

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

奈米複合膜應用於有機電晶體閘極絕緣層之研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2216-E-009-013-

執行期間：94 年 08 月 01 日至 95 年 07 月 31 日

執行單位：國立交通大學材料科學與工程學系(所)

計畫主持人：林鵬

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 95 年 10 月 3 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

奈米複合膜應用於有機電晶體閘極絕緣層之研究

計畫編號：NSC - - -

執行期限：94 年 8 月 1 日至 95 年 7 月 31 日

主持人：林鵬 國立交通大學材料科學及工程系

一、中文摘要

本研究利用溶膠-凝膠法製備聚亞醯胺-五氧化二鉬複合薄膜並探討其物理特性,藉由 MIM 結構量測 I-V 與 C-V 特性得知,複合薄膜之電性質與氧分壓有關聯性。並由 XPS 光譜鑑定聚亞醯胺之亞醯胺化程度與熱處理氣氛之影響程度。並以聚亞醯胺-五氧化二鉬複合薄膜製作有機薄膜電晶體之閘極絕緣層,並探討不同五氧化二鉬之含量對電晶體之載子遷移率、臨限電壓以及開關比之影響,發現電晶體之載子遷移率隨薄膜介電常數升高而增加。

關鍵字：複合膜、複合材料

Abstract

The physical and electrical properties of Ta₂O₅-doped polyimide films prepared by sol-gel processes were investigated in this study. The I-V and C-V behaviors of the hybrid film in a MIM structure were measured. In this study, the electrical conductivity of the hybrid films was found significantly dependent on the partial pressure of oxygen during the thermal treatment of the films. The leakage current densities was related to the degrees of imidization of the films which were demonstrated by the X-ray photoelectron spectroscopy. The Ta₂O₅-doped polyimide films as prepared were tested 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.

Keyword: hybrid film, Ta₂O₅, polyimide, gate insulators of the organic thin film transistors

二、緣由與目的

在微電子產業的發展中,輕薄短小且成本低廉一向是重要的研發方向之一。近年來以有機材料為基礎的有機電子在光電領域上呈現極大的應用前景。有機顯示器的設計概念是在塑膠基板上沈積有機薄膜電晶體 (Organic Thin-film Transistors, OTFTs) 作為顯示器的驅動電路。由於有機薄膜電晶體具有較低之製程溫度,可在低溫直接沈積在塑膠基板上,在製程成本上有很大之優勢,且其機械性質與塑膠基板相容,故相當適合用於可攜式或可撓式顯示器。其元件機制為電洞由源極 (Source) 經由有機半導體 (P type) 流入汲極 (Drain), 而由閘極 (Gate) 電壓來控制在半導體中電流的大小,這便是有機薄膜電晶體的操作機制。該種顯示器可以應用於主動式矩陣驅動的電子書、電子紙張 (electric paper) 或電子識別證。

聚亞醯胺 (polyimide) 為具備上述閘極絕緣層特性需求的有機物之一。聚亞醯胺在半導體製程中的應用大致上可以分為兩個範疇,一個是作為元件的保護層 (passivation), 阻隔大氣中的塵埃、水氣以及 α 射線等影響元件操作; 另一類為層間絕緣層, 利用聚亞醯胺良好的絕緣特性, 作為配線間的絕緣層。聚亞醯胺的介電常數約在 3.2~3.5 之間, 介電損失在 10^{-3} 左右, 另外它具有極佳的耐熱性以及化學穩定性, 故相當適合用來作為電晶體之閘

極絕緣層。

Y. Kato 等人曾經使用聚亞醯胺搭配 pentacene 製作有機薄膜電晶體，發現聚亞醯胺在外加電場約為 2MV/cm 時其漏電流密度約為 $1 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ ，這樣的漏電流特性已經達到電晶體閘極絕緣層的要求。另外 Y. Kato 等人發現，當聚亞醯胺的厚度由 990nm 降低至 540nm 時，電晶體之電子遷移率由 $0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 提升至 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。此由於閘極絕緣層的厚度減少將會提高閘極電容值，而較高的電容將可以在 OTFTs 的通道中吸引較多的載子，將有助於提升電晶體之電子遷移率。但是降低閘極絕緣層厚度來提高電容將會使本身漏電流也跟著提高，故提高閘極電容值較好的方式是提高閘極絕緣層的介電常數。因此提高閘極絕緣層的介電常數可採用高介電奈米氧化物與高分子所做成的奈米複合膜。複合材料之介電常數可藉由以下 Maxwell equation 公式推估：

$$k' = \frac{v_m k'_m \left(\frac{2}{3} + \frac{k'_s}{3k'_m} \right) + v_s k'_s}{v_m \left(\frac{2}{3} + \frac{k'_s}{3k'_m} \right) + v_s}$$

其中 k' ：混合相介電常數； v_m ：主體材料體積函數； k'_m ：主體材料介電常數； v_s ：第二相材料體積函數； k'_s ：第二相材料介電常數。

奈米複合膜應用在 OTFTs 的具體技術指標可綜合成：

- 介電常數 5-8，
- 介電損失 = 0.001，
- 漏電流 = 10^{-9} A/cm^2 ($E=2 \text{ MV/cm}$)。
- 製程溫度 $T = 300$ ，
- 透光度 = 90%
- 與金屬間適當之黏著性

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。1990 年 Angelo 等人，成功的加入 metal/metal oxide 顆粒於聚亞醯胺之中；同年，Nandi 等人成功將 Cr、Fe 之 nanocluster 參雜於 PAA(polyamic acid)

中，隔年，又成功參入 TiO_2 及 SiO_2 等。1994 年 Tripathi 等人利用 Sol-gel 法，將合成之 BaTiO_3 sol 溶液加入經 ammonia 處理過之 polyamic acid salt 中，經量測後發現可將 PI 之介電常數提升至 6。1995 年 Saegusa 提出有機無機混合材料理論，定義 "Hybrid" 屬於分子層次之混合，並提出避免相分離之三種不同鍵結型態：(1) 有機高分子與無機高分子間有氫鍵形成 (2) 有機高分子與無機高分子間有共價鍵形成 (3) 綜合上述二者，又以第三種鍵結結構為最佳。

金屬烷氧化物的反應性與軌域的飽和度有著密切之關係，如 Al、Ti、Zr、Ta、Si 等金屬烷氧化物等，過渡金屬的烷氧化物活性大，導致水解縮合速率不易控制，在反應過程中，容易產生沉澱或相分離，可利用長碳鏈的金屬氧化物為起始劑或加入螯合劑來控制反應速率。本研究利用螯合劑的添加，使反應能避免沉澱與相分離的情況。其中具有 β -diketone (β -二酮) 官能基之螯合劑，可與 PAA 有較佳之互溶性，故本研究選擇 2-4pentandione (乙炔丙酮) 作為鈦金屬螯合劑。

本實驗想藉由添加有機金屬錯合物鉍在聚醯胺酸中，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鉍，而提高整體薄膜的介電常數並且提升薄膜表面的平整度

三、實驗方法：

以溶膠-凝膠法制備 $\text{PAA/Ta}(\text{OEt})_4$ precursor。將 BTDA 以醋酸酐再結晶之，後放入真空烘箱中，於 110°C 、 10^{-2} torr 下烘乾 12 小時；ODA 同樣置入真空烘箱中於 110°C 、 10^{-2} torr 下烘乾 12 小時除水，將處理完成之 BTDA 與 ODA 進行反應 2 小時後完成 15wt% PAA 高分子之製備。再將 $\text{Ta}(\text{OEt})_4$ 與 acac 以比例之莫耳比混合後，加入上述之高分子 PAA 中，反應成 $\text{PAA/Ta}(\text{OEt})_4$ 前驅物。本研究使用之基版為 (100) p 型 4 吋的矽晶片，經標準 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 $1000 \text{ \AA}$

的二氧化矽作為底電極基版。反應中通入純 Ar 以射頻濺鍍法於 SiO_2/Si 基板上鍍 Pt(1000Å)/Ti(300Å)之電極。

將已經濺鍍 Pt/Ti 底電極後的 4 吋晶片做為基板，旋轉塗佈法進行膜層之旋鍍，將旋鍍後之試片放於加熱板烘烤 2 分鐘，接著將試片送入爐管進行退火熱處理，而退火氣氛為氮氣 (N_2) : 99.9%、空氣 ($\text{N}_2:\text{O}_2=4:1$) : 99.9%、氧氣 (O_2) : 99.9% 進行改變後再分別進行比較。

電性量測部分，於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 150 μm 、250 μm 、350 μm 的 Cr 圓點，作為電性量測之上電極，構成 Cr/(PI/Ta₂O₅)/Pt/Ti-金屬/絕緣層/金屬之電容結構。

於 OTFTs 元件測試部分，首先在康寧玻璃上以物理濺鍍方式，鍍上導電薄膜氧化銦錫 (Indium Tin Oxide, ITO)，後以黃光製程的方式製作閘極，再將本研究合成之複合薄膜以旋轉塗佈的方式塗佈於此玻璃上，接著進入爐管空氣氣氛熱處理，後以遮罩方式 (shadow mask) 鍍上有機半導體層、源極和汲極，而源極和汲極的金屬材料為金，完成上接觸 (top contact) 的有機薄膜電晶體。

四、結果與討論

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。如圖一所示：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)，隨著添加量的增加，導致熱裂解溫度的下降。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，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。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鉬複合薄膜，其鍵結的差異。如圖二所示，在空氣氣氛下，不同 Ta₂O₅ 的含量，其在

1780、1720、1370 cm^{-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。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。

而圖三為 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。

利用化學分析電子束 (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA) 儀器來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。圖四為在空氣氣氛熱處理下，不同五氧化二鉬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。結果可知在 PI/Ta₂O₅ 薄膜中並不是全部的乙醯丙酮鉬 (Ta(acac)₅) 都轉換成五氧化二鉬，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。

此外，利用溶膠-凝膠法摻雜有機金屬化合物鉬，在熱處理的過程中，鉬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。

將 1MV/cm 的固定電場對漏電流密度作圖如圖五所示，在 N₂-300 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%五氧化二鉬之後，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，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，就有越多的鉬金屬與 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. 五氧化二鉬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。

由圖六可得知在相同熱處理溫度，不同氣氛下的五氧化二鉬添加量對漏電流密度的關係圖，從實驗結果發現，在 300 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，而其實驗結果如圖七所示。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。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鉬，在熱處理的過程中，鉬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。

聚亞醯胺薄膜的介電損失大約為 0.003，隨著五氧化二鉬添加量的增加，薄

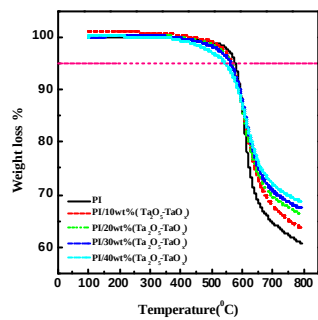
膜介電損失也隨之遞增。如圖八所示，在純聚亞醯胺中的介電損失大約在 0.0034，而當添加量增加到 40wt%時，其介電損失約為 0.03，相差 10 倍。造成介電損失的主因有可能是因為聚亞醯胺與五氧化二鉬極化方向的不匹配，或是在五氧化二鉬與聚亞醯胺中存在有一介面，此介面層導致介電損失。

藉由由 $I_{DS}-V_{DS}$ 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，圖九分別是使用 PI-10wt% Ta_2O_5 複合薄膜絕緣層的 $I_{DS}-V_{DS}$ 特性。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} 。

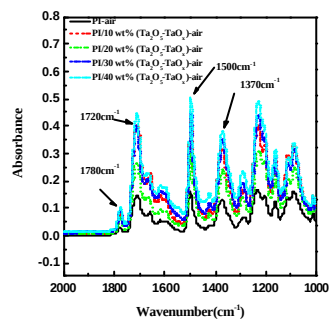
五、結論

結論：

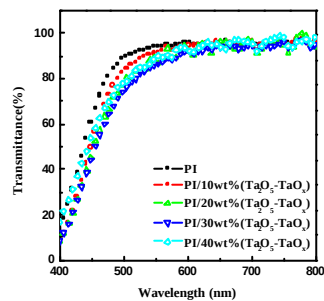
1. PI/ $(Ta_2O_5-TaO_x)$ 薄膜在含氧量越高的氣氛中退火越容易裂化，且薄膜的耐熱性有隨 $Ta_2O_5-TaO_x$ 的添加量增加而下降的趨勢。
2. PI/ $(Ta_2O_5-TaO_x)$ 薄膜的漏電流會隨著摻雜量的增加而增加。
3. 在退火溫度為 300 下，PI/ $(Ta_2O_5-TaO_x)$ 薄膜的漏電流在氧氣中最高，由於在氧氣的亞醯胺化程度最小，導致有游離電子的產生，因此漏電流密度較高。
4. X 光光電子光譜儀 (XPS) 可鑑定聚亞醯胺薄膜之亞醯胺化程度，並發現熱處理氣氛影響亞醯胺化程度，故可得知薄膜之漏電流與亞醯胺化程度有關。
5. 利用本實驗複合薄膜作成有機薄膜電晶體之介電層，由 $I_{DS}-V_G$ 關係圖中得知，隨著添加量的增加，載子移動率隨著介電常數增加而遞增，因此 I_{DS} 也隨之上升。



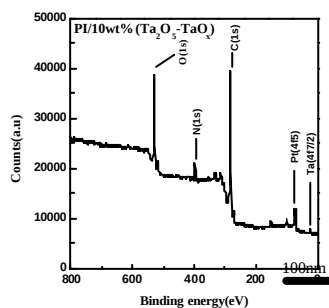
圖一：PI/Ta₂O₅-TaO_x 複合薄膜之熱重分析圖



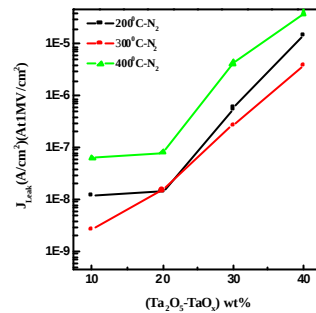
圖二 PI/Ta₂O₅-TaO_x 複合薄膜之 IR 吸收圖



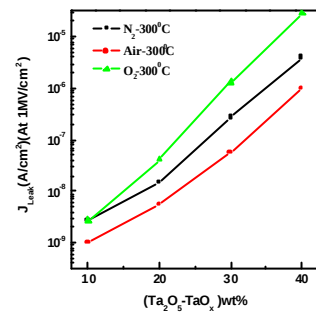
圖三 PI/Ta₂O₅-TaO_x 複合薄膜之 UV 圖



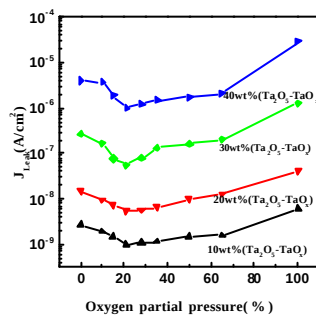
圖四 10wt% (Ta₂O₅-TaO_x)-air XPS 光電子分析圖譜



圖五 氮氣下不同溫度之漏電流密度與添加量圖

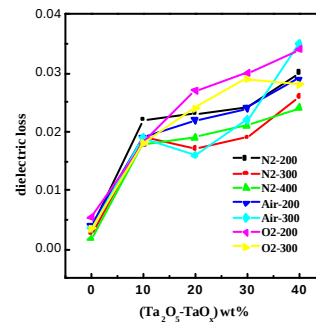


圖六相同溫度不同氣氛漏電流密度與添加量之圖

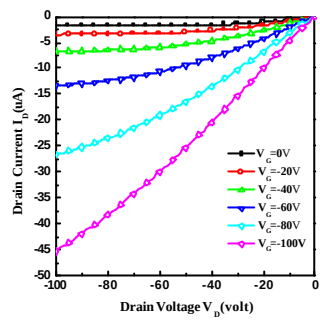


圖七 PI/Ta₂O₅-TaO_x 在不同氧分壓下熱處理條件

300 之漏電流密度與加量關係圖



圖八介電損失與添加量關係圖



圖九閘極絕緣層為 PI/10wt% (Ta_2O_5 - TaO_x)之 OTFT
的 I_D - V_D 特性