

# 國立交通大學

光電工程學系

顯示科技研究所

## 碩士論文

具空氣穩定性的雙極性有機薄膜電晶體

Air-stable Ambipolar Organic Thin-Film Transistors



研究生：黃昱仁

指導教授：陳方中 博士

中華民國九十七年七月

具空氣穩定性的雙極性有機薄膜電晶體

Air-stable Ambipolar Organic Thin-Film Transistors

研究生：黃昱仁

Student : Yu-Jen Huang

指導教授：陳方中 博士

Advisor : Dr. Fang-Chung Chen



A Thesis  
Submitted to Institute of Display  
College of Electrical and Computer Engineering  
Nation Chiao Tung University  
In Partial Fulfillment of the Requirements  
For the Degree of Master  
In  
Display Institute  
July 2008  
HsinChu, Taiwan, Republic of China.

中華民國九十七年七月

# 具空氣穩定性的雙極性有機薄膜電晶體

碩士研究生：黃昱仁

指導教授：陳方中

國立交通大學顯示科技研究所碩士班

## 中文摘要

本論文探討利用 pentacene 和 PTCDI-C8 兩種有機半導體材料為主動層，製作成雙層結構的雙極性有機薄膜電晶體，由於 n 型電性容易受水氣的影響，成長在二氧化矽基板上的元件只能在惰氣環境中呈現雙極性的特性，但是經由有機高分子材料修飾二氧化矽基板後，卻能在大氣環境下操作在正負偏壓，在 40 天後仍有雙極性電晶體的電性。我們推測出絕緣層介面上的氫氧根為空氣中 n 型電性不佳的主因。此外，藉著改變 pentacene 和 PTCDI-C8 的蒸鍍順序可以得到較佳的結構，並調變兩者的厚度，使元件擁有最匹配的 p 與 n 型電流，且經由電容特性曲線分析，發現與傳統單一極性電晶體不同，在正負閘極偏壓都會累積載子。最後，我們成功將兩顆相同條件的雙極性有機薄膜電晶體製作成反相器，能夠操作在第一和第三象限，可大量簡化複雜的電路設計。

# Air-stable Ambipolar Organic Thin-Film Transistors

Student : Yu-Jen Huang

Advisor : Dr. Fang-Chung Chen

Department of Photonic and Display Institute

National Chiao Tung University

## Abstract

Air-stable ambipolar organic thin-film transistors (OTFT) based on the double active layer of pentacene / PTCDI-C8 have been made. Because the n-channel performance is easily affected by water and oxygen, the device on SiO<sub>2</sub> can only exhibited ambipolar OTFT properties in inert conditions. However, after modification of the surface of the SiO<sub>2</sub> by polymers, the device exhibited ambipolar characteristics under ambient conditions. The ambipolar OTFT still work after 40 days in the air. According to the experiments, we infer that hydroxyl groups on dielectric have a profound effect on n-channel properties. Furthermore, from the capacitance-voltage measurements, we observed that ambipolar OTFT accumulated holes and electrons under negative and positive voltages respectively. Finally, a CMOS-like inverter has been constructed by using two identical ambipolar transistors. The inverter could operate in both the first and third quadrants, thereby simplifying the IC design.

## 誌謝

首先，誠摯地感謝指導教授陳方中博士在我兩年的碩士生涯中給予許多教誨、關懷與鼓勵，且在研究室裡提供了良好的實驗環境和設備，使我可以在研究上專心，當實驗遇到瓶頸時，也不吝指導我正確的研究方向，讓我對於有機薄膜電晶體有更深入的瞭解與想法，除了研究方面之外，老師在做人處事上的教導，更讓我在這兩年之間學習到正確的做事情態度。

在兩年的實驗室生活裡，感謝喬舜、上傑及志力學長的指導與照顧，在研究上對我有莫大的幫助，特別感謝老大舜哥，常常為我解答一些實驗的現象，提供我不同的想法，使我研究可以更順利。另外感謝紓婷、映頻學姊和泰元學長，在我碩一剛進實驗室什麼都不懂時，教導我做實驗的技巧和想法，帶領我學會一些研究上所需的量測，這些都辛苦你們了。

同時也感謝我的同屆夥伴們，呈祥、永軒、煒棋、政豪、信展、太獅和曉芬，感謝呈祥這位從高中到研究所一直與我奮戰的同窗，不論在研究討論或生活上，都幫了我許多忙，且與永軒、煒棋和政豪帶給我在實驗室歡樂的時光，在實驗、運動及玩樂上你們都是最佳的夥伴，因為有你們，使我的碩士生涯更加的豐富精采。

接著感謝我的大學和研究所室友歪歪、兆毛、鳥哥、邱小垂和小日本，在這六年內最大的收穫就是與你們認識，你們是我最好的朋友，當我疲累的回到寢室時，帶給我歡樂，使我重新有活力向前，感謝你們。

接下來要感謝實驗室的學弟威寬、炳瑞、佳霖、冠霖、洪毅和文哲，在有畢業壓力的碩二期間，有你們的協助使我的研究工作更順利，感謝你們為實驗室的付出，讓實驗室更上軌道，而你們的加入也為實驗室增添了歡笑。

最後，我要感謝我的家人，你們在我求學的過程中給予我的支持與鼓勵是我最大的支柱，當我遇到低潮時，家裡永遠是我最好的避風港，讓我能夠沉澱自己轉換心情，如今我就要完成我的學業了，當完兵後，換我來回報你們了，希望你們能去享受自己的人生。回憶這兩年生活，要感謝的人實在太多了，僅以此獻給所有關心我及幫助我的人。

## 目錄

中文摘要.....	i
Abstract.....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	iv
表目錄.....	vi
圖目錄.....	vii
第一章 序論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 有機薄膜電晶體發展史.....	3
1.2.1 P型有機薄膜電晶體.....	3
1.2.2 N型有機薄膜電晶體.....	6
1.3 有機薄膜電晶體之相關結構與元件特性.....	7
1.3.1 有機薄膜電晶體之結構.....	7
1.3.2 有機薄膜電晶體之操作模式.....	9
1.4 有機半導體材料的導電機制.....	11
1.4.1 偏極子(polaron)理論與雙偏極子(bipolaron)理論.....	12
1.4.2 Hopping Model.....	13
1.4.3 Multiple Trap and Releasing(MTR).....	14
1.5 CMOS反相器(CMOS inverter).....	15
1.6 各項重要參數.....	16
第二章 研究背景與動機.....	19
第三章 實驗架構.....	22
3.1 材料用途與來源介紹.....	22
3.2 實驗儀器.....	22
3.3 雙極性有機薄膜電晶體製作流程.....	24
3.3.1 基板清洗.....	25
3.3.2 有機修飾層製備.....	25
3.3.3 蒸鍍有機主動層.....	26
3.3.4 蒸鍍汲極和源極金屬.....	26
3.3.5 Inverter製作.....	26
第四章 實驗結果與討論.....	28
4.1 有機修飾層的應用.....	28
4.2 兩種bi-layer結構的比較.....	34
4.3 pentacene與PTCDI-C8厚度的影響.....	37
4.3.1 固定pentacene厚度 改變PTCDI-C8厚度.....	37
4.3.2 固定PTCDI-C8厚度 改變pentacene厚度.....	44

4.4 bi-layer Ambipolar OTFT特性探討 .....	46
4.4.1 載子傳導機制 .....	46
4.4.2 電容特性曲線 .....	47
4.4.3 空氣穩定性 .....	49
4.5 CMOS-like inverter .....	51
第五章 結論 .....	55
第六章 未來展望 .....	56
參考文獻 .....	58



## 表目錄

表 4-1 未修飾與有修飾的元件載子遷移率之比較.....	33
表 4-2 不同結構之OTFT的載子遷移率比較.....	35
表 4-3 整理不同PTCDI-C8 厚度Ambipolar OTFT元件的載子遷移率.....	40
表 4-4 整理不同pentacene膜厚的Ambipolar OTFT元件之載子遷移率 .....	45



## 圖目錄

### 第一章

圖 1-1	新力發表的全彩可撓式顯示器	2
圖 1-2	電子機械手臂與壓力感測器	2
圖 1-3	1983 年的第一個 OTFT	3
圖 1-4	P 型有機半導體材料(a)小分子(b)高分子	5
圖 1-5	N 型有機半導體材料	6
圖 1-6	傳統 MOSFET 和 TFT 的結構圖	7
圖 1-7	有機薄膜電晶體結構圖，Top Contact 與 Bottom Contact。	9
圖 1-8	金氧半界面能階隨閘極電壓的變化	10
圖 1-9	有機場效電晶體操作機制示意圖	11
圖 1-10	(a)和(b)為局部化的 $\pi$ 鍵，(c)為非局部化的 $\pi$ 鍵。	12
圖 1-11	能帶中 polaron 的產生機制示意圖	13
圖 1-12	載子自分子間傳導(hopping)示意圖	14
圖 1-13	CMOS inverter 的(a)電路圖、(b)結構圖、(c)電性圖和(d)內部電晶體操作狀態	15
圖 1-14	OTFT 元件參數粹取示意圖	16

### 第二章

圖 2-1	(a)源極與汲極間通道對應的電位關係；(b)當源極與汲極和閘極間有一特定的電位時，通道中會同時累積電子和電洞；(c)(d)分別為雙極性電晶體的 $I_D$ - $V_G$ 和 $I_D$ - $V_D$ 圖	19
圖 2-2	常見的雙極性有機薄膜電晶體結構	20

### 第三章

圖 3-1	本實驗所使用的有機材料	22
圖 3-2	AFM 基本架構與 Tapping-mode AFM 基本原理	23
圖 3-3	X 光薄膜繞射儀示意圖	24
圖 3-4	清潔基板順序	25
圖 3-5	有機元件製作順序	27

### 第四章

圖 4-1	製作在 $\text{SiO}_2$ 基板上的 Ambipolar OTFT 在氮氣環境下呈現的 $I_D$ - $V_D$ 曲線	28
圖 4-2	製作在 $\text{SiO}_2$ 基板上的 Ambipolar OTFT 在氮氣環境下呈現的 $I_D$ - $V_G$ 曲線	29
圖 4-3	製作在 $\text{SiO}_2$ 基板上的 Ambipolar OTFT 在大氣環境下呈現的 $I_D$ - $V_D$ 曲線	30
圖 4-4	製作在 $\text{SiO}_2$ 基板上的 Ambipolar OTFT 在大氣環境下呈現的 $I_D$ - $V_G$ 曲線	30
圖 4-5	經過 PMMA 和 PVA 修飾後在大氣環境下的 $I_D$ - $V_D$ 特性	31
圖 4-6	PMMA 和 PVA 元件在大氣環境中 $I_D$ - $V_G$ 特性比較	32
圖 4-7	PTCDI-C8 在上層 pentacene 在下層的元件 $I_D$ - $V_D$ 特性	34

圖 4-8	兩種結構的 $I_D$ - $V_G$ 電性比較	34
圖 4-9	PTCDI-C8(30nm)成長在pentacene(20nm)與PMMA上的表面形貌圖( $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ )	35
圖 4-10	改變不同的PTCDI-C8厚度元件之 $I_D$ - $V_D$ 特性曲線	38
圖 4-11	不同的PTCDI-C8厚度之 $I_D$ - $V_G$ 特性曲線比較	40
圖 4-12	Ambipolar OTFT元件的載子遷移率與PTCDI-C8厚度的關係	41
圖 4-13	不同PTCDI-C8厚度成長在有修飾PMMA的 $\text{SiO}_2$ 基板上的表面形貌圖( $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ )	42
圖 4-14	pentacene(30nm)成長在不同PTCDI-C8厚度上的表面形貌圖( $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ )	42
圖 4-15	(a)X-ray繞射圖譜(A為pentacene 30nm、B、C、D、E為pentacene 30nm而PTCDI-C8分別為5nm、10nm、20nm、30nm和F為PTCDI-C8 30nm之圖譜), (b)B、C、D、E的pentacene晶格第一繞射主峰比較圖	43
圖 4-16	不同pentacene膜厚的Ambipolar OTFT元件之載子遷移率的比較	44
圖 4-17	改變不同的pentacene厚度(10nm、50nm)元件之 $I_D$ - $V_D$ 特性曲線	45
圖 4-18	(a) bilayer 結構載子傳輸示意圖, 特殊結構的(b)立體圖、(c)平面示意圖	46
圖 4-19	無pentacene層通道結構的元件之 $I_D$ - $V_D$ 特性曲線	47
圖 4-20	(a)PTCDI-C8(20nm)、(b)pentacene(30nm)的電容特性曲線, 量測頻率為100Hz	48
圖 4-21	空氣穩定性測試	50
圖 4-22	pentacene (30nm)成長在PMMA與PTCDI-C8 (10 nm)上的表面形貌	50
圖 4-23	1988年Neudeck團隊提出由Ambipolar a-Si:H TFT組成的CMOS-like inverter操作原理	51
圖 4-24	CMOS-like inverter的(a)平面結構示意圖和(b)簡易電路圖	52
圖 4-25	CMOS-like inverter操作在正偏壓, (a) $V_{\text{out}}$ 對應 $V_{\text{in}}$ 的變化、(b)inverter gain	53
圖 4-26	CMOS-like inverter操作在正偏壓, (a) $V_{\text{out}}$ 對應 $V_{\text{in}}$ 的變化、(b)inverter gain	53
圖 4-27	CMOS-like inverter操作在第一和第三象限(結合圖4-25(a)和圖4-26(a)), $V_{\text{out}}$ 對應 $V_{\text{in}}$ 的變化	54
<b>第六章</b>		
圖 6-1	(a)Heeger等人提出的結構 (b)此結構確實能有效減少漏電流	56
圖 6-2	Zaumseil等人製作的OLET	57

# 第一章 序 論

## 1.1 前言

現今人類生活已經和電子產品息息相關，這方面技術的研究也以人類的需求為主要的發展目標。因此，具有輕、薄、可撓曲性的有機電子(Organic Electronics)在近年來受到研究單位和業界的注目。自從 1977 年Macdiarmid<sup>[1]</sup>等人利用碘蒸氣摻雜聚乙炔(Polyacetylene)可使其導電度大幅提升，有機半導體和高分子材料從此迅速的研究開發。有機材料在電子及光電元件的應用潛力極廣，目前已被應用在有機發光二極體(Organic/Polymer Light-Emitting Diodes, OLEDs/PLEDs)<sup>[2]</sup>、有機薄膜電晶體(Organic Thin Film Transistor, OTFTs)<sup>[3]</sup>、有機太陽能電池(Organic Solar Cells)<sup>[4]</sup>等電子元件之中。

有機薄膜電晶體(OTFTs)近年來受到廣泛的注目，在科學家積極的研究下，使OTFTs的電性表現逐漸趕上了非晶矽薄膜電晶體(amorphous silicon thin film transistors, a-Si:H TFT)，至今各種OTFTs的製程方法均已被開發以及嘗試<sup>[5-7]</sup>，其低溫製程、可大面積製作、成本低廉，且因為有機材料比矽材料更具有延展性與彈性，故可製作於軟性基板上成為可撓曲式顯示器，這樣的優點使OTFTs有能力取代a-Si:H TFT成為新一代平面顯示器的趨動元件，例如主動式矩陣液晶顯示器(active-matrix liquid crystal displays, AMLCDs)<sup>[8]</sup>、主動式矩陣有機發光二極體(active-matrix organic light-emitting diodes, AMOLEDs)<sup>[9]</sup>和電子紙(e-paper) 顯示器，2007 年新力(Sony)在SID大會上<sup>[10]</sup>，就發表了利用pentacene作為主動層的OTFTs來驅動OLED的全彩可撓式顯示器，此舉為OTFTs的發展注入一劑強心針。除了顯示器方面的應用之外，雖然有機電晶體比起無機電晶體，有著載子遷移率低和元件穩定度較差的缺點，但若將OTFTs使用於無線射頻識別系統(radio frequency identification, RFID)中的電路元件<sup>[11]</sup>，或是濕度感測計<sup>[12]</sup>等不需要有高速切換要求的電子產品，在低階電子應用方面仍有機會占有一席之地，此外，一些新穎的科技如電子機械手臂，對於外在物體訊號的感應和接收，可利用壓力感測器去接收，這些壓力感測器正適合具有可撓特性的OTFT製造，包覆住整個手臂，藉由應力的變化傳達信號。



圖 1-1 新力發表的全彩可撓式顯示器  
(<http://www.ledinside.cn/node/255>)

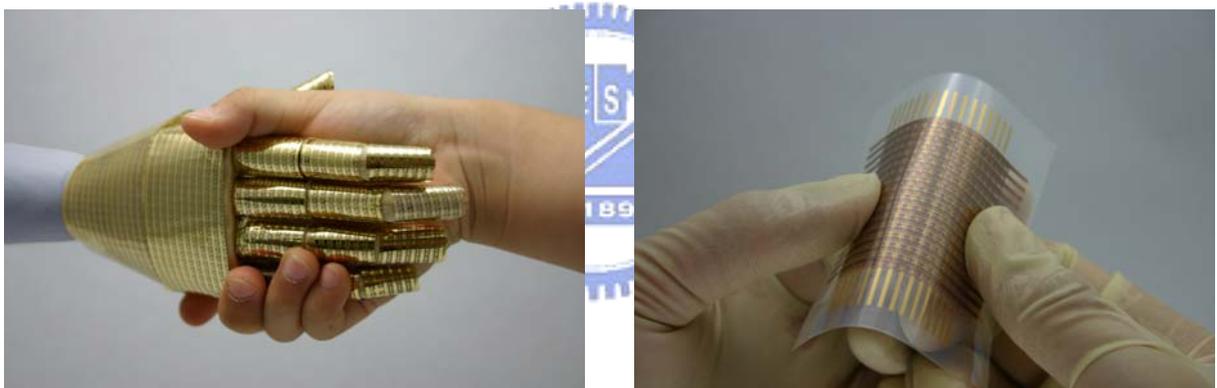


圖 1-2 電子機械手臂與壓力感測器  
(<http://www.ntech.t.u-tokyo.ac.jp/>)

## 1.2 有機薄膜電晶體發展史

有機薄膜電晶體發展至今，有二十多年的歷史，1983年F. Ebisawa<sup>[13]</sup>等人使用聚乙炔(polyacetylene)和聚硅醚(polysiloxane)作為主動層和介電層製作出薄膜電晶體結構，發表於國際期刊Journal of Applied Physics，這是文獻上首次利用有機材料作為主動層的OTFT，他們的電性結果如圖 1-3 所示，當時的載子遷移率則小於  $10^{-5} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。隨著時間的增加，被開發的有機半導體材料越來越多，以半導體的電性分類，有機薄膜電晶體所使用的有機半導體材料可分為P型(p-type, 電洞傳輸)和N型(n-type, 電子傳輸)，端看元件操作時，是產生電洞通道或電子通道。

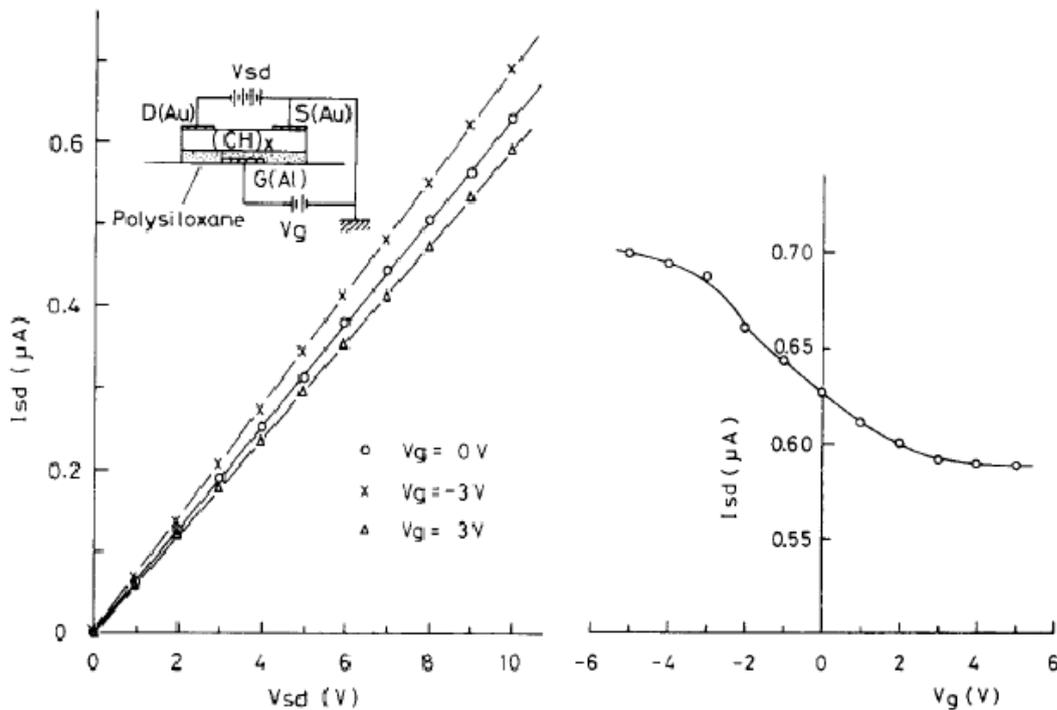


圖 1-3 1983 年的第一個 OTFT<sup>[13]</sup>

### 1.2.1 P 型有機薄膜電晶體

相對於 N 型有機薄膜電晶體，P 型有機薄膜電晶體的研究來的較多且較深入，有機半導體材料依分子量大小可粗分為小分子和高分子，圖 1-4 為常見的有機 P 型半導體材

料，pentacene、ruberene、tetracene 等小分子主要以熱蒸鍍的方式沉積到基板上，而 polythiophene 這類的高分子則是可溶於適當的溶劑中，利用旋轉塗抹(spin-coating)的方法製作有機半導體層，一般而言，以蒸鍍方式製作的元件，因為分子有較佳的排列性，容易有結晶的情況產生，而形成多晶(polycrystalline)的型態，使得載子傳輸較好，因此元件的特性會比高分子元件好。但另一方面，雖然溶劑製程(solution process)的元件特性較差，卻有著製程簡單的優點，因此也有不少研究單位專注於高分子元件的開發。

目前P型高分子元件的發展以增加載子遷移率和空氣穩定性為主，常用的高分子材料，主要以polythiophene為主軸做改變，例如：Regioregular poly(3-hexyl thiophene) (P3HT)，其載子遷移率可達 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ <sup>[14]</sup>，然而P3HT因有著低電離位能(ionization potential, 4.8eV)，容易受到雜物的影響且在空氣中沒有良好的電性，因此，2004年B.S.Ong<sup>[15]</sup>等人為了增加P3HT的電離位能並保持穩定的傳輸特性，在P3HT的四個苯環上刪除中間兩個苯環的烷基，加到左右兩邊的苯環上，合成了新的材料PQT-12，可以在空氣中穩定操作且載子遷移率約 $0.14 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，類似的方法，在2006年Iain Mcculloch<sup>[16]</sup>等人合成出新的有機半導體材料thieno[3,2-b]thiophene，具有liquid-crystalline行為、高組織性的表面型態和高結晶顆粒，載子遷移率可達 $0.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，由此可知，高分子材料的載子遷移率已可逐漸趕上小分子材料。

使用pentacene為半導體材料的元件擁有極高的遷移率，因此pentacene為目前最常被使用的小分子材料，這可能是源於高對稱性的分子結構，經蒸鍍之後，容易形成整齊排列的多晶薄膜。而利用介電層修飾的方式，已可使載子遷移率高達到 $7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ <sup>[17]</sup>，很顯然地，pentacene的元件已可和a-Si相比較。此外，可溶性的pentacene也受到科學家們的矚目，希望可以結合其高效能與簡易溶液製程的優點。例如圖1-4中的pentacene衍生物 (anthradithiophene)，於分子接上一些側鏈，可改善它的溶解度，在2005年Payne<sup>[18]</sup>在6,13的位置接上triisoalkylsilylethynyl groups，加強了共軛 $\pi$ 鍵的重疊使得載子遷移率可達到 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。

除了前述的多晶形薄膜的元件，近幾年來，有機單晶(single crystal)場效電晶體也被廣泛的討論。由於分子單晶結構有較少的缺陷和較低的trap的數目，使得電晶體有更良

好的電性，通常，有機單晶結構是利用不同的溫度梯度來純化材料，減少雜質的比例，來幫助單晶結構的成長，目前已經成功製作出的有機單晶電晶體有pentacene和ruberene等，載子遷移率分別可高達  $35 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 和  $20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ <sup>[19,20]</sup>。

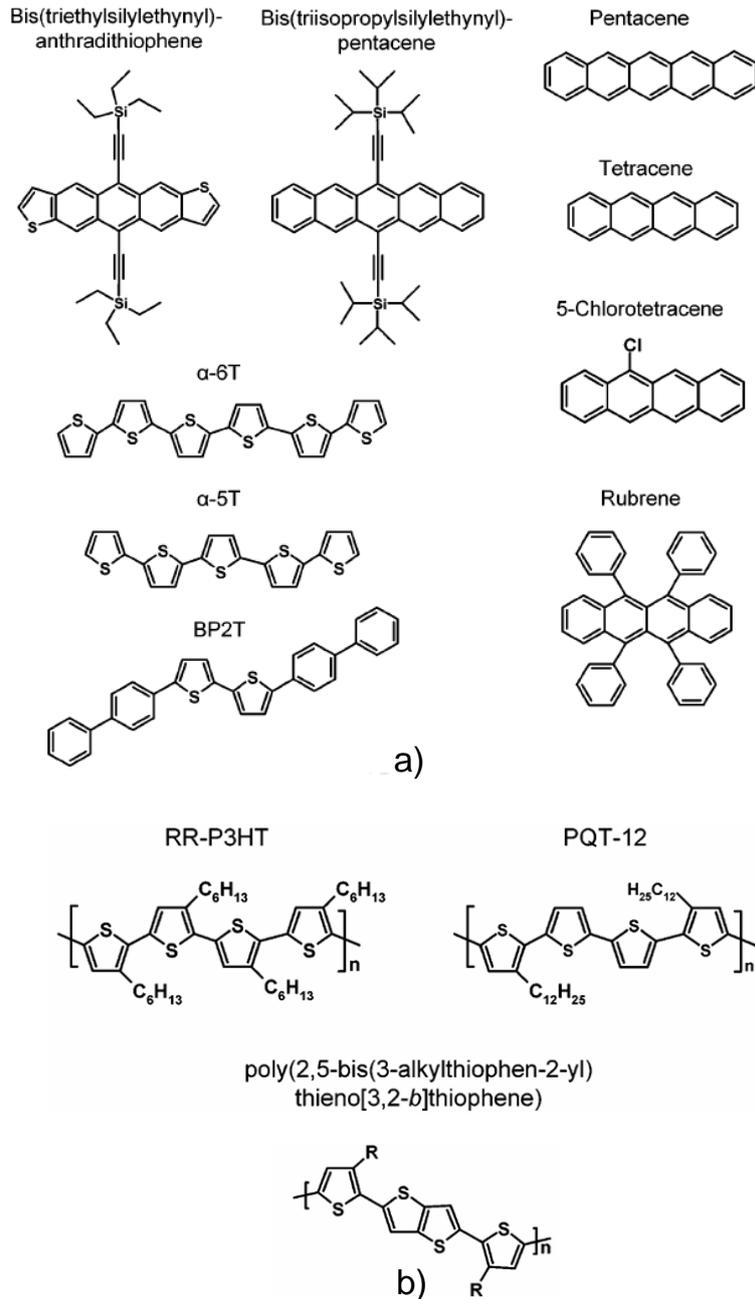


圖 1-4 P型有機半導體材料(a)小分子(b)高分子<sup>[21]</sup>

## 1.2.2 N型有機薄膜電晶體

目前的有機薄膜電晶體中，無論是載子遷移率還是元件穩定性，P型有機半導體元件的特性比起N型元件來的要好很多。但是，在大多數的電子產品中，不能只有P型元件的存在，也必須有N型元件的存在，才能完成一個完整的數位電路，其中最常見的基本單位就是CMOS inverter，包括了P型及N型的電晶體。因此，如何發展出能夠與目前的P型有機薄膜電晶體匹配之N型有機元件已成為目前研究有機材料的重要課題之一。

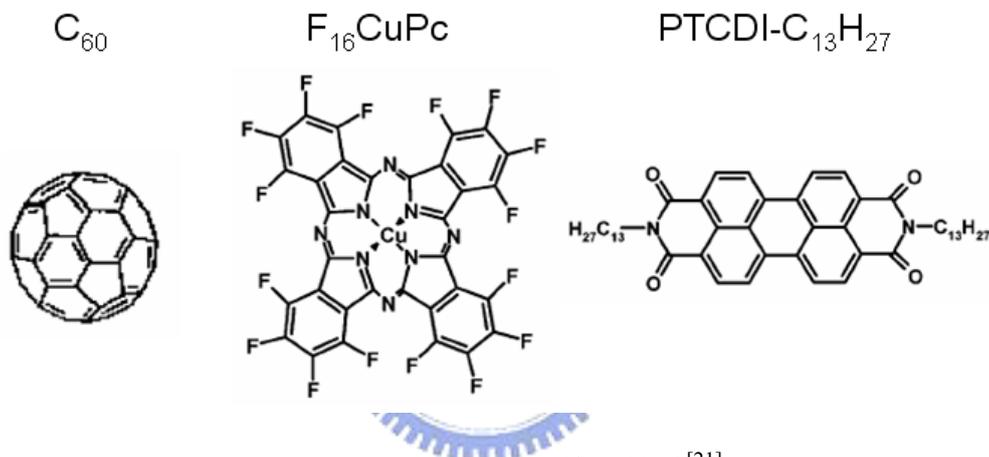


圖 1-5 N型有機半導體材料<sup>[21]</sup>

常見的N型有機半導體材料有C<sub>60</sub>、NTCDA和PTCDI等材料，一般而言，大部份的N型有機薄膜電晶體在空氣中無法穩定量測，這是因為N型材料本身對於水氧存在著不穩定的因素，如Patrick R. L. Malenfant<sup>[22]</sup>等人利用PTCDI-C<sub>8</sub>H作為主動層，電子載子遷移率可達 0.6 cm<sup>2</sup>/Vs，但卻只能在氮氣環境下量測，無法在大氣中量測，為了解決空氣穩定性的問題，常見的方法有改變有機分子材料結構，在分子結構上加上一些取代基，例如氟，用來提高電子親和力，2007年Zhenan Bao<sup>[23]</sup>將PTCDI主結構接上側鏈C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>，形成新的N型有機分子PTCDI-C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>，以此材料製作的元件，電子載子遷移率可達 0.72 cm<sup>2</sup>/Vs，且在 60 天後仍可以在空氣中穩定的操作。此外，另一個被使用的方法為利用有機修飾層來感應出電子傳輸，如 2007年Tzung-Fang Guo<sup>[24]</sup>等人利用有機絕緣層PVA

來修飾PVP，卻使P型有機半導體材料pentacene作為主動層的電晶體擁有N型的電性，同樣地，2008年Junhyuk Jang<sup>[25]</sup>用perfluoropolymer當修飾層使得以C<sub>60</sub>為主動層的元件可在空氣中量測，電子載子遷移率可達0.049 cm<sup>2</sup>/Vs。隨著越來越多研究投入在此，我們相信更好的方法將會被一一發現，且會有越來越多N型有機半導體材料被開發出來。

### 1.3 有機薄膜電晶體之相關結構與元件特性

#### 1.3.1 有機薄膜電晶體之結構

一般傳統的場效電晶體是以無機半導體為基底，如：Si，其構造最常使用的為金屬-絕緣層-半導體場效電晶體，如果絕緣層的部分我們選用氧化層（Oxide），就是我們常聽見的金氧半場效電晶體（Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistors，MOSFETs），我們常簡稱為MOS。而薄膜電晶體(Thin Film Transistors, TFTs)其構造跟傳統場效應電晶體類似，電流特性也相似。差別在於薄膜電晶體主要是用來驅動平面顯示器，所以通常是以薄膜的形式製作於玻璃基板之上，主動層厚度只有幾奈米到幾百奈米。如果我們的主動層選用無機的半導體材料，這就是一般的無機薄膜電晶體。

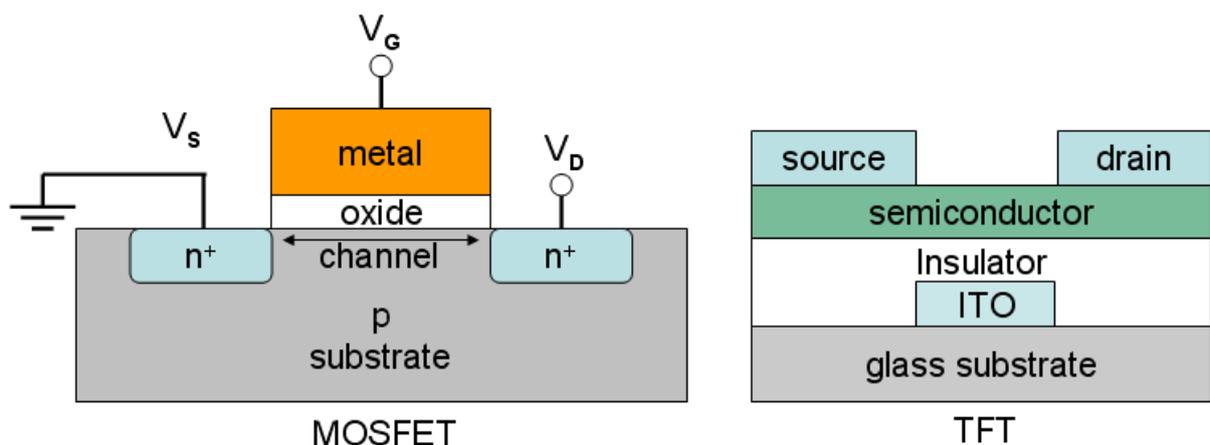


圖 1-6 傳統 MOSFET 和 TFT 的結構圖

通常無機薄膜電晶體使用的材料為低溫製作之poly-Si和a-Si:H，其主要應用於主動式液晶平面顯示器的開關電路，由圖1-6中的構造我們可以看出與傳統MOSFET不同點

有：(1) 基底可以選用不同的材料，像是玻璃、塑膠等等的材料，(2) 源極和汲極是直接以歐姆接觸方式與主動層連接。以現今製程步驟來討論，傳統FET的基底需要摻雜3A族或5A族材料，以增加其導電性，而其摻雜的方式有兩種方法熱擴散 (Thermal Diffusion) 和離子佈值 (Ion Implantation)，如果摻雜方式選用熱擴散，製程溫度會高達900°C，若選用離子佈值的技術，則製作成本會相對的提高，因為需要多道光罩 (Mask) 以黃光微影 (Photolithography) 方式來定義我們的圖案 (Pattern)；相對而言TFTs則只需要少數幾道光罩，製作步驟簡單許多，且製作溫度可控制在300°C以下，因為低溫製程，使得基底可以有更多種選擇，譬如是有彈性但卻不耐熱的塑膠基板。比較FET和TFT兩者，TFT有著許多的優點，不過也有其缺點，像是其載子移動率普遍不高，就傳統FET常用的基底材料Si來說，本質Si的 $\mu_n$ 通常高達1350 cm<sup>2</sup>/Vs， $\mu_p$ 也有480 cm<sup>2</sup>/Vs，經過適當的摻雜可達更高，而TFT所使用的主動層poly-Si與a-Si:H載子移動率，前者可達200-300 cm<sup>2</sup>/Vs，後者只可達約1 cm<sup>2</sup>/Vs左右，所以這也限制TFT在工業上的應用，故目前TFT多用來當作平面顯示器的開關電路或是應用於低階的電子產品。

在1970年代有學者提出使用有機材料來取代傳統無機半導體材料的概念，如果我們將TFT的半導體主動層，以有機材料來取代，便稱之為有機薄膜電晶體(Organic Thin Film Transistors, OTFTs)。而第一個OTFT則是在1983年被製造出來，但載子遷移率極低，之後隨著各種材料的合成，尋找具有更高載子遷移率的材料，更佳絕緣特性的絕緣層，到改善電晶體結構和不同的製程方式等，逐漸將有機薄膜電晶體的效能提升，其中絕緣層合成要朝高阻值、高穩定性（減少水氣和氧氣的影響）、小的漏電流、小的表面粗糙度、載子捕捉缺陷少等方向發展。而使用有機材料的優點，除了上面提到的低溫製程、製作步驟簡單、成本低廉外，有機材料比無機半導體材料更易於製作在大面積可撓式基板上。當然有機材料也有相當嚴重的缺點，第一：其載子移動率通常不到1 cm<sup>2</sup>/Vs，比起使用a-Si:H作為主動層的薄膜電晶體更低，第二：操作與起始電壓偏高，會造成功率消耗過大，第三： $I_{on}/I_{off}$  比值不高，會影響的訊號傳遞的正確性，第四：操作在累增模式而不是反轉模式，這會使得OTFTs與其他元件的整合困難度增高。

依照沈積有機材料的先後，OTFTs可以分為兩個構造：頂電極 (Top Contact) 與底

電極 (Bottom Contact) 。

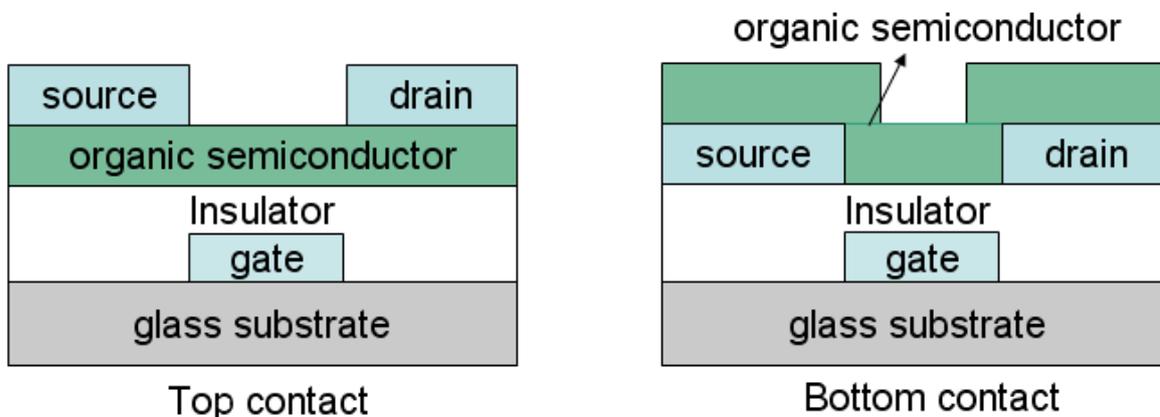


圖 1-7 有機薄膜電晶體結構圖，Top Contact 與 Bottom Contact。

如果我們在製作元件時先成長電極然後才將有機主動層沈積在電極上，我們稱此種構造為 bottom contact，相反，先蒸鍍有機主動層再成長汲極和源極則稱為top contact，這兩種結構各有其優缺點，一般來說，top contact結構的元件特性會比 bottom contact好，因為有機材料沉積在金屬電極上的界面不佳，進而影響之後沉積的有機材料的成長，所以界面電阻會較大，因而影響元件特性。然而，top contact也有其缺點，因為已經先長了有機半導體材料，故很難使用微影方式來定義圖案，因此大多是利用shadow mask來定義我們的通道長度，如此就很難達到小線寬（極限約為 $40\mu\text{m}$ ），所以如果我們希望元件尺寸做小的話，則需要使用 bottom contact，因為 bottom contact的有機層是最後才成長的，可以利用微影方式先定義需要的電極圖案，再將有機層沈積上去。

### 1.3.2 有機薄膜電晶體之操作模式

在半導體物理中，金氧半(metal-insulator-semiconductor, MIS)位置的能帶理論為場效電晶體操作的一個重要且基礎的原理，以傳統NMOS而言，基底是摻雜p-type半導體，當閘極施加負偏壓時，半導體層與絕緣層介面會有電洞電荷，此時的狀態稱為累積層(accumulation layer)，當閘極不施加電壓或施以略小的正偏壓時，則介面處形成空乏區

(depletion)呈關閉狀態，如果持續加高閘極的正偏壓，到達一特定的臨界電壓(threshold voltage,  $V_{th}$ )時，在氧化層與半導體層的介面會開始出現導電電子層，之後增加的偏壓，將不再改變空乏區的大小，而是用來增加導電電子層的電子數目，這時源極與汲極可藉由此導電電子層形成之通道而導通，由閘極的電壓變化，可將原本的p-type半導體，轉變成具導電電子的n型通道，此導電電子層我們稱為反轉層(inversion layer)，此時的NMOS電晶體屬於開啟的狀態。

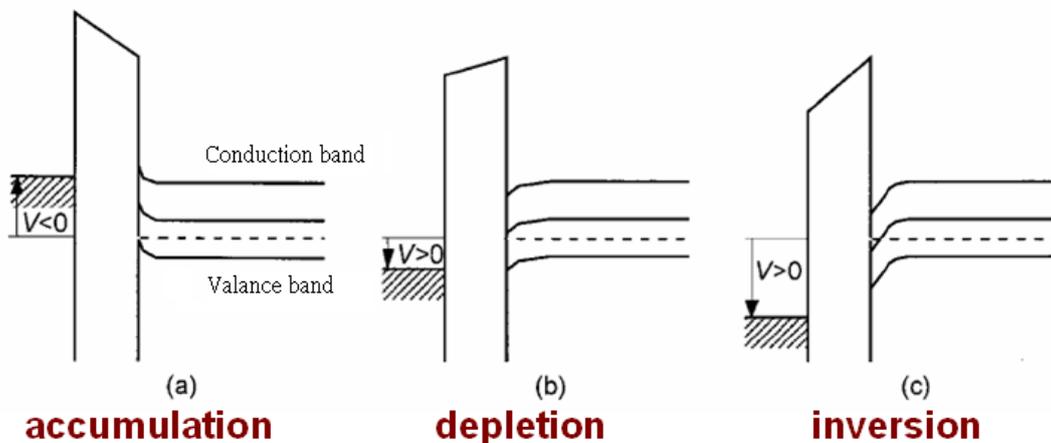


圖 1-8 金氧半界面能階隨閘極電壓的變化<sup>[26]</sup>

不同於傳統MOS電晶體操作在反轉增強模式 (Inversion Enhancement Mode)，有機薄膜電晶體是利用有機半導體中多數載子在絕緣層介面處形成累積層，操作於累積增強模式 (Accumulation Enhancement Mode)，若是以pentacene為有機半導體，則介面處則累積一層以正電荷為主的通道。圖 1-9 顯示以電洞為傳輸載子的有機電晶體元件在各種操作電壓下的電荷分佈，當 $V_D$ 、 $V_G$ 、 $V_S$ 均不加偏壓時圖 1-9(a)並未有載子累積現象，而 1-9(b)中當 $V_G$ 施一正偏壓時半導體/介電層介面處形成載子空乏區。圖 1-9(c)中 $V_G$ 施一負偏壓使半導體/介電層之間有電洞累積形成累積層，若 $V_D$ 施一負偏壓則載子由源極注入半導體流至汲極，當 $V_D$ 小於 $V_G$ 的時候，電晶體操作在線性區，此時由於累積電荷的累積形式好比一方塊形電阻，故元件電流-電壓關係符合歐姆定律。圖 1-9(d)當中的 $V_D$ 負偏壓逐漸增強，汲極端的累積電荷量變少，電壓與電流之間不再是線性關係，直至 $V_D$ 的負

偏壓加至大於 $V_G$ 時，汲極區便形成如圖 1-9(e)所示的空乏區，電流則不再依 $V_D$ 的增加而變大，即進入飽和區。

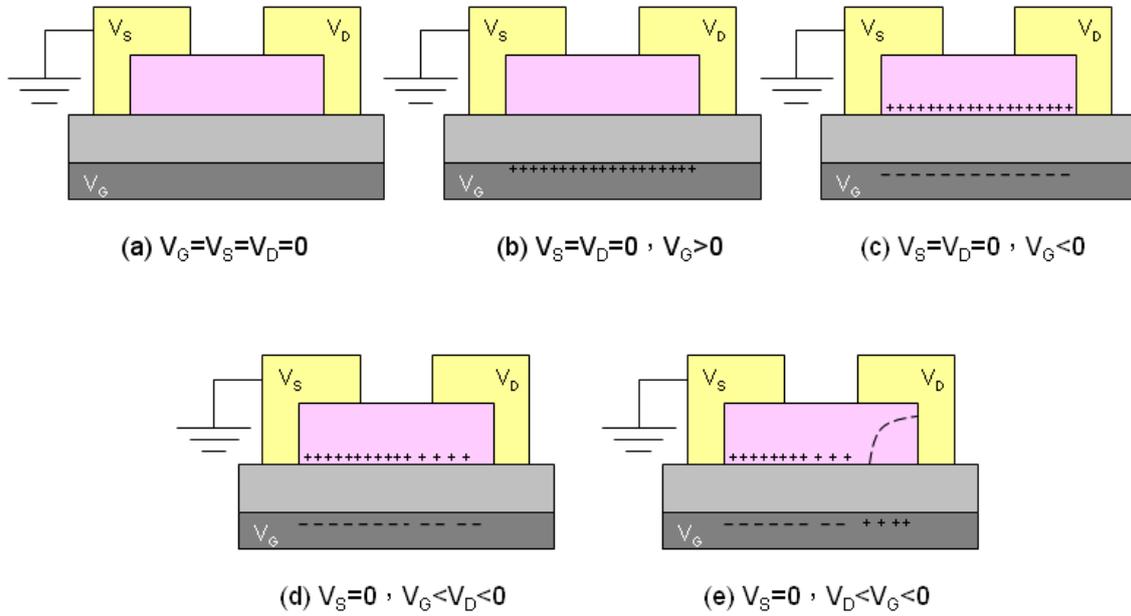


圖 1-9 有機場效電晶體操作機制示意圖<sup>[26]</sup>

#### 1.4 有機半導體材料的導電機制

不像無機半導體材料，分子間的作用是以共價鍵的形式鍵結，有機半導體材料是以微弱的凡德瓦力（Van Der Walls Forces）將分子與分子束縛在一起，所以有機材料的導電機制與一般半導體材料有很大的差別。以傳導機制而言，有機材料中電子的分布方式有局部狀態（Localized States）和非局部狀態（Delocalized States）。局部狀態的定義是指電子只隸屬於某一特定的原子，反之則為非局部狀態。以 $\pi$ 鍵為例， $\pi$ 鍵是原子之間分享電子的一種鍵結，如果可以從原子和原子之間的 $\pi$ 鍵找出額外之電子，而並不是跟鍵結有直接關係的電子，我們就可以稱此電子處於非局部狀態，所以一樣是 $\pi$ 鍵也是會有局部化和非局部化兩類，圖1-10 顯示在苯環分子中局部之 $\pi$ 鍵電子及非局部之 $\pi$ 鍵電子分佈的情形。

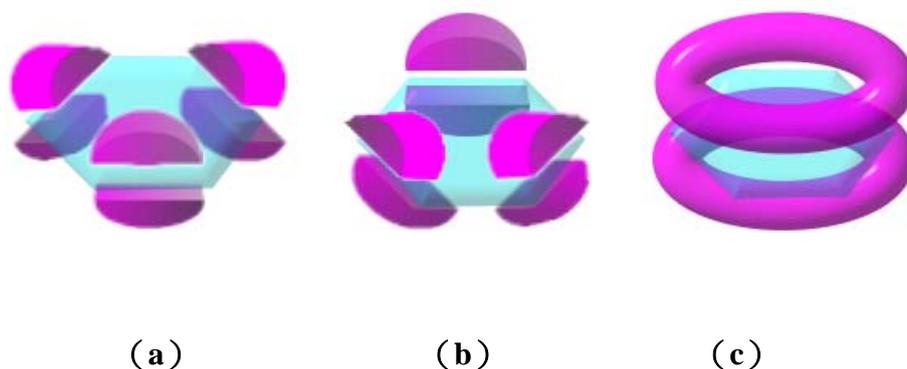


圖 1-10 (a)和(b)為局部化的 $\pi$ 鍵，(c)為非局部化的 $\pi$ 鍵。<sup>[27]</sup>

一般半導體材料由於有延續的能帶，都屬於非局部化的狀態，電子電洞可隨意的移動，電子移動率相對受限比較小，而有機材料的電子電洞是處於局部狀態，電子電洞傳導受到之限制相對的也比較大，所以有機材料電子移動率一般而言並不會太高。此外，分子軌域的能階亦是有機材料導電機制中的重要理論，類似於無機半導體材料的能階，LUMO最低未佔有分子軌域（Lowest Unoccupied Molecular Orbital）類似於導帶（Conduction Band），是給電子傳輸的軌域，HOMO最高佔有分子軌域（Highest Occupied Molecular Orbital）則是類似於價帶（Valence Band），是給電洞傳輸的軌域。LUMO跟HOMO間的能量差就是所謂的LUMO-HOMO間隙，也是分子中要激發一個載子的最小能量。

目前載子在有機材料中的傳導機制仍不明，並沒有一個科學家能夠真正的証實載子是如何傳導，現今比較常被提出的傳導模式有三種：偏極子(polaron)理論與雙偏極子(bipolaron)理論<sup>[28]</sup>、跳躍式理論(Hopping Model)<sup>[29-34]</sup>和MTR（Multiple Trapping and Release）Model<sup>[30]</sup>。

#### 1.4.1 偏極子(polaron)理論與雙偏極子(bipolaron)理論

偏極子與雙偏極子理論的傳導方式是屬於載子在分子間的傳遞，所謂的偏極子是指

當一個電子從共軛分子中移除，而缺少電子的地方相對於周圍則如同一個電洞的存在，這電子電洞會和周圍的晶格產生耦合效應，使得分子能階重新排列，此載子與周圍晶格的關係便稱為偏極子，新的能階則稱為 polaron energy level。同理，此時再移除一個電子，分子中又會產生一個新的偏極子，但如果是在原先的偏極子能階移除，則稱作雙偏極子，偏極子能階也會變成更高的雙偏極子能階，若共軛分子存在很多的雙偏極子，便有如無機半導體材料的高摻雜一般，其能量在能帶邊緣處重疊使在導帶與價帶之間形成狹窄的雙偏極子能帶(bipolaron bands)，當外加一個電場，偏極子與雙偏極子則可於能帶之間移動，在共軛分子的結構上即為藉著單雙鍵的重新排列而在分子鏈上傳導，使得有機分子具有導電性。

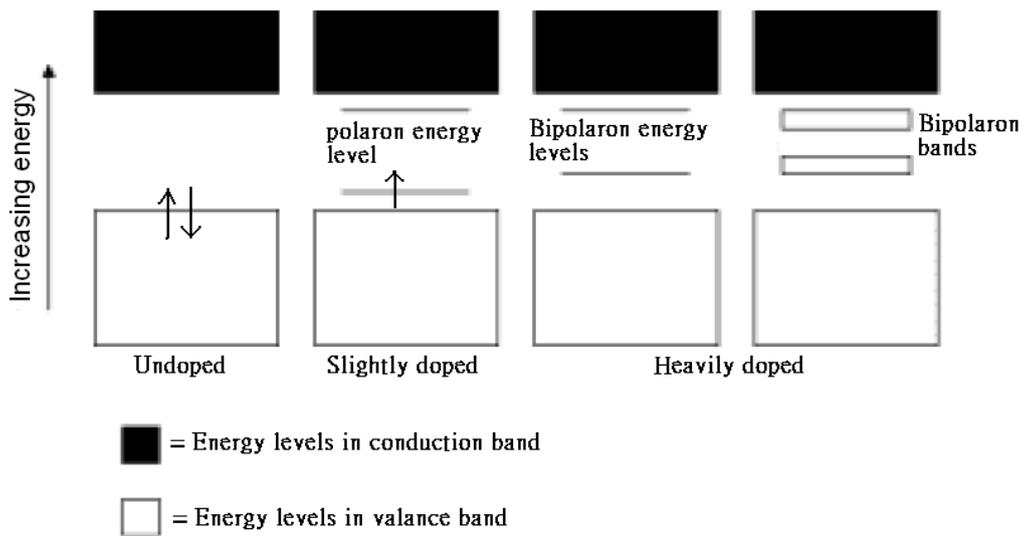


圖 1-11 能帶中 polaron 的產生機制示意圖<sup>[28]</sup>

### 1.4.2 Hopping Model

在共軛有機材料中電子是處於非局部狀態，Hopping model 將材料中的載子視為是以跳躍的方式在分子間傳遞，但傳導電流的方式受到環境溫度影響很大，這是因為載子跳躍時會跟聲子有關係，其載子遷移率和溫度存在一個公式關係

$$\mu = \mu_0 \exp[-(T_0/T)^{1/\alpha}]$$

其中係數  $\alpha$  值介於 1 到 4 之間，由此得知 Hopping model 的載子遷移率隨著溫度的升高而增加，但相較於分子鏈內部的傳輸，其載子遷移率依然要小得多。

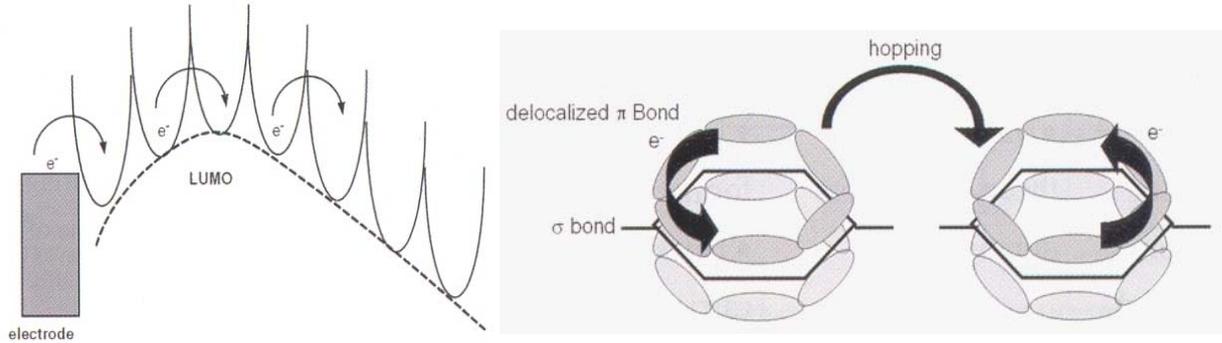


圖 1-12 載子自分子間傳導(hopping)示意圖<sup>[35]</sup>

### 1.4.3 Multiple Trap and Releasing(MTR)

在MTR model裡面，學者相信會有一條窄小的非局部之能帶，而此能帶的產生是跟高密度的局部能階有相關連，其功用就像是缺陷 (Traps)。當它們傳送經過非局部能階時，電荷載子會藉由捕捉和熱釋放的方式跟局部能階互相影響。通常我們會有以下的假設：第一，當載子傳達到一個缺陷時會有機率接近為1的機會被捕捉住，第二，捕捉住的載子釋放是由一個熱活化的過程 (Thermally Activated Process) 所控制。而所造成的漂移率 (Drift Mobility,  $\mu_D$ ) 會跟非局部能階的載子移動率 ( $\mu_0$ ) 有關，可以表示成下面的方程式：

$$\mu_D = \mu_0 \alpha \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right)$$

$E_T$ 為缺陷能階，如果發生在單一個缺陷能階， $E_T$ 缺陷能階和非局部化能帶的邊緣距離有關，而 $\alpha$ 是在非局化邊緣有效之狀態密度和缺陷濃度的比率。MTR model目前最常被使用來計算在a-Si裡面的電荷傳導。

## 1.5 CMOS反相器(CMOS inverter)

Complementary MOS inverter 簡稱 CMOS inverter 是邏輯電路中最基本的單元，由兩種不同電性的電晶體( NMOS 和 PMOS )組合而成，較單一種電性元件所組成的 inverter，具有更小的體積和更少的能量耗費，其最簡單的構造如圖 1-13。

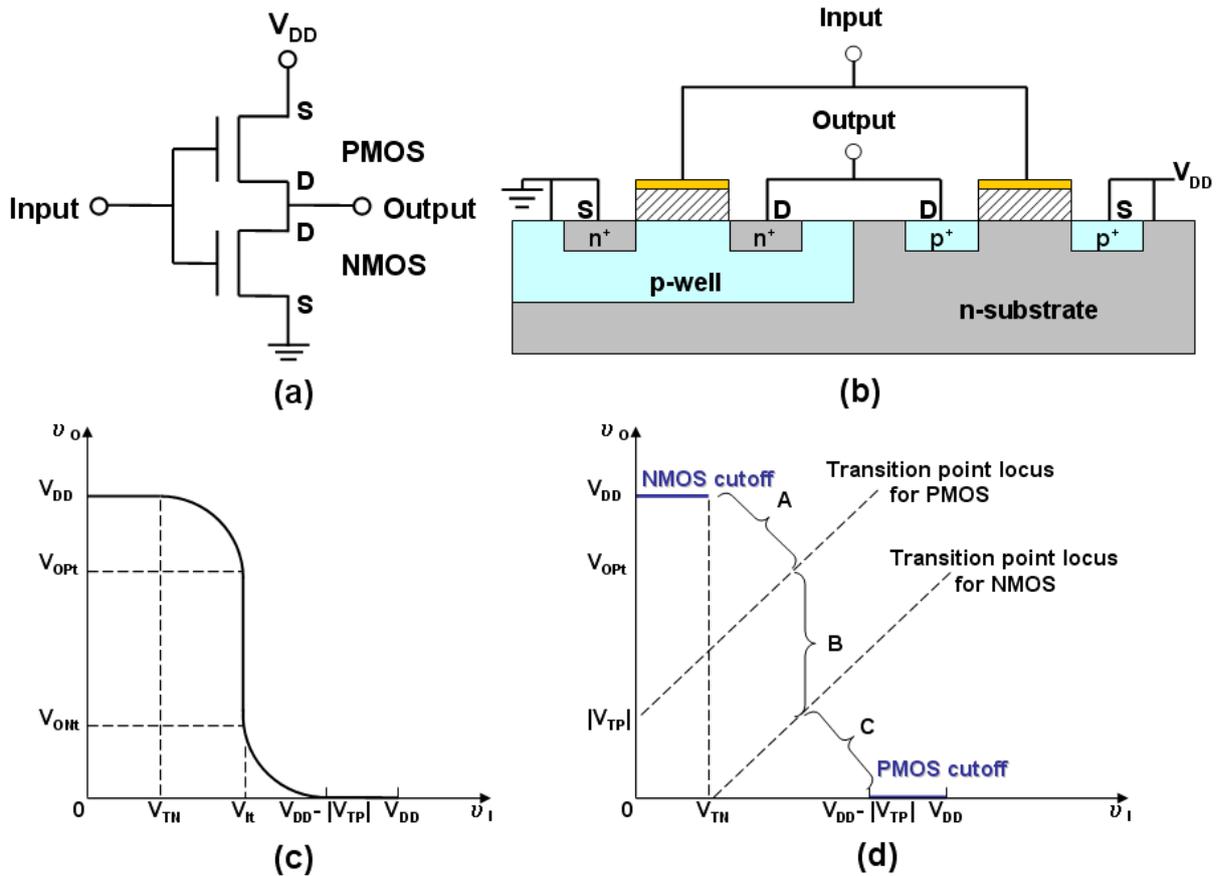


圖 1-13 CMOS inverter的(a)電路圖、(b)結構圖、(c)電性圖和(d)內部電晶體操作狀態<sup>[36]</sup>

由上圖可知，PMOS和NMOS的閘極和汲極被連接起來，分別為電路的輸入端和輸出端，且在PMOS的源極輸入一個固定電壓 $V_{DD}$ ，以圖 1-13 為例，理想狀況下CMOS inverter在操作時，當輸入端電壓小於 $V_{TN}$  (threshold voltage of NMOS)，NMOS是關閉的狀態而PMOS則是開啟的狀態，此時輸出電壓會等於 $V_{DD}$ ，在邏輯單位中的表示則是 1，當輸入端電壓大於 $V_{DD}-|V_{TP}|$  (threshold voltage of PMOS)，則反之，此時輸出電壓為零，在邏輯單位中的表示就是 0，而在輸入電壓等於 $V_{TN} \sim V_{DD}-|V_{TP}|$ 時，可以計算出inverter

gain =  $dv_o/dv_i$ ，這在放大器中，是非常重要的一个参数，关系著小讯号的放大倍率，其中，NMOS在A区和B区(见图 1-13(d))是操作在饱和状态，在C区则是操作在未饱和状态，而PMOS却是在B区和C区操作在饱和状态，在A区则是未饱和状态。现今，即便是再复杂的电路也是利用这基本的CMOS inverter原理去组织，藉由 0 和 1 的逻辑单位来传递和接收讯号。

## 1.6 各项重要参数

目前要判断一颗电晶体的好坏，主要依据三个参数，而有机薄膜电晶体也如同一般的场效电晶体，不外乎载子迁移率(mobility)要大、起始电压(threshold voltage)要低，以及整流开关比(on/off ratio)要高。

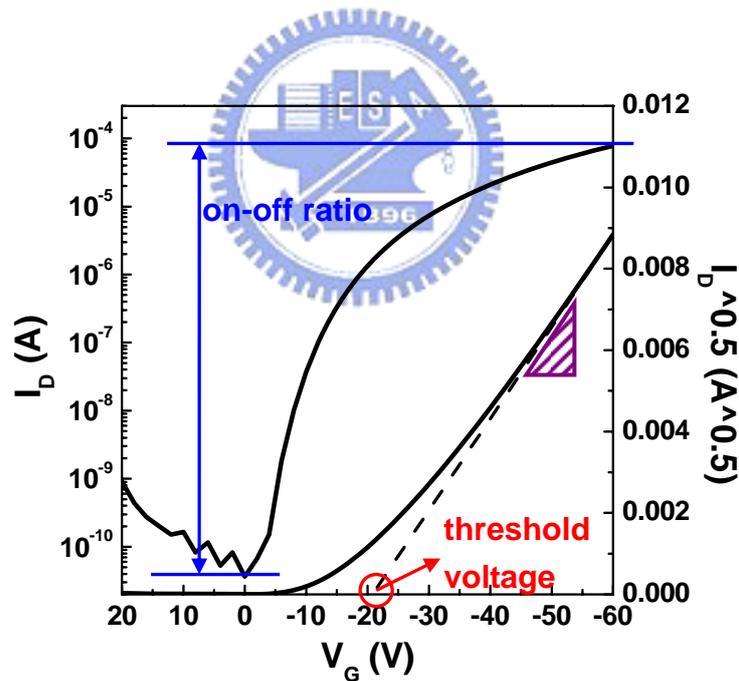


圖 1-14 OTFT元件参数粹取示意图<sup>[21]</sup>

### (1) 载子迁移率(mobility)

在外加电场下，载子在物质中得到的传输能力，我们称之为载子迁移率。载子迁移率的值又分为线性区和饱和区两种，各有不同求法，以下将一一介绍。

(i)線性區即為當汲極電壓非常小，電流尚未飽和，電流-電壓關係呈線性時的電性區域，電流值可用公式 1-1 表示，其中 $I_D$ 為汲極收集到的電流、 $W$ 和 $L$ 分別為通道的寬度與長度、 $C_i$ 則是絕緣層的電容值、 $\mu$ 代表載子遷移率、 $V_G$ 和 $V_D$ 分別是閘極端和汲極端外加的電壓，而 $V_T$ 就是起始電壓(threshold voltage)：

$$I_D = \frac{WC_i}{L} \mu \left( V_G - V_T - \frac{V_D}{2} \right) V_D \quad (1-1)$$

由於是在線性區域，汲極電壓相當小，故 $V_D^2$ 項可忽略，公式 1-1 即成為公式 1-2

$$I_D = \frac{WC_i}{L} \mu (V_G - V_T) V_D \quad (1-2)$$

若將 $I_D$ 對 $V_D$ 微分使得得到

$$\frac{\partial I_D}{\partial V_D} = \frac{WC_i}{L} \mu (V_G - V_T) \quad (1-3)$$

所得到的微分值即為在某一 $V_G$ 下電流線性區的斜率，再將斜率與 $V_G$ 作微分，可得到

$$\frac{\partial}{\partial V_G} \left( \frac{\partial I_D}{\partial V_D} \right) = \frac{WC_i}{L} \mu \quad (1-4)$$

將斜率與 $V_G$ 作關係圖，可由圖中得到另一線性的斜率，再將已知道的參數 $W$ 、 $L$ 和 $C_i$ 代入，可藉此求出線性區的載子遷移率。

(ii)當 $V_D$ 大於 $V_G$ 時，電晶體的電性即進入飽和區，靠近汲極端的通道會產生夾止的現象，飽和區的電流公式如下

$$I_D = \frac{WC_i}{2L} \mu (V_G - V_T)^2 \quad (1-5)$$

我們取平方根再對 $V_G$ 微分，即為式 1-6，取 $(I_D)^{1/2}$ 對 $V_G$ 關係圖中的斜率，最後將各項參數代入，即可得到飽和區的載子遷移率值。

$$\frac{\partial \sqrt{I_D}}{\partial V_G} = \sqrt{\frac{WC_i}{2L}} \mu \quad (1-6)$$

## (2) 閘限電壓(threshold voltage, $V_t$ )

在薄膜電晶體的操作理論中，一般認為，由於主動層與介電層之間存在缺陷，所以載子在傳輸時容易被缺陷所捕捉，如果元件要到可操作的狀態，必須先有一個電壓，此電壓下傳導的載子恰好可將缺陷填滿，爾後開始有自由載子流動，該電壓即為閘限電壓，此電壓值亦可視為電晶體開啟的最低值，若電晶體中存在愈多的缺陷，則所需的閘限電壓則愈大。閘限電壓的求法也分為線性區與飽和區數值，分別是利用式 1-3 和式 1-6，在斜率處取切線，切線與 x 軸之交點即為兩區的閘限電壓值 (圖 1-14)。

## (3) 整流開關比 (on-off ratio)

On-off ratio 意味著一顆電晶體開啟和關閉時電流值的差異，可由圖 1-14 中所得，其在薄膜電晶體中是相當重要的參數，愈大的 on-off ratio 代表其對比愈明顯，表示電晶體具有完全的開和關，且漏電流可視為相當的小，這對於能否應用在電路上相當的重要。



## 第二章 研究背景與動機

單一有機薄膜電晶體不再只有P型或N型的電性，而是可以同時擁有P型和N型的電性，這樣的電晶體我們便稱為雙極性(Ambipolar)有機薄膜電晶體，它能夠減少製程和設計電路的麻煩，不用考慮是要製作P型或N型的電晶體的問題，可同時操作在正負偏壓而得到所需之電性。工作原理如圖 2-1<sup>[21]</sup>所示，假設操作在正偏壓，固定 $V_g$ 且 $V_g > V_{Th,e}$  ( $V_{Th,e}$  為累積電子的臨界電壓)，當 $V_g \geq V_d$ 時，元件只有電子在流動，但是隨著 $V_d$ 的增加， $V_g - V_d < V_{Th,h}$  ( $V_{Th,h}$  為累積電洞的臨界電壓)時，靠近汲極端的區域會產生電洞，此時主動層同時有電子和電洞的傳輸，若是 $V_g < V_{Th,e}$  且  $V_g - V_d < V_{Th,h}$  時，會在汲極端注入電洞，且沒有電子通道產生，因此雙極性薄膜電晶體可隨著 $V_g$ 、 $V_d$ 的變化，電性會有所改變。

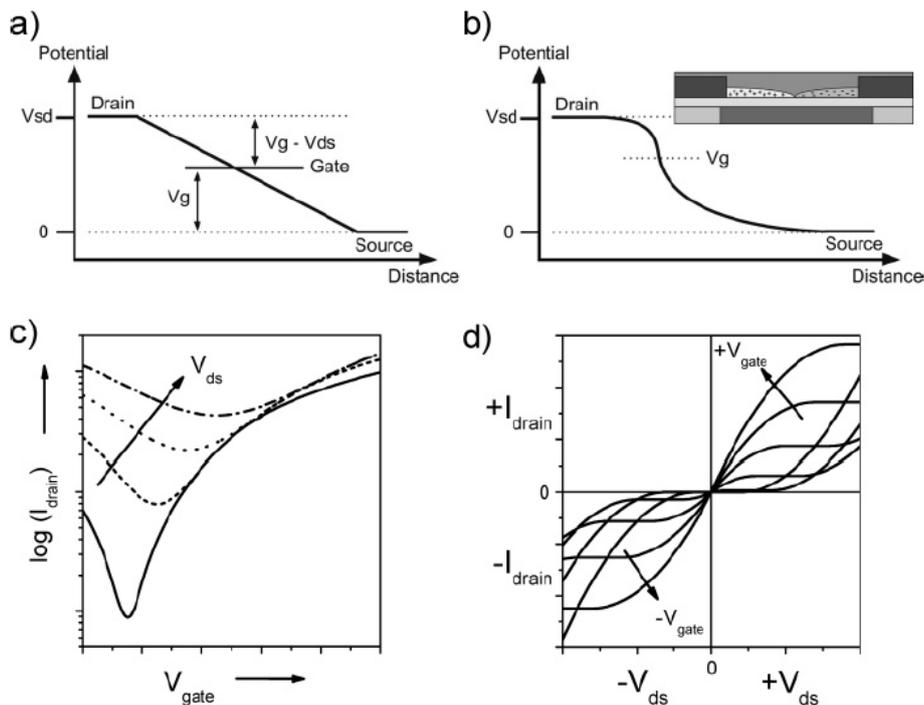


圖 2-1 (a)源極與汲極間通道對應的電位關係；(b)當源極與汲極和閘極間有一特定的電位時，通道中會同時累積電子和電洞；(c)(d)分別為雙極性電晶體的 $I_d$ - $V_g$ 和 $I_d$ - $V_d$ 圖<sup>[21]</sup>

目前雙極性有機薄膜電晶體主要有三種結構(圖 2-2)，雙層結構(bilayer)、混合結構

(blend)和單一結構(single-component)。混合結構和單一結構其實很相像，都只有單層主動層，其差別在於混合結構是用兩種材料組成，個別提供 N 型和 P 型的電性，而單一結構則是只有一種半導體材料，但卻可感應出兩種電性，而雙層結構的主動層則是由一個 P 型材料和一個 N 型材料堆疊而成，讓電洞和電子在不同材料層傳遞，值得注意的是，雙層結構的厚度和接面，會影響雙極性有機薄膜電晶體的電性，所以要找到適當的 P 型和 N 型材料並不容易。

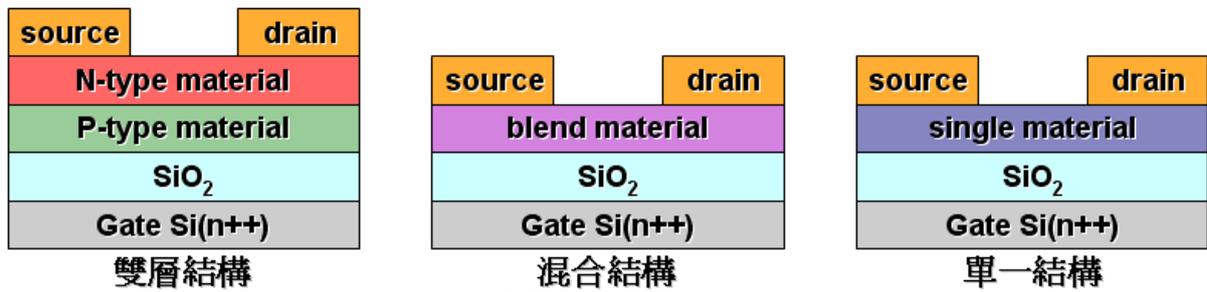


圖 2-2 常見的雙極性有機薄膜電晶體結構

對於 Ambipolar OTFT 而言，目前最大的挑戰在於空氣中的穩定性，如同 N-type OTFT，最大的問題也是在大氣下電子通道無法順利產生，以至於只能展現出單一電性，而目前文獻上發表的 Ambipolar OTFT 電性多半是在惰性氣體下量測<sup>[37-40]</sup>，這對要應用的電晶體是一個致命的缺點，雖然也有些研究團隊<sup>[41,42]</sup>研發出可在空氣中操作的雙極性有機薄膜電晶體，如 Haibo Wang 等人<sup>[42]</sup>在 2006 年發表於 Applied Physics Letters 國際期刊利用 BP2T 和 F<sub>16</sub>CuPc 兩種材料作成 bilayer 的結構，成功製造出可在空氣中穩定量測的 Ambipolar OTFT，且電子和電洞的載子遷移率可達 0.036 cm<sup>2</sup>/Vs 和 0.04cm<sup>2</sup>/Vs，但這是利用兩種在空氣中都穩定的材料，想製作穩定的 Ambipolar OTFT 卻總是侷限在某幾種材料。

本論文將利用 pentacene 和 PTCDI-C8 兩種材料製作成 bilayer 結構的雙極性有機薄膜電晶體，其中，pentacene 屬於 P-type 且在空氣中穩定的有機半導體材料，PTCDI-C8 則是 N-type 但無法在空氣中量測的材料，而我們將利用有機絕緣層來修飾 SiO<sub>2</sub> 基板，使雙極

性有機薄膜電晶體中N-type的電性能順利出現在大氣環境下，並找出適當的結構，接著，探討主動層的厚度對於電性的影響及一些雙極性有機薄膜電晶體的特性，最後將Ambipolar OTFT製作成inverter，且可以操作在正偏壓和負偏壓。



## 第三章 實驗架構

### 3.1 材料用途與來源介紹

本實驗使用重摻雜的Si晶圓當基底，作為元件中的閘極，而熱成長在晶圓上的二氧化矽則是當作無機絕緣層阻絕漏電流，我們主動層選用pentacene和PTCDI-C8 分別為p-type與n-type的有機半導體材料，分別自Fluka和Adrich購入，有機修飾層的材料則用polymethylmethacrylate(PMMA)與Polyvinyl Alcohol(PVA)，也是自Adrich購入，其中，PMMA的溶劑為甲苯(toluene)，PVA的溶劑則是無塵室的去離子水(DI water)，汲極與源極的金屬為一般常見的貴金屬金(Au)，純度高達 99.99%，此外，wetbench常見的溶液硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、過氧化氫(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、DI water、異丙醇(isopropanol, IPA)和丙酮(acetone)分別拿來清洗基板與培養皿。

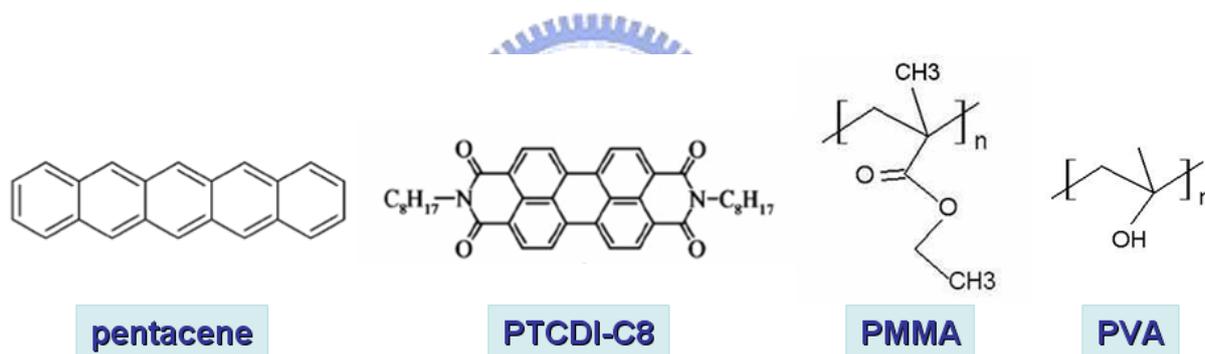


圖 3-1 本實驗所使用的有機材料

### 3.2 實驗儀器

(1) UV-Ozone 紫外臭氧機：

利用紫外光照射氧氣分子形成臭氧，在 UV-Ozone 中通入大量的乾淨空氣，並以臭氧燃燒去除二氧化矽基板上的不純物。

(2) Spin Coater 旋轉塗佈機：

利用離心力的原理成膜，可藉由轉速大小和塗佈時間來控制薄膜厚度。

(3) N2 Glove Box 手套箱：

因為一般的高分子在大氣環境下會有氧化反應，呈現不穩定的缺點，甚至會導致實驗的

不確定性，因此，本研究 PMMA 的有機修飾層便是在手套箱裡製作，此外，部分電性量測也是在手套箱中進行。

#### (4) Thermal Evaporator 熱蒸鍍機：

一般的小分子有機材料或金屬材料，難溶於溶劑中成液態，無法使用旋轉塗佈機成薄膜於基板表面，這時最常見的方法是利用熱蒸鍍的方式，在熱蒸鍍機腔體中置入欲蒸鍍的材料(例如 pentacene)和基板，通電使坩鍋受熱並蒸發已氣化的 pentacene，此時腔體需在高真空的狀態，避免高溫加速氧化和提高蒸鍍品質(欲蒸鍍的分子才不會和空氣分子碰撞)，可透過遮罩去定義我們的元件圖樣。

#### (5) Atomic Force Microscope (AFM) 原子力顯微鏡：

本實驗原子力顯微鏡(AFM)購於 DI instrument，屬於掃瞄探針顯微技術的一種，此類型顯微技術是利用特製的微小探針，來偵測探針與樣品表面之間的某種交互作用，如穿隧電流、原子力、磁力、近場電磁波來進行表面的偵測。AFM 的微小探針通常黏附在懸臂式的彈簧片上，當針尖與樣品表面原子接近時，因力場而產生作用力，懸臂簧片因為抵抗其作用力而發生形變，藉此產生一個回饋作用，為了讓作用力維持固定，探針針尖會調整與樣品間的垂直距離，利用電腦記錄表面上每一點針尖的微調距離，即可得到整體之表面形貌。本實驗所用的 AFM 為輕敲式(Tapping mode)，探針以高頻在 Z 軸方向振動，與接觸式(Contact mode)比較，擁有不會損害針尖和樣品的優點，解析度又比非接觸式高。

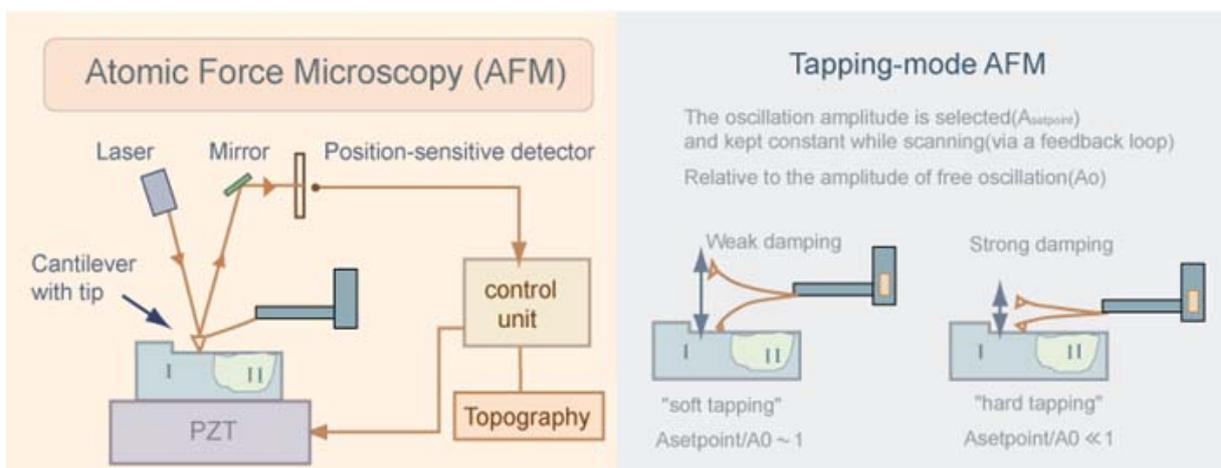


圖 3-2 AFM基本架構與Tapping-mode AFM基本原理<sup>[43]</sup>

(6) I-V measurement 電性量測機台 (Keithley 4200) :

常見的半導體元件量測機台，利用探針去接觸元件表面，可通電壓或電流去擷取所想要的資訊，最基本的功能可用來量測二極體電性、電晶體的 $I_dV_d$ 和 $I_dV_g$ 特性曲線等。

(7) C-V measurement 電容量測機台 (HP4284A) :

可量測 MIS(Metal Insulator Semiconductor)、MIM(Metal insulator Metal)等結構之電容值。

(8) X-ray Diffractometer(XRD) X 光繞射儀 :

一般常用的 X 光繞射裝置有粉末繞射儀和薄膜繞射儀兩種，其原理都是布拉格繞射。由於我們的樣品是屬於薄膜元件，若使用粉末繞射儀，X 光穿透樣品太深，故繞射訊號中，薄膜僅佔很低的比例，甚至會被基板的繞射訊號所掩蓋，因此必須選用 X 光掠角入射的薄膜繞射儀，與粉末繞射儀不同，其入射光固定一小角度入射到樣品，相同的穿透距離，僅僅只達樣品的表面，而不會穿透至基板，只有偵測器做  $2\theta$  掃描，屬於非對稱布拉格角測量法，其所得的繞射圖案，可得知薄膜晶體的成長情形。

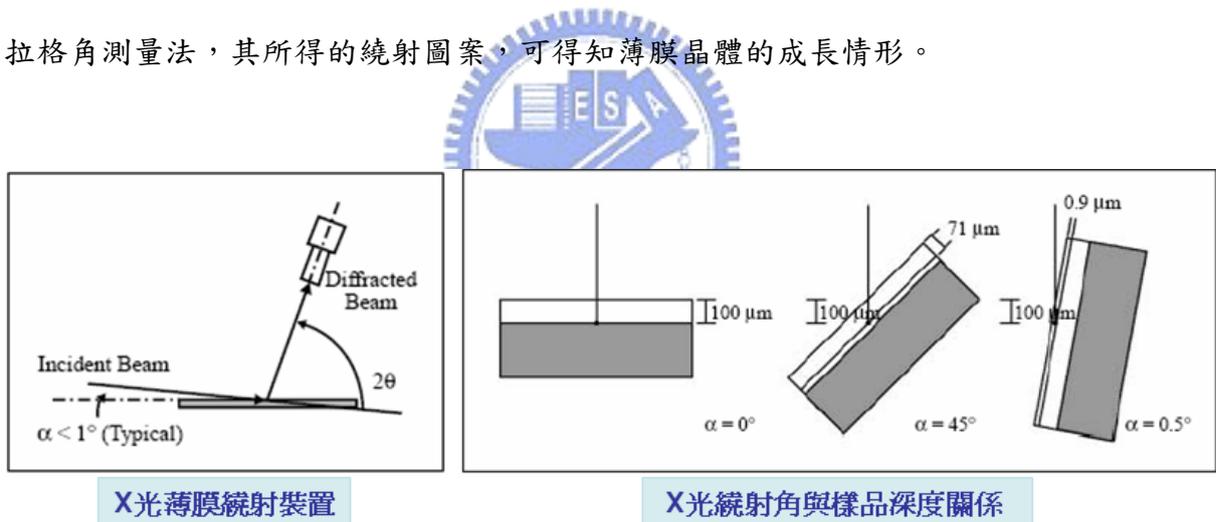


圖 3-3 X光薄膜繞射儀示意圖<sup>[44]</sup>

### 3.3 雙極性有機薄膜電晶體製作流程

我們購買n型摻雜的矽晶圓來當作元件的閘極，再經由高溫爐管成長  $2000\text{\AA}$  的  $\text{SiO}_2$  作為閘極絕緣層，之後切割成  $20\text{mm}\times 20\text{mm}$  的晶片，接著，經過基板清洗、有機修飾層製備、蒸鍍有機主動層與蒸鍍汲極和源極金屬，雙極性有機薄膜電晶體便製作完成。

### 3.3.1 基板清洗

我們將長有SiO<sub>2</sub>的矽基板置於wet bench中做簡單的清洗，目的在於清除表面較大的顆粒以及附著的有機物質。由於我們的矽基板成長了SiO<sub>2</sub>，所以利用清洗矽基板的RCA clean的步驟為依據做簡化。首先將元件基板固定於鐵氟龍架，置入水杯，沖洗DI water 5分鐘，再置入硫酸杯，浸泡於H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>：H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 3：1(450ml：150ml)的混合溶液中，利用H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>去除SiO<sub>2</sub>基板表面殘存的有機物質，於混合溶液中浸泡 10~15 分鐘後，再於DI water下沖洗 5 分鐘後，利用氮氣槍將元件基板吹乾，最後再置於約 100°C的烘箱內 8 小時以上去除表面剩餘的水分。

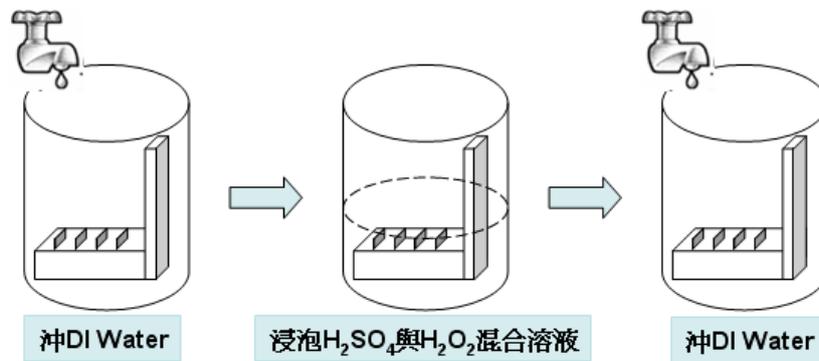


圖 3-4 清潔基板順序

### 3.3.2 有機修飾層製備

本實驗選用的有機修飾層為 PMMA 與 PVA，各自溶於無水的 toluene 與 DI Water，皆配成約 1wt%濃度的溶液等待溶解均勻，在上有機修飾層前，會先將基板經過 UV-Ozone 處理，具有清潔基板的效果，接著，把有機修飾材料經由旋轉塗佈 (spin coat) 的方式塗佈於基板上。塗佈完畢後的元件置於加熱器上加熱 100°C 60 分鐘烤乾，以去除 toluene 和 DI Water 溶劑，其中 PMMA 溶液的配置和旋轉塗抹都是在手套箱中進行，避免水氣和氧氣的影響，而 PVA 溶液本身的溶劑是 DI Water，無法拿入手套箱中配置，故在一般大氣環境下製備。

### 3.3.3 蒸鍍有機主動層

本實驗是以bi-layer結構的Ambipolar OTFT作為主要的探討，因此需要兩種不同電性的有機半導體材料，在這裡我們選用pentacene來當p-type主動層，而n-type的主動層材料則是PTCDI-C8，2002年Patrick R. L. Malenfant<sup>[22]</sup>等人利用此材料製作之電晶體在惰氣環境下量測電子載子遷移率可達 $0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，此載子遷移率比較能夠和pentacene匹配。將基板和裝滿主動層材料的坩鍋置入熱蒸鍍機，先蒸鍍PTCDI-C8再蒸鍍pentacene，皆是利用鎢絲線圈加熱坩鍋，等到鍍率穩定於 $0.5 \text{ \AA}/\text{s}$ 時開始蒸鍍到想要的厚度，在蒸鍍過程中則透過不銹鋼製的shadow mask來定義元件在基板上的圖形，期間腔體的壓力約在 $3 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ torr}$ ，在這裡我們還有製備另一種結構的bi-layer Ambipolar OTFT，與之前不同的是，pentacene主動層在下層，PTCDI-C8主動層在上層，其餘蒸鍍條件則相同。

### 3.3.4 蒸鍍汲極和源極金屬

汲極和源極金屬蒸鍍部份將Au錠置於鎢舟上，控制通過鎢舟的交流電流大小使鎢舟加熱的溫度將Au熔化進而形成蒸氣並蒸鍍於有機主動層上，且控制蒸鍍速率於 $3 \text{ \AA}/\text{s}$ 左右，厚度約 $400 \text{ \AA}$ ，同樣利用shadow mask定義圖案，最終完成的雙極性有機薄膜電晶體通道寬度(channel width)為 $2 \text{ mm}$ ，通道長度(channel length)則有 $85$ 、 $110$ 、 $140$ 和 $170 \mu\text{m}$ 四種。

### 3.3.5 Inverter 製作

本實驗製作的Inverter是利用兩顆相同的Ambipolar OTFT構成的，且此Ambipolar OTFT的p-type與n-type電性匹配，製作方式如之前所述，只是在最後蒸鍍汲極和源極金屬選用不同的shadow mask使兩顆相同元件的汲極連接起來。

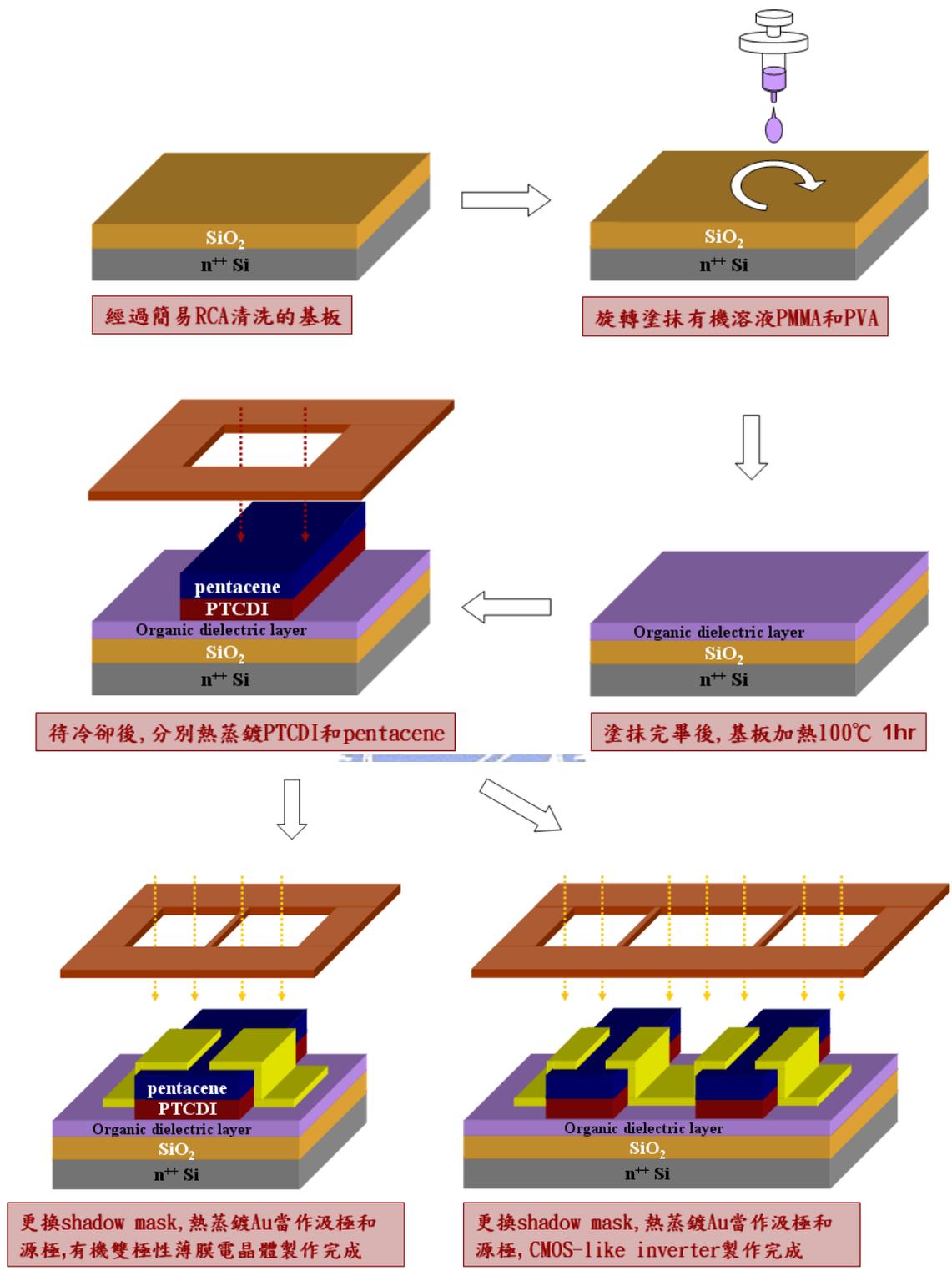


圖 3-5 有機元件製作順序

## 第四章 實驗結果與討論

本實驗所探討的Ambipolar OTFT是利用bi-layer的結構製作而成的，在十幾年前此結構便已被發表在Science期刊<sup>[45]</sup>，由於其較容易感應出雙極性的特性，近幾年相關的研究也越來越多，許多材料對應於Ambipolar OTFT元件特性的探討已經可以從文獻上找到。因此我們將利用pentacene和PTCDI-C8 兩種材料製作成Ambipolar OTFT，並對其電性做改良以及一連串的特性探討，藉以達到高效率與空氣穩定性，最後結合兩顆相同的Ambipolar OTFT做成類似於CMOS結構的inverter。

### 4.1 有機修飾層的應用

使用SiO<sub>2</sub>為閘極絕緣層的基板，先後蒸鍍PTCDI-C8 20nm和pentacene 30nm，最後用Au當作源極和汲極，元件製作完成後，在氮氣環境下利用Keithley4200 量測電壓與電流關係，圖 4-1 為I<sub>D</sub>-V<sub>D</sub>圖，我們發現其確實有Ambipolar OTFT的電性特性，可以操作在p-與n-channel。

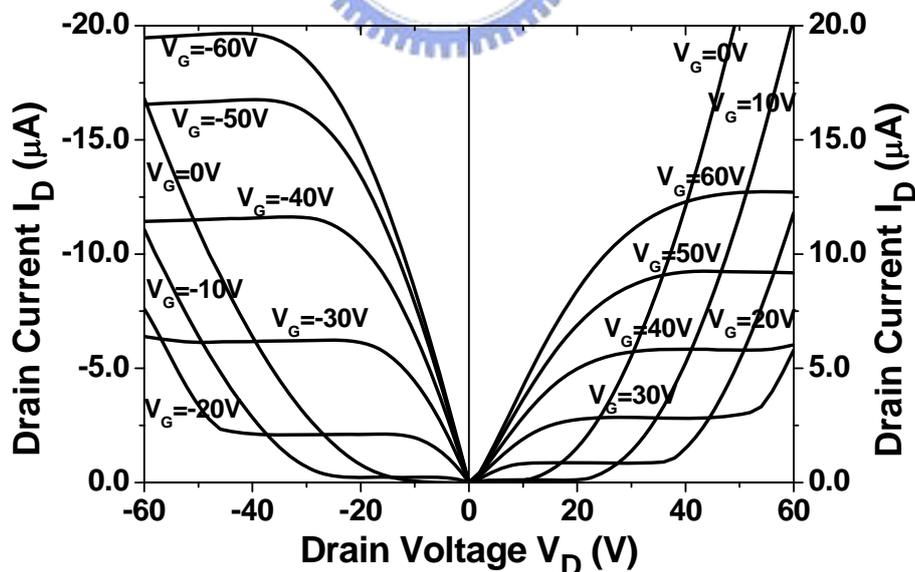


圖 4-1 製作在SiO<sub>2</sub>基板上的Ambipolar OTFT在氮氣環境下呈現的I<sub>D</sub>-V<sub>D</sub>曲線

有趣的是此 $I_D$ - $V_D$ 圖在低 $V_G$ 時，隨著 $V_D$ 的增加電流不再呈現飽和狀態，反而是陡直的增加，以元件操作在n-channel區域做為解釋， $V_G$ 和 $V_D$ 都是加正偏壓，當 $V_D - V_G > 0$ 時，我們可將汲極外在偏壓視為零而閘極外在偏壓視為負，如此一來，隨著 $V_D$ 的增加，此偏壓差越大且大於pentacene層可累積電荷的電壓時，在汲極下方的pentacene層便有電洞累積，這時量測到的電流是由不只是有n-channel操作區域的載子電子所提供，非操作區域的p-channel載子電洞也有貢獻，因此，才會出現陡直的情況。

圖 4-2 則為此元件的 $I_D$ - $V_G$ 特性，類似於傳統的電晶體電性，但是在閘極加低偏壓而汲極為高偏壓時，也有電流被量測到，如同前一段的解釋，這是非操作區域的載子所造成的。利用傳統電晶體計算載子遷移率的方式，此元件的電子載子遷移率(electron mobility,  $\mu_e$ )和電洞載子遷移率(hole mobility,  $\mu_h$ )分別可達  $7.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 與  $1.16 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。

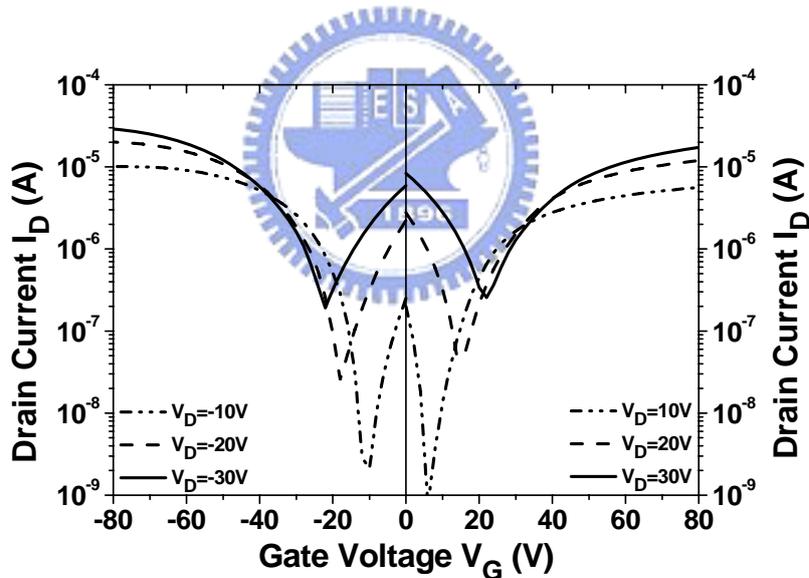


圖 4-2 製作在 $\text{SiO}_2$ 基板上的Ambipolar OTFT在氮氣環境下呈現的 $I_D$ - $V_G$ 曲線

此時，我們將同一顆Ambipolar OTFT拿到大氣環境下量測，得到圖 4-3 和圖 4-4，卻發現元件只剩下p-channel的電性，絲毫沒有n-channel電性的跡象，以有機半導體材料來看，pentacene本身就屬於具有空氣穩定性(air stability)的材料，但是PTCDI-C8 在所有發表的文獻中都只能夠在氮氣環境中量測，雖然在製作時我們還特意將PTCDI-C8 做在

pentacene的下層，藉以達到保護的作用，但以結果來看是沒有用處的，主要問題不是出在這邊，2005年R. H. Friend 在國際期刊Nature發表一篇文章<sup>[46]</sup>，指出大氣環境下因為水氧的關係，導致SiO<sub>2</sub>介面會產生一些氫氧根(hydroxyl groups)，鍵結形成SiOH，而這些hydroxyl groups會產生一些缺陷使得電子通道受阻，影響n-channel OTFT的電性。或許，這就是我們製作在SiO<sub>2</sub>基板上的Ambipolar OTFT在空氣中只有p-channel電性的原因。

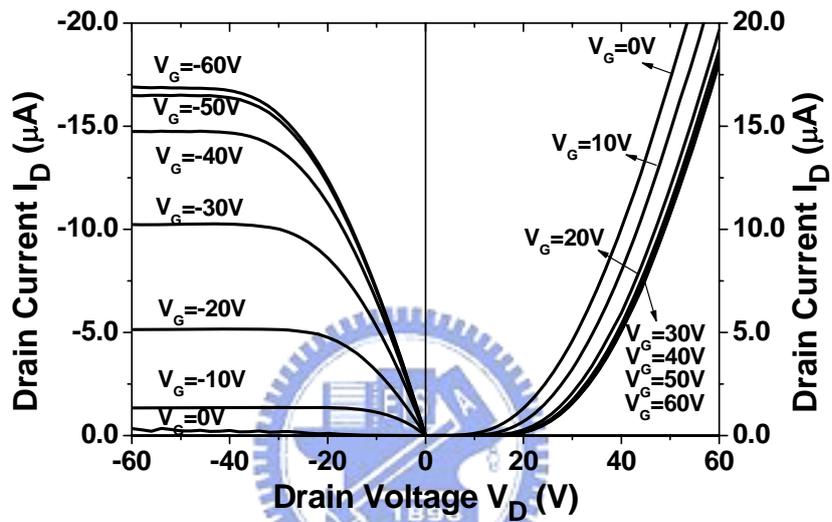


圖 4-3 製作在SiO<sub>2</sub>基板上的Ambipolar OTFT在大氣環境下呈現的I<sub>D</sub>-V<sub>D</sub>曲線

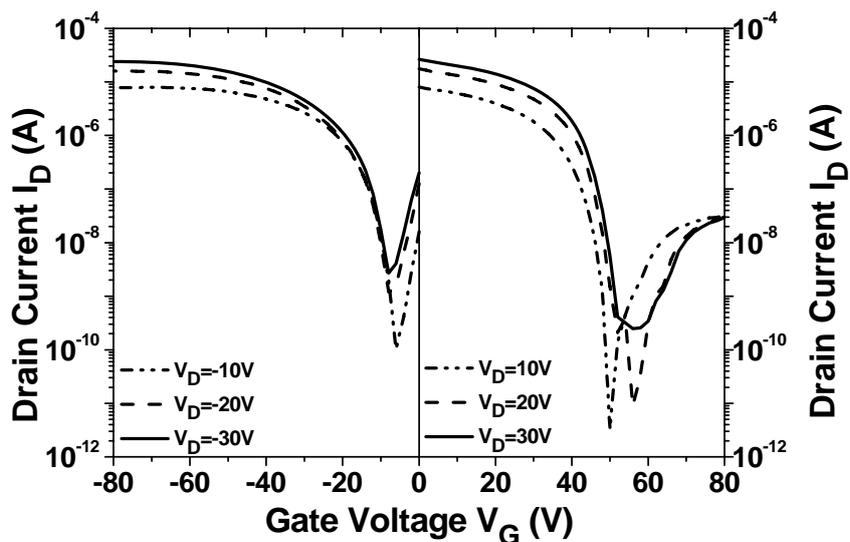


圖 4-4 製作在SiO<sub>2</sub>基板上的Ambipolar OTFT在大氣環境下呈現的I<sub>D</sub>-V<sub>G</sub>曲線

為了解決無法在空氣中量測到雙極性電性的問題，我們嘗試在SiO<sub>2</sub>基板上旋轉塗抹有機修飾層來改善主動層和絕緣層的介面，有機修飾材料選用PMMA和PVA，厚度皆為70nm，其餘蒸鍍條件皆和之前相同，元件製作完畢後，在大氣環境下量測，得到圖 4-5 不同有機修飾層的I<sub>D</sub>-V<sub>D</sub>特性曲線比較圖。

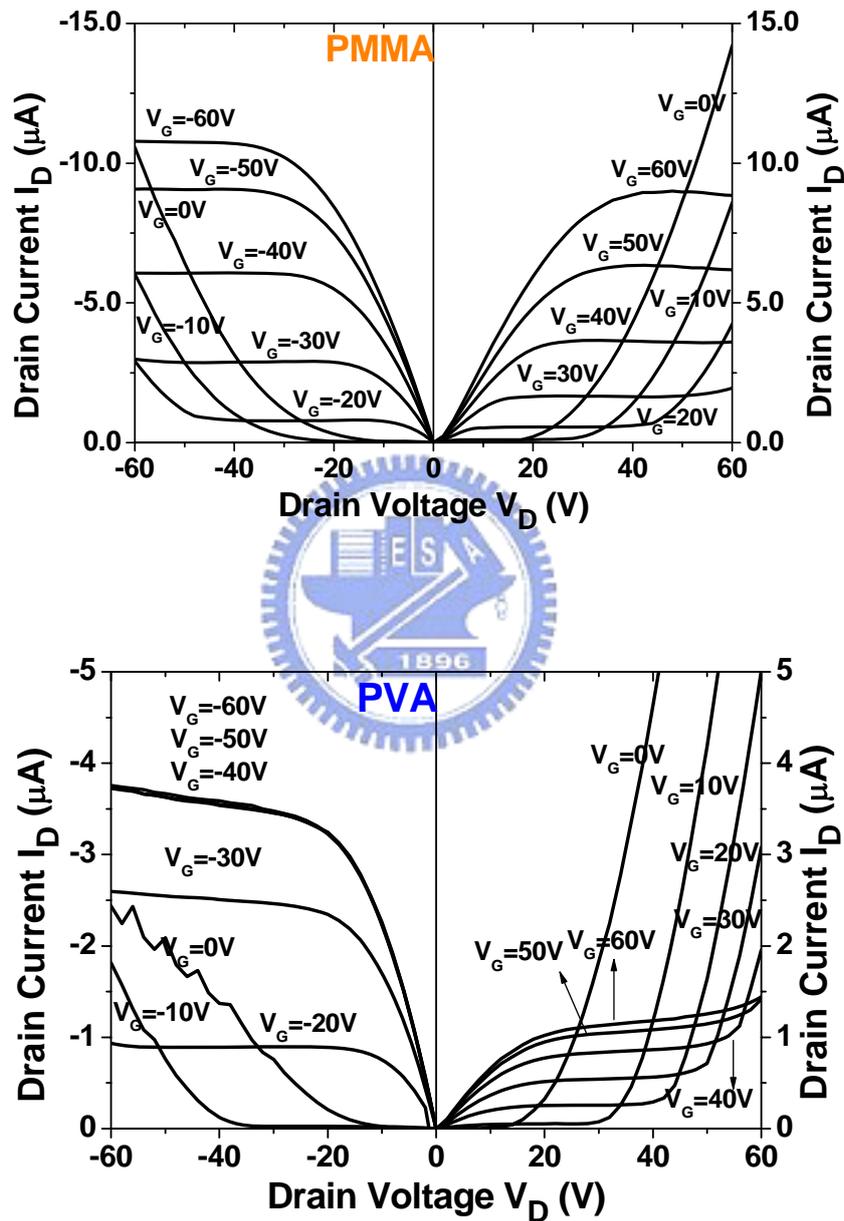


圖 4-5 經過PMMA和PVA修飾後在大氣環境下的I<sub>D</sub>-V<sub>D</sub>特性

由圖 4-5 可以發現，經過有機修飾層改善後，確實可在空氣中測量到 Ambipolar OTFT 的電性，經過 PMMA 和 PVA 修飾的元件都可以操作在 p-和 n-channel 區域，比較兩者的特性曲線，很明顯是 PMMA 的元件好很多，兩操作區域的 on current 都比較大，且也比較穩定，這是為何呢？可能是 PMMA 分子結構上並沒有任何的氫氧根，反觀 PVA 結構本身就含有氫氧根基，造成電性比 PMMA 差，對照之前 R. H. Friend 所訴說的原因，可以推論出 hydroxyl groups 確實會影響 Ambipolar OTFT 中 n-channel 的電性，使得製作在 SiO<sub>2</sub> 基板上的 Ambipolar OTFT 只能表現出 p-channel 的電性，而經過 PMMA 和帶有氫氧根基的 PVA 修飾後，雖然都可以在空氣中操作，但顯然地 PMMA 的元件好很多。接著，比較 PMMA 和 PVA 的 I<sub>D</sub>-V<sub>G</sub> 曲線(圖 4-6)，發現操作在 n-channel 區域時，PVA 的電流小很多，且曲線較右邊，這是因為 PVA 有氫氧根基，和 PTCDI-C8 的介面會有些負電陷阱產生，因此要比較大的電壓才能打開電子通道。

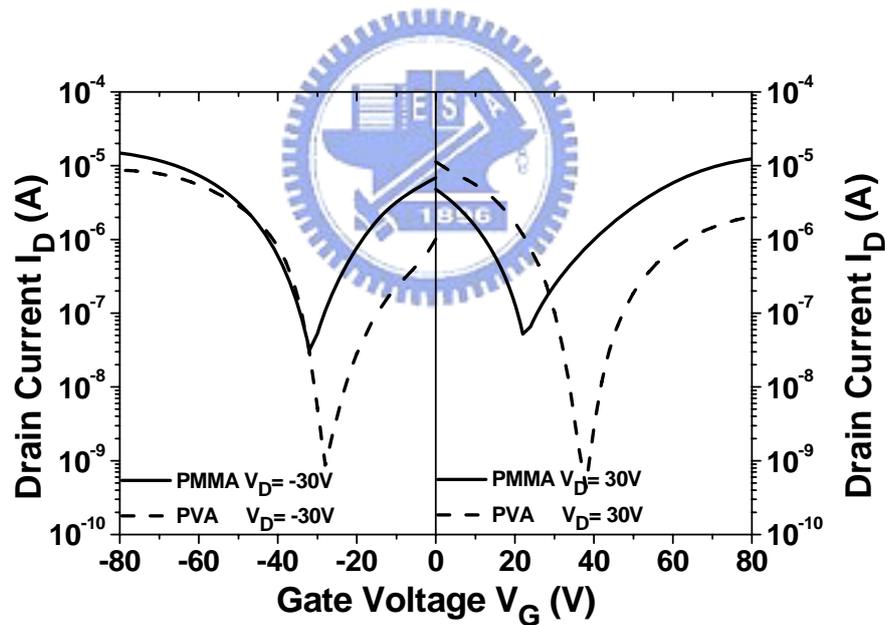


圖 4-6 PMMA和PVA元件在大氣環境中I<sub>D</sub>-V<sub>G</sub>特性比較

我們計算這些元件的載子遷移率並做成表格 4-1，可以得知在大氣環境下，有修飾 PMMA 的元件的 electron mobility 和 hole mobility 可達  $7.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  與  $1.07 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，皆可和在氮氣下未經修飾的元件得到的載子遷移率相當，而修飾 PVA 的元件兩

種載子遷移率的表現相對差了些，未經修飾的元件在空氣中hole mobility 雖有  $1.08 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，但卻沒有n-channel的電性。由以上可知，有機修飾層確實能夠幫助Ambipolar OTFT在空氣中展現出n-channel的電性，使其能在兩個區域操作，而hydroxyl groups是影響n-channel電性的關鍵因素，在大氣中，有修飾PMMA的Ambipolar OTFT為最佳的元件。因此，之後探討的元件都將製作在修飾PMMA的SiO<sub>2</sub>基板上

表 4- 1 未修飾與有修飾的元件載子遷移率之比較

	Electron mobility $\mu_e$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	Hole mobility $\mu_h$ (cm <sup>2</sup> /Vs)
SiO <sub>2</sub> in N <sub>2</sub>	$7.5 \times 10^{-2}$	$1.16 \times 10^{-1}$
SiO <sub>2</sub> in air	no	$1.08 \times 10^{-1}$
PMMA in air	$7.5 \times 10^{-2}$	$1.07 \times 10^{-1}$
PVA in air	$2.1 \times 10^{-2}$	$9.3 \times 10^{-2}$



## 4.2 兩種bi-layer結構的比較

我們利用bi-layer結構來製作Ambipolar OTFT，因為每種材料的性質都不同，部分文獻<sup>[47]</sup>指出蒸鍍n-type與p-type材料的先後順序會影響Ambipolar OTFT的電性，因此我們改變PTCDI-C8 和pentacene在結構上的位置，先蒸鍍pentacene 20nm再鍍上PTCDI-C8 30nm(簡稱NP結構, n-type材料在上層而p-type材料在下層)，製作在有修飾PMMA的基板上，且在大氣環境下量測電性，得到圖 4-7，將此結構的 $I_D$ - $V_G$ 曲線特性與之前PTCDI-C8 在下pentacene在上的結構(PN結構)做比較，得到圖 4-8。

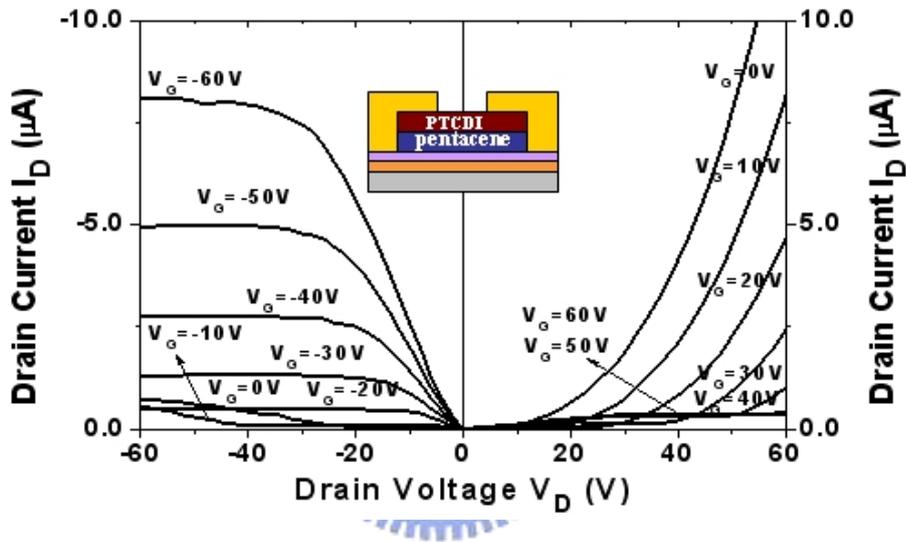


圖 4-7 PTCDI-C8 在上層pentacene在下層的元件 $I_D$ - $V_D$ 特性

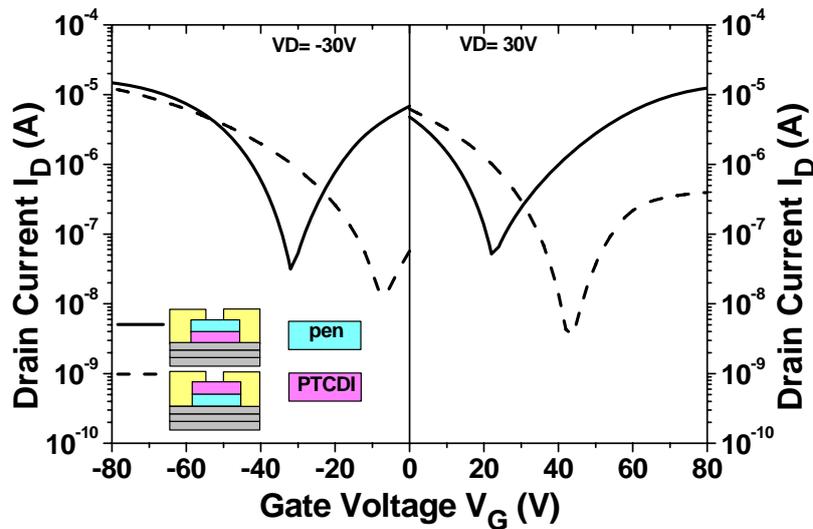


圖 4-8 兩種結構的 $I_D$ - $V_G$ 電性比較

將圖 4-7 對比之前的圖 4-5，可以發現NP結構比較不好，在n-或p-channel操作區域，汲極端所收集到的電流都較小，再觀察圖 4-8，NP結構整個電性有往右偏移的現象(虛線)，操作在正偏壓時，閘極電壓加到 40 幾伏特，此顆電晶體n-channel的特性才開通，electron mobility只有  $1.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，反觀操作在負偏壓時，此顆電晶體p-channel的電性較早開通，且在閘極偏壓加到-80 伏特的電流和PN結構的電流(實線)相差不大，但計算hole mobility卻也只有  $3.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，和實線得到的hole mobility  $7.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 相差一半多，這是因為NP結構操作在p-channel時電流上升速度明顯比PN結構慢。

由於 NP 結構的電性比 PN 結構差很多，於是我們額外製作了只有單層的 pentacene 元件和 PTCDI-C8 元件，及利用 AFM 觀察表面形貌來做探討，四種元件的載子遷移率整理在表格 4-2，而圖 4-9 為 PTCDI-C8 成長在 PMMA 和 pentacene 之上的 AFM 圖。

表 4-2 不同結構之 OTFT 的載子遷移率比較

	Electron mobility $\mu_e$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Hole mobility $\mu_h$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )
PN結構	$7.5 \times 10^{-2}$	$1.07 \times 10^{-1}$
NP結構	$1.1 \times 10^{-2}$	$3.3 \times 10^{-2}$
單層pentacene	無	$1.1 \times 10^{-1}$
單層PTCDI-C8	$1.47 \times 10^{-1}$	無

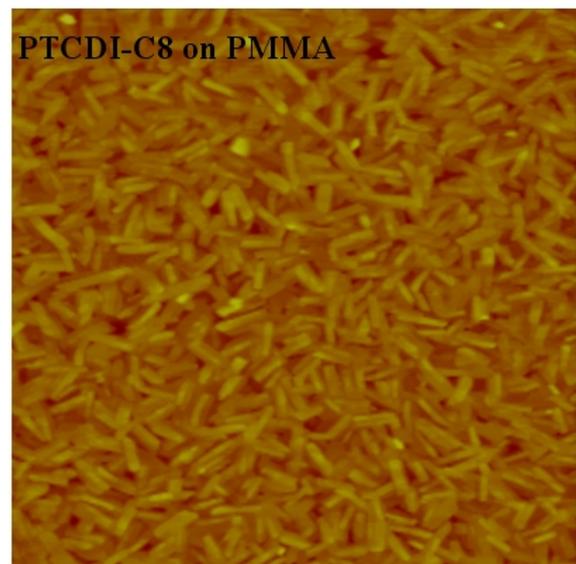
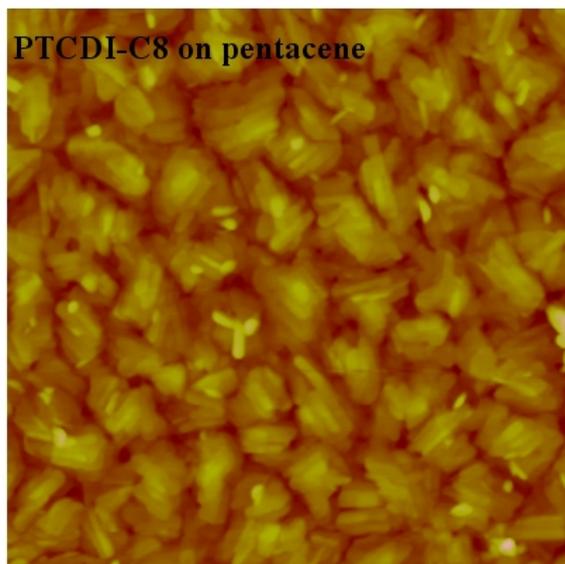


圖 4-9 PTCDI-C8(30nm)成長在pentacene(20nm)與PMMA上的表面形貌圖( $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ )

從表格 4-2 可以看出，對 NP 結構而言，單層 pentacene 元件的 hole mobility 是它的三倍多，同樣的，對 PN 結構而言，單層 PTCDI-C8 元件的 electron mobility 是它的二倍，這說明不論是 pentacene 或是 PTCDI-C8 在它的上方多一層另一種材料，都會使電性受阻，這是因為當下層載子在傳輸時，勢必會通過上層的區域，多少會被上層區域中另一種電性載子給捕捉複合，或是因為上層材料的能階和下層材料的能階有段差距導致下層載子傳輸不利，因此造成載子遷移率的表現較差，接著觀察圖 4-9，發現 PTCDI-C8 成長在 PMMA 上方會有細長的橢圓形晶粒(Grain)產生，但如果是成長在 pentacene 上方，細長的橢圓形晶粒不容易形成，且部份晶粒之間的距離比較遠，有些晶粒無法堆疊，載子傳輸變得較困難，以致於 NP 結構的 Ambipolar OTFT 的 n-channel 電性不好。對於我們所使用的有機半導體材料 PTCDI-C8 和 pentacene 來說，兩種結構經過比較後，很明顯的是 PN 結構的 Ambipolar OTFT 有較好的特性，於是接下來的實驗我們都將利用 PN 結構來製作元件。



### 4.3 pentacene與PTCDI-C8厚度的影響

Bi-layer Ambipolar OTFT的主動層分別是由兩種材料所構成，雖然是個別成膜，但仍會對彼此的電性造成影響，2007年 Donghang Yan 等人<sup>[48]</sup>在國際期刊 *Advanced Functional Material*發表的文章指出，當他們改變下層主動層材料BP2T的厚度時，會對另一層的電性造成很大的變化，因此在這邊我們將個別改變PTCDI-C8和pentacene的厚度，觀察Ambipolar OTFT的電性會有何變化。

#### **4.3.1 固定pentacene厚度改變PTCDI-C8厚度**

首先，為了確定PTCDI-C8的厚度是否造成影響，我們固定pentacene厚度在30nm，依序改變PTCDI-C8厚度為5nm、10nm、20nm和30nm，利用PN結構製作在有修飾PMMA的SiO<sub>2</sub>基板上，製作完的元件拿到大氣環境下進行量測，得到圖4-10和圖4-11。

從圖4-10不同PTCDI厚度的Ambipolar OTFT I<sub>D</sub>-V<sub>D</sub>特性曲線中，可以很明顯的發現，當Ambipolar OTFT操作在負偏壓，閘極電壓為60伏特時，5nm元件的汲極電流可達-50μA，但隨著PTCDI-C8厚度增加，電流會依序遞減，30nm元件收集到的電流只剩下-1μA，顯然地，p-channel的電性被PTCDI-C8厚度壓抑，而操作在正偏壓時，PTCDI-C8厚度在10nm以上的元件所收集到的電流相差不大，都約在9μA左右，厚度5nm的元件電性則是有一段落差，汲極電流只有4μA，這是因為PTCDI-C8主動層厚度太薄會影響電子通道的累積，導致n-channel的電性不佳。接著，觀看圖4-11不同PTCDI厚度的Ambipolar OTFT I<sub>D</sub>-V<sub>G</sub>特性曲線比較，發現PTCDI-C8厚度增加，Ambipolar OTFT的p-channel電晶體特性越難開通，厚度越厚的I<sub>D</sub>-V<sub>G</sub>特性曲線所需要的開啟電壓越大，反觀操作在n-channel區域時，只有厚度5nm的元件在閘極電壓為80伏特、汲極電壓為30伏特收集到的電流有落差，其他厚度的曲線則差異不大。此外，我們從這兩張圖發現pentacene為30nm而PTCDI-C8為20nm的Ambipolar OTFT操作在p-與n-channel時，同樣的偏壓值有比較匹配的電流，之後會將此條件的電晶體應用在inverter。

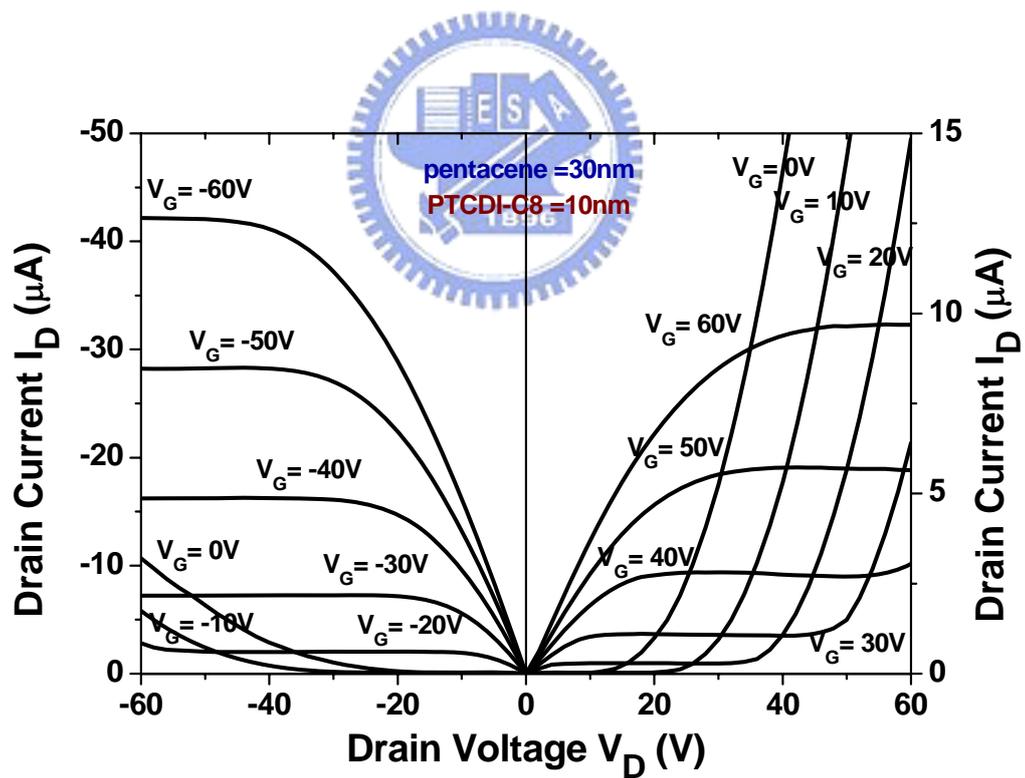
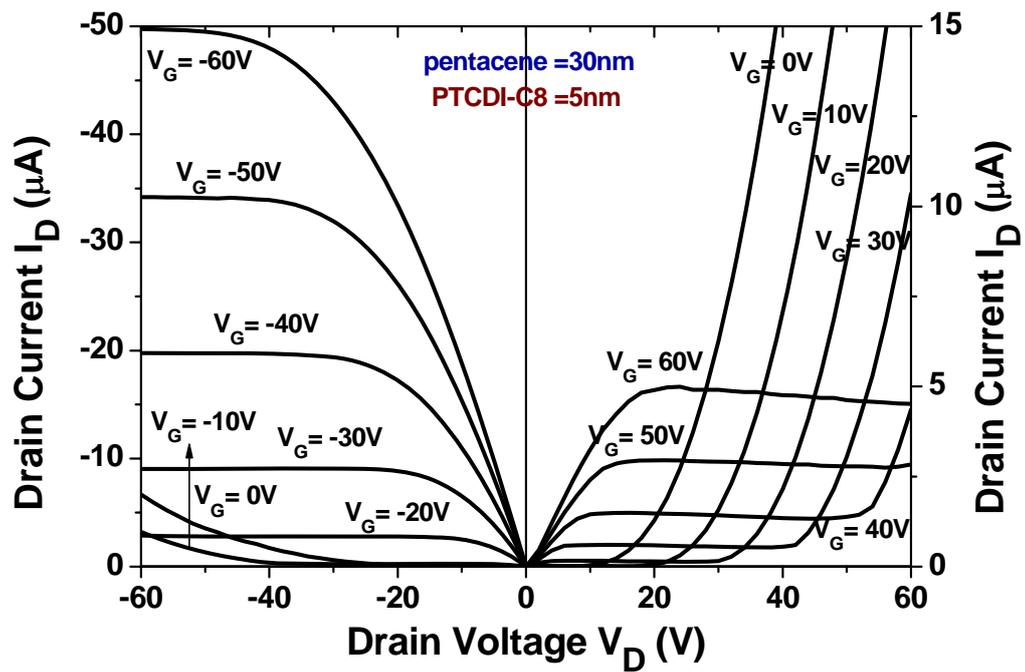


圖 4- 10 (a) 改變不同的PTCDI-C8 厚度(5nm、10nm)元件之 $I_D$ - $V_D$ 特性曲線

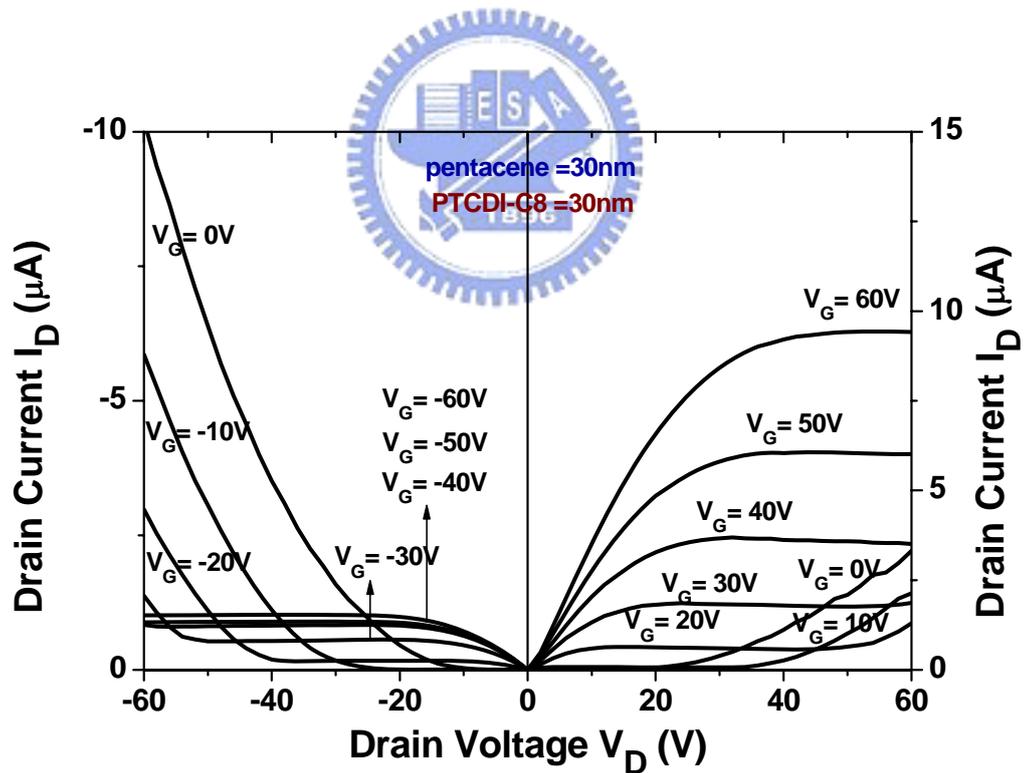
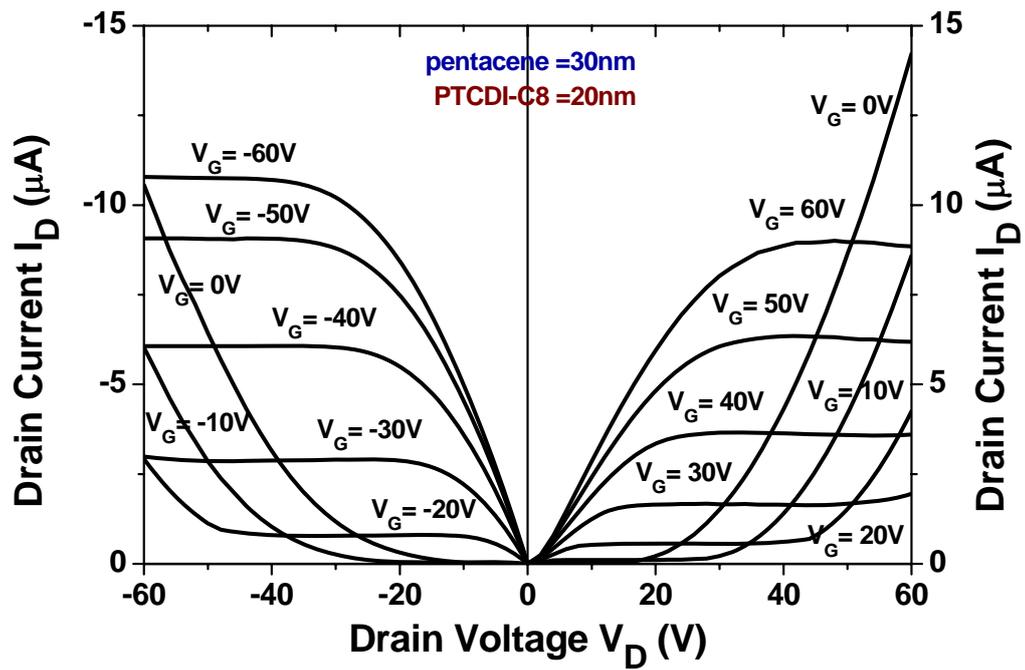


圖 4-10(b) 改變不同的PTCDI-C8 厚度(20nm、30nm)元件之 $I_D$ - $V_D$ 特性曲線

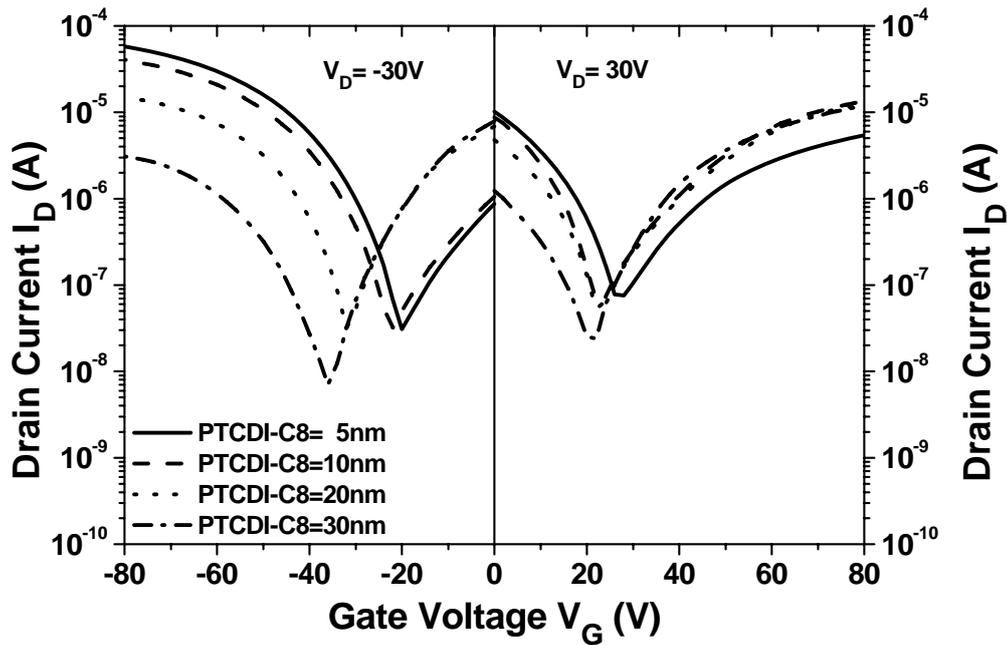


圖 4-11 不同的PTCDI-C8 厚度之 $I_D$ - $V_G$ 特性曲線比較

計算上述Ambipolar OTFT元件的載子遷移率，得到Table4-3 和圖 4-12，以n-channel 電性來看，PTCDI-C8 厚度大於10nm的元件，electron mobility都約在 $8.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 附近，厚度5nm的元件相對只有一半，反觀p-channel電性，hole mobility則隨著PTCDI-C8 厚度增加而衰減，以這四個厚度條件的元件做比較，10nm元件的electron mobility可達 $8.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 而hole mobility也有 $2.24 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 為最佳，而20nm元件的electron mobility和hole mobility則最接近。

表 4-3 整理不同 PTCDI-C8 厚度 Ambipolar OTFT 元件的載子遷移率

pentacene	30nm	Electron mobility $\mu_e$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Hole mobility $\mu_h$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )
PTCDI-C8	5nm	$4.2 \times 10^{-2}$	$3.01 \times 10^{-1}$
PTCDI-C8	10nm	$8.0 \times 10^{-2}$	$2.24 \times 10^{-1}$
PTCDI-C8	20nm	$7.5 \times 10^{-2}$	$1.07 \times 10^{-1}$
PTCDI-C8	30nm	$7.8 \times 10^{-2}$	$3.1 \times 10^{-2}$

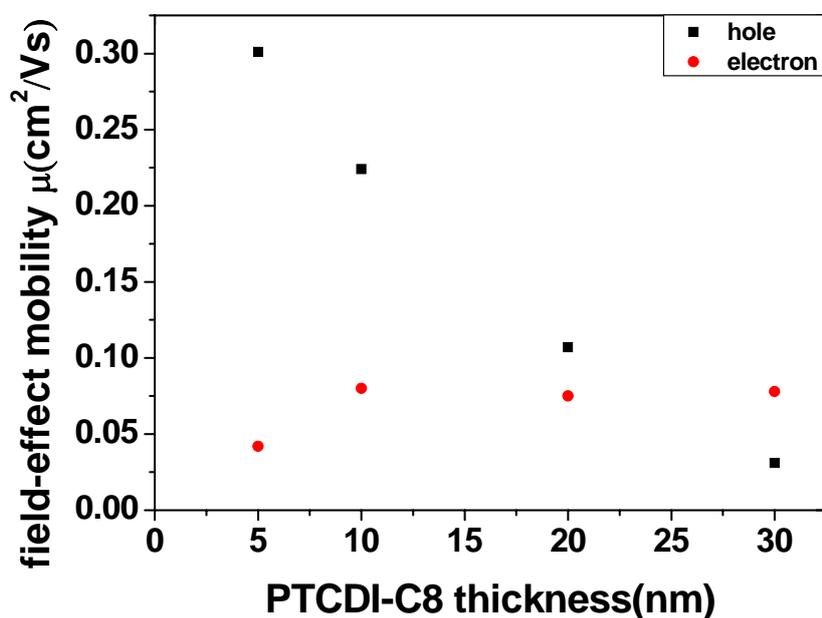


圖 4-12 Ambipolar OTFT 元件的載子遷移率與 PTCDI-C8 厚度的關係

為了找出 PTCDI-C8 厚度改變元件載子遷移率的原因，我們試著利用 AFM 掃描 PTCDI-C8 厚度為 5nm、10nm、20nm 和 30nm 以及 pentacene 成長在這些厚度上方的表面，圖 4-13 和圖 4-14 為上述條件的表面形貌。從圖 4-13 可以很清楚地發現 PTCDI-C8  $\geq 10\text{nm}$  時，有細長的橢圓形晶粒產生，晶粒與晶粒間互相重疊，電子可在這些晶粒間傳輸，但是 PTCDI-C8 只有 5nm 的厚度時，卻不足以產生這些晶粒，導致 electron mobility 下降，此外，PTCDI-C8 厚度越厚，表面粗糙度也會越大，pentacene 在較粗糙的表面的電晶體特性也會比較差。接著看圖 4-14，pentacene 成長在 PTCDI-C8 上方的表面形貌會有些類似於 PTCDI-C8 晶粒的雜質出現(圓圈圍住的區域)，隨著 PTCDI-C8 厚度的增加，這些雜質出現的比例也越多，影響了 pentacene 晶格的排列，也進而影響到 Ambipolar OTFT 的 p-channel 電性，電洞不容易傳輸，使得 hole mobility 變小。

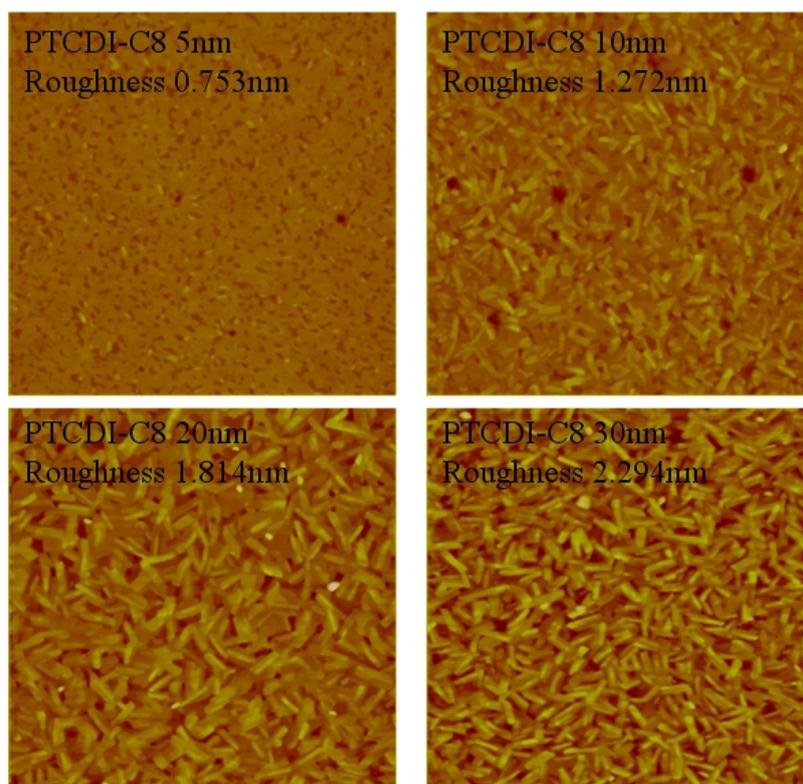


圖 4- 13 不同PTCDI-C8 厚度成長在有修飾PMMA的SiO<sub>2</sub>基板上的表面形貌圖(3×3μm<sup>2</sup>)

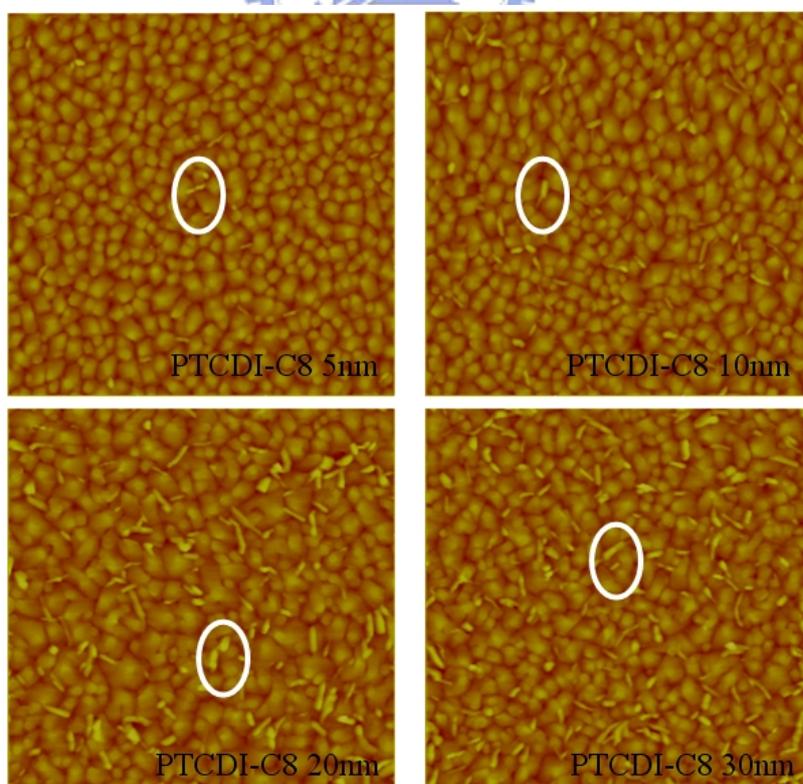


圖 4- 14 pentacene(30nm)成長在不同PTCDI-C8 厚度上的表面形貌圖(3×3μm<sup>2</sup>)

此外我們將這些試片拿去做 XRD 繞射分析觀看是否會有所變化，圖 4-15(a)中的 A 線為 pentacene(30nm)成長於 PMMA 上方的 X-ray 繞射圖譜，在  $5.69^\circ$ 、 $11.43^\circ$ 、 $17.19^\circ$  和  $23.01^\circ$  有偵測到繞射光，代表在這些角度有晶格排列，F 線為 PTCDI-C8(30nm)成長於 PMMA 上方的 X-ray 繞射圖譜，只有在  $4.35^\circ$  的位置有晶面產生，B、C、D、E 線則是 pentacene(30nm)與 PTCDI-C8(5nm、10nm、20nm、30nm) double layer 的 X-ray 繞射圖譜，發現除了擁有 pentacene 的晶格排列，也有 PTCDI-C8 的晶面產生，且隨著 PTCDI-C8 厚度增加，在繞射角度  $4.35^\circ$  附近所偵測到的繞射強度也更強，這是可以預見的，因為厚度越厚代表可排列的晶面越多，繞射光當然會增強，但是 pentacene 在  $5.69^\circ$  附近的第一波峰繞射強度卻因為 PTCDI-C8 厚度增加而有明顯的減少(圖 4-16(b))，這表示 pentacene 成長在較厚的 PTCDI-C8 上方時，晶格的排列確實被影響而變差，與之前的 AFM 分析有相同的結果。

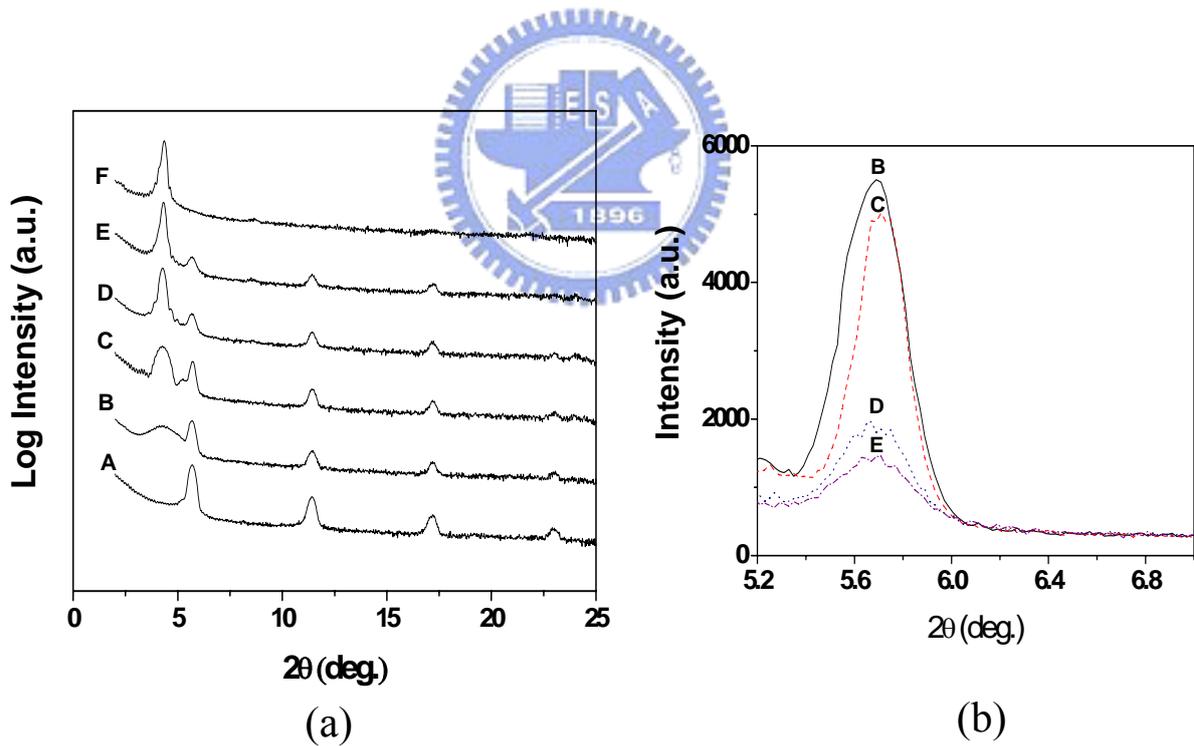


圖 4- 15 (a)X-ray 繞射圖譜(A 為 pentacene 30nm、B、C、D、E 為 pentacene30nm 而 PTCDI-C8 分別為 5nm、10nm、20nm、30nm 和 F 為 PTCDI-C8 30nm 之圖譜), (b)B、C、D、E 的 pentacene 晶格第一繞射主峰比較圖

### 4.3.2 固定PTCDI-C8厚度 改變pentacene厚度

前小節改變了PTCDI-C8厚度確實對Ambipolar OTFT造成了影響，而這邊我們將pentacene膜厚30nm改為50nm和10nm，PTCDI-C8厚度固定20nm，看看Ambipolar OTFT電性是否會有些變化產生。

圖4-16、表4-4和圖4-17分別為不同pentacene膜厚的Ambipolar OTFT元件之載子遷移率的比較和 $I_D-V_D$ 特性曲線，在與之前pentacene厚度30nm、PTCDI-C8厚度20nm的元件做比較，可發現隨著pentacene厚度的減少，我們的Ambipolar OTFT元件操作在正偏壓時，n-channel電性會提升，10 nm元件的electron mobility可達到 $1.11 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，但操作在p-channel區域時，10 nm元件的電流卻因為pentacene膜厚太薄沒有足夠的厚度累積電荷而降低，hole mobility只有 $6.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，與30 nm和50nm的元件相比，差了10幾倍，為何改變pentacene厚度會造成這樣的影響呢？對於n-channel電性而言，這是因為pentacene層介於PTCDI-C8與源極、汲極的中間，電子從源極傳輸到汲極的路徑為 $\text{Au} \rightarrow \text{pentacene} \rightarrow \text{PTCDI-C8} \rightarrow \text{pentacene} \rightarrow \text{Au}$ ，且pentacene偏向於p-channel的半導體材料(LUMO約 $-3\text{eV}$ )，本身就不易於傳導電子，而PTCDI-C8的LUMO則約為 $-4.4\text{eV}$ ，兩者能階有 $1.4\text{eV}$ 的差距，越厚當然越會阻礙電子的行進，且難保穿過pentacene層時，不會有電子電洞復合的現象，厚度越大被復合的載子也會變多，因此pentacene太厚會造成我們Ambipolar OTFT n-channel電性的降低。

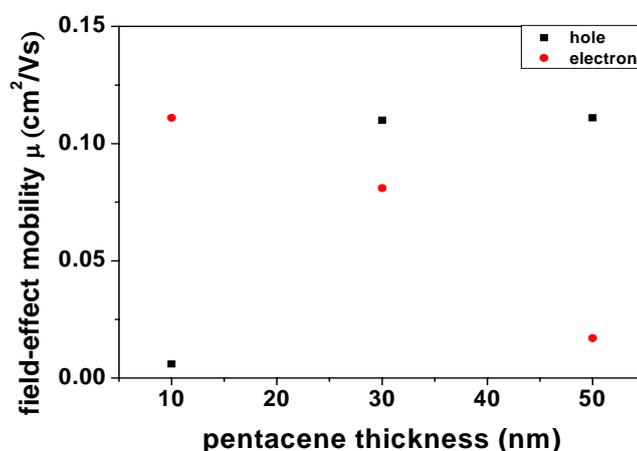


圖4-16 不同pentacene膜厚的Ambipolar OTFT元件之載子遷移率的比較

表 4-4 整理不同 pentacene 膜厚的 Ambipolar OTFT 元件之載子遷移率

PTCDI-C8	pentacene	Electron mobility $\mu_e$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	Hole mobility $\mu_h$ (cm <sup>2</sup> /Vs)
20nm	10nm	$1.11 \times 10^{-1}$	$6.0 \times 10^{-3}$
	30nm	$7.5 \times 10^{-2}$	$1.07 \times 10^{-1}$
	50nm	$1.7 \times 10^{-2}$	$1.11 \times 10^{-1}$

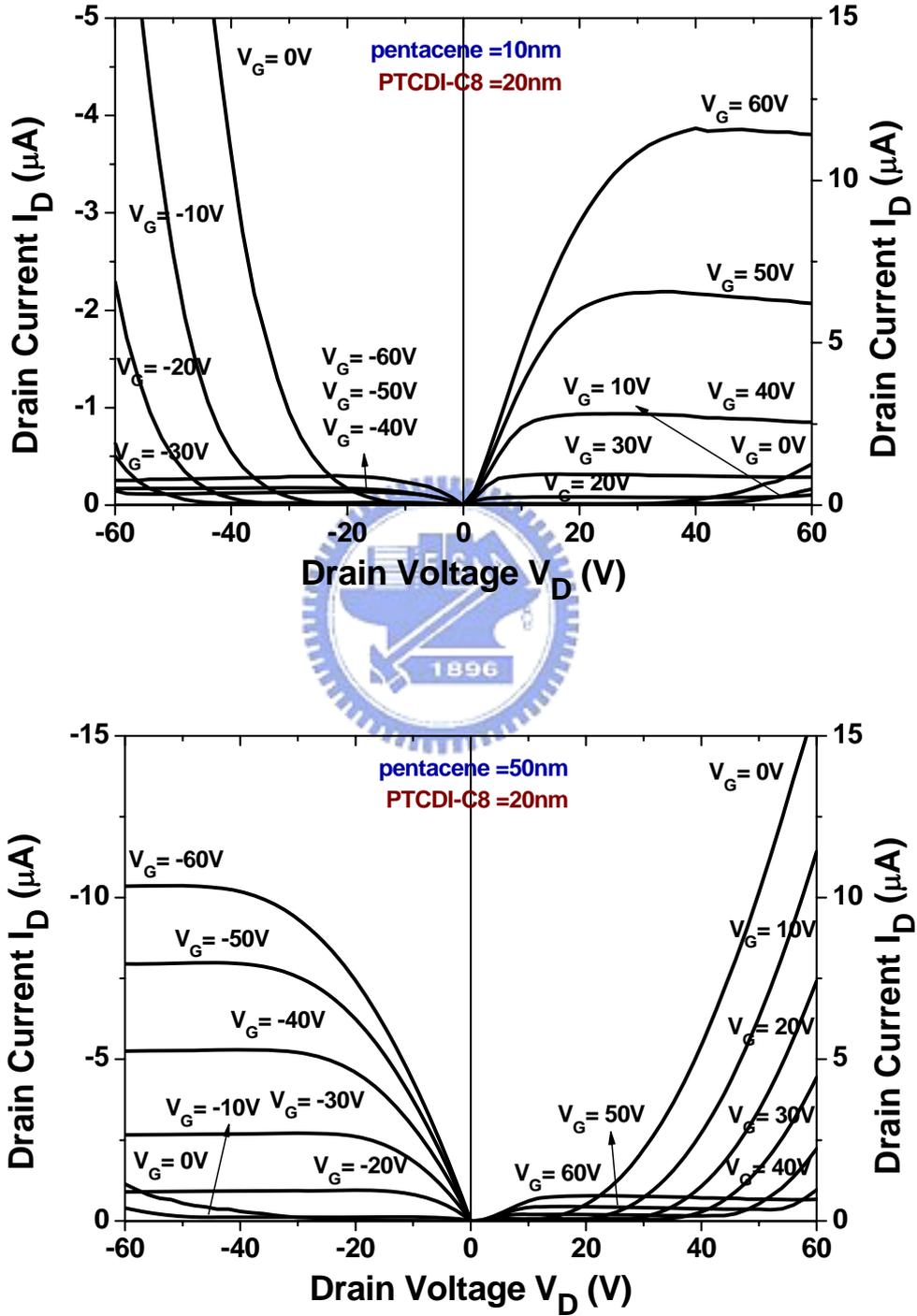


圖 4-17 改變不同的pentacene厚度(10nm、50nm)元件之 $I_D$ - $V_D$ 特性曲線

## 4.4 bi-layer Ambipolar OTFT特性探討

### 4.4.1 載子傳導機制

目前有不少文獻提到以pentacene為主動層材料的OTFT，加入特殊的絕緣層修飾<sup>[49,50]</sup>或是電極選用低功函數的金屬<sup>[51]</sup>，也能夠操作在n-channel區域，這代表有機半導體材料經過適當的處理就能展現雙極性的特性，而我們的Ambipolar OTFT雖然是利用兩種不同電性的材料去製作的，理想上，電子和電洞是在不同層之間傳輸(圖 4-18(a))，但難保不是類似前述的原因，其實兩種載子是在同一層之間傳導的，為此，我們設計一個特殊的結構(圖 4-18(b))去證實我們的Ambipolar OTFT的載子傳輸路徑，確定n-channel電性是否真的由PTCDI-C8 貢獻，而p-channel電性則是由pentacene提供。

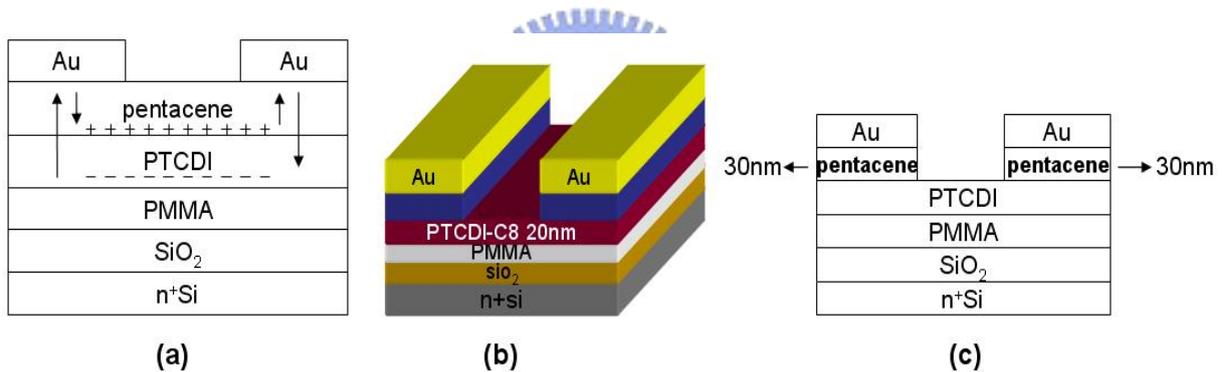


圖 4-18 (a) bilayer 結構載子傳輸示意圖，特殊結構的(b)立體圖、(c)平面示意圖

圖 4-18(b)為我們利用金屬氧化層修飾電極的結構將 pentacene 層(30nm)的通道挖空製作 OTFT，如此一來，不管是電子還是電洞都只能在 PTCDI-C8 層(20nm)傳輸，經過量測後(圖 4-19)，發現此元件操作在負偏壓並無 p-type 電性，但能夠操作在 n-channel 區域，這代表電子能在 PTCDI-C8 層傳導而電洞卻不行，且因為 pentacene 層沒有通道所以沒有 p-channel 電晶體的特性，因此電洞是在 pentacene 層流通的，由以上可知，我們的 Ambipolar OTFT 的載子確實在不同層傳輸。

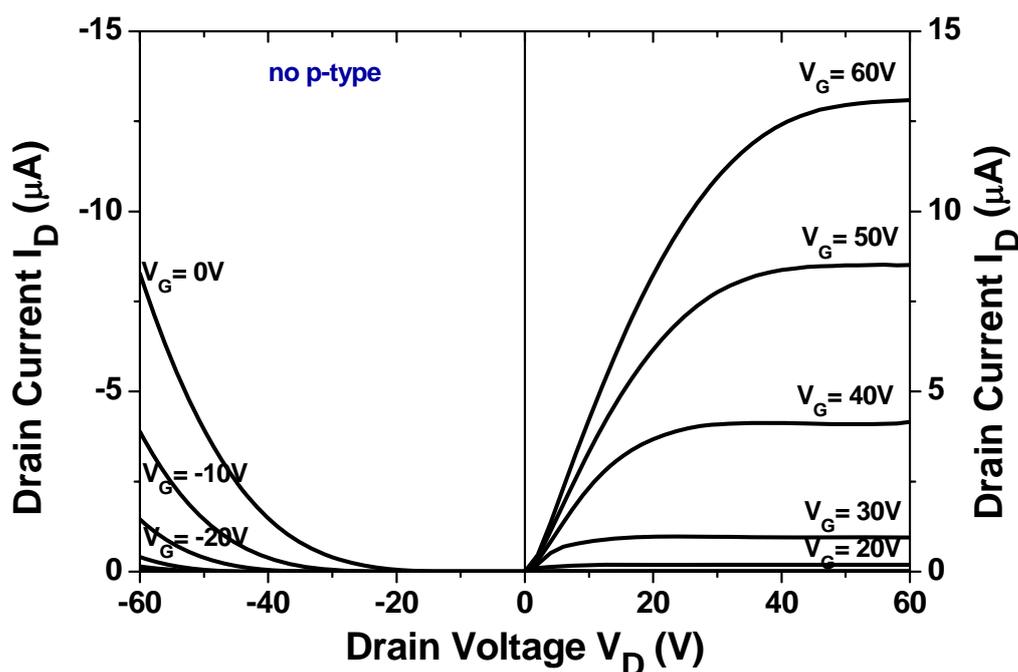


圖 4-19 無pentacene層通道結構的元件之 $I_D$ - $V_D$ 特性曲線

#### 4.4.2 電容特性曲線

由於我們的 Ambipolar OTFT 能操作在 n-與 p-channel，與一般傳統的電晶體不一樣，在正負兩種偏壓都能累積載子，代表它的電容特性曲線應該也會與傳統的不同，圖 4-20(a)、(b)、(c)分別為測量有機 n-type(PTCDI-C8 20nm)、p-type(pentacene 30nm)與 bilayer 的 MIS 結構之電容特性曲線。由圖 4-20(a)可知，在正偏壓得到的電容值為 1.193nF，等到快接近負偏壓，突然減少到 1.136nF，然後維持此值到結束，表示 PTCDI-C8 確實只能夠在正偏壓累積電子電荷，相同的道理，圖 4-20(b)顯示 pentacene 也只能在負偏壓累積電洞電荷，兩者皆與一般傳統 MIS 結構相同，但是 bi-layer 的電容特性曲線(圖 4-20(c))卻有不同的現象發生，在大的正偏壓時電容值約在 1.145nF 附近，等到偏壓為 0V 時降到最低約 1.082nF，這段電容的變化是由 PTCDI-C8 累積電子造成的，而在越大的負偏壓時，又上升至 1.095nF，則是因為 pentacene 累積電洞所引起的，因此，bi-layer 的電容特性曲線顯示我們的 Ambipolar OTFT 確實能在正負兩種偏壓累積電荷。

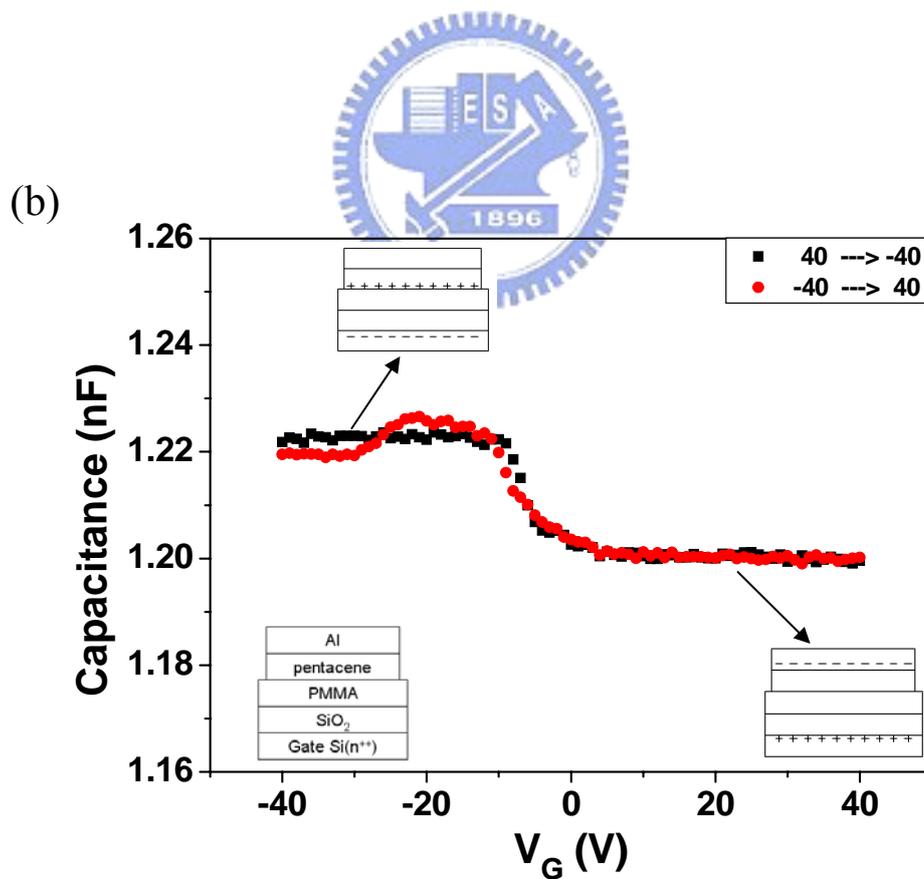
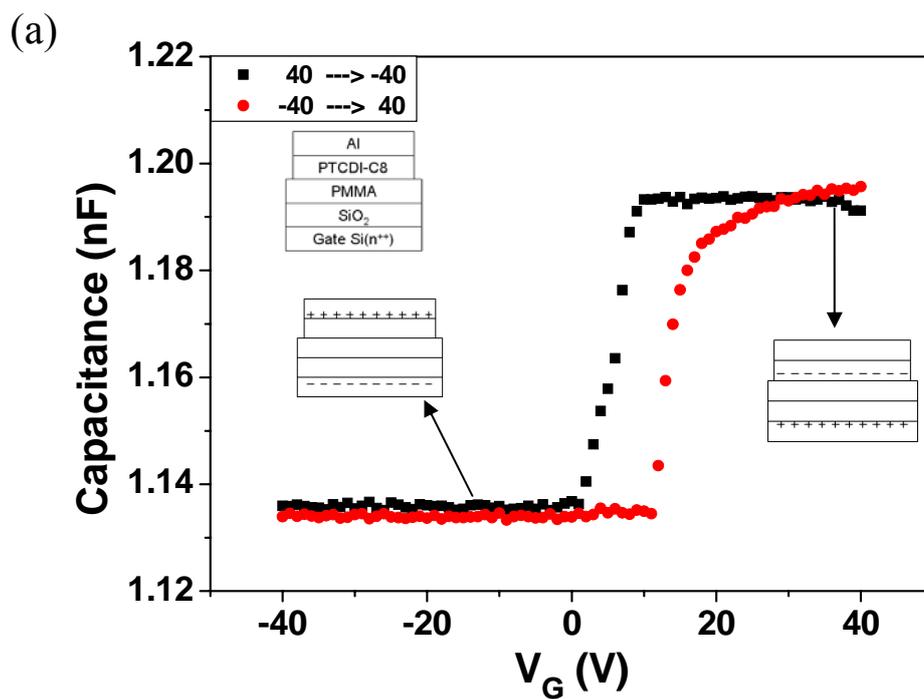


圖 4- 20 (a)PTCDI-C8(20nm)、(b)pentacene(30nm)的電容特性曲線，量測頻率為 100Hz

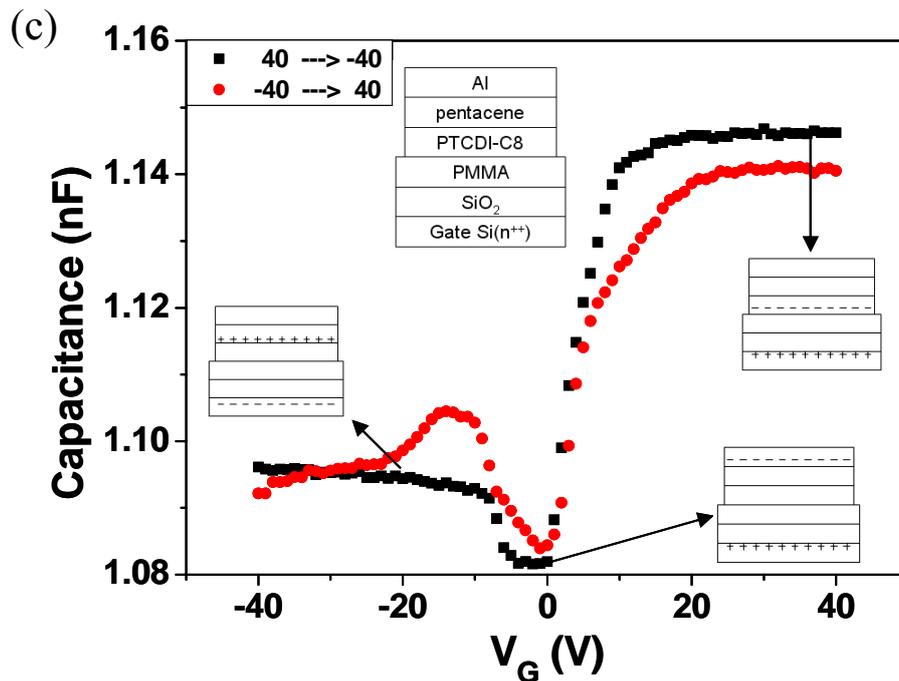


圖 4-20 (c) bilayer (pentacene(30nm) / PTCDI-C8(20nm))的電容特性曲線，量測頻率為 100Hz



#### 4.4.3 空氣穩定性

利用PMMA修飾SiO<sub>2</sub>基板可使以pentacene和PTCDI-C8為主動層的Ambipolar OTFT於大氣環境中量測，為了解它空氣穩定性(air stability)的好壞，我們將厚度最佳化的元件(pentacene(30nm) / PTCDI-C8(10nm))作長時間量測(每隔幾天量測一次，非量測時間元件放在乾燥箱中)，記錄於圖 4-21。由圖可知，此元件的electron mobility在十天後下降了40%左右，但之後以極為緩慢的速度下降，反觀hole mobility隨著元件在大氣中的時間越長，一直持續下降，且下降幅度比electron mobility快，但pentacene本身是屬於較穩定的材料，為此，我們製作了只有pentacene的元件(30nm)並做長時間量測，同樣記錄於圖 4-22，發現其hole mobility下降的速度比Ambipolar OTFT的元件慢很多，接著看pentacene (30nm)成長在PMMA與PTCDI-C8 (10 nm)上的表面形貌圖(圖 4-22)，發現兩者的晶體形狀不太相同(前者似多邊形，後者則偏橢圓形)，而成長於PTCDI-C8 上會有類

似PTCDI-C8 的雜質產生，導致水氣容易入侵，這應該就是影響Ambipolar OTFT空氣穩定性的主因。雖然我們的元件在空氣中放置一段時間，效能會下降，但在 40 天後依然可操作，在有關於Ambipolar OTFT的文獻中，算是有很好的表現了。

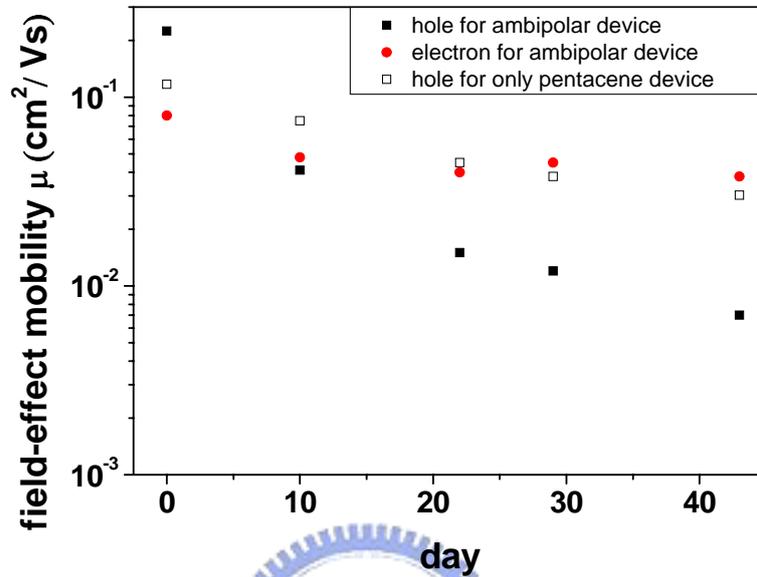


圖 4-21 空氣穩定性測試

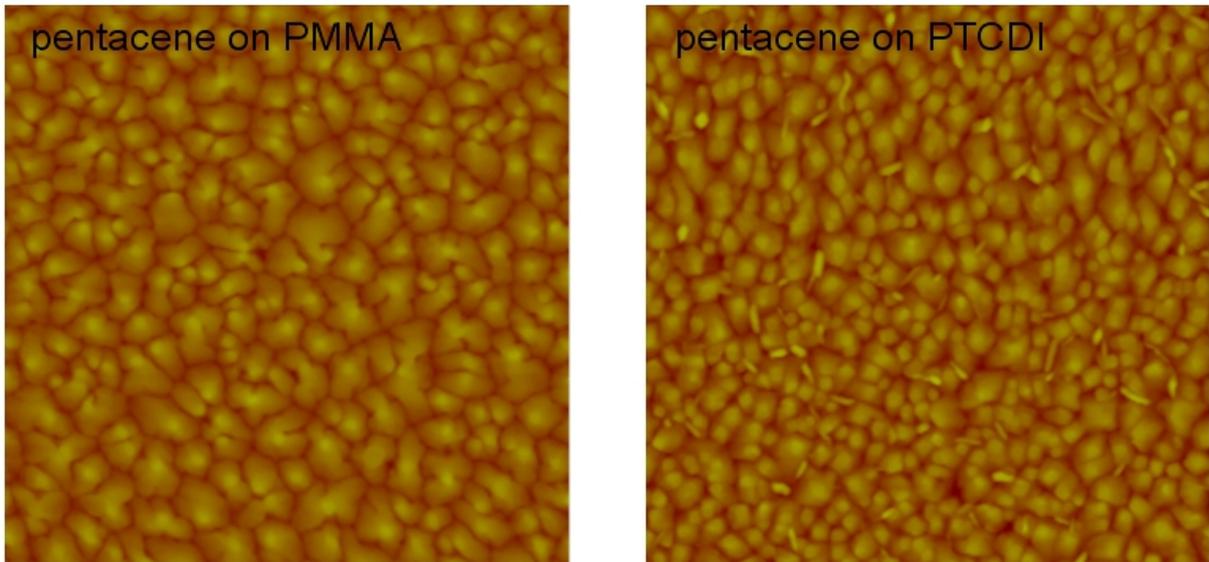
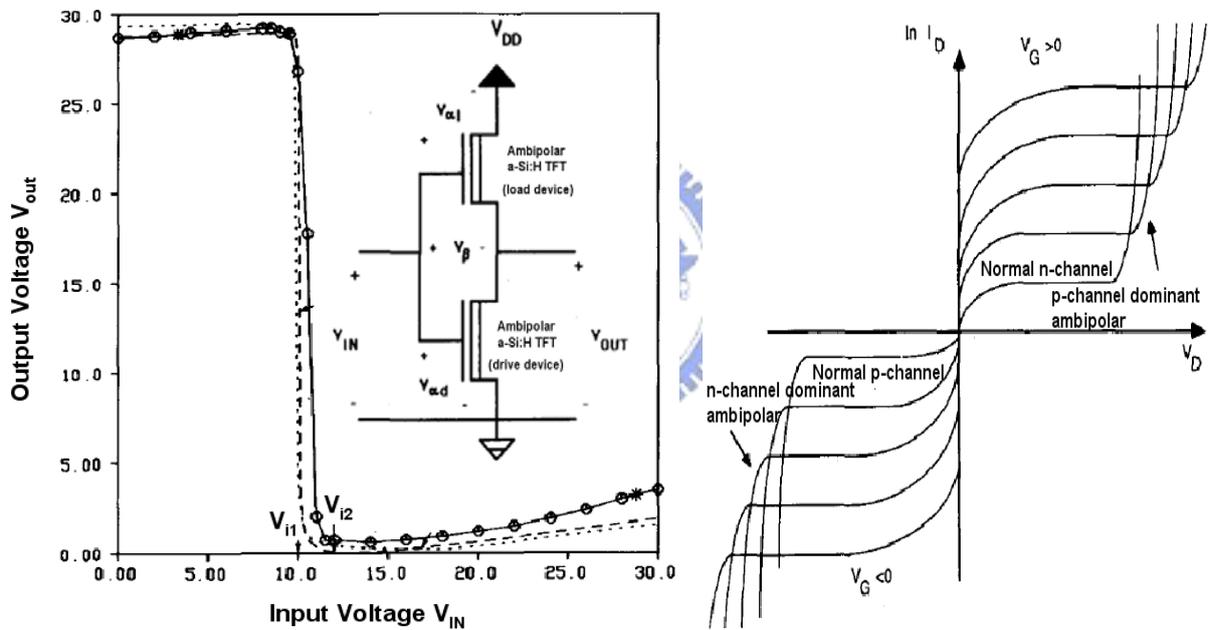


圖 4-22 pentacene (30nm)成長在 PMMA 與 PTCDI-C8 (10 nm)上的表面形貌

## 4.5 CMOS-like inverter

早在 1987 年 Neudeck 等人<sup>[52]</sup>就曾利用無機Si材料製作出 Ambipolar hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) thin-film transistor (TFT)，元件可在n-或p- channel運作，同時也對這現象提出原理解釋，隔年他們用 Ambipolar a-Si:H TFT組合出反相器(inverter)<sup>[53]</sup>，當inverter運作時，隨著輸入端電壓的變化，兩顆 Ambipolar a-Si:H TFT會操作在不同區(圖 4-23)，由於原理類似傳統的CMOS inverter，便將它稱為CMOS-like inverter，爾後有機材料製作的 Ambipolar TFT和其組成的inverter的原理，大多參照此團隊建立的模型。本節我們將利用兩顆相同的 Ambipolar OTFT構成CMOS-like inverter並於大氣環境中操作。



When  $V_{in} \leq V_{i1}$ , the drive TFT is in the p-channel dominant ambipolar regime and the load TFT is in the normal p-channel regime.

When  $V_{i1} < V_{in} < V_{i2}$ , the drive TFT can be assumed to be in the normal n-channel regime, and the load TFT is assumed to operate in the normal p-channel regime.

When  $V_{in} \geq V_{i2}$ , the load TFT operates in the n-channel dominant ambipolar regime and the drive TFT operates in the normal n-channel regime.

圖 4- 23 1988 年 Neudeck 團隊提出由 Ambipolar a-Si:H TFT 組成的 CMOS-like inverter 操作原理<sup>[53]</sup>

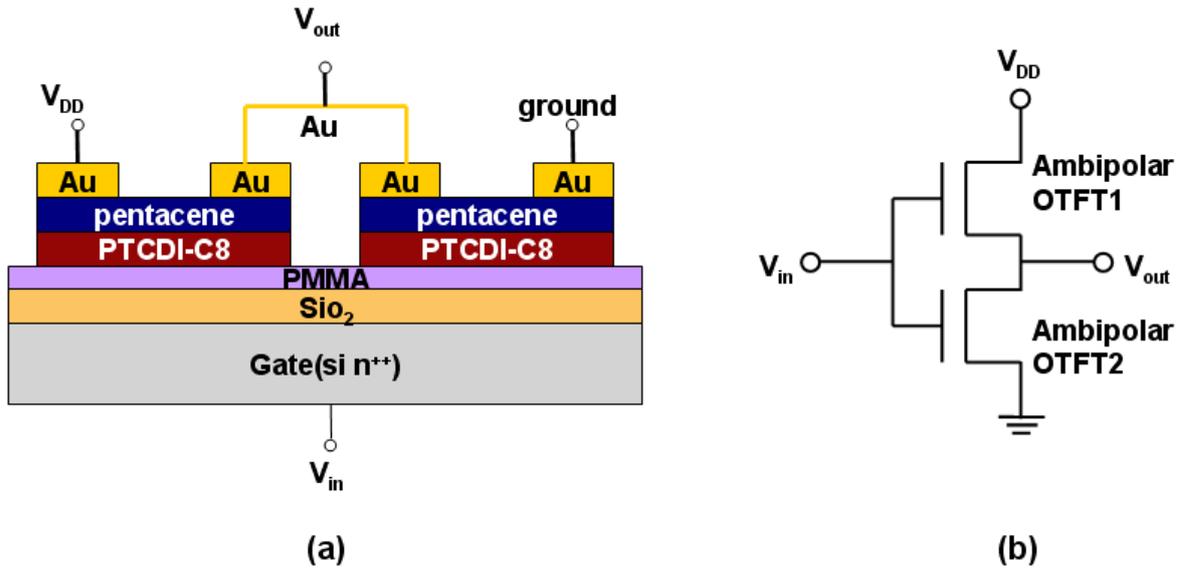


圖 4-24 CMOS-like inverter 的(a)平面結構示意圖和(b)簡易電路圖

由於pentacene 30nm、PTCDI-C8 20nm元件的n-與p-channel電流和載子遷移率最匹配，因此我們選擇此條件厚度的Ambipolar OTFT組成CMOS-like inverter，結構如圖4-24， $V_{in}$ 為輸入端，輸入電壓  $0 \sim \pm 30V$ ， $V_{DD}$ 則施加一固定偏壓 $\pm 30V$ ，而 $V_{out}$ 為電壓輸出端，圖4-25(a)和圖4-26(a)分別是 $V_{in}$ 輸入正偏壓與負偏壓， $V_{out}$ 對應 $V_{in}$ 的變化。以圖4-25(a)為例，當 $V_{in} \leq 17V$ 時， $V_{out}$ 趨近於 $V_{DD}$ ，Ambipolar OTFT1 操作在normal p-channel區域而Ambipolar OTFT2 在p-channel dominant ambipolar區域，而  $17V < V_{in} < 18.5V$ 時， $V_{out}$ 開始垂直變化，Ambipolar OTFT1 操作在normal p-channel區域而Ambipolar OTFT2 在normal n-channel區域，接著，當 $V_{in} \geq 18.5V$ 時， $V_{out}$ 降至3~4V，Ambipolar OTFT1 運轉在n-channel dominant ambipolar區域而Ambipolar OTFT2 在normal n-channel區域，操作在正偏壓時，Ambipolar OTFT1 和Ambipolar OTFT2 就像是CMOS inverter的PMOS和NMOS，相同的道理，如果在負偏壓工作(圖4-26)，Ambipolar OTFT1 變成NMOS，Ambipolar OTFT則是PMOS。比起傳統的CMOS inverter，我們利用Ambipolar OTFT組成的CMOS-like inverter確實可運轉在正負兩種偏壓，可大幅度簡化複雜電路的設計。

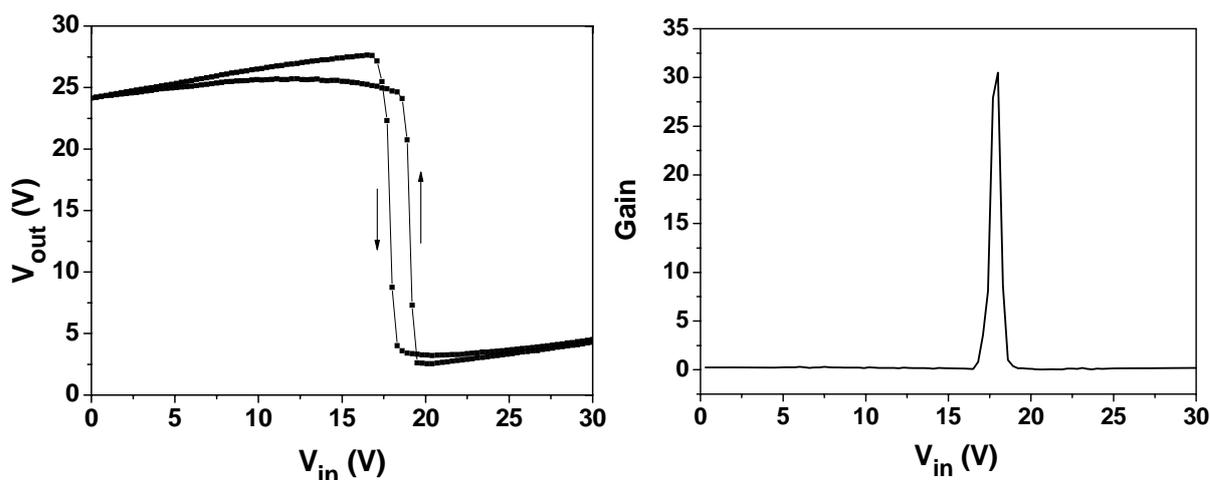


圖 4-25 CMOS-like inverter操作在正偏壓, (a)  $V_{out}$  對應  $V_{in}$  的變化、(b) inverter gain

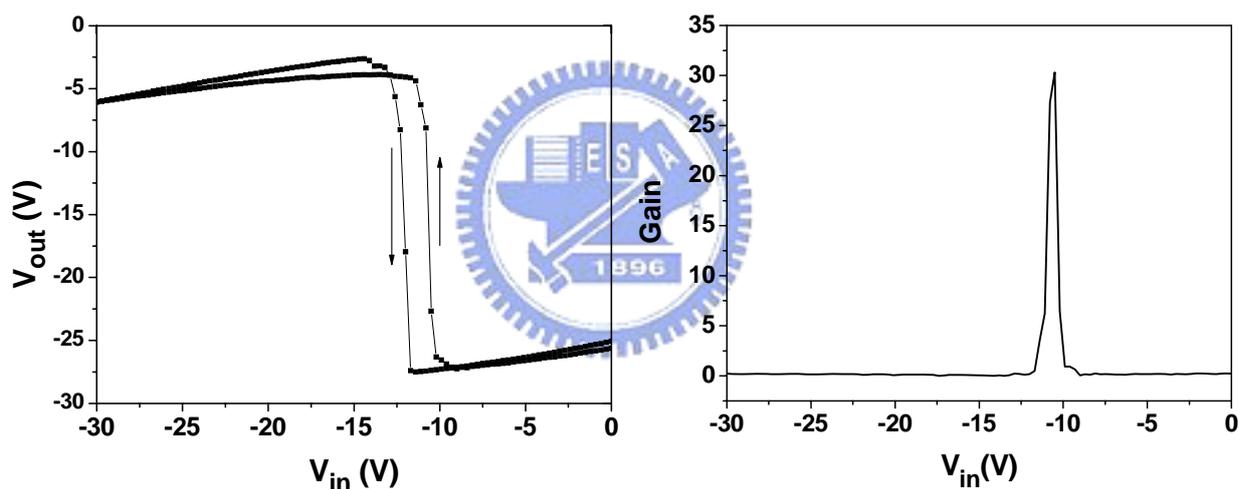


圖 4-26 CMOS-like inverter操作在正偏壓, (a)  $V_{out}$  對應  $V_{in}$  的變化、(b) inverter gain

利用 inverter gain (反相器增益) 的算式  $dv_o/dv_i$ ，可以計算出我們的 inverter 操作在正偏壓及負偏壓時，gain 都可達到 30 (圖 4-25(b) 和圖 4-26(b))，跟目前有機元件的文獻相比較，已經算是很高了，此外，雜訊邊際 (noise margin)  $V_{MH}$  和  $V_{ML}$  有 8.9V、15.06V 與 13.31V、5.5V，這代表對雜訊有很高的容忍度。因此使用 pentacene 和 PTCDI-C8 製作的 Ambipolar OTFT 組成的 CMOS-like inverter 確實能在大氣環境中運作，且 inverter gain 和 noise margin 也有很好的表現。

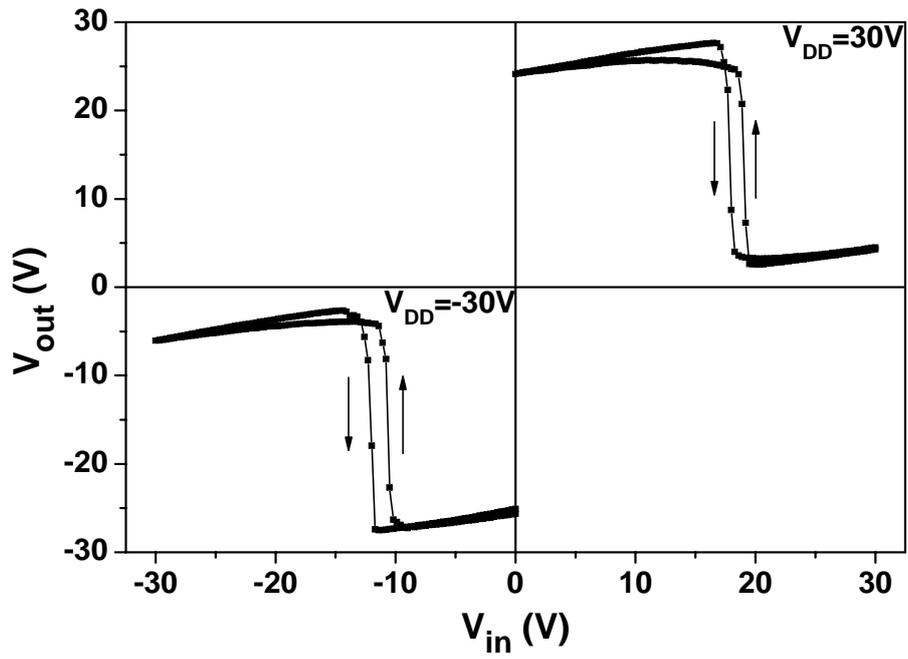


圖 4- 27 CMOS-like inverter操作在第一和第三象限(結合圖 4-25(a)和圖 4-26(a))， $V_{out}$ 對  
應 $V_{in}$ 的變化



## 第五章 結論

本論文利用pentacene與PTCDI-C8 兩種有機半導體材料以bi-layer的結構成功製作出在正負偏壓下都能操作的Ambipolar OTFT，且改善了它的電性及確定內部機制。首先我們發現成長於SiO<sub>2</sub>基板上的Ambipolar OTFT在大氣中並無n-channel電性，之後修飾了一層有機絕緣層PMMA和PVA改良了這個情況，並推測是因為SiO<sub>2</sub>會與大氣中的水氧產生反應，鍵結形成SiOH，影響了n-channel電性。接著，改變了pentacene與PTCDI-C8 的蒸鍍順序，選出較好的結構，由實驗結果顯示，PTCDI-C8 在下層pentacene在上層的元件的electron mobility和hole mobility都優於另一種結構，且PTCDI-C8 晶體沉積在pentacene上會受到阻礙。此外，pentacene和PTCDI-C8 個別的厚度都會對電性造成影響，像是pentacene越厚，n-channel電性會被壓制，electron mobility越差，而PTCDI-C8 越厚，同樣得到p-channel電性也會隨之下降，為了找出原因，我們確認pentacene沉積在不同PTCDI-C8 厚度的表面形貌，發現有類似PTCDI-C8 晶體的雜質散佈於pentacene的晶體中，且隨著PTCI-C8 厚度越厚，這些雜質的比例也越高，破壞了pentacene的晶格排列，影響電洞的傳輸，從X光繞射分析也看的到同樣的情形，代表pentacene晶格的第一繞射主峰(5.69°)的繞射強度，會隨著PTCDI-C8 厚度增加而減少，pentacene的晶格排列確實變差。藉以調整不同的厚度，可以得到pentacene為 30nm而PTCDI-C8 為 20nm的元件，有較匹配的n-與p-channel電流，electron mobility和hole mobility分別可達  $7.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  與  $1.07 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。

我們的 Ambipolar OTFT 經由實驗證實電子確實是在 PTCDI-C8 層傳輸，電洞則是在 pentacene 傳輸，而電容特性曲線與一般傳統的 TFT 不同，在正負兩種偏壓都能累積載子，此外，在空氣中有不錯的穩定性，經過 40 天後仍有電性，最後我們將兩顆相同的 Ambipolar OTFT 組成 CMOS-like inverter，可以同時操作在正負兩種偏壓，inverter gain 能達到 30，noise margin 也有不錯的表現，若是在未來到達可以應用的階段，將可大大的簡化複雜的電路設計。

## 第六章 未來展望

本研究的Ambipolar OTFT的空氣穩定性及載子遷移率都有很不錯的表現，且使用有機修飾層能提升空氣中n-channel電性，等於提供一簡便的方法來製作Air-stable Ambipolar OTFT，但是目前的雙極性電晶體還存在一個缺點，在閘極電壓為零，汲極電壓不為零時，會有電流產生，這些漏電流會對電路造成影響，為此，最近Heeger等人<sup>[54]</sup>利用TiO<sub>x</sub>作為電極修飾層去阻擋Ambipolar OTFT電洞的傳輸，可以有效的減少這些漏電的產生，雖然目前對於這方面的文獻少之又少，但相信隨著時間的增加，會有更多方法被提出來，使Ambipolar OTFT可達到應用的階段。

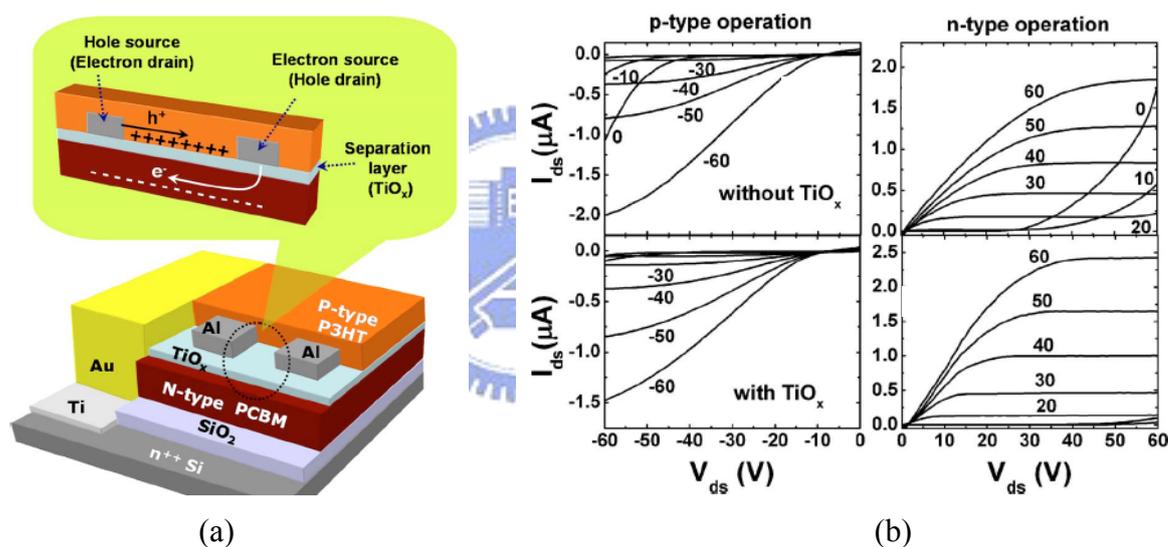


圖 6-1 (a)Heeger 等人提出的結構 (b)此結構確實能有效減少漏電流

近幾年來，有科學家提出結合電晶體開關及二極體發光的性質，製作出發光場效電晶體(light-emitting field-effect transistor, LET)，一般常用的Si材料，因其能帶屬非直接能帶間隙(indirect band gap)，發光效率很差，無法發展這項技術。反之Ambipolar OTFT可傳輸兩種電性載子，能增加電子電洞結合的機率，提高發光效率，非常適合應用在這個領域，2006年Zaumseil等人已成功製作出OLET<sup>[55]</sup>，並利用雙極性電晶體的特性，改變不同的V<sub>g</sub>可控制發光的區域(圖 6-2)。最後，希望本研究內容所提出的論點對國內外學

術界與相關產業將有所貢獻，並且在未來發展上改善漏電流的缺點及加入發光的性質，期許雙極性有機薄膜電晶體能夠在日常生活中被廣泛地應用。

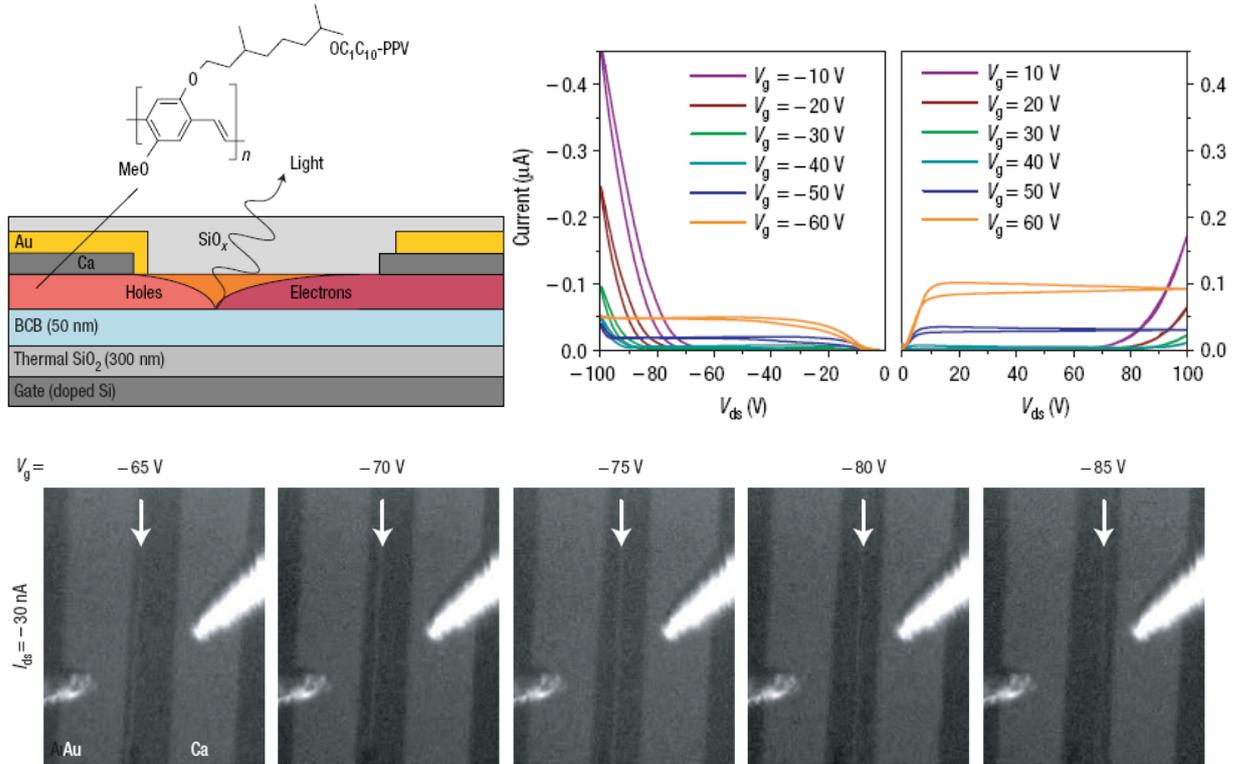


圖 6- 2 Zaumseil 等人製作的 OLET<sup>[55]</sup>

參考文獻

- [1] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and Alan G. MacDiarmid, *Physical Review Letters* **39**, 1098-1101 (1977).
- [2] T. Dobbertin, M. Kroeger, D. Heithecker, D. Schneider, D. Metzdorf, H. Neuner, E. Becker, H.-H. Johannes, and W. Kowalsky, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 284 (2003).
- [3] G. Horowitz, *J. Mat. Res.* **19** (2004).
- [4] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater* **11** (2001).
- [5] T. T. Kawase, T. Shimoda, C. Newsome, H. Sirringhaus, and R. H. Friend, *Thin-Solid films* **438**, 279 (2003).
- [6] Y.-L. Loo, R. L. Willett, K. W. Baldwin, and J. A. Rogers, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 562 (2002).
- [7] R. Schroeder, L. A. Majewski, M. Grell, J. Maunoury, J. Gautrot, P. Hodge, and M. Turner, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 113501 (2005).
- [8] K. Nomoto, N. Hirai, N. Yoneya, N. Kawashima, M. Noda, M. Wada, and J. Kasahara, *IEEE T. Electron Dev.* **52**, 1519 (2005).
- [9] L. Zhou, S. Park, B. Bai, J. Sun, S. C. Wu, T. N. Jackson, S. Nelson, D. Freeman, and Y. Hong, *IEEE Electron Device Letter.* **26**, 640 (2005).
- [10] I. Yagi, N. Hirai, M. Noda, A. Imaoka, Y. Miyamoto, N. Yoneya, K. Nomoto, J. Kasahara, A. Yumoto, and T. Urabe, *SID*, 1753 (2007).
- [11] V. Subramanian, J. M. J. Frechet, P. C. Chang, and S. K. Volkman, *Proceeding Of The IEEE* **93**, 1330 (2005).
- [12] Zheng-Tao Zhu, Jeffery T. Mason, Rudiger Dieckmann, and George G. Malliaras, *Appl. Phys. Lett.* **21**, 4643 (2002).
- [13] F. Ebisawa, T. Kurokawa, and S. Nara, *J. Appl. Phys.* **54**, 3255 (1983).
- [14] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, and D. M.

- de Leeuw, *Nature* **401**, 685 (1999).
- [15] B.S. Ong, Y. Wu, P. Liu, and S. Gardner, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 3378 (2004).
- [16] Iain McCulloch, Martin Heeney, Clare Bailey, Kristijonas Genevicius, Iain MacDonald, Maxim Shkunov, David Sparrowe, Steve Tierney, Robert Wagner, Weimin Zhang, Michael L. Chabinye, R. Joseph Kline, Michael D. McGehee, and Michael F. Toney, *Nat. Mater* **5**, 328 (2006).
- [17] M. P. Hong, B. S. Kim, Y. U. Lee, K. K. Song, J. H. Oh, J. H. Kim, T. Y. Choi, M. S. Ryu, K. Chung, S.Y. Lee, B. W. Koo, J. H. Shin, E. J. Jeong, and L. S. Pu, *SID International Symposium* (2005).
- [18] M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, C.-C. Kuo, and T. N. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4986 (2005).
- [19] Oana D. Jurchescu, Jacob Baas, and Thomas T. M. Palstra, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 16 (2004).
- [20] Etienne Menard, Vitaly Podzorov, seung-Hyun Hur, Anshu Gaur, Michael E. Gershenson, and John A. Rogers, *Adv. Mater* **16**, 2097 (2004).
- [21] J. Zaumseil and H. Sirringhaus, *Chem. Rev.* **107**, 1296 (2007).
- [22] Patrick R. L. Malenfant, Christos D. Dimitrakopoulos, Jeffrey D. Gelorme, Laura L. Kosbar, Teresita O. Graham, Alessandro Curioni, and Wanda Andreoni, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2517 (2004).
- [23] Joon Hak Oh, Shuhong Liu, Zhenan Bao, Rüdiger Schmidt, and Frank Würthner, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 212107 (2007).
- [24] Tzng-Fang Guo, Zen-Jay Tsai, Shi-Tu Chen, Ten-Chin Wen, and Chia-tin Chung, *J. Appl. Phys.* **101**, 124505 (2007).
- [25] Junhyuk Jang, Ji Whan Kim, Nohhwal Park, and Jang-Joo Kim, *Organic Electronics* **9**, 481-486 (2008).
- [26] D. A. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles*, 3rd ed.

(McGraw-Hill, 2003).

- [27] Morrison and Boyd, *Organic Chemistry*, sixth ed. (1992).
- [28] G. Horowitz, *Adv. Mater.* **10**, 365 (1998).
- [29] A. R. Brown, C. P. Tarrett, D. M. de Leeuw, and M. Matters, *Synth. Met.* **88**, 37-55 (1997).
- [30] P. G. Le Comber and W. E. Spear, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 509-511 (1970).
- [31] G. Horowitz and P. Delannoy, *J. Appl. Phys.* **70**, 469-475 (1991).
- [32] G. Horowitz, R. Hajlaoui, and P. Delannoy, *J. Phys. III* **5**, 355-371 (1995).
- [33] A. R. Brown, D. M. de Leeuw, E. E. Havinga, and A. Pomp, *Synth. Met.* **68**, 65-70 (1994).
- [34] M. C. J. M. Vissenberg and M. Matters, *Phys. Rev. B* **57**, 12964-12967 (1998).
- [35] 陳金鑫 and 黃孝文, *有機電激發光材料與元件* (五南圖書, 2005).
- [36] D. A. Neamen, *Electronic Circuit Analysis and Design*, 2nd ed. (McGraw-Hill, 2001).
- [37] S. J. Kang, Y. Yi, C. Y. Kim, K. Cho, J. H. Seo, M. Noh, K. Jeong, K.-H. Yoo, and C. N. Whang, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 233502 (2005).
- [38] Shinuk Cho, Jonathan Yuen, Jin Young Kim, Kwanghee Lee, and Alan J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 153505 (2006).
- [39] S. Hoshino, M. Yoshida, S. Uemura, T. Kodzasa, N. Takada, T. Kamata, and K. Yase, *J. Appl. Phys.* **95**, 5088 (2004).
- [40] C. Rost, S. Karg, W. Riess, M. A. Loi, M. Murgia, and M. Muccini, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1613 (2004).
- [41] R. B. Ye, M. Baba, Y. Oishi, K. Mori, and K. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 253505 (2005).
- [42] H. B. Wang, J. Wang, X. J. Yan, J. W. Shi, H. K. Tian, Y. H. Geng, and D. H. Yan, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 133508 (2006).
- [43] <http://nanocenter.nchu.edu.tw/afm>.

- [44] 鄭信民 and 林麗娟, *工業材料雜誌* **181**, 100 (2002).
- [45] A. Dodabalapur, H. E. Katz, L. Torsi, and R. C. Haddon, *Science* **269**, 1560 (1995).
- [46] L. L. Chua, J. Zaumseil, J. F. Chang, E. C. W. Ou, P. K. H. Ho, H. Sirringhaus, and R. H. Friend, *Nature* **434**, 194 (2005).
- [47] Franco Dinelli, Raffaella Capelli, Maria A. Loi, Mauro Murgia, Michele Muccini, Antonio Facchetti, and Tobin J. Marks, *Adv. Mater.* **16**, 2097 (2004).
- [48] J. W. Shi, H. B. Wang, D. Song, H. Tian, Y. H. Geng, and D. H. Yan, *Adv. Funct. Mater.* **17**, 397 (2007).
- [49] T. B. Singh, T. Meghdadi, S. Gunes, N. Marjanovic, G. Horowitz, P. Lang, S. Bauer, and N. S. Sariciftci, *Adv. Mater.* **17**, 2315 (2005).
- [50] T. B. Singh, P. Senkarabacak, N. S. Sariciftci, A. Tanda, C. Lackner, R. Hagelauer, and G. Horowitz, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 033512 (2006).
- [51] R. Schmechel, M. Ahles, and H. von Seggern, *J. Appl. Phys.* **98**, 084511 (2005).
- [52] G. W. Neudeck, H. F. Bare, and K. Y. Chung, *IEEE.*, 344-350 (1987).
- [53] K. Y. Chung, G. W. Neudeck, and H. F. Bare, *IEEE.* **23**, 566-572 (1988).
- [54] Shinuk Cho, Jonathan Yuen, Jin Young Kim, Kwanghee Lee, Alan J. Heeger, and Sangyun Lee, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 063505 (2008).
- [55] J. Zaumseil, R. H. Friend, and H. Sirringhaus, *Nat. Mater.* **5**, 69 (2006).