



(21)申請案號：100144798

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 06 日

(51)Int. Cl. : *H01L31/0256(2006.01)**H01L31/18 (2006.01)*

(71)申請人：國立交通大學(中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)

新竹市大學路 1001 號

(72)發明人：陳方中 CHEN, FANG CHUNG (TW)；林書丞 LIN, SHU CHENG (TW)

(74)代理人：黃孝惇

(56)參考文獻：

US 2010/0147386A1

F. C. Chen, S.C. Chien and G. L. Cious. "Highly sensitive, low voltage, organic photomultiple photodetectors exhibiting broadband response" Applied Physics Letters 97, 103301 (2010)

審查人員：王敬雅

申請專利範圍項數：3 項 圖式數：5 共 0 頁

(54)名稱

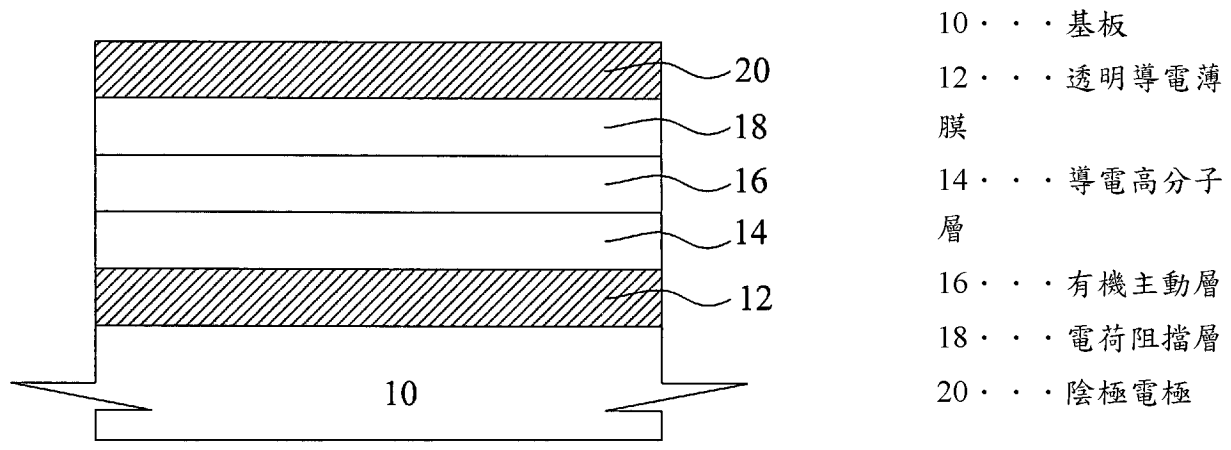
提高光偵測度之光偵測元件及其形成方法

PHOTODIODE DEVICE FOR IMPROVING THE DETECTIVITY AND THE FORMING METHOD THEREOF

(57)摘要

一種光偵測元件之形成方法，包括：提供基板；在基板上形成透明導電薄膜；在透明導電薄膜上形成導電高分子層；在導電高分子層上形成有機主動層；在有機主動層上形成電荷阻擋層；以及在電荷阻擋層上形成陰極金屬。

A method for forming the photodiode device is provided. The method includes providing a substrate. A transparent conductive film is formed on the substrate. A conductive polymer is formed on the transparent conductive film. A photoactive layer is formed on the conductive polymer. A charge blocking layer is formed on the photoactive layer. Finally, a cathode metal is formed on the charge blocking layer.



第 1 圖

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100144798

※申請日：100.12.06

※IPC分類：H01L 31/0256 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

提高光偵測度之光偵測元件及其形成方法 / Photodiode device for improving the detectivity and the forming method thereof

二、中文發明摘要：

一種光偵測元件之形成方法，包括：提供基板；在基板上形成透明導電薄膜；在透明導電薄膜上形成導電高分子層；在導電高分子層上形成有機主動層；在有機主動層上形成電荷阻擋層；以及在電荷阻擋層上形成陰極金屬。

三、英文發明摘要：

A method for forming the photodiode device is provided. The method includes providing a substrate. A transparent conductive film is formed on the substrate. A conductive polymer is formed on the transparent conductive film. A photoactive layer is formed on the conductive polymer. A charge blocking layer is formed on the photoactive layer. Finally, a cathode metal is formed on the charge blocking layer.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 1 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10 基板

12 透明導電薄膜

14 導電高分子層

16 有機主動層

18 電荷阻擋層

20 陰極電極

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係揭露一種光偵測元件及其形成方法，特別是有關於一種提高光偵測度之光偵測元件。

【先前技術】

光偵測因使用材質的不同可以分為無機光偵測器與有機光偵測器。無機光偵測器已廣泛的應用於各領域，例如電荷耦合元件(charge-coupled device, CCD)、互補式金屬氧化半導體(complementary metal oxide semiconductor, CMOS)感測元件等。相對於無機光偵測器，有機光偵測器具有更優於無機光偵測器之特性，例如可撓曲、製程溫度較低等。

而在有機光偵測器發展當中，近來以美國加州大學 Y. Yang 團隊在 Nature nanotechnology 發表的一篇論文最受矚目 [H. Y. Chen, M. K. F. Lo, G. Yang, H. G. Monbouquette, and Y. Yang, Nature Nanotech. 3, 543 (2008)]，作者以 P3HT:PCBM 系統內部摻雜無機奈米粒子(CdTe)材料來製作成有機光偵測器。該文獻指出，以 CdTe 摻雜到元件主動層內部，可提升整體外部量子效應值(EQE)，達到光增益性的效果。

而在 2010 年，本案之申請人係曾以摻雜有機近紅外光吸收材料於主動層內部的方式得到光增益性的效果 [F. C. Chen, S. C. Chien and G. L. Ciuous, Appl. Phys. Lett., 97, 103301 (2010).]，並且因為摻雜的有機紅外光材料

將整體光偵測元件延伸到近紅外光波長部分(750nm~950nm)，有效擴大光偵器的應用範圍。更重要的是，申請人不使用無機奈米粒子而改用有機染料分子，而有下列的優點：第一、目前已有許多長波長有機染料分子可供選擇，其多樣化的化學結構有利於未來元件的改善，也更有機會延伸至更長的波長。第二、從以往的經驗來看，有機無機混成的元件多數有相分離的問題要考量，雖然使用有機染料分子並不表示沒有相分離的現象，但相分離的問題較低，元件效能相對上會較好。第三、有機分子相較於多數的半導體無機奈米粒子具有較低的毒性。但可惜的是，由於有機染料分子的低能間隙，元件漏電較大，偵測度將有所限制。

另一方面，在 2011 年，G. Sarasqueta 等人則利用有機及無機的阻擋層(blocking layer)降低有機無機混成光感測元件的暗電流，藉以提升元件的偵測度(detectivity) [G. Sarasqueta, K. R. Chiudhury, J. Subbiah and F. So, Adv. Funct. Mat. 21, 167 (2011)]。然而此元件並無光導增益(photoconductive gain)的現象，訊號之放大效果較差。

【發明內容】

根據習知技術中，有機光導增益元件因其不同於一般光二極體式的操作機制，因此能否以電荷阻擋層提升元件性仍是未知數，緣此，申請案係提出一新的解決方法，可以明顯改善元件的暗電流，並進一步提升有機光增益偵測

器的偵測度。雖然前述 H. Y. Chen 等人及本研究室的成果都指出，光子增益現象的有機光偵測器可以輕易達成，使得有不錯的光導增益(photoconductive gain)，但假設在元件中加入近紅外光分子，由於低能間隙之故，元件很容易有很大的暗電流，使得元件的偵測度不易提升。因此，此類的光增益有機光偵測器必須尋求有效的方法降低其暗電流。

據此，本發明的主要目的是揭露一種利用電荷阻擋層降低光偵測元件的暗電流，因而提升光偵測元件的偵測度，同時可以維持較佳的光響應以及外部量子效應(external quantum efficiency)。

本發明之另一目的，係可以取代目前現有的無機光偵測器，使得產品成本可以降低。

本發明之再一目的，係可以將有機光偵測元件應用於可撓式電子產品或是顯示產品如光感式之觸控面板上。

根據上述目的，本發明揭露一種光偵測元件之形成方法，其包括：提供基板；在基板上形成透明導電薄膜；在透明導電薄膜上形成導電高分子層；在導電高分子層上形成有機主動層；在有機主動層上形成電荷阻擋層；以及在電荷阻擋層上形成陰極金屬。

在本發明之一實施例中，上述之形成導電高分子層的方法包括塗佈法。

在本發明之一實施例中，上述之形成導電高分子層的方法包括旋轉塗佈法。

在本發明之一實施例中，上述之形成有機主動層之步

驟包括：提供苯基碳 61 丁酸甲酯 (poly(3-hexylthiophene)(P3HT) 及 [6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester (PCBM))；將有機染料混合於苯基碳 61 丁酸甲酯以形成有機混合物；以及沉積有機混合物層以形成有機主動層在導電高分子層上。

在本發明之一實施例中，上述之形成陰極金屬之方法包括熱蒸鍍法。

根據本發明所述之光偵測元件之形成方法，本發明還揭露一種提高光偵測度之光偵測元件，包括：一基板；一透明導電薄膜設置在基板上；一導電高分子層設置在透明導電薄膜上；一有機主動層設置在導電高分子層上；一電荷阻擋層設置在有機主動層上；以及一陰極金屬層設置在電荷阻擋層上。

在本發明之一實施例中，上述之透明導電薄膜之材料為銦錫氧化物(ITO, indium tin oxide)。

在本發明之一實施例中，上述之有機主動層之材料包括一苯基碳 61 丁酸甲酯 (poly(3-hexylthiophene)(P3HT) 及 [6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester (PCBM)) 及一有機染料。

在本發明之一實施例中，上述之有機染料之組成包括 4,5-benzoindotricarbocyanine (Ir-125)。

在本發明之一實施例中，上述之電荷阻擋層之材料包括 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP)。

在本發明之一實施例中，上述之陰極金屬包含一陰極

材料及一接線，且接線與陰極材料電性連接並與一外部電路電性連接。

在本發明之一實施例中，上述之陰極材料為鈣。

在本發明之一實施例中，上述之接線為鋁。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉較佳實施例，並配合所附之圖式，作詳細說明如下。

【實施方式】

首先，請參考第 1 圖所示。在第 1 圖中係表示形成光偵測元件之截面示意圖。其光偵測元件 1 的形成步驟包含：先提供一基板 10。接著，在基板 10 上成長一透明導電薄膜 12，其成長的方式包括濺鍍、蒸鍍、化學氣相沉積等，以及透明導電薄膜 12 的成長厚度範圍為 1~100 微米 (μm)。然後，在透明導電薄膜 12 上形成導電高分子層 14 (conductive polymer)，其形成方式包括塗佈 (coating) 及旋轉塗佈 (spin-coating)，其導電高分子層 14 形成之厚度範圍 1~1000 奈米 (nm)。之後，在導電高分子層 14 上沉積有機主動層 16 (或為有機半導體層)，其係由苯基碳 61 丁酸甲酯混合物 (poly(3-hexylthiophene)(P3HT) 及 [6,6]-phenyl C61-butyl acid methyl ester (PCBM)) 與有機染料 Ir-125。接著，在有機主動層 16 上以熱蒸鍍的方式形成電荷阻擋層 (charge blocking layer) 18。在經過退火步驟之後，再於電荷阻擋層 18 上製作陰極金屬 20，其中陰極金屬 20 係由陰極材料及接線所構成，其陰極材料

一般為鈣、鋰等低功函數金屬或是常見的金屬氧化物如 Cs_2CO_3 、 TiO_x 、 ZnO 等，而以金、銀、銅、鋁、鎳以及鋅等金屬導線做為對外部電路之接線，並且可以保護陰極材料，如鈣等不會被空氣中的水氧成份所氧化。於此實施例中，透明導電薄膜 12 的材料包括銦錫氧化物 (ITO, indium tin oxide)。

於本發明的實施例中，因有機近紅外光染料 Ir-125 捕捉電子載子，因此電荷阻擋層 18 主要為阻擋電洞。因此當電荷阻擋層 18 的材料為 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP) 時，其整個元件的能階圖係如第 2 圖所示。

接著如第 2 圖所示，光偵測元件之操作機制如下所述。當元件吸收光子並產生電子電洞分離之後，在逆向偏壓的條件下，電洞可順利流出元件，但在位能井內將電子捕捉，因此當大量的電子堆積於元件中時，產生強大的電場，使得在逆向偏壓的條件下，原本電洞注入的位能帳大幅地降低，而有多餘的電洞可以大量的注入於元件當中。最後被電極接收所產生大量的電流值，獲得所謂的光電增益效應。

接著請參考第 3 圖所示。在第 3 圖中係當光偵測元件加入不同厚度的電荷阻擋層 18 之後的暗電流示意圖。很明顯的可以得到，電荷阻擋層 18 可以有效地降低元件之暗電流，且同時請參考第 2 圖所示之能階圖，在逆向偏壓時，電洞有機會注入 P3HT 或是 Ir-125 的最高佔有分子軌域 (high occupied molecular orbital, HOMO)，然而加入了

電荷阻擋層 18 之後，其根據實驗推測可以大幅降低電洞之注入。此外，其電子注入元件之後被收集的機率也會降低，因此可以降低整體元件的暗電流。

接著請繼續參考第 4 圖。第 4 圖係為光偵測元件在逆向偏壓為負 0.2 伏特下，元件的外部量子轉換效率。由第 4 圖中可以看到當電荷阻擋層 18 的厚度為 22 奈米 (nm) 時，元件最高外部量子轉換效率可高達 2000%。

此外要說明的是，對於一個光偵測元件而言，於學理上外部量子轉換效率是很重要的指標，而在實際應用上另一個重要的指標為偵測度 (detectivity)，其中偵測度的定義為：

$$D^* = (A \Delta f)^{0.5} / NEP \quad (1)$$

其中 A 為元件偵測面積，單位為 cm^2 ； Δf 為頻寬，單位為 Hz；NEP 為雜訊等效功率 (Noise equivalent power)，當光打在偵測器上所形成的電流訊號中，包含了一些雜訊，這些雜訊來自於暗電流 (Dark current)、約翰遜雜訊 (Johnson noise) 和熱擾動雜訊 (Thermal fluctuation noise or flicker noise)，一般來說暗電流為最主要的雜訊來源，因此 NEP 可表示為：

$$NEP = i_n / R, \quad i_n = (2qI_d \Delta f) \quad (2)$$

其中 i_n 即為雜訊訊號強度，R 為光響應度 (Responsivity)，將公式 (2) 代入公式 (1) 即可得到：

$$D^* = ((A \Delta f)^{0.5} R / i_n = R / (2qJ_d))^{0.5}$$

其中 R 的單位為 A/W 、 J_d 的單位為 A cm^{-2} ，因此 D^* 的單位為 $\text{Hz}^{0.5} \text{ cm/W}$ ，又 $1 \text{ Jones} = \text{Hz}^{0.5} \text{ cm/W}$ 。由此公式得知若

能同時降低元件暗電流以及提升元件光電流，則光偵測元件的偵測度將會大幅提升。

接著請參考第 5 圖。第 5 圖係表示在不同電荷阻擋層 18 厚度，於不同波長下元件的偵測度，可看出當電荷阻擋層 18 厚度為 18 nm 時，元件於波長為 550nm 之處的偵測度為 2.4×10^{12} Jones ($1 \text{ Jones} = \text{Hz}^{0.5} \text{cm/W}$)，相較於未加入電荷阻擋層 18 的元件時的偵測度 (4.5×10^{11} Jones) 有極為明顯的提升。因此根據以上實驗分析之結果充份顯示出加入電荷阻擋層 18 之後，能改善有機光偵測器的光偵測度。另外，於本發明所揭露之利用加入電荷阻擋層的方式降低有機光增益偵測器的暗電流，在逆向偏壓負 4V 下，暗電流可從偵測度 -43.8 降低至 1.82 mA/cm^2 。同時因為較低的暗電流，有機光增益偵測器的偵測度也可大幅改善。

以上所述僅為本發明之較佳實施例而已，並非用以限定本發明之申請專利範圍；凡其它未脫離本發明所揭示之精神下所完成之等效改變或修飾，均應包含在下述之申請專利範圍內。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係根據本發明所揭露之技術，表示形成光偵測元件之截面示意圖；

第 2 圖係根據本發明所揭露之技術，表示光偵測元件內部材料能階圖；

第 3 圖係根據本發明所揭露之技術，表示當光偵測元件加入不同厚度的電荷阻擋層之後的暗電流示意圖；

第 4 圖係根據本發明所揭露之技術，表示光偵測元件在逆向偏壓為負 0.2 伏特下，元件的外部量子轉換效率；以及

第 5 圖係根據本發明所揭露之技術，表示在不同電荷阻擋層厚度，於不同波長下元件的偵測度。

【主要元件符號說明】

10 基板

● 12 透明導電薄膜

14 導電高分子層

16 有機主動層

18 電荷阻擋層

20 陰極電極

102年5月22日修正款 P1~2

七、申請專利範圍：

1. 一種光偵測元件之形成方法，包含：

提供一基板；

於該基板上形成一透明導電薄膜，該透明導電薄膜的一厚度範圍為1微米(μm)至100微米(μm)；

於該透明導電薄膜上以一塗佈(coating)法形成一導電高分子層；

於該導電高分子層上形成一有機主動層，包括：

提供一苯基碳 61 丁酸甲酯 (poly(3-hexylthiophene)(P3HT) 及 [6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester (PCBM))；

將一有機染料 Ir-125 混合於該苯基碳 61 丁酸甲酯以形成一有機混合物；以及

沉積該有機混合物層以形成該有機主動層在該導電高分子層上；

於該有機主動層上以熱蒸鍍法形成一電荷阻擋層；以及

於該電荷阻擋層上形成一陰極金屬藉以形成該光偵測元件。

2. 如申請專利範圍第1項所述之光偵測元件之形成方法，其中形成該導電高分子層的方法更包括旋轉塗佈 (spin-coating)法。

3. 一種提高光偵測度之光偵測元件，包括：

一基板；

一透明導電薄膜設置在該基板上，其中該透明導電

薄膜之材料為銦錫氧化物(ITO, indium tin oxide)，該透明導電薄膜之一厚度範圍為 1 微米至 100 微米；

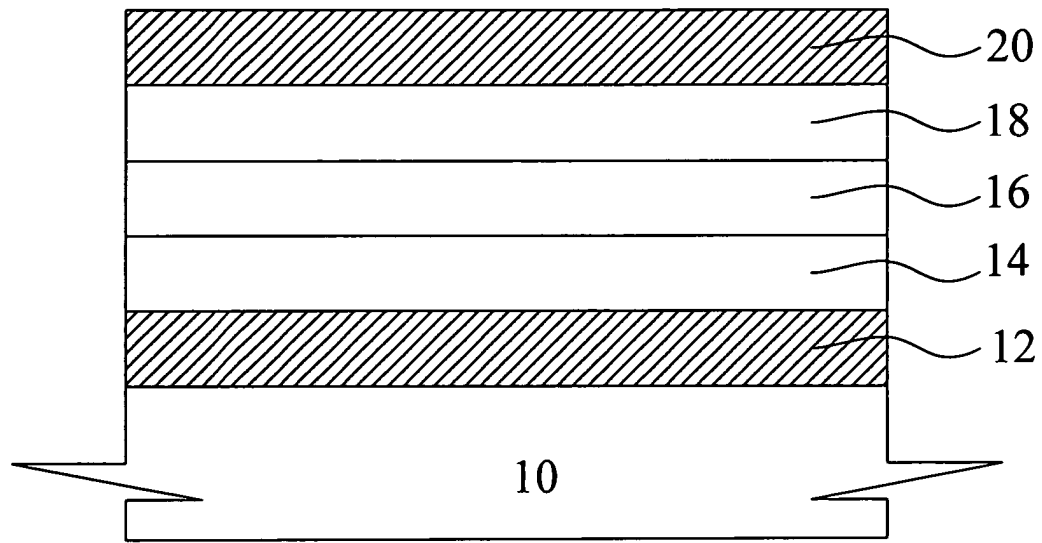
一導電高分子層設置在該透明導電薄膜上；

一有機主動層設置在該導電高分子層上，其中該有機主動層之材料包括一苯基碳 61 丁酸甲酯 (poly(3-hexylthiophene)(P3HT) 及 [6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester (PCBM))及一有機染料，其中該有機染料之組成包括 Ir-125；

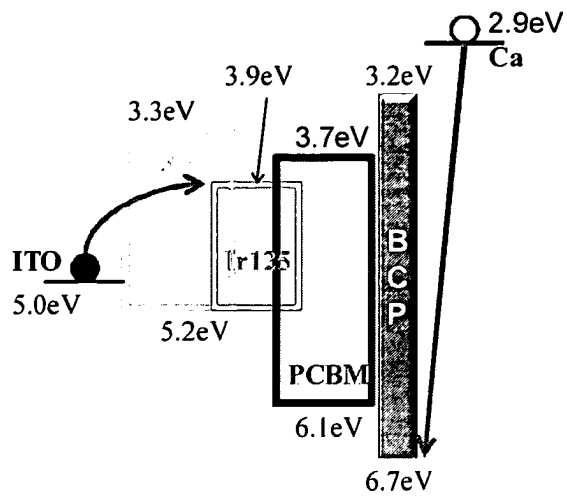
一電荷阻擋層設置在該有機主動層上，其中該電荷阻擋層之材料包括 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP)；以及

一陰極金屬層設置在該電荷阻擋層上藉以形成該光偵測元件，其中該陰極金屬包含一陰極材料及一接線，該接線與該陰極材料電性連接並與一外部電路電性連接，其中該陰極材料係由鈣、鋰、 Cs_2CO_3 、 TiO_x 、以及 ZnO 群組中選出，該接線係由金、銀、銅、鋁、鎳以及鋅群組中選出。

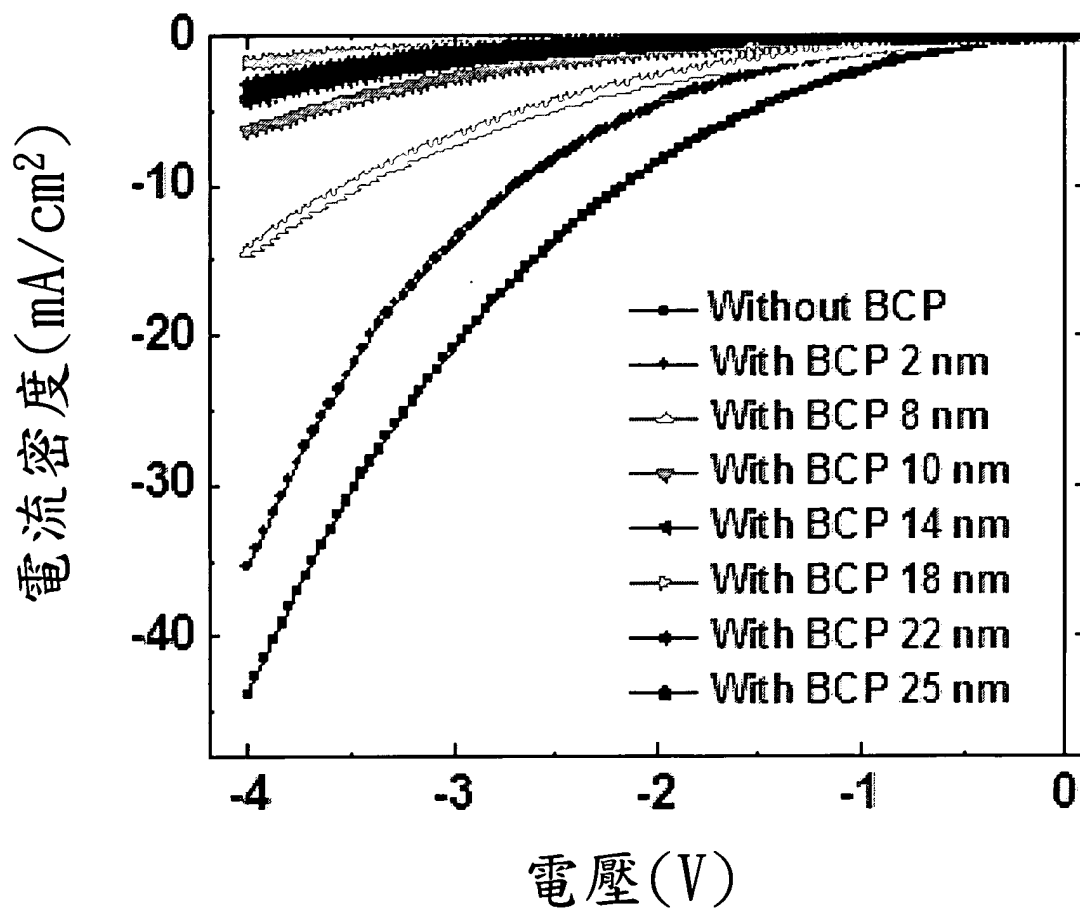
八、圖式：



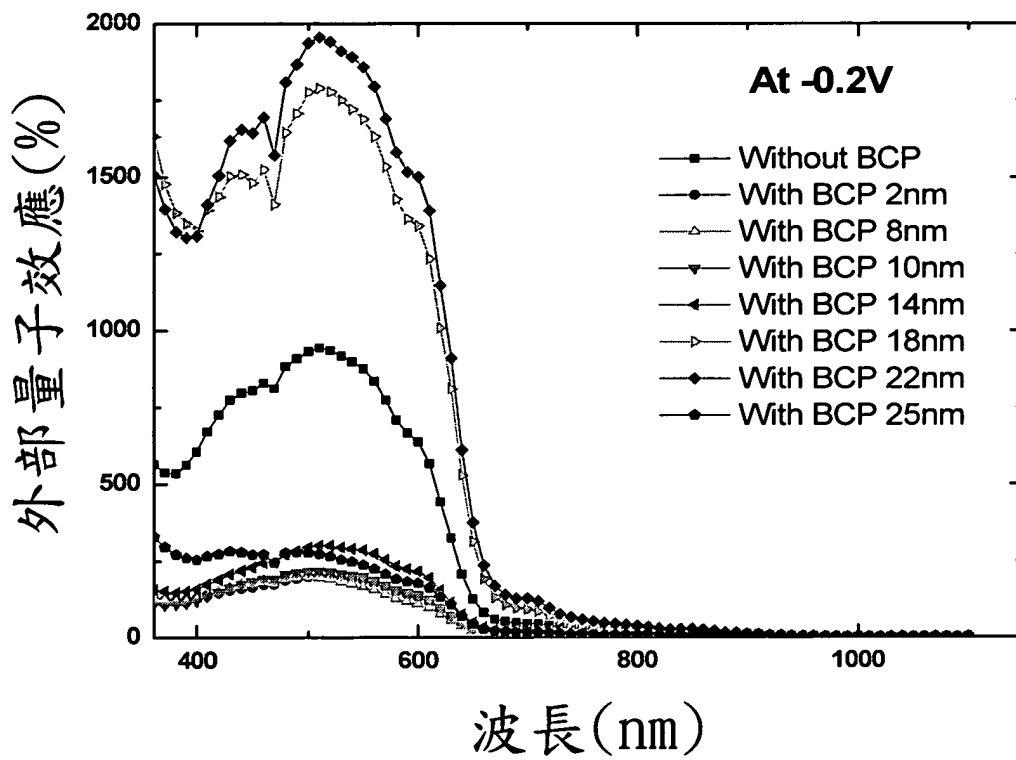
第 1 圖



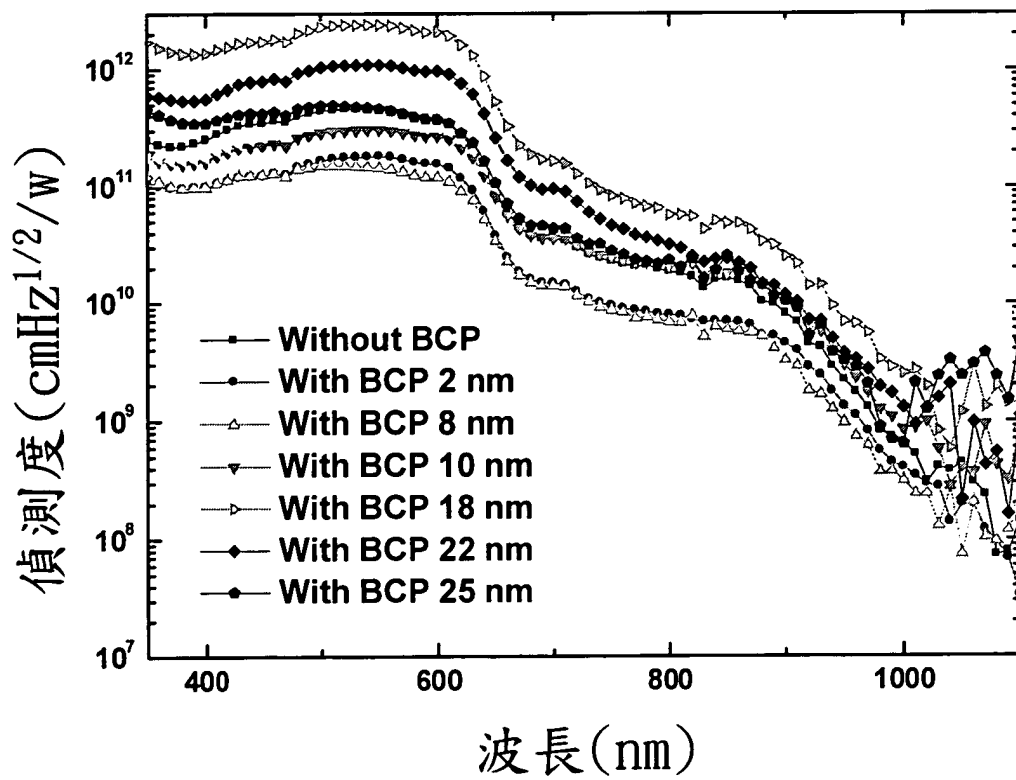
第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖