溫度的降低而變小。而且我們可把此元件視為一良好的溫度感測器來使用，因元件含有以下優點：在  $-90^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$  間有良好的工作重複性、體積小、製程便宜、薄膜穩定性佳、微型化。

# The Research of electric characteristic Based on $\text{WO}_3$ and $\text{IrO}_2$ Diode without Electrolyte in Low Temperature State

Student: Gung-Yun Lee

Advisor: Dr.Shuchi Chao



The main research of this article was about that based on  $\text{WO}_3/\text{IrO}_2$  diode device in low temperature state. Firstly, we have deposited  $\text{WO}_3$  and  $\text{IrO}_2$  thin films on platinum electrodes and made the parts of these thin films were overlap. Then, the interface of these thin films formed a p-n diode structure. These thin films are fabricated by the lift-off technique and reactive magnetron sputtering and these devices were package with epoxy. The mechanism of the device was based on double injection, which  $\text{IrO}_2$  thin film contains  $\text{H}^+$ . When we plus electron and  $\text{H}^+$  into the film, the diode in the reversible redox reaction. We could find that the  $V_{\text{onset}}$  increasing and the  $V_{\text{onset}}$  decreasing as the temperature decreasing when putting the diode device into the low temperature equipment setup. We could use it well for a temperature sensor ,because the advantages of these devices include well working reproduction in the range of  $-90^\circ\text{C}\sim 120^\circ\text{C}$  , small size, the low cost of fabrication, well stability of the film, microcurrent type.

# 誌 謝

在研究所這兩年的學習過程中，使我獲益良多，而首先要感謝指導教授趙書琦老師，兩年來的諄諄教誨與不厭其煩的給我指導與鼓勵，使我再各方面更加的成長。同時也感謝洪天河先生在我實驗過程中給予的協助與指教，以及實驗室的同學與學弟妹的幫忙，最後還要感謝我的母親與姊姊們，給予我莫大的鼓勵與支持，讓我能在這兩年順利的完成學業。



## 目錄

頁次

中文摘要 .....	I
英文摘要 .....	II
誌謝 .....	III
目錄 .....	IV
圖目錄 .....	VI
第一章 序論 .....	1
第二章 原理 .....	4
2.1 濺射鍍膜 .....	4
2.2 三氧化鎢的電色和氧化還原 .....	5
2.3 氧化鉍材料的電色機制 .....	6
2.4 三氧化鎢／氧化鉍二極體元件工作原理 .....	7
第三章 實驗過程與裝置 .....	11
3.1 實驗材料 .....	11
3.1.1 陣列型白金微電極晶片之製作 .....	11
3.1.2 靶材的選用 .....	12
3.1.3 不銹鋼圓孔光罩之製作 .....	12
3.2 實驗裝置 .....	12
3.2.1 濺鍍系統 .....	12
3.2.2 加熱器系統 .....	13
3.3 WO <sub>3</sub> /IrO <sub>2</sub> 製作過程 .....	13
3.3.1 晶片的清潔 .....	14
3.3.2 濺鍍 WO <sub>3</sub> .....	14
3.3.3 濺鍍 IrO <sub>2</sub> .....	15
3.3.4 剝落製程 .....	16
3.3.5 元件封裝過程 .....	16
3.3.6 元件量測基座 .....	17
3.3.7 低溫系統 .....	17
3.3.8 Britton-Robinson 緩衝液 .....	18
3.4 實驗量測 .....	18
3.4.1 溫度的校正 .....	18
3.4.2 元件在無電解質下之二極體特性 .....	18

3.4.3	元件在不同低溫下之二極體 I-V 特性 .....	19
3.4.4	預置氫離子下二極體 I-V 特性 .....	19
3.4.5	不同重疊面積下之二極體 I-V 特性 .....	19
第四章	結果與討論 .....	21
4.1	低溫系統溫度校正 .....	21
4.2	元件在無電解質下之二極體特性 .....	21
4.3	元件在低溫下之二極體特性 .....	21
4.4	定電流下之 V - T 與 R - T 曲線特性 .....	22
4.5	預置離子下二極體 I-V 特性 .....	23
4.5	不同重疊面積下之二極體特性 .....	24
第五章	結論 .....	25
參考文獻	.....	26
圖表	.....	30



## 圖目錄

Figure 3.1	白金微電極陣列晶片俯視圖 .....	30
Figure 3.2	不銹鋼圓孔光罩 .....	30
Figure 3.3	濺鍍系統裝置圖 .....	31
Figure 3.4	可拆卸式加熱器結構圖 .....	32
Figure 3.5	白金晶方結構圖 .....	33
Figure 3.6	WO <sub>3</sub> 薄膜結構圖 .....	34
Figure 3.7	IrO <sub>2</sub> 薄膜結構圖 .....	34
Figure 3.8	剝落製程流程圖 .....	35
Figure 3.9	元件俯視圖 .....	36
Figure 3.10	元件側視圖 .....	36
Figure 3.11	低溫系統結構圖 .....	37
Figure 3.12	元件封裝圖 .....	38
Figure 3.13	循環伏安實驗裝置圖 .....	39
Figure 4.1	電壓與溫度關係圖 .....	40
Figure 4.2	元件在無電解質下之 I-V 特性曲線 .....	41
Figure 4.3	元件在低溫環境下之 I-V 特性曲線 .....	42
Figure 4.4	元件在固定電流下之 V-T 關係圖 .....	43
Figure 4.5	元件在固定電流下之 R-T 關係圖 .....	44



Figure 4.6 元件在固定負電流下之 V-T 關係圖 ..... 45

Figure 4.7 元件在固定負電流下之 R-T 關係圖 ..... 46

Figure 4.8 元件預置氫離子圖..... 47

Figure 4.9 元件預置氫離子後的 I-V 特性曲線 ..... 48

Figure 4.10 元件在不同重疊面積下之 I-V 特性曲線 ..... 49

Figure 4.11 在固定電壓下之電流與重疊面積關係圖 ..... 50



# 第一章 序論

隨著時代持續的進步與生活品質不斷的要求下，人類務必思考一個問題，就是如何在有限的天然資源下，能對我們日常生活的所有需求作出最有效率的運用與貢獻。而唯有不斷的科學研究才能解決此一難題，於是科學家就不斷致力於各式的材料研究，於是後來就有可變色智慧型材料的發現。

目前科學界在可變色材料中的發現，主要分別為以下三類[1][2]：

1. 電致色變(electrochromic) 2. 光致色變(photochromism) 3. 熱致色變(thermochromism)。而又以第一類的電致色變材料有比較的被深入研究探討所以現在已被廣泛運用到各方領域上。而電色的定義為：在一定條件下，外加一偏壓或電流，可促使物質產生氧化還原反應，以讓電子侷限於新尺寸空間中，形成顏色的變化。而電色的物質有很多種，主要分為有機物或無機物。有機物中如 anthraquinone, polymerized heterocycles 等等，而無機物又廣分為兩大類[3]：

1. 陰極式著色(color cathodically)：其顏色的變化是由同時注入電子與陽離子來產生。此物質如  $\text{WO}_3$  [4]、 $\text{TiO}_2$  [5]、 $\text{MoO}_3$  [6] 等。
2. 陽極式著色(color anodically)：其顏色變化是由同時移出電子及陽離子或移出電子和注入陰離子來達成。此物質如  $\text{IrO}_2$  [7]、 $\text{Rh}_2\text{O}_3$  [8]、 $\text{NiO}_x$  [9~10] 等。

電色物質中最普遍被討論研究的，首推  $\text{WO}_3$ 。當  $\text{WO}_3$  以薄膜形式存在時，顏色為淺黃色接近透明，若施以一負陰極偏壓使陽離子與電子同時注入  $\text{WO}_3$  內(double injection)，則顏色可從淺黃色變成深藍色，若施以正陽極偏壓則會回復到淺黃色。其原理主要基於  $\text{WO}_3$  的氧化還原反應[11]。而造成  $\text{WO}_3$  電色反應的主要可能性的解釋有以下三種[12~13]：

1. 電子移轉成色：電子由一個離子移轉到另一個離子時所引起的光譜吸收。當電子吸收一光子時，W 會由  $\text{W}^{+5}$  氧化至  $\text{W}^{+6}$ 。顏色變化的深淺在一定範圍內是和每單位面積所注入的離子成正比[14~15]。
2. Color center 成色：上色中心(color center)也會吸收可見光，引起電子能階躍升而使得晶體成色。一般認為  $\text{M}_x\text{WO}_3$  的藍色是由於注入非晶型  $\text{WO}_3$  的電子被區域陷入(locally trapped)後，在陰離子空缺處形成上色中心，因為附近離子的晶體力場(crystal field)給予電子可佔

用的能階，這個電子若在這個可佔用能階躍升，便可產生顏色的變化[16]。

3.能帶成色：當  $\text{WO}_3$  上色時，電子進佔未被佔領導電帶(conduction band)的底部，當電子在導電帶帶內(intraband)移轉從一個佔領態到其他空態，便能吸收光子，此亦可能為非晶態  $\text{WO}_3$  上色的原因[17]。

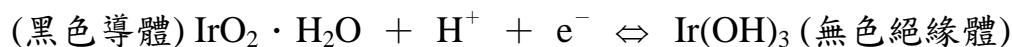
關於電色物質顏色變化之詳細介紹如下表所示：

	過渡金屬氧化物	氧化態	還原態
陽極著色	$\text{NiO}_x$	透明	深青銅
	$\text{IrO}_2$	透明	黑
	$\text{Rh}_2\text{O}_3$	淡黃	綠
陰極著色	$\text{WO}_3$	淡黃	深藍
	$\text{MoO}_3$	透明	深藍
	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	透明	深藍
	$\text{TiO}_2$	透明	深藍
陰、陽極著色	$\text{V}_2\text{O}_5$	灰	淡黃
	$\text{CoO}_x$	紅	藍

有關電色特性的發現早在 1961 年，由 Platt[18]所發表的『電致色變』著色的理論所提及，也開啟後人對電色的深入研究。也因此電色元件已非常地廣範的被運用在光學、電學及材料科學方面，例如鏡面、光學鏡頭、顯示器、建築玻璃等等[19~21]。但是其還是有瓶頸等待突破之處，原因是電色的特性主要藉由外界電解質交換 IA 族離子或氫離子來進行反應。故電色元件事非常需要電解質的，但電解質本身包裝不容易，而且包裝不完善會造成其壽命也會比較短，這就是等待突破之處。如果電色反應不需要電解質時，會更有其應用的價值，如：電色顯示器(Electrochromic Display)、開關視窗(Switchable Window)、建築物玻璃[22~24]等。

三氧化鎢與氧化鈷都是電色(electrochromic)材料，本身皆具有可逆氧化還原反應，而其氧化還原的機制，主要是由氫離子與電子雙重注入(double injection)來完成，電色的定義是當材料通過電流或在電場作用下，形成光吸收帶或使能帶改變，造成材料顏色改變，依電色機制可分為陰極著色與陽極著色，三氧化鎢為陰極著色材料，即同時注電子與陽離子，則顏色會由淺黃色變成深藍色，導電度上升，而氧化鈷為陽極著色材料，即同時移出電子與陽離子，則顏色會由無色變成

黑色，導電度上升，反應式如下[25]。



然而電色材料如此多種，我們選擇三氧化鎢( $\text{WO}_3$ )與氧化銦( $\text{IrO}_2$ )的主要原因是本實驗室對其有深入的研究與應用[26~33]，而且這兩種金屬氧化物本身都具有良好的特性，其結構非常穩定不易被破壞而造成薄膜脫落，故我們以濺鍍的方式將此兩種薄膜鍍在兩個獨立的白金微電極上，並使兩薄膜中間部分重疊，而發現元件本身並不須外加電解質之下，就有二極體的 I-V 曲線特性，於是我們分別將元件拿到低溫及高溫系統中，量其 I-V 曲線是否有所變化並作比較與分析，另一方面改變其重疊面積，再量其 I-V 曲線是否有所變化，最後將元件置入氫離子，量其 I-V 曲線是否有所變化，再分別對以上結果作討論，接著我們可將元件置入 Britton-Robinson 溶液中，外加負偏壓使氫離子置入元件薄膜中，使得自由載子濃度變大，相對的，導通電流也跟著變大。

本論文主要分成五個章節，第二章是敘述三氧化鎢與氧化銦的反應機制及工作原理，第三章主要在說明實驗步驟及量測裝置，第四章對量測到的結果作討論分析，第五章則是對此實驗下一個總結。

## 第二章 原理

### 2.1 濺射鍍膜

本實驗主要採用磁控 reactive RF sputter 來濺鍍三氧化鎢及氧化銦薄膜，而其工作原理為：電子在電場的作用下，產生淨加速度而飛向基板，在過程中與氬原子發生碰撞，使其游離成  $\text{Ar}^+$  和一個新電子，電子會飛向基片，而  $\text{Ar}^+$  在電場作用下加速飛向陰極靶，並以高能量撞擊靶材的表面，使靶材發生濺射，而被濺射出的靶材原子則與我們加入的氧氣作用(reactive)，沉積在基片上而形成薄膜。濺射過程實質上是入射離子通過與靶材發生碰撞，進行一系列的交換能量過程，入射離子轉移到靶材而濺射出的原子能量大約只有入射離子能量的 1%，大部分的能量在碰撞過程中會耗損在靶的表面層中，轉換成為晶格的熱振動[34][35]。而其系統主要缺點是沉積速率較低，因為在其放電過程中只有 0.3%~0.5% 的氣體分子被游離，而為了提高沉積速率，必須提高氣體的電離率，所以在磁控濺鍍中引入正交電磁場，使電離率提高 5~6%，比三級濺射的濺鍍速率提高 10 倍左右[35][36]。

### 2.2 三氧化鎢的電色和氧化還原

三氧化鎢(tungsten oxide)是一種 n-type 半導體化合物及陰極著色的電色(Electrochromic, EC)材料。而且具有可逆氧化還原伴隨著電色的反應。而  $\text{WO}_3$  的電色和其氧化態  $\text{WO}_3$  與還原態  $\text{M}_x\text{WO}_3$  有關，我們可以 Eq.2-1 表示：



$\text{M}^+$  為一價之金屬離子，如  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$  或氫離子  $\text{H}^+$ ，其中 x 的大小由最終的反應程度而定，實驗中發現 x 值始終介於 0~0.5 之間[37][38]，反應時間越長 x 值越大。而在其氧化還原反應中會使得本身導電度有大幅度的變化，舉例在酸性溶液中被還原後形成  $\text{H}_x\text{WO}_3$ ，就一個三氧化鎢分子能帶來看，其導電帶由空狀態而變成為有價電子之狀態，而且 x 的大小影響材料的導電性，在 0.1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液中，由於所外加偏壓所造成的反應前後導電度最大可改變  $10^3 \sim 10^4$  倍。而其本身在氧化還原過程中通常伴隨著電色反應產生，主要為氧化態之三氧化鎢的顏色為淡黃色，當三氧化鎢處於酸性溶液中

並給予外加負偏壓時，三氧化鎢的分子由  $WO_3$  還原成  $H_xWO_3$ ，鎢的氧化數由正六價變為正五價 ( $W^{+6} \rightarrow W^{+5}$ )，就整體來看還原態的三氧化鎢為  $H_xWO_3$  呈現深藍色，這種現象稱為電色反應，此過程稱為上色 (colored)。而且電色反應具有記憶性，即三氧化鎢變色後即使移去偏壓其顏色也不會消失，當外加一反向偏壓時顏色才又變回淡黃色，此過程稱為消色 (bleached)[39]。

而關於  $WO_3$  的上色情形可以其晶型種類來說明：(1)非晶型  $WO_3$  薄膜所形成的  $M_xWO_3$ ，無論  $x$  值得大小，皆是深藍色。而其藍色主要是由於注入非晶型  $WO_3$  的電子，被局域捕捉後，在陰離子空缺處形成著色中心 (color center)，而此色中心在可見光部分具吸收性所致 [39][40]。(2)若是複晶結構的  $WO_3$ ，注入電子為非局域性，而是存在於導電帶內，顏色變化就隨著電子注入濃度  $[n_e]$  而變，可用 Drude free electron model 予以描述 [41]，依 Drude 的理論可知，位於導電帶內的電子，其行為是自由的，不會受到原子核的束縛，而就會形成電子氣 (electron gas)，以下列方程式來看：

$$n^2 = \frac{1}{2} \left[ (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} + \varepsilon_1 \right] \quad \text{Eq. 2-2}$$

$$k^2 = \frac{1}{2} \left[ (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} - \varepsilon_1 \right] \quad \text{Eq. 2-3}$$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty - E_p^2 / (E^2 + E_\Gamma^2) \quad \text{Eq. 2-4}$$

$$\varepsilon_2 = (E_\Gamma / E) \left[ E_p^2 / (E^2 + E_\Gamma^2) \right] \quad \text{Eq. 2-5}$$

$$\omega_p^2 = [n_e] q^2 / m * \varepsilon_0 \quad \text{Eq. 2-6}$$

$$E_p = \eta \omega_p \quad \text{Eq. 2-7}$$

$$\alpha = 4\pi k / \lambda \quad \text{Eq. 2-8}$$

$$R = \left[ (n-1)^2 + k^2 \right] / \left[ (n+1)^2 + k^2 \right] \quad \text{Eq. 2-9}$$

其中  $n$  為折射率， $k$  為消光係數， $\varepsilon_1$  與  $\varepsilon_2$  分別為介電長數之實部與虛部， $\varepsilon_\infty$  為高頻之介電常數， $\varepsilon_0$  為真空之介電常數， $q$  為電子電荷， $\omega_p$  為電子雲之電漿頻率， $E_p$  為電漿能量， $\alpha$  為吸收係數，而  $\lambda$  為入射光波長， $R$  為反射率。而因為顏色變化同時受吸收及反射的影響，當自

由電子濃度 $[n_e]$ 增加時，電漿能量增加，而電漿能量增加使得消光係數 $k$ 變大而折射率 $n$ 變小，因而改變了吸收和反射的變化。

又三氧化鎢薄膜會因製備方式或成長條件的不同，而造成薄膜特性不一樣，組成成分不盡相同，因此我們將其化學式寫成 $WO_z$ ，其中 $z$ 值稱之為 stoichiometric parameter，而經 Sviridov 及 Kulak 等人以 Rutherford Backscattering Spectrum 分析發現， $z$  的值介於 2.72~3 之間，且同一薄膜內的鎢與氧組成比例也不盡相同而在在三氧化鎢薄膜內 $z$ 值會因不同位置而不同，而且薄膜的許多物理性質和電性也因 $z$ 值不同而不同，一般我們以 $WO_3$ 來表示三氧化鎢的化學式[42]。當其進行可逆氧化還原反應時，會受其所處環境的酸鹼度所影響，目前已建立的模型為離子和電子的雙重注入(double injection)，當三氧化鎢所處的環境有 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 等 IA 族鹼金屬離子或 $H^+$ 、 $NH_4^+$ 、 $Ag^+$ 時，藉由外加偏壓注入電子或光學激發產生光電子，而使得 $WO_3$ 可進行還原反應生成 $M_xWO_3$ ，在本實驗中的 $H^+$ 注入離子來是於三氧化鎢與氧化銱兩固態電解質之間的交換，當氫離子進入三氧化鎢晶格內結合成 $H_xWO_3$ 後，在三氧化鎢分子的導電帶上提供一個價電子，於是三氧化鎢的導電帶態密度不為零，氫離子被注入越多，就有越多的三氧化鎢分子導電帶上具有價電子，使得整體 $H_xWO_3$ 的導電度會增加[43~45]，而又因氫離子擴散速率較電子傳輸速率緩慢，並在一個電子對一個氫離子才反應的條件下，使得電流大小是由氫離子濃度的擴散速率所決定。

## 2.3 氧化銱材料的電色機制

氧化銱( iridium oxide )薄膜為另一種電色材料，與三氧化鎢不同的是氧化銱乃是陰極電色材料，一樣可藉由外加偏壓與氫離子的作用而達到氧化還原反應及電色現象。氧化銱與其他的電色材料比較，具有以下特點：[46]

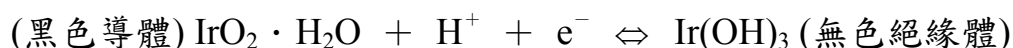
1. 電色反應速度快
2. 電色對比好
3. 可在大範圍的溫度下操作
4. 光譜吸收寬
5. 有良好的穩定性，因此不易受到電解時的腐蝕。
6. 在電色反應後移去電壓，仍具有數小時的電色效果記憶性。

而關於結晶形態研究方面，可由實驗結果說明非晶態的氧化銱薄膜，有較好的電色反應以及離子導電度，當薄膜被加熱到 $300^{\circ}C$ 以上

時，會由非晶態轉變成多晶態，加熱到 700°C 以上時，會轉變成單晶態[47,48]。而非晶態和多晶態 SIROF 時，多晶態 SIROF 的電色反應速度及電極催化特性較慢。但是將非晶態氧化銱加熱轉變成多晶態的退火過程中，其本身的電阻改變很小，由此可知，由此可知電色反應變慢是由離子導電度的下降並非由電子所造成，非晶態的 SIROF 結構提供了傳輸速度及可逆注入、移出環境，可用以下幾點說明：[47~50]

- (1)微隧道網路：非晶態 SIROF 的結構中含有隨意的微隧道網路，其中有些夠大，可允許各種容易接近離子進入內部。
- (2)夾層水分子：SIROF 在經過了幾次的電色循環中，由於大量的水分子併入薄膜的夾層內，使得薄膜的體積膨脹，而像海綿體的結構。水分子合併進入 SIROF 的多孔質微隧道網路時，反應速度就會變快，因此，氧化銱的快速電色機制和薄膜夾層水分子合併可能有關。
- (3)離子暫時的鍵結基位：非晶態氧化銱能提供空的基位，讓某些種類的離子暫時在基位上鍵結，陽離子  $\text{Ir}^{3+}$  則隨意的存在並分佈於晶格基位之間，並可能發展成顆粒鍊，形成網路，在平行路徑間存在有許多的鍵結，可使離子快速傳導。
- (4)金紅石結構本身的隧道：不含水的  $\text{IrO}_2$  為金紅石結構，其(100)方向有空的隧道被  $\text{IrO}^{4+}$  離子所包圍，及在其上、下被六角最緊密堆積之  $\text{O}^{2-}$  離子面包圍。這些隧道可允許小型離子易於進入氧化銱的晶格內部。所以在氧化銱的電色反應機制中，小型離子容易快速進入和移出，可能和氧化銱本身是金紅石結構有相當密切的關係。

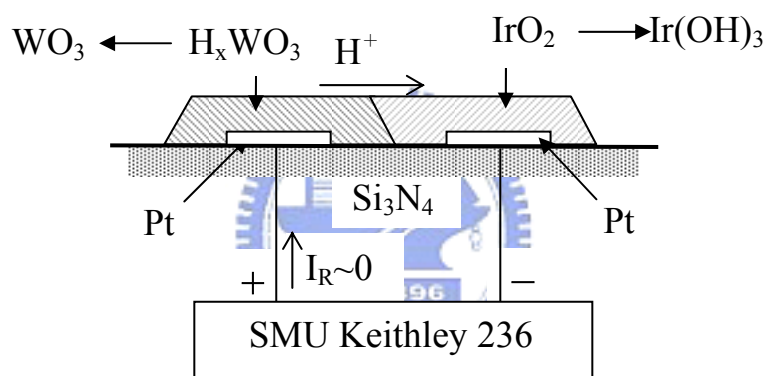
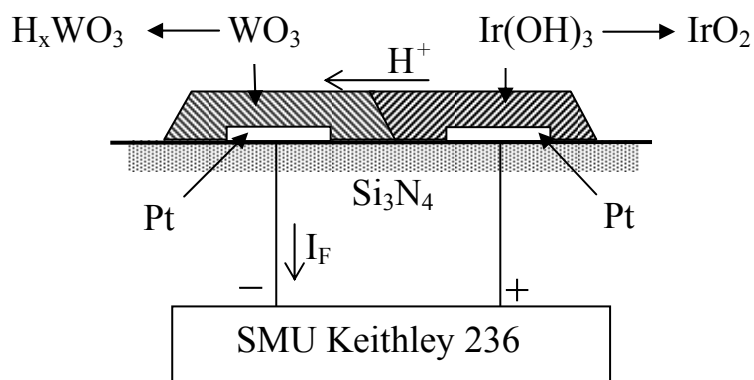
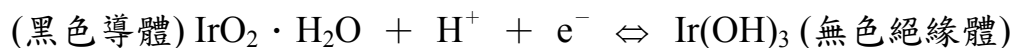
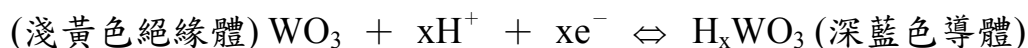
若對氧化銱薄膜外加一偏壓使離子與電子同時注入時，部分 Ir 會產生還原反應由+4 價轉變為+3 價，其型態會由黑色高導電態進而轉變為無色低導電態，其作用方程式如下：



## 2.4 三氧化鎢/氧化銱二極體元件工作原理

三氧化鎢／氧化銱二極體的主要結構與反應式如下所示：





從以上的反應式與圖示可知道，當我們將正極連接至氧化銦，負極連接至三氧化鎢並施予一正向偏壓時，正極會吸引氧化銦薄膜中的電子，而使得氧化銦薄膜從還原態被氧化成  $\text{IrO}_2$ ，釋放出氫離子與電子，薄膜就由無色的絕緣體變成了黑色的導體，其導電度也會往上提升；氧化銦薄膜所釋放出的氫離子擴散至三氧化鎢薄膜，同時加上負極所提供的電子，造成了三氧化鎢薄膜由氧化態還原成  $\text{H}_x\text{WO}_3$ ，薄膜則由黃色變成了深藍色，導電度也相對的提升。氧化銦薄膜的標準電位比三氧化鎢薄膜的標準電位還高，所以兩薄膜間形成能量位障 (Barrier)；當我們外加的偏壓大於此位障時，元件則導通，電流增大，類似二極體順向偏壓下的電性，因而我們將此狀態定義為順向偏壓。

反之，當我們施予偏壓為負時，三氧化鎢薄膜的電子被正極所吸引，而由還原態氧化成  $\text{WO}_3$ ，釋放出氫離子與電子，導電度就下降，薄膜跟著由深藍色變成了淺黃色，而三氧化鎢薄膜所釋放出的氫離子

擴散至氧化銱薄膜，氧化銱薄膜在同時接受氫離子與負極所提供的電子後，就由氧化態被還原成了  $\text{Ir}(\text{OH})_3$ ，顏色由黑色轉變成了無色，導電度也跟隨著大幅下降，於是外加偏壓無法克服氧化銱與三氧化鎢之間的位障，元件就只有趨近於零之微小工作電流，類似一般二極體逆向偏壓的電性，所以我們定義此狀態為元件的逆向偏壓。

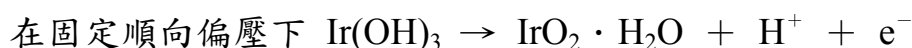
本二極體元件經濺鍍出來之氧化銱為黑色導體薄膜，而三氧化鎢則為淺黃色絕緣體[51]，而其主要工作原理是由氧化銱中的氫離子行擴散運動造成的。實驗中所濺鍍出來的氧化銱薄膜中含有被電漿打出來的氫離子，會擴散到  $\text{WO}_3$  薄膜，同時在外加正向偏壓下，Pt 電極會提供電子，則三氧化鎢薄膜就還原成  $\text{H}_x\text{WO}_3$ ，由淺黃色的絕緣體變成了深藍色的導體，而形成二極體正向偏壓下導通狀態。我們由能士特方程式( Nernst equation ) [52]三氧化鎢與氧化銱薄膜反應式來解釋，三氧化鎢薄膜電位的變化如下：



$$E_{\text{WO}_3} = E_{\text{WO}_3}^0 - \frac{RT}{XF} \ln \frac{[\text{H}_x\text{WO}_3]}{[\text{WO}_3][\text{H}^+]^x}$$

$$(R = 8.3147 \text{ joule / K} \cdot \text{mole} ; T = 298 \text{ K} ; F = 96493 \text{ coulomb})$$

其中  $E_{\text{WO}_3}^0$  表示  $\text{WO}_3$  標準電位， $XF$  表示電量( 庫倫 )，在固定偏壓下薄膜處於暫時的平衡態，不考慮電子增減，所導致三氧化鎢薄膜產生的氧化還原反應，由上式我們可以知道，三氧化鎢薄膜電位會隨著氫離子濃度升高而變大，隨氫離子濃度下降而變小，假設  $\text{H}^+$  濃度一定，則我們可以清楚的知道三氧化鎢的電位為隨著  $\text{H}_x\text{WO}_3/\text{WO}_3$  濃度的比例而改變；同理氧化銱薄膜電位變化如下，假設元件中氧化銱薄膜以氫離子的反應為主：



$$E_{\text{IrO}_2} = E_{\text{IrO}_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{IrO}_2][\text{H}^+]}{[\text{Ir}(\text{OH})_3]}$$

其中  $E_{\text{IrO}_2}^0$  表示  $\text{IrO}_2$  標準電位，在固定偏壓下薄膜處於暫時的平衡態，不考慮電子增減，所導致氧化銱薄膜產生的氧化還原反應，由上式我們可以知道，氧化銱薄膜電位會隨著氫離子濃度升高而變小，隨氫離子濃度下降而變大。若  $\text{H}^+$  濃度固定，可以由  $\text{IrO}_2/\text{Ir}(\text{OH})_3$  濃度的比例，知道  $\text{IrO}_2$  的電位。

而由於兩薄膜間的  $H^+$  濃度是會互相擴散交換，所以當氧化銱失去多少  $H^+$ ，三氧化鎢就得到多少的  $H^+$ ；再配合電子不斷的轉移，故我們濺鍍出來的氧化銱為  $IrO_2$  導體，在正偏壓下  $Ir(OH)_3$  不斷地反應而氧化成  $IrO_2$ ，因此我們可以知道  $IrO_2$  濃度會很高。反之，我們濺鍍出來的  $WO_3$  是絕緣體，在負偏壓下， $WO_3$  不斷地還原成  $H_xWO_3$ 。而氧化銱薄膜的標準電位比三氧化鎢薄膜還高，當外加固定正向偏壓大於兩薄膜形成的能障時，就會有電流的導通，而  $[H_xWO_3] / [WO_3]$  會比  $[IrO_2] / [Ir(OH)_3]$  還要小，因此三氧化鎢的電位相對就上升，使得兩薄膜間的電位差變小，能障變小，就會有更多的電子跨越過能障，電流就隨著變大。相反的，若施以一負偏壓，則三氧化鎢薄膜的電位會下降，而氧化銱薄膜的電位會上升，使得兩薄膜間的電位差變大，能障就變大，因此可以跨越能障的電子比例變小了，所以造成元件整體電流下降。



## 第三章 實驗過程與裝置

### 3.1 實驗材料

#### 3.1.1 陣列型白金微電極晶片之製作

##### (一) 基材的選用

本實驗所用的晶片是由昇美達公司所代理的 4 吋矽晶片，其型態如下：

直徑為 $100 \pm 0.5$ mm	晶向為 $(100) \pm 0.5$ deg
磷摻雜 N 型	厚度為 $525 \pm 25$ $\mu$ m
電阻率大約為 1~20 ohm.cm	

##### (二) 光罩的設計

實驗所用之光罩是用 L-edit 軟體設計出來，單一微電極長 1400  $\mu$ m、寬 600  $\mu$ m、前端圓頭部分直徑 400  $\mu$ m，兩相鄰電極間距 400  $\mu$ m，以上下兩個相對應的單一微電極為一對，而形成實驗的一個最基本單位。而由四對相同的微電極對，組成一個我們切割晶片的最小單位即一個晶方，大小約為 4.5 mm  $\times$  3 mm，此光罩橫向有 15 個晶方，縱向有 22 個晶方，總共有 330 個晶方，以此光罩設計交由國家奈米中心(NDL)製作成一玻璃光罩。

##### (三) 白金電極製作

白金電極的晶片之製程是由本實驗室設計，交由交通大學半導體中心代工製成。晶片首先放在溫度 75~85°C 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3:1) 混合液中煮 20 分鐘，然後以去離子水(DI water)沖洗 5 分鐘，接著放入氧化/擴散系統(高溫爐)中，以濕氧方式長氧化矽(SiO<sub>2</sub>) 2000 Å，再放入低壓化學氣相沈積系統(LPCVD)中，長氮化矽(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 4000 Å，藉此使基材矽晶片和鍍在其上的白金微電極達到最佳絕緣效果，以防止元件有漏電流的發生。接著作剝落製程(lift-off)，在晶片上塗佈光阻，由罩幕對準系統(Aligner)作光罩對準，曝光顯影出我們所需的微電極陣列圖形，以雙電子槍(Dual E-Gun)鍍鉻(Cr) 50 Å 及白金(Pt) 1200 Å，因為白金薄膜和氮化矽無法緊密結合，因此在中間先鍍一層鉻增強附著力，最後洗去光阻既完成陣列型白金微電極，如 Fig.3.1 所示，整個結構由下到上為矽→氧化矽→氮化矽→鉻→白金。

### 3.1.2 靶材的選用

本實驗使用的鍍膜靶材是由 PURE TECH 公司所生產，其種類與型態如下表所示：

	純度	直徑	厚度	密度
三氧化鎢( $\text{WO}_3$ )	99.99%	2 英吋	0.125 英吋	4.77 g/cc
銱(Ir)	99.95%	1 英吋	0.125 英吋	21.8 g/cc

### 3.1.3 不銹鋼圓孔光罩之製作

由於晶方大小約為  $4.5\text{mm} \times 3\text{mm}$ ，故一般製程上所使用整片的玻璃光罩並不適用，於是以薄不銹鋼片(厚度約為  $0.05\text{mm}$ )製成適用的光罩，在  $2\text{cm} \times 2\text{cm}$  正方之不銹鋼片正中央，以針尖鑽出一圓孔，再用鑽石銼刀將圓孔周圍突出的部分磨平，以針尖將圓孔潤圓，如 Fig. 3.2 所示，接著將不銹鋼片以去離子水、三氯乙烷(TCA)、丙酮(ACE)、去離子水的順序，放入超音波震盪器(ultra-sonic cleaner)中清洗，各震盪十分鐘後取出以氮氣槍將水分吹掉，然後放入  $120^\circ\text{C}$  的烤箱中烤 30 分鐘，並且在不銹鋼片的兩面均鍍上黑色的氧化銱薄膜，以防止紫外光經由圓孔透光阻後，由晶方表面反射到不銹鋼片下層表面，再由不銹鋼片下層表面反射回晶方表面，使得曝光範圍變大，且不銹鋼圓孔邊緣也會造成紫外光散射，使曝光形狀不規則，藉此可大幅改善曝光時不銹鋼片的反射和散射。而此光罩製作兩片，一片圓孔直徑約  $0.5\text{mm}$ ，另一片圓孔直徑約  $1\text{mm}$ 。

## 3.2 實驗裝置

### 3.2.1 濺鍍系統

本實驗所使用的兩種薄膜  $\text{WO}_3$  及  $\text{IrO}_2$ ，其靶材的使用分別是以直徑 2 英吋的三氧化鎢及直徑 1 英吋的銱金屬。而其實驗所用之濺鍍系統裝置如 Fig. 3.3 所示，其濺鍍方式皆為反應式濺鍍法採用由上往下

(down hill)的方式所濺鍍。

濺鍍系統主要有 RF 電漿電源供應器( RF generator ) 匹配器(Matching box)、磁控濺鍍槍( Magnetron sputtering gun )、機械式真空幫浦( Mechanical vacuum pump )、電容式真空計( Capacitance vacuum gauge )、氣體流量計( Gas flow meter )、加熱器及溫度量測系統等所組成。

而在磁控濺鍍槍( Magnetron sputtering gun )方面，可將電磁場所產生的電漿集中在基材和靶材之間減低功率的消耗；RF 來源由一最大輸出為 550 瓦之 RF 產生器( RF generator )，操作頻率為 13.56MHz，經匹配器( Matching box )將電磁場送至濺鍍槍輸出。

真空腔是一個中空的玻璃圓柱( Pyrex cylinder )，上下各一片不銹鋼體所構成，Pyrex 玻璃圓柱內部直徑 200mm、壁厚 5mm、高 300mm；選用玻璃是方便於觀察濺鍍情形；除此之外還在濺鍍槍和玻璃圓柱間另放置一石英罩，以方便真空腔的清洗。

### 3.2.2 加熱器系統



在濺鍍氧化銱的系統中所使用的加熱器，裝置如 Fig. 3.4 所示，而其主要有本實驗室自行設計的可拆卸式的特殊功能。加熱器之外部主要構造是由一個直徑 2 英吋銀質墊圈、兩片直徑 2-3/4 英吋的法蘭( Flange )、一根直徑 3/4 英吋不銹鋼管；及一個直徑 1-1/2 英吋、高 3/4 英吋，由實心不銹鋼刨空而成的圓柱薄殼，經過焊接組合而成。而其內部主要構造是將碍子( Ceramic Beads )用螺旋式方法纏繞於圓柱薄殼中，而在碍子方面必須完全包覆鎳鉻絲，因如果鎳鉻絲外漏接觸到不銹鋼圓柱薄殼，會造成漏電的結果，而為了增加加熱器的加熱效率，並使加熱集中在頂端表面，及避免支撐加熱器的不銹鋼管吸收熱量，所以我們只將鎳鉻絲纏繞於圓柱薄殼中，在向外延伸的部分我們以絕緣銅線取代，並以石英棉( glass fiber )填充在其餘空隙部份，以達固定和絕緣隔熱的效用，再來就將不銹鋼管末端以鐵氟龍膠帶密封，只露出兩條銅線。

### 3.3 WO<sub>3</sub>/IrO<sub>2</sub> 製作過程

### 3.3.1 晶片的清潔

- (1)以鑽石刀或鎢鋼筆將晶片切割成  $4.5\text{mm} \times 3\text{mm}$  之晶方，如 Fig. 3.5 所示。
- (2)將切割好的晶方放入蒸發皿中，加入些許的 D.I.Water(去離子水)，並放進超音波震盪器震盪 20 分鐘，以震落附著在晶方上較大的顆粒。
- (3)將晶方取出來並放入裝有三氯乙烷溶液的燒杯中，再次震盪 10 分鐘，除去晶方上的有機污垢。
- (4)將晶方拿起來並用去離子水沖洗表面，然後放入裝有丙酮 (Acetone)溶液的燒杯中再震盪 10 分鐘，藉以除去晶方上的三氯乙烷。
- (5)再加入去離子水將晶方震盪 20 分鐘，除去晶方表面上的丙酮，再用氮氣槍將晶方吹乾。
- (6)接著將晶片放置於  $\text{SO}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  以 3:1 比例混和的溶液中蝕刻 (etching)10 分鐘，以除去白金表面上的氧化層或去除晶片殘留的有機物質，來增加白金微電極的導電度。
- (7)再將晶片用去離子水清洗，用氮氣槍將晶片吹乾後，放入  $120^\circ\text{C}$  烤箱高溫烘烤 2 小時，完全除去晶片所含的水分。
- (8)按以上步驟即可完成晶片的清潔。

### 3.3.2 濺鍍 $\text{WO}_3$

- (1)將存放於冰箱中的正光阻(型號:FH6400L)取出並放置 20 分鐘，使其溫度升高為室溫再使用。
- (2)將清好完的晶方以鐵針均勻的塗上正光阻，並置於  $80^\circ\text{C}$ - $90^\circ\text{C}$  的烤箱中軟烤(pre-bake)20 分鐘。
- (3)將晶方拿到顯微鏡下，用不銹鋼圓孔光罩(直徑約  $0.5\text{mm}$ )對準於四對電極中的一個，用來濺鍍三氧化鎢，接著將晶方放於 100

瓦功率長波長( long wavelength )紫外光燈下曝光 2 分 50 秒，使其正光阻產生鍵結。

- (4)將晶方放入顯影液中( 型號:FHD-5 )顯影 40 秒，取出後以去離子水沖洗，再用氮氣槍吹乾，並置於 120°C 烤箱中硬烤(hard bake)20 分鐘。
- (5)將晶方取出並放入三氧化鎢濺鍍腔中，打開冷卻水系統(水溫設定為 18°C)，預防濺鍍時的溫度過高，接著打開加熱器使其加熱至 90-100°C 以增加三氧化鎢的附著力，再將真空幫浦抽氣至 2~3 mTorr，關閉幫浦的閥門停止抽氣，並放入氬氣到濺鍍腔內，直到壓力大於 10 Torr 為止，此時關閉氬氣，並打開幫浦閥門繼續抽氣，反覆抽放氣動作三次以降低濺鍍腔內的水氣，以增加氬氣濃度，此過程稱為純化。
- (6)純化完後打開電容式壓力計，並調整微氣體流量計，控制氬氣和氧氣的流量，使空腔中兩氣體之流量比維持在 30 mTorr : 15 mTorr。
- (7)將 RF 產生器的濺鍍功率調至 130 W、回饋反射功率 0 W，才開始濺鍍，濺鍍的時間為 2 小時 30 分鐘。
- (8)將濺鍍完成晶方放入裝有丙酮燒杯中，以超音波震盪 3 分鐘，將丙酮換新後在震盪 4 分鐘，接著以去離子水沖洗，再用氮氣槍吹乾，再放入 120°C 烤箱中烘烤 20 分鐘使其水分蒸發，即完成三氧化鎢薄膜的濺鍍，如 Fig.3.6 所示，而其厚度約為 300nm( 以  $\alpha$ -step 量測 )。
- (9)再將晶方放入三氧化鎢濺鍍腔中，將其空腔抽真空並加熱至 350°C，並持續 3 小時，過程中控制氣體流量與濺鍍時一樣，使三氧化鎢薄膜形成我們要的多晶型態，此過程稱為退火 ( Annealing )。

### 3.3.3 濺鍍 IrO<sub>2</sub>

- (1)將濺鍍好的三氧化鎢晶方上塗上正光阻，以直徑 0.5mm 的不銹鋼圓孔光罩來對另一個電極曝光 2 分 50 秒。



- (2) 接著放入顯影液中顯影時間約為 10 秒，因顯影液本身為強鹼，若三氧化鎢薄膜置於顯影液中時間過長則會被蝕刻掉，故我們要縮短顯影時間。
- (3) 將晶方放入氧化鋇濺鍍腔中加熱到 80-90°C，以加強氧化鋇的附著力，並打開冷卻水系統、空腔純化及打開氣壓計，而且控制氫氣和氧氣的流量，使兩氣體之流量比維持在 40 mTorr : 40mTorr, 50W 濺鍍 1 個小時。
- (4) 以丙酮去除光阻後，放入 120°C 烤箱中烤 20 分鐘，即完成氧化鋇薄膜的濺鍍，厚度約為 120nm，如 Fig.3.7 所示。

### 3.3.4 剝落製程

步驟 3.3.2 與 3.3.3 整個過程稱為剝落製程(lift-off)，其流程如 Fig.3.8 所示，而使用剝落法之主要原因為我們所濺鍍的氧化鋇及三氧化鎢薄膜結構非常穩定，不會被去光阻的丙酮所侵蝕，所以可以使用剝落製程。

### 3.3.5 元件封裝過程

- (1) 將絕緣的環氧樹脂( epoxy，南寶樹脂 no.980 )依等長度的條件擠在紙張上，由於此環氧樹脂為兩劑型，在混和過程中需均勻，以避免產生微小氣泡而降低元件的絕緣度，因而產生漏電。
- (2) 將濺鍍完成之晶片以環氧樹脂固定於銅片上，用針尖輕壓晶方使其水平置於銅片基座上，並用環氧樹脂將晶片四周完全覆蓋，以避免量測時電流經由晶方周圍斷面上的表面態( surface state )流通，而造成漏電流甚至短路，因而造成量測上的極大誤差。
- (3) 將覆蓋好環氧樹脂的晶片送進烤箱，以 70°C 烘烤 2 小時，使其硬化。
- (4) 將表面有鍍上銀的細小導線，截成 2cm 長並用剝線鉗將兩端的絕緣線剝掉，使其導線部分露出來，再利用環氧樹脂將其兩條導線固定在銅片上，以便銀膠與其接觸。再將銅片拿進烤箱以 70°C 烘烤 2 小時。

- (5) 凍櫃取出銀膠( 藤倉化成, FA-705 ) 放在室溫下半小時, 因為銀膠需低溫冷藏, 待溫度回升到和室溫相同時才可打開使用, 避免水氣凝結而造成銀膠變質。
- (6) 烤完環氧樹脂固化並冷卻至室溫後, 才將元件取出, 避免環氧樹脂與晶方間和濺鍍完成的薄膜產生應力( stress ), 用針尖挑起銀膠略成條狀, 將銀膠一端沾黏在晶方電極連接埠, 另一端拉至預定之固定好的導線接點, 以 120°C 烘烤兩小時以使銀膠固化並使元件可以導電。
- (7) 將元件從烤箱取出, 並用電表量其是否導通, 若電阻超過 1 歐姆, 表示元件導電性差, 則要重塗銀膠。
- (8) 接下來把露在外面的銀膠及延伸電極以環氧樹脂覆蓋, 使元件只露出薄膜之工作區, 否則元件可能因為外界微粒接觸到銀膠、電極, 而影響到量測的結果, 甚至有漏電流產生使元件失效, 在塗佈環氧樹脂時需特別小心以避免蓋住過多的薄膜, 然後放置室溫一天, 使其在常溫下固化, 因為在高溫下固化會使得環氧樹脂黏滯力下降流動性就增加, 而可能讓環氧樹脂覆蓋整個工作區, 使得我們無法觀察, 則完成整個元件的製作。
- (9) 完成之元件的俯視圖與側視圖分別如 Fig.3.9 與 Fig.3.10 所示。

### 3.3.6 元件量測基座

因本實驗的元件必須在不同低溫條件下測量其  $i-v$  特性, 故基座的選擇是非常重要的, 因這關係到導熱效果的好壞, 若我們選擇之前實驗室所用的 8-pin 的腳座, 其導熱效果就非常不好, 因為那是塑膠材質作成的, 於是我們就決定用金屬材質來作為基座。於是就到金屬工廠購買厚度為 1mm 的金屬銅片, 再來就到學校的機械工廠把購買回來的銅片, 裁成長為 3cm; 寬為 1cm 的金屬基座, 又因為要用螺絲把基座鎖在低溫系統上, 故要用機械鑽頭在基座上鑽出兩個直徑為 4mm 的小洞而且讓其相距 1.6cm, 如此就完成我們所要的基座。

### 3.3.7 低溫系統

整個低溫系統如 Fig.3.11 所示, 其是由玻璃工廠的洪師父幫我們製

作，其主要結構是由玻璃高溫燒製而成，並在側邊留一抽真空孔，接上橡皮管及 Mechanical pump 抽真空，而其系統上端的凹口主要是供倒入液態氮所用，於是將固定元件之整個銅塊基座焊在裝液態氮最底端的玻璃上，並接上兩組導線和一組 T-type 的熱耦絲，而其中的一組導線是要連接元件與量測系統 Keithley 236，而另一組是預備用的，至於熱耦絲是要連接到 Keithley 197，因 T-type 的熱耦絲在接觸點會產生電動勢，所以可觀察 Keithley 197 上的電壓並對照表一即可知道元件所處的溫度，最後則在系統的側邊留下一個 window 以便元件的安裝及拆除。

### 3.3.8 Britton-Robinson 緩衝液

配製緩衝液的步驟如下：首先在燒杯中加入 0.25g 的硼酸( $H_3BO_3$ )粉末，接著加入 0.23 ml 的醋酸( $CH_3COOH$ )和 0.29 ml 的磷酸( $H_3PO_4$ )最後加入約 50cc 的去離子水，再將包覆鐵氟龍外膜的磁石放入燒杯，置於加熱攪拌器上( corning PC-220 )開始攪拌，最後加入去離子水攪拌均勻後取出磁石使最後容積為 100cc。以酸鹼計( Orion SA 250 pH meter )量測 pH 值，可得 pH=2 的酸性溶液。(  $CH_3COOH$  分子量 60 g/mole，濃度 100%，比重 1.05； $H_3PO_4$  分子量 98 g/mole，濃度 85%，比重 1.6； $H_3BO_3$  分子量 61.83 g/mole)。故 B-R 緩衝液的成分濃度為 0.04M  $CH_3COOH$  + 0.04M  $H_3PO_4$  + 0.04M  $H_3BO_3$ ，如此可使溶液的 pH=2。

## 3.4 實驗量測

### 3.4.1 溫度的校正

本元件主要是要處在低溫環境下量其電流對電壓曲線(I-V curve)，所以我們必須準確的了解其所處溫度，但廠商所提供 T-type 的熱耦絲之電壓對溫度關係表與我們之低溫系統有一誤差值存在，所以造成溫度的不準確，故我們要對其作校正，而主要流程如下：首先將分別為 0°C、10°C、20°C、30°C、40°C、50°C、60°C、70°C、80°C、90°C 的水裝於燒杯中，再利用 T-type 的熱耦絲連至 Keithley 197 量取其產生的電動勢，並分別紀錄下來再與其提供之電壓對溫度關係表作比較，求出其 setoff。

### 3.4.2 元件在無電解質下之二極體特性

首先將封裝好的元件安裝在銅座上，而量測電流對電壓曲線(I-V curve)的儀器為 Keithley Model 236 source measure units，將 Keithley 236 的 Output Hi 與 Sense Hi 的鱷魚夾接頭，共同夾於一條鍍上銀且連接到氧化銦薄膜端的導線上，再將 Output Lo 與 Sense Lo 的鱷魚夾接頭，共同夾於另一導線，而其連接到三氧化鎢薄膜，並將接地與接機殼的鱷魚夾接頭共同夾於一裸銅線上；利用 Gpib 介面卡將 Keithley 236 與電腦連線，使用 Labview 5.1 軟體寫控制程式，將它稱為 Keithley 236 Sweep，此程式的主要功能是控制 Keithley 236 掃描電壓量測電流，並將結果紀錄與作圖顯示。

### 3.4.3 元件在不同低溫下之二極體 I-V 特性

本實驗主要為證明三氧化鎢與氧化銦元件在低溫且沒有液態電解質下，也可以進行氧化還原的反應。首先將元件放進杜爾瓶(Dewars)中，再對空腔抽真空，主要為了避免空氣中所含的水氣在低溫下結冰，以致附著在元件表面而破壞薄膜結構。所以我們使用幫浦(Mechanical pump)來抽取可能附著的水氣，以為持空腔中之真空度，並倒入液態氮以降低元件溫度，並分別在 27°C、0°C、-30°C、-50°C、-70°C、-90°C 下用 Keithley 236 量測元件 I-V 曲線特性，並將結果紀錄與作圖顯示。

### 3.4.4 預置氫離子下二極體 I-V 特性

本元件的反應機制主要是以雙載子的注入方式，所以影響電流大小的原因分別是電子的傳輸及氫離子的擴散能力，而作預置氫離子實驗的主要目的是為了找出元件電流是受何種濃度所控制，而其實驗主要過程如下：

- (1)將元件封裝在銅線基座上，如 Fig.3.12 所示。
- (2)調配好 PH=2 之 B-R 緩衝液以當電解質溶液。
- (3)將三個電極都插入 PH=2 的電解質溶液中，如 Fig3.13 所示，而其中白金作為對應電極(Auxiliary Electrode lead)，以三氧化鎢/氧化銦共接電極為工作電極(Working Electrode lead)，SCE 電極(飽和甘汞

電極)作為參考電極(Reference Electrode lead)

- (4)將上述電極一一連接上循環伏安計(Voltammetric Analyzer, BAS CV-50)。
- (5)先從 0mV 掃到 800mV, 讓電壓停留在 800mV 約 20 分鐘, 此過程是提供電壓將薄膜中的氫離子釋出。
- (6)接著由 800mV 掃到-700mV, 此過程是預置氫離子進入元件中, 取出元件用 DI water 沖洗元件表面, 此時元件電位依然保持在 -600mV, 再利用氮氣槍將元件表面吹乾。
- (7)將元件從 CV-50 量測系統取下, 放置室溫下陰乾 24 小時, 使其表面水分蒸發。
- (8)接著將元件放入杜爾瓶中, 分別在 27°C、0°C、-30°C、-50°C、-70°C、-90°C 之溫度環境下用 Keithley 236 量測元件 I-V 曲線, 再對結果作比較與分析。

### 3.4.5 不同重疊面積下之二極體 I-V 特性

本實驗主要的結構為三氧化鎢及氧化鋇之薄膜所組成, 會有互相重疊的區域面積, 故我們可改變其覆蓋面積大小以作討論。首先是將不同大小的兩個光罩, 分別為直徑 1mm 及 0.5mm, 對晶片作曝光顯影, 再分別對其作濺鍍, 作出四個重疊面積大小不一樣的元件, 再分別將元件用 Keithley 236 施一正偏壓量測元件 I-V 曲線特性, 再對量測結果作比較及分析。

再將重疊面積最大的二極體元件放進杜爾瓶(Dewars)中, 對空腔抽真空, 並倒入液態氮以降低元件溫度, 並分別在 27°C、0°C、-30°C、-50°C、-70°C、-90°C 下用 Keithley 236 量測元件 I-V 曲線特性。再對兩者結果作比較與分析。

## 第四章 結果與討論

### 4.1 低溫系統溫度校正

本實驗主要是在低溫環境下，故溫度的準確性是非常重要的，故我們要對溫度作校正，而分別在 0°C、10°C、20°C、30°C、40°C、50°C、60°C、70°C、80°C、90°C 利用 Keithley 197 量取其產生的電動勢，而其結果分別如下：0.88mv、1.273mv、1.670mv、2.078mv、2.493mv、2.913mv、3.344mv、3.785mv、4.236mv、4.694mv，而與其廠商的附表比較可知其差值約為 0.88mv，而且電壓對溫度的斜率都幾乎相同，於是我們設 0.88mv 為 setoff。於是再對附表之數據作處理，就可做出電壓對溫度校正圖，如圖 Fig.4.1 所示。

### 4.2 元件在無電解質下之二極體特性

本元件主要是由導體  $\text{IrO}_2$ ， $\text{H}_x\text{WO}_3$  與絕緣體  $\text{Ir}(\text{OH})_3$ ， $\text{WO}_3$  之間的氧化還原轉換來造成元件的開(on)關(off)動作，故我們可在元件製作完成時，藉由量測元件的 I-V 曲線特性，來判斷此二極體元件是否有符合正常進行反應的 I-V 曲線。而量測結果如 Fig.4.2 所示，其量測範圍是由 -7V ~ 2V，逆向飽和電流幾乎為定值約為  $10^{-9}$  A，當逆向偏壓加到約 -5V 時，元件開始進入崩潰區，我們定義此電位為齊納電位(Zener potential)並以  $V_z$  表示之，而逆向電流也會開始增加；而正向偏壓約在 0.7V 時電流值才開始急劇上升，我們定義此處為  $V_{\text{onset}}$ ，此現象與一般的二極體一樣都具有 turn on 的特性，我們也可從圖中看出其 I-V 特性曲線是不對稱的，而且整個二極體元件的電流大概都在數十  $\mu\text{A}$  的等級，使得其消耗功率非常小，所以我們可將適用於微形感測器上。而從實驗圖中，我們可知元件在外界無提供氫離子的狀態下，元件還是可正常運作，那就表示元件的氧化銦薄膜的確夾存著氫離子，氫離子可從薄膜擴散出來而反應。

### 4.3 元件在低溫下之二極體特性

我們將三氧化鎢／氧化銱元件放入杜爾瓶中，並倒入液態氮令其冷卻並分別在 27°C、0°C、-30°C、-50°C、-70°C、-90°C 的環境下量測，我們發現在不同溫度下所得到的 I-V 曲線都有二極體的特性，如圖 Fig4.3 所示，元件在 27°C、0°C、-30°C、-50°C、-70°C、-90°C 時的  $V_{\text{onset}}$  分別約為 0.7V、0.8V、0.9V、1.1V、1.3V、1.5V，有隨著溫度的降低而逐漸增加的趨勢，而其  $V_z$  分別約為 -5V、-7V、-9V、-11.5V、-14.5V、-18V，而造成 turn on 與 break down 電位延遲主要原因為當溫度降低時，氫離子的擴散係數變小，而造成擴散能力變小，可反應的氫離子數變少，以致電流變小。所以我們必須更加大偏壓，使氫離子的擴散電流變大，如此元件才會導通。所以  $V_{\text{onset}}$  會隨溫度下降越來越大，而  $V_z$  會隨溫度下降越來越小；接著為了證明我們的元件特性穩定具有重複性，因此我們從 -90°C、-70°C、-50°C、-30°C、0°C、27°C 再循環地測量其 I-V 曲線，我們發現當溫度從 -90°C 依次升溫量到 27°C 時量到的  $V_{\text{onset}}$  分別約為 1.5V、1.3V、1.1V、0.9V、0.8V、0.7V，其  $V_z$  分別約為 -18V、-14.5V、-11.5V、-9V、-7V、-5V，再與原曲線比較幾乎有循環性重複的結果，另外對 27°C~-90°C 和 -90°C~27°C 兩個電流作比較的結果誤差都在  $\pm 0.3 \mu\text{A}$  之間，所以我們可以知道三氧化鎢／氧化銱元件在 27°C~-90°C 之間工作非常穩定且具有循環重複性，再由本實驗室陳慶昌同學的論文知三氧化鎢／氧化銱元件在 27°C~120°C 之間工作也非常穩定，綜合比較可知三氧化鎢／氧化銱元件在 -90°C~120°C 間可以非常穩定的工作而且有極佳的循環重複性。而此元件能照常運作的最低溫度極限為 -100°C 左右，若我們降溫到 -100°C 以下時，量其 I-V 特性，我們會發現其雜訊變的很大，而造成此結果的主要原因，為此元件在低溫下其銀膠接線因受冷收縮而與接線接觸不良所致。

#### 4.4 定電流下之 V-T 與 R-T 曲線特性

進一步，我們將元件放入低溫空腔中並利用 Keithley 236 施以一正偏壓，且固定其電流大小為  $+10 \mu\text{A}$ ，而在溫度分別為 27°C、20°C、10°C、0°C、-10°C、-20°C、-30°C、-40°C、-50°C、-60°C、-70°C、-80°C、-90°C 紀錄其對應之電壓值再對其作圖，即可得到電壓對溫度之關係圖，如圖 Fig4.4 所示。由圖可知只要固定電流，量其電壓值再對照電壓對溫度之關係圖，即可清楚的知道元件所處的溫度，而且元件有薄膜非常穩定性、良好的重複記憶性、微型化、工作範圍為 -90°C~120°C 間…等優點，故此元件可被當成一溫度感測器來使用。

再將其量測到的電壓值除以電流+10  $\mu$ A 即可知道其在不同溫度下之電阻大小，接著分別作電阻與溫度關係圖、電阻取對數與溫度變化關係圖，而結果如圖 Fig4.5 所示。我們從圖中可知  $\ln R$  與  $T$  是成線性關係，從圖中可求得其斜率為-3.69( $k\Omega/^\circ C$ )。所以我們知道  $R$  正比  $e^{-3.69T}$ ，故電阻  $R$  隨溫度  $T$  成指數下降。

相反的，我們可對元件施以一負偏壓，並固定電流為-10  $\mu$ A，在溫度分別為 27 $^\circ C$ 、20 $^\circ C$ 、10 $^\circ C$ 、0 $^\circ C$ 、-10 $^\circ C$ 、-20 $^\circ C$ 、-30 $^\circ C$ 、-40 $^\circ C$ 、-50 $^\circ C$ 、-60 $^\circ C$ 、-70 $^\circ C$ 、-80 $^\circ C$ 、-90 $^\circ C$  紀錄其對應之電壓值再對其作圖，即可得到電壓對溫度之關係圖，結果如圖 Fig4.6 所示。相同地，我們也可把它看成一負偏壓溫度感測器，而我們再將其量測到的電壓值除以電流-10  $\mu$ A 即可知道其在不同溫度下之電阻大小，接著分別作電阻與溫度關係圖、電阻取對數與溫度變化關係圖，而結果如圖 Fig4.7 所示。我們從圖中可知  $\ln R$  與  $T$  大概成線性關係，從圖中可求得其斜率為-9.98。所以我們知道  $R$  正比  $e^{-9.98T}$ ，故電阻  $R$  也是隨溫度  $T$  成指數下降關係。



## 4.5 預置氫離子下二極體 I-V 特性

三氧化鎢／氧化銦元件是一種以  $H^+$  及電子行雙載子注入(double injection)的反應，因而我們可利用預置  $H^+$  的方法，以增加元件薄膜內的  $H^+$ 。首先我們將三氧化鎢與氧化銦共接在工作電極上，並使用循環伏安系統以每秒 10mv 的掃描速率從 0 mv 掃到 800 mV，此時薄膜會進行  $W^{+5} \rightarrow W^{+6}$ ， $Ir^{+3} \rightarrow Ir^{+4}$  的氧化過程，因氧化反應要釋出出電子，故此時也會伴隨著氫離子的釋出，氧化還原反應才會發生。接著讓電位停在 800 mv，而且務必要停留約 20 分鐘，目的是為了讓  $H^+$  完全的釋出，接下來我們再從 800mV 掃到-700 mV，此過程會進行  $W^{+6} \rightarrow W^{+5}$ ， $Ir^{+4} \rightarrow Ir^{+3}$  的還原過程，而在還原反應中，電解質中的  $H^+$  會擴散到薄膜內而被  $W^{+6}$  和  $Ir^{+4}$  捕捉並與電子反應，所以我們就可利用此方法預置氫離子到三氧化鎢薄膜與氧化銦薄膜內，再將其 C-V 圖之電流除以電極面積約為  $1.5696 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ ，即可得到電流密度，結果如圖 Fig4.8 所示。而從圖中可知當我們電位從 0 掃到約 4.2V 左右時，電流密度會達到極限，然後再往上升，造成此結果的原因為在 4.2 伏時，電極表面的氫離子擴散會達到匱乏，此時擴散速率就變小，注入的氫離子數的速率就跟著變小。接下來，我們對 C-V 圖作積分，可得到其注入電極的單位面積的總電量約為 16.8  $\text{mC/cm}^2$ (橫軸除了



是電位軸以外，我們還可以當成時間軸，因將電位軸除以掃描速率即可求出反應時間)。再將元件從溶液中取出吹乾表面，並放置室溫下陰乾 24 小時，使其表面水分蒸發，再拿到低溫系統裡測量其 I-V 二極體曲線，我們可以發現整個元件的特性變好了，因為電流值明顯的變大，與原先沒有預置  $H^+$  離子時比較，電流約放大為原先之 3.3 倍左右，如圖 Fig4.9 所示。如此一來，可知道影響元件電流大小的主因是與薄膜內的氫離子濃度有關，主要原因為氫離子的質量大造成擴散速率慢而薄膜有足夠的電子可與行雙載子注入的氧化還原反應，所以我們知道影響電流大小的成因是由氫離子的濃度對空間的梯度也就是擴散速率所造成。

## 4.6 不同重疊面積下之二極體特性

進一步我們可利用光罩面積大小的不同，使其曝光面積不一樣，再對其作濺鍍，如此就會產生氧化鎢與氧化銦的重疊界面面積不同。於是我們就按上述方法作出四種重疊面積不同大小的元件，而其重疊面積分別為  $2.85 \times 10^{-4}$ 、 $2.97 \times 10^{-4}$ 、 $3.38 \times 10^{-4}$ 、 $3.92 \times 10^{-4} \text{cm}^2$ ，再分別從 0~2V 順向偏壓下量取其 I-V 特性曲線，其結果如 Fig4.10 所示。我們可從圖知道，其元件的 I-V 特性都差不多，皆與一般二極體一樣具有 turn on 的特性，其  $V_{\text{onset}}$  皆約在 0.7V 左右，由此可知重疊面積的不同並不影響  $V_{\text{onset}}$  的大小。除此之外，我們還可知當電流達到 200 $\mu\text{A}$  等級時，元件還是可以照常工作，所以此元件的特性非常良好。

接著，將電壓值定在 1.5V，量其對應之電流值，如此一來，可得到四組電流與重疊面積的數據，在分別對其作圖，其結果如 Fig4.11 所示。由圖可知重疊面積與電流值幾乎成線性關係，而造成此結果的原因主要是因為我們施加偏壓時，整個三氧化鎢薄膜保有一相同電位，而氧化銦薄膜又保有另一電位，所以整個重疊區域就有一個電位降的存在而產生電場，這也就是兩薄膜串聯時電流通過的截面積。

## 第五章 結論

本實驗室長久以來都以發展各類的微型感測元件為至上的目標，包括過去的葡萄糖感測元件、以氧化銦為基礎的二氧化碳感測器、三氧化鎢與氧化銦二極體之 pH 值感測器....等。在上述的眾多元件中，其製作過程應用了半導體的製程技術來製造我們的微電極晶片，並利用剝落製程(lift-off)及 RF 濺鍍系統來濺鍍我們所要的薄膜種類，有了這些技術當後盾，我們才能夠使元件順利的被製作出來。

我們將三氧化鎢及氧化銦薄膜製成的二極體元件，在沒有外加液態或固態電解質來提供氫離子注入的條件環境下，元件還是可以順利工作。而其中氫離子的主要來源是氧化銦薄膜所提供的，原因為濺鍍氧化銦過程中電漿將水分子打成氫離子而夾層在薄膜內，如此，元件中就有足夠的氫離子可以與電子進行雙重載入(double injection)的氧化還原反應機制，也就是說電子與氫離子是一對一形式反應的，而我們更進一步實驗發現元件產生的電流主要是由氫離子濃度的擴散所主控。

而本元件除了不需外加液態電解質這項優點外，還可以把它當作溫度感測器來使用，因其工作的溫度範圍可從 $-90^{\circ}\text{C}$ ~ $120^{\circ}\text{C}$ 間，在此範圍內其工作情況非常的穩定，除此之外，本元件在此溫度範圍內還有極佳的重複記憶性質。綜合而言，本元件的優點為封裝容易、有較長的壽命、重複性高、穩定性佳、可微型化....等。而目前我們遭遇到的難題為顯影時間較難拿捏而造成顯影液把三氧化鎢薄膜蝕刻，造成薄膜損壞，若能將上述問題改善，則元件的運用性就會較為廣泛。

關於未來展望部分，因為此元件的電流負載量可達到數百  $\mu\text{A}$  等級，而由於能量守衡的關係，我們研判部分能量會以光的型態釋出，所以我們可將元件照光譜儀，分析探討其釋放出來的光波長，並觀察是否會有光電流的產生或能階的躍升，於是我們就可發展出一個光電元件感測器。

- [1] Y.G.Mo , R.O.Dillon , J.Vac.Sci.Technol,A17,5,p.2933.
- [2] A.Hauch , A.Georg , Electrochimica Acta,46,2001,p.2131.
- [3] A.Donnadien , Mater.Sci.Eng. , 133,1989,p.185-195.
- [4] J.S.E.M.Svensson and C.G.Granqvist , Appl .Phys.Lett. , 45,1984,p.828-830.
- [5] J.N.Yao , B.H.Loo and A.Fujishima , Ber. Bunsenges Phys.Chem.,94, 1990,p.249.
- [6] Margit Tolgyesi and Mihaly Novak , J.Appl.Phys. , 32,1993,p.93-96.
- [7] S.hackwood , W.C.Dautremont-Smith , Beni G. , “Volume changes induced by the electrochromic process in sputtered iridium oxide films” , J. Electrochem. Soc. ,128,1981,p.1212 .
- [8] S.Gottesfeld , J.Electrochem.Soc. , 127,1980,p.272.
- [9] S.Morisaki , K.Kawakami and N.Baba , Jpn. J.Appl.Phys.,27,1988, p.840.
- [10] 陳百賢,“鎳氧化物電致色變性質研究”,逢甲大學,碩士論文,民國91年.
- [11] Martin O.Schloh,Nicholas Leventis and Mark S.Wrighton,J.Appl.Phys.66(2)1989.
- [12] Irina V. Shiyankovskaya , “Structure rearrangement and electrochromic properties of amorphous tungsten trioxide films” , J.Non-Crystalline Solid , 187 , 1995 , p.420.
- [13] S.Hashimoto , H.Matsuoka , “Mechanism of electrochromism for amorphous WO<sub>3</sub> thin films” , J.Appl.Phys. , 69 , 1991 , p.933.
- [14] A Donnadien , Material Science and Engineering. , B3 , 1989 , p.185.
- [15] B. Reichman , A.J.Bard , J Electrochem.Soc. , 126 , 1979 , p.583.
- [16] 李淑端 , “有機固態電解質電致色變元件之製作”,逢甲大學,碩士論文,民國92年.
- [17] S.K.Deb , Solar energy Materials and Solar Cells. , 39 , 1995 , p.191.
- [18] J.R.Platt , J.Chem , Phys ,34,1961,p.862.
- [19] C.G.Granqvist , “Electrochromic tungsten oxide films : Review of progress 1993-1998”,Solar Energy Materials&Solar Cells,60,2000, p.2001.
- [20] A.Georg , W.Graf , V.Wittwer , “Comparison of electrical conductivity and

- optical properties of substoichiometrically and electrochemically coloured  $\text{WO}_3$  films of different crystallinity” , Solar Energy Materials and Solar cells,51,1998,p.353.
- [21] G.Lenftheriotis , S.Papaefthimiou , “Effect of the tungsten oxidation states in the thermal coloration and bleaching of amorphous  $\text{WO}_3$  films”,Thin Solid Films,384,2001,p.298.
- [22] 何國川,“電化學與無窗簾時代”,化工,第 37 卷,第 3 期,1990,p.34
- [23] 焦小浣,胡文玲,陳玲,“光窗透明材料的實研”,太陽能學報,第 8 卷,第 4 期,1997,p.365.
- [24] S.E.Selkowitz and C.M.Lampert , Large-Area,Chromogenics : Materials and Devics for Transmittance Control , C.M.Lampert and C.G.Granqvist editors , PIE , 1988,p.22.
- [25] J. D. E. McIntyre , S. Basu , W. F. Peck , “Cation insertion reactions of electrochromic tungsten and iridium oxide films” , Physical Review B , Vol.25 No.12 , 1982 . p.7242 .
- [26] 陳耀南 , “濺鍍氧化鎢薄膜的電色研究及固態電色  $\text{CO}_2$  氣體感測元件” , 國立交通大學 , 碩士論文 , 民國 84 年 .
- [27] Shuchi Chao , “Electricl characteristics of  $\text{WO}_3$ -based  $\text{CO}_2$ -sensitive solid-state microsensor” , Jpn. J. Appl. Phys , 32 , 1993 ,p.1346 .
- [28] Shuchi Chao , “Fabrication and characterization of  $\text{IrO}_2$ -based microsensors for fast detection of carbon dioxide” , Jpn. J. Appl. Phys , 36 , 1997 , p.2292 .
- [29] Shuchi Chao , “Electricl characteristics of  $\text{CO}_2$ -sensitive diode based on  $\text{WO}_3$  and  $\text{IrO}_2$  for microsensor applications” , Jpn. J. Appl. Phys , 37 , 1998 , p.L245 .
- [30] 陳孺懿 , “三氧化鎢 / 氧化銦二極體元件對二氧化碳氣體感測基至之探討” , 國立交通大學 , 碩士論文 , 民國 86 年 .
- [31] 許閔壹 , “於液態環境中穩定工作之三氧化鎢 / 氧化銦二極體感測元件之研究” , 國立交通大學 , 碩士論文 , 民國 86 年 .
- [32] 謝學瀚 , “以三氧化鎢 / 氧化銦二極體元件為基礎製成的葡萄糖陣列型感測器” , 國立交通大學 , 碩士論文 , 民國 87 年 .
- [33] 陳慶昌 , “三氧化鎢 / 氧化銦二極體元件在無電解質下的研究” , 國立交通大學 , 碩士論文 , 民國 93 年 .
- [34] B.Chapman,Glow Discharge Process,John Wiley&Sons,(1980).

- [35] 楊邦朝,王文生,薄膜物理與技術,電子科技大學出版社,(1994).
- [36] E.V.pechen,A.V.Varlashkin,S.I.Krasnosvobodtsev,B.Brunner,and K.F.Renk  
Appl.Phys.Lett.66(17),24 April 1995.
- [37] B.W.Faughnan,R.S.Crandall and P.M.Heyman,RCA Rev,36(1975)177.
- [38] J.S.E.M.Svensson,C.G.Grangvist,Thin Solid Films,126(1985)31.
- [39] M.Kitao,S.Yamada,S.Yoshida,H.Akram and K.Urabe,Solar Energy Materials and  
Solar Cells,25(1992)241.
- [40] 李玉華:科儀新知,第十二卷第一期,pp94.
- [41]R.B.Goldner,D.H.Mendelsohn,J.Alexander,W.R.Henderson,D.Fitzpatrick,T.E.Haa  
s,and H.H.Sample,Appl.Phys.Lett,43(1983).
- [42] Irina V. Shiyankovskaya , “Structure rearrangement and electrochromic properties  
of amorphous tungsten trioxide films” , J.Non-Crystalline Solid , 187 , 1995 ,  
p.420.
- [43] C. Bechinger , M.S. Burdis , “Comparison between electrochromic and  
photochromic coloration efficiency of tungsten oxide thin film” , Solid State  
Communications, Vol.101 No.10 , 1997 , p.753 .
- [44] A. Georg , W. Graf , V. Wittwer , “Comparison of electrical conductivity and  
optical properties of substoichiometrically and electrochemically coloured WO<sub>3</sub>  
films of different crystallinity” , Solar Energy Materials and Solar Cells ,  
51 ,1998 , p.353 .
- [45] G. Lenftheriotis , S. Papaefthimiou , “Effect of the tungsten oxidation states in  
the thermal coloration and bleaching of amorphous WO<sub>3</sub> films” , Thin Solid  
Films , 384 , 2001 , p.298 .
- [46] S. Gottesfeld,J.D.E.McIntyre, G.Beni,and J.L.Shay,Appl.Phys.Lett,33(1978) 208
- [47] J. D. E. McIntyre , S. Basu , W. F. Peck , “Cation insertion reactions of  
electrochromic tungsten and iridium oxide films” , Physical Review B , Vol.25  
No.12 , 1982 . p.7242
- [48] S. Hackwood , A. H. Dayem , G. Beni , “amorphous-nonmetal to  
crystalline-metal transition in electrochromic iridium oxide films” , Physical Review  
B , Vol.26 No.2 , 1982 , p.471 .

- [49] Gottesfeld S. , “Faradaic processes at the Ir/Ir oxide electrode” , J. Electrochem. Soc. , 126 , 1979 , p.742 .
- [50] B. Scrosati , “Applications of Electroactive polymers” , Chapman&Hall , London , 1933 , p.256 .
- [51] Paul M.S. Monk , Roger J. Mortimer , David R. Rosseinsky , Electrochromism : Fundamentals and Applications , VCH , 1995.
- [52] 田福助 , “電化學基本原理應用” , 五洲出版社 , 中華民國八十三年八月 , p.55 .



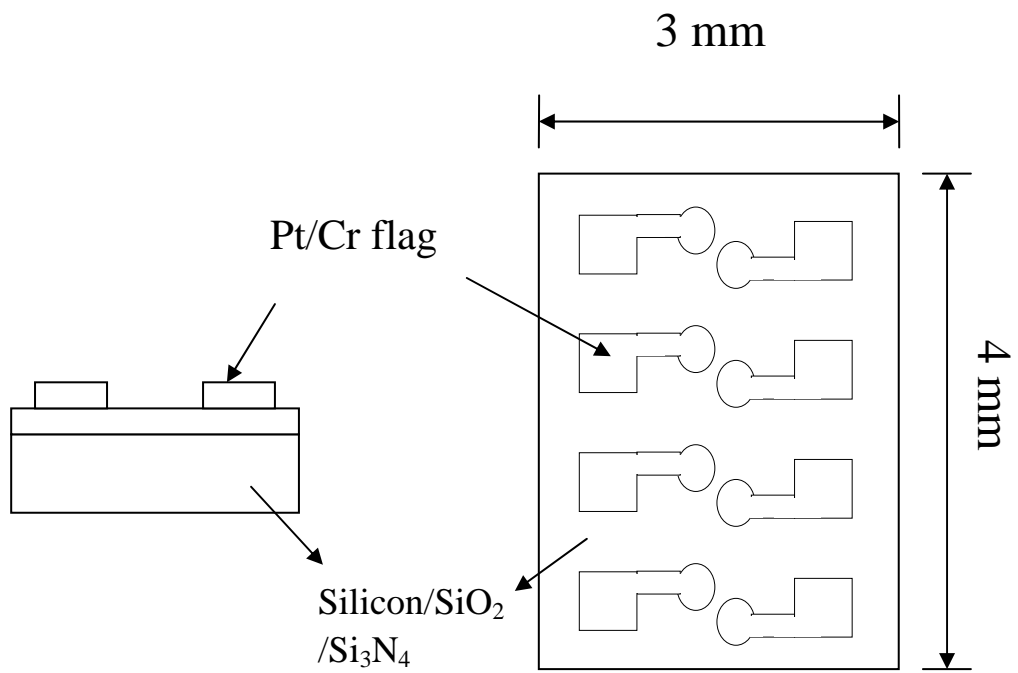


Figure 3.1 microelectrode array pattern .

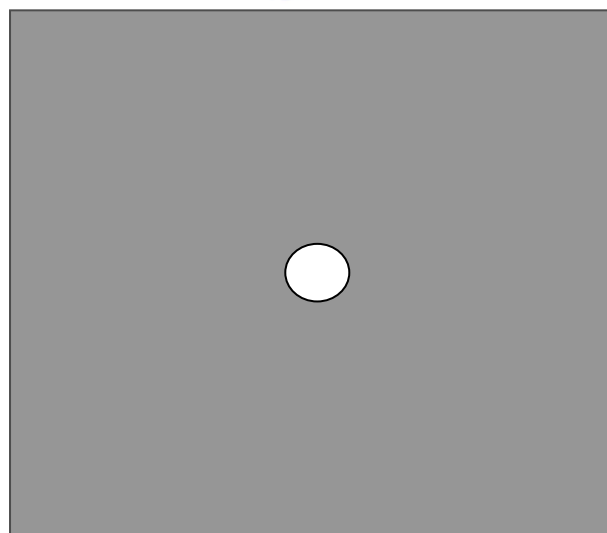
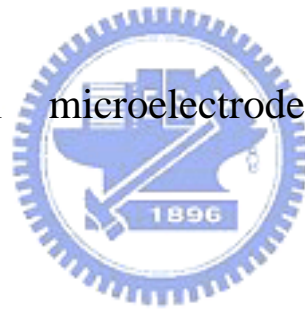


Figure 3.2 stainless mask .

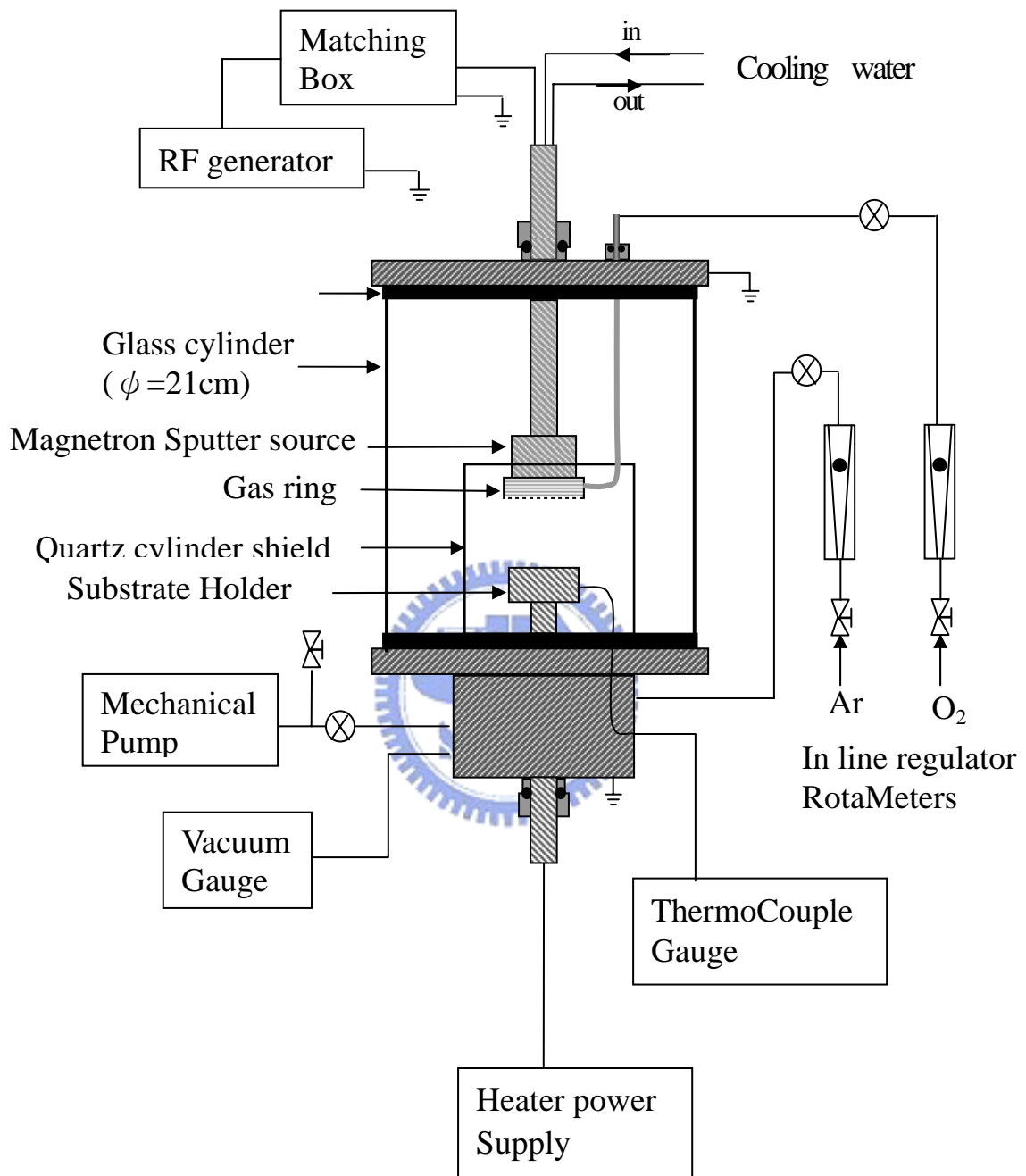


Figure 3.3 The sputtering equipment setup.



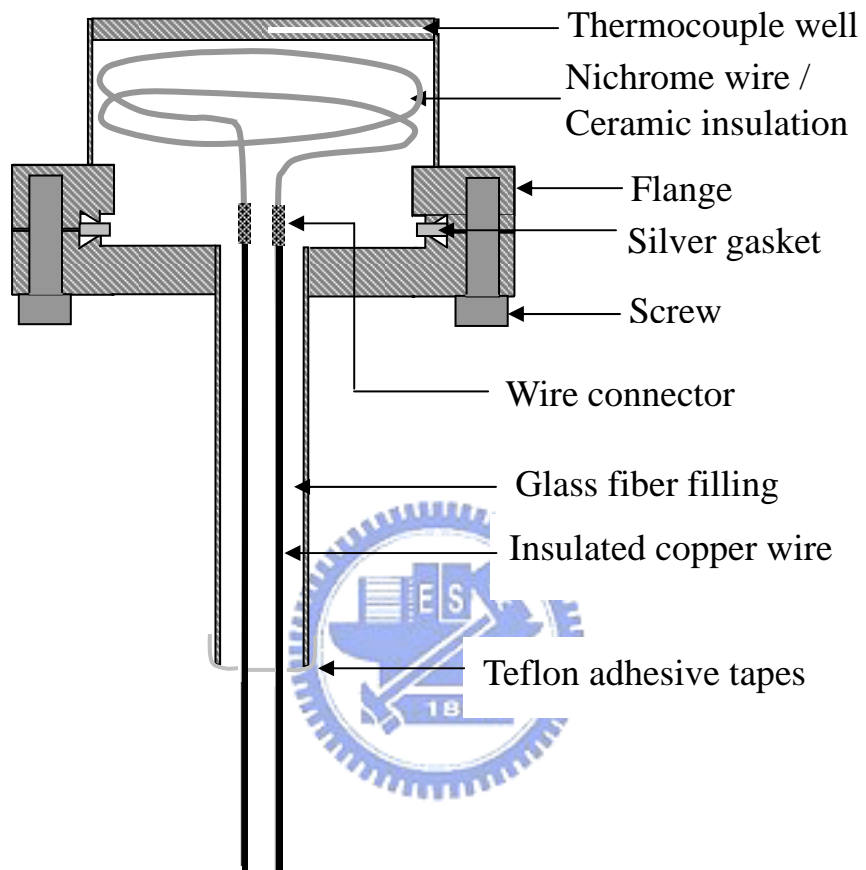


Figure 3.4 The dismountable heater.

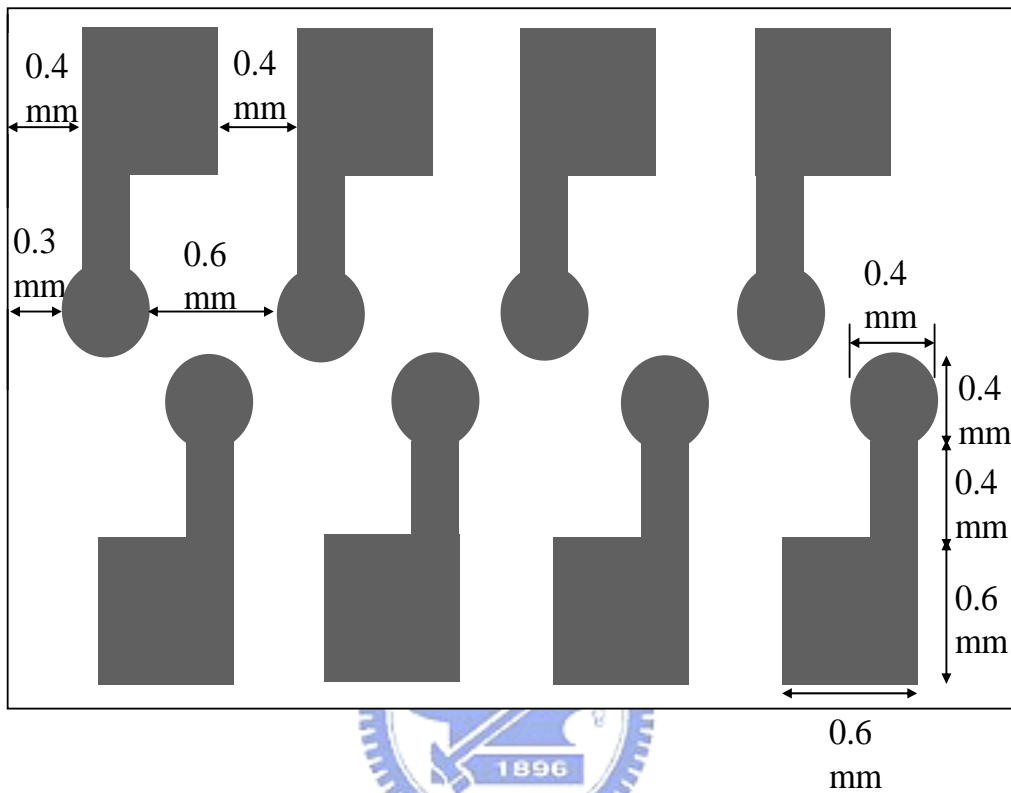


Figure 3.5 白金晶方結構圖

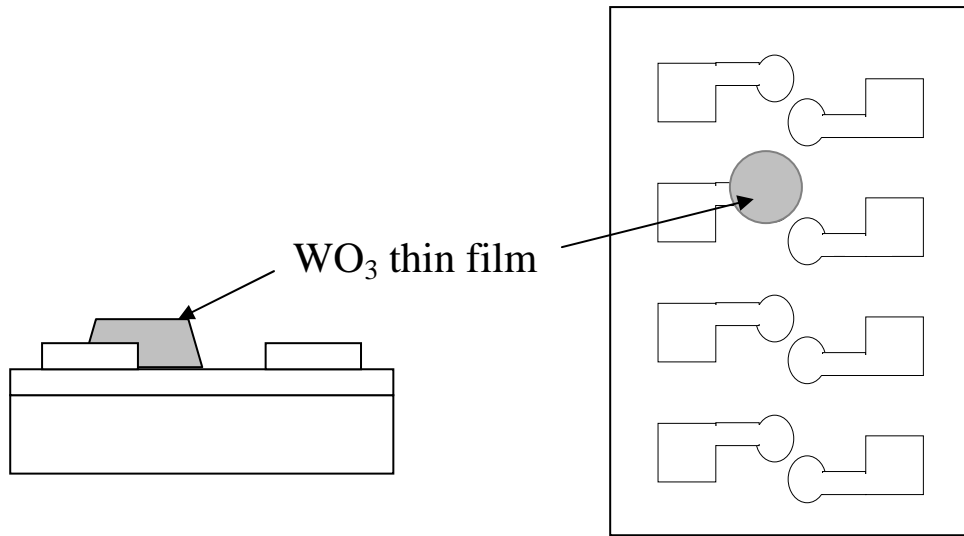


Figure 3.6  $\text{WO}_3$  薄膜結構圖

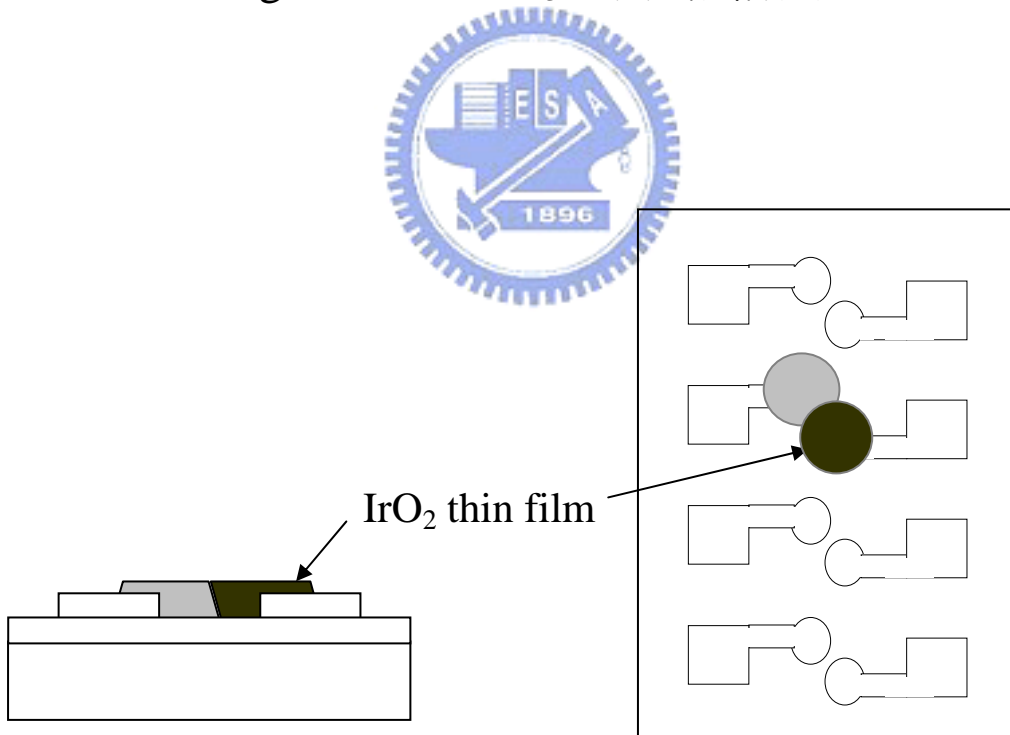


Figure 3.7  $\text{IrO}_2$  薄膜結構圖

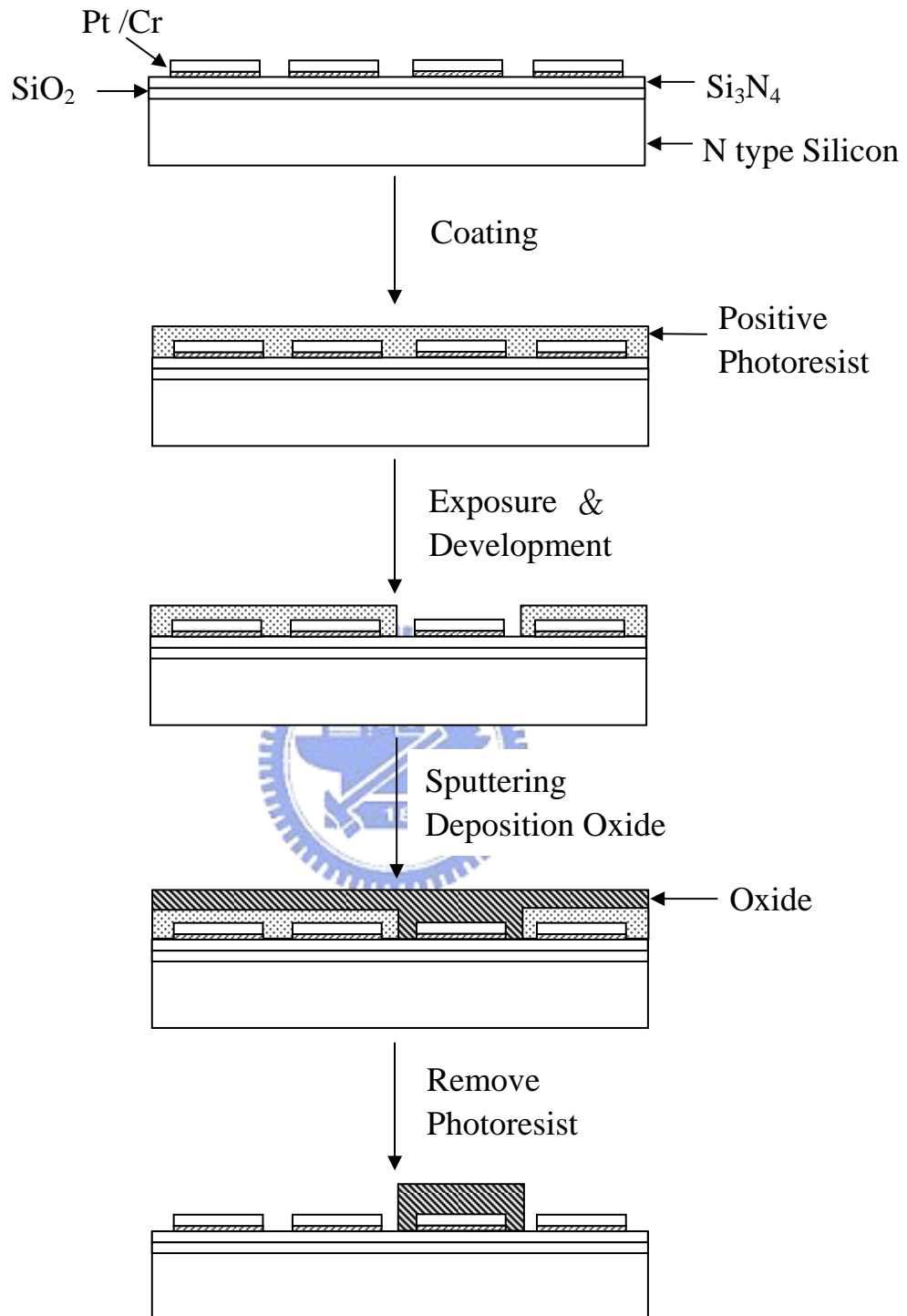


Figure 3.8 Schematic side view of the summarized process flow for the lift-off processes.

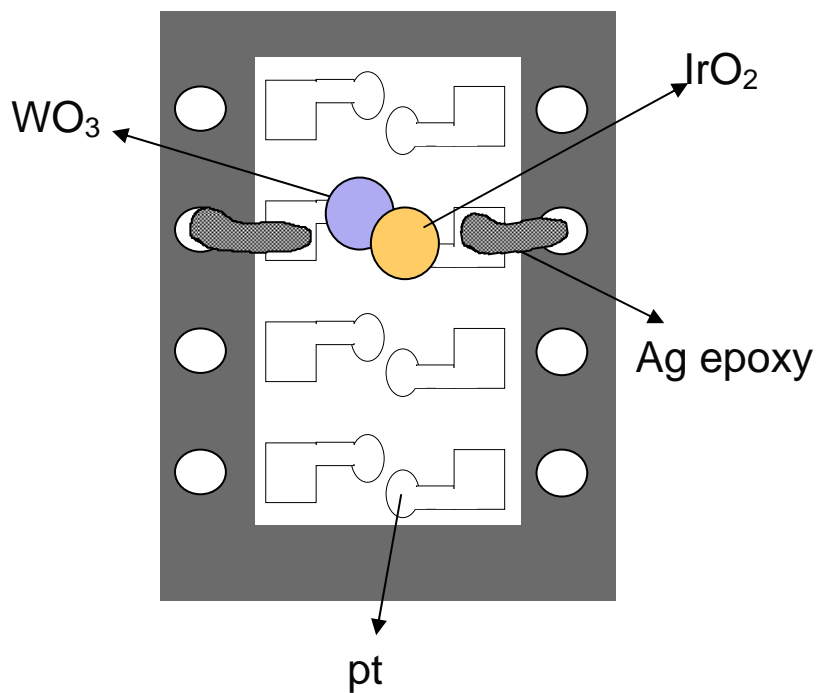


Figure 3.9 元件俯視圖

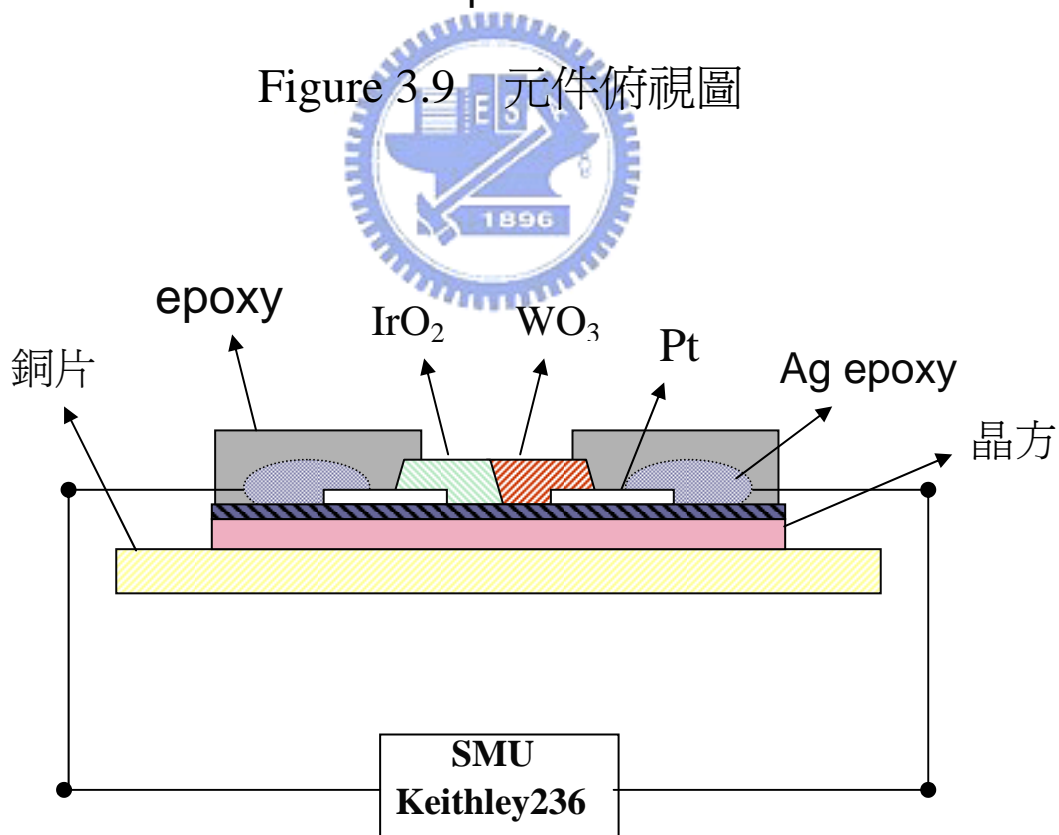


Figure 3.10 元件側視圖

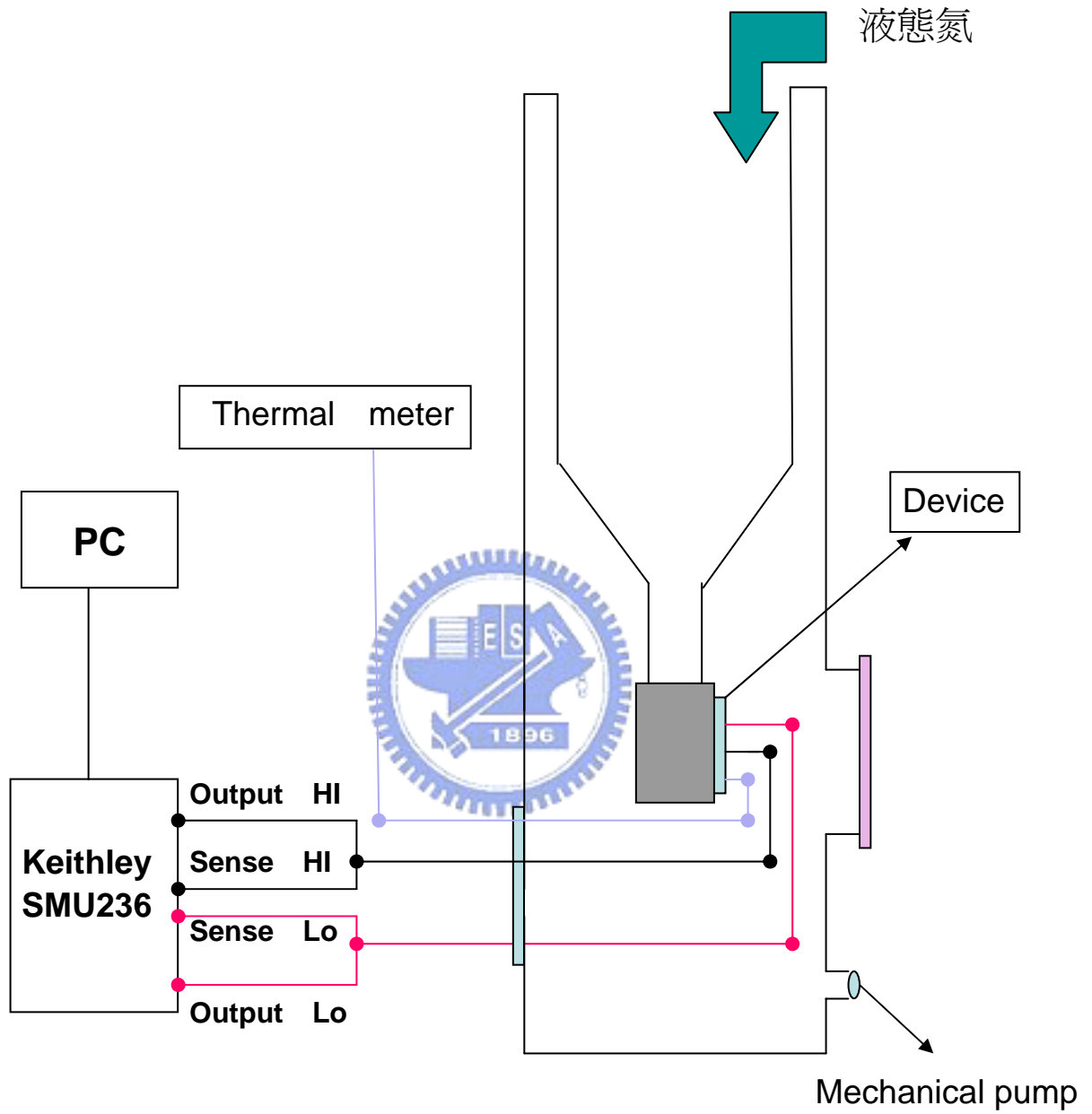


Figure 3.11 低溫系統結構圖

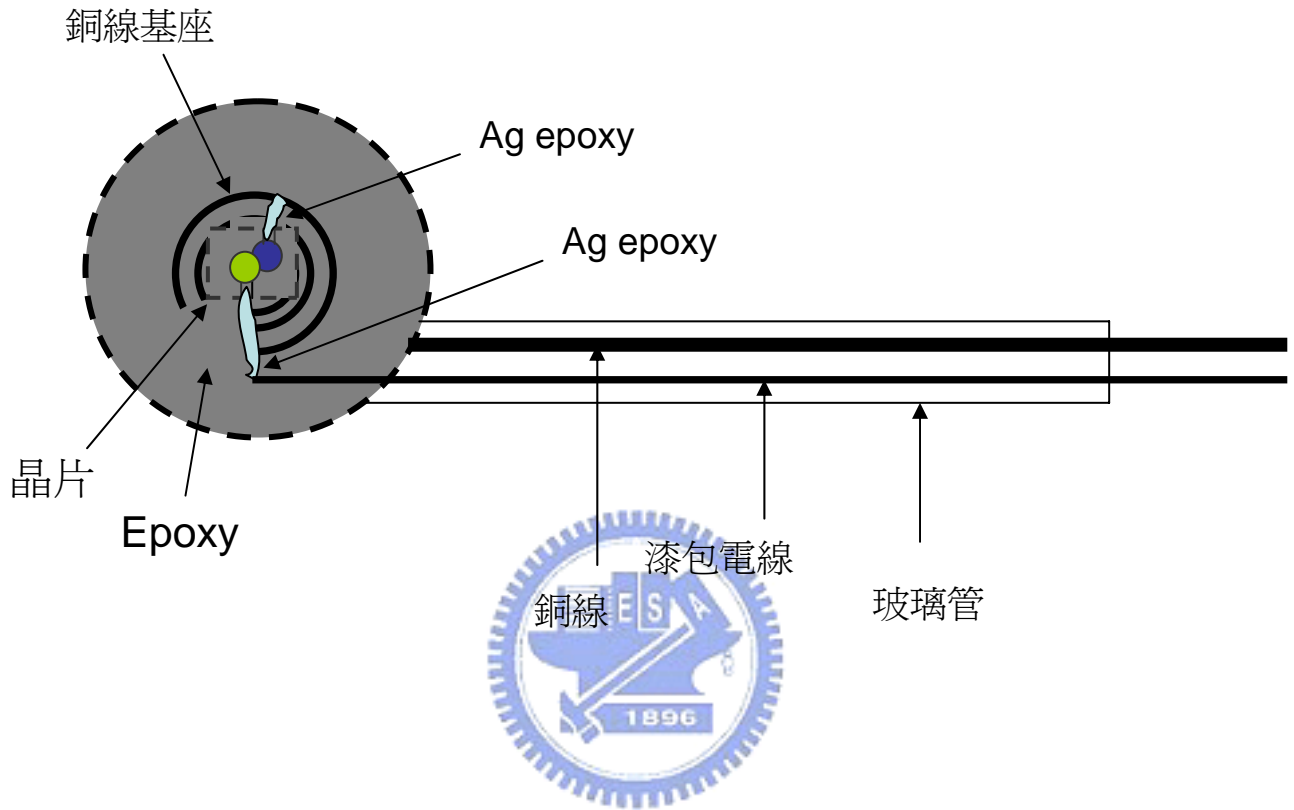


Figure 3.12 元件封裝圖

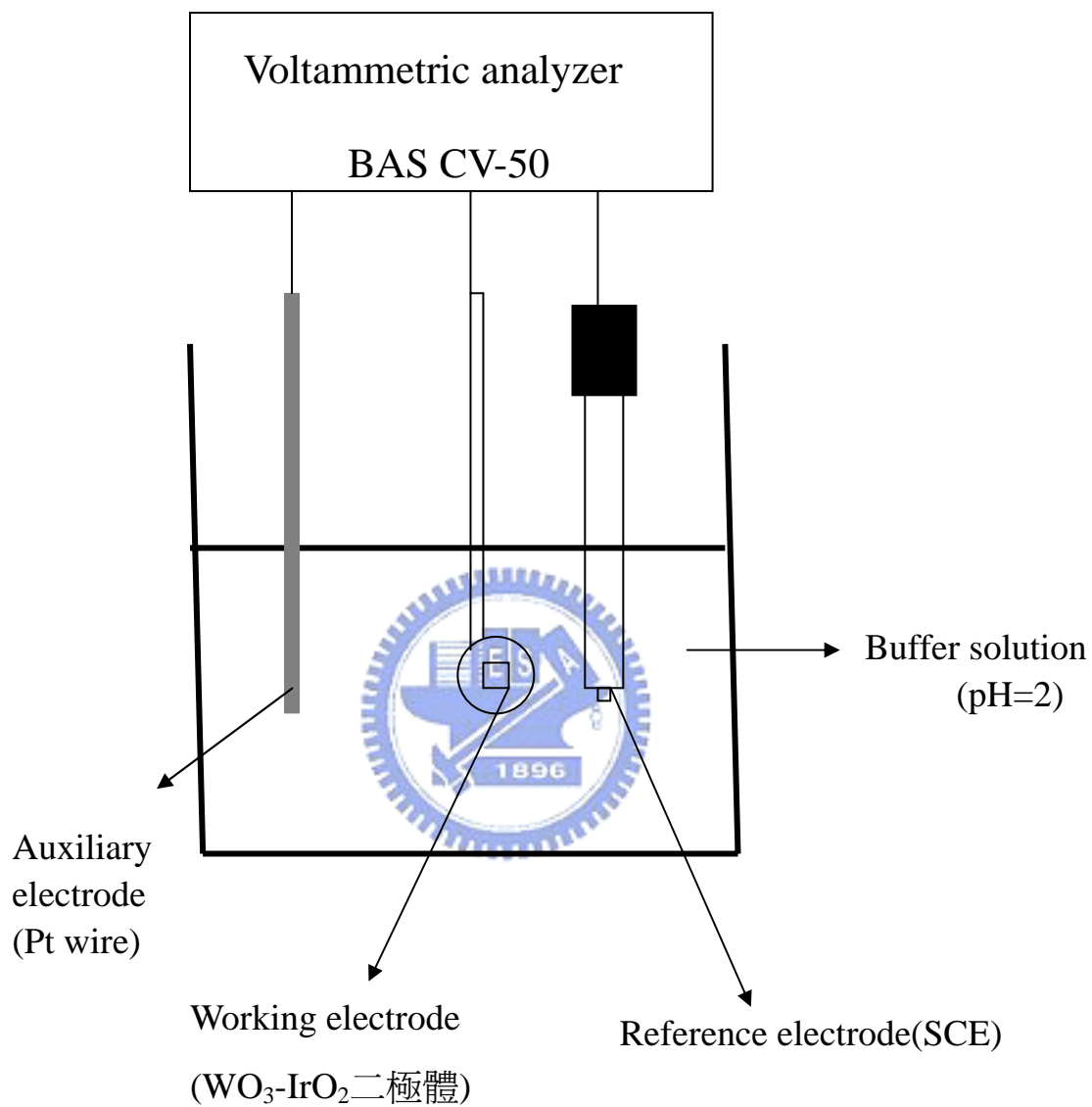


Fig.3.13 The setup for measurement of  
Cyclic Voltammogram



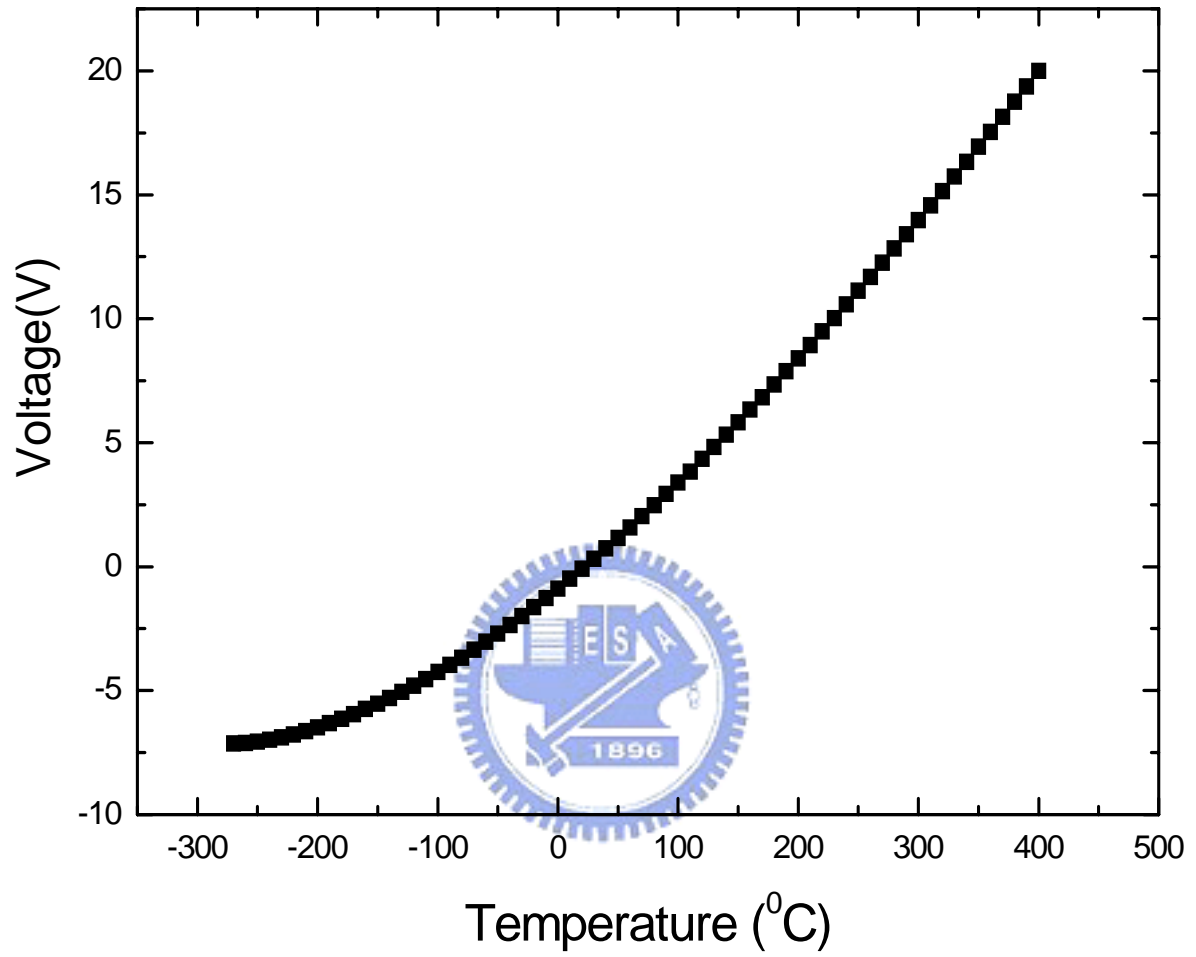


Figure 4.1 電壓與溫度關係圖

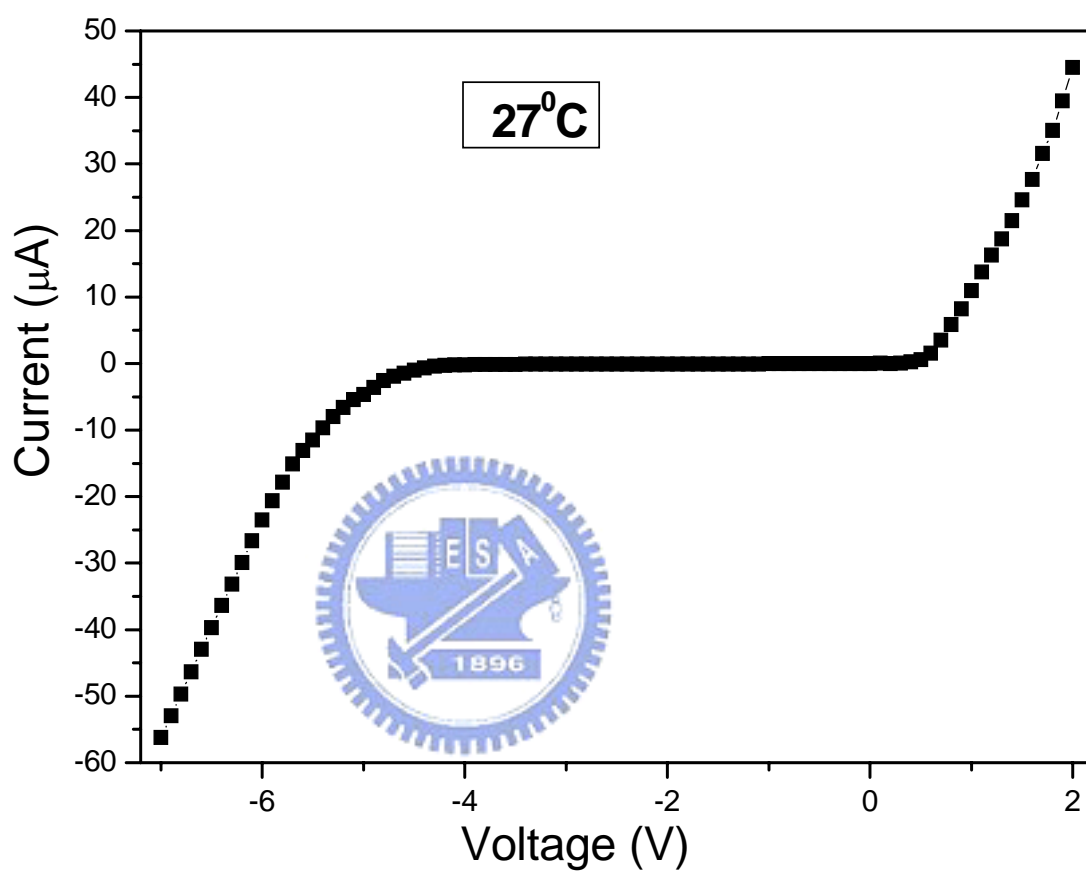


Figure 4.2 I-V characteristics of a  $\text{WO}_3/\text{IrO}_2$  device without Electrolyte.

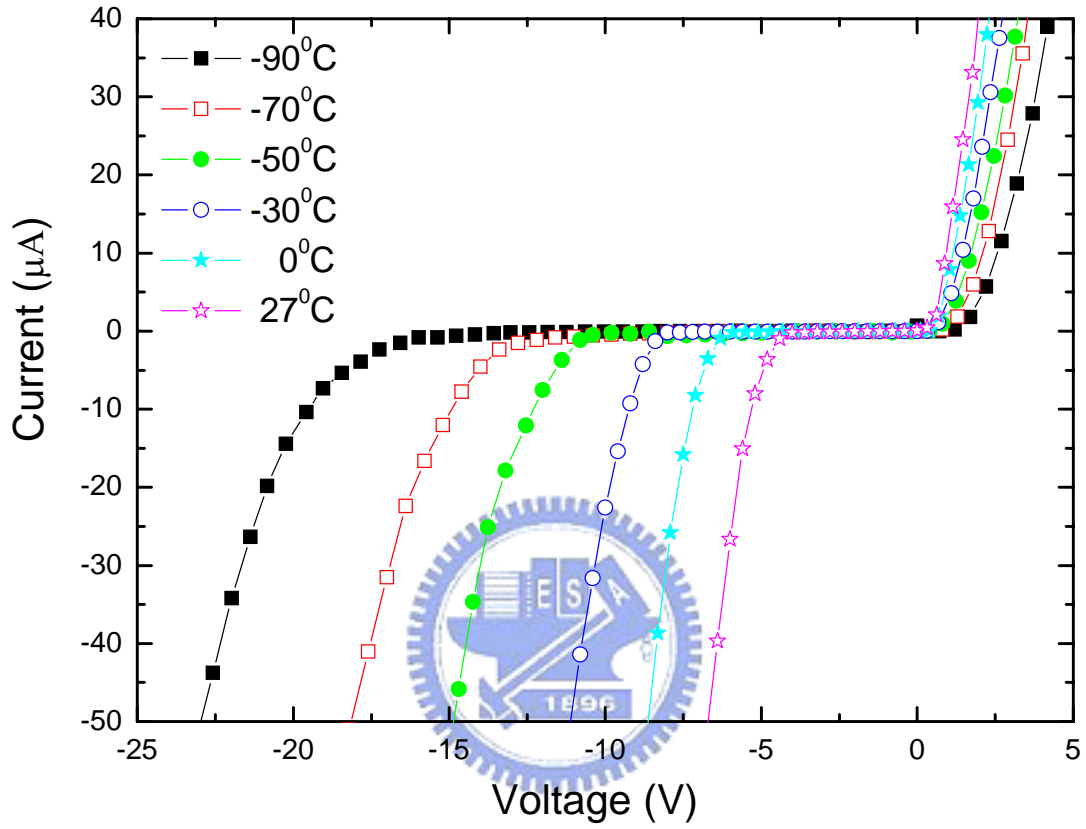


Figure 4.3 I-V characteristics of a  $\text{WO}_3/\text{IrO}_2$  device at low temperature

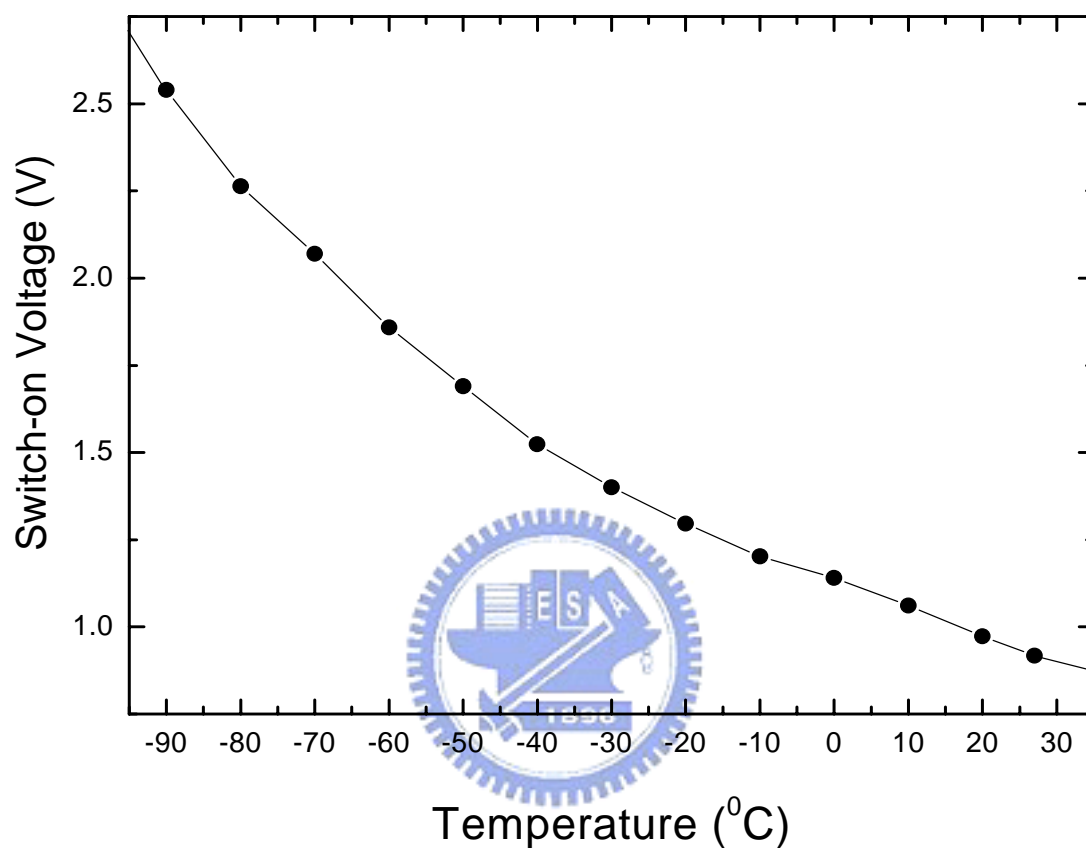


Figure 4.4 The plot of the Voltage vs Temperature at a fixed current of  $10 \mu A$  under forward bias.

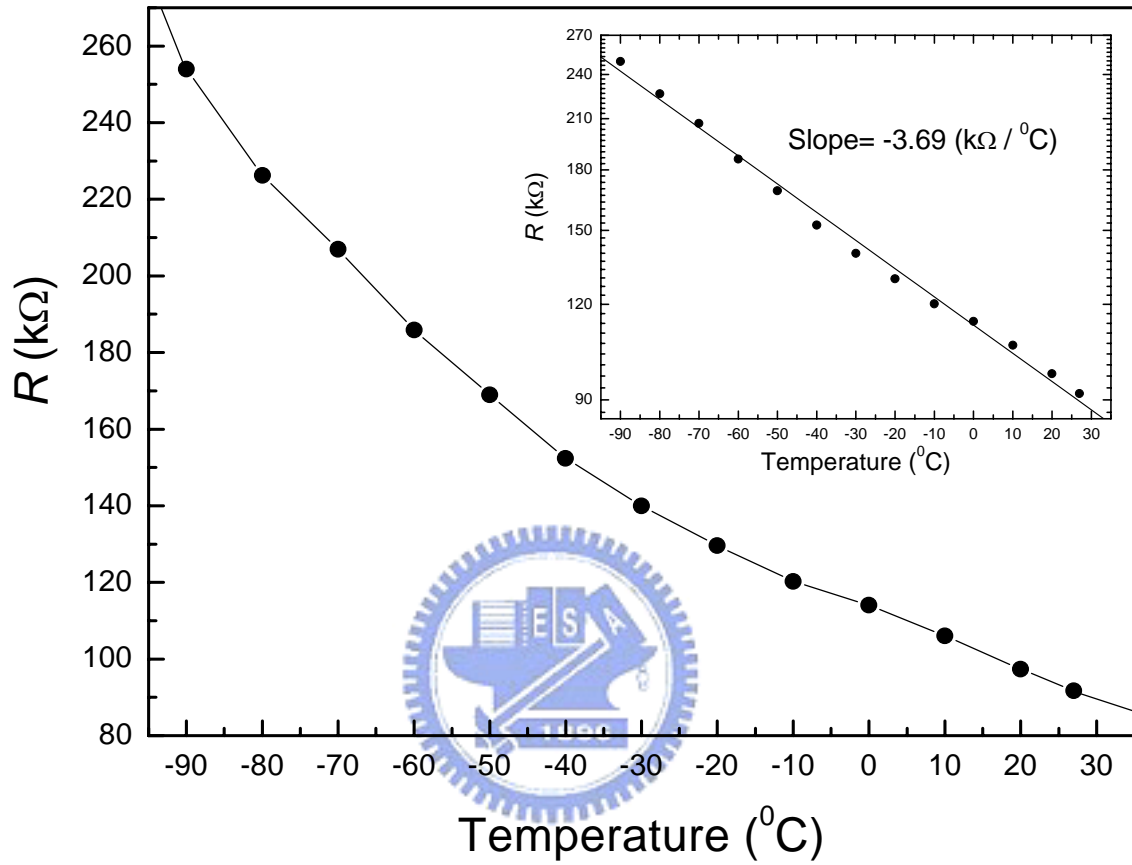


Figure 4.5 The plot of Resistance vs Temperature under forward bias.

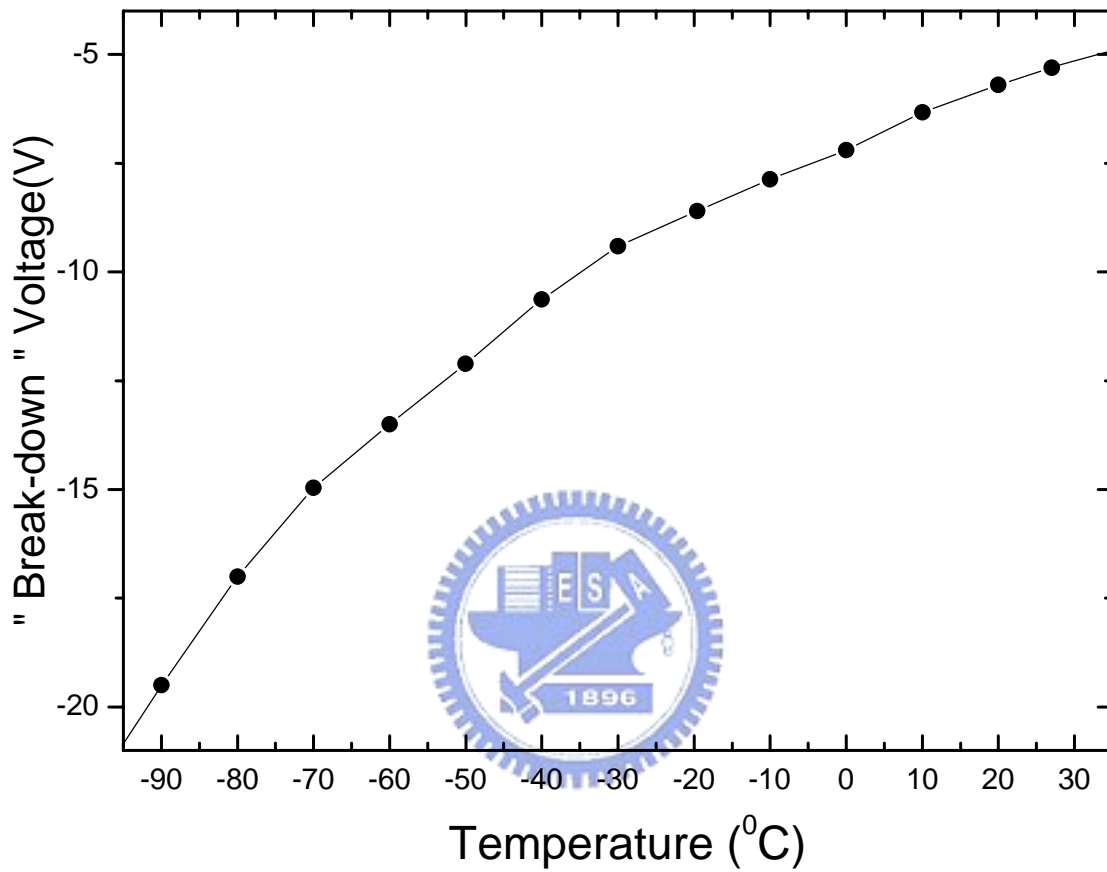


Figure 4.6 The plot of the Voltage vs Temperature at a fixed current of  $-10 \mu\text{A}$  under reverse bias.

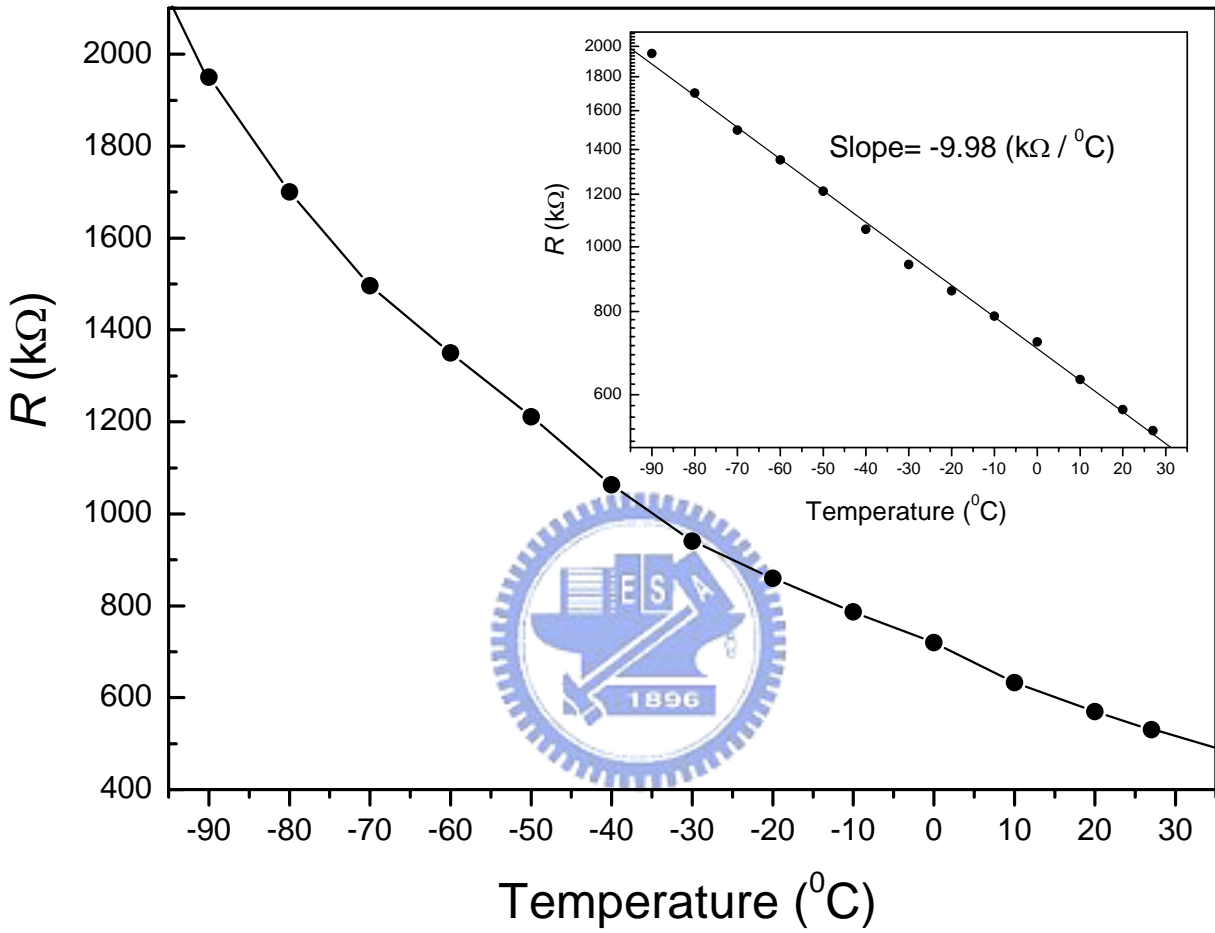


Figure 4.7 The plot of Resistance vs Temperature under reverse bias.

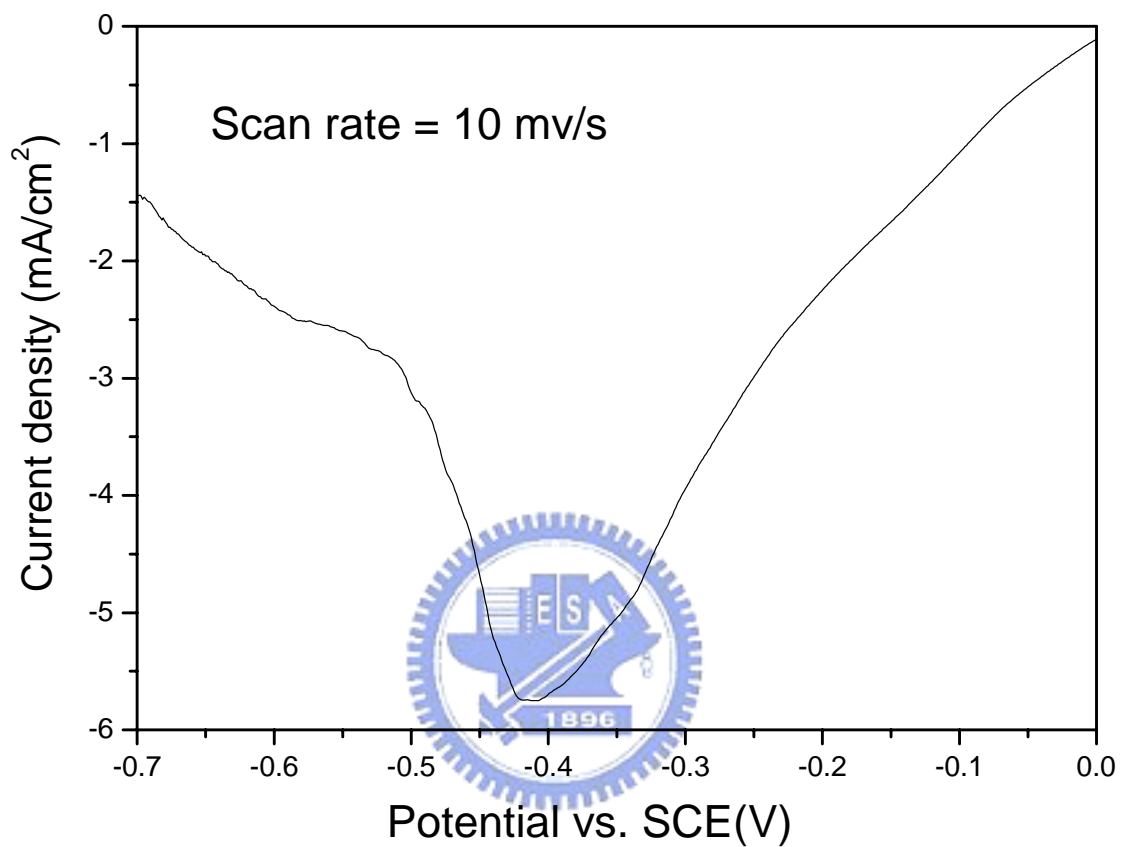


Figure 4.8 Injecting H<sup>+</sup> in WO<sub>3</sub>/IrO<sub>2</sub> diode device.



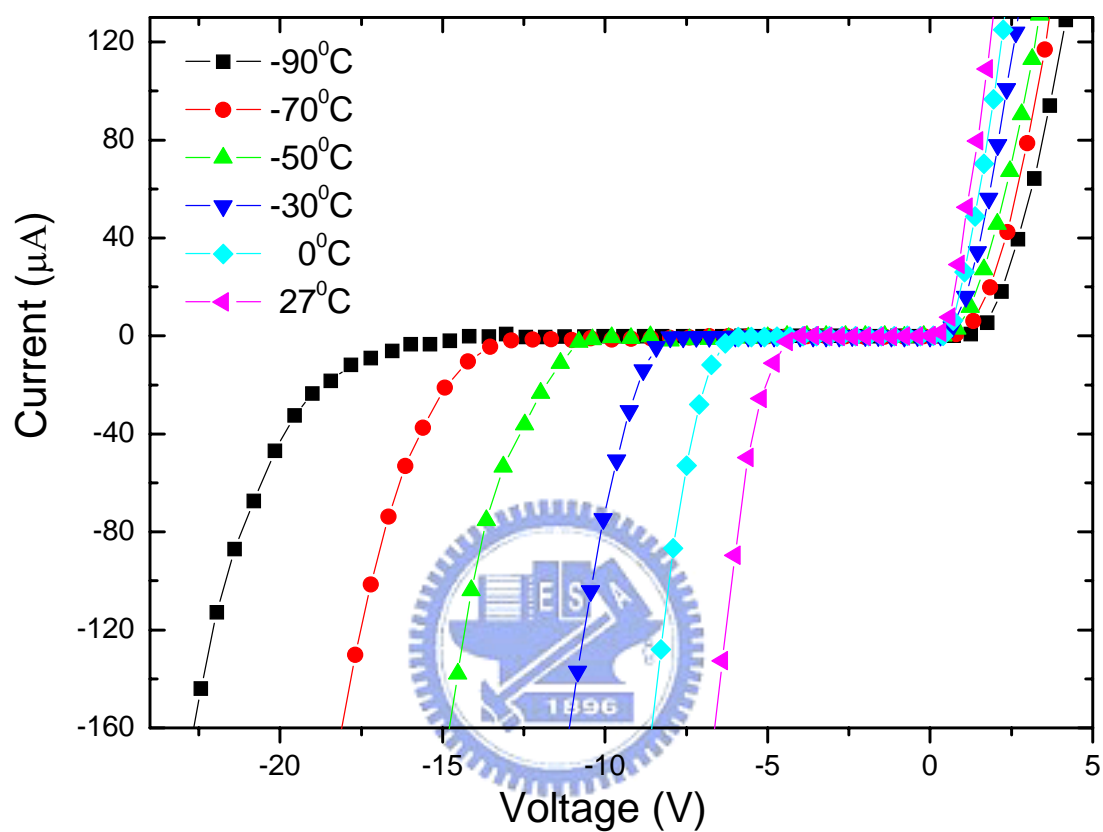


Figure 4.9 I-V characteristics of a WO<sub>3</sub>/IrO<sub>2</sub> device after injecting H<sup>+</sup>.

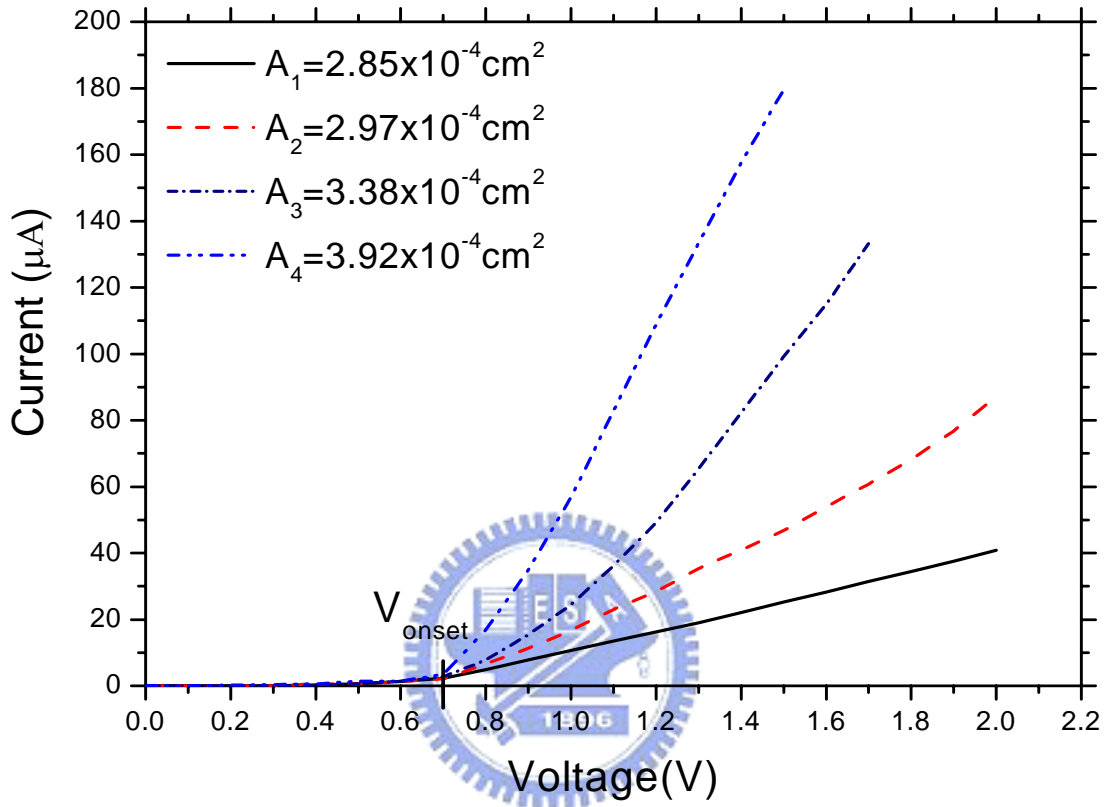


Figure 4.10 I-V characteristics of four different overlap area diodes under forward bias.

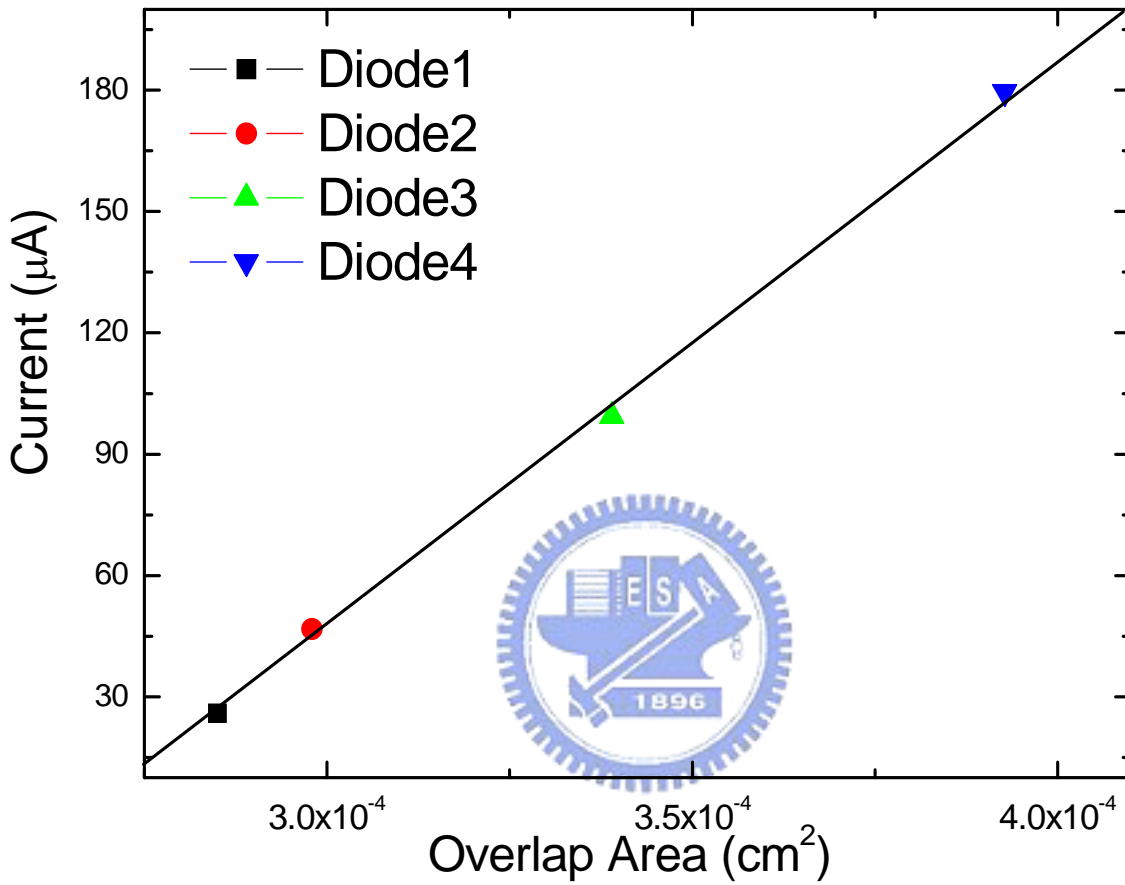


Figure 4.11 The plot of the current vs different overlap area at a fixed voltage of 1.5 V.