

有機薄膜電晶體微結構分析 技術開發

Development of Microstructure Analysis in Organic Thin-film Transister

溫景發 J.F. Wen ; 田大昌 T.C. Tien ; 羅聖全 S.C. Lo ;
黃宏勝 H.S. Huang ; 鄭信民 H.M. Cheng ; 林明為 M.W. Lin ;
工研院工業材料研究所 MRL / ITRI

胡堂祥 T.S. Hu ; 何家充 J.C. Ho ;
工研院電子工業研究所 ERSO / ITRI

摘要

平面顯示器的發展日益精進，從技術成熟的液晶顯示器(LCD)，到受人期待被譽為夢幻顯示器的有機發光顯示器(OLED)，都還存在著其自身無法克服的缺點：如本身並非主動發光元件，需要良好的驅動元件提供較低的起始電壓(V_{th})，以及需要較佳的工作頻率以滿足動態畫面顯示的需求。因此有機薄膜電晶體(OTFT) 在高階可撓式顯示器應用時，便是此驅動元件的關鍵技術，而目前五苯(Pentacene)有機薄膜電晶體為 OTFT 中最廣為應用的一種，故五苯有機薄膜結構及介面反應便成為目前熱門之研究課題。本文將介紹製備良好的 OTFT 剖面結構，同時利用各種微結構分析技術如 AFM、TFXRD 及 AES 等來探討 Pentacene 薄膜成長與基板介面之關係，進而提供製程時所須的參數調整及條件設定，來達成降低成本及提升高頻工作效率的目標。

Abstract:

The development of the flat display is aggressive in the last two decades. Low threshold voltage (V_{th}) and high working frequency are required from the well-defined liquid crystal display (LCD) to the expected as the fantasy display-organic light emitted display (OLED). Therefore, pentacene organic thin film transistor (OTFT) could provide the highest mobility is the key technology in the high level flexible display. In this topic, we will introduce the clear cross-section structure of

OTFT and investigate the interfacial reactions between the pentacene thin film and the different substrate by using atomic force microscopy (AFM)、thin film X ray diffraction (TFXRD)、Auger electron spectroscopy (AES), etc. In order to provide the adjustment parameters of the manufacturing process to reduce the cost and promote high working frequency.

關鍵詞

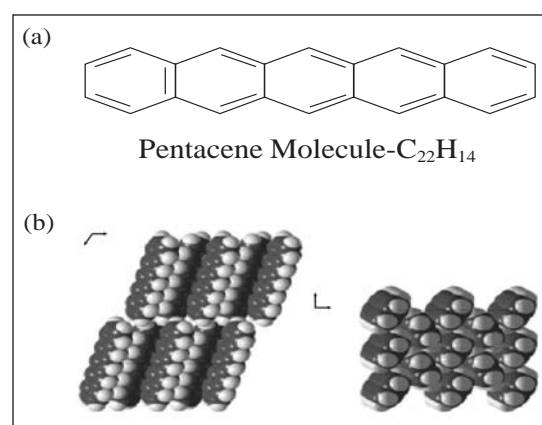
五苯(Pentacene)、有機薄膜電晶體(OTFT)、多功能歐傑電子顯微鏡(FE-AES)、薄膜X光繞射儀(TFXRD)、原子力顯微鏡(AFM)、雙粒子束聚焦式離子束顯微切割儀(DB-FIB)、場發射穿透式電子顯微鏡(FE-TEM)

前言

在傳統的薄膜電晶體製程，都以無機材料（如矽、銻）為主，主要原因在於有機半導體的載子移動率(Mobility, μ)相對於無機材料而言，相差達 3 個 Order 以上，因此有機薄膜電晶體在高頻工作的表現無法達到如無機電晶體般的優異；目前在有機薄膜電晶體材料中，以五苯薄膜的載子移動率最佳，達到 $3.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}^{(1)}$ ，此水準已與非晶矽(Amorphous Silicon)一樣或更好。因此，其分子排列方式、薄膜結構以及與基板介面鍵結反應等關係，將是值得研究探討的課題。

最常使用的 Pentacene 薄膜製作方式是以蒸鍍法將 Pentacene($\text{C}_{22}\text{H}_{14}$)分子蒸鍍在基板上，（圖一 是 Pentacene 的分子式及結構圖⁽²⁾）；然而基板材質不同、基板溫度高低、Pentacene 蒸鍍速率快慢以及 Pentacene 厚度，都會影響 Pentacene 晶粒大小以及薄膜相與塊體相之

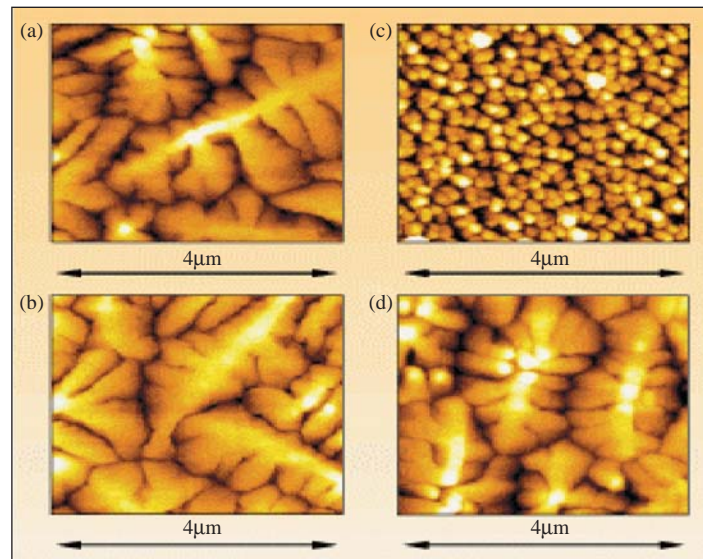
比例。文獻中指出，在室溫時蒸鍍 Pentacene 分子將會平躺在基板上，當基板溫度在 60°C 以上蒸鍍，Pentacene 分子將會直立成長在基板上⁽³⁾；圖二以 AFM 觀察在不同的基板材質成長時，基板材質的平整度(RMS)會影響 Pentacene 晶粒的大小⁽⁴⁾，以圖二(a)及圖二(c)為例，分別以熱蒸鍍法成長的 SiO_2 及 Pd 的基板，RMS 分別是 1\AA 及 5.4\AA ，Pentacene 薄膜的晶粒大小就有顯著的不同，RMS 值



▲圖一 (a)Pentacene 分子式；(b)Pentacene 結構圖

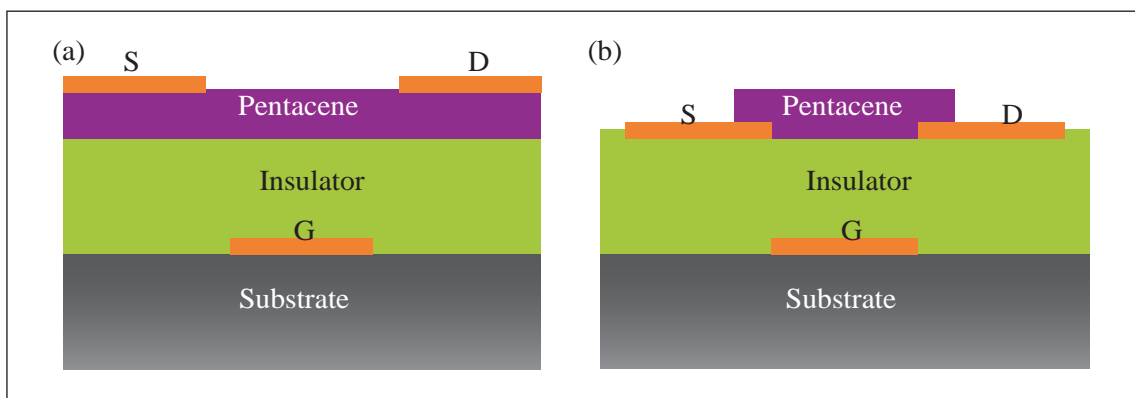
較小者，Pentacene 薄膜晶相越完整；Pentacene 薄膜在初期成長模式是以薄膜相(Thin-Film Phase)之分子排列結構呈現⁽⁵⁾，隨著厚度增加，排列結構會轉成以塊體相(Bulk Phase)成長，此時載子移動率也隨之減少，並且顯示載子傳輸在 Pentacene 薄膜中薄膜相之排列結構較塊體相合適⁽⁶⁾，Pentacene 薄膜相與塊體相之排列結構（圖請參本期第 20 頁的圖三）⁽⁵⁾，皆屬於三斜晶系，其相關單位晶胞的晶軸長度在薄膜相為 $a=5.916\text{\AA}$ ， $b=7.588\text{\AA}$ ，and $\gamma=89.95^\circ$ ， $c=14.4\text{\AA}$ ， 15.0\AA and 15.4\AA ；塊體相為 $a=6.266\text{\AA}$ ， $b=7.775\text{\AA}$ ，and $\gamma=84.684^\circ$ ， $c=14.1\text{\AA}$ 。

有機薄膜電晶體最常應用的結構可分為 Top Contact OTFT 及 Bottom Contact OTFT 兩種，其結構圖如圖三，在本文中所使用的有機薄膜電晶體元件為



▲圖二 利用 AFM 量測 Pentacene 薄膜蒸鍍在不同基板上的晶粒大小(a)熱蒸鍍法成長之 SiO_2 ；(b)離子束濺鍍之 Pd；(c)熱蒸鍍法成長之 Pd 以及(d)離子束濺鍍之 SiO_2

工研院電子所設計製造的 Bottom Contact 結構，是以化學氣相沈積法(CVD)製作 300nm 厚度的 SiO_2 作為絕緣層，再以濺鍍(Sputter)的方式製作厚度各為 100nm 的 ITO 作為閘極(Gate Electrode)、集極(Drain electrode)以及源極(Source Electrode)，最後以 Evaporation 的方式蒸



▲圖三 常見的 OTFT 結構，(a)Top Contact OTFT；(b)Bottom Contact OTFT



鍍厚度為100nm的Pentacene 薄膜作為載子傳輸的通道(Channel)，此通道的長短將會影響載子移動率的大小，當通道越長時載子移動率越高，主要是因為Pentacene 在電極附近沉積時晶粒較小，載子傳輸受到邊界條件的影響較多，移動率較低，因此通道越長時，此因素影響所佔比例則下降，載子移動率就會相對性地增加。以下將分別以工研院內奈米中心共同實驗室的各種結構分析儀器，包括：多功能歐傑電子顯微鏡(FE-AES)、薄膜 X 光繞射儀(TFXRD)、原子力顯微鏡(AFM)、雙粒子束聚焦式離子束顯微切割儀(DB-FIB)以及場發射穿透式電子顯微鏡(FE-TEM)，對於 Pentacene TFT 結構中，各膜層的品質、鍵結方式、分子排列方式以及結構的完整性進行分析探討，以確定此 OTFT 的製程條件，並對優缺點提供改良之建議。

有機薄膜電晶體微結構分析技術

一、多功能歐傑電子顯微鏡(FE-AES)

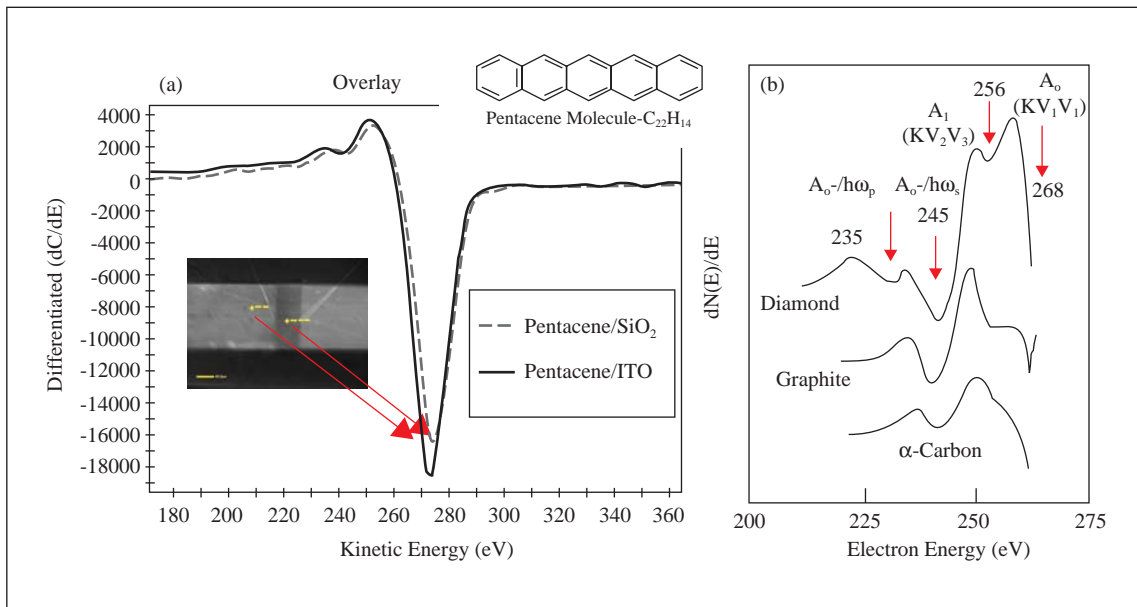
歐傑電子顯微鏡(AES)利用電子鎗之電子束撞擊物體表面，偵測所激發出來的歐傑電子，由歐傑電子形成之能量來判定元素，歐傑電子可從樣品表面出來，而沒有損失能量之歐傑電子深度很淺，一般只能偵測到物體表面約 5nm 深的原子層，所以利用歐傑電子儀，可以用來分析薄膜成分與結構、材料表面成分、元素縱深分佈圖

(Depth Profile) 等。缺點為電子束引進之電荷聚集(Charging)現象使得絕緣體分析較為困難；AES 優點除了上述之外，其影像解析度最佳可到 5nm，而歐傑電子化態分析，在工業上尚可作故障分析、微粒分析、污染分析等，在工業界應用相當廣泛。

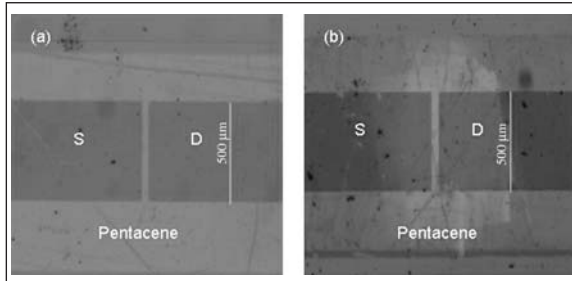
FE-AES 主要用途為多材質奈米材料分析，可進行 0.1 奈米至數微米深度之非破壞性表面分析，對於原子能階、功函數研究及單原子 / 分子層之元素、含量、厚度、化學態、介面及縱深進行分析，其成份影像解析度達到 7nm，是目前較佳之表面分析儀器，因此可對材料表面鍵結種類、比例、表面結構及同素異形體進行鑑定分析。圖四(a)是以 AES 對 OTFT 元件進行碳原子的歐傑電子分析，所量測的點分別是 Pentacene 在電極以及載子傳輸的通道上，意即 Pentacene 在 ITO 以及 SiO₂ 兩種不同基板表面上進行檢測，對照圖四(b)碳原子同素異形體的歐傑電子能譜圖，可發現 OTFT 的歐傑電子能譜圖近似於 α -Carbon 的能譜圖，因此此時的 Pentacene 是一個非結晶形相 (Amorphous)；然而當電子束照射的時間過長，將會對 Pentacene 薄膜產生影響，在電子束轟擊處的 Pentacene 薄膜明顯變薄如圖五所示。

二、薄膜 X 光繞射儀(TFXRD)

X 光繞射儀是材料研發中非常普遍被使用的非破壞性量測設備，用來鑑定



▲圖四 (a)OTFT的碳原子歐傑電子能譜圖；(b)碳原子同素異形體的歐傑電子能譜圖 (交大潘扶民提供)

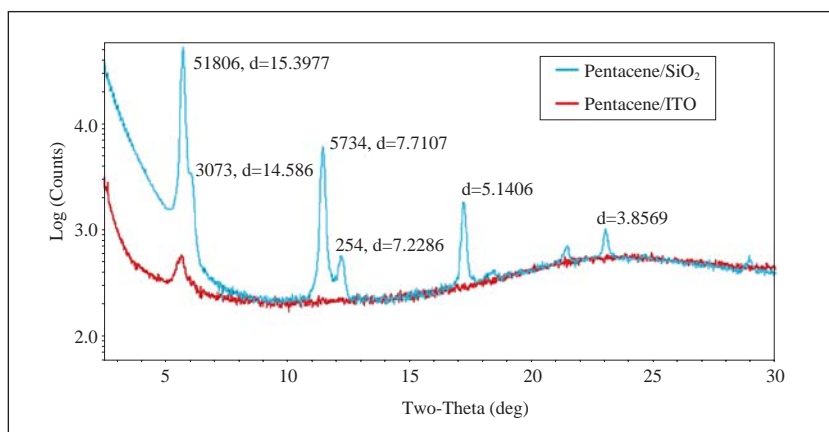


▲圖五 光學顯微鏡觀察 Pentacene 薄膜在 AES 實驗前後變化(a)實驗前；(b)2hr 的時候 (彩色圖請見目錄頁)

固態材料的結晶晶相。工研院奈米中心的多功能薄膜 X 光繞射儀，不僅能鑑定高品質的多層磊晶薄膜晶相，也能執行奈米粉末的 X 光繞射。此設備並搭配有微針孔與升溫載台，可從事材料的微區晶相鑑定，以及變溫相變化實驗。利用低角度入射薄膜樣品，量測 X 光全反射 (Xray Reflectivity) 技術，可用來分析多層膜的膜厚、密度、界面粗糙度，或分

析低介電係數薄膜材料的孔洞率等。因為 X 光波長為原子等級，利用反射率來分析材料膜厚，要比一般用光學干涉儀量測來得準確，此方法可偵測總厚度 2 至 1000 奈米的多層膜，厚度量測上誤差最小可精準到小於 0.06% (視樣品情形而定)。高解析度的搖擺曲線 (Rocking Curve) 可用來量測磊晶薄膜的結晶品質、化學組成、各層厚度及界面粗糙度；配合載台相對位置移動與電腦的自動分析，更可做晶片上區域映象比對 (Area Map)。極圖 (Pole Figure) 量測可分析材料優選晶面成長的織構 (Texture) 現象。低掠角繞射 (Grazing Incidence Diffraction) 可以分析鍍膜材料不同深度的結晶結構及晶粒大小。

圖六是分別對 Pentacene 在 ITO 以及 SiO₂ 兩種不同基板表面上進行 XRD 檢測的 2θ 圖，Pentacene 在 SiO₂ 表面上的



▲圖六 ITO 以及 SiO₂ 兩種不同基板表面上之 Pentacene-XRD 圖

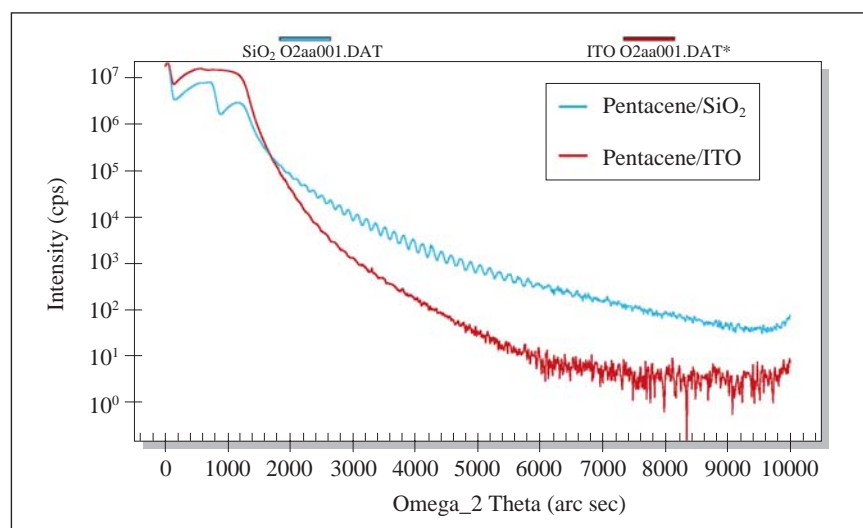
XRD 發現(110)、(200)及(210)有繞射峰的存在，且可清楚地分辨出薄膜相($d=15.3977\text{\AA}$)及塊體相($d=14.586\text{\AA}$)，同時量測出此時的薄膜相與塊體相的比例約為 20/1，因此推論 Pentacene 薄膜厚度為 100nm 時，其分子排列方式是以薄膜相為主。換句話說，在通道處的載子移動率相當地高；然而在 ITO 表面並沒有發現如同 SiO₂ 表面上的繞射峰圖譜，此原因可能與基板材質的表面平整度有關。而分別對於 Pentacene/ITO 以及 Pentacene/SiO₂ 兩種界面進行 X 光反射(Xray Reflection, XRR)檢測，發現當物體表面平整度較佳時，小角度入射光的反射會趨於全反射狀態，將產生明顯且規律

的震盪頻率；若是表面較為粗糙時，反射光則會相互干涉而抵銷，無法產生震盪頻率波形，如圖七所示，當 Omega_2 Theta 介於 2500~ 6000 之間 ($1\sim 3^\circ$)，Pentacene/ITO 介面並沒有明顯的反射震盪波

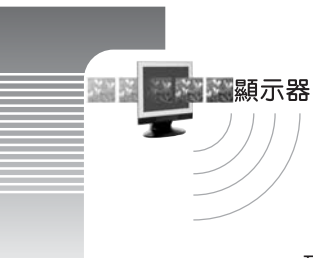
形，推論 ITO 表面較為粗糙且與 Pentacene 鍵結穩定力較弱，因此在 XRD 光譜圖上就無法產生繞射峰圖譜。

三、原子力顯微鏡(AFM)

原子與原子因距離近時會產生引力及斥力兩種原子力，一般利用探針與樣品固定距離範圍內之原子力，以雷射反射原理，偵測探針之高低起伏，掃描後



▲圖七 Pentacene/ITO 及 Pentacene/SiO₂ 之 XRR 光譜圖

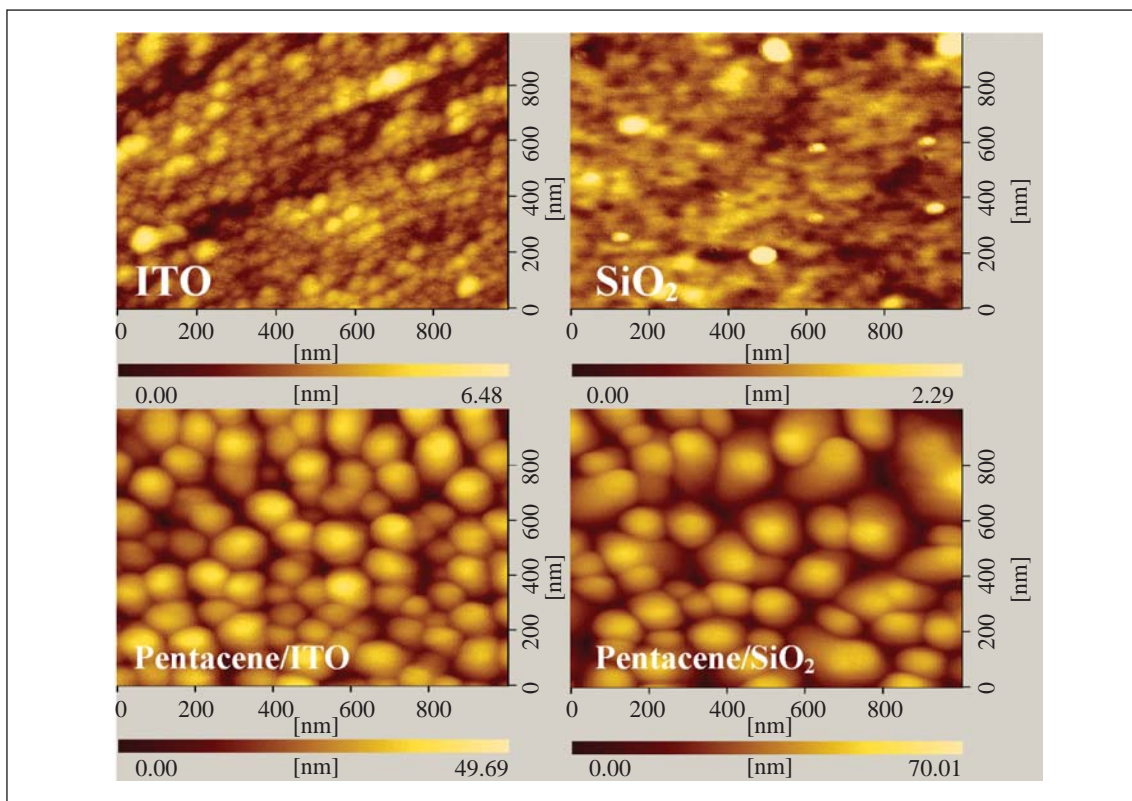


形成影像，即是原子力顯微鏡成像之原理。AFM 是藉由探針尖端和樣品表面的原子吸力或斥力作用，使懸桿彎曲或偏折，進而產生 AFM 影像。AFM 可在空氣中量測，而且可分析非導體樣品，成為目前最方便，使用最廣泛的 SPM。由於影像之成像是藉由探針尖端和樣品表面的原子力，所以探針之良窳、樣品之表面狀況為成像之主要控制因素；適當之探針及樣品表面之清潔是實驗時必備的；不良之探針及樣品表面將造成無法下針或影像失真。

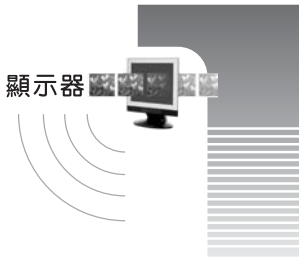
原子力顯微鏡是分析材料表面形態、粗糙度及薄膜厚度量測的最佳儀器，本部門的 AFM 最大掃描尺度達到 100 μm

Scan Cell，各種掃描模式的解析度分別可達：Tapping Mode < 5nm Radius Tip、Non-contact Mode < 5nm Radius Tip、Contact Mode < 10nm Radius Tip，且其影像解析度至 10nm、Z 軸解析至 0.1nm，經由如此高解析度影像分析量測可完整展現材料表面最真實的狀態。

經由 XRD 及 XRR 的實驗結果，我們推論 ITO 的表面較為粗糙，此基板表面的粗糙將影響 Pentacene 與 ITO 的鍵結，對於 Pentacene 薄膜的晶粒大小也有密切關係，如圖八所示，SiO₂ 與 ITO 的 AFM 表面影像可發現 SiO₂ 的表面較為平整，而 ITO 的表面有顆粒狀的結晶較為粗糙；當我們觀察 Pentacene/SiO₂ 與



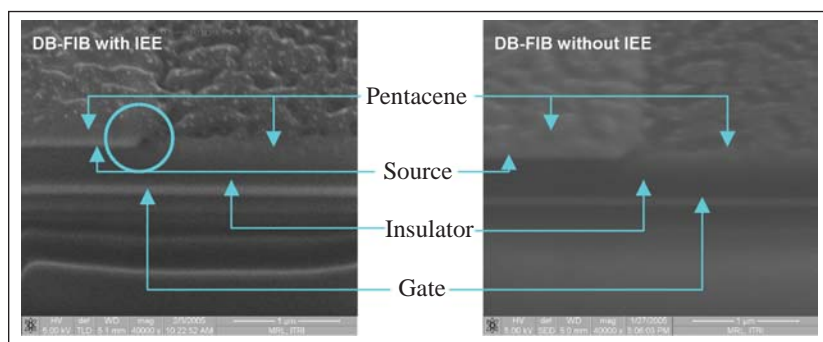
▲圖八 ITO、SiO₂、Pentacene/ITO 及 Pentacene/SiO₂ 之 AFM 影像



Pentacene/ITO 的表面時，Pentacene 薄膜的晶粒大小在 Pentacene/SiO₂ 約為 $2.305 \times 10^4 \text{ nm}^2$ ，大於在 Pentacene/ITO 的晶粒大小 $1.401 \times 10^4 \text{ nm}^2$ ，此 AFM 影像說明了 Pentacene/SiO₂ 界面鍵結較佳，同時也再一次證明了基板表面平整度對於 Pentacene 薄膜晶粒大小的重要性。

四、雙粒子束聚焦式離子束顯微切割儀(DB-FIB)

本儀器為工研院奈米中心奈米材料蝕刻、蒸鍍、加工、操控、分析與檢測之儀器，主要用途為奈米材料之奈米尺度定點切割、選擇性的材料蒸鍍、強化性蝕刻或選擇性蝕刻、蝕刻終點偵測、奈米尺度操控、奈米尺度之高解析影像觀測。在探討 OTFT 之材料界面、電性或是製程條件時，最有力的證據便是分析其剖面微結構，但因為有機薄膜易受破壞，造成 Bulk 及剖面試片不易製作，而利用氙(Xe)氣輔助之 Ion Etch Enhancement(IEE)蝕刻聚焦離子束(DB-FIB)，便是製作 Bulk 及剖面試



▲圖九 OTFT 剖面試片—左圖與右圖為分別有與無 IEE 輔助之試片，IEE 切割之 OTFT 剖面可清楚看出在 Source 端有 Over Etching 現象

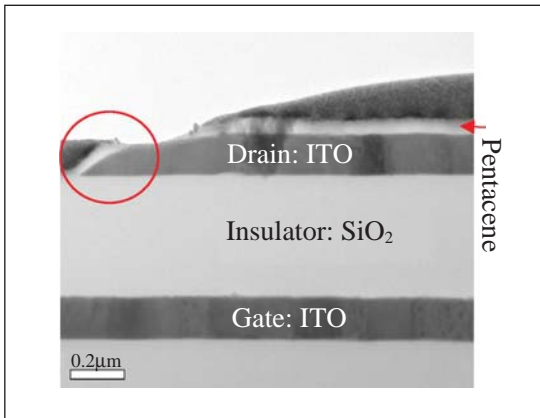
片的最佳利器，圖九為 OTFT Bulk 剖面切割影像，右圖與左圖分別為有使用與無使用 IEE 輔助製備之 OTFT 剖面圖，IEE 切割之 OTFT 剖面可清楚看出在源極(Source)端有 Over Etching 現象。此 OTFT 之 IEE-FIB 剖面製作技術對於探討 OTFT 之材料與製程對薄膜結構影響時，可提供一強而有力之證據。

五、場發射穿透式電子顯微鏡(FE-TEM)

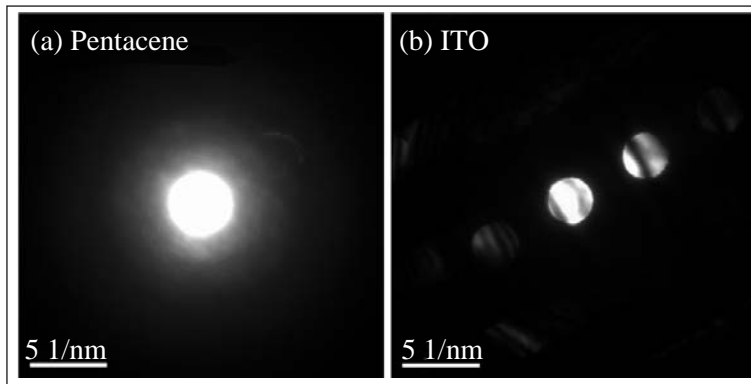
場發射穿透式電子顯微鏡可同時分析材料影像、微結構、成份、鍵結等訊息。本儀器包含原子級解析率(0.19nm)之高解析影像(High Resolution Lattice Image)分析能力、配有 X 射線能量散佈分析儀(EDX)、電子能量損失光譜儀(EELS)、附有高角度環狀偵測器(High-Angle Annular Detector)之掃描影像觀測元件(Scanning Image Observation Device, STEM)、數位掃描影像擷取系統(Digiscan Image Acquisition System)。

利用 FIB 製備之薄試片經由 TEM 觀

測如圖十所示，可以清楚看見 Bottom Contact OTFT 結構在集極依然可見 Over Etching 現象，各膜層與膜層之間清晰可辨，檢定出各膜層的實際厚度，Pentacene 約為 100nm、ITO 約為



▲圖十 OTFT結構-FIB薄試片之AFM影像，在 Drain 處依然有 Over Etching



▲圖十一 NBD 影像圖：(a)Pentacene：光暈現象為非結晶相；(b) ITO：結晶相

200nm、SiO₂ 約為 500nm，對於薄膜的蒸鍍參數調整以及製程條件的設定可提出建議及改善，同時我們對 Pentacene 及 ITO 進行 Nanobeam Diffraction (NBD) 光譜圖分析，如圖十一，可以得知 Pentacene 的 NBD 圖有光暈現象產生，此現象是屬於非結晶相物質才有的特性，且與 AES 能譜圖分析結果一致；而 ITO 的 NBD 圖則是清晰有序的光點，此為結晶相物質的特性，與 ITO 之 AFM 影像結果對照可知 ITO 薄膜是以結晶的方式成長。

結語

製程條件的設定將影響有機薄膜電晶體的特性，基板的平整度對有機薄膜的型態(Morphology)具有關鍵性的影響，因此絕緣層及電極的製作就要選擇較平整的鍍膜條件，運用不同的蒸鍍方式及後續處理，有機薄膜電晶體的電性即會產生不同的變化，而微結構研究為控制材料與製程條件之關鍵，可對於整體有機薄膜電晶體的介面、結構、載子移動率及電性

作深入探討。未來在高階可撓式顯示器開發時，可提升及改進其高頻動態顯示特性所需要的研發技術，並提供一正確且良好的研發目標。

誌謝

感謝工研院奈米中心共同實驗室檢測儀器之支援，及經濟部技術處提供本文相關計劃研究經費，特此誌謝。

參考資料

1. J.H. Schan. et. al. "On the Intrinsic Limits of Pentacene Field-effect Transistors", *Organic Electronic*, Vol. 1, No. 1, p.57.
2. Ursula Haas, "Growth process control of pentacene thin films and its application in full organic thin film transistors" *Polytronic 2004*, Institute of Nanostructured Materials and Photonics (NMP), Joanneum Research, Austria.
3. Meyer zu Heringdorf *et al.*, *Nature*, vol. 412 p.517, 2001.
4. Klauk *et al.*, *Solid State Tecnology*, p.63 1999.
5. Sandra E. Fritz, Stephen M. Martin *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* on February 17, 2004.
6. D. Knipp, a) R. A. Street *et al.*, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS VOLUME 93, NUMBER 1 1 JANUARY 2003*.